(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 1 月 8 日(08.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/002157 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 31/20 (2006.01) *C08G 63/83* (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067467

(22) 国際出願日: 2014 年 6 月 30 日(30.06.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-139140 2013 年 7 月 2 日(02.07.2013) JP
特願 2013-194195 2013 年 9 月 19 日(19.09.2013) JP

(71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岸下　稔(KISHISHITA Minoru); 〒5108530 三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内 Mie (JP). 鈴木　隆行(SUZUKI Takayuki); 〒5108530 三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内 Mie (JP). 松園　真一郎(MATSUZONO Shinichiro); 〒5108530 三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 濱田　百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階　栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/002157 A1

(54) **Title**: 1,4-BUTANEDIOL, METHOD FOR PRODUCING POLYESTER USING SAID 1,4-BUTANEDIOL, AND STORAGE METHOD FOR SAID 1,4-BUTANEDIOL

(54) 発明の名称 : １，４－ブタンジオール、該１，４－ブタンジオールを用いたポリエステルの製造方法及び該１，４－ブタンジオールの貯蔵方法

(57) **Abstract**: The present invention provides 1,4-butanediol (abbreviated hereinafter as BG) having little deterioration of quality even when stored in an oxygen-containing atmosphere, the BG making it possible to obtain polyester having excellent color tone. This BG contains 1 wt ppm or more of 2-methyl-1,3-propanediol and includes a cyclic acetal compound of 1 to 50 wt ppm.

(57) 要約: 本発明は、色調の優れたポリエステルを得ることができ、酸素含有雰囲気下に貯蔵保管しても、品質劣化が少ない１，４－ブタンジオール（以下、ＢＧと略記する）を提供する。本発明のＢＧは、２－メチル－１，３－プロパンジオールを１重量ｐｐｍ以上含有し、１重量ｐｐｍ以上５０重量ｐｐｍ以下の環状アセタール化合物を含む。

明　細　書

発明の名称 ：

１，４－ブタンジオール、該１，４－ブタンジオールを用いたポリエステルの製造方法及び該１，４－ブタンジオールの貯蔵方法

技術分野

[0001] 本発明は、色調の優れたポリエステルを得ることができ、酸素含有雰囲気下に貯蔵しても、品質劣化が少ない１，４－ブタンジオール、該１，４－ブタンジオールを用いたポリエステルの製造方法及び該１，４－ブタンジオールの貯蔵方法に関する。

背景技術

[0002] １，４－ブタンジオール（以下、「ＢＧ」と略記することがある）は様々な溶剤や誘導体の原料として使用される極めて有用な物質であることが知られている。その一例として、ＢＧをジオール成分原料とし、ジカルボン酸と、エステル化反応及び／又はエステル交換反応、並びに、重縮合反応して得られるポリエステルは種々の用途に利用されている。

特にポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンサクシネートは近年広く利用されている。

[0003] 中でも、ジカルボン酸成分の主成分としてテレフタル酸を用いた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、優れた機械特性、耐熱性、成形性及びリサイクル性を有し、機械強度も高く耐薬品性にも優れていることから、自動車や電気・電子機器のコネクター、リレー及びスイッチなどの工業用成形品の材料として広く使用されている。さらには、フィルム、シート、繊維などにも広く利用されており、これに伴い、色調良好なＰＢＴが求められるようになってきている。

[0004] ＢＧを工業的に製造する方法は種々開発されている。その中で、プロピレンの酸化又はアセトキシ化を経由してアリルアルコールを得、これをオキソ反応、水添してＢＧを得る方法が知られている（例えば、特許文献１参照）

。

[0005] また、特許文献２及び３には、環状アセタールが定量分析出来ない痕跡程度含まれるＢＧの記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平６－２３４６７９号公報

特許文献2：日本国特開平６－３０５９９７号公報

特許文献3：日本国特開平６－３０５９９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１の方法で得られたＢＧを用いて得られたポリエステルは色調が悪い場合があった。また、このＢＧを長期貯蔵した後に、このＢＧを用いて得られたポリエステルの色調はさらに悪くなる場合があった。

そして、特許文献２又は３に記載のＢＧを用いて得られたポリエステルの色調はさらに悪くなる事があった。

[0008] そこで、本発明の目的は、色調の優れたポリエステルを得ることができ、酸素含有雰囲気下に貯蔵保管しても、品質劣化が少ないＢＧを提供することである。

さらに、本発明の目的は、色調良好なＰＢＴを効率的に製造できる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の要旨は、２－メチル－１，３－プロパンジオールを含有する１，４－ブタンジオール（ＢＧ）であって、１重量ｐｐｍ以上５０重量ｐｐｍ以下の環状アセタール化合物を含む１，４－ブタンジオールである。前記ＢＧは、電位差滴定法で測定したΣカルボニル価が０．５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましい。

また、本発明の要旨は、ＢＧをジオール成分の主成分として使用するポリエステルの製造方法である。前記ポリエステルはポリブチレンテレフタレートであることが好ましい。

さらに、本発明の要旨は、前記ＢＧを酸素含有雰囲気下に貯蔵する方法であって、該雰囲気の酸素濃度が０．１体積％から１０体積％であるＢＧの貯蔵方法である。

さらにまた、本発明の要旨は、テレフタル酸及び／又はテレフタル酸アルキルエステルを主成分として含むジカルボン酸成分並びにＢＧを主成分として含むジオール成分からＰＢＴを製造する方法であって、ＢＧが環状アセタール化合物を５０～６００重量ｐｐｍ含むこと及びアルカリ化合物をエステル化反応工程及び／又はエステル交換反応工程以前に添加することを特徴とするＰＢＴの製造方法である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、酸素含有雰囲気下に貯蔵しても、品質劣化が少ないＢＧを得ることができ、さらには、品質劣化の少ないＢＧを用いることにより色調良好なポリエステルを得ることができる。また特定の貯蔵条件であるとより品質劣化が少ない。

さらに、本発明によれば、環状アセタール化合物を含有するＢＧを高度に精製することなく使用して色調良好なＰＢＴを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本発明で採用するエステル化反応工程の一例の説明図である。
[図2]図２は、本発明で採用する重縮合反応工程の一例の説明図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、これらの内容に特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。

[0013] ＢＧは、石化法及びバイオマス資源由来の発酵工程を有する製法のいずれか又はそれらを組合せて製造される。例えば、原料ブタジエン、酢酸及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ＢＧ；マレイン酸、コハク酸、無水マレイン酸及び／又はフマル酸を原料として、それらを水素化して得られるＢＧ；アセチレンを原料としてホルムアルデヒド水溶液と接触させて得られるブチンジオールを水素化して得られるＢＧ；プロピレンの酸化又はアセトキシ化を経由してアリルアルコールを得、これをオキソ反応、水添して得られるＢＧ；発酵法により得たコハク酸を水添したＢＧ；糖などのバイオマスから直接発酵により得られるＢＧ；などが挙げられる。

[0014] ＜ＢＧ＞

本発明のＢＧは、不純物として２－メチル－１，３－プロパンジオールと環状アセタールを含有する。これら不純物はアリルアルコールを経由する製法のＢＧに含まれることが多い。この製法で得られるＢＧにはその生成反応中にアルコール性ＯＨ、アルデヒドが存在することによりアセタール化合物、カルボニル化合物が生成しうる。

[0015] また、ＢＧの製造方法によっては例えば原料をブタジエンとした場合、ＢＧ中の２－メチル－１，３－プロパンジオールが検出されない（含有しない）場合があるが、このＢＧは酸素雰囲気下の貯蔵で品質劣化が大きいことがある。

[0016] 本発明のＢＧ中の２－メチル－１，３－プロパンジオールの含有量は通常下限は１重量ｐｐｍであり、好ましくは２重量ｐｐｍである。下限未満にするには精製などに費用がかかりすぎる。

またＢＧ中の２－メチル－１，３－プロパンジオールの含有量は通常上限は５００重量ｐｐｍであり、好ましくは４００重量ｐｐｍである。上限超過

では、このＢＧを用いて製造されるポリエステルの色調が悪化する傾向がある。

[0017] 本発明におけるＢＧ中の環状アセタール化合物の含有量の上限は５０重量ｐｐｍ、好ましくは４０重量ｐｐｍである。下限は精製効率の観点から１重量ｐｐｍであるが、好ましくは３重量ｐｐｍ、さらに好ましくは５重量ｐｐｍである。１重量ｐｐｍ未満にするとアセタール化合物が重合した成分や下記のΣカルボニル価にカウントされない成分が増加するため好ましくない。

電位差滴定法で測定したΣカルボニル価の上限は、好ましくは０．５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、さらに好ましくは０．４０ｍｇＫＯＨ／ｇである。下限は精製効率の観点から通常０．０１ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0018] Σカルボニル価の測定方法は実施例で述べる。また、この方法でカルボニル成分として定量される、アセタール、アルデヒド、ケトンなどの化合物を総称してΣカルボニル化合物と称することがある。

