

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5589886号  
(P5589886)

(45) 発行日 平成26年9月17日 (2014. 9. 17)

(24) 登録日 平成26年8月8日 (2014. 8. 8)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 67/02 (2006.01)** CO8L 67/02  
**CO8K 5/49 (2006.01)** CO8K 5/49

請求項の数 5 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-31495 (P2011-31495)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成23年2月17日 (2011. 2. 17)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2011-219736 (P2011-219736A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年11月4日 (2011. 11. 4)	(72) 発明者	森本 国弘
審査請求日	平成25年3月25日 (2013. 3. 25)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
(31) 優先権主張番号	特願2010-65873 (P2010-65873)		レ株式会社名古屋事業場内
(32) 優先日	平成22年3月23日 (2010. 3. 23)	(72) 発明者	田中 陽一郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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
		(72) 発明者	荒西 義高
			静岡県三島市4845番地 東レ株式会社
			三島工場内
		(72) 発明者	増田 正人
			静岡県三島市4845番地 東レ株式会社
			三島工場内

最終頁に続く

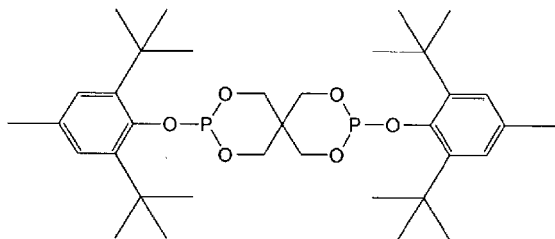
(54) 【発明の名称】 ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物およびそれからなる繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

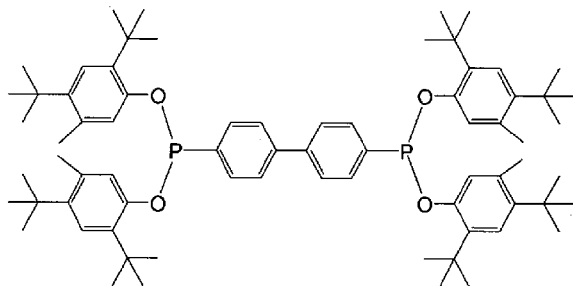
バイオマス資源由来グリコールとバイオマス資源由来テレフタル酸および/またはそのエステル形成性誘導体を原料として用いてなる、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、および融点が240 以上であるポリエチレンテレフタレート樹脂から選ばれる少なくとも1種のポリアルキレンテレフタレート樹脂ならびにリン化合物を含有するポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物であって、そのリン化合物の含有量が、ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を基準としてリン原子換算で合計して1～300ppmの範囲であり、リン化合物が、リン酸、リン酸トリメチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル、式(1)～式(4)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物。

## 【化 1】



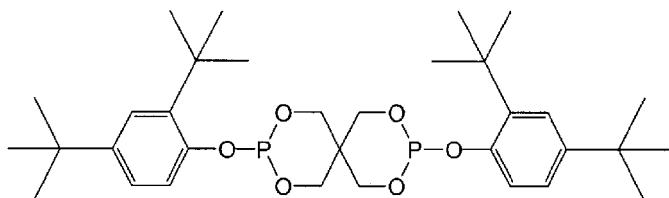
(式1)

10

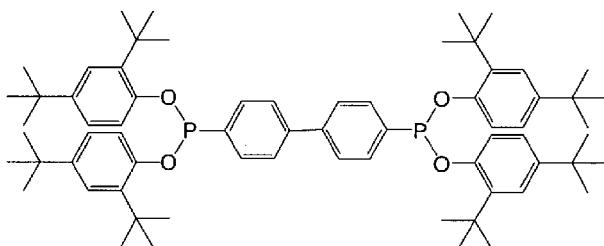


(式2)

20



(式3)



(式4)

30

## 【請求項 2】

ポリアルキレンテレフタレート樹脂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( $^{14}\text{C}$ )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(実測バイオ化率)が60%以上であることを特徴とする請求項1記載のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物。

40

## 【請求項 3】

色調調整剤を含有することを特徴とする請求項1～2のいずれか1項記載のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物。

## 【請求項 4】

請求項1～3のいずれか1項記載のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物からなることを特徴とする繊維。

## 【請求項 5】

バイオマス資源由来グリコールとバイオマス資源由来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を、エステル化またはエステル交換反応させた後、重縮合反応を行

50

いポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を製造する際に、リン化合物を添加することを特徴とする請求項 1 記載のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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およびそれからなる繊維に関する。さらに詳しくは、バイオマス資源から製造されたグリコールおよびバイオマス資源から製造された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原料として用いてなり、リン化合物を含有することを特徴とするポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物およびそれからなる繊維に関する。

10

【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一連の問題を招いている。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石油資源の代替として使用することができれば、化石資源の減少が抑制されることとなる。

20

【0004】

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最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-PDO(1,3-プロパンジオール)を得て、非石油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)について報告されている(特許文献1)。また、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)に関して報告されている(特許文献2~4)。しかしながら、これらポリマーの理論上の炭素原子バイオ化率はそれぞれ36%(PPT)、20%(PET)にとどまっている。一方で、農作物を原料にして、生物工学と化学工学の工程を通じて、生分解可能なポリ乳酸(PLA)が生産されている(特許文献5)。PLAの理論上の炭素原子バイオ化率は100%であるが、PLAは融点が低く、熱安定性が求められる用途への使用に不向きであるという根本的な課題を抱えている。このような状況から、理論上の炭素原子バイオ化率が100%であり、かつ融点が高く熱安定性の高いポリマーを得ることが求められている。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2007-502325号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】中国特許公開200710038144.6(特許請求の範囲)

【特許文献3】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(特許請求の範囲)

【特許文献5】特表2007-530319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】

50

## 【 0 0 0 6 】

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しうる、バイオ化率が高く、かつ融点が高く、広範な用途へ展開可能なバイオマス資源由来のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物およびそれからなる繊維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】

## 【 0 0 0 7 】

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のグリコールとバイオマス資源由来の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原料とし、リン化合物を含有するポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を得ることにより、バイオ化率が高く、融点の高いポリエステルが得られ、上記課題が達成されることを見出した。

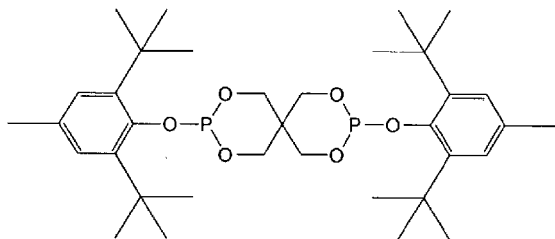
10

## 【 0 0 0 8 】

すなわち本発明の課題は、バイオマス資源由来グリコールとバイオマス資源由来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原料として用いてなる、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、および融点が240 以上であるポリエチレンテレフタレート樹脂から選ばれる少なくとも1種のポリアルキレンテレフタレート樹脂ならびにリン化合物を含有することを特徴とするポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物であって、そのリン化合物の含有量が、ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物中を基準としてリン原子換算で合計して1～300ppmの範囲であり、リン化合物が、リン酸、リン酸トリメチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル、式(1)～式(4)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物によって解決が可能である。

