

(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
2012年12月20日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/173220 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/183 (2006.01) C07C 69/82 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065320
- (22) 国際出願日: 2012年6月15日(15.06.2012)
- (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 2011-135019 2011年6月17日(17.06.2011) JP
US61/498166 2011年6月17日(17.06.2011) US
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP). ジーヴォ, インコーポレイテッド(Gevo Inc.) [US/US]; 80112 コロラド州エンゲルウッド、スイート 310, ビルディングシー, インバネス ドライブ サウス 345 Colorado (US).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 田中 陽一郎(TANAKA, Youichiro) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). 森本 国弘(MORIMOTO, Kunihiro) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 大久保 拓郎(OKUBO, Takuro) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). 村田 良顕(MURATA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1
- 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). ピーターズ, マシュー(PETERS W. Matthew) [US/US]; 80112 コロラド州ハイランズ ランチ, ウィットフォード ドライブ 3552 Colorado (US).
- (74) 代理人: 小川 信一, 外(OGAWA, Shin-ichi et al.); 〒1040045 東京都中央区築地1丁目4番5号 第37興和ビル 清流国際特許業務法人 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING BIOMASS-DERIVED POLYESTER AND BIOMASS-DERIVED POLYESTER

(54) 発明の名称: バイオマス資源由来ポリエステル製造方法およびバイオマス資源由来ポリエステル

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing biomass-derived polyester having excellent dyeability that can greatly reduce the amount of fossil fuels used and suppress increases in carbon dioxide and is not inferior to conventional fossil fuel-derived products with regards to color and thermal stability. The biomass-derived dicarboxylic acid and/or ester-forming derivative thereof used as a raw material satisfies at least one of (A) 0.1 mg KOH/g or less of potassium hydroxide is required to neutralize the acid component extracted by organic solvent per 1 g of dicarboxylic acid and/or ester-forming derivative thereof, (B) 0.05 mg KOH/g or less of potassium hydroxide is required to neutralize the acid component extracted by water per 1 g of dicarboxylic acid and/or ester-forming derivative thereof, and (C) the sulfate ion content is 40 ppm or less.

(57) 要約: 化石資源の使用量、二酸化炭素の増大を大幅に抑制可能で、色調、熱安定性において、従来の化石資源由来製品と遜色ない一方、染色性に優れる特性を有するバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法を提供する。原料として使用するバイオマス資源由来ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体が、(A) ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体1gあたり有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が0.1mg KOH/g以下、(B) ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体1gあたり水により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が0.05mg KOH/g以下、(C) 硫酸イオンの含有量が40ppm以下、から選ばれる少なくとも一つを満たすことを特徴とする。



WO 2012/173220 A1

明 細 書

発明の名称：

バイオマス資源由来ポリエステル[®]の製造方法およびバイオマス資源由来ポリエステル

技術分野

[0001] 本発明はバイオマス資源由来の原料から得られるポリエステルの製造方法およびバイオマス資源由来ポリエステルに関する。

背景技術

[0002] 化石資源である石油は化学工業の重要な原料であるが、将来的には枯渇の懸念があるうえ、製造工程及び焼却廃棄時に大量の二酸化炭素を排出するため、地球規模での温暖化など環境問題も招いている。このような状況の中、再生原材料や環境負荷の低い材料の使用に大きな注目が集まっている。

[0003] バイオマス資源は、植物が光合成により水と二酸化炭素を原料にして転化してなるものであり、でんぷん、炭水化物、セルロース、リグニンなどがある。バイオマス資源は生産過程の中で二酸化炭素を原料として用いているため、バイオマス資源を用いた材料は、使用後焼却処理して二酸化炭素と水に分解されたとしても、新たに二酸化炭素を発生することにはならず、場合によっては再び植物に取り込まれることになるため、再生可能資源であると言える。これらバイオマス資源を化石資源の代替として使用することができれば、化石資源の減少および二酸化炭素の増加が抑制されることとなる。

[0004] 一方、ポリエステルは、機械的強度、化学的安定性、透明性に優れ、かつ安価であるため、各種の繊維、フィルム、シート、容器等として世界中でも多く使用されている合成樹脂のひとつである。このような使用量の多いポリエステルを再生可能なバイオマス資源から合成する試みが種々検討されている。例えばとうもろこしを発酵して、生物工学と化学工学の工程を通じて、1, 3-プロパンジオール（1, 3-PDO）を得て、非化石資源由来のバイオ材料を含有するポリプロピレンテレフタレート（PPT）、バイオマ

ス資源由来のエチレングリコールを原料としたポリエチレンテレフタレート（PET）などが報告されている（特許文献1～4）。しかしながら、これらポリマーの¹⁴C濃度から求まるバイオ化率は理論上それぞれ27%（PPT）、20%（PET）にとどまる。これに対し、バイオマス資源由来のテレフタル酸成分を用いたバイオ化率が94%のポリブチレンテレフタレート（特許文献5）やポリエチレンテレフタレート（特許文献6）も報告されているが、バイオマス資源由来のポリエステル原料にはバイオマス資源由来のアミノ酸やたんぱく質、金属カチオンなどに由来する種々の微量不純物が存在しているため、重合反応性が悪く実用化に耐えうるほどの粘度を有するポリマーを得ることは困難であり、また仮に得られたとしてもポリマーは著しく着色するため用途が極めて限定されるなどの課題を有していた。これらの課題に対して、本発明者らの研究グループはバイオマス資源由来ポリエステルにリン化合物を含有させることにより、重合反応性が良好で、かつポリマー色調の良好な高いバイオ化率のバイオマス資源由来ポリエステルが得られることを報告した（特許文献7）。しかしながら、同条件で得られる化石資源由来ポリエステルと比較すると、依然として色調や熱安定性は劣っていた。従来からの化石資源由来ポリエステル製品をバイオマス資源由来ポリエステル製品で代替するためには、ポリエステルペレットの段階で化石資源由来ポリエステルと同等の色調とすることが求められる。特に染色等をおこなう繊維では、ポリエステルペレットの段階で従来品と色調が異なると、紡糸・染色後の風合いが従来品と変わってしまうため、ペレット段階で従来の化石資源由来品と色調を同等にすることが求められる。しかしながら、このような要求を満たすバイオマス資源由来ポリエステルは未だ得られていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第6,428,767B1（実施例）

特許文献2：中国特許公開CN101046007（特許請求の範囲）

特許文献3：日本国特開2009-91694号公報（特許請求の範囲）

特許文献4：国際公開第2009/72462号公報（特許請求の範囲）

特許文献5：国際公開第2010/78328号公報（特許請求の範囲）

特許文献6：国際公開第2009/120457号公報（特許請求の範囲）

特許文献7：日本国特開2011-219736号公報（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、化石資源の減少および二酸化炭素の増大を大幅に抑制するため、従来からの化石資源由来ポリエステル製品を代替可能なほど同等の色調および熱安定性を有するバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法およびそれにより得られるバイオマス資源由来ポリエステルを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために鋭意検討をおこなった結果、バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を用いるバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法において、バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体中の有機酸成分、無機酸成分、硫酸イオンの含有量から選ばれる少なくとも一つを一定範囲にすることにより、上記課題を解決することを見出した。

[0008] すなわち、本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、前記バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体が、以下の（A）、（B）、（C）から選ばれる少なくとも一つを満たすことを特徴とする。

（A）ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体1gあたり有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が0.1mg KOH/g以下

（B）ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体1gあたり水により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が0.05mg KOH/g以下

(C) 硫酸イオンの含有量が40ppm以下

また本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、下記(1)～(4)の工程を含むプロセスで得られたバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を用いることを特徴とする。

(1) バイオマス資源から発酵法によりイソブタノールを得る工程

(2) イソブタノールから脱水によりイソブテンを得る工程

(3) イソブテンからパラキシレンへ変換する工程

(4) パラキシレンからテレフタル酸および／またはそのエステル形成性誘導体を得る工程

さらに本発明に係るバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、上述した(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも一つを満たすことを特徴とする。また本発明のバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を製造する方法は、バイオマス資源由来ジカルボン酸のジアルキルエステルを蒸留精製することを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明の製造方法によれば、上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも一つを満たすバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を用いて重合することにより、重合反応性が優れかつ実用化可能な高粘度を有すると共に、従来の化石資源由来ポリエステル製品と置き換えが可能なほど色調および熱安定性が良好なバイオマス資源由来ポリエステルを得ることができる。

[0010] 本発明の製造方法で使用するバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、灰分が100ppm以下であることが好ましい。また上述したバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体と共に、バイオマス資源由来ジオールを原材料に用いることが好ましく、バイオ化率を一層高くすることができる。また酸化防止剤を用いることが好ましい。

- [0011] 本発明の製造方法により得られるバイオマス資源由来ポリエステルの固有粘度は、 $0.4 \sim 2.0 \text{ dl g}^{-1}$ であるとよい。またこのポリエステルの色調b値は $-10 \sim 15$ であるとよい。更にこのポリエステル中のジエチレングリコール含有量は $0.1 \sim 3.0$ 重量%であるとよい。
- [0012] 上述した要件(A)～(C)から選ばれる少なくとも一つを満たすバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、バイオマス資源由来ポリエステルを製造する原材料に好適に使用することができるばかりでなく、他の用途にも広く使用することができる。このバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、灰分が 100 ppm 以下であるとよい。このようなバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、蒸留精製すること、好ましくはアルカリ条件下で蒸留精製することにより容易に得られる。
- [0013] 本発明により得られるバイオマス資源由来ポリエステルは、現在広汎な用途に利用され使用量の多い従来からの化石資源由来ポリエステル製品の代替となり、化石資源の減少および二酸化炭素の増大を大幅に抑制することが出来る。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体をジカルボン酸成分として用いることが必須である。バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体をジカルボン酸成分として用いることにより、バイオ化率を高め、化石資源の使用量抑制および二酸化炭素の増大の抑制という目的を達成できる。全ジカルボン酸成分に対するバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体の割合は、 80 モル%以上であることが好ましく、 100 モル%であることがより好ましい。
- [0015] しかしながら、バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を合成するための原料中にはバイオマス資源由来のアミノ

酸やたんぱく質に由来する塩基成分やルイス酸性を有する金属カチオン等、微量の不純物が存在している。このため化石資源由来化合物と同様の方法では、これら不純物による反応性低下のためにバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を得ることが出来ず、相等する化石資源由来化合物の合成時よりも、触媒等の試薬が過剰に必要であったり、途中工程で無機酸を大量に用いたり、ジカルボン酸からジアルキルエステルを得る工程を2回繰り返す必要があり、その結果、得られるバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体中にはバイオマス資源由来の有機酸や反応未完物質である有機酸のほか、途中工程で用いる無機酸成分や硫酸イオンが多量に含まれている。これら有機酸成分、無機酸成分および硫酸イオンの存在は副生物であるジエチレングリコールを増大させ、得られるポリエステル融点が下がり熱安定性を損なうほか、ポリエステルの色調も悪化させる原因となる。