環状アセタール化合物の含有量及びΣカルボニル価が上記範囲であると、ＢＧを酸素含有雰囲気下で貯蔵しても、カルボニル化合物、アセタール化合物の増加などの品質劣化が少なくこれを用いたポリエステルの色調は悪化しにくい傾向がある。

[0019] 本発明のＢＧ中の２－メチル－１，３－プロパンジオール、環状アセタール化合物の含有量及びΣカルボニル価は、例えば、水添、蒸留を含む精製条件などにより調整できる。

本発明のＢＧ中の２－メチル－１，３－プロパンジオールの含有量は、ＢＧの精製工程を強化することで調整することが可能である。即ち、２－メチル－１，３－プロパンジオールは、ＢＧの蒸留精製時に還流量の増加や軽沸成分の抜出量を増加するなどの蒸留条件強化によりＢＧ中の含有量の調整が可能である。生産効率を考えた場合、完全に分離除去するには蒸留分離に負担がかかりすぎ工業上不利となり好ましくない。

[0020] 現実的には、２－メチル－１，３－プロパンジオールは、ＢＧ中に不純物として存在する傾向にある。蒸留の際の圧力は常圧あるいは減圧条件下が好

ましく、さらに好ましくは絶対圧として０．０１ｋＰａ以上、７６０ｋＰａ以下が好ましく、特に好ましくは０．１ｋＰａ以上、４００ｋＰａ以下である。圧力が高すぎると塔底の温度が高くなりすぎてＢＧの分解によるテトラヒドロフラン化が進行するため原単位上好ましくない。また、圧力が低すぎる場合には高度な真空設備を必要とし非常に高価なものとなり工業的に好ましくない。本発明での蒸留塔の塔底内液の温度は８０℃以上、２３０℃以下が好ましく、特に好ましくは１００℃以上、１８０℃以下である。塔底の温度が高くなりすぎると、ＢＧの分解によるテトラヒドロフラン化が進行するため原単位上好ましくない。塔底の温度が低すぎると、塔内圧力を大きく減圧にする必要があり、高度な真空設備を必要とするため設備が非常に高価なものとなり工業的に好ましくない。

[0021] 本発明において、ＢＧ中の環状アセタール化合物の含有量及びΣカルボニル価は、ＢＧ生成時の水添反応、水添反応後のＢＧの精製工程を強化することで調整することが可能である。

水添反応は例えばＰｄ、Ｐｔ、Ｎｉ、Ｒｕ等の公知の水添触媒を用いて水素分圧０．５ＭＰｋ～２ＭＰａで４０℃以上２５０℃以下、好ましくは５０℃以上１５０℃以下で行う。水添後のＢＧは蒸留精製する。

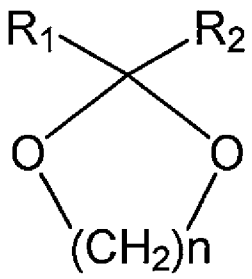
[0022] ＢＧ中の環状アセタール化合物の含有量及びΣカルボニル価は、水添反応における圧力、温度反応時間などの水添条件及び蒸留時の還流比や、軽沸分抜出量など蒸留条件により調整できる。環状アセタール化合物及びΣカルボニル化合物はＢＧの沸点と近い成分もあるので、完全に分離除去する事は蒸留分離に負担がかかり工業上不利となる。よって、生産効率を考えた場合、現実的には、環状アセタール化合物及びΣカルボニル化合物は不純物として存在する。

[0023] また、ＢＧの製造方法によっては例えば原料をブタジエンとした場合ＢＧ中の環状アセタール化合物が検出されない（含有しない）場合があるがこのＢＧは酸素雰囲気下の貯蔵で品質劣化が大きいことがある。

[0024] 本発明における環状アセタール化合物としては、具体的には下記式（Ｉ）

で表される化合物が挙げられる。

[0025] [化1]



（Ｉ）

[0026] （上記式（Ｉ）において、R_1及びR_2は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～３のアルキル基、ｎは２～６の自然数である。）

[0027] 上記式（Ｉ）で表される化合物として、例えば２－メチル－１，３－ジオキソラン、２－エチル－１，３－ジオキソラン、２－プロピル－１，３－ジオキソラン、２－メチル－１，３－ジオキサン、２－エチル－１，３－ジオキサン、２－プロピル－１，３－ジオキサン、２－メチル－１，３－ジオキセパン、２－エチル－１，３－ジオキセパン、２－プロピル－１，３－ジオキセパン、２－エチル－１，３－ジオキソカン、２－プロピル－１，３－ジオキソナンなどが挙げられる。

[0028] 本発明のＢＧは、酸素含有雰囲気下に貯蔵する場合、該雰囲気の酸素濃度が０．１体積％から１０体積％であることが好ましい。０．１体積％から７体積％以下であるのが更に好ましく、０．１体積％から５体積％以下であるのが特に好ましい。

[0029] 次に本発明において製造されるポリエステルについて述べる。

本明細書において、ポリエステルにおける「構造単位」とは、ポリエステル中における特定モノマー由来の構造単位を指すものとする。

[0030] また、本明細書において「主成分とする」とは当該成分の７０モル％以上を占めることを指すものとする。例えば、「ＢＧを主成分とするジオール化合物」とは、全ジオール成分の７０モル％以上がＢＧであることを指すものとする。

本明細書においてエステル化反応及び／又はエステル交換反応を行う工程

をエステル化反応工程と呼ぶ。

[0031] ［１］ポリエステル原料

本発明におけるポリエステルは、ジカルボン酸成分に由来する構造単位及びジオール成分に由来する構造単位がエステル結合した構造を有する。ここで、ジカルボン酸成分とは、ポリエステルの製造原料としてのジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体を意味し、ジオール成分とは、ポリエステルの製造原料としてのジオール及び／又はその誘導体を意味する。

[0032] 本発明におけるポリエステルは、ジカルボン酸及び／又はジカルボン酸アルキルエステルを主成分とするジカルボン酸成分とＢＧを主成分とするジオール成分とをエステル化反応及び／又はエステル交換反応させ、引き続いて、重縮合反応させることにより得られる。

本発明のＢＧを用いるポリエステルとしてはＰＢＴが好ましい。

[0033] ＜ジオール成分＞

本発明のＢＧをポリエステルの製造に用いる場合、全ジオール成分中のＢＧが占める割合は、８０モル％以上であるのが好ましく、９０モル％以上であるのが更に好ましく、９９モル％以上であるのが特に好ましい。ＢＧの全ジオール成分に占める割合が上記下限値以上であると、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、成形体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。

[0034] （ＢＧ以外のジオール成分）

本発明のＢＧをポリエステルの製造に用いる場合、原料ジオール成分には、ＢＧ以外のジオール成分が含まれていてもよい。

ＢＧ以外のジオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、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、ジブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオールなどの直鎖

式脂肪族ジオール；１，２－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，１－シクロヘキサンジメチロール、１，４－シクロヘキサンジメチロールなどの環式脂肪族ジオール；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、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンなどの芳香族ジオール；イソソルビド、イソマンニド、イソイデット、エリトリタンなどの植物原料由来のジオール等を挙げることができる。なお、エチレングリコール、１，３－プロパンジオールなどもバイオマス資源由来のものを使用することができる。得られるポリエステルの物性の面から、他のジオール成分としては、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、ポリテトラメチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメチロールが好ましい。これらのジオール成分は単独でも二種以上の混合物としても使用することもできる。

[0035] ＜ジカルボン酸成分＞

本発明のＢＧを用いてポリエステルを製造する場合、ジカルボン酸成分は、石化法及びバイオマス資源由来の発酵工程を有する製法のいずれかで得たジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体でもよく、またその組合せで製造したものでも差し支えない。ジカルボン酸のエステル形成性誘導体としてはジカルボン酸の低級アルコールエステルの他酸無水物や酸塩化物等のエステル形成性誘導体が好ましい。ここで、低級アルコールとは、通常、炭素数１～４の直鎖式又は分岐鎖式のアルコールのことを指す。ジカルボン酸成分としては、この条件を満たす限りそのモノマー成分に制限はないが、例えばジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、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’－ベンゾフェノンジカルボン酸、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、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、イソホロンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、マロン

酸、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、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。中でも、耐熱性や機械的物性の観点からは、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸が好ましく、特には芳香族ジカルボン酸が好ましい。また、結晶性や耐熱性の観点からは、テレフタル酸が好ましい。

[0036] （テレフタル酸成分）

本発明のＢＧをＰＢＴの製造に用いる場合、テレフタル酸成分（テレフタル酸及び／又はそのエステル形成性誘導体）は、従来の石化法、又はバイオマス資源由来の発酵法で得られたものある。本発明において、全ジカルボン酸成分中のテレフタル酸成分の割合は、８０モル％以上であるのが好ましく、９０モル％以上であるのが更に好ましい。該テレフタル酸成分の割合が上記下限値以上であると、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、成形体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。