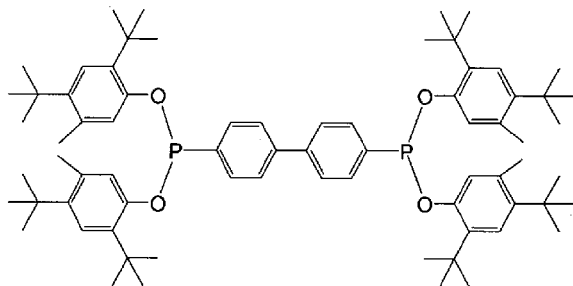
20

## 【化 1】



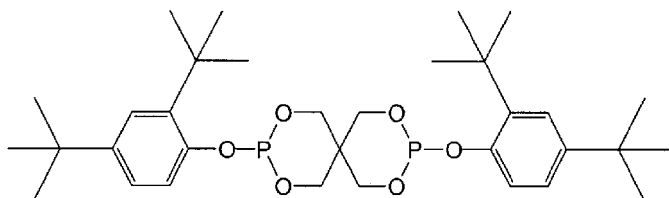
(式1)

10

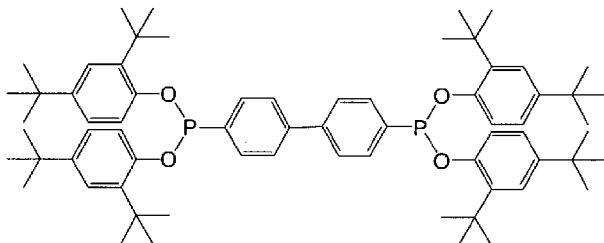


(式2)

20



(式3)



(式4)

30

## 【 0 0 0 9 】

その際、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（ $^{14}\text{C}$ ）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（実測バイオ化率）が60%以上であること、バイオマス資源由来グリコールがエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールから選ばれる少なくとも1種であることが、好適に採用しうる。

40

## 【 0 0 1 0 】

また、本発明の別の目的は、上述のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物からなることを特徴とする繊維によって解決が可能である。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 1 】

本発明により、バイオ化率が高く、融点の高いポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を得ることができ、このようなポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は広範な用途に利用され、使用量の多い従来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

50

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】

【0012】

本発明のバイオマス資源由来グリコールとしては、バイオマス資源から得られるものであれば特に限定されないが、得られるポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物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。

【0013】

本発明で使用するグリコールのうち、バイオマス資源由来グリコールの割合は全グリコール成分に対して50～100モル%であることが好ましく、80～100モル%であることがより好ましい。

【0014】

バイオマス資源からこれらグリコ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。

【0015】

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、ソルビトールは引き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の物性面から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。

【0016】

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。

【0017】

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、 $\gamma$ -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。

【0018】

一方、バイオマス資源由来テレフタル酸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が、例えばとうもろこしや糖類、木材からイソブタノールを得た後、イソブチレンへ変換し、その2量化によってイソオクテンを得た後に文献既知の方法(Chemische Technik, vol. 38, No. 3, P116-119; 1986)、すなわちラジカル開裂、再結合、環化を経てp-キシレンを合成し、これを酸化してテレフタル酸を得る方法が挙げられる。また別の方法として、ユーカリ属の植物から得られるシネオールからp-シメンを合成し(日本化学会誌、(2)、P217-219; 1986)、その後p-メチル安息香酸を経て(Organic Syntheses, 27; 1947)、テレフタル酸を得る方法が挙げられる。このようにして得られたバイオマス資源由来テレフタル酸はさらにエステル形成性誘導体に変換されてもよい。ここで言うエステル形成性誘導体とは低級アルキルエステル、酸無水物、アシル塩化物

10

20

30

40

50

などである。

【0019】

これらバイオマス資源由来グリコールやテレフタル酸およびそのエステル形成性誘導体は、種々の不純物を含んでいる場合があり、ポリエステル製造過程中的加熱により不純物の影響で有色物質が生成し、製品の色調を悪化させる場合がある。このため、不純物が出るだけ含まれないよう精製することが好ましい。上記バイオマス資源由来テレフタル酸もジメチルエステルやジエチルエステルに変換すると蒸留精製が可能となり純度を向上させることができるため好ましい。

【0020】

本発明で用いるバイオマス資源由来テレフタル酸および/またはそのエステル形成性誘導体の割合は、全ジカルボン酸成分に対して50～100モル%であることが好ましく、80～100モル%であることがより好ましい。

【0021】

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、ビスフェノー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、琥珀酸、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ような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、ヘキサンジオール、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のようなジオール成分を含有していてもよい。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。

【0022】

本発明の最も好ましい態様はグリコ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のみからなり、ジカルボン酸成分としてはバイオマス資源由来のテレフタル酸のみからなり、融点が240℃以上であるバイオマス資源由来のポリエチレンテレフタレートである。

【0023】

本発明でいう理論上の炭素原子バイオ化率とは、例えばポリエチレンテレフタレートにおいて、バイオマス資源由来のエチレングリコールと化石資源由来のテレフタル酸を用いた場合には、テレフタル酸の炭素数8に対して、エチレングリコールの炭素数は2であり、合計炭素数10のうち、2がバイオマス資源由来ということになるため、理論上の炭素原子バイオ化率は20%となる。逆にバイオマス資源由来テレフタル酸と化石資源由来のエチレングリコールを用いた場合には、理論上の炭素原子バイオ化率は80%となる。

【0024】

本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物の理論上の炭素原子バイオ化率は60%以上が好ましく、化石資源の減少および二酸化炭素の増大をより抑制するためには80%以上が好ましく、共重合成分がない場合は95%以上であることがより好ましい。

【0025】

これに対して、「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( $^{14}\text{C}$ )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(実測バイオ化率)」について、以下説明する。

【0026】

放射性炭素 $^{14}\text{C}$ の濃度は以下の放射性炭素濃度測定法により測定することが出来る。放射性炭素濃度測定法とは、加速器質量分析法(AMS: Accelerator Mass Spectrometry)により、分析する試料に含まれる炭素の同位体( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ )を加速器により原子の重量差を利用して物理的に分離し、同位体原子それぞれの存在量を計測する方法である。炭素原子は通常 $^{12}\text{C}$ であり、同位体である