[0016] 本発明のバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、精製工程を含む製造法により得られることが好ましい。精製方法としては、例えばイオンクロマトグラフィーを用いる方法や、蒸留、再結晶、昇華の他、水、アルコール、カルボン酸或いはそれらの混合物を用いた晶析ならびに洗浄、ろ過、乾燥などの任意の単位操作を任意の組み合わせで、必要に応じて繰り返し実施することを例示することができる。このような精製方法により、本発明に適したバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を得ることが出来る。中でもバイオマス資源由来ジカルボン酸のジアルキルエステルを蒸留精製するのが工業的にも簡便であり好ましく、さらにアルカリ条件下で蒸留精製することが特に好ましく、高効率で精製され、高い回収率を保ったまま、有機酸成分および／または無機酸成分および／または硫酸イオンの含有量を限定したバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を得ることが出来る。

[0017] 本発明で言うアルカリ条件下での蒸留精製とは、アルカリ性物質を共存さ

せた状態から蒸留することである。アルカリ性物質としては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの無機アルカリ性物質が好ましく用いられ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムがより好ましく用いられる。

[0018] またアルカリ性物質を共存させる量としては、特に制限されるものではなく、例えばバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体が含有する有機酸成分および／または無機酸成分および／または硫酸イオンの当量以上の量にすることができる。

[0019] 本発明のバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、以下の（A）、（B）、（C）から選ばれる少なくとも一つを満たすことを特徴とする。

（A）ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体 1 g あたり有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.1 mg KOH/g 以下

（B）ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体 1 g あたり水により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.05 mg KOH/g 以下

（C）硫酸イオンの含有量が 40 ppm 以下

本発明において、バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、上述した要件（A）、（B）、（C）から選ばれる 1 以上を満たすことが必要であり、いずれか 1 つを満たしてもよいし、2 つまたは 3 つ全部を満たしてもよい。以下、要件（A）～（C）について説明する。

[0020] 本発明では、（A）バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体 1 g あたり有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.1 mg KOH/g 以下であることが好ましい。この中和に要する水酸化カリウム量が 0.1 mg KOH/g より多くなると、重合反応性が低下し、また得られるポリエステル熱安定性の低

下や着色を引き起こす。また中和に要する水酸化カリウム量が少ないほど好ましいが、 0.0001 mg KOH/g より低くするには、精製工程にコストがかかりすぎるため現実的ではない。え、少量の酸成分が残存していると、特にポリエチレンテレフタレート重合時にはジエチレングリコールの副生がわずかに増え、得られるポリエステルの色調や熱安定性を損なうことなく、得られる繊維の染色性がよくなる。好ましくは $0.0001 \sim 0.1 \text{ mg KOH/g}$ 、さらに好ましくは $0.0005 \sim 0.08 \text{ mg KOH/g}$ の範囲であり、特に好ましくは $0.001 \sim 0.05 \text{ mg KOH/g}$ の範囲である。

[0021] 本発明の要件(A)で用いる有機溶媒としては、バイオマス資源由来ジカルボン酸のエステル形成性誘導体中の不純物であるジカルボン酸モノアルキルエステル体やバイオマス資源由来のアミノ酸等、有機酸成分を抽出出来るものであれば何でもよいが、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等のアルコール系溶媒やベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*p*-キシレン、*m*-キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒やジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒のほか、酢酸エチル、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上併用して用いても良い。中でもエタノールとパラキシレンを1:2で混合したものを有機溶媒として用いるのが特に好ましい。

[0022] 本発明では、(B)バイオマス資源由来ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体1gあたり水により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.05 mg KOH/g 以下であることが好ましい。この中和に要する水酸化カリウム量が 0.05 mg KOH/g より多くなると、得られるポリエステルの色調や熱安定性が悪化する。また中和に要する水酸化カリウム量が少ないほど好ましいが、 0.0001 mg KOH/g

gより少なくするには、精製工程にコストがかかりすぎるため現実的ではない。例えば、少量の酸成分が残存していると、特にポリエチレンテレフタレート重合時にはジエチレングリコールの副生がわずかに増え、得られるポリエステルの色調や熱安定性を損なうことなく、得られる繊維の染色性がよくなる。好ましくは0.0001~0.05 mg KOH/g、より好ましくは0.0001~0.015 mg KOH/gの範囲である。

[0023] 本発明の要件(B)で用いられる水はバイオマス資源由来ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体中の不純物である無機酸成分を抽出出来るものであれば何でもよいが、例えば水道水、蒸留水、イオン交換水、超純水等が挙げられる。分析の精度を高めるためには、蒸留水、イオン交換水または超純水であることが好ましい。

[0024] なお本発明のバイオマス資源由来ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体中に含まれる酸成分としては、上述の通り有機酸成分と無機酸成分があり、基本的に有機酸成分は有機溶媒で抽出され、無機酸成分は水で抽出されており、これら酸成分を中和するのに必要となる水酸化カリウム量もそれぞれ異なる。すなわち、それぞれ別の不純物含有量を間接的かつ定量的に表す指標である。具体的には、有機酸成分としては、バイオマス資源由来のアミノ酸やジカルボン酸のジアルキルエステルを原料に用いる場合の反応未完物質であるジカルボン酸モノアルキルエステルなどが挙げられる。これら疎水性の高い有機酸は基本的に上述の水では抽出されず、有機溶媒でなければ抽出されない。一方、無機酸成分としては、バイオマス資源由来の無機酸成分のほか、精製・合成過程で使用される中和剤、添加剤、触媒等の無機酸成分、例えば硫酸や臭化水素酸、塩酸等が挙げられ、これら親水性の高い無機酸は基本的に上述の有機溶媒では抽出されず、水でなければ抽出されない。

[0025] 本発明では、(C)バイオマス資源由来ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体中の硫酸イオンの含有量が40 ppm以下であることが好ましい。この硫酸イオンが40 ppmを超えると、得られるポリエステル

ルの色調や熱安定性が悪化する。また硫酸イオンは少ないほど好ましいが、0.01 ppmより少なくするには、精製工程にコストがかかりすぎるため現実的ではない。硫酸イオンが少量存在することによって、特にポリエチレンテレフタレート重合時にはジエチレングリコールの副生がわずかに増え、得られるポリエステルの色調や熱安定性を損なうことなく、得られる繊維の染色性がよくなる。硫酸イオンの含有量としては、好ましくは0.01～40 ppmの範囲であり、より好ましくは0.01～10 ppmの範囲である。

[0026] 本発明のバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体は、後述の方法によって求まる灰分が100 ppm以下であるとポリエステルの着色を抑制し、また異物の発生を抑制できるため好ましい。この灰分は少ないほうが好ましいが、0.01 ppmより少なくするには、精製工程にコストがかかりすぎるため現実的ではない。好ましくは0.01～100 ppm、より好ましくは0.1～80 ppmの範囲であり、特に好ましくは0.5～50 ppmの範囲である。本明細書において、灰分は、ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を白金皿に精秤し（W1）、電熱器にて燃焼させ、さらに硫酸を加えて燃焼させた後に、550℃の電気炉にて灰化した後の残留物の重量を精秤し（W2）、次式により灰分を求める。

$$\text{灰分 (ppm)} = (W2 / W1) \times 10^6$$

W1：白金皿に精秤した試料の重量（g）

W2：残留物の重量（g）

[0027] 本発明のバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸やテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体が挙げられ、なかでもテレフタル酸および／またはそのエステル形成性誘導体であることが特に好ましい。テレフタル酸および／またはそのエステル形成性誘導体として特に好ましい態様は、テ

レフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジエチルエステル、テレフタル酸ジプロピルエステル、テレフタル酸ジブチルエステル、テレフタル酸メチル（2-ヒドロキシエチル）エステル、テレフタル酸ジ（2-ヒドロキシエチル）エステルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上併用して用いても良い。特にテレフタル酸ジメチルエステルであると、蒸留精製することが可能となり、高純度にすることが出来るためより好ましい。

[0028] 本発明において、バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体が、バイオマス資源由来ジカルボン酸のジアルキルエステルである場合、ジカルボン酸モノアルキルエステルの含有量は0.05重量%以下であることが好ましい。ジカルボン酸モノアルキルエステルの含有量が0.05重量%より多いと、ジカルボン酸のジアルキルエステルのエステル交換反応性が低下する。

[0029] 本発明のバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を得る方法としては特に限定されず、どのような方法が用いられてもよい。バイオマス資源由来テレフタル酸は、例えば、特許文献5や国際公開第2010/148070号公報に記載の方法などが挙げられる。また、特許文献6や日本国特開2007-176873号公報、国際公開第2009/64515号公報、国際公開第2009/79213号公報、国際公開第2010/151346号公報、日本国特開2011-168501号公報に記載の方法などが挙げられる。また、上記の方法で得られるバイオマス資源由来ジカルボン酸をメタノールやエタノール等のアルコールでエステル化して得る方法などが挙げられる。なかでも国際公開第2009/79213号公報に従って、下記(1)～(3)の工程を含むプロセスで得られたバイオマス資源由来パラキシレンを用い、下記(4)のプロセスに従ってバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を得る方法が特に好ましい。

(1) バイオマス資源から発酵法によりイソブタノールを得る工程

(2) イソブタノールから脱水によりイソブテンを得る工程

(3) イソブテンからパラキシレンへ変換する工程

(4) パラキシレンからテレフタル酸および／またはそのエステル形成性誘導体を得る工程

[0030] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法で用いるジオール成分としては、バイオマス資源由来ジオールであることが、バイオ化率を高め、化石資源の使用量抑制および二酸化炭素の増大抑制という目的を達成出来るため好ましい。全ジオール成分に対するバイオマス資源由来ジオールの割合は、80モル%以上であることがより好ましく、100モル%であることが最も好ましい。

[0031] ジオールは、得られるポリエステルの物性が良好である観点から、エチレングリコール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。特にエチレングリコールであると得られるポリマーの融点が高くなり好ましい。

[0032] バイオマス資源からこれらジオールを得る方法は特に限定されず、どのような方法が用いられてもよいが、例としてそれぞれ以下の方法が挙げられる。

[0033] バイオマス資源からエチレングリコールを得る方法としては、例えば、とうもろこし、さとうきび、小麦または農作物の茎などのバイオマス資源から得る方法がある。これらバイオマス資源はまずでんぷんに転化され、でんぷんは水と酵素でグルコースに転化され、続いて水素添加反応にてソルビトールに転化され、ソルビトールは引続き一定の温度と圧力で触媒存在下、水素添加反応にて各種のグリコールの混合物となり、これを精製してエチレングリコールを得る方法がある。別の方法として、さとうきび等の炭水化物系作物などから生物学的処理方法によりバイオエタノールを得た後、エチレンへ変換し、さらにエチレンオキサイドを経てエチレングリコールを得る方法がある。さらに別の方法として、バイオマス資源からグリセリンを得た後、エチレンオキサイドを経由してエチレングリコールを得る方法がある。このよ

うにして得られるエチレングリコールは種々の不純物を含んでいるが、不純物として1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールのそれぞれが1重量%以下であることが好ましく、得られるポリエステルは物性面から0.5重量%以下であることが更に好ましく、得られるポリエステルの色調の観点から0.1重量%以下であることがより好ましい。

[0034] バイオマス資源から1, 3-プロパンジオールを得る方法としては特に限定されないが、例えばグルコース等の糖から発酵、それに続く精製により得ることが出来る。

