

明 細 書

発明の名称： ポリエステル及びポリウレタンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明はポリエステル及びポリウレタンの製造方法に関する。詳しくは、バイオマス資源から得られる 1, 4-ブタンジオール等のジオールを用いて色調が良好なポリエステル及びポリウレタンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリエステル、ポリ炭酸エステルといったポリエステルは、従来、石油由来の原料を重縮合することにより製造されている。しかしながら、近年の化石燃料枯渇問題、大気中の二酸化炭素増加という地球規模での環境問題、更には、循環型（サステイナブル）社会の構築を求める声の高まりと共に、ポリエステルにおいても、原料のジオールやジカルボン酸として植物などのバイオマス資源由来のものを使ったポリエステル、更にはそのポリエステルを使用したバイオマスプラスチックの実用化が進められている。毎年再生可能な植物を原料とすれば、原料供給を化石燃料枯渇とは無関係とすることができ、更に植物の育成による二酸化炭素の吸収のために、大気中の二酸化炭素の削減にも大きく貢献することができる。

[0003] ポリエステル原料のうち、コハク酸やアジピン酸などのジカルボン酸については、従来の化学法に加えて、グルコースから発酵法を用いて製造する方法が各種知られている。また、ジオールについても、1, 4-ブタンジオール（以下、“1, 4 BG”と略記することがある）、1, 3-プロパンジオール、エチレングリコールなどを、植物などのバイオマス資源から菌体により直接発酵させて得る方法や、植物などのバイオマス資源から菌体によりジカルボン酸を発酵法により製造した後、そのジカルボン酸を還元触媒により水添して得る方法などが知られている（非特許文献 1）。

[0004] また、工業規模で生産されているポリウレタンのうち、ソフトセグメント

部がジカルボン酸系ポリエステルに代表されるポリエステルポリオールタイプのポリウレタンは、ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られ、このポリエステルポリオールもジオールとジカルボン酸誘導体を原料として製造されるため、ポリエステルと同様に植物由来の原料から製造することが可能である。

[0005] ジオールを構成単位に含むポリエステルは工業的に非常に有用である。特に、熱可塑性ポリエステルの中で代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレート（以下、“PBT”と略記することがある）は、成形加工の容易性、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、保香性、その他の物理的・化学的特性に優れていることから、自動車部品、電気・電子部品、精密機器部品などの射出成形品に広く使用されている。また、近年は、その優れた性質を活かし、フィルム、シート、モノフィラメント、繊維などの一般消費財分野でも広く使用されており、これに伴って、色調良好なPBTが求められるようになってきている。

[0006] また、ポリブチレンサクシネート（以下、“PBS”と略記することがある）、ポリブチレンサクシネートアジペートといった脂肪族ポリエステルは、土中又は水中の微生物によって炭酸ガスと水に分解される生分解性を有する。このようなポリエステルは、現在、化石燃料資源由来の原料を重縮合することにより製造されているが、再生可能なバイオマス資源からこれらのポリエステルの原料を誘導する手法は、カーボンニュートラルの観点から今後特に重要になると予想されている。これら生分解性のポリエステルについても、近年の様々な分野への需要の伸長から、色調が良好なものが求められるようになってきている。

また、上記ポリエステルポリオールタイプのポリウレタンは耐熱性、耐候性等に優れる特長を有し、幅広い用途に適用されている。

[0007] これらのポリエステルの中でも、PBTは、通常テレフタル酸又はそのアルキルエステルと1,4BGとを反応させて製造されるが、原料である1,4BGがバイオマス資源から得られたものである場合、石油などの化石燃料

から得られたものに比べ、PBTの色調が悪くなる。この色調悪化の主たる要因としては、PBT中の窒素原子含有成分の存在がある。

[0008] 例えば、特許文献1には、バイオマス資源を原料としてポリエステルを得る技術について、原料ジカルボン酸中の窒素含有量を制御することにより、窒素含有量1000質量ppm以下のポリエステルを得ることについて記載されている。

[0009] また、特許文献2には、バイオマス資源を原料としてPBTを得る技術について、バイオマス資源由来の原料1,4-ブタンジオール中の窒素原子含有量を0.01～50質量ppmに制御することにより、窒素原子含有量50質量ppm以下のPBTを得ることについて記載されている。更に1,4-BG中の1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタン（以下、“1,4-HAB”と略記することがある）が、PBTの重縮合反応を遅延させ、それにより得られるPBTに着色が発生するが、窒素原子濃度を制御した1,4-BGを原料として用いると、重合遅延によるPBTの着色を低減できる旨、記載されている。

しかしながら、該文献には1,4-BG中の特定のカルボニル化合物が得られるポリエステルの色調に対して大きく影響することについては記載も示唆もない。また、このような着色に対する影響の大きい特定のカルボニル化合物の含有量に関する記載もない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本国特開2005-139287号公報

特許文献2：日本国特開2008-101143号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Appl. Microbiol. Biotechnol. No. 51 (1999) 545-552項

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 一般的に原料中のカルボニル化合物やアセタール化合物がポリエステル製造時の色調を悪化させることは知られているが、同じカルボニル基やオレフィン結合を有する化合物でも、それぞれの化合物の構造に基づいて、製造されたポリエステルの着色への影響度合いは異なる。本発明者等は、ポリエステルの中でもPBTとPBS、ポリウレタンの中でも熱可塑性ポリウレタンとそのプレポリマーであるポリエステルポリオールが、その影響度合いが最も顕著に現れることに着目した。例えば、原料としてバイオマス資源由来の1,4BGを用いてPBTを製造した場合に、従来の石油などの化石燃料から製造した1,4BGを用いた場合よりも、色調悪化が際立っている。その理由として、バイオマス資源由来の1,4BGの製造時に副生する1,4BG中に含まれるカルボニル化合物が、従来の石油などの化石燃料から1,4BGを製造する際に副生するカルボニル化合物に比較して、PBTへの色調悪化に対する影響が顕著であることが挙げられるが、従来において、十分な解明はなされていなかった。

[0013] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、ジカルボン酸成分とバイオマス資源由来のジオールとを原料としてポリエステル及びポリウレタンを製造する際に、色調の良好なポリエステル及びポリウレタンを効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、バイオマス資源由来の1,4BGなどのバイオマス資源由来の原料ジオールを用いてポリエステル及びポリウレタンを製造する際には、該原料ジオール中のカルボニル化合物の中でも、特に炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量と得られるポリエステル及びポリウレタンの色調の相関が強いことを見出した。そして、原料ジオール中のこの化合物をある特定範囲に制御することで、得られるポリエステル及びポリウレタンの色調が良好となることを見出し、本発明に到達した。

[0015] 即ち、本発明の要旨は、以下の〔１〕～〔２２〕に存する。

[0016] 〔１〕 ジカルボン酸成分とバイオマス資源由来物質から発酵法により直接製造されたジオールとを原料とするポリエステル製造方法であって、該ジオール中の炭素原子数５又は６の環状カルボニル化合物の含有量が１２質量ｐｐｍ以下であるポリエステルの製造方法。

[0017] 〔２〕 前記炭素原子数５又は６の環状カルボニル化合物が、下記式（１）で表される構造を有する化合物を含む前記〔１〕に記載のポリエステルの製造方法。

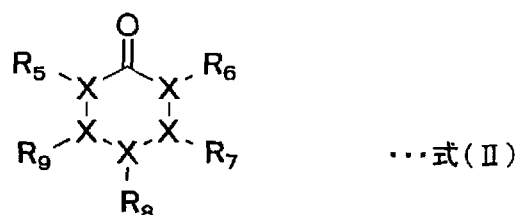
[0018] [化１]



[0019] （上記式（１）において、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、メチル基、ホルミル基又はアセチル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか一つがホルミル基又はアセチル基であり、且つ $R_1 \sim R_4$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が２以下である。）

[0020] 〔３〕 前記炭素原子数５又は６の環状カルボニル化合物が、下記式（１１）で表される構造を有する化合物を含む前記〔１〕に記載のポリエステルの製造方法。

[0021] [化２]

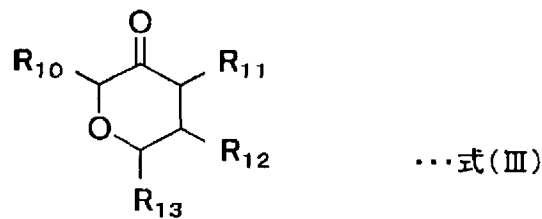


[0022] （上記式（１１）において、 X は炭素原子又は酸素原子を表し、この内、酸素原子数は１であり、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ $R_5 \sim R_9$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が１以下

である。)

[0023] [4] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物を含み、前記ジオール中の該式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物の含有量が6質量ppm以下である前記[1]に記載のポリエステル製造方法。

[0024] [化3]



[0025] (上記式(ⅠⅠⅠ)において、 $R_{10} \sim R_{13}$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ、 $R_{10} \sim R_{13}$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[0026] [5] 前記ジオールが1,4-ブタンジオールであり、前記ジカルボン酸成分がテレフタル酸及びテレフタル酸アルキレートの中の少なくとも1つであって、前記ポリエステルがポリブチレンテレフタレートである前記[1]～[4]のいずれか1つに記載のポリエステル製造方法。

[0027] [6] 前記1,4-ブタンジオールが1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタンを1～99質量ppm含む前記[5]に記載のポリエステル製造方法。

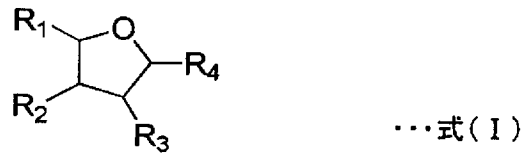
[0028] [7] 前記ジオール中の窒素原子化合物の含有量が窒素原子換算で0.1～50質量ppmである前記[1]～[6]のいずれか1つに記載のポリエステル製造方法。

[0029] [8] ジカルボン酸成分とバイオマス資源由来物質から発酵法により直接製造されたジオールとを原料とするポリエステルポリオールの製造方法であって、該ジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量が100質量ppm以下であるポリエステルポリオールの製造方法。

[0030] [9] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(Ⅰ)

で表される構造を有する化合物を含む前記〔８〕に記載のポリエステルポリオール
の製造方法。

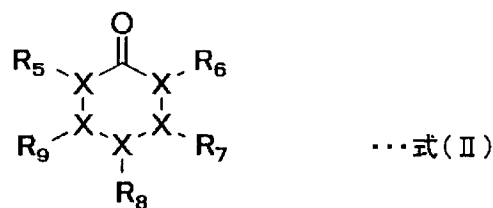
[0031] [化4]



[0032] (上記式(Ⅰ)において、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、メチル基、ホルミル基又はアセチル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか一つがホルミル基又はアセチル基であり、且つ $R_1 \sim R_4$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が2以下である。)

[0033] [10] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(ⅠⅠ)で表される構造を有する化合物を含む前記〔８〕に記載のポリエステルポリオールの製造方法。

[0034] [化5]

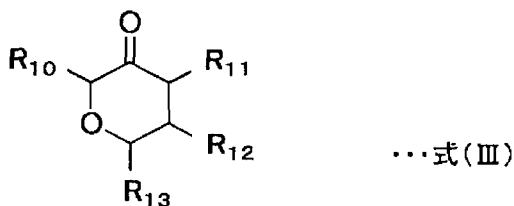


[0035] (上記式(ⅠⅠ)において、 X は炭素原子又は酸素原子を表し、この内、酸素原子数は1であり、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ $R_5 \sim R_9$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[0036] [11] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物を含み、前記ジオール中の該式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物の含有量が50質量ppm以下である前記〔８〕に記載のポリエステルポリオールの製造方法。

[0037]

[化6]



[0038] (上記式(Ⅲ)において、 $R_{10} \sim R_{13}$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ、 $R_{10} \sim R_{13}$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[0039] [12] 前記ジオールが1, 4-ブタンジオールであり、前記ジカルボン酸成分がテレフタル酸及びテレフタル酸アルキレートのうち少なくとも1つであって、前記ポリエステルポリオールがポリブチレンアジペートである前記[8]～[11]のいずれか1つに記載のポリエステルポリオールの製造方法。

[0040] [13] 前記1, 4-ブタンジオールが1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタンを1～99質量ppm含む前記[12]に記載のポリエステルポリオールの製造方法。

[0041] [14] 前記ジオール中の窒素原子化合物の含有量が窒素原子換算で0.1～50質量ppmである前記[8]～[13]のいずれか1つに記載のポリエステルポリオールの製造方法。

[0042] [15] 前記[8]～[14]のいずれか1つに記載のポリエステルポリオールの製造方法で製造されたポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させるポリウレタンの製造方法。

[0043] [16] ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させる工程を有するポリウレタンの製造方法であって、該ポリエステルポリオール及び該ポリエステルポリオールの製造原料に用いるジオールが、バイオマス資源由来物質から発酵法により直接製造されたジオールであって、該ジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量が12質量ppm以下であるポリウレタンの製造方法。

[0044] [17] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(1)で表される構造を有する化合物を含む前記[16]に記載のポリウレタンの製造方法。

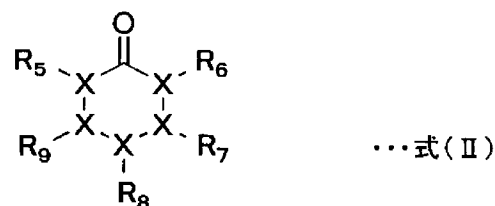
[0045] [化7]



[0046] (上記式(1)において、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、メチル基、ホルミル基又はアセチル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか一つがホルミル基又はアセチル基であり、且つ $R_1 \sim R_4$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が2以下である。)

[0047] [18] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(11)で表される構造を有する化合物を含む前記[16]に記載のポリウレタンの製造方法。

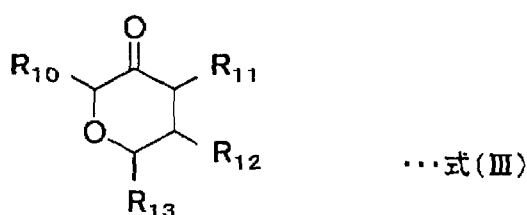
[0048] [化8]



[0049] (上記式(11)において、Xは炭素原子又は酸素原子を表し、この内、酸素原子数は1であり、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ $R_5 \sim R_9$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[0050] [19] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(111)で表される構造を有する化合物を含み、前記ジオール中の該式(111)で表される構造を有する化合物の含有量が6質量ppm以下である前記[16]に記載のポリウレタンの製造方法。

[0051] [化9]



[0052] (上記式(ⅠⅠⅠ)において、 $R_{10} \sim R_{13}$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ、 $R_{10} \sim R_{13}$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[0053] [20] 前記ジオールが1, 4-ブタンジオールであり、前記ポリエステルポリオールがポリブチレンアジペートである前記[16]～[19]のいずれか1つに記載のポリウレタンの製造方法。

[0054] [21] 前記1, 4-ブタンジオールが1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタンを1～99質量ppm含む前記[20]に記載のポリウレタンの製造方法。

[0055] [22] 前記ジオール中の窒素原子化合物の含有量が窒素原子換算で0.1～50質量ppmである前記[16]～[21]のいずれか1つに記載のポリウレタンの製造方法。

発明の効果

[0056] 本発明によれば、バイオマス資源由来のジオールを用いて、色調が良好で高品質なポリエステル及びポリウレタンを製造することができる。本発明は、特に、バイオマス資源由来の1, 4BGを用いてPBTを製造する場合において、色調良好なPBTを製造することができるという顕著な効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0057] [図1]図1は、実施例1～9及び比較例1においてPBT原料として用いたバイオ法1, 4BG中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物含有量と得られたPBTの色調b値との相関を示すグラフである。

[図2]図2は、実施例1～9及び比較例1においてPBT原料として用いたバイオ法1，4BG中の2-メチルジヒドロ-2H-ピラン-3(4H)-オン含有量と得られたPBTの色調b値との相関を示すグラフである。

[図3]図3は、実施例2及び比較例3～7においてPBT原料として用いた1，4BG中のカルボニル化合物含有量と得られたPBTの色調b値との相関を示すグラフである。

[図4]図4は、図3のカルボニル化合物含有量0～100質量ppmの範囲の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0058] 以下、本発明をより詳細に説明するが、以下に記載する各構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、本明細書における、下限値又は上限値は、その下限値又は上限値の値を含む範囲を意味する。

[0059] [ポリエステル製造原料]

まず、本発明のポリエステルの製造方法におけるポリエステル製造原料について説明する。以下の説明において、「ジカルボン酸原料」及び「ジオール原料」とは、それぞれ、ポリエステルの製造における原料としてのジカルボン酸成分およびジオール成分を意味する。なお、「ジカルボン酸成分」とは、ジカルボン酸とジカルボン酸アルキレート等のジカルボン酸誘導体との総称である。

[0060] 本発明で使用されるジカルボン酸原料は、石油などの化石燃料を原料とする方法（以下、“石化法”と略記することがある）あるいはバイオマス資源から発酵工程を経て製造する方法のいずれで製造されたジカルボン酸成分でもよく、またその組み合わせで製造されたものでもよい。

[0061] 本発明で使用されるジカルボン酸原料のうち、芳香族ジカルボン酸成分と

しては、テレフタル酸、イソフタル酸、及びそれらの低級アルコールエステルなどが挙げられ、重合性の点でテレフタル酸及びジメチルテレフタレートが好ましい。脂肪族ジカルボン酸成分としてはシュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのジカルボン酸ならびにそれらの低級アルコールエステル及び無水物（例えば無水コハク酸、無水アジピン酸）などが挙げられる。得られるポリエステルの物性の面から、脂肪族ジカルボン酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸又はこれらの無水物もしくは低級アルコールエステルが好ましく、中でもコハク酸が特に好ましい。これらのジカルボン酸原料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。尚、上記の低級アルコールとは、通常、炭素数1～4のアルコールを意味する。

[0062] 一方、本発明で使用されるジオール原料は、バイオマス資源由来のジオールであることが必須である。ジオール原料の具体例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、イソソルバイドなどが挙げられる。得られるポリエステルの物性の面から、ジオール原料としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールが好ましく、特に1, 4-ブタンジオールが耐熱性の点で好ましい。これらのジオール原料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0063] これらのジオール原料は、グルコース等のバイオマス資源由来物質から発酵法により直接製造されたものを用いる。尚、最も好ましくは、グルコース等のバイオマス資源由来物質から発酵法により直接製造した1, 4 BGである。

[0064] ジカルボン酸原料とジオール原料の組み合わせは、ポリエステルを製造できるものであれば特に制限されないが、好ましい組み合わせとして、テレフタル酸と1, 4 BG、ジメチルテレフタレートと1, 4 BG、コハク酸と1

， 4 B Gが挙げられる。即ち、本発明のポリエステル製造方法は、テレフタル酸と 1， 4 B Gの共重合によるポリブチレンテレフタレート（P B T）の製造、ジメチルテレフタレートと 1， 4 B Gの共重合によるポリブチレンテレフタレート（P B T）の製造、コハク酸と 1， 4 B Gの共重合によるポリブチレンサクシネート（P B S）の製造に好適である。

[0065] [バイオマス資源由来のジオール]

本発明の P B Tの製造に用いるジオール原料は、バイオマス資源由来のものであり、環境保護の点から好ましい。

[0066] バイオマス資源とは、植物の光合成作用で太陽の光エネルギーがデンプンやセルロースなどの形に変換されて蓄えられたもの、植物体を食べて成育する動物の体や、植物体や動物体を加工してできる製品等が含まれる。具体的には、木材、稲わら、米ぬか、古米、とうもろこし、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、おから、コーンコブ、タピオカカス、バガス、植物油カス、芋、そば、大豆、油脂、古紙、製紙残渣、水産物残渣、家畜排泄物、下水汚泥、食品廃棄物等が挙げられる。この中でも、木材、稲わら、古米、とうもろこし、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、おから、コーンコブ、タピオカカス、バガス、植物油カス、芋、そば、大豆、油脂、古紙、製紙残渣等の植物資源が好ましく、より好ましくは木材、稲わら、古米、とうもろこし、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、芋、油脂、古紙、製紙残渣等が挙げられ、最も好ましくはとうもろこし、さとうきび、キャッサバ、サゴヤシが挙げられる。

[0067] バイオマス資源は、一般に、窒素原子や N a、K、M g、C a等の多くのアルカリ金属およびアルカリ土類金属を含有する。

[0068] これらのバイオマス資源は、その方法は特に限定はされないが、例えば、酸やアルカリ等の化学処理、微生物を用いた生物学的処理、物理的処理等の公知の前処理・糖化の工程などを経て炭素源へと誘導される。その工程には、バイオマス資源をチップ化する、削る、磨り潰すなどの前処理による微細化工程が含まれることが多く、必要に応じて、更にグラインダーやミルによ

る粉碎工程も含まれる。こうして微細化されたバイオマス資源は、通常、更に前処理・糖化の工程を経て炭素源へと誘導される。その具体的な方法としては、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸などの強酸による酸処理、アルカリ処理、アンモニア凍結蒸煮爆砕法、溶媒抽出、超臨界流体処理、酸化剤処理などの化学的方法；微粉碎、蒸煮爆砕法、マイクロ波処理、電子線照射等の物理的方法；微生物や酵素処理による加水分解等の生物学的処理などが挙げられる。

[0069] 上記のバイオマス資源から誘導される炭素源としては、通常、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、タガトースなどのヘキソース；アラビノース、キシロース、リボース、キシルロース、リブロース等のペントース；ペントサン、サッカロース、澱粉、セルロース等の2糖・多糖類；酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リレノン酸、モノクチン酸、アラキジン酸、エイコセン酸、アラキドン酸、ベヘニン酸、エルカ酸、ドコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、リグノセリン酸、セラコレン酸等の油脂；グリセリン、マンニトール、キシリトール、リビトール等のポリアルコール類等の発酵性糖質が用いられる。このうち、グルコース、フルクトース、キシロース、サッカロース等のヘキソース、ペントース又は2糖類が好ましく、特にグルコースが好ましい。より広義の植物資源由来の炭素源としては、紙の主成分であるセルロースも好ましい。