10

20

30

40

50

$^{13}\text{C}$  は約 1.1% 存在している。 $^{14}\text{C}$  は放射性同位体と呼ばれ、その半減期は約 5370 年で規則的に減少している。これらが全て崩壊するには 22.6 万年を要する。地球の高層大気中では宇宙線が継続的に照射されつづけており、微量ではあるが、絶えず  $^{14}\text{C}$  が生成され放射壊変とバランスし、大気中では  $^{14}\text{C}$  の濃度はほぼ一定値（炭素原子の約一兆分の一）となっている。この  $^{14}\text{C}$  は直ちに二酸化炭素の  $^{12}\text{C}$  と交換反応をおこし、 $^{14}\text{C}$  を含んだ二酸化炭素が生成する。植物は大気中の二酸化炭素を取り込み光合成により成長するため、 $^{14}\text{C}$  が常に一定濃度で含まれることになる。これに対して化石資源である石油、石炭、天然ガスにおいては当初は含まれていた  $^{14}\text{C}$  が長い年月をかけて既に崩壊しており、ほとんど含まれていない。そこで  $^{14}\text{C}$  の濃度を測定することにより、バイオマス資源由来炭素をどの程度含んでいるのか、化石資源由来炭素をどの程度含んでいるのかを判別することが出来る。中でも特に 1950 年代の自然界における循環炭素中の  $^{14}\text{C}$  濃度を 100% とする基準を用いることが通常おこなわれ、標準物質としてシュウ酸（米国基準・科学技術協会 NIST 供給）が用いられ、下式のように表される値が求められる。この割合の単位としては pMC (percent Modern Carbon) が用いられる。

$$\text{pMC} = ( ^{14}\text{C}_{\text{sample}} / ^{14}\text{C}_{50} ) \times 100$$

$^{14}\text{C}_{50}$  : 標準物質の  $^{14}\text{C}$  濃度 (1950 年代の自然界における循環炭素中の  $^{14}\text{C}$  濃度)

$^{14}\text{C}_{\text{sample}}$  : 測定サンプルの  $^{14}\text{C}$  濃度。

【0027】

現在このようにして測定される大気中の  $^{14}\text{C}$  濃度は約 110 pMC (percent Modern Carbon) であることが測定されており、仮に 100% バイオマス資源由来の物質であれば、ほぼ同じ 110 pMC 程度の値を示すことが知られている。この値を 100% の基準として求まる対象物質の pMC の割合 (%) を本発明でいう「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 ( $^{14}\text{C}$ ) 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 (実測バイオ化率)」と言う。一方、化石資源由来の物質を測定して求められる  $^{14}\text{C}$  濃度 (pMC) はほぼ 0 pMC であることが知られており、この場合実測バイオ化率は 0% となる。本発明でいう実測バイオ化率は、化石資源の減少および二酸化炭素の増大をより抑制するためには 60% 以上が好ましく、70% 以上がより好ましく、85% 以上が特に好ましく、100% であることが最も好ましい。共重合成分がない場合は 95% 以上が好ましい。

【0028】

本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は通常、次のいずれかのプロセスで製造される。

【0029】

すなわち、(A) テレフタル酸とアルキレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス、(B) ジメチルテレフタレートとアルキレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセスである。ここでエステル化反応は無触媒でも反応は進行するが、エステル交換触媒と同様にマグネシウム、マンガン、カルシウム、コバルト、亜鉛、リチウム、チタン等の化合物を触媒として用いてもよい。また重縮合の際に用いられる触媒としては、チタン化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などが用いられる。バイオマス資源由来の原料には不純物が多く含まれ、紡糸時に口金まわりの堆積物が増え、口金洗浄や糸切れの回数が増えて操作性を低下させるが、触媒として高活性なチタン化合物やアルミニウム化合物を用いると触媒の添加量を減らすことができ、結果として口金まわりの堆積物も減らすことが出来るため好ましい。一方、固相重合においてはバイオマス資源由来の原料中の不純物により触媒が失活されて重合時間が延びることがあるため、失活しにくいアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物を用いることが好ましい。



## 【 0 0 3 0 】

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。

## 【 0 0 3 1 】

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。

## 【 0 0 3 2 】

スズ化合物としてはモノブチルスズオキシド、アンチモン化合物としてはアンチモンアルコキシドや三酸化アンチモンが挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

バイオマス資源由来グリコール成分やバイオマス資源由来テレフタル酸成分は不純物を多く含むことがあるため、得られるポリアルキレンテレフタレート樹脂には不純物由来の異物が発生したり、色調、熱安定性が悪化する場合があるが、バイオマス資源由来グリコール成分と化石資源由来テレフタル酸成分からなるポリアルキレンテレフタレート樹脂、化石資源由来グリコール成分とバイオマス資源由来テレフタル酸成分からなるポリアルキレンテレフタレート樹脂のようにバイオ化率の低いバイオマス資源由来ポリアルキレンテレフタレート樹脂では大きな問題にはならなかった。

## 【 0 0 3 4 】

しかしながら、バイオマス資源由来グリコール成分とバイオマス資源由来テレフタル酸成分からなる完全バイオマス資源由来ポリアルキレンテレフタレート樹脂では、その現象が顕著に現れ、色調、熱安定性の悪化するだけでなく、異物粒子が大量に発生し、成形加工性が大幅に悪化する。この原因は、バイオマス資源由来グリコール成分中に含まれる不純物とバイオマス資源由来テレフタル酸成分中に含まれる不純物同士が反応もしくは凝集物を形成することによるものと推定している。

## 【 0 0 3 5 】

かかる課題に対して鋭意検討を重ねた結果、ポリアルキレンテレフタレート樹脂にリン化合物を含有させたポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物とすることによって、異物粒子の発生が抑制され、色調、熱安定性の良好なポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物が得られることが分かった。この効果は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物中のリン化合物が、不純物同士による反応、凝集を抑制することによるものと考えている。そのため、本発明では、ポリアルキレンテレフタレート樹脂に、リン化合物を含有させることが必須である。ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物中にリン化合物が含有することによって、はじめて繊維、フィルム等に容易に加工することが可能となる。

## 【 0 0 3 6 】

リン化合物としては特に限定されないが、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から選ばれる 1 種以上の化合物から選ばれる。ホスファイト化合物としては、亜リン酸、亜リン酸モノアルキルエステル、亜リン酸ジアルキルエステル、亜リン酸トリアルキルエステル、およびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。具体的には、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等、亜リン酸ナトリウム、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 -

10

20

30

40

50

ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト等が挙げられる。ホスフェート化合物としては、リン酸、リン酸モノアルキルエステル、リン酸ジアルキルエステル、リン酸トリアルキルエステル、およびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。具体的には、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、リン酸ナトリウム等が挙げられる。ホスホナイト化合物としては、亜ホスホン酸、亜ホスホン酸モノアルキルエステル、亜ホスホン酸ジアルキルエステル、亜ホスホン酸トリアルキルエステル、およびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。具体的には、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、プロピル亜ホスホン酸、イソプロピル亜ホスホン酸、ブチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸、テトラキス(2,4-ジ-t-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、テトラキス(2,4-ジ-t-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等が挙げられる。ホスホネート化合物としては、ホスホン酸、ホスホン酸モノアルキルエステル、ホスホン酸ジアルキルエステル、ホスホン酸トリアルキルエステル、およびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。具体的には、ホスホン酸ナトリウム、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ピフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、メチルホスホン酸ジエチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジエチルエステル、フェニルホスホン酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸ジエチルエステル、フェニルホスホン酸ジフェニルエステル、ベンジルホスホン酸ジメチルエステル、ベンジルホスホン酸ジエチルエステル、ベンジルホスホン酸ジフェニルエステル、リチウム(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、ナトリウム(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、マグネシウムビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、カルシウムビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、ジエチルホスホノ酢酸、ジエチルホスホノ酢酸メチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル等が挙げられる。ホスフィナイト化合物としては、亜ホスフィン酸、亜ホスフィン酸モノアルキルエステル、亜ホスフィン酸ジアルキルエステル、亜ホスフィン酸トリアルキルエステル、およびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。具体的には、メチル亜ホスフィン酸、エチル亜ホスフィン酸、プロピル亜ホスフィン酸、イソプロピル亜ホスフィン酸、ブチル亜ホスフィン酸、フェニル亜ホスフィン酸、ジメチル亜ホスフィン酸、ジエチル亜ホスフィン酸、ジプロピル亜ホスフィン酸、ジイソプロピル亜ホスフィン酸、ジブチル亜ホスフィン酸、ジフェニル亜ホスフィン酸等が挙げられる。ホスフィネート化合物としては、次亜リン酸、次亜リン酸モノアルキルエステル、次亜リン酸ジアルキルエステル、次亜リン酸トリアルキルエステル、およびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。具体的には、次亜リン酸ナトリウム、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、プロピルホスフィン酸、イソプロピルホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、トリルホスフィン酸、キシリルホスフィン酸、ピフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジプロピルホスフィン酸、ジイソプロピルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、ジトリルホスフィン酸、ジキシリルホスフィン酸、ジピフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アントリルホスフィン酸、2-カルボキシフェニルホスフィン酸、3-カルボキシフェニルホス