[0035] バイオマス資源から1, 4-ブタンジオールを得る方法としては特に限定されないが、例えば発酵法により得られたコハク酸、コハク酸無水物、コハク酸エステル、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸エステル、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン等から還元等の化学合成により1, 4-ブタンジオールを得ることが出来る。

[0036] 本発明の製造方法において、本発明の効果が実質的に損なわれない範囲内で、共重合成分を含有することができる。共重合成分として、例えばイソフタル酸、イソフタル酸-5-スルホン酸塩、フタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体や、コハク酸、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、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体などのジカルボン酸成分や、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、分子量が500~20000のポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシトリメチレングリコール、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物、テトラメチルシクロブタンジオールのようなジオール成分を例示することができる。これら共重合成分は単独あるいは2種類以上を組み合わせ使用することも可能で

ある。

[0037] 本発明の最も好ましい態様は、ジカルボン酸成分としてバイオマス資源由来テレフタル酸および／またはバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルエステルが用いられ、ジオール成分としてはバイオマス資源由来のエチレングリコールが用いられるバイオマス資源由来ポリエチレンテレフタレート of 製造方法である。

[0038] 本発明により得られるバイオマス資源由来ポリエステルは、後述する方法によって求められるバイオ化率が、60%以上であると化石資源の減少および二酸化炭素の増大をより抑制できるため好ましい。本発明でいうバイオ化率とは、ASTM D6866に基づき、ポリマー中の全炭素原子に対して、1950年代の循環炭素中の放射性炭素(^{14}C)の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の炭素の割合を示す。バイオ化率は、70%以上がより好ましく、90%以上が特に好ましく、共重合成分がない場合は、100%であることが最も好ましい。

[0039] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、(1)ジオールとバイオマス資源由来ジカルボン酸とをエステル化反応させる、または(2)ジオールとバイオマス資源由来ジカルボン酸のエステル形成性誘導体とをエステル交換反応させることによって低重合体を得た後、反応器内を減圧にして重合反応をおこない高分子量ポリエステルを得る製造方法であることが好ましい。

[0040] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法において、エステル化反応に用いられる触媒は、リチウム、マグネシウム、マンガン、カルシウム、コバルト、亜鉛、チタンなどの化合物を用いても良く、または無触媒であっても良い。また、エステル交換反応に用いられる触媒としては、リチウム、マグネシウム、マンガン、カルシウム、コバルト、亜鉛、チタンなどの化合物などが用いられる。また、重合反応に用いられる触媒としては、アンチモン、チタン、アルミニウム、スズ、ゲルマニウムなどの化合物などが用いられる。

- [0041] アンチモン化合物としては、アンチモンの酸化物、アンチモンカルボン酸、アンチモンアルコキシドなどが挙げられ、具体的には、アンチモンの酸化物として、3酸化アンチモン、5酸化アンチモン等が挙げられ、アンチモンカルボン酸として、酢酸アンチモン、シュウ酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリウム等が挙げられ、アンチモンアルコキシドとして、アンチモントリ-*n*-ブトキシド、アンチモントリエトキシド等が挙げられる。
- [0042] チタン化合物としては、チタン錯体、テトラ-*i*-プロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネートテトラマーなどのチタンアルコキシド、チタンアルコキシドの加水分解により得られるチタン酸化物、チタンアセチルアセトナートなどが挙げられる。中でも多価カルボン酸および／またはヒドロキシカルボン酸および／または多価アルコールをキレート剤とするチタン錯体であることが、ポリマーの熱安定性、色調および口金まわりの堆積物の少なさの観点から好ましい。チタン化合物のキレート剤としては、乳酸、クエン酸、マンニトール、トリペンタエリスリトール等が挙げられる。
- [0043] アルミニウム化合物としては、カルボン酸アルミニウム、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物、塩基性アルミニウム化合物などが挙げられ、具体的には酢酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、塩基性酢酸アルミニウムなどが挙げられる。
- [0044] スズ化合物としては、モノブチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズオキシド、ヘキサエチルジスズオキシド、トリエチルスズヒドロオキシド、モノブチルヒドロキシスズオキシド、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイドなどが挙げられる。
- [0045] ゲルマニウム化合物としては、ゲルマニウムの酸化物、ゲルマニウムアルコキシドなどが挙げられ、具体的には、ゲルマニウムの酸化物として、二酸

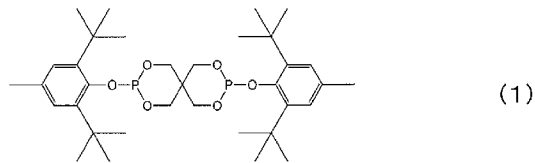
化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムアルコキシドとして、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド等が挙げられる。

- [0046] リチウム化合物としては、具体的には、酸化リチウム、水酸化リチウム、リチウムアルコキシド、酢酸リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。
- [0047] マグネシウム化合物としては、具体的には、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。
- [0048] マンガン化合物としては、具体的には、塩化マンガン、臭化マンガン、硝酸マンガン、炭酸マンガン、マンガンアセチルアセトネート、酢酸マンガン等が挙げられる。
- [0049] カルシウム化合物としては、具体的には、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルコキシド、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。
- [0050] コバルト化合物としては、具体的には、塩化コバルト、硝酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト四水塩等が挙げられる。
- [0051] 亜鉛化合物としては、具体的には、酸化亜鉛、亜鉛アルコキシド、酢酸亜鉛等が挙げられる。
- [0052] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、酸化防止剤を添加することが好ましい。バイオマス資源由来ポリエステル原料には、バイオマス資源由来のアミノ酸やたんぱく質に由来する塩基成分をはじめとした種々の微量不純物が存在するため、重合反応という高温条件下では異物を形成したり、得られるポリエステルの熱安定性の悪化や着色を引き起こす場合がある。酸化防止剤の添加によって、異物の形成を抑制し、熱安定性、ポリマー色調に優れたバイオマス資源由来ポリエステルを得ることが出来る。
- [0053] 酸化防止剤としては、特に限定はされないが、リン系、ヒンダードフェノール系、イオウ系、ヒドラジン系、トリアゾール系酸化防止剤などが挙げら

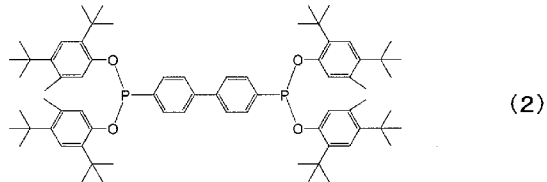
れる。これらは単独で用いてもまたは2種類以上併用して用いてもよい。

[0054] リン系の酸化防止剤としては、ホスファイト化合物、ホスフェート化合物、ホスホナイト化合物、ホスホネート化合物、ホスフィナイト化合物、ホスフィネート化合物が挙げられる。中でも、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル等は、異物粒子の発生を抑制する効果が高く、成形加工性が良好となるため好ましい。また、化学式(1)で表される、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト(PEP-36:旭電化社製)、化学式(2)で表される、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)[1,1-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホナイト(GSY-P101:大崎工業社製)、化学式(3)で表される、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト(PEP-24G:旭電化社製またはIRGAFOS126:チバ・ジャパン社製)、化学式(4)で表される、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホナイト(IRGAFOS P-EPQ:チバ・ジャパン社製またはSandostab P-EPQ:クラリアント社製)などのリン化合物は、色調や熱安定性改善の面から好ましい。これらのリン化合物は単独で用いても、2種以上を併用して用いても良い。

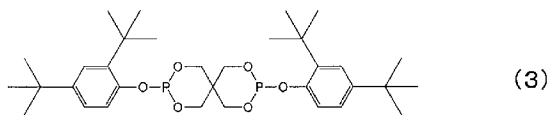
[化1]



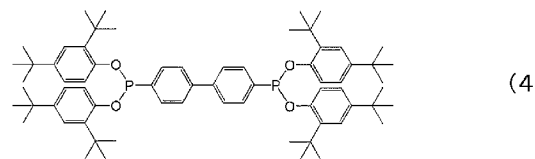
(1)



(2)



(3)



(4)

[0055] ヒンダードフェノール系の酸化防止剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、チオジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4, 6 - ビス (オクチルチオメチル) - 0 - クレゾール等が挙げられる。中でも、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (IRGANOX 1010 : チバ・ジャパン社製) は、着色を抑制する効果が高いため好ましい。

[0056] イオウ系の酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール - テトラキス (3 - ドデシルチオプロピオネート) 等が挙げられる。中でもペンタエリスリトール - テトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) (Sumilize T

P-D：住友化学社製）は、熱安定性を向上させ、着色を抑制する効果が高いため好ましい。

[0057] ヒドラジン系の酸化防止剤としては、デカメチレンジカルボキシリックアシッドービス（N'－サリシロイルヒドラジド）、イソフタル酸ビス（2－フェノキシプロピオニルヒドラジド）、N－ホルミル－N'－サリシロイルヒドラジン等が挙げられる。

[0058] トリアゾール系の酸化防止剤としては、ベンゾトリアゾール、3－（N－サリシロイル）アミノ－1，2，4－トリアゾール等が挙げられる。

[0059] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法において、酸化防止剤の添加量は特に限定されないが、得られるポリエステルに対して0.1～10000 ppmの範囲であることが好ましい。添加量が上記範囲内であると、異物の発生を抑制するため成型加工性が良好で、かつ色調、熱安定性に優れたポリエステルが得られる。より好ましくは1～1000 ppmの範囲であり、特に好ましくは5～500 ppmの範囲である。

[0060] 本発明で得られるバイオマス資源由来ポリエステルは、後述する測定方法により求められる固有粘度（ $[\eta]$ ）が0.4～2.0 dl g⁻¹であることが好ましい。ここで、ポリエステルの固有粘度は、オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した値であり、ポリエステルの機械的特性を表す指標である。固有粘度が0.4 dl g⁻¹未満であると、機械特性が不十分となり、実用に耐えうる成形品を得ることが困難となる。本発明のポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合は、固有粘度が0.4～1.5 dl g⁻¹であることがさらに好ましく、0.6～1.3 dl g⁻¹であることが特に好ましい。また、本発明のポリエステルがポリプロピレンテレフタレートである場合は、固有粘度が0.6～2.0 dl g⁻¹であることがさらに好ましく、0.7～1.6 dl g⁻¹であることが特に好ましい。本発明のポリエステルがポリブチレンテレフタレートである場合は、固有粘度が0.6～2.0 dl g⁻¹であることがさらに好ましく、0.8～1.8 dl g⁻¹であることが特に好ましい。