[0037] （テレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分）

本発明のＢＧをＰＢＴの製造に用いる場合、原料ジカルボン酸成分には、テレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分が含まれていてもよい。

本発明のＢＧをＰＢＴの製造に用いる場合、使用可能なテレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分としては、具体的には、シュウ酸、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、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族鎖式ジカルボン酸及びそ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及びそのエステル形成性誘導体；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及びそのエステル形成性誘導体が挙げられる。また、前記エステル形成性誘導体としては、例えば無水コハク酸、無水アジピン酸等の無水物又はその低級アルコールエステルが好ましい。

[0038] 中でも得られるポリエステルの物性の面から、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分が好ましい。これらのジカルボン酸成分は、単独でも２種以上混合して使用することもできる。

[0039] ＜その他の共重合可能な成分＞

本発明のＢＧをＰＢＴの製造に用いる場合、上記ジオール成分及びジカルボン酸成分に加えて、ポリエステルの製造原料として、更に、その他の共重合可能な成分を用いてもよい。本発明で使用可能なその他の共重合可能な成分としては、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カルボン酸；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、没食子酸等の三官能以上の多官能カルボン酸；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アルコール等が挙げられる。これらのその他の共重合可能な成分は、単独でも２種以上混合して使用することもできる。

[0040] ＜触媒及び添加剤＞

（エステル化反応又はエステル交換反応触媒）

本発明のＢＧをポリエステルの製造に用いる場合、エステル化反応又はエステル交換反応において触媒を用いる。触媒としては、例えば、三酸化二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や、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長周期型周期表（以下、単に「周期表」ともいう）第２Ａ族金属化合物の他、マンガン化合物、亜鉛化合物等が挙げられる。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。これらの触媒は、単独でも２種以上混合して使用することもできる。

[0041] 本発明のＢＧをポリエステルの製造に用いる場合における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、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常１重量ｐｐｍ以上、好ましくは５重量ｐｐｍ以上、更に好ましくは１０重量ｐｐｍ以上、特に好ましくは２０重量ｐｐｍ以上、最も好ましくは３０重量ｐｐｍ以上である。一方、触媒使用量の上限は、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常３００重量ｐｐｍ以下、好ましくは２００重量ｐｐｍ以下、より好ましくは１５０重量ｐｐｍ以下、更に好ましくは１００重量ｐｐｍ以下、特に好ましくは９０重量ｐｐｍ以下、最も好ましくは６０重量ｐｐｍ以下である。触媒使用量が上記上限値以下であると、異物の原因になりにくい上、得られるポリエス

テル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、上記下限値以上であると、副反応が起こりにくい傾向がある。

[0042] （重縮合反応触媒）

本発明のＢＧをポリエステルの製造に用いる場合、重縮合反応において触媒を用いる。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よいし、更に前記触媒を添加してもよい。重縮合反応触媒の使用量に特に制限されないが、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、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常０．５重量ｐｐｍ以上、好ましくは１重量ｐｐｍ以上、更に好ましくは３重量ｐｐｍ以上、特に好ましくは５重量ｐｐｍ以上、最も好ましくは１０重量ｐｐｍ以上である。一方、触媒使用量の上限は、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常３００重量ｐｐｍ以下、好ましくは２００重量ｐｐｍ以下、更に好ましくは１００重量ｐｐｍ以下、特に好ましくは５０重量ｐｐｍ以下、最も好ましくは３０重量ｐｐｍ以下である。

[0043] また、触媒としてチタン化合物を用いる場合には、異物抑制の観点から、最終的には得られるポリエステルに含まれるチタン金属濃度は、２５０重量ｐｐｍ以下であることが好ましく、１００重量ｐｐｍ以下であることが更に好ましく、６０重量ｐｐｍ以下であることが特に好ましく、５０重量ｐｐｍ以下であることが最も好ましい。

ポリエステルの金属濃度（重量）は、湿式灰化等の方法でポリエステルに含まれる金属を回収した後、原子発光、Ｉｎｄｕｃｅｄ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ（ＩＣＰ）法等を用いて測定することができる。

[0044] （反応助剤）

後述のエステル化反応、エステル交換反応及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、ポリ燐酸及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、酢酸ナトリウム，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周期表第１Ａ族の金属元素の化合物；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等の周期表第２Ａ族の金属元素の化合物を反応助剤として添加することができる。

[0045] （その他の添加剤）

また、後述のエステル化反応、エステル交換反応及び重縮合反応において、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－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－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及びそのエステル；シリコーンオイル等の離型剤等を使用することもできる。

[0046] ［２］ポリエステルの製造方法

本発明のＢＧをポリエステルの製造に用いる場合、２－メチル－１，３－プロパンジオールを含有し、１重量ｐｐｍ以上５０重量ｐｐｍ以下の環状アセタール化合物を含み、かつ、電位差滴定法で測定したΣカルボニル価が０．５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であるＢＧを使用する以外は特に制限されず、公知のポリエステルの製造方法を用いることができる。以下に、その製造方法例を説明するが、本発明におけるポリエステルの製造方法はこれに限定されるものではない。

以下、ポリエステルとしてＰＢＴを例に挙げて説明する。

[0047] ＜製造プロセス＞

ＰＢＴの製造方法としては、主原料としてテレフタル酸を用いてエステル化反応を行ういわゆる直接重合法と、主原料としてテレフタル酸ジアルキルエステルを用いてエステル交換反応を行う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。

[0048] 直接重合法としては、テレフタル酸とＢＧとを、単数又は複数段のエステル化反応槽内で、エステル化反応触媒を用いて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、重縮合反応触媒を用いて重縮合反応させる方法が挙げられる。

[0049] 一方、エステル交換法としては、テレフタル酸ジメチル等のテレフタル酸ジアルキルエステルとＢＧとを、単数又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を用いて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、重縮合反応触媒を用いて重縮合反応させる方法が挙げられる。

[0050] （エステル化反応条件）

エステル化反応の一例としては、その温度は、通常１８０℃以上、好ましくは２００℃以上、特に好ましくは２１０℃以上であり、通常２６０℃以下、好ましくは２５０℃以下、特に好ましくは２４５℃以下である。また、エステル化反応の圧力は、通常１０ｋＰａ以上、好ましくは１３ｋＰａ以上で、通常１２０ｋＰａ以下、好ましくは１１０ｋＰａ以下である。

[0051] また、エステル化反応に要する時間は、得られるオリゴマーのエステル化率を測定しその範囲を一定にするように調整されるが、通常０．５時間以上、好ましくは１時間以上であり、通常５時間以下、好ましくは３時間以下である。エステル化反応率は通常９２％以上で調整される。エステル化工程を連続式で行う場合、エステル化反応槽での平均滞留時間をエステル化反応に要する時間とみなす。このようにして、エステル化反応生成物としてのオリゴマーが生成する。なお、エステル化反応は回分式でも連続式でも行うことができる。

続いてエステル化反応で得られたオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、重縮合反応触媒の存在下で重縮合反応を行う。

[0052] （エステル交換反応条件）

エステル交換反応の一例としては、その温度は通常１１０℃以上、好ましくは１４０℃以上、特に好ましくは１８０℃以上であり、通常２６０℃以下、好ましくは２４５℃以下、特に好ましくは２２０℃以下である。また、圧力が、通常１０ｋＰａ以上、好ましくは１３ｋＰａ以上、特に好ましくは６０ｋＰａ以上であり、通常１３３ｋＰａ以下、好ましくは１２０ｋＰａ以下、特に好ましくは１１０ｋＰａ以下である。

[0053] また、エステル交換反応に要する時間は、例えばエステル交換反応中の留出液量で調整されるが、通常０．５時間以上、好ましくは１時間以上であり、通常５時間以下、好ましくは３時間以下である。エステル交換工程を連続式で行う場合、エステル交換反応槽での平均滞留時間をエステル交換反応に要する時間とみなす。このようにして、エステル交換反応生成物としてのオリゴマーが生成する。なお、エステル交換反応は回分式でも連続式でも行うことができる。

続いてエステル交換反応で得られたオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、重縮合反応触媒の存在下で重縮合反応を行う。

[0054] （エステル化反応装置／エステル交換反応装置）

エステル化反応槽又はエステル交換反応槽としては、公知のものが使用でき、縦型攪拌完全混合槽、縦型熱対流式混合槽、塔型連続反応槽等の型式のいずれであってもよく、また、単数槽としても、同種又は異種の槽を直列に連結した複数槽としてもよい。中でも攪拌装置を有する反応槽が好ましく、攪拌装置としては、動力部及び軸受、軸、攪拌翼からなる通常のタイプの他、タービンステーター型高速回転式攪拌機、ディスクミル型攪拌機、ローターミル型攪拌機等の高速回転するタイプも用いることができる。

[0055] 攪拌の形態にも制限はなく、反応槽中の反応液を反応槽の上部、下部、横部等から直接攪拌する通常の攪拌方法の他、反応液の一部を反応器の外部に

配管等で持ち出してラインミキサー等で攪拌し、反応液を循環させる方法をとることもできる。

攪拌翼の種類も公知のものが選択でき、具体的にはプロペラ翼、スクリュー翼、タービン翼、ファンタービン翼、デイスクタービン翼、ファウドラー翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼等が挙げられる。