[0070] 通常、これらの炭素源を用いて、微生物変換による発酵法や加水分解・脱水反応・水和反応・酸化反応等の反応工程を含む化学変換法並びにこれらの発酵法と化学変換法の組み合わせにより1, 4 BG等のジオールが合成される。これらの中でも、微生物変換による発酵法が好ましい。

[0071] ジオール原料としてバイオマス資源由来の1, 4 BGを用いる場合、バイオマス資源由来の1, 4 BGは、グルコース等の炭素源から発酵法により直接1, 4 BGを製造したものである。なお、発酵法により直接製造された1

， 4 B Gは必要に応じて蒸留などの精製を行い、ポリエステル製造原料に供されることが好ましい。また、後述の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量を精製工程で調整することが好ましい。

[0072] また、更に、バイオマス資源から公知の有機化学触媒反応との組み合わせにより1，4 B Gを製造する方法も用いられる。例えば、バイオマス資源としてペントースを利用する場合には公知の脱水反応、触媒反応の組み合わせで容易に1，4 B Gを製造することができる。

[0073] <バイオマス資源由来のジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量>

本発明者らは鋭意検討の結果、バイオマス資源由来のジオールに含まれる炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、該ジオールを用いてポリエステルを製造する際、中でもP B TやP B Sの製造を行う際に、得られるポリエステルに甚大な色調悪化への影響があることを見出した。

[0074] これらの炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物としては、5員環又は6員環の構造を有し、特に酸素原子を含む環状骨格を有するものが挙げられる。具体的には下記式(Ⅰ)、式(ⅠⅠ)及び式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物からなる群より選ばれる1以上の化合物が挙げられる。

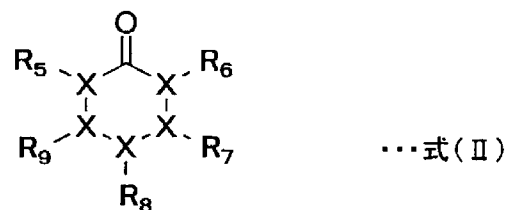
[0075] [化10]



[0076] (上記式(Ⅰ)において、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、メチル基、ホルミル基又はアセチル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか一つがホルミル基又はアセチル基であり、且つ $R_1 \sim R_4$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が2以下である。)

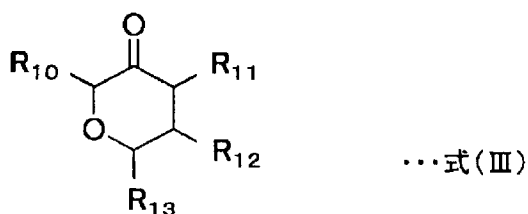
[0077]

[化11]



[0078] (上記式(ⅠⅠ)において、Xは炭素原子又は酸素原子を表し、この内、酸素原子数は1であり、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ $R_5 \sim R_9$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[0079] [化12]



[0080] (上記式(ⅠⅠⅠ)において、 $R_{10} \sim R_{13}$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ、 $R_{10} \sim R_{13}$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[0081] より具体的には、上記式(Ⅰ)で表される構造を有する化合物の例として、炭素原子数5の化合物は、テトラヒドロ-2-フルアルデヒド、テトラヒドロ-3-フルアルデヒドなどが挙げられ、炭素原子数6の化合物は、2-アセチルテトラヒドロフラン[1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エタノン]、3-アセチルテトラヒドロフラン[1-(テトラヒドロフラン-3-イル)エタノン]、5-メチルテトラヒドロ-2-フルアルデヒド、4-メチルテトラヒドロ-2-フルアルデヒド、3-メチルテトラヒドロ-2-フルアルデヒド、2-メチルテトラヒドロ-3-フルアルデヒド、4-メチルテトラヒドロ-3-フルアルデヒド、5-メチルテトラヒドロ-3-フルアルデヒド、2-(テトラヒドロフラン-2-イル)アセトアルデヒド、3-

ー（テトラヒドロフランー２－イル）アセトアルデヒドなどが挙げられる。

[0082] 上記式（ⅠⅠ）で表される構造を有する化合物の例として、炭素原子数５の化合物は、テトラヒドロー４Ｈーピランー４－オンなどが挙げられ、炭素原子数６の化合物は、３－メチルテトラヒドロー４Ｈーピランー４－オン、２－メチルテトラヒドロー４Ｈーピランー４－オン、２－ホルミルーテトラヒドロピラン、３－ホルミルーテトラヒドロピラン、４－ホルミルーテトラヒドロピランなどが挙げられる。

[0083] 上記式（ⅠⅠⅠ）で表される構造を有する化合物の例としては、炭素原子数５の化合物は、ジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オンなどが挙げられ、炭素原子数６の化合物は、２－メチルジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オン、４－メチルジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オン、５－メチルジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オン、６－メチルジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オンなどが挙げられる。

[0084] 更に好ましくは、上記式（Ⅰ）で表される構造を有する化合物の例としては、炭素原子数５の化合物は、テトラヒドロー２－フルアルデヒド、炭素原子数６の化合物は、２－アセチルテトラヒドロフラン〔１－（テトラヒドロフランー２－イル）エタノン〕、３－アセチルテトラヒドロフラン〔１－（テトラヒドロフランー３－イル）エタノン〕、５－メチルテトラヒドロー２－フルアルデヒド、上記式（ⅠⅠ）で表される構造を有する化合物としては、炭素原子数５の化合物は、テトラヒドロー４Ｈーピランー４－オン、炭素原子数６の化合物は、２－メチルテトラヒドロー４Ｈーピランー４－オン、２－ホルミルーテトラヒドロピラン、上記式（ⅠⅠⅠ）で表される構造を有する化合物としては、炭素原子数５の化合物はジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オン、炭素原子数６の化合物は、２－メチルジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オン、４－メチルジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オン、５－メチルジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オン、６－メチルジヒドロー２Ｈーピランー３（４Ｈ）－オンである。

[0085] 特に好ましくは、上記式（Ⅰ）で表される構造を有する化合物としては、

炭素原子数5の化合物は、テトラヒドロ-2-フルアルデヒド、炭素原子数6の化合物は、2-アセチルテトラヒドロフラン[1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エタノン]、上記式(11)で表される構造を有する化合物としては、炭素原子数5の化合物は、テトラヒドロ-4H-ピラン-4-オン、炭素原子数6の化合物は、2-メチルテトラヒドロ-4H-ピラン-4-オン、上記式(111)で表される構造を有する化合物としては、炭素原子数5の化合物はジヒドロ-2H-ピラン-3(4H)-オン、炭素原子数6の化合物は、2-メチルジヒドロ-2H-ピラン-3(4H)-オン、4-メチルジヒドロ-2H-ピラン-3(4H)-オン、5-メチルジヒドロ-2H-ピラン-3(4H)-オンである。

[0086] これらの炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物は、バイオマス資源、中でも発酵の原料に使用する糖に由来するものであると考えられ、ペントース及び／又はヘキソース由来の炭素原子数5又は6の多価アルコール類の環化により、発酵工程及び／又は精製工程で生成するものと推測される。即ち、バイオマス資源を原料に用いた発酵プロセスでは、グルコースなどの糖を原料に化学品を製造する。この際、糖は目的化合物、二酸化炭素、酢酸などに転化されるが、糖の残渣として多官能性の化合物が残存する。また、糖自体が完全に消失しない場合も想定され、後工程の蒸留塔内などで加熱により脱水され、新たな成分を生成する。炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物は、これら糖由来の残渣不純物から発酵工程及び／又は精製工程で生成するものと推測される。

[0087] バイオマス資源由来のジオールを蒸留等で精製して製品として提供されるバイオマス資源由来のジオール中の上述の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の存在量は、極微量と考えられるが、これらが極微量でもポリエステル原料として用いるジオール中に含まれる場合、得られるポリエステル、特にPBTの色調に甚大な影響を及ぼす。

この理由としては、バイオマス資源由来のジオールには、通常、後述の如く、窒素原子含有化合物が含まれているため、PBT等のポリエステルの製

造においては、ジオール原料中に、これら炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物が含まれることで、ジオール中の窒素原子含有化合物との反応で種々のアミド、アミン、アミノ酸などの誘導体を生成する可能性があり、その誘導体が強く P B T 等のポリエステルの色調を悪化させる可能性が考えられる。

[0088] 本発明においてポリエステルの原料となる、バイオマス資源由来のジオール中の前記炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の含有量は、該ジオールに対して質量比で、通常 1 2 p p m 以下、好ましくは 1 0 p p m 以下、より好ましくは 5 p p m 以下、更に好ましくは 3 p p m 以下である。バイオマス資源由来のジオール、特に 1, 4 B G 中の、該炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の含有量が上記上限以下であると、ポリエステル製造におけるその色調、特に P B T 製造時の色調が改善される。なお、本発明においては、原料ジオールの炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の含有量を上記の範囲で調節することにより、得られるポリエステルの色調を調整することもできる。

[0089] ポリエステルの製造原料として用いるバイオマス資源由来のジオール中の炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の含有量が上記上限以下であると得られるポリエステルの色調の点で好ましくなる理由は定かではないが、前述の通り、ポリエステルの色調を悪化させる原因と考えられる該環状カルボニル化合物と窒素原子含有化合物との反応により生成する反応性に富む種々のアミド、アミン、アミノ酸などの誘導体の生成量を低減することができることによると考えられる。

[0090] 特に、前記式 (I I I) で表される構造を有する化合物は、P B T 等のポリエステルの色調を著しく悪化させることから、本発明で用いるジオール原料中の前記式 (I I I) で表される構造を有する化合物の含有量は、該ジオールに対して質量比で、上限は、通常 6 p p m、好ましくは 5 p p m、更に好ましくは 2 p p m、より好ましくは 1 p p m である。バイオマス資源由来のジオール、特に 1, 4 B G 中の、式 (I I I) で表される構造を有する化

合物の含有量が上記上限以下であると、ポリエステル製造におけるその色調、特にPBT製造時の色調が好ましくなる傾向がある。

[0091] なお、本発明において、バイオマス資源由来のジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量とは、炭素原子数5の環状カルボニル化合物と炭素原子数6の環状カルボニル化合物の合計の含有量であり、その含有量は、該環状カルボニル化合物をガスクロマトグラフィー（GC）にて分析して、有効炭素係数から算出した係数を使用して求めることも可能であるが、簡便のために、GC分析でのエリア比から算出しても差し支えない。ジオール原料中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量は、具体的には、後掲の実施例の項に記載される方法で測定される。

[0092] 本発明において、色調の良いポリエステルを得るには、原料ジオール中の該炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量の低減が重要であり、本環状カルボニル化合物の含有量を所定値以下まで低減できれば、どのような炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物含有量低減のためのプロセスを採用しても差し支えない。

[0093] バイオマス資源由来のジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量は、発酵法で直接1,4BGを製造する場合には、コハク酸経由のような晶析及び大規模水添工程を不要として、該環状カルボニル化合物が1,4BGとともに直接蒸留などの精製工程へと持ち込まれるために、その影響はより甚大である。

[0094] ジオール原料が、1,4BGである場合、炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物は、1,4BGよりも軽沸点の成分であるので、1,4BGをポリエステルの製造原料として用いる前に、予め蒸留により炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物を含む軽沸点成分を1,4BGから除去することが該環状カルボニル化合物の含有量の低減に有効である。また、軽沸点成分を蒸留分離する以前に、水添によりアルコールへと変換することでも、該環状カルボニル化合物の含有量を低減することができる。

[0095] 具体的には、該炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物、水、軽沸点

副生物、及び高沸点副生物を含む粗 1, 4 B G を、回分蒸留により、複数のフラクションに分離し、所望の純度で炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物含有量を低減した精製 1, 4 B G を得ることが可能である。経済性の観点からは、蒸留は、連続形式での運転がより好ましい。

[0096] 即ち、該炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物、水、軽沸点副生物、及び高沸点副生物を含む粗 1, 4 B G は、脱水蒸留、軽沸分離蒸留、高沸分離蒸留により連続形式で精製可能である。好ましくは、脱水蒸留、軽沸分離蒸留、高沸分離蒸留に更に製品精製蒸留を追加し、更に好ましくは、着色成分である該環状カルボニル化合物を水素化する水添工程を更に有する精製プロセスにより、精製可能である。該環状カルボニル化合物の水素化に用いる水添触媒としては、ケトン、アルデヒドなどのカルボニル化合物を水添できる触媒であれば任意であるが、特に Ni、Pd、Ru、Pt、Cu などの金属を少なくとも含む固体触媒を用いることが望ましい。これらの各工程の順は任意であるが、好ましくは脱水蒸留、高沸分離蒸留、水添工程、軽沸分離蒸留、製品精製蒸留の順で粗 1, 4 B G を精製することが好ましい。水添及び各工程の蒸留形式は連続、回分のいずれでも差し支えないが、経済性の観点から連続形式での運転が好ましい。

[0097] 一般に、該炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物と 1, 4 B G との分離蒸留は、軽沸分離蒸留として、該炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物を軽沸点成分として分離する、充填物及び／又はトレイを用いた多段蒸留で行うことができる。この際、該環状カルボニル化合物は軽沸分離蒸留塔の塔頂部及び塔頂部周辺より留去することができる。更に、軽沸分離蒸留塔に続く、製品精製蒸留塔にて塔頂部又は塔頂部周辺から側留として精製 1, 4 B G を得ることができる。この際、精製 1, 4 B G を塔頂部周辺からの側留として得て、該炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物を含む軽沸点成分と 1, 4 B G を塔頂部から留出させることで、より該炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の含有量を低減した精製 1, 4 B G を得ることもできる。これらの軽沸分離蒸留塔及び製品精製蒸留塔は、比較的低い温度

での運転が好ましく、具体的には塔内の最高温度が180℃以下となるように運転することが、新たな不純物増加回避の観点から好ましい。

[0098] <バイオマス資源由来の1, 4 BG中の1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタンの含有量>

バイオマス資源由来のジオールのうち、特に発酵工程を経て製造されたジオール原料が含む不純物として、酢酸、酪酸、テトラヒドロフラン、2-ヒドロキシテトラヒドロフラン、ガンマブチロラクトン、1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタン、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-(4-ヒドロキシブチルオキシ)テトラヒドロフランなどがある。これらは、1, 4 BGよりも軽沸点の成分であり、炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物を蒸留分離するための軽沸分離蒸留工程で、炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物と共に除去することができる。これらの軽沸不純物のうち、特に、1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタン(14HAB)については、本発明におけるジオール原料として好ましく用いられる1, 4 BG中の含有量の上限は、好ましくは99質量ppm、更に好ましくは90質量ppm、特に好ましくは80質量ppm、最も好ましくは70質量ppmである。また、下限は、好ましくは0.1質量ppmであり、更に好ましくは0.2質量ppm、特に精製工程の経済性の観点からは下限が0.5質量ppmであることが好ましい。1, 4 BG中の1, 4 HAB含有量が少なくなるほど、PBT製造における重縮合反応速度、生成するPBTの色調などが好ましくなる傾向が強い。一方、多くなるほど、精製工程を簡便とし易く経済的に有利となる。

なお、1, 4 BG中の14HABの含有量は、後掲の実施例の項に記載される方法で測定される。

[0099] バイオマス資源由来の原料1, 4 BG中の1, 4 HAB含有量は、バイオマス資源由来の1, 4 BGをPBTの製造のための反応器に供給する前に、予め精製することにより1, 4 BG中の1, 4 HAB含有量を調節することが好ましい。

この場合、1, 4 H A Bは1, 4 B Gよりも軽沸点の成分であり、1, 4 B Gの精製工程で軽沸点成分の分離蒸留を行うことで、1, 4 B G中の1, 4 H A B含有量を調節することができる。

1, 4 B Gがバイオマス資源の発酵により直接得られる場合に、その発酵条件、アンモニアによる中和条件、得られた1, 4 B Gの蒸留を含む精製条件などにより1, 4 H A B含有量を調節することができるが、この場合も1, 4 B Gの精製を行って、1, 4 H A Bを含む軽沸点成分を除去することが好適な手段である。

[0100] 1, 4 H A Bと1, 4 B Gとの分離蒸留は、前述の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物と1, 4 B Gとの分離蒸留時に行うことができる。

[0101] <バイオマス資源由来のジオール中の窒素原子含有化合物の含有量>

バイオマス資源由来から誘導されたジオールには、発酵処理ならびに酸による中和工程を含む精製処理に起因して不純物として窒素原子含有化合物が含まれる場合がある。具体的には、アミノ酸、蛋白質、アンモニア、尿素、発酵菌由来等の窒素原子含有化合物が含まれる。

[0102] 本発明においてポリエステルの原料となる、バイオマス資源由来のジオールの窒素原子含有化合物含有量は、窒素原子換算で該ジオールに対して質量比で、上限は、通常50ppm、好ましくは20ppm、更に好ましくは10ppm、より好ましくは5ppmである。また、下限は特に制限されないが、通常0.01ppm、好ましくは0.1ppmがよく、特に精製工程の負荷軽減など経済性の観点からは0.2ppmであることが好ましい。バイオマス資源由来のジオール中の窒素原子含有化合物の含有量が上記上限以下であると、ポリエステル製造における重縮合反応速度、生成するポリエステルの色調などが好ましくなる傾向が強い。ジオール原料として用いるバイオマス資源由来のジオール中の窒素原子含有化合物の含有量が上記上限以下であると重縮合反応速度や色調の点で好ましくなりやすい理由は定かではないが、ジオールの窒素原子含有化合物の含有量を制御するための発酵液の処理および蒸留を含む精製工程において、窒素原子含有化合物以外に重縮合反応

を阻害し、ポリエステルの色調を悪化させる着色誘引物質の生成を抑制することによると推定される。

例えば、本発明で用いるバイオマス資源由来のジオール中にはガンマブチロラクトンが含まれるが、ガンマブチロラクトンは窒素原子含有化合物と種々のアミド、アミン、アミノ酸などの誘導体を生成すると考えられ、その誘導体は二官能以上を有する反応性に富む成分であることから、これら誘導体中に強くポリエステルの色調を悪化させる成分が存在するものと考えられる。また、前述の如く、窒素原子含有化合物と炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物との反応により生成する種々のアミド、アミン、アミノ酸などの誘導体も着色原因と考えられる。

[0103] バイオマス資源由来の原料1, 4BG中の窒素原子含有化合物の含有量は、1, 4BG等のジオールがバイオマス資源の発酵により直接得られる場合に、その発酵条件、アンモニアによる中和条件、イオン交換樹脂によるアミノ酸の吸着、得られたジオールの蒸留を含む精製条件などにより調節することができる。

[0104] [ポリエステルの製造方法]

上述のバイオマス資源由来のジオールを用いる本発明のポリエステルの製造方法を好適に適用できるものとして、PBTとPBSの製造がある。以下にPBSを含む脂肪族ポリエステルの製造方法と、PBTの製造方法について説明する。

[0105] <脂肪族ポリエステルの製造>

PBS等のポリエステルは、前述の脂肪族ジカルボン酸成分と、本発明に係る前述のバイオマス資源由来のジオール成分とを用い、これをエステル化及び／又はエステル変換反応させた後、減圧下に重縮合反応させることにより製造される。

[0106] エステル化及び／又はエステル交換反応工程の反応条件は、以下のように設定することができる。

[0107] 反応温度は、下限が通常150℃、好ましくは180℃、更に好ましくは

200℃であり、上限が通常250℃、好ましくは240℃、更に好ましくは230℃である。反応温度が上記下限未満であるとエステル化反応速度が遅く反応時間を長時間必要とする。一方、上記上限超過では反応槽内の飛散物増加による異物発生や、ジオール成分、ジカルボン酸成分の分解が多くなる傾向にある。

[0108] 反応圧力は、下限が通常50kPa、好ましくは60kPa、更に好ましくは70kPa、上限が通常200kPa、好ましくは130kPa、更に好ましくは110kPaである。反応圧力が上記下限未満では反応槽内に飛散物が増加し反応物のヘーズが高くなり異物増加の原因となりやすく、またジオール成分の反応系外への留出が多くなりエステル化反応速度の低下を招きやすい。一方、上記上限超過ではジオール成分の脱水分解が多くなり、エステル化速度の低下を招きやすい。

[0109] 反応時間は、通常1時間以上であり、上限が通常10時間、好ましくは4時間である。

[0110] 上記のエステル化及び／又はエステル交換反応工程に続く、減圧重縮合反応工程の反応条件は、以下のように設定することができる。

[0111] 反応温度は、下限が通常180℃、好ましくは200℃、更に好ましくは220℃であり、上限が通常270℃、好ましくは265℃、更に好ましくは260℃である。反応温度が上記下限未満であると重縮合反応速度が遅く反応時間を長時間必要とする。また、熔融粘度が高くなりすぎて、ポリマーの抜き出しが容易でない。一方、上記上限超過では反応槽内の飛散物増加による異物発生や、ジオール成分、ジカルボン酸成分の分解が多くなる傾向にある。

[0112] 重縮合反応時の最終到達圧力は、下限が通常0.01kPa、好ましくは0.05kPa、更に好ましくは0.1kPa、上限が通常1kPa、好ましくは0.8kPa、更に好ましくは0.5kPaである。反応圧力を上記下限未満にしようとする高価な真空装置を必要とし、経済的でない。一方、上記上限超過では重縮合速度の低下を招きやすく、アルコール末端を基点