- [0061] 本発明で得られるバイオマス資源由来ポリエステルは、ペレット化されたチップ形状での色調がハンター値でb値が-10~15の範囲にあることが、繊維やフィルムなどの成型品の色調の点から好ましい。ポリエステルのb値は、より好ましくは-5~15、さらに好ましくは-3~12、特に好ましくは0~10の範囲であるとよい。ハンター値(L、a、b値)は、JIS Z 8730に記載の表色系に基づき測定する。原料であるバイオマス資源由来ジカルボン酸および/またはそのエステル形生成誘導体中の有機酸成分や無機酸成分や硫酸イオンの含有量が多いとb値は高くなる傾向がある。
- [0062] さらに後述する方法により求まる、相等する化石資源由来ポリエステルとの色差 ΔE が1.5以下であることが好ましく、1.0以下であると実質的に目視で区別がつかなくなるため、より好ましい。ここで言う、相等する化石資源由来ポリエステルとは、バイオマス資源由来ポリエステルと同条件でエステル化またはエステル交換をおこない、同条件で重合された化石資源由来ジオールと化石資源由来ジカルボン酸からなる化石資源由来ポリエステルのことを表す。
- [0063] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、色調調整剤を用いてもよい。上述したように、バイオマス資源由来のポリエステル原料中に含まれる不純物は、ポリエステルの着色を引き起こす場合があるが、色調調整剤を用いると、色調を良好に出来る。色調調整剤としては、染料、顔料特に限定はされないが、成型加工性の面において染料を用いるのが好ましい。特にCOLOR INDEX GENERIC NAMEで具体的にあげると、SOLVENT BLUE 104、SOLVENT BLUE 45等の青系の色調調整剤、SOLVENT VIOLET 36、SOLVENT VIOLET 8等の紫系色調調整剤、SOLVENT RED 24、SOLVENT RED 25等の赤系色調調整剤、SOLVENT ORANGE 60等の橙系色調調整剤が挙げられる。中でも、SOLVENT BLUE 104やSOLVENT BLUE 45等の青系の色調調整剤、SOLVENT VIOLET 36等の紫系色調調整剤は装置腐

食の要因となりやすいハロゲンを含有せず、高温での熱安定性が比較的良好で発色性に優れるため好ましい。これらは単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。添加する色調調整剤の量は特に限定されないが、得られるポリエステルに対して合計して0.1~100ppmの範囲であると、明度が高いポリエステルが得られるため好ましい。より好ましくは0.5~20ppmの範囲であり、特に好ましくは1~5ppmの範囲である。

[0064] 本発明で得られるバイオマス資源由来ポリエステルは、カルボキシル末端基濃度が1~50当量/トンの範囲であることが好ましい。カルボキシル末端基濃度が低いほど熱安定性が良好となり、再溶融時のポリマーの着色が低減でき、溶融紡糸時の口金周りの堆積物が低減し紡糸安定性が向上するため好ましい。カルボキシル末端基濃度は好ましくは40当量/トン以下である。

[0065] 本発明で得られるバイオマス資源由来ポリエステルの熱安定性は、後述する方法により求まる「 Δb 値290」および「 Δ カルボキシル末端基290」で表され、「 Δb 値290」が2以下であることが好ましく、「 Δ カルボキシル末端基290」が10当量/トン以下であることが好ましい。ここで「 Δb 値290」は、ポリエステルの150℃で12時間減圧乾燥させた後、窒素雰囲気下290℃で60分間加熱溶融させた後、上述の方法にてb値を測定し、加熱溶融前後のb値の差を Δb 値290とした。また「 Δ カルボキシル末端基290」は、ポリエステルの150℃で12時間減圧乾燥させた後、窒素雰囲気下290℃で60分間加熱溶融させた後、カルボキシル末端基濃度を測定し、加熱溶融前後のカルボキシル末端基濃度の差を Δ カルボキシル末端基290として求めた。

[0066] 本発明で得られるバイオマス資源由来ポリエステルは、ジエチレングリコールの含有量が0.1~3.0重量%の範囲にあると、ポリエステルの熱安定性、およびポリエステル繊維の発色性が良好となるため好ましい。ジエチレングリコールは、ポリエステルの熱安定性の観点からは少ないほうが好ましいが、ポリエステル繊維の染色性の観点からは多いほうが好ましい。化石

資源由来ポリエステル原料から得られるポリエステルに比べて、バイオマス資源由来ポリエステル原料から得られるポリエステルはジエチレングリコールの含有量が多くなる傾向があるので、バイオマス資源由来ポリエステル繊維は染色性が良好であるが、熱安定性が悪化する場合がある。そのため原料として、以下の(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも一つを満たすバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を用いて製造する必要がある。

(A) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体 1 g あたり有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.1 mg KOH / g 以下

(B) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体 1 g あたり水により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.05 mg KOH / g 以下

(C) 硫酸イオンの含有量が 40 ppm 以下

[0067] ジエチレングリコールの含有量は、0.3～3.0重量%の範囲であることが好ましく、1.0～2.5重量%の範囲であると化石資源由来品と比較して色調や熱安定性が同等でありながら染色性が改善されるため特に好ましい。

[0068] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、必要に応じて紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、可塑剤もしくは消泡剤又はその他の添加剤等を配合してもよい。特にバイオマス資源由来ポリエステルの繊維用途として用いる場合には、酸化チタンを添加すると、衣料用繊維に好ましい明度と防透性を付与できるため好ましい。

[0069] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、より高分子量のポリエステルを得るため、固相重合を行ってもよい。固相重合は、装置・方法は特に限定されないが、不活性ガス雰囲気下または減圧下で加熱処理されることで実施される。不活性ガスはポリエステルに対して不活性なものであれば良く、例えば窒素、ヘリウム、炭酸ガスなどを挙げることができるが、

経済性から窒素が好ましく用いられる。また、減圧下としては、装置内の圧力を133Pa以下の条件とすることが好ましく、より減圧条件にすることが固相重合反応に要する時間を短くできるため有利である。

- [0070] 本発明で得られるバイオマス資源由来ポリエステルはリサイクルすることも出来る。具体的にはバイオマス資源由来ポリエステルの廃棄物を原料に用い、バイオマス資源由来または化石資源由来のジオール成分により解重合反応をおこない、まずビス（ヒドロキシアルキル）テレフタレートを得る。これを再度重合してもよいが、好ましくはメタノールやエタノールでさらにエステル交換をおこない、テレフタル酸ジメチルエステルまたはテレフタル酸ジエチルエステルとし、蒸留により高純度に精製することが可能となる。このテレフタル酸ジアルキルエステルを用いて再度重合すると、重合反応性が良好で、着色の少ないポリエステルを得ることが出来る。
- [0071] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法は、バッチ重合、半連続重合、連続重合いずれでも生産することができる。
- [0072] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法により生産されるポリエステルは通常のポリエステルの加工方法で加工することができ、繊維、フィルム、シート、ボトルや樹脂などの成形品に好適であり、各種の最終製品に製造することができる。
- [0073] 本発明で得られるバイオマス資源由来ポリエステルを用いてなる繊維は、衣料用途、産業資材用途、医療用途に用いることが出来るが、ポリエステルの着色が少ないことから高い意匠性が求められる衣料用途や、熱安定性が高いことから産業資材用途に好ましく用いられる。産業資材用途としては、自動車用途繊維、例えばカーシート、シートベルト、天井材等の内装材やタイヤのゴム補強用繊維に用いることが好ましい。特に本発明のバイオマス資源由来ポリエステルは焼却しても二酸化炭素の増大を抑制することが出来ることから、使用後にサーマルリサイクルとして焼却処分されることが多く、かつ高い熱安定性が求められるタイヤのゴム補強用繊維、例えばカーカス材やキャップ材に用いることが好ましい。

[0074] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルから繊維を得る方法は、通常の溶融紡糸－延伸工程を適用することができる。具体的には、ポリエステルペレットを融点以上に加熱して溶融させた後に、細孔から吐出し、冷却風にて冷却固化後、油剤を付与して、引き取りローラによって引き取り、引き取りローラ後に配置された巻取り装置によって巻き取ることで未延伸糸を採取することができる。このようにして巻き取られた未延伸糸は、加熱された一對以上のローラで延伸、最後に緊張又は弛緩熱処理を施すことで用途に応じた力学特性等の物性が付与されたポリエステル繊維となる。なお、この延伸工程においては、上記した溶融紡糸工程において引き取った後に一旦巻き取ることなく連続しておこなうことができ、生産性等の工業的な観点では連続延伸とすることが好ましい。ここで、この延伸－熱処理を施すにあたり、延伸倍率、延伸温度および熱処理条件は目標とする繊維の繊度、強度、伸度、収縮率等によって適宜選択することができる。

[0075] 本発明で得られるバイオマス資源由来ポリエステルを用いてなる繊維は、染料吸尽率が90%以上であることが好ましい。ここで言う染料吸尽率とは、以下の条件にて染色を行った時の染料浴液の染色前後の吸光度を、分光光度計（HITACHI社製、U-3000）を用いて測定し、次式により求められる値であり、ポリエステル繊維の染色性、発色性を表す指標となる。

染色条件は、以下の通りである。

- ・染料：Sumikaron Blue S-3RF (A) (アゾ系分散染料、住友ケムテックス社製)
- ・濃度：3%owf
- ・浴比：1：20
- ・染色温度：110℃
- ・染色時間：60分

$$\text{染料吸尽率 (\%)} = \{ (A_{bs0} - A_{bs1}) / A_{bs0} \} \times 100$$

(A_{bs0}：染料浴液の染色前の最大吸光波長における吸光度、A_{bs1}：染料浴液の染色後の最大吸光波長における吸光度)

[0076] 染料吸尽率が95%以上であると、発色性、深色性が良好となり染色性に優れた繊維といえる。染料吸尽率は、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが特に好ましい。

実施例

[0077] 以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性は以下に述べる方法で測定した。

[0078] (1) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体から有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量（単位；mg KOH/g）

ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体1gをエタノールとパラキシレンを1：2で混合した滴定溶剤に溶かし、指示薬としてフェノールレッドとブロムチモールブルーを用いて0.1mol/L水酸化カリウム・エタノール溶液で滴定して求めた。

[0079] (2) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体から水により抽出された酸成分のを中和するのに必要な水酸化カリウム量（単位；mg KOH/g）

ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体1gをイオン交換水30mLに加え、30分間攪拌した。攪拌後フェノールレッドとブロムチモールブルーを用いて0.1mol/L水酸化カリウム・エタノール溶液で滴定して求めた。

[0080] (3) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体中の硫酸イオン含有量（単位；ppm）

ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体0.2gをイオン交換水15mLに加え、30分間攪拌した。攪拌後、シリンジフィルターでジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体をろ別した。ろ液をイオンクロマトグラフィーに供し硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）を定量し、含有量を求めた。

[0081] <イオンクロマト分析条件>

・カラム：TSK-GEL SUPER IC-AZ (4.6 mm I. D. × 15 cm)

・Eluent：2.9 mmol/L NaHCO₃ / 3.1 mmol/L Na₂CO₃

・検出器：電気伝導度計

[0082] (4) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体の灰分 (単位 ; ppm)

ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を白金皿に精秤し、電熱器にて燃焼させ、さらに硫酸を加えて燃焼させた後に、550℃の電気炉にて灰化した後の残留物の重量を精秤し、次式により灰分を求めた。

$$\text{灰分 (ppm)} = (W2 / W1) \times 10^6$$

W1 : 白金皿に精秤した試料の重量 (g)

W2 : 残留物の重量 (g)

[0083] (5) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体中のモノアルキルエステル含有量の測定 (単位 ; 重量%)

ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体 0.05 g を 100 mL メスフラスコに精秤し、アセトニトリルを標線まで加えた。ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を完全に溶解したのち、HPLC分析をおこなった。