[0056] （重縮合反応条件）

重縮合反応は回分式でも連続式でも行うことができる。

重縮合反応の一例としては、その温度は通常２１０℃以上、好ましくは２２０℃以上であり、通常２６０℃以下、好ましくは２５０℃以下、特に好ましくは２４５℃以下である。また、重縮合反応の圧力は、通常２７ｋＰａ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以下の減圧下である。重縮合反応は攪拌しながら行われる。重縮合反応に要する時間は、得られるポリエステルの溶融粘度や固有粘度を測定しその範囲を一定にするように調整されるが、通常２～１２時間、好ましくは２～１０時間である。重縮合反応を連続式で行う場合、重縮合反応槽での平均滞留時間を重縮合反応に要する時間とみなす。

[0057] （重縮合反応装置）

重縮合反応を行う重縮合反応槽は、通常、温度を制御するための熱媒体ジャケットを具備するものを用いるが、温度制御を容易にするため、重縮合反応槽内部に熱媒体コイルを具備してもよい。重縮合反応槽は、通常、鉛直又は水平方向を中心線とする攪拌装置を具備する。攪拌翼としては、鉛直方向を中心線とする攪拌装置の場合、アンカー翼、パドル翼、ファウドラー翼など、水平方向を中心線とする攪拌装置の場合、メガネ翼、車輪翼など、それぞれ、従前知られるものを利用することができる。

[0058] 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進めるためには、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。

[0059] （ＰＢＴの粒状体）

前記の重縮合反応により得られたＰＢＴを、通常、重縮合反応槽の底部からポリマー抜出ダイに移送してストランド状に抜き出し、水冷しながら又は水冷後、カッターで切断してペレット状又はチップ状の粒状体とする。得られた粒状体は、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。

[0060] （製造プロセス例）

以下、添付図面に基づき、本発明のＰＢＴの製造方法の好ましい実施態様を説明する。図１は、本発明で採用するエステル化反応工程の一例の説明図、図２は、本発明で採用する重縮合工程の一例の説明図である。

図１において、原料のテレフタル酸は、通常、原料混合槽（図示せず）でＢＧと混合され、原料供給ライン（１）からスラリーの形態でエステル化反応槽（Ａ）に供給される。

また、本発明の触媒は、好ましくは触媒調整槽（図示せず）でＢＧの溶液とした後、触媒供給ライン（３）から供給される。図１では再循環ＢＧの再循環ライン（２）に触媒供給ライン（３）を連結し、両者を混合した後、エステル化反応槽（Ａ）の液相部に供給する態様を示した。

[0061] エステル化反応槽（Ａ）から留出するガスは、留出ライン（５）を経て精留塔（Ｃ）で高沸成分と低沸成分とに分離される。通常、高沸成分の主成分はＢＧであり、低沸成分の主成分は、水及びＴＨＦである。

精留塔（Ｃ）で分離された高沸成分は抜出ライン（６）から抜き出され、ポンプ（Ｄ）を経て、一部は再循環ライン（２）からエステル化反応槽（Ａ）に循環され、一部は循環ライン（７）から精留塔（Ｃ）に戻される。また、余剰分は抜出ライン（８）から外部に抜き出される。一方、精留塔（Ｃ）

で分離された軽沸成分はガス抜出ライン（９）から抜き出され、コンデンサ（Ｇ）で凝縮され、凝縮液ライン（１０）を経てタンク（Ｆ）に一時溜められる。タンク（Ｆ）に集められた軽沸成分の一部は、抜出ライン（１１）、ポンプ（Ｅ）及び循環ライン（１２）を経て精留塔（Ｃ）に戻され、残部は、抜出ライン（１３）を経て外部に抜き出される。コンデンサ（Ｇ）はベントライン（１４）を経て排気装置（図示せず）に接続されている。エステル化反応槽（Ａ）内で生成したオリゴマーは、抜出ポンプ（Ｂ）及びオリゴマーの抜出ライン（４）を経て抜き出される。

[0062] 図１に示す工程においては、再循環ライン（２）に触媒供給ライン（３）が連結されているが、両者は独立していてもよい。また、原料供給ライン（１）はエステル化反応槽（Ａ）の液相部に接続されていてもよい。

次に、図２においてオリゴマーの抜出ライン（４）を通じて第１重縮合反応槽（ａ）に供給されたオリゴマーは、減圧下に重縮合されてプレポリマーとなった後、抜出用ギヤポンプ（ｃ）及び抜出ライン（Ｌ１）を経て第２重縮合反応槽（ｄ）に供給される。第２重縮合反応槽（ｄ）では、通常、第１重縮合反応槽（ａ）よりも低い圧力で更に重縮合が進みポリマーとなる。得られたポリマーは、抜出用ギヤポンプ（ｅ）及び抜出ライン（Ｌ３）を経て、第３重縮合反応槽（ｋ）に供給される。第３重縮合反応槽（ｋ）は、複数個の攪拌翼ブロックで構成され、２軸のセルフクリーニングタイプの攪拌翼を具備した横型の反応槽である。抜出ライン（Ｌ３）を通じて第２重縮合反応槽（ｄ）から第３重縮合反応槽（ｋ）に導入されたポリマーは、ここで更に重縮合反応が進められた後、抜出用ギヤポンプ（ｍ）及びポリマー抜出ライン（Ｌ５）を経てダイスヘッド（ｇ）から溶融したストランドの形態で抜き出され、水などで冷却された後、回転式カッター（ｈ）で切断されてペレットとなる。符号（Ｌ２）、（Ｌ４）、（Ｌ６）は、それぞれ、第１重縮合反応槽（ａ）、第２重縮合反応槽（ｄ）、第３重縮合反応槽（ｋ）のベントラインである。フィルター（Ｒ）、（Ｓ）、（Ｔ）及び（Ｕ）は必ずしも全部設置する必要はなく、異物除去効果と運転安定性を考慮して適宜設置する

ことができる。

[0063] ［３］ＰＢＴの物性

上記の本発明のＢＧをＰＢＴの製造に用いる場合のＰＢＴの好適な物性について、以下に説明する。

[0064] （固有粘度）

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０．５０ｄＬ／ｇ以上、更に好ましくは０．７０ｄＬ／ｇ以上である。本発明のＰＢＴの固有粘度が前記下限値以上であると成形品の機械物性の点で好ましい傾向がある。一方、ＰＢＴの固有粘度は好ましくは１．５０ｄＬ／ｇ以下、更に好ましくは１．３５ｄＬ／ｇ以下である。ＰＢＴの固有粘度がかかる上限値以下であると成形性の点で好ましい傾向がある。

本発明のＰＢＴの固有粘度は、後述の実施例の項に記載の方法で測定できる。

[0065] （色調ｂ値）

色調は、Ｌ，ａ，ｂ表色系におけるｂ値で表示される。前記ｂ値に特に制限は無いが、その下限は通常－５．０以上であり、－３．０以上であることが好ましい。一方、その上限は通常５．０以下であり、３．０以下であることが好ましい。

本発明のＰＢＴの色調は、後述の実施例の項に記載の通り、測色式差計で測定できる。

[0066] ［４］ＰＢＴの組成物

本発明のＢＧをＰＢＴの製造に用いる場合に得られたＰＢＴに、必要に応じて下記の各種添加剤やＰＢＴ以外の樹脂を添加してＰＢＴの組成物とすることができる。又、該組成物を用いて成形体にすることができる。

[0067] （安定剤）

必要に応じて各種安定剤を添加することができる。安定剤としては、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－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などの抗酸化剤等が挙げられる。これらの安定剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。安定剤の添加効果を得るためには、ＰＢＴ１００重量部に対し前記安定剤を０．０１重量部以上添加することが好ましく、０．０５重量部以上添加することがより好ましい。一方、経済性の観点から、ＰＢＴ１００重量部に対し前記安定剤を１重量部以下添加することが好ましい。

[0068] （離型剤）

必要に応じて各種離型剤を添加することができる。離型剤としては、例えば、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及びそのエステル、シリコーンオイル等の離型剤等が挙げられる。これらの離型剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。離型剤の添加効果を得るためには、ＰＢＴ１００重量部に対し前記離型剤を通常０．０１重量部以上添加することが好ましく、０．０５以上添加することがより好ましい。一方、経済性の観点から、ＰＢＴ１００重量部に対し前記離型剤を１重量部以下添加することが好ましい。

[0069] （充填材）

強化充填材を配合することができる。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、金属繊維などの無機繊維、芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂繊維などの有機繊維などが挙げられる。これらの強化充填材は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。上記の強化充填材の中では、無

機充填材が好ましく、特にガラス繊維が好適に使用される。

[0070] 強化充填材が無機繊維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３～３０μｍ、特に好ましくは５～２０μｍである。また、平均繊維長は、特に制限されないが、通常０．１～２０ｍｍ、好ましくは１～１０ｍｍである。