とする副反応が進行し、末端酸価の増加を招きやすい。

- [0113] 反応時間は、通常1時間以上であり、上限が通常10時間、好ましくは4時間である。
- [0114] エステル化及び／又はエステル交換反応工程、重縮合反応工程において、反応触媒を使用することにより反応が促進される。ただし、エステル化及び／又はエステル交換反応工程においてはエステル化反応触媒が無くても十分な反応速度を得ることができ、また、エステル化反応時にエステル化反応触媒が存在するとエステル化反応によって生じる水により触媒が反応物に不溶の析出物を生じ、得られるポリエステルの透明性を損なう（即ちヘーズが高くなる）ことがあり、また異物化することがあるので、反応触媒はエステル化反応中には添加使用しないことが好ましい。
- [0115] 重縮合反応工程においては無触媒では反応が進みにくく、触媒を用いることが好ましい。
- [0116] 重縮合反応触媒としては、一般には、長周期型周期表（以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）第1～14族の金属元素のうち少なくとも1種を含む金属化合物が用いられる。この金属元素としては、具体的には、スカンジウム、イットリウム、サマリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、錫、アンチモン、セリウム、ゲルマニウム、亜鉛、コバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ナトリウム及びカリウム等が挙げられる。その中では、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、モリブデン、タングステン、亜鉛、鉄、ゲルマニウムが好ましく、特に、チタン、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウムが好ましい。
- [0117] 更に、ポリエステルの熱安定性に影響を与える末端酸価を低減させるためには、上記金属元素の中では、ルイス酸性を示す周期表第3～6族の金属元素が好ましい。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、モリブデン、タングステンであり、特に、入手のし易さからチタン、

ジルコニウムが好ましく、更には反応活性の点からチタンが好ましい。

[0118] 触媒としては、これらの金属元素を含むカルボン酸塩、アルコキシ塩有機スルホン酸塩又は β -ジケトナート塩等の有機基を含む化合物、更には前記した金属の酸化物、ハロゲン化物等の無機化合物及びそれらの混合物が好ましく用いられる。

[0119] 触媒は、重縮合時に溶融或いは溶解した状態であると重縮合速度が高くなる理由から、重縮合時に液状であるか、エステル低重合体やポリエステルに溶解する化合物が好ましい。

[0120] また、重縮合は無溶媒で行うことが好ましいが、これとは別に、触媒を溶解させるために少量の溶媒を使用しても良い。この触媒溶解用の溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオールなどの前述のジオール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ヘプタン、トルエン等の炭化水素化合物、水ならびにそれらの混合物等が挙げられ、これらの溶媒は、触媒濃度が、通常0.0001質量%以上、99質量%以下となるように使用される。

[0121] 重縮合触媒として用いられるチタン化合物としては、テトラアルキルチタネート及びその加水分解物が好ましく、具体的には、テトラ n -プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n -ブチルチタネート、テトラ t -ブチルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネート及びこれらの混合チタネート、及びこれらの加水分解物が挙げられる。また、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタン（ジイソプロキシド）アセチルアセトネート、チタンビス（アンモニウムラクテイト）ジヒドロキシド、チタンビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシド、チタン（トリエタノールアミネート）イソプロポキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、ブチルチタネートダイマー等も好ましく用いられる。また、アルコー

ル、アルカリ土類金属化合物、リン酸エステル化合物、及びチタン化合物を混合することにより得られる液状物も用いられる。

[0122] これらの中では、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンビス（アンモニウムラクテイト）ジヒドロキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、ブチルチタネートダイマー、並びに、アルコール、アルカリ土類金属化合物、リン酸エステル化合物、及びチタン化合物を混合することにより得られる液状物、が好ましく、テトラ-*n*-ブチルチタネート、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、ブチルチタネートダイマー、並びに、アルコール、アルカリ土類金属化合物、リン酸エステル化合物、及びチタン化合物を混合することにより得られる液状物がより好ましく、特に、テトラ-*n*-ブチルチタネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、並びに、アルコール、アルカリ土類金属化合物、リン酸エステル化合物、及びチタン化合物を混合することにより得られる液状物が好ましい。

[0123] 重縮合触媒として用いられるジルコニウム化合物としては、具体的には、ジルコニウムテトラアセテート、ジルコニウムアセテートヒドロキシド、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、ジルコニルジアセテート、シュウ酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウムカリウム、ポリヒドロキシジルコニウムステアレート、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*t*-ブトキシド、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネートならびにそれらの混合物が例示される。これらの中では、ジルコニルジアセテート、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、ジルコニウムテトラアセテート、ジ

ルコニウムアセテートヒドロキシド、シュウ酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムカリウム、ポリヒドロキシジルコニウムステアレート、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*t*-ブトキシドが好ましく、ジルコニルジアセテート、ジルコニウムテトラアセテート、ジルコニウムアセテートヒドロキシド、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、シュウ酸ジルコニウムアンモニウム、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドがより好ましく、特にジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレートが着色のない高重合度のポリエステルが容易に得られる理由から好ましい。

[0124] また、重縮合触媒として用いられるゲルマニウム化合物としては、具体的には、酸化ゲルマニウムや塩化ゲルマニウム等の無機ゲルマニウム化合物、テトラアルコキシゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物挙げられる。価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウムなどが好ましく、特に酸化ゲルマニウムが好ましい。

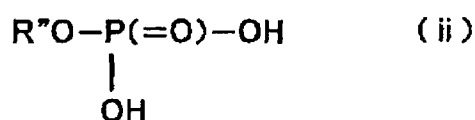
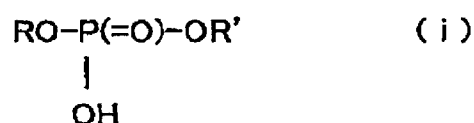
[0125] また、上記重縮合触媒以外に、アルカリ土類金属化合物、酸性リン酸エステル化合物のような助触媒を使用することができる。

[0126] アルカリ土類金属化合物の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの各種化合物が挙げられるが、取り扱いや入手の容易さ、触媒効果の点から、マグネシウム、カルシウムの化合物が好ましく、中でも、触媒効果に優れるマグネシウム化合物が好ましい。マグネシウム化合物の具体例としては、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキサイド、燐酸水素マグネシウム等が挙げられ、これらの中では酢酸マグネシウムが好ましい。これらのアルカリ土類金属化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0127] 酸性リン酸エステル化合物としては、下記一般式（i）及び／又は（i i

）で表される少なくとも 1 個の水酸基を有するリン酸のエステル構造を有するものが好ましく用いられる。

[0128] [化13]



[0129] （上記式中、R、R'、R'' は各々独立に炭素数 1～6 のアルキル基、シクロヘキシル基、アリール基又は 2-ヒドロキシエチル基を表し、式 (i) において、R と R' は同一であっても異なってもよい。）

[0130] このような酸性リン酸エステル化合物の具体例としては、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オクチルアシッドホスフェートなどが挙げられ、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェートが好ましい。これらの酸性リン酸エステル化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0131] なお、酸性リン酸エステル化合物には、上記の一般式 (i) で表されるようなジエステル体と、上記の一般式 (ii) で表されるようなモノエステル体とがあるが、高い触媒活性を示す触媒が得られる理由から、モノエステル体、又は、モノエステル体とジエステル体の混合物を用いるのが好ましい。モノエステル体とジエステル体の混合質量比（モノエステル体：ジエステル体）は、20～80：80～20 が好ましく、更に好ましくは 30～70：70～30、特に好ましくは 40～60：60～40 である。

[0132] また、重縮合触媒は、上記に示すチタン化合物、アルカリ土類金属化合物、及び酸性リン酸エステル化合物を混合することによって製造することができる。触媒成分を混合する際は、通常、溶媒を使用する。用いる溶媒は、チ

タン化合物、アルカリ土類金属化合物、及び酸性リン酸エステル化合物を均一溶液とすることができるものであればよいが、通常、アルコールが用いられる。

[0133] 即ち、本発明における重縮合触媒はアルコール、チタン化合物、アルカリ土類金属化合物、及び酸性リン酸エステル化合物を混合することによって製造することが好ましい。また、本発明における触媒はアルコール、チタン化合物、アルカリ土類金属化合物、及び酸性リン酸エステル化合物を混合し、該混合物を濃縮することによって製造することが特に好ましい。

[0134] 重縮合触媒の製造に使用されるアルコールは、チタン化合物、アルカリ土類金属化合物、及び酸性リン酸エステル化合物を混合して均一溶液になるアルコールであれば何でもよく、中でも、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、2-エチルヘキサノール等の1価アルコール及びエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の2価のアルコールが挙げられる。これらのアルコールは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。化合物の溶解性や取り扱いの容易さから、1価のアルコールの場合は、特にチタン化合物、アルカリ土類金属化合物、酸性リン酸エステル化合物の溶解性が高く、反応溶液を濃縮するときに、沸点が低く、除去しやすいことから、エタノールが好ましい。一方、2価のアルコールの場合は、濃縮操作が不要なことから、原料のジオール成分と同成分である1,4-BGが好ましく用いられる。

[0135] 本発明において使用される重縮合触媒のチタン原子、アルカリ土類金属原子ならびにリン原子の含有量は、チタン原子の含有量をT（モル基準）、アルカリ土類金属の含有量をM（モル基準）ならびにリン原子の含有量をP（モル基準）とした場合、 T/P （モル比）の下限は、通常0.1、好ましくは0.3、より好ましくは0.5、特に好ましくは0.7であり、上限は、通常5.5、好ましくは4.0、より好ましくは3.0、特に好ましくは1.5、最も好ましくは1.0である。 T/P が上記上限以下であると、製造されるポリエステルの着色が少なく、触媒の安定性が良好で、触媒の失活が

起き難く、触媒失活物が製品中に混入して製品の品質を損ねる危険性が低くなりやすい。一方、 T/P が上記下限以上であると、触媒活性が高くなりやすい。

[0136] 一方、 M/P （モル比）の下限は通常0.1、好ましくは0.5、より好ましくは0.7、特に好ましくは0.9であり、上限は、通常5.5、好ましくは3.0、より好ましくは2.0、特に好ましくは1.5、更に特に好ましくは1.2、最も好ましくは1.1である。 M/P が上記上限以下であると、この触媒を用いて得られるポリエステル熱安定性が良好になりやすい。また、アルカリ土類金属の析出が起こりにくい。一方、 M/P が上記下限以上であると、高触媒活性で、末端酸価の増加も起こりにくい。

[0137] 重縮合触媒としてこれらの金属化合物を用いる場合の触媒添加量は、生成するポリエステルに対する金属量として、下限が通常0.1質量ppm、好ましくは0.5質量ppm、より好ましくは1質量ppm、更に好ましくは5質量ppm、特に好ましくは10質量ppmであり、上限が通常10000質量ppm、好ましくは1000質量ppm、より好ましくは500質量ppm、更に好ましくは200質量ppm、特に好ましくは150質量ppmである。使用する触媒量が多すぎると、経済的に不利であるばかりでなく、ポリマー抜き出し時の末端酸価の上昇が大きく、ポリエステルの熱安定性や耐加水分解性が低下する傾向にある。逆に少なすぎると重縮合活性が低くなり、製造中にポリエステルの熱分解が誘発され、実用上有用な物性を示すポリエステルが得られにくくなる。

[0138] 特に、本発明で得られるポリエステル中に含まれるチタン原子の含有量は、チタン原子換算量として、下限が通常0.1質量ppm、好ましくは0.5質量ppm、より好ましくは1質量ppm、更に好ましくは5質量ppm、特に好ましくは10質量ppmであり、上限が通常10000質量ppm、好ましくは1000質量ppm、より好ましくは500質量ppm、更に好ましくは200質量ppm、特に好ましくは150質量ppmである。チタン原子含有量が上記上限超過では、末端酸価の上昇、ポリエステルの着色

の傾向がある。一方、上記下限未満であると重縮合速度が遅く、高粘度のポリエステルを得るのが困難な傾向にある。

[0139] 重縮合触媒の反応系への添加位置は、重縮合反応工程以前であれば特に限定されず、原料仕込み時に添加しておいてもよいが、未反応ジカルボン酸や水が多く存在、もしくは発生している状況下で触媒が共存すると触媒が失活し、異物が析出する原因となり製品の品質を損なう場合があるため、エステル化反応工程以後に添加するのが好ましい。

[0140] なお、脂肪族ポリエステルの製造において、脂肪族ジカルボン酸成分とジオール成分と共に、原料中に、3官能以上のオキシカルボン酸、3官能以上のアルコール、3官能以上のカルボン酸などを少量加えることにより高粘度のポリエステルを得やすい。これらの3官能以上の多官能化合物の中でも、リンゴ酸、クエン酸、フマル酸などのオキシカルボン酸が好ましく、特にリンゴ酸が好ましく用いられる。3官能以上の多官能化合物を用いる場合、その使用量は全ジカルボン酸成分に対して、上限は好ましくは5モル%、より好ましくは0.5モル%であり、下限は好ましくは0.001モル%、より好ましくは0.05モル%である。この範囲の上限超過ではゲル（未溶融物）が生成しやすく、下限未満では粘度上昇の効果が得にくい。

[0141] 本発明で製造されるポリエステルの還元粘度（ η_{sp}/c ）値は、重縮合時間、重縮合温度、重縮合圧力等で制御することができる。還元粘度は、ポリエステルの実用上十分な力学特性が得られる理由から、下限が通常1.6 dL/g、好ましくは1.7 dL/g、より好ましくは1.8 dL/g、特に好ましくは2.0 dL/gである。また、ポリエステルの重縮合反応後の抜き出し易さ、ならびに成形のし易さ等の操作性の観点から、上限が通常6.0 dL/gであり、好ましくは5.0 dL/g、より好ましくは4.0 dL/gである。

[0142] なお、ポリエステルの還元粘度は、後掲の実施例の項に記載される方法で測定される。

[0143] 本発明で得られるポリエステルは、色調が良好な特徴を備えている。色調

の指標であるＹＩ値は、重縮合温度、触媒量等で制御することができ、３０以下であることが好ましく、更に好ましくは２５以下、特に好ましくは２０以下である。ＹＩ値が上記上限超過では成形品としたとき黄色味があり好ましくないことがある。

なお、ポリエステルＹＩ値は、後掲の実施例の項に記載される方法で測定される。

本発明のポリエステルの、色調の指標は、色調ｂ値で表した値も使用することができる。その上限は、通常１３．５であることが好ましく、より好ましくは１１、更に好ましくは９、特に好ましくは３であり、一方、その下限は、特に限定されないが、通常－２であることが好ましく、より好ましくは－１．５、更に好ましくは－０．８である。

[0144] なお、ポリエステルの製造工程の任意の段階又は得られるポリエステルには、その特性が損なわれない範囲において、各種の添加剤、例えば熱安定剤、酸化防止剤、結晶核剤、難燃剤、帯電防止剤、離型剤及び紫外線吸収剤等を添加してもよい。

また、ポリエステルの成形時には、上記の各種の添加剤の他に、ガラス繊維、炭素繊維、チタンウィスカー、マイカ、タルク、 CaCO_3 、 TiO_2 、シリカ等の強化剤や増量剤を添加して成形することもできる。

[0145] ポリエステルに添加することができる各種の添加剤やその他の成分、ポリエステルの成形方法については、後述の＜ＰＢＴ組成物＞、＜ＰＢＴの成形加工＞の説明と同様である。

[0146] ＜ＰＢＴの製造＞

本発明のポリエステルの製造方法で製造するポリエステルとして、特に好ましいＰＢＴの製造方法について、以下に説明する。

[0147] ＜ＰＢＴ製造原料＞

本発明におけるＰＢＴは、テレフタル酸又はテレフタル酸アルキレートと１，４ＢＧとをエステル化反応又はエステル交換反応させた後、重縮合反応させることにより得られる。

- [0148] テレフタル酸又はテレフタル酸アルキレートは、従来の石化法で製造したもののでもバイオマス資源由来の発酵法で得たもののでも差し支えない。なお、テレフタル酸アルキレートのアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。
- [0149] 原料として使用されるテレフタル酸又はテレフタル酸アルキレートは、全ジカルボン酸成分の80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、100モル%であることが最も好ましい。また、バイオマス資源由来の1,4BGは、全ジオール成分の80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、99モル%以上であることが特に好ましい。
- [0150] テレフタル酸又はテレフタル酸アルキレートの全ジカルボン酸成分に占める割合およびバイオマス資源由来の1,4BGの全ジオール成分に占める割合が前記下限以上であると、電気部品等に成形する際の結晶化の点やフィルム、繊維などに成形する際の延伸による分子鎖の配向結晶化の点から、成形品としての機械的強度、耐熱性、保香性等が良好になりやすい。
- [0151] 原料ジカルボン酸成分には、主成分のテレフタル酸又はテレフタル酸アルキレート以外のジカルボン酸成分が含まれていても良く、また、他のジカルボン酸成分をテレフタル酸又はテレフタル酸アルキレートと共に反応器に供給してもよい。他のジカルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ジブロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体；ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸

等の脂肪族鎖式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0152] 一方、原料ジオール成分には、バイオマス資源由来の1, 4 BG以外のジオール成分が含まれていても良い。他のジオール成分としては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族鎖式ジオール；1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 1-シクロヘキサジメチロール、1, 4-シクロヘキサジメチロール、2, 5-ノルボルナジメチロール等の脂環式ジオール；キシリレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の芳香族ジオール；2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物；バイオマス資源由来でない1, 4 BG等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0153] また、PBT原料としては、上記ジカルボン酸成分、ジオール成分以外にも、共重合成分として、更に、以下の成分が用いられてもよい。

その共重合成分としては、例えば、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p- β -ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、ステアリルアルコール、ヘネイコサノール、オクタコサノール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、ベヘン酸、安息香酸、t-ブ

チル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ナフタレンテトラカルボン酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、シュガーエステル等の三官能以上の多官能成分等が挙げられる。これらの共重合成分についても、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0154] <PBTの製造方法>

本発明のPBTの製造方法は、PBTを製造することができればよく、特に制限されない。

PBTの公知の製造方法は、主原料としてテレフタル酸を用いるいわゆる直接重合法と、主原料としてテレフタル酸アルキレートを用いるエステル交換法とに大別される。前者は、初期のエステル化反応で水が生成し、後者は初期のエステル交換反応でアルコールが生成するという違いがあるが、原料の入手安定性、留出物の処理の容易さ、原料原単位の高さ、また本発明による改良効果という観点からは直接重合法が好ましい。

[0155] 直接重合法の一例としては、テレフタル酸を含むジカルボン酸成分と1,4BGを含むジオール成分とを、単数若しくは複数段のエステル化反応槽内で、エステル化反応触媒の存在下に、温度が、通常180℃以上、好ましくは200℃以上、特に好ましくは210℃以上、通常260℃以下、好ましくは250℃以下、特に好ましくは245℃以下で、圧力が、通常10kPa以上、好ましくは13kPa以上、特に好ましくは50kPa以上、通常133kPa以下、好ましくは120kPa以下、特に好ましくは110kPa以下で、反応時間が、通常0.5時間以上、好ましくは1時間以上、通常5時間以下、好ましくは3時間以下の条件で、連続的にエステル化反応させ、得られたエステル化反応生成物としてのオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、複数段の重縮合反応槽内で、重縮合反応触媒の存在下で連続的に、温度が通常210℃以上、好ましくは220℃以上、通常260℃以下、好ましくは250℃以下、特に好ましくは245℃以下で、圧力が、通常27k

Pa以下、好ましくは20kPa以下、より好ましくは13kPa以下、中でも少なくとも1つの重縮合反応槽においては好ましくは2kPa以下の減圧下で、攪拌しながら、通常2～12時間、好ましくは2～10時間で重縮合反応させる方法等が挙げられる。

[0156] エステル交換法の一例としては、ジメチルテレフタレート等のテレフタル酸アルキレートを含むジカルボン酸成分と1,4BGを含むジオール成分とを、単数若しくは複数段のエステル化反応槽内で、エステル交換反応触媒の存在下に、温度が、通常110℃以上、好ましくは140℃以上、特に好ましくは180℃以上、通常260℃以下、好ましくは245℃以下、特に好ましくは220℃以下で、圧力が、通常10kPa以上、好ましくは13kPa以上、特に好ましくは60kPa以上、通常133kPa以下、好ましくは120kPa以下、特に好ましくは110kPa以下で、反応時間が、通常0.5時間以上、好ましくは1時間以上、通常5時間以下、好ましくは3時間以下の条件で、連続的にエステル交換反応させ、得られたエステル交換反応生成物としてのオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、複数段の重縮合反応槽内で、重縮合反応触媒の存在下で連続的に、温度が通常210℃以上、好ましくは220℃以上、通常260℃以下、好ましくは250℃以下、特に好ましくは245℃以下で、圧力が、通常27kPa以下、好ましくは20kPa以下、より好ましくは13kPa以下の減圧下、中でも少なくとも1つの重縮合反応槽においては好ましくは2kPa以下の減圧下で、攪拌しながら、通常2～12時間、好ましくは2～10時間、重縮合反応させる方法等が挙げられる。

[0157] エステル化反応又はエステル交換反応触媒としては、例えば、三酸化ニアンチモン等のアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物；テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコラート、テトラフェニルチタネート等のチタンフェノラート等のチタン化合物；ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチル

ジスズオキサイド、シクロヘキサヘキシルジスズオキサイド、ジドデシルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、トリフェニルスズハイドロオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキサイド、燐酸水素マグネシウム等のマグネシウム化合物、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキサイド、燐酸水素カルシウム等のカルシウム化合物等のアルカリ土類金属化合物の他、マンガン化合物、亜鉛化合物等を挙げることができる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、チタン化合物、スズ化合物が好ましく、テトラブチルチタネートが特に好ましい。