[0084] <HPLC分析条件>

・カラム：Inertsil ODS-3 (4.6 mm ID × 250 mm, df = 5 μm)

・Eluent：(A液) 0.1%リン酸水溶液、(B液) アセトニトリル

Time	0 min	20 min	25 min	30 min
B濃度	30	70	30	30

・流速：1.0 mL/min

・カラム温度：40℃

・検出波長：240 nm

・インジェクション Vol. : 2 μ l

[0085] (6) ポリエステルの固有粘度 ($[\eta]$ 、単位 dl g⁻¹)

オルソクロロフェノールを溶媒として 25°C で測定した。

[0086] (7) ポリマーの融点 (T_m、単位 ; °C)

DSC 装置を用い、まず 40°C から 280°C まで 16°C/分の昇温速度で昇温後、3分温度を維持して、熱履歴を取り除いた後、16°C/分の降温速度で 40°C まで降温後 3分温度を維持した。最後に 16°C/分の昇温速度で 280°C まで昇温し、第 2 回の昇温過程に得られた融解温度を融点 (T_m) とした。

[0087] (8) ポリマーの色調

色差計 (スガ試験機社製、SM カラーコンピュータ型式 SM-T45) を用いて、JIS Z8730 に記載の表色系に基づきハンター値 (L、a、b 値) としてポリマーの色調を測定した。

[0088] (9) 色差 (ΔE)

対応する化石資源由来ポリエステルとの色差 (ΔE) は、バイオマス資源由来ポリエステルの色調を (L_b、a_b、b_b)、相等する化石資源由来ポリエステルの色調を (L_p、a_p、b_p) で表わすと、以下の計算式に従って求めた。

$$\Delta E = \{ (L_b - L_p)^2 + (a_b - a_p)^2 + (b_b - b_p)^2 \}^{1/2}$$

[0089] (10) ポリマーのカルボキシル末端基濃度 (単位 ; 当量/トン)

オルソクレゾールを溶媒として、25°C で 0.02 規定の NaOH 水溶液を用いて、自動滴定装置 (平沼産業社製、COM-550) にて滴定して測定した。

[0090] (11) ポリマーの熱安定性指標 (Δb 値 290、 Δ カルボキシル末端基 290)

ポリエステルを 150°C で 12 時間減圧乾燥させた後、窒素雰囲気下 290°C で 60 分間加熱溶融させた後、上述の方法にて色調およびカルボキシル末端基濃度を測定し、加熱溶融前後の差をそれぞれ Δb 値 290、 Δ カルボキシル末端基 290 として求めた。

[0091] (12) ポリマーのジエチレングリコール (DEG) 含有量 (単位 ; 重量%)

サンプルを、モノエタノールアミンを溶媒として、1, 6-ヘキサンジオール共存下加熱し、さらにメタノールを加えて冷却し、酸で中和した後、遠心分離して上澄み液をガスクロマトグラフィ (島津製作所社製、GC-14A) にてジエチレングリコール含有量を測定した。

[0092] (13) ポリマーのリン含有量 (単位 ; ppm)

チップ状のサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成形体を作成し、蛍光X線元素分析装置 (理学電機工業社製、System 3270) により求めた。

[0093] (14) ポリマーの硫黄原子含有量 (単位 ; ppm)

硫酸イオン標準液 (1004 mg/L、和光純薬工業製、Lot. DCQ 4971) を別途調製したリン酸内部標準液で順次希釈し、標準溶液を調製した。これらのうち、試料中の濃度の分析に適切な標準溶液の分析データを用いて検量線を作成した。

[0094] 一方、試料を白金ボート上に約0.1 g 秤量し、以下記載の分析装置の燃焼管内で燃焼させ、発生したガスを溶液に吸収後、吸収液の一部をイオンクロマト法により分析した。

分析装置 : AQF-100, GA-100 (三菱化学社製)

電気炉温度 : Inlet ; 900°C、Outlet ; 1000°C

ガス : Ar/O₂ 200 mL/分

O₂ 400 mL/分

吸収液 : H₂O₂ 0.1%、内標P 1 μg/mL

吸収液量 : 10 mL

[0095] (15) バイオ化率測定方法

ASTM D6866に従いバイオ化率を求めた。すなわち、サンプルをサンドペーパーおよび粉碎機にて粉碎した後、酸化銅とともに加熱し、完全に二酸化炭素まで酸化し、これを鉄粉でグラファイトまで還元することによ

り、炭素単一化合物に変換した。得られたグラファイトサンプルをAMS装置に導入し、 ^{14}C 濃度を測定した。なお、標準物質であるシュウ酸（米国基準・科学技術協会NIST供給）の ^{14}C 濃度も同時に測定した。ここで、サンプルの炭素14と炭素12の比（ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ）を $^{14}\text{A}_s$ 、標準物質の炭素14と炭素12の比（ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ）を $^{14}\text{A}_r$ とし、次式から $\Delta^{14}\text{C}$ を求めた。

$$\Delta^{14}\text{C} = \{ (^{14}\text{A}_s - ^{14}\text{A}_r) / ^{14}\text{A}_r \} \times 1000$$

この $\Delta^{14}\text{C}$ から次式により、percent Modern Carbon (pMC) を求めた。

$$\text{pMC} = \Delta^{14}\text{C} / 10 + 100$$

米国材料試験規格 (ASTM) のD6866に従って、このpMCに次式の通り0.93 (= 100 / 107.5) をかけることにより、バイオ化率を求めた。

$$\text{バイオ化率 (\%)} = 0.93 \times \text{pMC}$$

[0096] (16) 繊維の染料吸尽率

染料浴液の染色前後の吸光度を、分光光度計 (HITACHI社製、U-3000) を用いて測定し、次式により染料吸尽率を求めた。

$$\text{染料吸尽率 (\%)} = \{ (\text{Abs}_0 - \text{Abs}_1) / \text{Abs}_0 \} \times 100$$

(Abs₀ : 染料浴液の染色前の最大吸光波長における吸光度、Abs₁ : 染料浴液の染色後の最大吸光波長における吸光度)

[0097] なお、実施例において用いた原料は以下のとおりである。

製造例1 <イソブタノール発酵>

グルコース 85 g/L、酵母エキス 20 g/L、クエン酸酸化鉄 20 μM、 H_3BO_3 5.72 mg/L、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 3.62 mg/L、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.444 mg/L、 $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.78 mg/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.158 mg/L、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0988 mg/L、 NaHPO_4 6.0 g/L、 KH_2PO_4 3.0 g/L、 NaCl 0.5 g/L、 NH_4Cl 2.0 g/L、 MgSO_4 0.0444 g/Lおよび CaCl_2 0.00481 g/Lからなる40 mL体積の修

正M9培地と共にフリーザーストック由来の微生物（例えばイソブタノールを産生するように修正された大腸菌（*Escherichia coli*））を用いて、250 mL入り三角フラスコ内において0.02~0.05の培養OD₆₀₀で一晩の培養を開始した。30℃の振とう装置内において250 rpmで約14時間、スタータ培養を成長させた。その後スタータ培養の一部を、約200 mLの修正M9培地の入った400 mLのDasGip発酵装置に移して、約0.1の初期培養OD₆₀₀を達成した。容器をコンピュータ制御システムに取り付けて、（適切な塩基添加による）pH6.5での発酵、30℃の温度、溶存酸素レベルおよび攪拌を監視・制御した。容器を、200 rpmの最小攪拌速度で攪拌した。OD₆₀₀が約1.0となるまで、12 s l / 時の空気散布を用いて、飽和の約50%の溶存酸素含有量を維持するように、攪拌を変動させた。その後、容器を0.1 mMのIPTGで誘導した。約8~10時間の連続的成長の後、200 rpmの最小攪拌速度および2.5 s l / 時の空気流で飽和の5%まで溶存酸素含有量を減少させた。実験全体を通して酸素、イソブタノール、エタノール、二酸化炭素、および窒素について、GC-MS分析による発酵槽容器オフガスの連続的測定を実施した。発酵全体を通して、発酵槽容器から試料を無菌で取り出し、これを用いてブロス中のOD₆₀₀、グルコース濃度およびイソブタノール濃度を測定した。イソブタノールは、21.5時間前後で最大に達し、力価は18 g / L、収量は最大理論値の約70%であった。ブロスを真空蒸留に付して84 : 16のイソブタノール / 水混合物を提供し、これを必要に応じて再蒸留してドライイソブタノールを得た。

[0098] 製造例2<イソブタノール由来のジイソブチレン>

製造例1に従って発酵により生産されたイソブタノールを、蒸留により発酵ブロスから分離した。16%の水を含むイソブタノールを、約10 psigそして6 h r⁻¹のWHSVで、310℃まで加熱した市販のγ-アルミナ触媒の入った化学反応装置内に通した。反応装置の底面からドレインされた水は、0.1 M未満のイソブタノールを含み、イソブチレン（ガス）を99%

超の転化率で収集した。イソブチレンガスを分子ふるいに通すことで乾燥させ、次に140～160℃、大気圧、 $WHSV = 1.5 \text{ h}^{-1}$ に維持したZSM-5触媒の入った第2の反応装置の中にこれを補給し、約80%のジイソブチレン異性体および約20%のトリイソブチレン異性体そして微量のより高分子量の生成物を含む混合物を約60%の転化率で得た。

[0099] 製造例3 <ジイソブチレン由来のキシレン>

製造例2で記述されている通りのイソブタノールから調製されたジイソブチレンを、クロムドープされたエータ・アルミナ触媒の入った反応装置に補給した。反応装置を、 1.1 h^{-1} の $WHSV$ で550℃に維持した。反応生成物を縮合させ、GC-MSにより分析した。キシレン留分の収量は約20%であり、*p*-キシレンを90%の選択度で得た。

[0100] 製造例1～3に従って合成されたバイオマスパラキシレンは、上述の通り国際公開第2009/79213号公報に基づき製造されたものであり、Gevo社製バイオマスパラキシレンに相当する。

[0101] 製造例4 <バイオマス資源由来テレフタル酸>

1Lオートクレーブに酢酸600g（酢酸/水=90/10）、酢酸コバルト（III）四水和物0.76g、酢酸マンガン（II）四水和物0.60g、臭化水素酸（臭化水素含有量47重量%）0.66mLを仕込み、酸素-窒素ガス（酸素含有量10重量%）で0.8MPaに加圧した後、1,000rpmで攪拌しながらオイルバス中で加熱を行った。内温が180℃に達したところで、製造例3で得られた*p*-キシレンを0.53mL/minの速度でオートクレーブ内に連続的に供給を始めた。パラキシレンの供給開始と同時に、空気にて内圧を1.6MPaに調整した上、排ガス流量2.2mL/minとなるよう連続的に空気を供給し、パラキシレンの空気酸化反応を開始した。反応中の内温が190±5℃程度になるように調整しながら、3時間反応を行い、反応生成物をろ別、酢酸洗浄し、98モル%以上の収率で4-カルボキシベンズアルデヒド（4-CBA）濃度が300ppm以下のバイオマス資源由来テレフタル酸を得た。