[0071] 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して使用することが好ましい。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。これらの化合物は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。強化充填材は、収束剤又は表面処理剤により予め表面処理しておくことができ、又は、ＰＢＴ組成物の調製の際に、収束剤又は表面処理剤を添加して表面処理することもできる。強化充填材の添加量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、通常１５０重量部以下、好ましくは５～１００重量部である。

[0072] 強化充填材と共に他の充填材を配合することができる。配合する他の充填材としては、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、クレー、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。これらの充填材は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。板状無機充填材を配合することにより、成形品の異方性及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。その他の充填材の添加量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、通常１５０重量部以下、好ましくは５～１００重量部、更に好ましくは１０～７０重量部である。

[0073] （難燃剤）

難燃性を付与するために難燃剤を配合することができる。難燃剤としては、特に制限されず、具体的には、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などが挙げられる。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種以上を組合せて用いてもよい。難燃剤の添加量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、通常５０重量部以下、好ましくは１０～４０重量部である。

[0074] （その他の添加剤）

必要に応じ、その他慣用の添加剤などを配合することができる。かかる添加剤としては、特に制限されず、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、重合途中又は重合後に添加することができる。更に、ＰＢＴに、所望の性能を付与するため、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を配合することができる。これらの添加剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。その他の添加剤の添加量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、通常５重量部以下、好ましくは０．０５～２重量部である。

[0075] （ＰＢＴ以外の樹脂）

必要に応じて、ＰＢＴ以外の樹脂を配合することができる。ＰＢＴ以外の樹脂としては、例えば、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、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、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の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂は、２種以上を組合せて使用することもできる。ＰＢＴ以外の樹脂の添加量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、通常９０重量部以下、好ましくは１～７０重量部、更に好ましくは３～５０重量部である。

[0076] （配合方法）

前記の種々の添加剤や樹脂の配合方法は、特に制限されないが、ベント口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することができ、あるいは、順次供給することもできる。また、付加的成分を含めて、各成分から選ばれた２種以上の成分を予め混合しておくこともできる。

[0077] （成形方法）

本発明のＢＧをＰＢＴの製造に用いて得られたＰＢＴ及びその組成物は、熱可塑性樹脂について一般に使用されている成形法、すなわち、射出成形、中空成形、押し出し成形、プレス成形などの成形法によって成形体とすることができる。

[0078] 次に、本発明の要旨である、テレフタル酸及び／又はテレフタル酸アルキルエステルを主成分として含むジカルボン酸成分並びにＢＧを主成分として含むジオール成分からＰＢＴを製造する方法において、ＢＧが環状アセタール化合物を５０～６００重量ｐｐｍ含むこと及びアルカリ化合物をエステル化反応工程及び／又はエステル交換反応工程以前に添加することを特徴とするＰＢＴの製造方法について説明する。

[0079] ［１］ポリエステル原料

本発明におけるＰＢＴとは、テレフタル酸及び／又はテレフタル酸アルキルエステルを主成分と含むジカルボン酸成分とＢＧを主成分とする含むジオール成分とをエステル化反応及び／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。

[0080] ＜ジカルボン酸成分＞、（テレフタル酸成分）及び（テレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分）に関する説明は、前述した説明と同様である。

[0081] ＜ジオール成分＞

本発明においては、ＢＧを主成分として含むジオール成分が用いられる。

（ＢＧ）

本発明において、ＢＧは、石化法及び／又はバイオマス資源由来の発酵工程を有する製法によって製造されたものである。例えば、原料ブタジエン、酢酸及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たＢＧ；マレイン酸、コハク酸、無水マレイン酸及び／又はフマル酸を原料として、それらを水素化して得られるＢＧ；アセチレンを原料としてホルムアルデヒド水溶液と接触させて得られるブチンジオールを水素化して得られるＢＧ；プロピレンの酸化又はアセトキシ化を経由してアリルアルコールを得、これをオキソ反応、水添して得られるＢＧ；発酵法により得たコハク酸を水添したＢＧ；糖などのバイオマスから直接発酵により得たＢＧ；などが挙げられる。

[0082] これらの方法で得られるＢＧにはその生成反応中にアルコール性ＯＨ、アルデヒドが存在することによりアセタール化合物が生成する。ＢＧ製造における原料によって種々のアセタールが生成しうるが、本発明においてはＢＧ中の環状アセタール化合物の含有量は５０～６００重量ｐｐｍである。

[0083] 本発明に用いるＢＧ中の環状アセタール化合物の含有量は、例えば、石化法によるＢＧの場合、水添、蒸留を含む精製条件などにより調節できる。

[0084] 本発明に用いるＢＧ中の環状アセタール化合物の含有量は５０～６００重

量ｐｐｍであるが、上記下限値以上であると、ＢＧの精製工程を強化することなくＰＢＴの製造に用いることができ、エネルギー単位面でもコスト面でも有利である。一方、上限値は６００重量ｐｐｍ以下であることが好ましい。３００重量ｐｐｍ以下であることが更に好ましく、１５０重量ｐｐｍ以下であることが最も好ましい。上記上限値以下であると、得られるＰＢＴの色調が悪化しにくい傾向がある。

[0085] なお、本発明における環状アセタール化合物としては、前述した式（Ｉ）で表される化合物が挙げられる。

[0086] 環状アセタール化合物が反応中に分解を起こし、アルデヒド化合物を生成、アルドール縮合によって着色物質を生成し、ＰＢＴの色調を悪化させるためと考えられる。

[0087] 本発明における、ジオール成分中のＢＧの含有量は、＜ジオール成分＞における説明と同じである。

[0088] （ＢＧ以外のジオール成分）、＜その他の共重合可能な成分＞、並びに＜触媒及び添加剤＞の項における（エステル化反応又はエステル交換反応触媒）及び（重縮合反応触媒）に関する説明は、前述した説明と同様である。

[0089] （アルカリ化合物）

本発明においては、アルカリ化合物は、エステル化反応工程以前に添加される。

アルカリ化合物としては、周期表第１Ａ族の金属元素及び／又は周期表第２Ａ族の金属元素を含むものが挙げられる。さらにヒドロキシ基を含有する化合物であることが好ましい。

中でも、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが反応系への溶解性、得られるＰＢＴの色調の点から好ましい。

[0090] それ以外のアルカリ化合物として、アンモニア、アミン及びそれらの誘導体等も挙げられる。

中でも、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドが反応系への溶解性、得られるＰＢＴの色調の点から好ましい。

[0091] 本発明においてアルカリ化合物はＢＧ、ＢＧとテレフタル酸とのスラリー、エステル化反応工程の少なくともいずれかに添加することが好ましい。

[0092] アルカリ化合物が周期表第１Ａ族の金属元素及び／又は周期表第２Ａ族の金属元素含む場合、該金属元素が、得られるＰＢＴ中に０．１～１５重量ｐｐｍ含有されることが好ましい。より好ましくは１～１０重量ｐｐｍである。この範囲であると色調良好なＰＢＴを得やすい。

なお、上記の該金属元素の含有量とは、アルカリ化合物中の金属元素重量を、用いるジカルボン酸成分及びその同等量のジオール成分から得られると仮定したＰＢＴの重量にて除したものである。

[0093] ＢＧ中に環状アセタール化合物が存在した場合、その環状アセタール化合物はエステル化反応中に生成した水や系内の酸成分によって分解を起こし、アルデヒド化合物を生成させる。このアルデヒド化合物がアルドール縮合によって着色物質を生成する。アルカリ添加は、系内酸性分を中和するため、結果としてアルデヒド化合物生成反応の抑制効果として働く。しかし過剰なアルカリ添加は、逆にアルデヒド化合物を生成させる反応につながるため、添加量の適量範囲を定める必要がある。

[0094] （反応助剤）、（その他の添加剤）、ＰＢＴの製造方法の項における＜製造プロセス＞、（エステル化反応条件）、（エステル交換反応条件）、（エステル化反応装置／エステル交換反応装置）、（重縮合反応条件）、（重縮合反応装置）、（ＰＢＴの粒状体）及び（製造プロセス例）、ＰＢＴの物性の項における（固有粘度）及び（色調ｂ値）、並びに、ＰＢＴの組成物の項における（安定剤）、（離型剤）、（充填材）、（難燃剤）、（その他の添加剤）、（ＰＢＴ以外の樹脂）、（配合方法）及び（成形方法）に関する説明は、前述した説明と同様である。

実施例

[0095] 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、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の諸例で採用した物性及び評価項目の測定方法は次の通りである。

[0096] ＜分析方法＞

（１）ＢＧ中の２－メチル－１，３－プロパンジオールと環状アセタール化合物の含有量

ガスクロマト分析装置（島津製作所社製　ＧＣ－２０２５型）にて、極性カラム（Ｊ＆W社製「ＤＢ－ＷＡＸ」）、無極性カラム（Ｊ＆W社製「ＤＢ－１」）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ＢＧに含まれる各ピークの成分の含有量を求めた。尚、環状アセタール成分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。