[0158] エステル化反応又はエステル交換反応触媒の使用量は特に限定されないが、PBT中の金属濃度（質量）として、通常1ppm以上、好ましくは5ppm以上、更に好ましくは10ppm以上、特に好ましくは20ppm以上、最も好ましくは30ppm以上、通常300ppm以下、好ましくは200ppm以下、より好ましくは150ppm以下、更に好ましくは100ppm以下、特に好ましくは90ppm以下、最も好ましくは60ppm以下がよい。PBT中の金属濃度（質量）が上記上限以下であると、異物の原因になりにくい上、PBTの熱滞留時の劣化反応やガス発生が起こりにくい傾向があり、上記下限以上であると、主反応速度が速く副反応が起こりにくい。

[0159] また、重縮合反応触媒としては、エステル化反応又はエステル交換反応の触媒をそのまま重縮合反応触媒として用いても良いし、更に前記触媒を添加しても良い。重縮合反応触媒の使用量に特に制限はないが、上記のエステル化反応又はエステル交換反応の触媒と同様の理由から、PBT中の金属濃度

(質量)として、通常0.5 ppm以上、好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは3 ppm以上、特に好ましくは5 ppm以上、最も好ましくは10 ppm以上、通常300 ppm以下、好ましくは200 ppm以下、更に好ましくは100 ppm以下、特に好ましくは50 ppm以下、最も好ましくは30 ppm以下がよい。

また、触媒として有機チタン化合物を用いる場合には、異物抑制の観点から、最終的にはPBT中のチタン金属濃度(質量)は、250 ppm以下であることが好ましく、100 ppm以下であることが更に好ましく、60 ppm以下であることが特に好ましく、50 ppm以下であることが最も好ましい。

[0160] PBT中の金属濃度(質量)は、湿式灰化等の方法でPBT中の金属を回収した後、原子発光、Induced Coupled Plasma(ICP)法等を用いて測定することができる。

[0161] また、前記のエステル化反応、エステル交換反応および重縮合反応において、前記触媒の他に、正燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、ポリ燐酸およびそれらのエステルや金属塩等の燐化合物；水酸化ナトリウム、安息香酸ナトリウム等のナトリウム化合物、酢酸リチウム、水酸化カリウム、酢酸カリウム等のカリウム化合物等のアルカリ金属化合物等の反応助剤；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物等の反応助剤；2, 6-ジ-tert-ブチル-4-オクチルフェノール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3', 5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール化合物；ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-ラウリルチオジプロピオネート)等のチオエーテル化合物；トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等の燐化合物等の抗酸化剤；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、モンタン酸やモンタン酸エステルに代表される長鎖脂肪酸およびそのエステル；シリコンオイル等の離型剤等を使用

しても良い。

[0162] 重縮合反応槽としては、縦型攪拌重合槽、横型攪拌重合槽、薄膜蒸発式重合槽等の公知のものを挙げることができる。反応液の粘度が上昇する重縮合の後期は、反応速度よりも物質移動が分子量増大の支配因子になる傾向があるため、副反応を抑制しつつ主反応をおし進める、可能な限り温度を下げ、表面更新性を上げたほうが本発明の目的を達成するには有利であり、表面更新性とプラグフロー性、セルフクリーニング性に優れた薄膜蒸発機能を有した単数又は複数の横型攪拌重合機を選定することが好ましい。

[0163] また、本発明の製造法で得られたPBTは、引き続き公知の方法で固相重縮合させて分子量を上げることもできる。

[0164] 重縮合反応により得られたPBTは、通常、重縮合反応槽の底部からポリマー拔出ダイに移送されてストランド状に抜き出され、水冷されながら若しくは水冷後、カッターで切断されてペレット状又はチップ状の粒状体とされる。粒状体は、引き続き公知の方法等で固相重縮合させて、その固有粘度を上げることもできる。

[0165] <PBTの物性>

本発明により製造されるPBT（以下、“本発明のPBT”と称することがある）の固有粘度に特に制限はないが、機械的物性、ペレット化の安定性、成形性の観点からは、好ましくは 0.50 dL/g 以上、更に好ましくは 0.70 dL/g 以上、好ましくは 1.50 dL/g 以下、更に好ましくは 1.35 dL/g 以下である。PBTの固有粘度が上記下限以上であると成形品の機械物性の点で好ましく、上記上限以下であると成形性の点で好ましい傾向がある。

[0166] 本発明のPBTの末端カルボキシル基濃度に特に制限はないが、下限が、1当量/トンであることが好ましく、2当量/トンであることが更に好ましく、3当量/トンであることが特に好ましく、5当量/トンであることが最も好ましく、上限が、50当量/トンであることが好ましく、40当量/トンであることが更に好ましく、30当量/トンであることが特に好ましく、

25 当量／トンであることが最も好ましい。PBTの末端カルボキシル基濃度が上記上限以下であるとPBTの耐加水分解性が良好な傾向にあり、上記下限以上であると重縮合性が良好な傾向にある。

PBTの末端カルボキシル基濃度は、樹脂を有機溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液を用いて滴定することにより求めることができる。より具体的には、後掲の実施例の項に記載される方法で求められる。

[0167] 本発明のPBTの末端ビニル基濃度に特に制限はないが、色調や重縮合性の点から、好ましくは15 当量／トン以下、更に好ましくは10 当量／トン以下、特に好ましくは7 当量／トン以下がよい。

PBTの末端ビニル基濃度は、PBTを溶剤に溶かしてからNMRを測定することによって求めることができる。より具体的には、後掲の実施例の項に記載される方法で求められる。

[0168] ＜PBTの色調＞

通常、バイオマス資源由来の原料1, 4BGを用いて製造されたPBTは色調が悪化する傾向にあるが、本発明のPBTは色調が良好である。また、前述の如く、原料1, 4BG中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量を、1, 4BGの精製工程などで調節することで、得られるPBTの色調を調節することが可能である。

[0169] ＜PBT組成物＞

本発明のPBTは、本発明の効果を大幅に損なわない範囲で、PBT以外の成分を含むPBT組成物とすることができる。そのPBT以外の成分の具体例を挙げると、熱可塑性、熱硬化性などの各種樹脂、離型剤、強化充填材等の充填材、難燃剤、その他各種添加剤などが挙げられる。

[0170] 熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、

フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

これらの樹脂は１種のみを用いてもよいし、２種以上を組み合わせで使用することもできる。このうち、熱可塑性樹脂が用いられる場合が多い。

[0171] これらの樹脂を配合する場合、その配合量（質量）は、本発明の優れた効果が発現されていればよく、特に制限はないが、樹脂全量に対するＰＢＴの割合が、通常０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上、更に好ましくは１０質量％以上、通常９９．９質量％以下、好ましくは９９質量％以下、更に好ましくは９０質量％以下となるような量である。

[0172] 離型剤としては、特に制限されないが、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－オクチルフェノール、ペンタエリスリチルーテトラキス〔３－（３’，５’－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等のフェノール化合物；ジラウリル－３，３’－チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルーテトラキス（３－ラウリルチオジプロピオネート）等のチオエーテル化合物；トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト等の燐化合物等の抗酸化剤；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、モンタン酸やモンタン酸エステルに代表される長鎖脂肪酸およびそのエステル；シリコンオイル等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0173] 強化充填材としては、特に制限されないが、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、ホウ素繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素チタン酸カリウム繊維、金属繊維等の無機繊維；芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂繊維などの有機繊維が挙げられる。このうち、無機繊維、特にガラス繊維が好適に使用される。強化充填材は、１種のみ用いてもよいし、２種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0174] 強化充填材が無機又は有機繊維である場合、その平均繊維径は、特に制限されないが、通常１～１００μｍ、好ましくは２～５０μｍ、更に好ましく

は3～30 μm 、特に好ましくは5～20 μm である。また平均繊維長は、特に制限されないが、通常0.1～20 mm、好ましくは1～10 mmである。

[0175] 強化充填材は、PBTとの界面密着性を向上させるため、収束剤又は表面処理剤で表面処理されたものを用いることが好ましい。その収束剤又は表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物が挙げられる。収束剤又は表面処理剤による処理は、強化充填材を予め表面処理することにより行ってもよいし、PBT組成物を調製する際に収束剤又は表面処理剤と接触させてもよい。

[0176] 強化充填材を用いる場合、その配合量は、PBTを含む樹脂成分100質量部に対し、通常150質量部以下、好ましくは5～100質量部である。

[0177] 本発明のPBTには、強化充填材以外の充填材を配合しても良い。その充填材としては、例えば、板状無機充填材、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレイ、マイカ、ゼオライト、カオリン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。板状無機充填材を配合することにより、成形品の異方性およびソリを低減することができる。板状無機充填材としては、例えば、ガラスフレーク、雲母、金属箔などを挙げることができる。これらの中ではガラスフレークが好適に使用される。

[0178] また、本発明のPBTには、難燃性を付与するために難燃剤を配合してもよい。その難燃剤としては、特に制限されず、例えば、有機ハロゲン化合物、アンチモン化合物、リン化合物、その他の有機難燃剤、無機難燃剤などが挙げられる。有機ハロゲン化合物としては、例えば、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化ポリフェニレンエーテル樹脂、臭素化ポリスチレン樹脂、臭素化ビスフェノールA、ポリペンタブロモベンジルアクリレート等が挙げられる。アンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が

挙げられる。リン化合物としては、例えば、リン酸エステル、ポリリン酸、ポリリン酸アンモニウム、赤リン等が挙げられる。その他の有機難燃剤としては、例えば、メラミン、シアヌール酸などの窒素化合物等が挙げられる。その他の無機難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ素化合物、ホウ素化合物などが挙げられる。これらの難燃剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0179] その他の各種添加剤としては、特に制限されないが、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤などの安定剤の他、滑剤、触媒失活剤、結晶核剤、結晶化促進剤などが挙げられる。これらの添加剤は、重縮合途中又は重縮合後に添加しても良い。

また、その他の各種添加剤としては、紫外線吸収剤、耐候安定剤などの安定剤、染顔料などの着色剤、帯電防止剤、発泡剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤なども挙げられる。

[0180] 上記のその他成分の配合方法は、特に制限されないが、例えば、ベントロから脱揮できる設備を有する1軸又は2軸の押出機を混練機として使用する方法が好ましい。各成分は、付加的成分を含めて、混練機に一括して供給してもよく、順次供給してもよい。また、付加的成分も含めて、各成分から選ばれた2種以上の成分をあらかじめ混合しておくこともできる。

[0181] <P B Tの成形加工>

本発明のP B Tおよびこれを含んだP B T組成物の成形加工方法は、特に制限されず、熱可塑性樹脂について一般に使用されている成形法等、具体的には、射出成形、中空成形、押し出し成形、プレス成形などを適用できる。

本発明のP B Tおよびこれを含んだP B T組成物は、色調、熱安定性、透明性、品質安定性に優れ、電気、電子部品、自動車用部品などの射出成形品、フィルム、モノフィラメント、繊維などの押出し成形品用途において好適に使用できる。

[0182] [ポリエステルポリオールの製造]

次に、本発明のポリウレタンの製造原料として好適に用いられるポリエス

テルポリオール（以下、「本発明のポリエステルポリオール」と称す場合がある。）の製造方法について説明する。

このポリエステルポリオールは、ジカルボン酸及び／又はその誘導体（以下「ジカルボン酸成分」と称す場合がある。）とジオール化合物とをエステル化及び／又はエステル交換反応させることにより製造される。

本発明のポリエステルポリオールの製造方法においては、このジオール化合物として、前述の本発明のポリエステル製造原料の項で説明した、炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量が0.01～100質量ppmの、バイオマス資源由来のジオールを用いる。

[0183] (1) ジカルボン酸成分

本発明に用いるジカルボン酸成分としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸誘導体、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸誘導体が挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、合成・人工皮革や塗料のような耐候性を必要とされる用途には、光による黄変が少ない点で脂肪族ジカルボン酸及び／又はその誘導体を主成分とするものが好ましい。一方、弾性繊維等、強度を必要とされる用途には、凝集力の高い芳香族ジカルボン酸及び／又はその誘導体を主成分とするものが好ましい。

ここでいう「主成分とする」とは、全ジカルボン酸成分に対する含有量が、通常50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。

[0184] 芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸及びイソフタル酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、例えば、前記芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステルが挙げられる。芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、具体的には、例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びブチルエステル等が挙げられる。

この内、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸及びイソフタル酸が

好ましい。また、芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、ジメチルテレフタレート及びジメチルイソフタレートが好ましい。例えば、ジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオールのポリエステルのように、任意の芳香族ジカルボン酸を使用することにより、所望の芳香族ポリエステルポリオールポリウレタンが製造できる。

[0185] 脂肪族ジカルボン酸としては、通常、炭素数が2以上40以下の鎖状又は脂環式ジカルボン酸が好ましい。

炭素数が2以上40以下の、鎖状又は脂環式ジカルボン酸としては、具体的には、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸及びシクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。これらの内、脂肪族ジカルボン酸としては、得られるポリウレタンの物性の面から、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸又はこれらの混合物が好ましく、コハク酸を主成分とするものが特に好ましい。

また、脂肪族ジカルボン酸の誘導体としては、例えば、前記脂肪族ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びブチルエステル等の低級アルキルエステル、並びに無水コハク酸等の前記脂肪族ジカルボン酸の環状酸無水物等が挙げられる。これらの内、脂肪族ジカルボン酸の誘導体としては、アジピン酸及びコハク酸のメチルエステル、又はこれらの混合物が好ましい。

[0186] 本発明に用いるジカルボン酸成分は、バイオマス資源から誘導される成分を含有していてもよい。ジカルボン酸成分に含まれるバイオマス資源から誘導される好ましい成分としては、例えば、アジピン酸、コハク酸及びセバシン酸が挙げられるが、この中でもコハク酸が特に好ましい。

[0187] 本発明において、ジカルボン酸成分がバイオマス資源から誘導された成分を含むとは、ジカルボン酸成分が1種類の場合、石油由来原料である例えばコハク酸と、バイオマス資源由来の例えばコハク酸との混合物でもよく、また、2種類以上のジカルボン酸の混合物の場合、少なくとも1種類のジカルボン酸成分がバイオマス資源由来であればよく、バイオマス資源由来のジカ

ルボン酸成分と石油由来原料のジカルボン酸成分との混合物であってもよい。バイオマス資源由来のジカルボン酸成分と石油由来原料のジカルボン酸成分との混合物の場合、該混合物中のバイオマス資源由来のジカルボン酸成分の含有量は、好ましくは20モル%以上、より好ましくは40%モル以上、更に好ましくは60%モル以上、特に好ましくは90～100モル%である。

[0188] 本発明で使用されるジカルボン酸成分は、通常、着色の少ないものであることが好ましい。本発明で使用されるジカルボン酸成分の黄色度（YI値）は、その上限が、通常50であることが好ましく、より好ましくは20、更に好ましくは10、より更に好ましくは6、特に好ましくは4であり、一方、その下限は、特に限定されないが、通常-20であることが好ましく、より好ましくは-10、さらに好ましくは-5、特に好ましくは-3、最も好ましくは-1である。

YI値が50以下であるジカルボン酸成分を使用することにより、得られるポリウレタンの着色を抑えることができる。一方、YI値が-20以上であるジカルボン酸成分を使用することにより、その製造に極めて高額な設備投資を要しない他、多大な製造時間を要しないなど経済的に有利である。なお、本明細書におけるYI値は、JIS-K7105に基づく方法で測定される値である。

[0189] (2) ジオール化合物

一般に、ポリエステルポリオールの製造に用いるジオール化合物としては、2個の水酸基を有する、芳香族ジオール化合物、脂肪族ジオール化合物が挙げられ、これらの1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

ジオール化合物としては、これらのうち、得られるポリエステルポリオールの取扱いのし易さや物性のバランスの点で、脂肪族ジオール化合物、即ち、直鎖又は分岐の鎖状或いは脂環式ジオール化合物が好ましく、その炭素数の下限値は好ましくは2であり、上限値が好ましくは10、より好ましくは

6のものが挙げられる。

[0190] 脂肪族ジオール化合物の具体例としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ブタンジオール及び1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

この内、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール及び3-メチル-1, 5-ペンタンジオールが好ましく、その中でも、エチレングリコール及び1, 4-ブタンジオール並びにこれらの混合物が好ましく、更には、1, 4-ブタンジオールを主成分とするもの、又は、1, 4-ブタンジオールが特に好ましい。

ここでいう「主成分とする」とは、全ジオール化合物に対して、通常50モル%以上であることが好ましく、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、特に好ましくは90モル%以上であることをさす。

[0191] 脂肪族ジオール化合物として、水酸基の間のメチレン鎖、及び炭素数が偶数のジオール化合物を使用すると、得られるポリエステルポリオールを用いて製造されるポリウレタンの機械強度が高まり、炭素数が奇数又は分岐構造を有するジオール化合物を使用すると得られるポリエステルポリオールの取り扱い性が向上する。

[0192] 芳香族ジオール化合物としては、2個の水酸基を有する芳香族ジオール化合物であれば、特に制限はされないが、炭素数の下限値が好ましくは6であり、上限値が好ましくは15の芳香族ジオール化合物が挙げられる。

芳香族ジオール化合物の具体例としては、例えば、ヒドロキノン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン及びビス(p-ヒドロキシフェニル)-2,

2-プロパン等が挙げられる。

[0193] 本発明において、ポリエステルポリオール製造に用いる全ジオール化合物中、芳香族ジオール化合物の含有量は、通常30モル%以下であることが好ましく、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下である。

[0194] また、ジオール化合物としては、両末端ヒドロキシポリエーテルを用いることもできる。両末端ヒドロキシポリエーテルの炭素数の下限値が通常4であることが好ましく、より好ましくは10であり、上限値が通常1000であることが好ましく、より好ましくは200、更に好ましくは100である。

両末端ヒドロキシポリエーテルの具体例としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ1,3-プロパンジオール及びポリ1,6-ヘキサメチレングリコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールとの共重合ポリエーテル等を使用することもできる。

[0195] これらの両末端ヒドロキシポリエーテルの使用量は、得られるポリエステルポリオール中の両末端ヒドロキシポリエーテル由来の構成単位の含有量として、通常90質量%以下であることが好ましく、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。

[0196] 本発明において、これらのジオール化合物として、バイオマス資源から誘導されたものを用いる。本発明で用いるバイオマス資源由来のジオール化合物は、グルコース等の炭素源から発酵法により直接製造されたものである。

[0197] 本発明者らは鋭意検討の結果、バイオマス資源由来のジオールに含まれる前記式(1)、式(11)及び式(111)で表される炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、該ジオールを用いてポリエステルポリオールを製造する際、中でもポリブチレンアジペートの製造を行う際に、得られるポリエステルポリオールに甚大な色調悪化への影響があることを見出した。

[0198] 本発明においてポリエステルポリオール为原料となる、バイオマス資源由来のジオール中の前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量は、該ジオールに対して質量比で、通常100ppm以下、好ましくは50ppm以下、更に好ましくは12ppm以下、より好ましくは3ppm以下である。バイオマス資源由来のジオール、特に1,4BG中の、該炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量が上記上限以下であると、ポリエステルポリオール製造におけるその色調、特にポリブチレンアジペート製造時の色調が好ましくなる傾向がある。なお、本発明においては、原料ジオールの炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量を上記の範囲で調節することにより、得られるポリエステルポリオールの色調を調整することもできる。

[0199] ポリエステルポリオールの製造原料として用いるバイオマス資源由来のジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量が上記上限以下であると得られるポリエステルポリオールの色調の点で好ましくなる理由は定かではないが、前述の通り、ポリエステルポリオールの色調を悪化させる原因と考えられる該環状カルボニル化合物と窒素原子含有化合物との反応により生成する反応性に富む種々のアミド、アミン、アミノ酸などの誘導体の生成量を低減することができることによると考えられる。

[0200] 特に、前記式(111)で表される構造を有する化合物は、ポリエステルポリオールの色調を著しく悪化させることから、本発明で用いるジオール原料中の前記式(111)で表される構造を有する化合物の含有量は、該ジオールに対して質量比で、上限は、通常50ppm、好ましくは12ppm、更に好ましくは6ppm、より好ましくは2ppmである。バイオマス資源由来のジオール、特に1,4BG中の、式(111)で表される構造を有する化合物の含有量が上記上限以下であると、ポリエステルポリオール製造におけるその色調、特にポリブチレンアジペート製造時の色調が好ましくなる傾向がある。一方、上記下限以上であると、バイオマス資源由来のジオールの精製工程が簡便となり、経済的に有利となる。

- [0201] なお、本発明において、バイオマス資源由来のジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量とは、炭素原子数5の環状カルボニル化合物と炭素原子数6の環状カルボニル化合物の合計の含有量であり、その含有量は、該環状カルボニル化合物をガスクロマトグラフィー（GC）にて分析して、有効炭素係数から算出した係数を使用して求めることも可能であるが、簡便のために、GC分析でのエリア比から算出しても差し支えない。ジオール原料中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量は、具体的には、後掲の実施例の項に記載される方法で測定される。
- [0202] 本発明において、色調の良いポリエステルポリエステルポリオールを得るには、原料ジオール中の該炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量の低減が重要であり、本環状カルボニル化合物の含有量を所定値以下まで低減できれば、どのような炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物含有量低減のためのプロセスを採用しても差し支えない。
- [0203] バイオマス資源から誘導されたジオールには、発酵処理ならびに酸の中和工程を含む精製処理に起因して不純物として窒素原子含有化合物が含まれる場合がある。具体的には、アミノ酸、蛋白質、アンモニア、尿素、発酵菌由来等の窒素原子含有化合物が含まれる。
- [0204] 本発明においてポリエステルポリエステルポリオールの原料となる、バイオマス資源由来のジオールの窒素原子含有化合物含有量は、窒素原子換算で該ジオールに対して質量比で、上限は、通常50ppm、好ましくは20ppm、更に好ましくは10ppm、より好ましくは5ppmである。また、下限は特に制限されないが、通常0.01ppm、好ましくは0.1ppmがよく、特に精製工程の負荷軽減など経済性の観点からは0.2ppmであることが好ましい。バイオマス資源由来のジオール中の窒素原子含有化合物の含有量が上記上限以下であると、ポリエステルポリエステルポリオール製造における重縮合反応速度、生成するポリエステルポリエステルポリオールの色調などが好ましくなる傾向が強い。ジオール原料として用いるバイオマス資源由来のジオール中の窒素原子含有化合物の含有量が上記上限以下であ