10

20

30

40

50

フィン酸、4 - カルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3 - ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4 - ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 5 - ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 6 - ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3, 4 - ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3, 5 - ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3, 4 - トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3, 5 - トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3, 6 - トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4, 5 - トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4, 6 - トリカルボキシフェニルホスフィン酸、ビス(2 - カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3 - カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(4 - カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 4 - ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 5 - ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 6 - ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3, 5 - ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 4 - トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 5 - トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 6 - トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 4, 5 - トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、及びビス(2, 4, 6 - トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、メチルホスフィン酸メチルエステル、ジメチルホスフィン酸メチルエステル、メチルホスフィン酸エチルエステル、ジメチルホスフィン酸エチルエステル、エチルホスフィン酸メチルエステル、ジエチルホスフィン酸メチルエステル、エチルホスフィン酸エチルエステル、ジエチルホスフィン酸エチルエステル、フェニルホスフィン酸メチルエステル、フェニルホスフィン酸エチルエステル、フェニルホスフィン酸フェニルエステル、ジフェニルホスフィン酸メチルエステル、ジフェニルホスフィン酸エチルエステル、ジフェニルホスフィン酸フェニルエステル、ベンジルホスフィン酸メチルエステル、ベンジルホスフィン酸エチルエステル、ベンジルホスフィン酸フェニルエステル、ビスベンジルホスフィン酸メチルエステル、ビスベンジルホスフィン酸エチルエステル、ビスベンジルホスフィン酸フェニルエステル等が挙げられる。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いため、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)や化学式(2)で表される、テトラキス(2, 4 - ジ - t - 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IRGAFOS 126: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、化学式(4)で表されるテトラキス(2, 4 - ジ - t - 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(IRGAFOSP - EPQ: チバ・ジャパン・ケミカルズ社製またはSandostab P - EPQ: クラリアント社製)などの3価リン化合物は、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。

【0037】

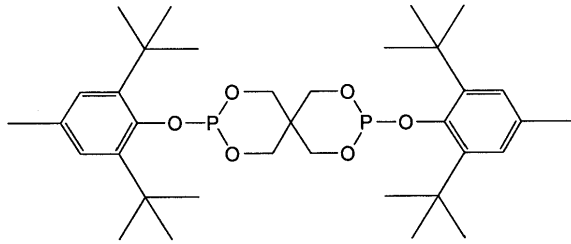
10

20

30

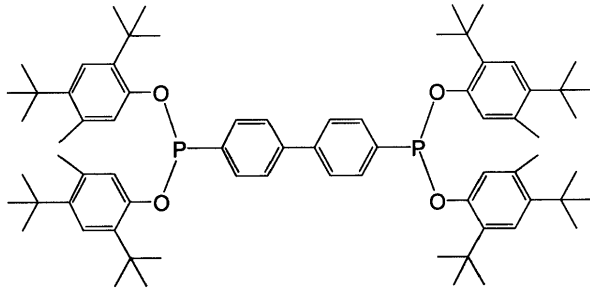
40

## 【化 1】



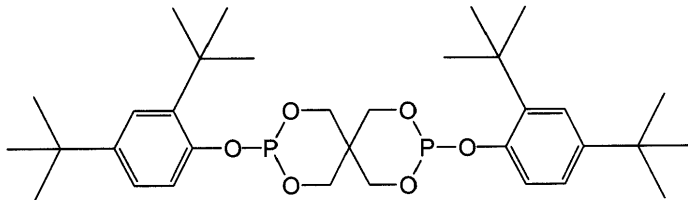
(式1)

10

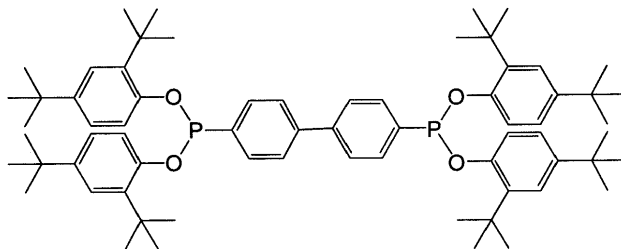


(式2)

20



(式3)



(式4)

30

## 【 0 0 3 8 】

本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物中に含有されるリン化合物の量は特に限定されないが、得られるポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物に対してリン原子換算で合計して0.1～1000ppm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、異物粒子の発生を抑制するため成形加工性が良好で、かつ色調、熱安定性に優れたポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物が得られる。より好ましくは1～300ppmの範囲であり、特に好ましくは5～100ppmの範囲である。

40

## 【 0 0 3 9 】

本発明において、リン化合物は、バイオマス資源由来グリコールとバイオマス資源由来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を、エステル化またはエステル交換反応させた後、重縮合反応を行いポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を製造する際に添加することが好ましい。リン化合物の添加時期としては特に限定されないが、エステル化またはエステル交換反応後から重縮合反応を開始するまでの間か、重縮合反応を開始してから重合が目標の重合度に到達するまでの間に添加することが好ましい。

50

## 【 0 0 4 0 】

また、本発明で得られるポリアルキレンテレフタレート樹脂の固有粘度  $IV$  は  $0.4 \sim 2.0 \text{ dl g}^{-1}$  であることが好ましい。ここで、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の固有粘度は、オルソクロロフェノールを溶媒として  $25^\circ\text{C}$  で測定した値であり、重合中に添加するリン化合物などの添加物が含まれるポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を用いて測定した値である。本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂がポリエチレンテレフタレート (PET) である場合は、固有粘度  $IV$  が  $0.4 \sim 1.5 \text{ dl g}^{-1}$  であることがさらに好ましく、 $0.6 \sim 1.3 \text{ dl g}^{-1}$  であることが特に好ましい。本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂がポリプロピレンテレフタレート (PPT) である場合は、固有粘度  $IV$  が  $0.6 \sim 2.0 \text{ dl g}^{-1}$  であることがさらに好ましく、 $0.7 \sim 1.6 \text{ dl g}^{-1}$  であることが特に好ましい。本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂がポリブチレンテレフタレート (PBT) である場合は、固有粘度  $IV$  が  $0.6 \sim 2.0 \text{ dl g}^{-1}$  であることがさらに好ましく、 $0.8 \sim 1.8 \text{ dl g}^{-1}$  であることが特に好ましい。