[0097] 尚、環状アセタール化合物は、ＧＣ－ＭＳにて検出が可能であり、ＢＧに含まれる他成分と区別することができる。解析に用いた代表的な環状アセタール化合物を以下に示すが、全てのフラグメントやシグナルを帰属させる必要はない。

２－エチル－１，３－ジオキセパン（環状アセタール）

ＧＣ－ＭＳ（ＥＩ）：７１、８３、１０１、１０２

[0098] さらに、ガスクロマト分析装置を用いた２－エチル－１，３－ジオキセパンの代表的な濃度算出方法を示す。まず、極性カラムを用いた測定（条件１）より、リテンションタイム３８分のピークエリアから、２－メチル－１、３－プロパンジオールと２－エチル－１，３－ジオキセパンを合わせた濃度を求める（２物質のピークが重複しているため）。次に、無極性カラムを用いた測定（条件２）より、リテンションタイム１４分のピークエリアから、２－メチル－１，３－プロパンジオールのみの濃度を求める。２－メチル－１、３－プロパンジオールと２－エチル－１，３－ジオキセパンを合わせた濃度から、２－メチル－１，３－プロパンジオールの濃度を除いた値から、２－エチル－１、３－ジオキセパンの濃度を求めた。

ＧＣ条件の詳細は、以下の通りである。

条件１（極性カラム）

・分析カラム：Ｊ＆Ｗ　ＤＢ－ＷＡＸ、６０ｍ×０．３２０ｍｍｉｄ、ｄｆ

＝０．５μｍ

・カラム流量：１ｍＬ／ｍｉｎ

・スプリット比：１／９０

・オーブン温度：７０℃（１５ｍｉｎ）→１０℃／ｍｉｎ→１５０℃、１７５℃×４５ｍｉｎ

・試料室、検出器温度：２４０℃

・注入量：１μＬ

・キャリアガス：窒素

条件２（無極性カラム）

・カラム：Ｊ＆Ｗ　ＤＢ－１、６０ｍ×０．２５ｍｍｉｄ、ｄｆ＝１μｍ

・カラム温度：５０℃（７ｍｉｎ）→１０℃／ｍｉｎ→２５０℃（２０ｍｉｎ）

・注入口モード：スプリット（１／１００）

・試料室、検出器温度：２４０℃

・注入量：０．８μＬ

・キャリアガス：窒素

[0099] また、環状アセタール化合物の含有量は有効炭素係数での補正は実施せず、ＢＧのエリア値と該環状アセタール化合物のエリア値の比率から算出した。

[0100] （２）Σカルボニル（ＣＯ）価の測定方法

Σカルボニル価はＢＧを酸性条件下に加熱してＢＧ中のアセタール化合物をカルボニル成分まで加水分解させた後、塩酸ヒドロキシルアミンと反応させ、生じた塩酸を電位差滴定法で測定して求めた、試料中のカルボニル成分の総量を示す値である。

[0101] ＢＧ試料を１００ｍＬコニカルビーカーに５ｇ精秤し、試料及びブランクのビーカーに、それぞれ１０ｍＬの塩酸ヒドロキシルアミン液（塩酸ヒドロキシルアミン（試薬特級）５０ｇを水１００ｍＬに溶解し、塩酸８．５ｍＬを加え、エチルアルコール（試薬特級）を加えて全量を１Ｌとした溶液）を

ホールピペットで正確に加え、冷却管で蓋をして、オイルバス中で６０℃にて、２時間加熱した。その後、室温まで冷却後、メタノール４０ｍＬをメスシリンダーで加え、攪拌しながら自動滴定装置（東亜ＤＫＫ社製「ＡＵＴ－５０１」）を用いて滴定した。滴定液は０．１Ｎメタノール性水酸化カリウム溶液を用いた。滴定終了後、下記式（２）を用いてΣカルボニル価を算出した。

[0102] Σカルボニル価＝（Ａ１－Ｂ１）×ｆ×５．６／Ｓ１（ｍｇＫＯＨ／ｇ）・・・（２）

（ここで、Ａ１は滴定に要した０．１Ｎの水酸化カリウムの滴定量（ｍＬ）、Ｂ１はブランクでの滴定に要した０．１Ｎの水酸化カリウムの滴定量（ｍＬ）、Ｓ１は試料量（ｇ）、ｆは０．１Ｎの水酸化カリウムのファクターである。）

[0103] （３）固有粘度（ＩＶ）

ウベローデ型粘度計を使用し次の要領で求めた。すなわち、フェノール／テトラクロロエタン（重量比１／１）の混合溶媒を使用し、３０℃において、濃度１．０ｇ／ｄＬのポリマー溶液及び溶媒のみの落下秒数を測定し、以下の式（４）より求めた。

ＩＶ＝（（１＋４ＫＨη^{SP}）０．５－１）／（２ＫＨＣ）・・・（４）

（但し、η^{SP}＝η／η^{0}－１であり、ηはポリマー溶液落下秒数、η^{0}は溶媒の落下秒数、Ｃはポリマー溶液濃度（ｇ／ｄＬ）、ＫＨはハギンズの定数である。ＫＨは０．３３を採用した。）

[0104] （４）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２５ｍＬにＰＢＴ０．５ｇ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。

末端カルボキシル基濃度＝（Ａ－Ｂ）×０．１×ｆ／Ｗ（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。

[0105] （５）ペレット色調

ペレット状ポリエステルを内径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Ｚ３００Ａ（日本電色工業（株）社製）を使用して、ＪＩＳ　Ｚ８７３０（１９８０）の参考例１に記載されるＬａｂ表示系におけるハンターの色差式の色座標によるｂ値を、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。

[0106] （６）ＰＢＴ中の金属原子の濃度

電子工業用高純度硫酸及び硝酸でＰＢＴを湿式分解し、高分解能ＩＣＰ（Inductively Coupled Plasma）－ＭＳ（Mass Spectrometer）（サーモクエスト社製）を使用して測定した。

[0107] （参考例）

アリルアルコール法で製造したＢＧ１０００重量部を、圧力０．２ｋＰａ、フラスコ内温度１０２℃にて単蒸留を実施した。初留成分－１を５００重量部、初留成分－２を２００重量部をそれぞれ留出させた後に、中留出成分として２５０重量部の成分を得た。釜残成分を５０重量部得た。

得られた中留出成分を更に単蒸留し、初留成分を１７５重量部カットした後、中留出成分を６２．５重量部得た。

ここで、得られた各々の留分、釜残を分析した以下のように定めた。その品質を表１に示す。

アリルアルコール法で製造したＢＧを「ＢＧ－Ｃ」、初留成分－１を「ＢＧ－Ｄ」、初留成分－２を「ＢＧ－Ｅ」、中留出成分を「ＢＧ－Ａ」、釜残成分を「ＢＧ－Ｆ」、中留出成分を再度単蒸留した中留出成分を「ＢＧ－Ｂ」とする。

[0108] （実施例１）

ＢＧ－Ａを、酸素含有雰囲気下で貯蔵した。

即ち、ＢＧを各々ステンレスボトル３個に気相部の体積とＢＧの体積が同

じになるように入れ、空気置換ボックスを用いて、各々所定の酸素濃度に調整した窒素をボンベから連続流通し、酸素濃度計で、所定の酸素濃度になるまでボトルの気相部を置換したのちに密栓した。

この方法で、気相部をそれぞれ３％空気混入窒素（酸素濃度０．６３％）、５％空気混入窒素（酸素濃度１．０５％）、１０％空気混入窒素（酸素濃度２．１％）の雰囲気とした。これらを６０℃で１０日間保持した。各々のＢＧの環状アセタールの含有量及びΣカルボニル価を測定した。その結果を表１に示す。なお、気体の「％」は「体積％」を表す。

[0109] （実施例２）

ＢＧ－Ｂを実施例１と同様に、酸素含有雰囲気下で貯蔵した。その結果を表１に示す。

[0110] （比較例１）

ＢＧ－Ｃを実施例１と同様に、酸素１．０５％含有雰囲気下で貯蔵した。その結果を表１に示す。

[0111] （比較例２）

ＢＧ－Ｄを実施例１と同様に、酸素１．０５％含有雰囲気下で貯蔵した。その結果を表１に示す。

[0112] （比較例３）

ＢＧ－Ｅを実施例１と同様に、酸素１．０５％含有雰囲気下で貯蔵した。その結果を表１に示す。

[0113] （比較例４）

ＢＧ－Ｆ（環状アセタール化合物量が「＜１」は、測定限界（１重量ｐｐｍ未満）を意味する）を実施例１と同様に、酸素１．０５％含有雰囲気下で貯蔵した。その結果を表１に示す。

[0114] （実施例３）

攪拌装置、窒素導入口、加熱装置、温度計、留出管、減圧用排気口を備えた反応容器に、テレフタル酸１１３重量部、ＢＧ－Ａ１８３重量部、さらに触媒としてテトラ－ｎ－ブトキシチタンの６重量％ＢＧ溶液０．７重量部を