[0102] 比較例 1-1 <バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル>

1 Lオートクレーブに製造例 4 で得られたバイオマス資源由来テレフタル酸 210 g、メタノール 400 g、98 重量%硫酸 30 mL、硫酸銅 (II) 5水和物 5.5 g を仕込み、110°C、1.5 MPa の下で一時間エステル化反応を行った。反応生成物をろ別後、再度同様の条件にてエステル化を行った。その後、反応生成物をろ別、メタノールで繰り返し洗浄した結果、86 モル%の収率でテレフタル酸ジメチルを得た。以下、バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを「DMT-b」と記すことがある。

[0103] 実施例 1-1 <バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルのアルカリ条件下蒸留>

比較例 1-1 で得られたテレフタル酸ジメチル 100 重量部に対して、0.018 重量部の炭酸ナトリウムを添加した後、185°C、56 hPa で単蒸留し、バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを得た。回収率は 95% とした。ここで炭酸ナトリウム 0.018 重量部は、比較例 1-1 で得られたテレフタル酸ジメチルにおける上記 (2) の酸成分中和に必要となる水酸化カリウム量 (0.19 mg KOH/g) の当量以上、および上記 (3) の測定で求まる硫酸イオンの量 (138 ppm) の当量以上、に相当する。

[0104] 実施例 1-2 <バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルの単蒸留>

比較例 1-1 で得られたテレフタル酸ジメチルを 185°C、56 hPa で単蒸留し、バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを得た。回収率は 80% とした。

[0105] 実施例 1-3 <バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルの単蒸留>

比較例 1-1 で得られたテレフタル酸ジメチルを 185°C、56 hPa で単蒸留し、バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを得た。回収率は 85% とした。

[0106] 実施例 1-4 <バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルの単蒸留>

比較例 1-1 で得られたテレフタル酸ジメチルを 185°C、56 hPa で単蒸留し、バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを得た。回収率は 90%

%とした。

[0107] 実施例 1-5 <バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルの単蒸留>

比較例 1-1 で得られたテレフタル酸ジメチルを 185℃、56 hPa で単蒸留し、バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを得た。回収率は 95%とした。

[0108] 実施例 1-6 <バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルの単蒸留>

比較例 1-1 で得られたテレフタル酸ジメチルを 185℃、56 hPa で単蒸留し、バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを得た。回収率は 99%とした。<化石資源由来テレフタル酸ジメチル>

[0109] 比較例 1-2

化石資源由来テレフタル酸ジメチルとして、SKケミカル社製のテレフタル酸ジメチルを用いた。以下、化石資源由来テレフタル酸ジメチルを「DMT-fossil」と記すことがある。

[0110] 以上、実施例 1-1～実施例 1-6、比較例 1-1、1-2 のテレフタル酸ジメチルに関し、上記 (1)～(5) の測定結果、すなわち (1) 有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要となる水酸化カリウム量、(2) 水により抽出された酸成分を中和するのに必要となる水酸化カリウム量、(3) 硫酸イオン含有量、(4) 灰分量および (5) モノアルキルエステル含有量を表 1 にまとめた。

[0111]

[表1]

	原料X	原料Xから有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要なKOH量 (mgKOH/g)	原料Xから水により抽出された酸成分を中和するのに必要なKOH量 (mgKOH/g)	硫酸イオン含有量 (ppm)	灰分 (ppm)	モノアキルエステル含有量 (wt%)
実施例1-1	DMT-b	0.001	0.001	0.1	0.1	<0.01
実施例1-2	DMT-b	0.005	0.013	10	1	<0.01
実施例1-3	DMT-b	0.004	0.049	35	1	<0.01
実施例1-4	DMT-b	0.006	0.072	48	1	0.04
実施例1-5	DMT-b	0.02	0.15	98	5	0.06
実施例1-6	DMT-b	0.08	0.15	99	61	0.06
比較例1-1	DMT-b	0.18	0.19	138	104	-
比較例1-2	DMT-fossil	0.005	0	未検出	3	<0.01

[0112] 表1で用いた略号は以下の通りである。

- ・ DMT-b : バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル
- ・ DMT-fossil : 化石資源由来テレフタル酸ジメチル

[0113] <バイオマス資源由来エチレングリコール>

インディアグリコール社製エチレングリコールを用いた。以下、バイオマ

ス資源由来エチレングリコールを「EG-b」と記すことがある。

[0114] <化石資源由来エチレングリコール>

日本触媒社製エチレングリコールを用いた。以下、化石資源由来エチレングリコールを「EG-fossil」と記すことがある。

[0115] <ポリエチレンテレフタレートの製造および評価>

実施例 2-1

実施例 1-2 で得られたバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル（表中、「DMT-b」と記す。）を 100 重量部とバイオマス資源由来エチレングリコール（インディアグリコール社製）60 重量部、得られるポリマーに対して 620 ppm 相当の酢酸マグネシウム（表中、「MGA」と記す。）とを、エステル交換反応器にて、150℃、窒素雰囲気下で溶融後、攪拌しながら 240℃まで 4 時間かけて昇温し、メタノールを留出させ、エステル交換反応をおこない、ビス（ヒドロキシエチル）テレフタレートを得た。これを重縮合槽に移送した。

[0116] 移送後、得られるポリマーに対して 300 ppm 相当の三酸化アンチモン（表中、「Sb₂O₃」と記す。）、得られるポリマーに対してリン酸トリメチル（表中、「TMPA」と記す。）200 ppm を添加する 30 分前に別の混合槽にてバイオマス資源由来エチレングリコール（インディアグリコール社製）中で事前混合し、常温にて 30 分攪拌した後、その混合物を添加した。さらに 5 分後に、反応系を減圧にして反応を開始した。反応器内を 250℃から 290℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を 40 Pa まで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに 60 分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージして常圧に戻して重縮合反応を停止させ、ストランド状に吐出して冷却後、直ちにカッティングしてポリエチレンテレフタレートのペレットを得た。なお、減圧開始から所定の攪拌トルク到達までの時間は 2 時間 20 分であり、重合反応性は良好であった。また得られたポリエチレンテレフタレートは、色調、熱安定性ともに良好で、同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例 2-4）と遜色ないポリマ

一特性であった。ポリマー特性を表3にまとめた。

[0117] さらに後述する実施例2-13と同様にして紡糸、染色まで実施した。得られた繊維を用い評価したところ、染料吸尽率は95%であった。

[0118] 実施例2-2

実施例1-6で得られたバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを用いた以外は、実施例2-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。重合時間、ポリマー特性を表3にまとめた。バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルから有機溶媒や水により抽出された酸成分を中和するのに必要となる水酸化カリウム量、硫酸イオン含有量および灰分が増加するに従い、重合反応時間の遅延、ポリマ色調の着色、熱安定性の悪化が見られ、重合反応時間の遅延、ポリマの着色がやや大きく見られた。

[0119] 実施例2-3

重合触媒として三酸化アンチモンの代わりにクエン酸キレートチタン錯体（表中、「クエン酸Ti」と記す。）を得られるポリマーに対してチタン原子換算で15ppm相当用いる以外は実施例2-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。重合時間、ポリマー特性を表3にまとめた。重合反応性は良好であり、また得られたポリエチレンテレフタレートは、色調、熱安定性ともに良好であった。

[0120] 実施例2-4

バイオマス資源由来エチレングリコールを化石資源由来エチレングリコール（日本触媒社製）（表中、「EG-fossil」と記す。）に変更した以外は実施例2-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレートの特性を表3にまとめた。重合反応性は良好であり、また得られたポリエチレンテレフタレートは、色調、熱安定性ともに良好であったが、バイオ化率は低下した。

[0121] 実施例2-5～2-8

酸化防止剤であるリン化合物（TMPA）の代わりに、リン酸（表中「PA」と記す。）、リン化合物ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メ

チルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト (旭電化社製、表中「PEP-36」と記す。)、リン化合物テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル) [1,1-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホナイト (大崎工業社製、表中「GSY」と記す。)、ヒンダードフェノール系化合物ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (チバ・ジャパン社製社製、表中「IR1010」と記す。)。を表2に示す通り変更する以外は、実施例2-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレートの特性を表3にまとめた。重合反応性は良好であり、また得られたポリエチレンテレフタレートは、色調、熱安定性ともに良好であった。

[0122] 実施例2-9, 2-10

リン化合物(TMPA)の添加量を表2に示す通り変更する以外は、実施例2-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレートの特性を表3にまとめた。リン化合物の添加量が少ない実施例2-9では、熱安定性がやや悪かった。

[0123] 実施例2-11

色調調整剤を重合時にバイオマス資源由来エチレングリコール(インディアグリコール社製)溶液として得られるポリマーに対して2ppm添加する以外は、実施例2-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレートの特性を表3にまとめた。重合反応性は良好であった。

[0124] 実施例2-12

酸化チタン粒子のバイオマス資源由来エチレングリコール(インディアグリコール社製)スラリーを重合時に得られるポリマーに対して酸化チタン粒子換算で0.3重量%添加した以外は、実施例2-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレートの特性を表3にまとめた。重合反応性は良好であり、また得られたポリエチレンテ

レフタレートは、色調、熱安定性ともに良好であった。

[0125] 比較例 2 - 1

テレフタル酸ジメチルを比較例 1 - 1 で合成したバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルに変更した以外は実施例 2 - 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が多いバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを用いた場合、重縮合反応は目標のトルクまで到達せず、粘度の低いポリエチレンテレフタレートしか得られなかった。また、ポリマー色調は著しく黄色く着色しており、熱安定性も悪いものであった。ポリエチレンテレフタレートの特性を表 3 にまとめた。

[0126]

[表2]

	原料		触媒				添加剤				
	ジカルボン酸成分	ジオール成分	エステル交換触媒		重合触媒		酸化防止剤		色調整剤		TiO ₂ 添加量 (wt%)
			種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	
実施例2-1	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	200	-	-	-
実施例2-2	DMT-b	実施例1-6	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	200	-	-	-
実施例2-3	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	クエン酸Ti ¹⁵	300	TMPA	200	-	-	-
実施例2-4	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	200	-	-	-
実施例2-5	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	PA	200	-	-	-
実施例2-6	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	PEP-36	200	-	-	-
実施例2-7	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	GSY	200	-	-	-
実施例2-8	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	IR1010	1000	-	-	-
実施例2-9	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	20	-	-	-
実施例2-10	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	1000	-	-	-
実施例2-11	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	200	青45	2	-
実施例2-12	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	200	-	-	0.3
比較例2-1	DMT-b	比較例1-1	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	200	-	-	-

[0127] 表2で用いた略号は以下の通りである。

- ・ DMT-b : バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル

- ・EG-b : バイオマス資源由来エチレングリコール
- ・EG-fossil : 化石資源由来エチレングリコール
- ・MGA : 酢酸マグネシウム
- ・Sb₂O₃ : 三酸化アンチモン
- ・クエン酸Ti : クエン酸キレートチタン錯体
- ・TMPA : リン酸トリメチル
- ・PA : リン酸
- ・PEP-36 : ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト (旭電化社製)
- ・GSY : テトラキス (2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル) [1, 1-ビフェニル] -4, 4'-ジイルビスホスホナイト (大崎工業社製)
- ・青45 : SOLVENT BLUE 45 (クラリアント社製)
- ・IR1010 : ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (IRGANOX 1010 : チバ・ジャパン社製)
- ・TiO₂ : 酸化チタン