10

## 【 0 0 4 1 】

本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は、後述する方法によって測定される圧上昇指標が  $10 \text{ MPa}$  以下であるので、成形加工を長期に行う場合、異物フィルター交換や口金交換などの作業回数が少なくすることが出来るため、操作性が良好となるため好ましい。圧上昇指標が  $8 \text{ MPa}$  以下であることがより好ましく、圧上昇指標が  $6 \text{ MPa}$  以下であることがさらに好ましく、圧上昇指標が  $4 \text{ MPa}$  以下であることが特に好ましい。

20

## 【 0 0 4 2 】

本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は、後述する方法によって測定される最大径  $10 \mu\text{m}$  以上の異物粒子の数が  $10 \text{ 個/g}$  以下であるので、紡糸加工時の糸切れや製膜加工時のフィルム破れなどを抑制するため好ましい。最大径  $10 \mu\text{m}$  以上の異物粒子の数が  $8 \text{ 個/g}$  以下であることがより好ましく、最大径  $10 \mu\text{m}$  以上の異物粒子の数が  $6 \text{ 個/g}$  以下であることがさらに好ましく、最大径  $10 \mu\text{m}$  以上の異物粒子の数が  $4 \text{ 個/g}$  以下であることが特に好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は、色調調整剤を含有することが好ましい。バイオマス資源由来の原料を使用すると、ポリマーが着色する場合があります、その際には色調調整剤を用いると、化石資源由来のポリマーと同等の色調となるため好ましい。色調調整剤としては、樹脂等に用いられる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 や SOLVENT BLUE 45、SOLVENT BLUE 11、SOLVENT BLUE 25、SOLVENT BLUE 35、SOLVENT BLUE 36、SOLVENT BLUE 55、SOLVENT BLUE 63、SOLVENT BLUE 78、SOLVENT BLUE 83、SOLVENT BLUE 87、SOLVENT BLUE 94、SOLVENT BLUE 122 等の青系の色調調整剤、SOLVENT VIOLET 36、SOLVENT VIOLET 8、SOLVENT VIOLET 13、SOLVENT VIOLET 14、SOLVENT VIOLET 21、SOLVENT VIOLET 27、SOLVENT VIOLET 28、SOLVENT VIOLET 37、SOLVENT VIOLET 49 等の紫系色調調整剤、SOLVENT RED 24、SOLVENT RED 25、SOLVENT RED 27、SOLVENT RED 30、SOLVENT RED 49、SOLVENT RED 52、SOLVENT RED 100、SOLVENT RED 109、SOLVENT RED 111、SOLVENT RED 121、SOLVENT RED 135、SOLVENT RED 149、SOLVENT RED 168、SOLVENT RED 179、SOLVENT RED 195 等の赤系色調調整剤、SOLVENT ORANGE 60 等

30

40

50

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むせず、高温での熱安定性が比較的良好で発色性に優れ、化石資源由来のポリマーと同等の色調となるため好ましい。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。

【0044】

本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物中に含有される色調調整剤の量は特に限定されないが、得られるポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物に対して合計して0.1～100ppmの範囲であること、明度が高いポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物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。

10

【0045】

また、本発明のバイオマス資源由来ポリエステルには、必要に応じて酸化防止剤、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。

【0046】

また、本発明においてさらに高分子量のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を得るため、上記の方法で得られたポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物について、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縮合反応に要する時間を短くできるため有利である。

20

【0047】

また本発明で得られるバイオマス資源由来のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物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アルキレンテレフタレート樹脂組成物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グリコ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またはテレフタル酸ジエチルとする。これらテレフタル酸ジアルキルエステルは蒸留により高純度に精製することが可能であるため好ましい。このようにして得られたバイオマス資源由来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ことが出来る。

30

【0048】

本発明にて得られるポリエステルはバッチ重合、半連続重合、連続重合で生産することができる。

【0049】

本発明にて得られるバイオマス資源由来ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を使って生産されるポリエステルチップ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る。本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は繊維、フィルムや樹脂などの成形品として用いることができ、各種の最終製品に製造することができる。中でも環境負荷が低いことが重要な観点となりえるため、バイオマス資源由来原料が求められる自動車用途繊維、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の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特に好ましい。また、本発明のバイオマス資源由来のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は石油由来のポリエステルより接着性がよくなり、これらタイヤのゴム補強用繊維に用いられることが特に好ましい。これら

40

50

の用途には、既存の理論上の炭素原子バイオ化率 100% のポリ乳酸繊維は融点、熱安定性が低いために用いることが出来なかった。

#### 【0050】

上述ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物からポリエステル繊維を得る方法は、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、ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物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き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。上記した産業用ポリエステル繊維といった優れた力学特性を付与されるためには、高分子量ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を用いることが好ましく、このような高分子量ポリマ

10

#### 【0051】

このようにして巻き取られた未延伸糸は、加熱された一対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行うことができ、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維度、強度、伸度、収縮率等によって適宜選択することができるが、上記したタイヤコードといった産業用ポリエステル繊維とするためには、通常はトータル延伸倍率を 3.5 ~ 6.5 とし、2 ~ 3 段延伸で実施することが好ましい。ここで、1 段目の延伸を行う第 1 ローラの温度はガラス転移温度以上とし、2 段目の延伸以降のローラは順次温度を高温化させるのが一般的である。なお、タイヤコードなどの成形時に加熱処理が加わる用途では、低収縮とすることが好適であり、これには、熱処理工程において弛緩熱処理を施すことが好ましい。

20

#### 【実施例】

#### 【0052】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

30

#### 【0053】

用いた原料は以下のとおりである。

バイオマス資源由来エチレングリコール：

- ・ E G \* 1：インドニアグリコール社製（純度 99.5%）
- ・ E G \* 2：長春大成集団製（純度 97.7%）
- ・ バイオマス資源由来 1, 3 - プロパンジオール：グルコースを発酵し、その後精製した。
- ・ バイオマス資源由来 1, 4 - ブタンジオール：バイオマス資源由来こはく酸を還元した。
- ・ 化石資源由来エチレングリコール：日本触媒社製。
- ・ バイオマス資源由来テレフタル酸：バイオマス資源由来 p - キシレンを酸化した。
- ・ バイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル：バイオマス資源由来テレフタル酸をメチルエステル化した。
- ・ 化石資源由来テレフタル酸：三井化学社製
- ・ 化石資源由来テレフタル酸ジメチル：S K ケミカル社製

40

#### 【0054】

なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

#### 【0055】

(1)ポリエステルの固有粘度 I V

50

オルソクロロフェノールを溶媒として25 で測定した。

【0056】

(2) 融点 (T<sub>m</sub>)