ると重縮合反応速度や色調の点で好ましくなりやすい理由は定かではないが、ジオールの窒素原子含有化合物の含有量を制御するための発酵液の処理および蒸留を含む精製工程において、窒素原子含有化合物以外に重縮合反応を阻害し、ポリエステルポリオールの色調を悪化させる着色誘引物質の生成を抑制することによると推定される。

[0205] バイオマス資源由来の原料 1, 4 BG 中の窒素原子含有化合物の含有量は、例えば、バイオマス資源の発酵により得られるコハク酸を水添して 1, 4 BG を得る場合は、その発酵条件、アンモニアによる中和条件、コハク酸の晶析条件などによりコハク酸中の窒素原子含有化合物の含有量を調節することにより調節可能である。また、コハク酸を水添して得られる 1, 4 BG 等のジオールは、蒸留を含む精製条件により、その窒素原子含有化合物の含有量を調節できる。また、1, 4 BG 等のジオールがバイオマス資源の発酵により直接得られる場合にも、その発酵条件、アンモニアによる中和条件、イオン交換樹脂によるアミノ酸の吸着、得られたジオールの蒸留を含む精製条件などにより調節することができる。

[0206] 本発明において、バイオマス資源由来のジオール化合物をポリエステルポリオール原料として使用するにあたり、上記不純物に起因するポリエステルポリオール、更にはポリウレタンの着色を抑制するため、反応系に連結されるジオール化合物を貯蔵するタンク内の酸素濃度又は温度を制御してもよい。

前記制御により、不純物自体の着色や不純物により促進されるジオール化合物の酸化反応が抑制され、例えば、1, 4-ブタンジオールを使用する場合の 2-(4-ヒドロキシブチルオキシ)テトラヒドロフラン等のジオール化合物の酸化生成物によるポリウレタンの着色を防止することができる。

[0207] (3) ポリエステルポリオールの製造

本発明におけるポリエステルポリオールは、前記ジカルボン酸成分とジオール化合物とをエステル化及び／又はエステル交換反応させることにより製造される。

- [0208] ポリエステルポリオールを製造する際に用いるジオール化合物の使用量は、ジカルボン酸成分のモル数に対し、所望の分子量のポリエステルポリオールとなるに必要なジオール化合物量に実質的に等モルであるが、一般には、エステル化及び／又はエステル交換反応中のジオール化合物の留出があることから、0.1～20モル%過剰に用いることが好ましい。
- [0209] また、エステル化及び／又はエステル交換反応は、エステル化触媒の存在下に行うのが好ましい。エステル化触媒の添加時期は特に限定されず、原料仕込み時に添加しておいてもよく、またある程度水を除去した後、あるいは減圧開始時に添加してもよい。
- [0210] ジカルボン酸を原料とした場合は原料ジカルボン酸自体が触媒作用を示すので、反応初期は触媒添加をすることなく反応させ、生成水の生成速度見合いで、反応速度が不十分になったときに原料成分とは異なるエステル化触媒を添加するのが一般的である。このとき原料成分と異なるエステル化触媒を添加する時期は、触媒無添加反応初期のエステル化反応速度に比し、成行きエステル化反応速度が好ましくは1/3以下、より好ましくは1/5以下になったときとするのが、反応が制御しやすく好ましい。
- [0211] エステル化触媒としては、例えば、水素原子及び炭素原子を除く周期表第1族～第14族金属元素を含む化合物が挙げられる。具体的には、例えば、チタン、ジルコニウム、錫、アンチモン、セリウム、ゲルマニウム、亜鉛、コバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ナトリウム及びカリウムからなる群から選ばれる、少なくとも1種以上の金属を含むカルボン酸塩、金属アルコキシド、有機スルホン酸塩又はβ-ジケトナート塩等の有機基を含む化合物、更には前記した金属の酸化物及びハロゲン化物等の無機化合物並びにそれらの混合物が挙げられる。
- [0212] なお、これらの触媒成分は、前述の理由からバイオマス資源から誘導される原料中に含まれる場合がある。その場合は、特に原料の精製を行わず、そのまま金属を含む原料として使用してもよい。
- [0213] 上記のエステル化触媒の中では、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、

亜鉛、アルミニウム、マグネシウム及びカルシウムを含む金属化合物、並びにそれらの混合物が好ましく、その中でも、特に、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びゲルマニウム化合物が好ましい。また、触媒は、エステル化反応時に溶融或いは溶解した状態であると反応速度が高くなる理由から、エステル化反応時に液状であるか、製造されるポリエステルポリオールに溶解する化合物が好ましい。

[0214] エステル化触媒のチタン化合物としては、例えば、テトラアルキルチタネートが好ましく、具体的には、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトラ-*t*-ブチルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネート及びこれらの混合チタネートが挙げられる。

また、好ましいチタン化合物としては、例えば、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタン（ジイソプロポキシド）アセチルアセトネート、チタンビス（アンモニウムラクテイト）ジヒドロキシド、チタンビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシド、チタン（トリエタノールアミネート）イソプロポキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート及びブチルチタネートダイマー等も挙げられる。

[0215] 更には、好ましいチタン化合物としては、例えば、酸化チタン、又はチタンと珪素とを含む複合酸化物（例えば、チタニア／シリカ複合酸化物）も挙げられる。

[0216] これらの中では、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンビス（アンモニウムラクテイト）ジヒドロキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、ブチルチタネートダイマー、酸化チタン並びにチタニア／シリカ複合酸化物が好ましく、テトラ-*n*-ブチルチタネート、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、ポリヒド

ロキシチタンステアレート、チタンラクテート、ブチルチタネートダイマー及びチタニア／シリカ複合酸化物がより好ましく、特に、テトラ－*n*－ブチルチタネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート及びチタニア／シリカ複合酸化物が好ましい。

[0217] エステル化触媒のジルコニウム化合物としては、例えば、ジルコニウムテトラアセテート、ジルコニウムアセテートヒドロキシド、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、ジルコニルジアセテート、シュウ酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムカリウム、ポリヒドロキシジルコニウムステアレート、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムテトラ－*n*－プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ－*n*－ブトキシド、ジルコニウムテトラ－*t*－ブトキシド及びジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート並びにそれらの混合物が例示される。

[0218] 更には、ジルコニウム化合物としては、酸化ジルコニウムや、ジルコニウムと珪素とを含む複合酸化物も好適に使用される。

[0219] これらの中では、ジルコニルジアセテート、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、ジルコニウムテトラアセテート、ジルコニウムアセテートヒドロキシド、シュウ酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムカリウム、ポリヒドロキシジルコニウムステアレート、ジルコニウムテトラ－*n*－プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ－*n*－ブトキシド及びジルコニウムテトラ－*t*－ブトキシドが好ましく、ジルコニルジアセテート、ジルコニウムテトラアセテート、ジルコニウムアセテートヒドロキシド、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、シュウ酸ジルコニウムアンモニウム、ジルコニウムテトラ－*n*－プロポキシド及びジルコニウムテトラ－*n*－ブトキシドがより好ましく、特にジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレートが好ましい。

[0220] エステル化触媒のゲルマニウム化合物としては、具体的には、例えば、酸

化ゲルマニウム及び塩化ゲルマニウム等の無機ゲルマニウム化合物、並びにテトラアルコキシゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物が挙げられる。価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム及びテトラブトキシゲルマニウムなどが好ましく、特に、酸化ゲルマニウムが好ましい。

[0221] これらのエステル化触媒として金属化合物を用いる場合の触媒使用量は、生成するポリエステルポリオールに対する金属換算の質量濃度として、下限値が通常1 ppmであることが好ましく、より好ましくは3 ppmであり、上限値が通常30000 ppmであることが好ましく、より好ましくは1000 ppm、更に好ましくは250 ppm、特に好ましくは130 ppmである。使用する触媒量を30000 ppm以下とすることにより、経済的に有利であるばかりでなく得られるポリエステルポリオールの熱安定性を向上することができる。また、1 ppm以上とすることにより、ポリエステルポリオール製造反応時の重合活性を向上させることができる。

[0222] ジカルボン酸成分とジオール化合物とのエステル化反応及び／又はエステル交換反応の反応温度は、下限が通常150℃であることが好ましく、より好ましくは180℃、上限が通常260℃であることが好ましく、より好ましくは250℃である。反応雰囲気は、通常、窒素及び／又はアルゴン等の不活性ガス雰囲気下である。反応圧力は、通常、常圧～100 Torrであることが好ましく、常圧～10 Torrがより好ましい。

反応時間は、下限が通常10分であることが好ましく、上限が通常10時間であることが好ましく、より好ましくは5時間である。

[0223] また、エステル化反応及び／又はエステル交換反応は常圧もしくは減圧で実施されるが、反応速度見合い、及び原料ジオール化合物の沸点、共沸溶剤を共存させる場合はその沸点見合いで、減圧の時期、減圧度を調整することが好ましい。より安定した操作を行うためには、エステル化反応及び／又はエステル交換反応開始時には常圧で反応を行い、成り行き of エステル化反応及び／又はエステル交換反応速度が初期速度の1/2以下になった後、好ま

しい時期に減圧を開始することが好ましい。減圧開始時期は、触媒添加時期の前後のいずれでも構わない。

[0224] ポリエステルポリオール製造に用いる反応装置としては、公知の縦型又は横型攪拌槽型反応器を用いることができる。例えば、真空ポンプと反応器を結ぶ減圧用排気管を具備した攪拌槽型反応器を使用する方法が挙げられる。また、真空ポンプと反応器とを結ぶ減圧用排気管の間には凝縮器を結合し、該凝縮器にて重縮合反応中に生成する揮発成分又は未反応原料を回収する方法が好ましい。

[0225] 工業的製法においては、反応をもっぱら留出成分の流出量で判断し、反応の終点を決定するが、適切な流出量は原料ジオール化合物の沸点（流出のしやすさ）に依存する。一般的には、反応中の酸価で反応終点を決定する。また、所望の分子量にポリエステルポリオールを調整する処理（再縮合や原料ジオール化合物を加えての解重合）を場合によっては加える。また、一般的には流出量見合いで反応終点を判断するが、反応終了後、かかる生成物の酸価を測定し、酸価が目標規格外であれば、更にエステル化反応及び／又はエステル交換反応を再実行し、生成ポリエステルポリオールの酸価を所望の酸価に調整する。

[0226] 前記反応の終点とするポリエステルポリオールの酸価は 1.0 mg KOH/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.5 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 0.2 mg KOH/g 以下をもって終点とすることが好ましい。また、前記反応終了時の好ましい水分量は、好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、更に好ましくは 50 ppm 以下であり、終点時の適切な酸価と水分量を調整するため、場合によっては水と共沸し、かつ2相形成し、活性水素をもたない共沸溶剤を添加して、反応を行うこともできる。この共沸溶剤はかかる性能を有していれば特に制限はないが、ベンゼン及びトルエンなどの安価な芳香族化合物が一般的である。

[0227] このようなポリエステルポリオール製造反応後は、そのまま保存又はウレタン化反応に供給することもできるし、添加触媒を失活させる処理を行った

後、保存又はウレタン化反応に供給することもできる。添加触媒を失活させる方法に特に制限は無いが、亜リン酸トリエステル等の触媒失活添加剤を用いるのが、水処理等のポリエステルポリオール構造が壊れる懸念のある方法よりも好ましい。

[0228] (4) ポリエステルポリオール

本発明のポリウレタンの製造に用いられるポリエステルポリオールとしては、以下の組み合わせでジカルボン酸成分とジオール化合物とをエステル化又はエステル交換反応させて製造されたポリエステルポリオールが具体的に例示できる。

[0229] コハク酸を用いたポリエステルポリオールとしては、例えば、コハク酸とエチレングリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸と1, 3-プロピレングリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸と2-メチル-1, 3-プロパンジオールとのポリエステルポリオール、コハク酸と3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとのポリエステルポリオール、コハク酸とネオペンチルグリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸と1, 6-ヘキサメチレングリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオール、及びコハク酸と1, 4-シクロヘキサンジメタノールとのポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0230] シュウ酸を用いたポリエステルポリオールとしては、例えば、シュウ酸とエチレングリコールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と1, 3-プロピレングリコールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と2-メチル-1, 3-プロパンジオールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとのポリエステルポリオール、シュウ酸とネオペンチルグリコールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と1, 6-ヘキサメチレングリコールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオール、及びシュウ酸と1, 4-シクロヘキサンジメタノールとのポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0231] アジピン酸を用いたポリエステルポリオールとしては、例えば、アジピン

酸とエチレングリコールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と1, 3-プロピレングリコールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と2-メチル-1, 3-プロパンジオールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとのポリエステルポリオール、アジピン酸とネオペンチルグリコールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と1, 6-ヘキサメチレングリコールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオール、及びアジピン酸と1, 4-シクロヘキサジメタノールとのポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0232] その他、上記のジカルボン酸の2種以上を組み合わせ用いたポリエステルポリオールも好ましく、コハク酸とアジピン酸とエチレングリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸とアジピン酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオール、テレフタル酸とアジピン酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオール、及びテレフタル酸とコハク酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0233] これらのポリエステルポリオールの数平均分子量 (M_n) は水酸基価換算で通常500~5000であることが好ましく、より好ましくは700~4000、更に好ましくは800~3000である。ポリエステルポリオールの数平均分子量が500以上であると、このポリエステルポリオールを用いてポリウレタンとして満足する物性のものが得られる。また、5000以下であると、ポリエステルポリオールの粘度が高すぎることなく、取り扱い性が良好である。

[0234] 更にこのポリエステルポリオールのGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定による分子量分布 (M_w/M_n) は通常1.2~4.0であることが好ましく、より好ましくは1.5~3.5、更に好ましくは1.8~3.0である。分子量分布を1.2以上とすることによりポリエステルポリオール製造の経済性が向上する。また4.0以下とすることにより、このポリエステルポリオールを用いて得られるポリウレタンの物性が向上す

る。

- [0235] 更にこれらのポリエステルポリオールは、ポリウレタン製造反応を無溶剤で行う場合は、40℃で液状であることが好ましく、更には40℃における粘度が15000 mPa・s以下であることが好ましい。

本発明のポリエステルポリオールは常温で固体であっても液体（液状）であっても特に制限されないが、取り扱いの上では常温で液体であるのが好ましい。

- [0236] 本発明のポリエステルポリオール中に共有結合された官能基以外で含まれる窒素原子含有量は該ポリエステルポリオール中の質量濃度として1000 ppm以下であることが好ましい。ポリエステルポリオール中に共有結合された官能基以外で含まれる窒素原子含有量は好ましくは500 ppm以下、より好ましくは100 ppm以下、更に好ましくは50 ppm以下であり、その中でも40 ppm以下が好ましく、更には30 ppm以下が好ましく、20 ppm以下が最も好ましい。

ポリエステルポリオール中に共有結合された官能基以外で含まれる窒素原子含有量は主に原料中の窒素原子に由来するものであるが、ポリエステルポリオール中に共有結合された官能基以外で含まれる窒素原子含有量が20 ppm以下であると得られるポリウレタンの着色が少なくなる。

- [0237] 本発明のポリエステルポリオールは、通常、着色の少ないポリエステルポリオールであることが好ましい。本発明のポリエステルポリオールの色調b値で表した値は、その上限が、通常1.5であることが好ましく、より好ましくは1.1、更に好ましくは0.8、特に好ましくは0.65であり、一方、その下限は、特に限定されないが、通常-2であることが好ましく、より好ましくは-1.5、更に好ましくは-0.8である。

色調b値が1.5以下であるポリエステルポリオールは、例えばこのポリエステルポリオールを原料とするポリウレタンのフィルム及びシート等の使用用途が制限されないという利点を有する。一方、色調b値が-2以上であるポリエステルポリオールは、ポリエステルポリオールを製造する製造プロ

セスが煩雑ではなく、極めて高額の設定投資が不要であり経済的に有利である。

[0238] 本発明において、ポリウレタンの製造には、上述のポリエステルポリオールを1種を単独で用いてもよく、また公知のポリオールを2種以上混合して用いてもよい。

[0239] [ポリウレタンの製造]

次に、本発明によるポリウレタンの製造方法について説明する。

本発明においては、炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量を制御して前述のポリエステルポリオールを製造し、このポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させてポリウレタンを製造する。この際、必要に応じて鎖延長剤を用いてもよい。

[0240] (1) イソシアネート化合物

本発明において用いられるイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、パラフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート及び α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及び1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート(水添TDI)、1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びイソプロピリレンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0241] 本発明においては、合成・人工皮革や塗料のような耐候性を必要とされる用途には、光による黄変が少ない点で脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートを使用することが好ましい。中でも、物性が良く入手が容易な点で1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを用いることが好ましい。一方、弾性繊維等、強度を必要とされる用途には、凝集力の高い芳香族ジイソシアネートを使用することが好ましく、物性が良く入手が容易な点で、特にトリレンジイソシアネート（TDI）及びジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIと称することがある）を用いることが好ましい。またイソシアネート化合物のNCO基の一部をウレタン、ウレア、ビュレット、アロファネート、カルボジイミド、オキサゾリドン、アミド及びイミド等に変性したものであってもよく、更に多核体には前記以外の異性体を含有しているものも含まれる。

[0242] これらのイソシアネート化合物の使用量は、ポリエステルポリオールの水酸基及び鎖延長剤の水酸基及びアミノ基の1当量に対し、通常0.1～1.0当量であることが好ましく、より好ましくは0.8～1.5当量、更に好ましくは0.9～1.05当量である。

イソシアネート化合物の使用量を上記上限以下とすることにより、未反応のイソシアネート基が好ましくない反応を起こすのを防ぎ、所望の物性が得られ易い。また、イソシアネート化合物の使用量を上記下限以上とすることにより、得られるポリウレタンの分子量が十分に大きくなり、所望の性能を発現させることができる。

[0243] イソシアネート化合物は、ポリエステルポリオールや鎖延長剤等、イソシアネート化合物以外のポリウレタン原料に含まれる水分と反応して一部消失するため、それを補填する量を所望のイソシアネート化合物使用量に加えても良い。具体的には、反応の際イソシアネート化合物と混合する前に、ポリエステルポリオールや鎖延長剤等の水分量を測定しておき、その水分の物質

量の2倍に相当するイソシアネート基を持つイソシアネート化合物を、所定の使用量に加えるものである。

[0244] イソシアネート基が水分と反応して消失する機構は、イソシアネート基が水分子との反応でアミン化合物となり、そのアミン化合物が更にイソシアネート基と反応してウレア結合を形成することにより、水1分子に対しイソシアネート基2つが消失するものである。この消失により必要とされるイソシアネート化合物が不足し、所望の物性が得られなくなる恐れがあるため、上記に記載の方法で水分量に見合う量を補填するためのイソシアネート化合物を添加することが有効である。

[0245] (2) 鎖延長剤

本発明においては、必要に応じて2つ以上の活性水素を有する鎖延長剤を用いてもよい。鎖延長剤は、主として、2個以上の水酸基を有する化合物及び2個以上のアミノ基を有する化合物に分類される。この中でも、ポリウレタン用途には短鎖ポリオール、具体的には2個以上の水酸基を有する化合物を、ポリウレタンウレア用途には、ポリアミン化合物、具体的には2個以上のアミノ基を有する化合物が好ましい。

また、鎖延長剤として、分子量（数平均分子量）が500以下の化合物を併用すると、ポリウレタンエラストマーのゴム弾性が向上するために、物性上更に好ましい。

[0246] 2個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2,4-

ートリメチルー 1, 3-ペンタンジオール、2-エチルー 1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチルー 2, 5-ヘキサジオール、2-ブチルー 2-ヘキシルー 1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチルー 1, 8-オクタンジオール及び 1, 9-ノナンジオール等の脂肪族グリコール及びビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール、並びにキシリレングリコール及びビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香環を有するグリコール等が挙げられる。

[0247] 2個以上のアミノ基を有する化合物としては、例えば、2, 4-もしくは2, 6-トリレンジアミン、キシリレンジアミン及び 4, 4'-ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 2-ジメチルー 1, 3-プロパンジアミン、2-メチルー 1, 5-ペンタンジアミン、1, 3-ジアミノペンタン、2, 2, 4-もしくは 2, 4, 4-トリメチルヘキサレンジアミン、2-ブチルー 2-エチルー 1, 5-ペンタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン及び 1, 10-デカンジアミン等の脂肪族ジアミン、1-アミノ-3-アミノメチルー 3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン (IPDA)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン (水添MDA)、イソプロピリデンシクロヘキシルー 4, 4'-ジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン及び 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。

[0248] この中でも本発明において好ましいのは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルー 1, 3-プロパンジオール、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 3-ジアミノペンタン及び 2-メチルー 1, 5-ペンタンジアミンであり、特に、取扱いや保管の容易さと得られるポリウレタンの物性のバランスが優れる点において 1, 4-ブタンジオールが好ましい。