[0128]

[表3]

	重合時間 (時:分)	固有粘度 IV (dl/g)	融点 T _m (°C)	色調			色差		Δb値 290	カルボキシ ル末端量 (当量/トン)	Δカルボキ シル末端基 290 (当量/トン)	DEG 含有量 (wt%)	リン 含有量 (ppm)	バイオ 化率 (%)
				L値	a値	b値	ΔE値	対応する化 石資源由来 ポリエステル						
実施例2-1	2:20	0.66	256	61	-1.7	4.6	0.8	比較例2-4	1.4	21	5	1.2	38	100
実施例2-2	3:31	0.66	245	54	-0.1	10.1	9.5	比較例2-4	3.2	33	10	4.7	38	100
実施例2-3	2:23	0.66	256	61	-1.7	5.4	-	-	1.8	23	5	0.9	38	100
実施例2-4	2:22	0.66	256	61	-1.7	4.6	0.8	比較例2-4	1.6	23	5	0.9	38	80
実施例2-5	2:20	0.66	256	61	-1.8	4.8	-	-	2.0	26	5	0.9	50	100
実施例2-6	2:17	0.66	256	61	-1.7	4.5	-	-	1.4	21	5	0.9	17	100
実施例2-7	2:16	0.66	256	61	-1.7	3.8	-	-	1.3	20	5	0.9	8	100
実施例2-8	2:18	0.66	256	61	-1.9	7.0	-	-	3.1	26	8	0.9	-	100
実施例2-9	2:13	0.66	256	61	-2.2	5.3	-	-	3.0	30	10	0.9	3	100
実施例2-10	2:58	0.66	256	59	-2.6	6.9	-	-	1.4	25	5	1.6	180	100
実施例2-11	2:20	0.66	256	50	0.1	-1.5	12.3	比較例2-4	1.5	22	5	0.9	38	100
実施例2-12	2:39	0.66	256	73	-2.2	3.3	-	-	1.4	22	5	0.9	40	100
比較例2-1	4:00*4	0.36*4	230	48	-0.1	17.7	19.1	比較例2-4	3.6	36	11	6.1	38	100

*4 重合時間4時間の時点で粘度上昇が見られなかったため吐出した

[0129] 表3で用いた略号は以下の通りである。

・DEG : ジエチレングリコール

[0130] 実施例2-13

実施例 1-1 で得られたバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル 100 重量部、バイオマス資源由来エチレングリコール 61 重量部、得られるポリマーに対して 250 ppm 相当の酢酸マグネシウムをエステル交換反応器にて、150℃、窒素雰囲気下で溶融後、攪拌しながら 250℃まで 3 時間かけて昇温し、さらに 250℃で 1 時間維持しながらエステル交換反応をおこない、所定量のメタノールを留出した時点でエステル交換反応を終了し、ポリエステルの低重合体を得た。これを重合反応槽に移送した。

[0131] 移送後、得られるポリマーに対して 350 ppm 相当の三酸化アンチモン、200 ppm 相当のリン酸トリメチルを添加する 30 分前に別の混合槽にてバイオマス資源由来エチレングリコール 0.05 重量部中で事前混合し、常温にて 30 分攪拌した後、その混合物を添加した。重合反応器温度を 255℃に維持し、5 分後に、反応系を減圧にして反応を開始した。反応器内を 255℃から 285℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を 40 Pa まで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに重合反応を開始する時点から 90 分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージして常圧に戻して重合反応を停止させ、重合反応器下部よりポリエステルをストランド状に吐出し、冷却水にて冷却後、カッティングしてバイオマス資源由来ポリエステルのペレットを得た。なお、減圧開始から所定の攪拌トルク到達までの時間は 164 分であった。また得られたバイオマス資源由来ポリエステルは、色調、熱安定性、ともに良好であり、同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例 2-2）と遜色ないポリマー特性であった。結果を表 5 にまとめた。

[0132] 得られたバイオマス資源由来ポリエステルペレットを 150℃で 12 時間真空乾燥した後、紡糸温度 285℃で溶融した後、孔径 0.18 mm φ、孔数 24 個の紡糸口金から吐出し、周速 1500 m/分の引き取りローラで引取って、未延伸糸を得た。この際、紡糸時の口金孔周辺の堆積物はほとんど見られず、糸切れも発生しなかった。得られた未延伸糸をホットロール延伸機にて延伸温度 90℃、熱処理温度 140℃とし、延伸倍率 2.2 倍として

、延伸－熱処理を施し、80 d t e x－24フィラメントの延伸糸を得た。得られた延伸糸より筒編を作成し、95℃にて精練、160℃にて中間セットを行い、Sumikaron Blue S-3RF (A) 3%owf (アゾ系分散染料、住友ケムテックス社製)、酢酸／酢酸ナトリウムバッファ－を添加し、浴比1：20にて110℃で60分染色処理を行ったところ、染料吸尽率は93%と染色性は良好であった。

[0133] 参考例<マンニトールTi触媒溶液の調整>

3Lの三口フラスコを窒素置換しておき、そこへ反応溶媒として脱水エチレングリコール（和光純薬工業株式会社製）を1000mL、マンニトール（東京化成工業株式会社製）を5.7g（31.3mmol）加え、オイルバスで内温が80℃になるように加熱して攪拌した。1時間ほどでマンニトールが溶解したので、オイルバスをはずし、内温が反応温度である40℃になるまで冷却した。内温が40℃になったところで、チタン化合物としてチタンテトラブトキシド（日本曹達社製）10.6g（31.3mmol）を添加し、その後反応時間24時間をかけ、反応温度40℃で攪拌した。こうして無色透明のマンニトールTi触媒溶液（チタン含有量：1.5g/L）を得た。

[0134] 実施例2-14

重合触媒を上述のマンニトールTi触媒溶液（表中、「マンニトールTi」と記す。）をチタン原子換算で10ppmおよびリン酸トリメチル（TMPA）の添加量を表4に示す通り変更した以外は実施例2-13と同様にし、バイオマス資源由来ポリエステルの製造および紡糸、染色を実施した。得られたバイオマス資源由来ポリエステルは、色調、熱安定性、ともに良好であり、同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例2-3）と遜色ないポリマー特性であった。染色性と併せて結果を表5にまとめた。

[0135] 実施例2-15, 2-16

原料となるジカルボン酸成分を表4に示す通り、それぞれ実施例1-2、実施例1-3で得られたバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルに変更し

た以外は実施例 2-13 と同様にしてバイオマス資源由来ポリエステル[®]の製造および紡糸、染色を実施した。得られたバイオマス資源由来ポリエステルは、色調、熱安定性、ともに良好であり、同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例 2-2）と遜色ないポリマー特性であった。また染色性に優れていた。結果を併せて表 5 にまとめた。

[0136] 実施例 2-17

酸化防止剤としてリン酸トリメチル（TMPA）の代わりに PEP-36（旭電化社製）を得られるポリマーに対して 500 ppm 添加した以外は実施例 2-13 と同様にしてバイオマス資源由来ポリエステルの製造および紡糸、染色を実施した。得られたバイオマス資源由来ポリエステルは、色調、熱安定性、ともに同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例 2-5）と遜色ないポリマー特性であり、紡糸安定性、染色性も良好であった。

[0137] 実施例 2-18

酸化防止剤としてリン酸トリメチルの代わりにペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学社製、Sumilize TP-D）を得られるポリマーに対して 1000 ppm 添加した以外は実施例 2-15 と同様にしてバイオマス資源由来ポリエステルの製造および紡糸、染色を実施した。得られたバイオマス資源由来ポリエステルは、色調、熱安定性、ともに同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例 2-6）と遜色ないポリマー特性であり、紡糸安定性、染色性も良好であった。また、得られたポリエステル中の硫黄原子含有量は、98 ppm であった。

[0138] 実施例 2-19

ジカルボン酸成分として、実施例 1-2 のバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル（DMT-b）を 98 mol%、市販の化石資源由来イソフタル酸-5-スルホン酸ナトリウム塩のジメチルエステル（SSIA-DM）を 2 mol% 用いる以外は実施例 2-13 と同様にしてバイオマス資源由来が

リエステルの製造および紡糸、染色を実施した。得られたバイオマス資源由来ポリエステルは、色調、熱安定性ともに同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例 2-7）と遜色ないポリマー特性であり、紡糸安定性、染色性も良好であった。なお、得られたポリエステル中の硫黄原子含有量は、2859 ppmであった。

[0139] 実施例 2-20

ジカルボン酸成分として、実施例 1-4 のバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル（DMT-b）を 98 mol%、市販の化石資源由来イソフタル酸-5-スルホン酸ナトリウム塩のジメチルエステル（SSIA-DM）を 2 mol%用いる以外は実施例 2-13 と同様にしてバイオマス資源由来ポリエステルの製造および紡糸、染色を実施した。得られたバイオマス資源由来ポリエステルは、色調、熱安定性ともに同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例 2-7）に比べると若干悪く、紡糸安定性も悪かったが、染色性は良好であった。なお、得られたポリエステル中の硫黄原子含有量は、2852 ppmであった。

[0140] 実施例 2-21, 2-22

ジカルボン酸成分に、表 4 に示す通り実施例 1-4, 1-5 のバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチルを用いた以外は実施例 2-13 と同様にして、バイオマス資源由来ポリエステルの製造および紡糸、染色を実施した。得られたバイオマス資源由来ポリエステルは、色調、熱安定性ともに同条件で製造された化石資源由来ポリエステル（比較例 2-2）に比べ若干悪く、紡糸安定性も悪かったが、染色性は良好であった。

[0141]

[表4]

	原料		触媒				添加剤				
	ジカルボン酸成分	ジオール成分	エステル交換触媒		重合触媒		酸化防止剤		色調整剤		TiO ₂ 添加量 (wt%)
			種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	
実施例2-13	DMT-b	実施例1-1	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-	-
実施例2-14	DMT-b	実施例1-1	MGA	250	マンニトール/Ti 10(Ti原子換算)	120	TMPA	120	-	-	-
実施例2-15	DMT-b	実施例1-2	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-	-
実施例2-1	DMT-b	実施例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	200	-	-	-
実施例2-16	DMT-b	実施例1-3	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-	-
実施例2-17	DMT-b	実施例1-1	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	PEP-36	500	-	-	-
実施例2-18	DMT-b	実施例1-2	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TP-D	1000	-	-	-
実施例2-19	DMT-b	実施例1-2	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-	-
	SSIA-DM	市販品									
実施例2-20	DMT-b	実施例1-4	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-	-
	SSIA-DM	市販品									
実施例2-21	DMT-b	実施例1-4	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-	-
実施例2-22	DMT-b	実施例1-5	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-	-

[0142] 表4で用いた略号は以下の通りである。

- ・DMT-b : バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル

- ・ S S I A - D M : イソフタル酸-5-スルホン酸ナトリウム塩のジメチルエステル
- ・ E G - b : バイオマス資源由来エチレングリコール
- ・ M G A : 酢酸マグネシウム
- ・ S b ₂ O ₃ : 三酸化アンチモン
- ・ マンニトール T i : マンニトール T i 触媒溶液
- ・ T M P A : リン酸トリメチル
- ・ P E P - 3 6 : ビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトール - ジホスファイト (旭電化社製)
- ・ T P - D : ペンタエリスリトール - テトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) 、 (住友化学社製、 S u m i l i z e T P - D)