DSC装置を用い、まず40 から280 まで16 /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 /分の降温速度で40 まで降温後3分温度を維持した。最後に16 /分の昇温速度で280 まで昇温し、第2回の昇温過程に得られた融解温度をT<sub>m</sub>とした。

【0057】

(3) 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、ハンター値(L、a、b値)として測定した。

10

【0058】

(4) ポリマーのカルボキシル末端基量

オルソクレゾールを溶媒として、25 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。

【0059】

(5) 熱安定性指標(カルボキシル末端基290、b値290)

ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を、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、(3)および(4)の方法にてカルボキシル末端基量および色調を測定し、加熱溶融前後の差をそれぞれカルボキシル末端基290、b値290として測定した。

20

【0060】

(6) ろ圧上昇指標

ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を、150 で12時間減圧乾燥させた後、20mm径の一軸押出機にて、渡辺製作所製のX4型20μmダイナロイフィルター(ろ過面積4.5cm<sup>2</sup>)を用いて、温度280、通過量5g/分で溶融押出を行い、フィルターの1次圧と2次圧の差をろ圧として測定した。本発明では、ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物の溶融押出開始から120分経過時点と720分経過時点のろ圧差をろ圧上昇指標として測定した。

【0061】

(7) 異物粒子数

ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を、150 で12時間減圧乾燥させた後、20mm径の一軸押出機にて280 で溶融押出して、フラットダイスより110mm幅で吐出し、冷却ロールで冷却して厚み20μmの未延伸シートを平均押出し速度4m/分で製膜した。該製膜シートの冷却ロールから巻き取り機までの間にCCDカメラを設置し倍率40倍でフォーカススキャンしながら画像を画像処理装置に取り込み、画像処理装置で認識される粒子の周上の2点間の直線距離の最大値を最大径とし、その最大径10μm以上の粒子を異物粒子とカウントする測定を10分間ずつ3回測定しその平均値を1gのポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物重量あたりに換算した。なお、ポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物中に酸化チタン粒子が入っている水準では異物粒子数の評価を実施しなかった。

30

40

【0062】

(8) ポリマーのジエチレングリコール含有量

モノエタノールアミンを溶媒として、1,6-ヘキサングジオール/メタノール混合溶液を加えて冷却し、中和した後遠心分離した後に、上澄み液をガスクロマトグラフィ(島津製作所社製、GC-14A)にて測定した。

【0063】

(9) ポリマーのリン含有量

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、System3270)により

50



求めた。

#### 【0064】

##### (10) 実測バイオ化率測定方法

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する。得られたグラファイトをAMS装置に導入し、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）を同時に測定し、標準物質の $^{14}\text{C}$ 濃度を基準として $^{14}\text{C}$ 濃度（pMC）を求めた。一方100%バイオ由来のポリ乳酸の $^{14}\text{C}$ 濃度（pMC）を同様の方法で求めた。このポリ乳酸の $^{14}\text{C}$ 濃度（pMC）を100%の基準としてサンプルの実測バイオ化率を求めた。少数第1位以下は四捨五入した。100%を超えた場合は100%とした。

10

#### 【0065】

##### (11) 口金周りの堆積物と糸切れ頻度

繊維の紡出から72時間後の口金孔周辺の堆積物量を、長焦点顕微鏡を用いて観察した。堆積物がほとんど認められず、糸切れも発生しない状態を（合格・良好）、堆積物が多少認められるが糸切れは発生しない状態を（合格）堆積物が認められ頻繁に糸切れが発生する状態を×（失格）として判定した。

#### 【0066】

##### (12) 強伸度

東洋ボードウイン社製テンシロン引張試験機を用いて、試料長25cm、引張速度30cm/分でS-S曲線を求め、強伸度を算出した。

20

#### 【0067】

##### 実施例1

得られるポリマーに対してマグネシウム原子換算で10ppm相当の酢酸マグネシウムとバイオマス資源由来テレフタル酸ジメチル100kg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）58kgを、150℃、窒素雰囲気下で熔融後、攪拌しながら230℃まで3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。

#### 【0068】

30

移送後、得られるポリマーに対してアンチモン原子換算で250ppm相当の三酸化アンチモン、リン原子換算で10ppm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（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分後に酸化チタン粒子のエチレングリコール（バイオマス資源由来、インディアグリコール社製）スラリーを、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。そしてさらに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40Pa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樹脂組成物のペレットを得た。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分であった。得られたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物は、色調、熱安定性ともに良好であった。ポリマー特性を表2にまとめた。

40

#### 【0069】

##### 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表1に示したチタン錯体を得られるポリマーに対してチタン原子換算で10ppm相当用いる以外は実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリマー特性を表2にまとめた。

#### 【0070】

50

## 実施例 4

得られるポリマーに対してチタン原子換算で 10 ppm 相当のクエン酸キレートチタン錯体とバイオマス資源由来テレフタル酸 82.5 kg とバイオマス資源由来 1,3-プロパンジオール 49.1 kg を、温度 240、圧力  $1.2 \times 10^5$  Pa に保持されたエステル化反応槽で、留出物の温度が 90 を下回るまでエステル化反応を行った。得られたエステル化反応生成物 140 kg を重縮合槽に移送した。

## 【0071】

移送後、エステル化反応生成物に、得られるポリマーに対してマグネシウム原子換算で 10 ppm 相当の酢酸マグネシウム、および得られるポリマーに対してリン原子換算で 10 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 1,3-プロパンジオール中で事前混合し、常温にて 30 分撹拌した後、その混合物を添加した。さらに 5 分後に酸化チタン粒子の 1,3-プロパンジオール（バイオマス資源由来）スラリーを、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。そしてさらに 5 分後に、反応系を減圧して反応を開始した。反応器内を 240 から 280 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。所定の撹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プロピレンテレフタレート樹脂組成物のペレットを得た。なお、減圧開始から所定の撹拌トルク到達までの時間は 2 時間 9 分であった。得られたポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物は、色調、熱安定性ともに良好であった。ポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 2 にまとめた。

## 【0072】

## 実施例 5

得られるポリマーに対してチタン原子換算で 10 ppm 相当のクエン酸キレートチタン錯体と、バイオマス資源由来テレフタル酸 82.5 kg とバイオマス資源由来 1,4-ブタンジオール 89.5 kg を、温度 220、圧力  $1.2 \times 10^5$  Pa に保持されたエステル化反応槽で、留出物の温度が 90 を下回るまでエステル化反応を行った。得られたエステル化反応生成物 135 kg を重縮合槽に移送した。

## 【0073】

移送後、エステル化反応生成物に、得られるポリマーに対してマグネシウム原子換算で 10 ppm 相当の酢酸マグネシウム、および得られるポリマーに対してリン原子換算で 10 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 1,4-ブタンジオール中で事前混合し、常温にて 30 分撹拌した後、その混合物を添加した。さらに 5 分後に酸化チタン粒子の 1,4-ブタンジオール（バイオマス資源由来）スラリーを、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。そしてさらに 5 分後に、反応系を減圧して反応を開始した。反応器内を 220 から 250 まで徐々に昇温するとともに、圧力を 60 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。所定の撹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マーのペレットを得た。なお、減圧開始から所定の撹拌トルク到達までの時間は 2 時間 14 分であった。得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、色調、熱安定性ともに良好であった。ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 2 にまとめた。