[0249] これらの鎖延長剤についても、バイオマス資源由来のものをを用いることもでき、その場合の製造方法は、前述のバイオマス資源由来のジオール化合物の製造方法と同様である。

これらの鎖延長剤のうち、イソシアネート化合物として芳香族ポリイソシアネートを使用する時には水酸基を有するものが、一方、脂肪族ポリイソシアネートを使用する時にはアミノ基を有するものが好ましい。また、これらの鎖延長剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0250] これらの鎖延長剤の使用量は、特に限定されないが、ポリエステルポリオール1当量に対し、通常0.1当量以上10当量以下であることが好ましい。

鎖延長剤の使用量を上記上限以下とすることにより、得られるポリウレタン（又はポリウレタンウレア）が硬くなりすぎるのを防ぎ、所望の特性が得られ、溶媒に溶け易く加工が容易である。また、上記下限以上とすることにより、得られるポリウレタン（又はポリウレタンウレア）が柔らかすぎることなく、十分な強度、弾性回復性能又は弾性保持性能が得られ、高温特性を向上させることができる。

[0251] 本発明において、鎖延長剤にジオール化合物を用いる場合、前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量を制御して用いることが好ましく、鎖延長剤のジオール化合物中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量の上限は、通常100ppm、好ましくは50ppm、更に好ましくは12ppm、より好ましくは2ppmである。また、下限は、通常0.01ppm、好ましくは0.1ppmがよく、更に好ましくは0.2ppmであり、特に精製工程の経済性の観点からは下限が0.5ppmであることが好ましい。バイオマス資源由来のジオール化合物、特に1,4-ブタンジオール中の、該炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量が上記上限以下であると、ポリウレタン製造におけるその色調が好ましくなる傾向がある。一方、上記下限以上であると、バイオマス資源由来のジオール

化合物の精製工程が簡便となり、経済的に有利となる。

[0252] (3) 鎖停止剤

本発明においてはまた、得られるポリウレタンの分子量を制御する目的で、必要に応じて1個の活性水素基を持つ鎖停止剤を使用することもできる。これらの鎖停止剤としては、水酸基を有するメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール及びヘキサノール等の脂肪族モノヒドロキシ化合物、並びにアミノ基を有するモルホリン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等の脂肪族モノアミンが例示される。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0253] (4) 架橋剤

本発明においてはまた、得られるポリウレタンの耐熱性や強度を上げる目的で、必要に応じて3個以上の活性水素基やイソシアネート基を持つ架橋剤を使用することができる。これらの架橋剤にはトリメチロールプロパンやグリセリン並びにそのイソシアネート変性物、ポリメリックMDI等が使用できる。

[0254] (5) ポリウレタンの製造

本発明においては、前述のポリエステルポリオールとイソシアネート化合物と、必要に応じて、上述の鎖延長剤、鎖停止剤等を用いて、原料中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量を制御してポリウレタンを製造する。

[0255] 本発明において、ポリウレタンはバルクつまり無溶剤で反応させて製造しても、また非プロトン性極性溶媒の様なポリウレタンの溶解性に優れた溶媒中で反応させて製造してもよい。

[0256] 以下に本発明のポリウレタンの製造方法の一例を示すが、本発明のポリウレタンの製造方法は、何ら以下の方法に限定されるものではない。

ポリウレタンの製造方法としては、例えば、一段法及び二段法が挙げられる。

[0257] 一段法とは、ポリエステルポリオール、イソシアネート化合物及び鎖延長剤を同時に反応させる方法である。

また、二段法とは、まずポリエステルポリオールとイソシアネート化合物を反応させて両末端がイソシアネート基のプレポリマーを調製した後に、プレポリマーと鎖延長剤を反応させる方法（以下、「イソシアネート基末端の二段法」とも言う）である。また、両末端が水酸基のプレポリマーを調製した後に、プレポリマーとイソシアネート化合物とを反応させる方法も挙げられる。

[0258] この中でも、イソシアネート基末端の二段法は、ポリエステルポリオールをあらかじめ1当量以上のイソシアネート化合物と反応させることにより、ポリウレタンのソフトセグメントに相当する両末端イソシアネートで封止された中間体を調製する工程を経るものである。

プレポリマーをいったん調製した後に鎖延長剤と反応させることにより、ソフトセグメント部分の分子量を調整しやすく、ソフトセグメントとハードセグメントの相分離がしっかりとなされやすく、エラストマーとしての性能を出しやすい特徴がある。

特に鎖延長剤がジアミンの場合には、ポリエステルポリオールの水酸基と比較して、イソシアネート基との反応速度が大きく異なるため、プレポリマー法でポリウレタンウレア化を実施することがより好ましい。

[0259] <一段法>

一段法とは、ワンショット法とも呼ばれ、ポリエステルポリオール、イソシアネート化合物及び鎖延長剤と一緒に仕込むことで反応を行う方法である。各化合物の使用量は、上記記載の量を使用すればよい。

ワンショット法は溶媒を用いても用いなくてもよい。溶媒を用いない場合は、イソシアネート化合物とポリエステルポリオール等を低圧発泡機や高圧発泡機を使用して反応させてもよいし、高速回転混合機を使用して攪拌混合して反応させてもよい。

[0260] 溶媒を用いる場合は、溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケ

トン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサン及びテトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサン及びシクロヘキサン等の炭化水素類、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル類、クロルベンゼン、トリクレン及びパークレン等のハロゲン化炭化水素類、並びにγ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド及びN, N-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒及びそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これら有機溶媒の中でも、溶解性の観点から、非プロトン性極性溶媒が好ましい。非プロトン性極性溶媒の好ましい具体例を挙げると、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びジメチルスルホキシドが挙げられ、より好ましくはN, N-ジメチルホルムアミド及びN, N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。

- [0261] ワンショット法の場合、NCO／活性水素基（ポリエステルポリオールと鎖延長剤）の反応当量比は下限が通常0.50であることが好ましく、より好ましくは0.8であり、上限が通常1.5であることが好ましく、より好ましくは1.2の範囲である。

前記反応当量比を1.5以下とすることにより、過剰のイソシアネート基が副反応を起こしてポリウレタンの物性に好ましくない影響を与えるのを防ぐことができる。また、0.50以上とすることにより、得られるポリウレタンの分子量が十分に上がり、強度又は熱安定性に問題を生じるのを防ぐことができる。

- [0262] 反応は、好ましくは0～100℃の温度で行われるが、この温度は溶媒の量、使用原料の反応性、反応設備等により調整することが好ましい。反応温度が低すぎると反応の進行が遅すぎたり、原料や重合物の溶解性が低いために生産性が悪く、また高すぎると副反応やポリウレタンの分解が起こるので好ましくない。反応は、減圧下にて脱泡しながら行ってもよい。

[0263] また、反応系には必要に応じて、触媒、安定剤等を添加することもできる。

触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジネオデカネート、オクチル酸第一錫、酢酸、燐酸、硫酸、塩酸及びスルホン酸等が挙げられる。

安定剤としては、例えば、2, 6-ジブチル-4-メチルフェノール、ジステアリルチオジプロピオネート、ジ-β-ナフチルフェニレンジアミン及びトリ（ジニルフェニル）フォスファイト等が挙げられる。

[0264] <二段法>

二段法は、プレポリマー法ともよばれ、あらかじめイソシアネート化合物とポリエステルポリオールとを、好ましくは0.1～10.00の反応当量比で反応させたプレポリマーを製造する。次いで該プレポリマーにイソシアネート化合物、鎖延長剤である活性水素化合物成分を加えて2段階反応させる。特にポリエステルポリオールに対して当量以上のイソシアネート化合物を反応させて両末端NCOプレポリマーを得、続いて鎖延長剤である短鎖ジオール又はジアミンを作用させてポリウレタンを得る方法が有用である。

[0265] 二段法は溶媒を用いても用いなくてもよい。溶媒を用いる場合、溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサン及びテトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル類、クロルベンゼン、トリクレン及びパークレン等のハロゲン化炭化水素類、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド及びN, N-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒及びそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

本発明では、これら有機溶媒の中でも、溶解性の観点から、非プロトン性極性溶媒が好ましい。非プロトン性極性溶媒の好ましい具体例を挙げると、

N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びジメチルスルホキシドが挙げられ、より好ましくはN, N-ジメチルホルムアミド及びN, N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。

[0266] イソシアネート基末端プレポリマーを合成する場合、(1) まず溶媒を用いないで直接イソシアネート化合物とポリエステルポリオールを反応させてプレポリマーを合成しそのまま使用してもよいし、(2) (1)の方法でプレポリマーを合成しその後に溶媒に溶解させて使用してもよいし、(3) 溶媒を用いてイソシアネート化合物とポリエステルポリオールを反応させてプレポリマーを合成してもよい。

[0267] (1)の場合には、鎖延長剤と作用させるにあたり、鎖延長剤を溶媒に溶かしたり、溶媒に同時にプレポリマー及び鎖延長剤を導入するなどの方法により、ポリウレタンを溶媒と共存する形で得ることが好ましい。

[0268] プレポリマー合成時のNCO/活性水素基(ポリエステルポリオール)の反応当量比は、下限が通常0.1であることが好ましく、より好ましくは0.8であり、上限が通常10であることが好ましく、より好ましくは5、更に好ましくは3の範囲である。

[0269] 鎖延長剤の使用量については特に限定されないが、プレポリマーに含まれるNCO基またはOH基の当量に対する当量比で、下限が通常0.8であることが好ましく、より好ましくは0.9であり、上限が通常2であることが好ましく、より好ましくは1.2である。この比を2以下とすることにより、過剰の鎖延長剤が副反応を起こしてポリウレタンの物性に好ましくない影響を与えるのを防ぐことができる。また、この比を0.8以上とすることにより、得られるポリウレタンの分子量が十分に上がり、強度や熱安定性に問題を生じるのを防ぐことができる。

[0270] また、反応時に一官能性の有機アミンやアルコールを共存させてもよい。

[0271] 反応温度は、好ましくは0~250℃とされるが、この温度は溶媒の量、使用原料の反応性、反応設備等により調整することが好ましい。反応温度が

低すぎると反応の進行が遅すぎたり、原料や重合物の溶解性が低いために生産性が悪く、また高すぎると副反応やポリウレタンの分解が起こるので好ましくない。反応は、減圧下にて脱泡しながら行ってもよい。

[0272] また、反応系には必要に応じて、触媒及び安定剤等を添加することもできる。

触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジネオデカネート、オクチル酸第一錫、酢酸、燐酸、硫酸、塩酸及びスルホン酸等が挙げられる。

ただし、鎖延長剤が短鎖脂肪族アミン等の反応性の高いものの場合は、触媒を添加せずに実施することが好ましい。

安定剤としては、例えば、2, 6-ジブチル-4-メチルフェノール、ジステアрилチオジプロピオネート、ジ- β -ナフチルフェニレンジアミン及びトリ（ジニルフェニル）フォスファイト等が挙げられる。

[0273] (6) ポリウレタンの物性等

本発明のポリウレタンの製造方法により製造されるポリウレタン（以下「本発明のポリウレタン」と称す場合がある。）は以下のような物性を示すことが好ましい。

本発明のポリウレタンの物性は、ポリブチレンサクシネート又はポリブチレンサクシネートアジペートのような脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸から得られるポリエステルポリオールを原料とするポリウレタンを例に説明すると、23℃における引張破断応力が5～150MPa、破断伸度が100～1500%、というような非常に幅広い物性特性を保有することが好ましい。

また、特定の用途を対象とした場合には、前記のような範囲の域を超えた、任意の広範囲の特性を保有するポリウレタンとすることができる。これらの特性は、使用目的に応じて、ポリウレタン原料や添加物の種類、重合条件或いは成形条件等を変えることにより任意に調整することができる。

[0274] 以下に本発明のポリウレタンが有する代表的な物性値の範囲を示す。

[0275] ポリウレタンの組成比は、ジオール単位（ジオール化合物に由来する構成単位）とジカルボン酸単位のモル比が、実質的に等しいことが好ましい。

[0276] 本発明のポリウレタン中の硫黄原子含有量は、該ポリウレタンの質量に対して原子換算として、上限が、50 ppmであることが好ましく、より好ましくは5 ppm、更に好ましくは3 ppm、最も好ましくは0.3 ppmである。一方、下限は、特に限定されないが、0.0001 ppmであることが好ましく、より好ましくは0.001 ppm、更に好ましくは0.01 ppmであり、特に好ましくは0.05 ppmであり、最も好ましくは0.1 ppmである。

前記硫黄含有量を50 ppm以下とすることにより、ポリウレタンの熱安定性又は耐加水分解性を向上させることができる。また、0.001 ppm以上とすることにより、精製コストが著しく高くなるのを防ぎ、ポリウレタンの製造においては経済的に有利である。

[0277] 本発明のポリウレタンは、通常、着色の少ないポリウレタンであることが好ましい。本発明のポリウレタンのYI値は、その上限が、通常20であることが好ましく、より好ましくは10、更に好ましくは5、特に好ましくは3であり、一方、その下限は、特に限定されないが、通常-20であることが好ましく、より好ましくは-5、更に好ましくは-1である。

YI値が20以下であるポリウレタンは、フィルム及びシート等の使用用途が制限されないという利点を有する。一方、YI値が-20以上であるポリウレタンは、ポリウレタンを製造するための製造プロセスが煩雑となることが無く、極めて高額の設定投資が不要であり、経済的に有利である。

[0278] 本発明のポリウレタンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による重量平均分子量は、用途により異なるが、ポリウレタンとして、通常1万～100万であることが好ましく、より好ましくは5万～50万、更に好ましくは10万～40万、特に好ましくは10万～30万である。分子量分布としては M_w/M_n が1.5～3.5であることが好ましく、

より好ましくは1.8～2.5、更に好ましくは1.9～2.3である。

前記分子量を100万以下とすることにより、溶液粘度が高くなり過ぎるのを防ぎ、取り扱い性が向上する。また、1万以上とすることにより、得られるポリウレタンの物性が低下し過ぎるのを防ぐことができる。分子量分布を1.5以上とすることにより、ポリウレタン製造の経済性が悪化し過ぎるのを防ぎ、得られるポリウレタンの弾性率が向上する。また、3.5以下とすることにより溶液粘度が高くなり過ぎるのを防ぎ、取り扱い性が向上し、また、得られるポリウレタンの弾性率が高くなり過ぎるのを防ぎ、弾性回復性が向上する。

[0279] 例えば合成皮革・人工皮革、靴底用ポリウレタン、フィルム、シート、チューブ、透湿性樹脂等の用途においては、ポリウレタンの重量平均分子量は、通常1万～100万であることが好ましく、より好ましくは5万～50万、更に好ましくは10万～40万、特に好ましくは15万～35万である。分子量分布としては M_w/M_n が1.5～3.5であることが好ましく、より好ましくは1.8～2.5、さらに好ましくは1.9～2.3である。

前記分子量を100万以下とすることにより、溶融粘度が高くなり過ぎるのを防ぎ、取り扱い性が良好となる。また、5万以上とすることにより、得られるポリウレタンの物性が低下し過ぎるのを防ぐことができる。分子量分布を1.5以上とすることにより、ポリウレタン製造の経済性が良好となり、得られるポリウレタンの弾性率を向上することができる。また、3.5以下とすることにより、溶融粘度が高くなり過ぎるのを防ぎ、取り扱い性が良好となり、また、得られるポリウレタンの弾性率が高くなり過ぎるのを防ぎ、弾性回復性を向上することができる。

[0280] 本発明のポリウレタンを非プロトン性溶媒に溶解させた溶液（以下、「ポリウレタン溶液」ともいう。）は、ゲル化が進行しにくく、粘度の経時変化が小さいなど保存安定性が良く、また、チクソトロピー性も小さいため、フィルム及び糸等に加工作るためにも都合がよい。

[0281] ポリウレタン溶液中のポリウレタンの含有量は、ポリウレタン溶液の全質

量に対して、通常1～99質量%であることが好ましく、より好ましくは5～90質量%、更に好ましくは10～70質量%、特に好ましくは15～50質量%である。ポリウレタン溶液中のポリウレタンの含有量を1質量%以上とすることにより、大量の溶媒を除去することが必要になることがなく、生産性を向上することができる。また、99質量%以下とすることにより、溶液の粘度を抑え、操作性又は加工性を向上することができる。

ポリウレタン溶液は、特に指定はされないが、長期にわたり保存する場合は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で保存することが好ましい。

[0282] (7) ポリウレタンの添加剤

本発明のポリウレタンには、必要に応じて各種の添加剤を加えてもよい。これらの添加剤としては、例えば、CYANOX 1790 [CYANAMID (株) 製]、IRGANOX 245、IRGANOX 1010 [以上、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製]、Sumilizer GA-80 (住友化学 (株) 製) 及び2, 6-ジブチル-4-メチルフェノール (BHT) 等の酸化防止剤、TINUVIN 622LD、TINUVIN 765 [以上、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製]、SANOL LS-2626、LS-765 [以上、三共 (株) 製] 等の光安定剤、TINUVIN 328 及び TINUVIN 234 (以上、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製) 等の紫外線吸収剤、ジメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体等のシリコン化合物、赤燐、有機リン化合物、リン及びハロゲン含有有機化合物、臭素又は塩素含有有機化合物、ポリリン酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、酸化アンチモン等の添加及び反応型難燃剤、二酸化チタン等の顔料、染料及びカーボンブラック等の着色剤、カルボジイミド化合物等の加水分解防止剤、ガラス短繊維、カーボンファイバー、アルミナ、タルク、グラファイト、メラミン及び白土等のフィラー、滑剤、油剤、界面活性剤、その他の無機増量剤並びに有機溶媒などが挙げられる。また、水並びに代替フロン等の発泡剤も加えてもよく、特に靴底用ポリウレタンフォームには有用である。

[0283] (8) ポリウレタン成形体・用途

本発明のポリウレタン及びそのポリウレタン溶液は、多様な特性を発現させることができ、フォーム、エラストマー、塗料、繊維、接着剤、床材、シーラント、医用材料、人工皮革等に広く用いることができる。以下、その用途〔１〕～〔１１〕を挙げるが、本発明のポリウレタン及びポリウレタン溶液の用途は何ら以下のものに限定されるものではない。

[0284] 〔１〕注型ポリウレタンエラストマーとしての用途。例えば、圧延ロール、製紙ロール、事務機器及びプレテンロールなどのロール類、フォークリフト、自動車車両ニュートラム、台車及び運搬車などのソリッドタイヤ、キャスター、並びにコンベアベルトアイドラ、ガイドロール、プーリー、鋼管ライニング、鉬石用ラバースクリーン、ギア類、コネクションリング、ライナー、ポンプのインペラー、サイクロンコーン及びサイクロンライナーなどの工業製品。ＯＡ機器のベルト、紙送りロール、スクジージー、複写用クリーニングブレード、スノープラウ、歯付ベルト、サーフローラーなど。

[0285] 〔２〕熱可塑性エラストマーとしての用途。例えば、食品、医療分野で用いる空圧機器、塗装装置、分析機器、理化学機器、定量ポンプ、水処理機器及び産業用ロボットなどにおけるチューブ又はホース類、スパイラルチューブ並びに消防ホース。丸ベルト、Ｖベルト及び平ベルトなどのベルトとして、各種伝動機構、紡績機械、荷造り機器及び印刷機械など。

[0286] 〔３〕履物のヒールトップや靴底、カップリング、パッキング、ポールジョイント、ブッシュ、歯車、ロールなどの機器部品、スポーツ用品、レジャー用品、時計のベルトなど。

[0287] 〔４〕自動車部品として、オイルストッパー、ギアボックス、スペーサー、シャーシー部品、内装品及びタイヤチェーン代替品、キーボードフィルム及び自動車用フィルムなどのフィルム、カールコード、ケーブルシース、ベロー、搬送ベルト、フレキシブルコンテナ、バインダー、合成皮革、ディピンング製品並びに接着剤など。

[0288] 〔５〕溶剤系二液型塗料としての用途。例えば、楽器、仏壇、家具、化粧

合板及びスポーツ用品などの木材製品。またタールエポキシウレタンとして自動車補修用。

[0289] [6] 湿気硬化型の一液型塗料、ブロックイソシアネート系溶媒塗料、アルキド樹脂塗料、ウレタン変性合成樹脂塗料、紫外線硬化方塗料などの成分。

例えば、プラスチックバンパー用塗料、ストリップابلペイント、磁気テープ用コーティング剤、床タイル、床材、紙、木目印刷フィルムなどのオーバープリントワニス、木材用ワニス、高加工用コイルコート、光ファイバー保護コーティング、ソルダーレジスト、金属印刷用トップコート、蒸着用ベースコート、食品缶用ホワイトコートなど。

[0290] [7] 接着剤として、靴、履物、磁気テープバインダー、化粧紙、木材及び構造部材など。低温用接着剤、ホットメルトの成分。

[0291] [8] バインダーとして、磁気記録媒体、インキ、鋳物、焼成煉瓦、グラフト材、マイクロカプセル、粒状肥料、粒状農薬、ポリマーセメントモルタル、レジンモルタル、ゴムチップバインダー、再生フォーム及びガラス繊維サイジングなど。

[0292] [9] 繊維加工剤の成分として、防縮加工、防皺加工、撥水加工など。

[0293] [10] シーラント・コーキングとして、コンクリート打ち壁、誘発目地、サッシ周り、壁式PC目地、ALC目地、ボード類目地、複合ガラス用シーラント、断熱サッシシーラント及び自動車用シーラントなど。