[0143]

[表5]

	重合時間 (時間:分)	固有 粘度 IV (dl/g)	融点 T _m (°C)	色調			色差		Δb値290	カルボキシル末端基 量(当量/トン)	Δカルボキシル末端基 290 (当量/トン)	DEG 含有量 (wt%)	バイオ 化率 (%)	染料 吸尽率 (%)
				L値	a値	b値	ΔE値	対応する 化石資源由来 ポリエステル						
実施例2-13	2:44	0.67	258	62	-1.5	3.2	0.3	1.1	25	5	0.6	100	93	
実施例2-14	2:37	0.67	258	65	-1.4	3.6	0.5	1.6	27	7	0.7	100	93	
実施例2-15	2:49	0.66	255	62	-1.8	3.6	0.8	1.3	30	6	1.8	100	96	
実施例2-1	2:20	0.66	256	61	-1.7	4.6	0.8	1.4	21	5	1.2	100	95	
実施例2-16	2:53	0.66	252	62	-1.8	3.9	1.1	1.6	32	7	2.5	100	98	
実施例2-17	2:42	0.67	258	63	-1.5	2.6	0.2	1.1	23	5	0.6	100	93	
実施例2-18	2:47	0.67	256	62	-1.7	3.9	0.8	1.4	31	5	1.8	100	96	
実施例2-19	2:31	0.65	252	61	-1.6	9.8	0.7	1.8	38	7	2.1	98	97	
実施例2-20	2:35	0.65	252	59	-1.8	13.2	4.6	3.5	42	12	3.5	98	99	
実施例2-21	2:55	0.67	252	60	-1.8	8.5	6.0	3.1	38	13	3.1	100	98	
実施例2-22	3:15	0.67	252	60	-1.9	10.3	7.7	3.6	43	15	3.5	100	99	

[0144] 表5で用いた略号は以下の通りである。

・ D E G : ジエチレングリコール

[0145] 比較例 2-2

ジオール成分とジカルボン酸成分に化石資源由来のエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルを用いた以外は実施例 2-13 と同様にして、化石資源由来ポリエステル製造および紡糸、染色を実施した。

[0146] 比較例 2-3

ジオール成分とジカルボン酸成分に化石資源由来のエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルを用いた以外は実施例 2-14 と同様にして、化石資源由来ポリエステル製造および紡糸、染色を実施した。

[0147] 比較例 2-4

ジオール成分とジカルボン酸成分に化石資源由来のエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルを用いた以外は実施例 2-1 と同様にして、化石資源由来ポリエステル製造および紡糸、染色を実施した。

[0148] 比較例 2-5, 2-6

ジオール成分とジカルボン酸成分に化石資源由来のエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルを用いた以外はそれぞれ実施例 2-17、2-18 と同様にして、化石資源由来ポリエステル製造および紡糸、染色を実施した。なお、比較例 2-6 で得られたポリエステル中の硫黄原子含有量は、93 ppm であった。

[0149] 比較例 2-7

ジオール成分に化石資源由来のエチレングリコール (EG-fossil)、ジカルボン酸成分に化石資源由来のテレフタル酸ジメチル (DMT-fossil) を 98 mol%、市販の化石資源由来のイソフタル酸-5-スルホン酸ナトリウム塩のジメチルエステル (SSIA-DM) を 2 mol% 用いた以外は実施例 2-19 と同様にして、化石資源由来ポリエステル製造および紡糸、染色を実施した。なお、得られたポリエステル中の硫黄原子含有量は、2845 ppm であった。

[0150] 以上、比較例 2-2~2-7 はいずれも紡糸安定性良好であった。ポリマ

一特性と染色性の評価結果を表7にまとめた。

[0151] [表6]

	原料		触媒				添加剤					
	ジオール成分	ジカルボン酸成分	エステル交換触媒		重合触媒		酸化防止剤		色調整剤		TiO ₂ 添加量 (wt%)	
			種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)		
比較例2-2	EG-fossil	DMT-fossil	DMT-fossil	比較例1-2	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-
比較例2-3	EG-fossil	DMT-fossil	DMT-fossil	比較例1-2	MGA	250	マンニトールTi	10 (Ti原子換算)	TMPA	120	-	-
比較例2-4	EG-fossil	DMT-fossil	DMT-fossil	比較例1-2	MGA	620	Sb ₂ O ₃	300	TMPA	200	-	-
比較例2-5	EG-fossil	DMT-fossil	DMT-fossil	比較例1-2	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	PEP-36	500	-	-
比較例2-6	EG-fossil	DMT-fossil	DMT-fossil	比較例1-2	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TP-D	1000	-	-
比較例2-7	EG-fossil	DMT-fossil	DMT-fossil	比較例1-2	MGA	250	Sb ₂ O ₃	350	TMPA	200	-	-
		SSIA-DM		市販品								

[0152] 表6で用いた略号は以下の通りである。

- ・ E G - f o s s i l : 化石資源由来エチレングリコール
- ・ D M T - f o s s i l : 化石資源由来テレフタル酸ジメチル
- ・ S S I A - D M : イソフタル酸-5-スルホン酸ナトリウム塩のジメチルエステル
- ・ M G A : 酢酸マグネシウム
- ・ S b ₂ O ₃ : 三酸化アンチモン
- ・ マンニトール T i : マンニトール T i 触媒溶液
- ・ T M P A : リン酸トリメチル
- ・ P E P - 3 6 : ビス (2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジホスファイト (旭電化社製)
- ・ T P - D : ペンタエリスリトール-テトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) 、 (住友化学社製、 S u m i l i z e T P - D)

[0153]

[表7]

	重合時間 (時間:分)	固有粘度 IV (dL/g)	融点 Tm (°C)	色調			色差		Δb値290	カルボキシル末 端基量 (当量/トン)	Δカルボキシル 末端基 290 (当量/トン)	DEG 含有量 (wt%)	バイ オ化 率 (%)	染料 吸込 率 (%)
				L値	a値	b値	ΔF値	対応する化 石資源由 来ポリエステル						
比較例2-2	2:42	0.67	258	62	-1.4	2.9	-	-	1.1	27	5	0.5	0	92
比較例2-3	2:35	0.67	258	65	-1.4	3.1	-	-	1.5	28	7	0.5	0	92
比較例2-4	2:20	0.66	258	61	-1.5	3.8	-	-	1.2	20	5	0.6	0	93
比較例2-5	2:40	0.67	258	63	-1.4	2.4	-	-	1.1	22	5	0.6	0	93
比較例2-6	2:41	0.67	258	62	-1.4	3.2	-	-	1.1	30	5	0.6	0	93
比較例2-7	2:25	0.66	254	61	-1.4	9.1	-	-	1.7	34	7	0.9	0	93

[0154] 表7で用いた略号は以下の通りである。

- ・ DEG : ジエチレングリコール

請求の範囲

- [請求項1] バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を用いてバイオマス資源由来ポリエステルを製造する方法であって、前記バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体が、以下の(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも一つを満たすことを特徴とするバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法。
- (A) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体 1 g あたり有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.1 mg KOH / g 以下
- (B) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体 1 g あたり水により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.05 mg KOH / g 以下
- (C) 硫酸イオンの含有量が 40 ppm 以下
- [請求項2] 前記バイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体の灰分が 100 ppm 以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。
- [請求項3] バイオマス資源由来ジオールを用いることを特徴とする請求項1または2に記載のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法。
- [請求項4] 酸化防止剤を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法。
- [請求項5] 下記(1)～(4)の工程を含むプロセスで得られたバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を用いることを特徴とするバイオマス資源由来ポリエステルの製造方法。
- (1) バイオマス資源から発酵法によりイソブタノールを得る工程
- (2) イソブタノールから脱水によりイソブテンを得る工程
- (3) イソブテンからパラキシレンへ変換する工程
- (4) パラキシレンからテレフタル酸および／またはそのエステル形

成性誘導体を得る工程

- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法により得られるバイオマス資源由来ポリエステルであって、その固有粘度が $0.4 \sim 2.0 \text{ dl g}^{-1}$ であるバイオマス資源由来ポリエステル。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法により得られるバイオマス資源由来ポリエステルであって、その色調b値が $-10 \sim 15$ であるバイオマス資源由来ポリエステル。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法により得られるバイオマス資源由来ポリエステルであって、そのジエチレングリコール含有量が $0.1 \sim 3.0$ 重量%であるバイオマス資源由来ポリエステル。
- [請求項9] 以下の(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも一つを満たすバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体。
- (A) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体1gあたり有機溶媒により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.1 mg KOH/g 以下
- (B) ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体1gあたり水により抽出された酸成分を中和するのに必要な水酸化カリウム量が 0.05 mg KOH/g 以下
- (C) 硫酸イオンの含有量が 40 ppm 以下
- [請求項10] 灰分が 100 ppm 以下であることを特徴とする請求項9記載のバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体。
- [請求項11] ジカルボン酸のジアルキルエステルを蒸留精製することを特徴とする請求項9または10記載のバイオマス資源由来ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/183(2006.01)i, C07C69/82(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)

C08G63/183, C07C69/82

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

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 2006-328371 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 December 2006 (07.12.2006), paragraphs [0006], [0021], [0035], [0092] (Family: none)	6-10 1-4, 11
Y	JP 2004-2515 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 January 2004 (08.01.2004), paragraph [0009] (Family: none)	1-4, 11
Y	JP 2006-316095 A (Teijin Fibers Ltd.), 24 November 2006 (24.11.2006), paragraph [0015] (Family: none)	1-4, 11

 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
28 August, 2012 (28.08.12)Date of mailing of the international search report
04 September, 2012 (04.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065320

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/79213 A2 (GEVO, INC.), 25 June 2009 (25.06.2009), examples 1, 2, 9, 17, 58 & JP 2011-505490 A & US 2009/0299109 A1 & EP 2225351 A2	5
P,A	JP 2011-219736 A (Toray Industries, Inc.), 04 November 2011 (04.11.2011), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G63/183(2006.01)i, C07C69/82(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. C08G63/183, C07C69/82

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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)

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 2006-328371 A (三菱化学株式会社) 2006.12.07, 【0006】, 【0021】, 【0035】, 【0092】 (ファミリーなし)	6-10 1-4, 11
Y	JP 2004-2515 A (三菱化学株式会社) 2004.01.08, 【0009】 (ファミリーなし)	1-4, 11
Y	JP 2006-316095 A (帝人ファイバー株式会社) 2006.11.24, 【0015】 (ファミリーなし)	1-4, 11

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 28.08.2012	国際調査報告の発送日 04.09.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X	WO 2009/79213 A2 (GEVO, INC.) 2009. 06. 25, Example 1, 2, 9, 17, 58 & JP 2011-505490 A & US 2009/0299109 A1 & EP 2225351 A2	5
P, A	JP 2011-219736 A (東レ株式会社) 2011. 11. 04, 全文 (ファミリー なし)	1-11