## 【0074】

## 実施例 6

予め実測バイオ化率が 100% のビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート約 100 kg が仕込まれ、温度 250、圧力  $1.2 \times 10^5$  Pa に保持されたエステル化反応槽にバイオマス資源由来テレフタル酸 82.5 kg 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）35.4 kg のスラリーを 4 時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに 1 時間かけてエステル化反応を行い、得られたエステル化反応生成物 10

1.5 kg を重縮合槽に移送した。

【0075】

移送後、エステル化反応生成物に、得られるポリマーに対してアンチモン原子換算で 250 ppm 相当の三酸化アンチモン、リン原子換算で 10 ppm 相当のリン酸トリメチルのエチレングリコール（バイオマス資源由来、インディアグリコール社製）溶液を添加した。さらに 5 分後に酸化チタン粒子のエチレングリコール（バイオマス資源由来、インディアグリコール社製）スラリーを、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。その後、30 rpm で搅拌しながら反応系を減圧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。所定の搅拌トルクに到達したら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マーのペレットを得た。なお、減圧開始から所定の搅拌トルク到達までの時間は 2 時間 30 分であった。得られたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物は、色調、熱安定性ともに良好であった。ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 2 にまとめた。

10

【0076】

実施例 7

用いるリン化合物を表 1 に示した通り、リン酸とした以外は実施例 6 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 2 にまとめた。

20

【0077】

実施例 8 ~ 11

得られるポリマーに対してマグネシウム原子換算で 10 ppm 相当の酢酸マグネシウムのエチレングリコール（バイオマス資源由来、インディアグリコール社製）溶液を重合時に添加し、重合触媒とその添加量、およびリン化合物を表 1 に示す通り変更した以外は実施例 6 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 2 にまとめた。

【0078】

実施例 12, 13

バイオマス資源由来エチレングリコールと化石資源由来エチレングリコールの比を表 1 に示す通り変更した以外は実施例 9 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 2 にまとめた。

30

【0079】

実施例 14, 15

バイオマス資源由来テレフタル酸と化石資源由来テレフタル酸の比を表 1 に示す通り変更した以外は実施例 9 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 2 にまとめた。

【0080】

実施例 16, 17

化石資源由来のジカルボン酸共重合成分を表 1 に示す通り添加する以外は、実施例 9 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 2 にまとめた。

40

【0081】

【表 1】

表 1

	ジオール成分 (mol%)				ジカルボン酸成分 (mol%)				触媒				添加剤				生成 ポリマー	理論上の バイオ化率			
	バイオマス 資源由来		化石資源由来		バイオマス 資源由来		化石資源由来		エステル化または エステル交換触媒		重合触媒		リン化合物		その他添加剤				色調調整剤		TiO <sub>2</sub>
	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (ppm)			種類	添加量 (ppm)	
実施例1	EG*1	100	-	-	DMT	100	-	-	MGA	10	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	TMPA	10	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例2	EG*1	100	-	-	DMT	100	-	-	MGA	10	クエン酸Ti	10	TMPA	10	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例3	EG*1	100	-	-	DMT	100	-	-	MGA	10	マンニトールTi	10	TMPA	10	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例4	1, 3-PD	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	-	-	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PPT	100
実施例5	1, 4-BD	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	-	-	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PBT	100
実施例6	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	TMPA	10	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例7	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	PA	10	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例8	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	塩基性酢酸Al	20	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例9	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例10	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	マンニトールTi	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例11	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	PA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例12	EG*1	50	EG	50	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	90
実施例13	EG*1	80	EG	20	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	96
実施例14	EG*1	100	-	-	TPA	50	TPA	50	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	60
実施例15	EG*1	100	-	-	TPA	80	TPA	20	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	84
実施例16	EG*1	100	-	-	TPA	80	IPA	20	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	84
実施例17	EG*1	100	-	-	TPA	99	SSIA	1	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	99.2

EG\*1: インディアグリコール社製エチレングリコール

EG\*2: 長春大成集団製エチレングリコール

1, 3-PD: 1, 3-プロパンジオール

1, 4-BD: 1, 4-ブタンジオール

DMT: テレフタル酸ジメチル

TPA: テレフタル酸

IPA: イソフタル酸

SSIA: イソフタル酸-5-スルホ酸ナトリウム塩

MGA: 酢酸マグネシウム

TiO<sub>2</sub>: 酸化チタン

クエン酸Ti: クエン酸キレートチタン錯体

マンニトールTi: マンニトールキレートチタン錯体

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 三酸化アンチモン

青45: SOLVENT BLUE 45(クラリアント社製)

紫36: SOLVENT VIOLET 36(有本化学工業社製)

TMPA: リン酸トリメチル

PA: リン酸

EDPA: ジエチルホスホ酢酸エチル

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-ジルビスホスホナイト(大崎工業社製、GSY-P101)

PEP24G: 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(旭電化社製)

P-EPG: 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-ジルビスホスホナイト(クラリアント社製)

PET: ポリエチレンテレフタレート

PPT: ポリプロピレンテレフタレート

PBT: ポリブチレンテレフタレート

【表 2】

表2	生成 ポリマー	理論上の バイオ化率 (%)	重合時間 (時間:分)	固有粘度 (IV)	融点 (Tm)	色調			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	ろ圧上昇指標 (MPa)	異物粒子数 (個/g)	DEG 含有量 [wt%]	リン 含有量 (ppm)	実測 バイオ化率 (%)
						L値	a値	b値								
実施例1	PET	100	2:20	0.66	258	72	-2.1	3.5	1.4	32	5	3.5	-	0.6	7	100
実施例2	PET	100	2:10	0.66	258	78	-4.1	9.8	1.9	33	8	3.0	-	0.5	7	100
実施例3	PET	100	2:02	0.66	258	77	-3.2	7.6	1.3	32	5	3.1	-	0.5	7	100
実施例4	PPT	100	2:09	0.75	222	78	-2.5	4.5	1.7	37	7	3.0	-	-	7	100
実施例5	PBT	100	2:14	0.88	224	76	-2.4	4.7	1.8	38	7	3.3	-	-	7	100
実施例6	PET	100	2:30	0.66	258	73	-2.2	3.9	1.1	44	6	3.8	-	1.2	7	100
実施例7	PET	100	2:40	0.66	258	72	-2.5	3.9	1.2	45	6	3.9	-	1.2	6	100
実施例8	PET	100	2:32	0.66	258	77	-3.5	5.8	1.2	44	5	3.3	-	1.3	7	100
実施例9	PET	100	2:10	0.66	258	78	-4.3	9.9	1.9	39	8	3.0	-	0.8	7	100
実施例10	PET	100	2:01	0.66	258	77	-3.1	7.5	1.4	39	6	3.3	-	0.8	7	100
実施例11	PET	100	2:19	0.66	258	78	-4.3	10.1	1.9	42	8	2.6	-	0.9	6	100
実施例12	PET	90	2:10	0.66	258	78	-3.2	9.1	1.8	39	7	3.1	-	0.8	7	89
実施例13	PET	96	2:11	0.66	258	78	-3.5	9.5	1.9	39	8	2.5	-	0.8	7	95
実施例14	PET	60	2:10	0.66	258	78	-3.1	9.1	1.9	39	8	2.9	-	0.8	7	60
実施例15	PET	84	2:12	0.66	258	78	-3.4	9.5	1.8	39	8	2.8	-	0.8	7	83
実施例16	PET	84	2:10	0.65	220	78	-3.3	9.3	1.9	39	8	3.0	-	0.8	7	84
実施例17	PET	99	2:03	0.66	255	78	-3.9	10.2	2.2	39	10	4.0	-	0.8	7	99