[0294] [11] 靴底用ポリウレタン、合成皮革、人工皮革用途。この場合、原料ポリエステルポリオール成分中にアジピン酸、セバシン酸などの骨格を有してもよい。また、ポリウレタンが植物由来で生分解性も有する場合、靴用樹脂の様に非耐久消費材に更に好適である。

[0295] (9) 人工皮革・合成皮革

以下、本発明のポリウレタンの代表的な用途の一例である人工皮革又は合成皮革について詳細に説明する。

[0296] 人工皮革又は合成皮革は、基布と接着剤層と表皮層とを主要構成要素とす

る。

[0297] 表皮層は本発明のポリウレタンにその他の樹脂、酸化防止剤及び紫外線吸収剤等を混合してポリウレタン溶液を調製し、これに着色剤及び有機溶剤等を混合して得られる表皮層配合液を用いて形成される。ポリウレタン溶液には、その他必要に応じて、加水分解防止剤、顔料、染料、難燃剤、充填材及び架橋剤などを添加することができる。

[0298] その他の樹脂としては、例えば、本発明のポリウレタン以外のポリウレタン、ポリ（メタ）アクリル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニルプロピオン酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラル系樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂、並びにポリアミド樹脂等などが挙げられる。

架橋剤としては、例えば、有機ポリイソシアネート、クルードMDI、トリメチロールプロパンのTDIアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

[0299] 基布としては、例えば、テترون／レーヨン、綿起毛布、メリヤス及びナイロントリコット等が挙げられる。また、接着剤としては、例えば、ポリウレタンとポリイソシアネート化合物及び触媒とからなる2液型ポリウレタンが挙げられる。

該ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンのTDIアダクト等が挙げられる。触媒としては、例えば、アミン系又は錫系等の触媒が挙げられる。

[0300] 本発明のポリウレタンを用いた人工皮革又は合成皮革を製造するには、まず、本発明のポリウレタンにその他の樹脂等を混合し、ポリウレタン溶液を調製し、これに着色剤等を混合して、表皮層配合液を調製する。次にこの配合液を離型紙の上に塗布し、乾燥させてから、更に接着剤を塗布して接着剤層を形成させ、その上に起毛布等の基布を張り合わせ乾燥させてから、室温で数日熟成後、離型紙を剥離することにより人口皮革又は合成皮革が得られる。

製造された人工皮革又は合成皮革は衣料用、靴用、鞆用などに使用できる

。

実施例

[0301] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により限定されるものではない。

[0302] [分析方法]

< 1, 4 B G の窒素原子含有化合物の窒素原子換算の含有量 (質量 ppm) >

1, 4 B G 15 mg を石英ボートに採取して、微量全窒素分析装置 ((株) ダイインスツルメンツ製 型式: 「TN-10 型」) を用いて試料を燃焼し、燃焼・化学発光法により定量した。また、その際に使用した標準試料には、トルエン中にアニリンを溶解し、窒素原子換算で 0, 0.5, 1.0, 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のものを作製して使用した。

[0303] < 1, 4 B G の炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物、その他の成分の含有量 (質量 ppm) >

島津製作所製ガスクロマト分析装置「島津 GC-2014 型」にて、GL サイエンス社製 PEG-20M カラム (極性) を用い、有効炭素係数より算出した修正面積百分率法により 1, 4 B G など各ピークの成分の含有量を求めた。

[0304] なお、炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の量は微量であるために、溶媒によるサンプルの希釈を行わずにガスクロマト分析装置に注入した。また、炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の量は有効炭素係数での補正は実施せず、1, 4 B G のエリア値と該カルボニル化合物のエリア値の比率から算出した。

炭素原子数 5 又は 6 のケトン及び／又はアルデヒドは、GC-MS 及び／又は GC-IR にて検出が可能であり、精製 1, 4 B G 中の他成分と区別することができる。これらは 2-アセチルテトラヒドロフラン、2-メチルジヒドロ-2H-ピラン-3 (4H)-オンと推定される。

・ 2-アセチルテトラヒドロフラン（以下「ATF」と記す。）

GC-MS (EI) : 86, 71, 43, 29

GC-IR : 2980, 2885, 1734, 1454, 1360, 1176, 1080, 925 cm^{-1}

・ 2-メチルジヒドロ-2H-ピラン-3 (4H) -オン（以下「MHPO」と記す。）

GC-MS (EI) : 114, 71, 42, 29

GC-IR : 2956, 2851, 1742, 1240, 1115 cm^{-1}

[0305] 以下、ATFとMHPOとの合計を炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の合計とし、「全C₅, C₆環状カルボニル」と記す。また、1, 4 BGよりも高沸点の成分を「高沸点成分」と記し、1, 4 BGよりも軽沸点の成分を「軽沸点成分」と記し、各成分は、以下の通り略称する。

GBL : ガンマブチロラクトン

1, 4 HAB : 1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタン

BGTF : 2-(4-ヒドロキシブチルオキシ)テトラヒドロフラン

また、以下において、成分組成を示す「ppm」、「%」はいずれも質量基準の値である。

[0306] <PBT製造時の水・THF生成量>

エステル化反応における留出液について、カールフィッシャー法（三菱化学（株）製「CA-03」で測定）にて水分量を求め、水分以外は有機成分とした。有機成分中のTHF量を上記ガスクロマトグラフ法により求め、THF生成量とした。THF生成量をテレフタル酸に対するモル%で表し、転化率とした。

[0307] <PBTの固有粘度 (IV)>

ウベローデ型粘度計を使用して以下の手順で求めた。即ち、フェノール／テトラクロロエタン（質量比1／1）の混合溶媒を使用し、30℃において、濃度1.0 g/dLのPBT溶液および溶媒のみの落下秒数をそれぞれ測

定し、下記式で算出した。

$$IV = ((1 + 4 K_H \eta_{sp})^{0.5} - 1) / (2 K_H C)$$

但し、 $\eta_{sp} = (\eta / \eta_0) - 1$ であり、 η はPBT溶液落下秒数、 η_0 は溶媒の落下秒数、 C はPBT溶液のPBT濃度（g/dL）、 K_H はハギンズの定数である。 K_H は0.33を採用した。

[0308] <PBTの末端カルボキシル基濃度（当量／トン）>

ベンジルアルコール25 mLにPBT 0.5 gを溶解し、水酸化ナトリウムの0.01モル／Lベンジルアルコール溶液を使用して滴定し、下記式で算出した。

$$\text{末端カルボキシル基濃度} = (A - B) \times 0.1 \times f / W \text{ (当量／トン)}$$

但し、 A は、滴定に要した0.01Nの水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の量（ μL ）、 B はブランクでの滴定に要した0.01モル／Lの水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の量（ μL ）、 W はPBT試料の量（g）、 f は、0.01モル／Lの水酸化ナトリウムの力価である。

[0309] <PBTの色調（b値）>

ペレット状のPBTを内径30 mm、深さ12 mmの円柱状の粉体測定用セルに充填し、測色色差計Color Meter ZE2000（日本電色工業（株））を使用して、反射法により測定セルを90度ずつ回転させて4箇所測定した値の単純平均値として求めた。色調は、 L 、 a 、 b 表色系における b 値で評価した。 b 値が低いほど黄ばみが少なく色調が良好であることを示す。

[0310] <PBSの還元粘度（dL／g）>

ペレット状のPBS 0.25 gを、フェノール／テトラクロロエタン（質量比1／1）の混合液を溶媒とし、濃度（ c ）を0.5 g／dL（デシリットル）として、110℃で30分間保持することにより溶解させた後、ウペローデ型毛細粘度管を用いて、30℃で、原液との相対粘度（ η_{rel} ）を測定し、この相対粘度（ η_{rel} ）－1から求めた比粘度（ η_{sp} ）と濃度（ c ）との比（ η_{sp} / c ）を求めた。

[0311] <PBSの色調 (Y I 値)>

ペレット状のPBSを内径30mm、深さ12mmの円柱状の粉体測定用セルに充填し、測色色差計Color Meter ZE2000（日本電色工業（株））を使用して、JIS K7105の方法に基づいて測定した。反射法により測定セルを90度ずつ回転させて4箇所測定した値の単純平均値として求めた。

[0312] <ポリエステルポリオールの色調 b 値>

プレート状のポリエステルポリオールを内径30mm、深さ12mmの円柱状の粉体測定用セルに充填し、測色色差計Color Meter ZE2000（日本電色工業（株））を使用して、反射法により測定セルを90度ずつ回転させて4箇所測定した値の単純平均値として求めた。色調は、L、a、b表色系におけるb値で評価した。b値が低いほど黄ばみが少なく色調が良好であることを示す。

[0313] <ポリエステルポリオールの数平均分子量>

ポリエステルポリオールの数平均分子量は水酸基価（OH価：mg KOH / g）より求めた。フタル化剤と共にポリエステルポリオールサンプルを熱処理してフタル化した後、自動滴定装置を用いて水酸基価を測定した。フタル化剤は無水フタル酸（関東化学（株））70gにピリジン（関東化学（株）特級試薬）500ml加えて溶解させ、一晩静置したものを用いた。ポリエステルポリオールサンプルにフタル化剤を添加する際、水酸基数に応じてサンプル量を調整する必要があるため、次式を目安にサンプル量を量り取った。

$$S = 561 / N$$

（S [g] : サンプル質量、N [mg KOH / g] : 予想される水酸基価）

200ml三角フラスコにポリエステルポリオールサンプルを量り取り、フタル化剤をホールピペットで正確に25ml注いだ。サンプルが溶解したことを確認後、空冷式冷却管（長さ約40cm）を取り付け、 $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に設定したオイルバスで、攪拌せずに1時間加熱した。自動滴定装置は三菱化学アナリティック（株）製自動滴定装置GT-100を、電極はGT-PC1

5 Bを用い、0.5 mol/L NaOH水溶液（関東化学（株））で滴定した。

[0314] <ポリウレタンの重量平均分子量>

東ソー社製GPC装置（製品名HLC-8220、カラムTSK gel GMH-XL・2本、溶媒は臭化リチウム添加N,N-ジメチルアセトアミド）を使用し、ポリウレタンの標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。

[0315] <ポリウレタン製造時の水分量>

ポリウレタン製造時の水分の分析はカールフィッシャー法を用いて行った。装置は三菱化学（株）製の水分分析計CA-21型を用い、陽極液としてアクアミクロンAKXを、陰極液としてアクアミクロンCXUをそれぞれ使用した。

[0316] <ポリウレタンの色調YI値>

日本電色工業（株）製測色色差計（製品名ZE-2000）を使用し、内幅1cmの液セルを使用して透過測定を行った。ポリウレタンサンプルはN,N-ジメチルアセトアミドを用いて2倍に希釈し、減圧下で気泡を取り除いた後に使用した。

[0317] [原料1, 4BG]

発酵法から直接製造された1, 4BGとして、日本国特表2010-521182号公報及び米国特許出願公開US2011/0003355号明細書に記載の方法で得、更に脱水した粗1, 4BGをGenomatica社より入手し、それを以下の参考例1に示す方法で精製してバイオ法1, 4BG（B）（以下、“バイオ法（B）”と略記することがある）を得た。

[0318] 石化法の1, 4BGは実際に工業的に入手可能な製品を使用した。

ブタジエン法によって得られる1, 4BG（以下、“ブタジエン法（C）”と略記することがある）は、ブタジエン、酢酸および酸素を用いてアセトキシ化反応を行って、中間体であるジアセトキシブテンを得、そのジアセトキシブテンを水添、加水分解することで得られる。

プロピレン法によって得られる 1, 4 B G (以下、“プロピレン法 (D)”と略記することがある) は、プロピレンの酸化により得られるアリルアルコールのオキシ反応により得られる。

[0319] [参考例 1 : バイオ法 (B) の精製]

バイオ法 (B) を得るための粗 1, 4 B G の精製を以下の方法で行った。なお、精製前のバイオ法 (B) の粗 1, 4 B G の組成を表 1 に示す。

ガラス製のロータリーエバポレーターを使用して、まず、粗 1, 4 B G の脱水濃縮を行った。圧力を 10.7 kPa とし、内温度は 175℃ で実施した。留出率は 10 質量% であり、フラスコ内に残った仕込み量に対して 90 質量% の 1, 4 B G 溶液を回収した。この脱水後の 1, 4 B G の組成を表 1 に示す。

次に、脱水後の 1, 4 B G 溶液を原料に用いてガラス製の器具を用いて回分蒸留を行い、複数のフラクションに分離して 1, 4 B G からの高沸分および軽沸分の分離を行った。この際、理論段として 3 段相当の多段蒸留塔を用いた。塔頂圧力を 13.3 kPa とし、塔底温度を 182℃ に制御した。留出温度は軽沸分を除去するとともに上昇し、その後 175℃ で安定した。この塔頂温度が安定した留分を 1, 4 B G として採取した。原料仕込み量に対して 1, 4 B G のフラクションを 90 質量% 回収した。この精製 1, 4 B G (バイオ法 (B)) のフラクションの組成も表 1 に示す。

[0320]

[表1]

成分	単位	精製前 (粗1, 4BG)	脱水後	精製後 (バイオ法(B))
軽沸点成分	ppm	158	469	118
ATF	ppm	102	254	6
MHPO	ppm	118	477	7
水	%	9.3	0.025	0.002
GBL	ppm	103	137	0
14HAB	ppm	184	191	2
1, 4BG	%	90.3	99.4	99.8
BGTF	ppm	636	792	1195
高沸点成分	ppm	2699	3430	242
窒素原子	ppm	42	48	4.7
全C ₅ , C ₆ 環状カルボニル	ppm	220	731	13

[0321] 次に、表1の精製後の組成を持つ1, 4BG（バイオ法（B））を更に同じ回分蒸留装置を使用して、複数のフラクションに分離し、全C₅, C₆環状カルボニル等の含有量の異なる精製バイオ法（B）を8ロット得た。このロットを初留から順にロット1、ロット2、ロット3、ロット4、ロット5、ロット6、ロット7、ロット8とする。各ロットの組成は後掲の表2に示す通りである。

[0322] [PBTの製造]

<実施例1>

攪拌装置、窒素導入口、加熱装置、温度計、留出管、および減圧用排気口を備えた反応容器に、テレフタル酸113g、バイオ法（B）のロット1の原料1, 4BGを183gおよび触媒としてテトラブチルチタネートを予め6質量%溶解させたバイオ法（B）の1, 4BG溶液0.7質量部を仕込み、窒素-減圧置換によって系内を窒素雰囲気下にした。次に、系内を攪拌しながら150℃まで加温後、大気圧下、220℃に1時間で昇温させて、さ

らに2時間生成する水を留出させつつエステル化反応を行った。

次に、酢酸マグネシウム4水塩を水に溶解し、さらに1, 4 BGに溶解させた酢酸マグネシウム4水塩1質量%のバイオ法(B)のロット1の1, 4 BG溶液(酢酸マグネシウム4水塩、水、1, 4 BGの質量比1 : 2 : 97) 1.3 gを添加した。

[0323] 次に、220℃で0.25時間保持後、0.75時間かけて245℃まで昇温し、保持した。一方、圧力は重合開始から、1.5時間かけて0.07 kPaになるように減圧し、同減圧度で0.8時間重縮合反応を行い、反応系を常圧に戻し重縮合を終了した。得られたPBTを反応槽の底部からストランドとして抜き出し、10℃の水中を潜らせた後、カッターでストランドをカットすることによりペレット状のPBTを得た。

[0324] 酢酸マグネシウム添加後の減圧開始から重縮合終了までを重縮合時間として、固有粘度/重縮合時間を重縮合速度とした。重縮合速度は0.35 dL/g/hrであった。THF転化率は、エステル化反応中の留出液をドライアイストラップで冷却採取したものについてTHF量を分析し、仕込みテレフタル酸あたりのモル%で表した。このTHF転化率は54モル%であった。

[0325] 得られたPBTの上記測定法による分析結果と原料1, 4 BGとして用いたバイオ法(B)のロット1の組成を表2に示す。

[0326] <実施例2>

実施例1において、原料1, 4 BGをバイオ法(B)の精製で得られたロット2に変更したこと以外は全て同様にPBTを製造した。PBT製造時のTHFへの転化率[%]、重縮合時間[h r]、重縮合速度[dL/g/hr]、PBTの上記測定法による分析結果を併せて表2に示す。

[0327] <実施例3>

実施例1において、原料1, 4 BGをバイオ法(B)の精製で得られたロット3に変更した以外は全て同様にPBTを製造した。PBT製造時のTHFへの転化率[%]、重縮合時間[h r]、重縮合速度[dL/g/hr]

、PBTの上記測定法による分析結果を併せて表2に示す。

[0328] <実施例4>

実施例1において、原料1, 4BGをバイオ法(B)の精製で得られたロット4に変更したこと以外は全て同様にPBTを製造した。PBT製造時のTHFへの転化率[%]、重縮合時間[h r]、重縮合速度[d L/g/h r]、PBTの上記測定法による分析結果を併せて表2に示す。

[0329] <実施例5>

実施例1において、原料1, 4BGをバイオ法(B)の精製で得られたロット5に変更したこと以外は全て同様にPBTを製造した。PBT製造時のTHFへの転化率[%]、重縮合時間[h r]、重縮合速度[d L/g/h r]、PBTの上記測定法による分析結果を併せて表2に示す。

[0330] <実施例6>

実施例1において、原料1, 4BGをバイオ法(B)の精製で得られたロット6に変更したこと以外は全て同様にPBTを製造した。PBT製造時のTHFへの転化率[%]、重縮合時間[h r]、重縮合速度[d L/g/h r]、PBTの上記測定法による分析結果を併せて表2に示す。

[0331] <実施例7>

実施例1において、原料1, 4BGをバイオ法(B)の精製で得られたロット7に変更したこと以外は全て同様にPBTを製造した。PBT製造時のTHFへの転化率[%]、重縮合時間[h r]、重縮合速度[d L/g/h r]、PBTの上記測定法による分析結果を併せて表2に示す。

[0332] <実施例8>

実施例1において、原料1, 4BGをバイオ法(B)の精製で得られたロット8に変更し、また、重縮合時間を表2に示す時間に変更したこと以外は全て同様にPBTを製造した。PBT製造時のTHFへの転化率[%]、重縮合時間[h r]、重縮合速度[d L/g/h r]、PBTの上記測定法による分析結果を併せて表2に示す。

[0333] <比較例1>

実施例 1 において、原料 1, 4 B G をバイオ法 (B) に変更し、また、重縮合時間を表 2 に示す時間に変更したこと以外は全て同様に P B T を製造した。P B T 製造時の T H F への転化率 [%]、重縮合時間 [h r]、重縮合速度 [d L / g / h r]、P B T の上記測定法による分析結果を併せて表 2 に示す。

[0334] <比較例 2>

実施例 1 において、原料 1, 4 B G、表 2 に示す組成のプロピレン法 (D) に変更し、また、重縮合時間を表 2 に示す時間に変更したこと以外は全て同様に P B T を製造した。P B T 製造時の T H F への転化率 [%]、重縮合時間 [h r]、重縮合速度 [d L / g / h r]、P B T の上記測定法による分析結果を併せて表 2 に示す。

[0335]

[表2]

実施例/比較例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
原料 1,4BGの 種類	名称	バイオ法(B)								バイオ法(B)	フビン法(D)
	製法	ロット1 直接発酵	ロット2 直接発酵	ロット3 直接発酵	ロット4 直接発酵	ロット5 直接発酵	ロット6 直接発酵	ロット7 直接発酵	ロット8 直接発酵	直接発酵	石油由来
原料 1,4BG 組成 ※	窒素含有量 (ppm)	14	10	10	0.6	1.9	0.6	0.7	3.2	3.5	ND
	全C ₆ カルボニル (ppm)	ND	2	7	5	4	6	7	10	13	ND
	ATF (ppm)	ND	1	5	3	1	4	4	4	6	ND
	MHP O (ppm)	ND	1	2	2	3	2	3	6	7	ND
	1,4BG (%)	99.9	99.9	99.8	99.8	99.9	99.8	99.8	99.9	99.8	99.7
	BGTF (ppm)	1100	1100	1110	1545	1123	1461	1332	1212	2000	1210
	14HAB (ppm)	10	28	22	13	25	16	14	13	100	ND
	THFへの転化率 (%)	64.2	70.6	67.4	63.3	61.1	63.3	65.6	57	59.1	75.1
PBT 製造	重縮合時間 (hr)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.3	2.4	2.4
	重縮合速度 (dL/g/h)	0.37	0.37	0.38	0.37	0.38	0.37	0.38	0.37	0.35	0.35
	色調b値	1.1	1.8	1.7	1.9	2.2	2.5	2.5	2.7	4.9	1.9
PBT 物性	固有粘度 (dL/g)	0.85	0.85	0.87	0.84	0.87	0.84	0.86	0.84	0.83	0.84
	末端カルボキシル基濃度 (当量/g)	4	7	8	5	7	5	7	5	4	11

※ND:検出下限以下。
窒素原子の量は10、1ppm未満。
ATF、MHP O、全C₆カルボニル及び14HABの場合は1ppm未満。

[0336] 上記の実施例1～8及び比較例1で使用したバイオ法1，4BG中の全C₆，C₆環状カルボニル含有量と得られたPBTの色調b値との相関を図1に、1，4BG中のMHP O含有量と得られたPBTの色調b値との相関を図2に示す。

なお、図1，2において、「ND＝0質量ppm」として示した。後掲の図3，4においても同様である。

これらの結果より、原料 1, 4 BG 中の全 C₅, C₆ 環状カルボニル含有量、特に MHP O 含有量に PBT 色調 b 値が大きく影響を受け、非常に相関の高い近似曲線が引けることが理解できる。

従って、バイオマス資源由来の 1, 4 BG を PBT 原料として用いる場合には、原料 1, 4 BG 中の MHP O 等の炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の含有量を調節することが、色調が良好な PBT の製造に有効であることが分かる。