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水塩を水に溶解させ、続いて酢酸マグネシウム４水塩が１重量％となるように調製したＢＧ溶液（酢酸マグネシウム４水塩、水、ＢＧの重量比１：２：９７）１．３重量部を添加した。

次に、２２０℃で０．２５時間保持後、０．７５時間かけて２４５℃まで保持した。一方、圧力は重合開始から１．５時間かけて０．０７ｋＰａ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った。その後、窒素復圧を行い、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。

得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは２．３であり、色調に優れていた。結果を表２に示した。

[0115]（実施例４）

実施例３おいて、ＢＧ－Ａをその保管容器の気相部を５体積％空気混入窒素（酸素濃度：１．０５体積％）、で満たした状態で６０℃１０日間保持したＢＧを使用した以外は実施例３と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは２．６であり、色調に優れていた。結果を表２に示した。

[0116]（実施例５）

実施例３おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｂを用いた以外は実施例３と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは１．８であり、色調に優れていた。ｂ値の結果を表２に示した。

[0117] （実施例６）

実施例４おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｂを用いた以外は実施例４と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、溶液ヘーズは０．１％、色調Ｃｏ－ｂは２．０であり、色調に優れていた。ｂ値の結果を表２に示した。

[0118] （比較例５）

実施例３おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｃを用いた以外は実施例３と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは３．０であった。ｂ値の結果を表２に示した。

[0119] （比較例６）

実施例４おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｃを用いた以外は実施例４と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは３．６であった。ｂ値の結果を表２に示した。

[0120] （比較例７）

実施例３おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｄを用いた以外は実施例３と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは４．１であった。ｂ値の結果を表２に示した。

[0121] （比較例８）

実施例４おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｅを用いた以外は実施例４と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは４．７であった。ｂ値の結果を表２に示した。

[0122] （比較例９）

実施例３おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｅを用いた以外は実施例３と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カ

ルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは２．５であった。ｂ値の結果を表２に示した。

[0123] （比較例１０）

実施例４おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｄを用いた以外は実施例４と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは３．０であった。ｂ値の結果を表２に示した。

[0124] （比較例１１）

実施例３おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｆを用いた以外は実施例３と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは８．０であった。ｂ値の結果を表２に示した。

[0125] （比較例１２）

実施例４おいて、ＢＧ－Ａの代わりにＢＧ－Ｄを用いた以外は実施例４と同様な操作を行い、得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、色調Ｃｏ－ｂは９．１であった。ｂ値の結果を表２に示した。

[0126]

[表1]

				実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
BG種類				BG-A	BG-B	BG-C	BG-D	BG-E	BG-F
BG品質			2-メチル-1,3-プロパンジオール	質量ppm	110	9	11	13	10	6
			環状アセタール化合物量	質量ppm	45	20	178	270	80	<1
			Σカルボニル価	mg-KOH/g	0.40	0.21	0.48	0.62	0.40	0.10
酸素下貯蔵含有雰囲気*	酸素0.63%		環状アセタール化合物量	質量ppm	45	20	-	-	-	-
			Σカルボニル価	mg-KOH/g	0.40	0.21	-	-	-	-
	酸素1.05%		環状アセタール化合物量	質量ppm	47	22	230	370	105	<1
			Σカルボニル価	mg-KOH/g	0.44	0.22	0.69	0.92	0.5	0.10
	酸素2.1%		環状アセタール化合物量	質量ppm	49	25	-	-	-	-
			Σカルボニル価	mg-KOH/g	0.48	0.25	-	-	-	-

＊ 各酸素濃度で60°Cx10日貯蔵処理を実施した
酸素% ： 体積%

[0127]

[表2]

酸素1.05%含有雰囲気下で貯蔵処理後のBGを用いてPBT化した際のb値

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
PBT化に使用したBG	BG−A	BG−A 酸素1.05%処理後BG	BG−B	BG−B 酸素1.05%処理後BG	BG−C	BG−C 酸素1.05%処理後BG	BG−D	BG−D 酸素1.05%処理後BG	BG−E	BG−E 酸素1.05%処理後BG	BG−F	BG−F 酸素1.05%処理後BG
環状アセタール	45	47	20	22	178	230	270	370	80	105	1	1
△環状アセタール	2		2		52		100		25		0	
ΣCO	0.40	0.44	0.21	0.22	0.48	0.69	0.62	0.92	0.40	0.5	0.10	0.10
△ΣCO	0.04		0.01		0.21		0.3		0.1		0	
PBT(b値)	2.3	2.6	1.8	2.0	3.0	3.6	4.1	4.7	2.5	3	8	9.1
PBT(△b値)	△0.3		△0.2		△0.6		△0.6		△0.5		△1.1	

[0128] 表１及び表２の結果より、実施例１及び２は比較例１及び２との比較において環状アセタール、Σカルボニル価の増加抑制効果が明瞭である。同様に実施例４及び６は比較例１０及び１２との比較において、ＰＢＴのｂ値の増加抑制効果が明瞭である。

[0129] （実施例７）

攪拌装置、窒素導入口、加熱装置、温度計、留出管、減圧用排気口を備えた反応容器に、テレフタル酸１１３重量部、アルカリ化合物としてＮａＯＨを得られるＰＢＴに対してＮａとして１．４重量ｐｐｍとなるように調製した、環状アセタール化合物（２－エチル－１，３－ジオキセパン）を１８７ｐｐｍ含有するＢＧ１８３重量部、更に触媒としてテトラ－ｎ－ブトキシチタンの６重量％ＢＧ溶液０．７重量部を仕込み、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、更に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。

[0130] 次に、酢酸マグネシウム４水塩を水に溶解させ、続いて酢酸マグネシウム４水塩が１重量％となるように調製したＢＧ溶液（酢酸マグネシウム４水塩、水、ＢＧの重量比１：２：９７）１．３重量部を添加した。

[0131] 次に、２２０℃で０．２５時間保持後、０．７５時間かけて２４５℃まで保持した。一方、圧力は重合開始から１．５時間かけて０．０７ｋＰａ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った。その後、窒素復圧を行い、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。

得られたＰＢＴの固有粘度は０．８３ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は６当量／トン、溶液ヘーズは０．１％、色調Ｃｏ－ｂは２．６であり、色調及び透明性に優れていた。結果をまとめて表３に示した。

[0132] （実施例８～実施例１１、比較例１３～比較例１５及び参考例１～参考例４）

実施例７においてＢＧ中の環状アセタール化合物の含有量、アルカリ化合物の添加量を表３に示すように変更する以外は実施例７と同様に行いＰＢＴを得た。

結果を表３及び表４に示す。

[0133] ここでΔＣｏ－ｂは実施例７～１０においては参考例１のＣｏ－ｂ値との差、実施例１１においては参考例２のＣｏ－ｂ値との差、比較例１３及び１４においては参考例３のＣｏ－ｂ値との差、比較例１５においては参考例４のＣｏ－ｂ値との差を表す。

実施例７～１０では参考例１、実施例１１では参考例２との比較においてアルカリ化合物の添加効果が明瞭である。

[0134] 一方環状アセタール化合物含有量が０のＢＧ使用（比較例１３及び１４）の場合はアルカリ化合物添加効果が無く逆にＣｏ－ｂ値は上昇する。また、環状アセタール化合物含有量が３０重量ｐｐｍであるもの（比較例１５）はアルカリ化合物の添加効果が見られない。

[0135]

[表3]

		参考例1	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	参考例2	実施例11
環状アセタール化合物含有量対BG	質量ppm	187	187	187	187	187	131	131
アルカリ化合物	—	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
アルカリ化合物添加量 (金属元素として)対PBT	質量ppm	0	1.4	3.5	7	13.8	0	2.9
Co−b	—	2.7	2.6	2.3	2.4	2.4	2.5	2.2
ΔCo−b	—	—	-0.1	-0.4	-0.3	-0.3	—	-0.3
IV	dl／g	0.85	0.83	0.85	0.85	0.83	0.82	0.83
AV	当量／トン	9	6	7	8	7	8	6
溶液Haze	%	1.1	2.6	1.6	2.2	13.7	1.4	2.1

[0136]

[表4]

		参考例3	比較例13	比較例14	参考例4	比較例15
環状アセタール化合物含有量対BG	質量ppm	0	0	0	30	30
アルカリ化合物	−	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
アルカリ化合物添加量 (金属元素として)対PBT	質量ppm	0	3.5	13.8	0	3.5
Co−b	−	1.1	1.3	1.6	2.3	2.3
ΔCo−b	−	0	0.2	0.5	−	0
IV	dl／g	0.84	0.87	0.85	0.84	0.84
AV	当量／トン	5	6	7	5	9

[0137] 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、２０１３年７月２日出願の日本特許出願（特願２０１３－１３９１４０）及び２０１３年９月１９日出願の日本特許出願（特願２０１３－１９４１９５）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。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明により、ＢＧの貯蔵において、気相部を完全に窒素置換する事が困難な場合に、残存する酸素と長期間接触しても、品質劣化が少ないＢＧを得ることができ、色調良好なポリエステルを得ることができる。