[0337] <比較例 3>

実施例 1 において原料 1, 4 BG を、炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物を含まないブタジエン法 (C) に変えたこと以外は実施例 1 と同様にして PBT を製造した。得られた PBT の色調 b 値は 1. 3 であった。

[0338] <比較例 4>

比較例 3 で使用したブタジエン法 (C) に試薬 4-ヒドロキシ-2-ブタノン (TCI 製) (炭素原子数 4) を 40 質量 ppm 添加して用いたこと以外は全て比較例 3 と同様にして PBT を製造した。得られた PBT の色調 b 値は 2. 0 であった。

[0339] <比較例 5>

比較例 3 で使用したブタジエン法 (C) に試薬 4-ヒドロキシ-2-ブタノン (TCI 製) (炭素原子数 4) を 80 質量 ppm 添加して用いたこと以外は全て比較例 3 と同様にして PBT を製造した。得られた PBT の色調 b 値は 2. 4 であった。

[0340] <比較例 6>

比較例 3 で使用したブタジエン法 (C) に試薬メチルビニルケトン (TCI 製) (炭素原子数 4) を 32 質量 ppm 添加して用いたこと以外は全て比較例 3 と同様にして PBT を製造した。得られた PBT の色調 b 値は 3. 3 であった。

[0341] <比較例 7>

比較例 3 で使用したブタジエン法 (C) に試薬ノルマルブチルアルデヒド

(Wako製) (炭素原子数4) を600質量ppm添加して用いたこと以外は全て比較例3と同様にしてPBTを製造した。得られたPBTの色調b値は3.3であった。

[0342] 上記の比較例3～7の結果を、実施例1及び比較例1の結果と共に表3にまとめて示す。

また、1, 4BG中のカルボニル化合物の含有量と得られたPBTの色調b値との相関を図3, 4 (図4は図3の拡大図) に示す。

[0343] なお、表3中、「色調b値の増加度」とは、比較例1の場合、実施例1の、カルボニル化合物及び全C₅, C₆環状カルボニル含有量NDのバイオ法(B)のロット1を用いた場合のPBTの色調b値に対する色調b値の増加量(Δb値)を、カルボニル化合物含有量(ppm)で除した値であり、下記の通り算出される。

$$\text{色調b値の増加度} = (4.9 - 1.1) / 13 = 0.29$$

また、比較例4～7の場合は、比較例3の、カルボニル化合物及び全C₅, C₆環状カルボニル含有量NDのブタジエン法(C)を用いた場合のPBTの色調b値に対する色調b値の増加量(Δb値)を、カルボニル化合物含有量(ppm)で除した値であり、例えば比較例4では下記の通り算出される。

$$\text{色調b値の増加度} = (2.0 - 1.3) / 40 = 0.018$$

[0344]

[表3]

実施例/比較例		実施例1	比較例1	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
原料 1, 4BG	名称	バイオ法(B) (ロット)	バイオ法(B)	ブタジエン法(C)				
	製法	直接発酵			石油由来			
	1, 4BGに添加した カルボニル化合物(試薬)	—	—	—	4-ヒドロキシ -2-ブタノン	4-ヒドロキシ -2-ブタノン	メチルビニル ケトン	ノルマルブチル アルデヒド
	カルボニル化合物 含有量(ppm)※	ND	13	ND	40	80	32	600
	全Os、Oeカルボニル 含有量(ppm)※	ND	13	ND	ND	ND	ND	ND
PBTの色調b値		1.1	4.9	1.3	2.0	2.4	3.3	3.3
色調b値の増加度		—	0.29	—	0.018	0.014	0.063	0.0033

※ND:検出下限以下、1ppm未満。

[0345] 比較例 1， 4 ～ 7 の結果から、 1， 4 B G中の炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物含有量の増加による P B Tの色調 b 値の増加度（Δ b 値／カルボニル化合物含有量（p p m））は、ノルマルブチルアルデヒドの 8 8 倍、 4－ヒドロキシ－2－ブタノンの 2 1 倍であり、更に非常に反応性が高く、重合活性の高いメチルビニルケトンに比較しても 5 倍にもなることが分かる。

上記の結果より、原料 1, 4 BG 中の炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の含有量の PBT の色調 b 値への影響が、他の一般的なカルボニル化合物（ケトン、アルデヒド、不飽和カルボニル）の色調 b 値への影響に比較して、非常に大きいことが理解できる。

[0346] [PBS の製造]

<実施例 9>

（重縮合用触媒の調製）

攪拌装置付きのガラス製ナス型フラスコに酢酸マグネシウム・4水和物を 100 g 入れ、更に 1500 g の無水エタノール（純度 99 質量%以上）を加えた。更にエチルアシッドホスフェート（モノエステル体とジエステル体の混合質量比は 45 : 55）を 130.8 g 加え、23℃で攪拌を行った。15分後に酢酸マグネシウムが完全に溶解したことを確認後、テトラ n-ブチルチタネートを 529.5 g 添加した。更に 10 分間攪拌を継続し、均一混合溶液を得た。この混合溶液を、ナス型フラスコに移し、60℃のオイルバス中でエバポレーターによって減圧下で濃縮を行った。1 時間後に殆どのエタノールが留去され、半透明の粘稠な液体を得た。オイルバスの温度を更に 80℃まで上昇させ、5 Torr の減圧下で更に濃縮を行い粘稠な液体を得た。この液体状の触媒を、1, 4-ブタンジオールに溶解させ、チタン原子含有量が 3.5 質量%となるよう調製した。1, 4-ブタンジオール中における保存安定性は良好であり、窒素雰囲気下 40℃で保存した触媒溶液は少なくとも 40 日間析出物の生成は認められなかった。

[0347] (PBS の製造)

攪拌装置、窒素導入口、加熱装置、温度計及び減圧用排気口を備えた反応容器に、原料としてコハク酸 68.4 質量部、実施例 5 で使用したバイオ法 (B) のロット 4 の 1, 4 BG 67.8 質量部および、リンゴ酸 0.25 質量部を仕込み、窒素-減圧置換によって系内を窒素雰囲気下にした。次に、系内を攪拌しながら 60 分かけて 230℃まで昇温し、窒素大気圧下で、生成する水やテトラヒドロフランを留去させながら 230℃で 60 分間エステ

ル化反応させた。エステル化反応終了後、上記の触媒溶液を添加し、重縮合反応を開始した。触媒液の添加量は、得られるポリエステルあたりチタン原子換算量として50質量ppmとなる量とした。重縮合反応は、系内を攪拌しながら30分間、230℃に保持した後、30分かけて250℃まで昇温して保持する温度条件で行った。一方、圧力は重縮合開始から90分で0.13kPaまで減圧し、更に0.13kPaの減圧下で153分反応させてPBSを得た。

得られたPBSの還元粘度は2.0dl/gで、YI値は19であった。

[0348] [ポリエステルポリオール製造]

<実施例10>

1,4BGとして、参考例1で得られた精製1,4BGのロット8を用い、以下の方法でポリエステルポリオールを製造した。

100mlの目盛り付きエステル管、100mlの滴下漏斗、温度計と攪拌棒とを備えた1L四ツ口フラスコを用いて、オイルバス中で加熱して以下の条件で脱水縮合を行った。

アジピン酸（和光純薬（株））321.2gに1,4BG241.5gを加えて内温150℃で30分加熱した後、約1時間掛けて内温220℃まで昇温した。内温220℃到達後、600torrまで減圧して、エステル管内からフラスコへ適切な還流量になるようにトルエン（和光純薬（株））を添加した。減圧開始後10分後にチタンテトライソプロポキシド（和光純薬（株））を0.0264ml添加した。反応生成水の酸価を随時測定し、酸価が0.5KOHmg/gになるまで加熱を行った。反応生成水は79.3gであった。反応終了後、30torr、内温140℃でトルエンを留去して、484gのポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールの数平均分子量（Mn）は1400であり、色調b値は-0.5であった。

[0349] <比較例8>

1,4BGとして、参考例1と同様の方法で得られた脱水蒸留後の1,4

B G（参考例 1 とは粗 1， 4 B G のロットが異なる）を用いた以外は実施例 1 0 と同様の方法でポリエステルポリオールを製造した。得られたポリエステルポリオールの数平均分子量（M n）は 1 4 0 0 であり、色調 b 値は 9. 8 であった。

[0350] <参考例 2>

1， 4 B G として、炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物を含まないブタジエン法（C）を用いた以外は実施例 1 0 と同様にしてポリエステルポリオールを製造した。得られたポリエステルポリオールの数平均分子量（M n）は 1 4 0 0 であり、色調 b 値は 0. 6 であった。

[0351] 以上の結果を表 4 にまとめて示す。

[0352] [表4]

実施例/比較例		実施例10	比較例8	参考例2
原料 1, 4BG	名称	バイオ法(B) (ロット8)	バイオ法(B) (軽沸除去 無し)	ブタジエン 法(C)
	製法	直接発酵		石油由来
	全C ₅ 、C ₆ カルボニル 含有量 (ppm)※	10	1005	ND
ポリエステルポリオールの色調b値		-0.5	9.8	0.6

※ND: 検出下限以下。1ppm未満。

[0353] 表 4 より、バイオマス資源由来の 1， 4 B G をポリエステルポリオール原料として用いる場合において、全 C₅， C₆ 環状カルボニル含有量を低減した原料 1， 4 B G を用いることにより、色調の良好なポリエステルポリオールを製造することができることが分かる。

[0354] [ポリウレタンの製造]

<実施例 1 1>

1， 4 B G として、参考例 1 で得られた精製 1， 4 B G のロット 5 を用いたこと以外は実施例 1 0 と同様にしてポリエステルポリオールを製造した。

このときの反応生成水は79.2gで、482gのポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールの数平均分子量 (M_n) は2000であった。

[0355] 乾燥空気を流通しているドライボックス（水分10%以下）中で、温度計、攪拌機及び窒素吹き込み管を備えた反応容器（1Lセパラブルフラスコ）に、上記で得たポリブチレンアジペート（水酸基価56KOHmg/g、数平均分子量2000）70.0gと鎖延長剤として参考例1で得られた精製1,4BGのロット5を6.3g加え、N,N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAcと記載）（和光純薬工業（株）特級試薬）240.0gで希釈し、更にジオクチルスズ触媒（日東化成（株）：ネオスタンU-830）0.017g（スズとして50モルppm）を添加した。このDMAc溶液が均一になるよう、反応容器をオイルバス（50℃）で1時間程度加熱攪拌した。このDMAc溶液の水分量を測定し、ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIと記載）（日本ポリウレタン工業（株）：ミリオネートMT）の必要量を算出した。具体的には、水1molがMDI1molを失活させるものとして、必要となるNCO基数を計算した。その結果、MDI32.84gで当量となった。反応容器を70℃に加熱、攪拌しながら徐々にMDIを添加し、都度サンプリングして、GPCを用いて質量平均分子量 (M_w) を測定した。その結果、MDI添加量が当量に対して0.95倍の時点でポリウレタンの M_w は5.1万であり、ポリウレタンの色調YIは0.68であった。このポリウレタンを密閉容器内で冷暗所に保存した。1週間経過後に再度ポリウレタンの色調YIを測定した結果、0.73であった。

[0356] <比較例9>

1,4BGとして、参考例1におけるバイオ法（B）を用いて、実施例10と同様にポリエステルポリオールを製造し、このポリエステルポリオールと、鎖延長剤として、バイオ法（B）の1,4BGを用いた以外は、実施例11と同様にしてポリウレタンを製造した。MDI添加量が当量に対して0.95倍の時点でポリウレタンの M_w は8.4万であり、ポリウレタンの色

調Y I は 1. 1 2 であった。このポリウレタンを密閉容器内で冷暗所に保存した。1 週間経過後に再度ポリウレタンの色調Y I を測定した結果、4 4. 3 5 であった。

[0357] <参考例 3>

参考例 2 で得たポリエステルポリオールを用い、鎖延長剤として炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物を含まないブタジエン法 (C) を用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様にしてポリウレタンを製造した。MD I 添加量が当量に対して 0. 9 5 倍の時点でポリウレタンの Mw は 4. 9 万であり、ポリウレタンの色調Y I は 0. 7 5 であった。このポリウレタンを密閉容器内で冷暗所に保存した。1 週間経過後に再度ポリウレタンの色調Y I を測定した結果、0. 9 3 であった。

[0358] [表5]

実施例/比較例			実施例 11	比較例 9	参考例 3
ポリエステル ポリオール 製造原料 ジオール	原料 1. 4BG	名称	バイオ法(B) (ロット5)	バイオ法(B)	ブタジエン 法(C)
		製法	直接発酵		石油由来
		全C ₅ 、C ₆ カルボニル 含有量 (ppm)※	4	13	ND
ポリウレタン 製造原料 ジオール	鎖延長剤 1. 4BG	名称	バイオ法(B) (ロット5)	バイオ法(B)	ブタジエン 法(C)
		製法	直接発酵		石油由来
		全C ₅ 、C ₆ カルボニル 含有量 (ppm)※	4	13	ND
ポリウレタン の色調YI値	製造直後のポリウレタンの色調YI		0.68	1.12	0.75
	1週間経過後のポリウレタンの色調YI		0.73	44.35	0.93

※ND: 検出下限以下。1 ppm未満。

[0359] 表 5 より、バイオマス資源由来の 1, 4 BG を原料として用いた場合において、全 C₅, C₆ 環状カルボニル含有量を低減した原料 1, 4 BG を用いて製造したポリエステルポリオールと、全 C₅, C₆ 環状カルボニル含有量を低減した原料 1, 4 BG を用いて、製造直後の色調が良好で、しかも経時による色調の低下の問題もないポリウレタンを製造することができることが分かる。

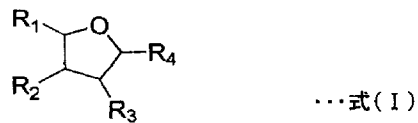
[0360] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2012年6月5日出願の日本特許出願（特願2012-128066）および2013年2月28日出願の日本特許出願（特願2013-39247）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] ジカルボン酸成分とバイオマス資源由来物質から発酵法により直接製造されたジオールとを原料とするポリエステルの製造方法であって、該ジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量が12質量ppm以下であるポリエステルの製造方法。

[請求項2] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(Ⅰ)で表される構造を有する化合物を含む請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

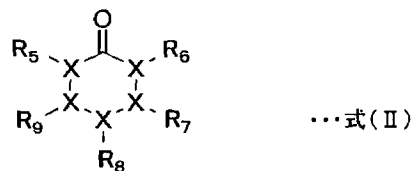
[化1]



(上記式(Ⅰ)において、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、メチル基、ホルミル基又はアセチル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか一つがホルミル基又はアセチル基であり、且つ $R_1 \sim R_4$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が2以下である。)

[請求項3] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(Ⅱ)で表される構造を有する化合物を含む請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

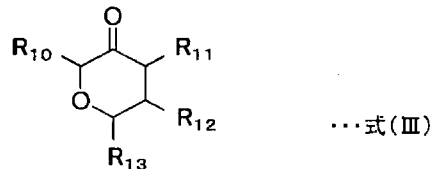
[化2]



(上記式(Ⅱ)において、Xは炭素原子又は酸素原子を表し、この内、酸素原子数は1であり、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ $R_5 \sim R_9$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[請求項4] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物を含み、前記ジオール中の該式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物の含有量が6質量ppm以下である請求項1に記載のポリエステル製造方法。

[化3]



(上記式(ⅠⅠⅠ)において、 $R_{10} \sim R_{13}$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ、 $R_{10} \sim R_{13}$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[請求項5] 前記ジオールが1,4-ブタンジオールであり、前記ジカルボン酸成分がテレフタル酸及びテレフタル酸アルキレートの中の少なくとも1つであって、前記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～請求項4のいずれか1項に記載のポリエステルの製造方法。

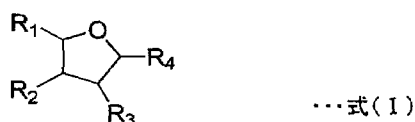
[請求項6] 前記1,4-ブタンジオールが1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタンを1～99質量ppm含む請求項5に記載のポリエステルの製造方法。

[請求項7] 前記ジオール中の窒素原子化合物の含有量が窒素原子換算で0.1～50質量ppmである請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のポリエステルの製造方法。

[請求項8] ジカルボン酸成分とバイオマス資源由来物質から発酵法により直接製造されたジオールとを原料とするポリエステルポリオールの製造方法であって、該ジオール中の炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物の含有量が100質量ppm以下であるポリエステルポリオールの製造方法。

[請求項9] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(Ⅰ)で表される構造を有する化合物を含む請求項8に記載のポリエステルポリオール製造方法。

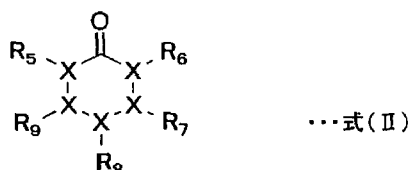
[化4]



(上記式(Ⅰ)において、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、メチル基、ホルミル基又はアセチル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか一つがホルミル基又はアセチル基であり、且つ $R_1 \sim R_4$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が2以下である。)

[請求項10] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(Ⅱ)で表される構造を有する化合物を含む請求項8に記載のポリエステルポリオール製造方法。

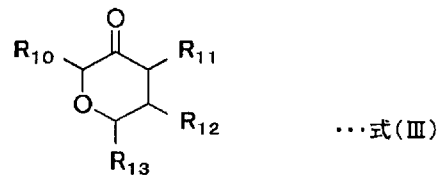
[化5]



(上記式(Ⅱ)において、Xは炭素原子又は酸素原子を表し、この内、酸素原子数は1であり、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ $R_5 \sim R_9$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[請求項11] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(Ⅲ)で表される構造を有する化合物を含み、前記ジオール中の該式(Ⅲ)で表される構造を有する化合物の含有量が50質量ppm以下である請求項8に記載のポリエステルポリオール製造方法。

[化6]



(上記式 (I I I) において、 $R_{10} \sim R_{13}$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ、 $R_{10} \sim R_{13}$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が 1 以下である。)

[請求項12] 前記ジオールが 1, 4-ブタンジオールであり、前記ジカルボン酸成分がテレフタル酸及びテレフタル酸アルキレートの中の少なくとも 1 つであって、前記ポリエステルポリオールがポリブチレンアジペートである請求項 9～請求項 11 のいずれか 1 項に記載のポリエステルポリオールの製造方法。

[請求項13] 前記 1, 4-ブタンジオールが 1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタンを 1～99 質量 ppm 含む請求項 12 に記載のポリエステルポリオールの製造方法。

[請求項14] 前記ジオール中の窒素原子化合物の含有量が窒素原子換算で 0.1～50 質量 ppm である請求項 8～請求項 13 のいずれか 1 項に記載のポリエステルポリオールの製造方法。

[請求項15] 請求項 8～請求項 14 のいずれか 1 項に記載のポリエステルポリオールの製造方法で製造されたポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させるポリウレタンの製造方法。

[請求項16] ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させる工程を有するポリウレタンの製造方法であって、該ポリエステルポリオール及び該ポリエステルポリオールの製造原料に用いるジオールが、バイオマス資源由来物質から発酵法により直接製造されたジオールであって、該ジオール中の炭素原子数 5 又は 6 の環状カルボニル化合物の含有量が 12 質量 ppm 以下であるポリウレタンの製造方法。

[請求項17] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(Ⅰ)で表される構造を有する化合物を含む請求項16に記載のポリウレタンの製造方法。

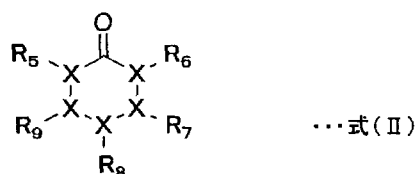
[化7]



(上記式(Ⅰ)において、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、メチル基、ホルミル基又はアセチル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか一つがホルミル基又はアセチル基であり、且つ $R_1 \sim R_4$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が2以下である。)

[請求項18] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(ⅠⅠ)で表される構造を有する化合物を含む請求項16に記載のポリウレタンの製造方法。

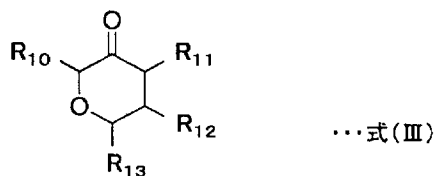
[化8]



(上記式(ⅠⅠ)において、Xは炭素原子又は酸素原子を表し、この内、酸素原子数は1であり、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ $R_5 \sim R_9$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が1以下である。)

[請求項19] 前記炭素原子数5又は6の環状カルボニル化合物が、下記式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物を含み、前記ジオール中の該式(ⅠⅠⅠ)で表される構造を有する化合物の含有量が6質量ppm以下である請求項16に記載のポリウレタンの製造方法。

[化9]



(上記式 (I I I) において、 $R_{10} \sim R_{13}$ は各々独立に、メチル基又は水素原子を表し、且つ、 $R_{10} \sim R_{13}$ のそれぞれの基に含まれる炭素原子数を合計した数が 1 以下である。)

- [請求項20] 前記ジオールが 1, 4-ブタンジオールであり、前記ポリエステルポリオールがポリブチレンアジペートである請求項 16～請求項 19 のいずれか 1 項に記載のポリウレタンの製造方法。
- [請求項21] 前記 1, 4-ブタンジオールが 1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタンを 1～99 質量 ppm 含む請求項 20 に記載のポリウレタンの製造方法。
- [請求項22] 前記ジオール中の窒素原子化合物の含有量が窒素原子換算で 0.1～50 質量 ppm である請求項 16～請求項 21 のいずれか 1 項に記載のポリウレタンの製造方法。