本発明によりある程度の量の環状アセタール化合物を含むＢＧを使用しても色調良好なＰＢＴが得られ、ＢＧ精製コストなど大幅にカットすることができる。

符号の説明

[0139] １： 原料供給ライン

２： 再循環ライン

３： 触媒供給ライン

４： オリゴマーの抜出ライン

５： 留出ライン

６： 抜出ライン

７： 循環ライン

８：　抜出ライン

９：　ガス抜出ライン

１０：凝縮液ライン

１１：抜出ライン

１２：循環ライン

１３：抜出ライン

１４：ベントライン

１５：触媒供給ライン

１６：触媒供給ライン

Ａ：　エステル化反応槽

Ｂ：　抜出ポンプ

Ｃ：　精留塔

Ｄ、Ｅ：ポンプ

Ｆ：　タンク

Ｇ：　コンデンサ

Ｌ１、Ｌ３：抜出ライン

Ｌ２、Ｌ４、Ｌ６：ベントライン

Ｌ５：ポリマー抜出ライン

Ｌ８：ＢＧ供給ライン

Ｌ７：金属化合物供給ライン

ａ：　第１重縮合反応槽

ｃ、ｅ、ｍ：抜出用ギヤポンプ

ｄ：　第２重縮合反応槽

ｋ：　第３重縮合反応槽

ｇ：　ダイスヘッド

ｈ：　回転式カッター

Ｒ、Ｓ、Ｔ、Ｕ：フィルター

請求の範囲

[請求項1] ２－メチル－１，３－プロパンジオールを含有する１，４－ブタンジオールであって、１重量ｐｐｍ以上かつ５０重量ｐｐｍ以下の環状アセタール化合物を含む１，４－ブタンジオール。

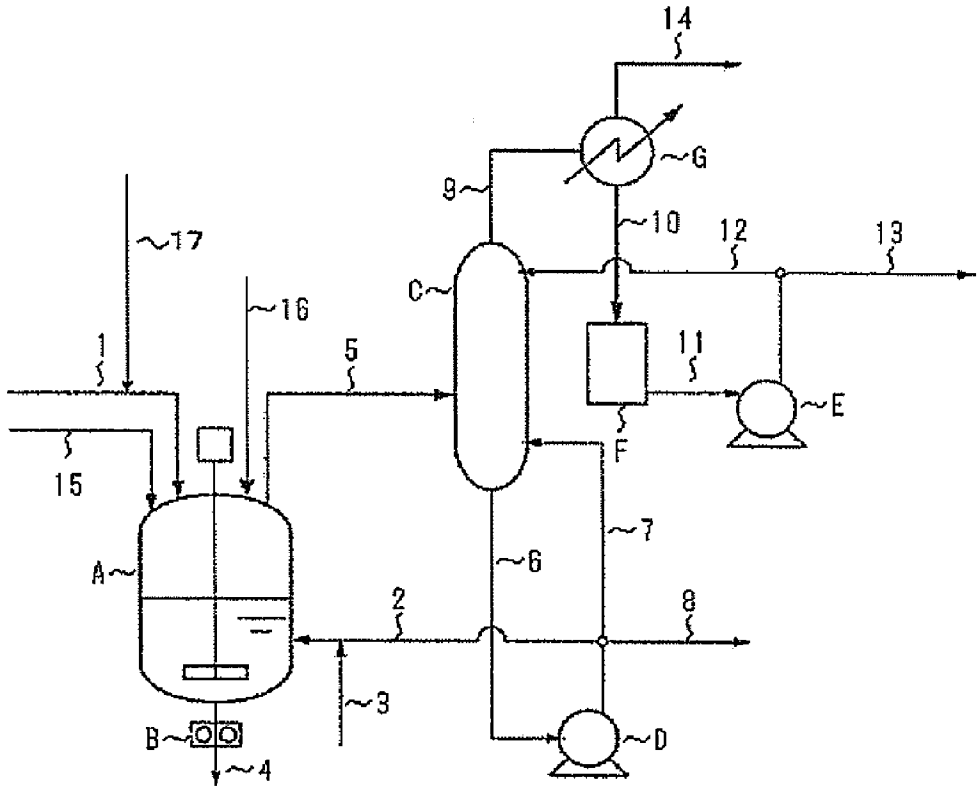
[請求項2] 電位差滴定法で測定したΣカルボニル価が０．５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である請求項１に記載の１，４－ブタンジオール。

[請求項3] 請求項１又は請求項２に記載の１，４－ブタンジオールをジオール成分の主成分として使用するポリエステルの製造方法。

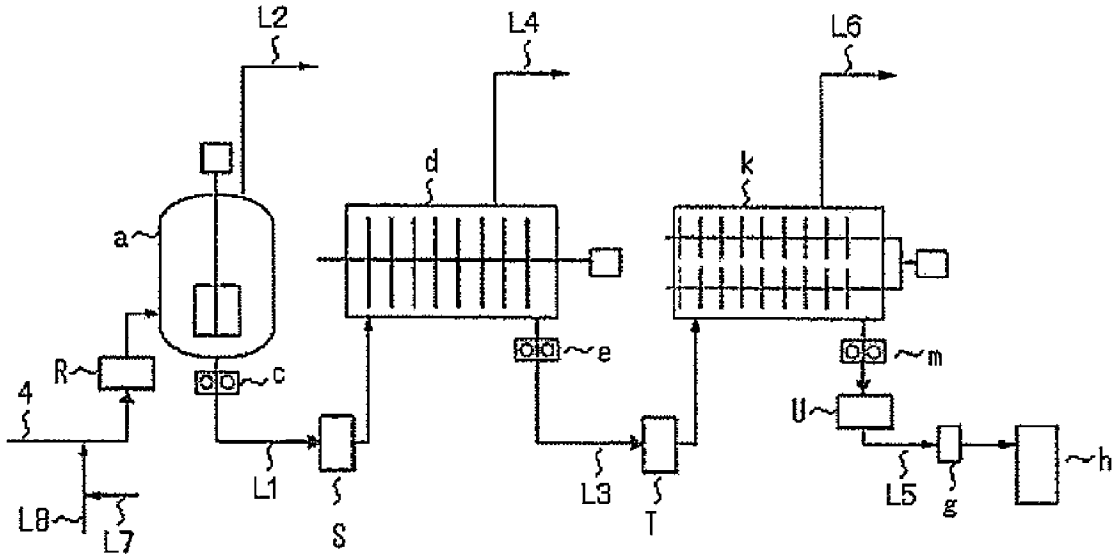
[請求項4] ポリエステルがポリブチレンテレフタレートである請求項３に記載のポリエステルの製造方法。

[請求項5] 請求項１又は請求項２に記載の１，４－ブタンジオールを、酸素含有雰囲気下に貯蔵する方法であって、該雰囲気の酸素濃度が０．１体積％から１０体積％である１，４－ブタンジオールの貯蔵方法。

[図1]


14
G
9
10
12
13
17
16
C
1
5
11
E
F
15
7
A
6
2
8
3
B
4
D

[図2]


L2
L4
L6
d
k
a
e
m
R
c
4
U
h
L1
L3
L5
g
L8
L7
S
T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/067467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C31/20(2006.01)i, *C08G63/183*(2006.01)i, *C08G63/83*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C31/20, C08G63/183, C08G63/83

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-234679 A (DAIREN CHEMICAL CORP.), 23 August 1994 (23.08.1994), claims; paragraph [0001]; example 1 (Family: none)	1-5 2
X	JP 2002-542211 A (Arco Chemical Technology, L.P.), 10 December 2002 (10.12.2002), claims; example 1 & US 6127584 A & EP 1171407 A1 & WO 2000/063143 A1 & CN 1346340 A & RU 2001127847 A	1-2,5
Y	JP 7-82191 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 March 1995 (28.03.1995), claims; paragraphs [0002], [0022]; examples (Family: none)	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 05 September, 2014 (05.09.14)	Date of mailing of the international search report 16 September, 2014 (16.09.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６７４６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C31/20(2006.01)i, C08G63/183(2006.01)i, C08G63/83(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C31/20, C08G63/183, C08G63/83

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 6-234679 A (DAIREN CHEMICAL CORPORATION) 1994.08.23, 特許請求の範囲、【０００１】、実施例１等（ファミリーなし）	1-5 2
X	JP 2002-542211 A (アルコ　ケミカル　テクノロジィ　エル．　ピー．) 2002.12.10, 特許請求の範囲、実施例１等 & US 6127584 A & EP 1171407 A1 & WO 2000/063143 A1 & CN 1346340 A & RU 2001127847 A	1-2,5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０９．２０１４	１６．０９．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　４５０７
高橋　直子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 7-82191 A (三菱化学株式会社) 1995.03.28, 特許請求の範囲、【０００２】、【００２２】、実施例等（ファミリーなし）	2