\*1:固相重合時間

\* 1: 固相重合時間

【 0 0 8 3 】

実施例 1 8 ~ 2 2

10

20

30

40

50

リン化合物を表 1 に示す通り変更する以外は、実施例 9 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 4 にまとめた。

【 0 0 8 4 】

実施例 2 3 , 2 4

色調調整剤を重合時にエチレングリコール（バイオマス資源由来、インディアグリコール社製）溶液として表 1 に示す通り添加する以外は、実施例 9 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 4 にまとめた。

【 0 0 8 5 】

10

実施例 2 5

実施例 6 で得られたペレットを 1 5 0 3 時間真空乾燥した後、固相重合をおこなった。固相重合は、下部から不活性ガスなどが流通できる構造を持った管状の装置を用いて、1 0 0 P a の減圧下、2 2 5 で 1 2 時間実施した。ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 4 にまとめた。

【 0 0 8 6 】

実施例 2 6

実施例 9 で得られたペレットを用い、実施例 2 2 と同様にして固相重合をおこなった。2 2 5 で 1 5 時間実施することによって、実施例 2 2 と同じ固有粘度に達した。ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 4 にまとめた。

20

【 0 0 8 7 】

実施例 2 7

バイオマス資源由来エチレングリコールとして長春大成集団製のものをを用いた以外は、実施例 6 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。若干黄味を帯びたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物が得られた。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 4 にまとめた。

【 0 0 8 8 】

実施例 2 8

バイオマス資源由来エチレングリコールとして長春大成集団製のものをを用いた以外は、実施例 9 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。かなり黄味を帯びたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物が得られた。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 4 にまとめた。

30

【 0 0 8 9 】

実施例 2 9 ~ 3 2

リン化合物の添加量を表 3 に示す通り変更する以外は、実施例 9 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物のリン含有量が少ない実施例 2 9、3 0 では異物粒子数がやや多かった。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 4 にまとめた。

【 0 0 9 0 】

表3

	ジオール成分 (mol%)				ジカルボン酸成分 (mol%)				触媒				添加剤				生成ポリマー	理論上の ハイオ化 率	
	バイオマス 資源由来		化石資源由来		バイオマス 資源由来		化石資源由来		重合触媒		リン化合物		その他添加剤		色調調整剤				TiO <sub>2</sub>
	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (ppm)			
実施例18	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	PEP-36	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例19	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	GSY	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例20	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	EDPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例21	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	PEP24G	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例22	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	P-EPQ	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例23	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	青45	2	0.3	PET	100
実施例24	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	青45 /紫36	2/1	0.3	PET	100
実施例25	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	TMPA	10	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例26	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例27	EG*2	100	-	-	TPA	100	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	TMPA	10	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例28	EG*2	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	0.3	PET	100
実施例29	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	0.5	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例30	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	3	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例31	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	100	-	-	-	-	0.3	PET	100
実施例32	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	500	-	-	-	-	0.3	PET	100

EG\*1:インディアグリコール社製エチレングリコール

EG\*2:長春大成集団製エチレングリコール

1, 3-PD:1, 3-プロパンジオール

1, 4-BD:1, 4-ブタンジオール

DMT:テレフタル酸ジメチル

TPA:テレフタル酸

IPA:イソフタル酸

SSIA:イソフタル酸-5-スルホン酸ナトリウム塩

MGA:酢酸マグネシウム

TiO<sub>2</sub>:酸化チタン

クエン酸Ti:クエン酸キレートチタン錯体

マンニトールTi:マンニトールキレートチタン錯体

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:三酸化アンチモン

青45:SOLVENT BLUE 45(クラリアント社製)

紫36:SOLVENT VIOLET 36(有本化学工業社製)

TPA:リン酸トリメチル

EDPA:ジエチルホスホノ酢酸エチル

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)

PEP24G: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(旭電化社製)

P-EPQ:テトラキス(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(旭電化社製)

PET:ポリエチレンテレフタレート

PPT:ポリプロピレンテレフタレート

PBT:ポリブチレンテレフタレート

【表 4】

表4	生成 ポリマー	理論上の バイオ化率 (%)	重合時間 (時間:分)	固有粘度 (IV)	融点 (Tm)	色調			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29 0	ろ圧上昇指標 (MPa)	異物粒子数 (個/g)	DEG 含有量 [wt%]	リン 含有量 (ppm)	実測 バイオ化率 (%)
						L値	a値	b値								
実施例18	PET	100	2:15	0.66	258	78	-3.9	9.0	1.4	39	6	2.5	-	0.8	8	100
実施例19	PET	100	2:18	0.66	258	78	-3.5	8.8	1.3	39	5	2.8	-	0.8	8	100
実施例20	PET	100	2:20	0.66	258	78	-3.8	9.6	1.7	39	7	3.0	-	0.8	7	100
実施例21	PET	100	2:16	0.66	258	78	-3.8	9.5	1.5	39	6	2.4	-	0.8	8	100
実施例22	PET	100	2:16	0.66	258	78	-3.8	9.1	1.4	38	6	2.5	-	0.8	8	100
実施例23	PET	100	2:10	0.66	258	72	-6.3	3.3	1.3	39	5	3.0	-	0.8	7	100
実施例24	PET	100	2:11	0.66	258	71	-3.8	3.5	1.2	39	5	3.2	-	0.8	7	100
実施例25	PET	100	12:00*1	1.21	260	72	-2.5	4.5	1.2	25	6	3.9	-	1.2	7	100
実施例26	PET	100	15:00*1	1.21	260	78	-4.8	12.7	1.9	26	9	3.8	-	1.1	7	100
実施例27	PET	100	2:50	0.66	254	71	-4.8	11.2	3.5	48	21	5.6	-	1.3	7	100
実施例28	PET	100	2:45	0.66	254	71	-4.5	14.3	4.5	43	22	4.4	-	1.3	7	100
実施例29	PET	100	2:03	0.66	258	75	-2.4	6.2	2.4	36	10	9.2	-	1.4	0.4	100
実施例30	PET	100	2:08	0.66	258	74	-2.6	5.1	1.9	40	9	9.0	-	1.3	2	100
実施例31	PET	100	2:49	0.66	258	71	-2.4	4.4	1.0	43	5	3.6	-	1.0	74	100
実施例32	PET	100	3:11	0.66	258	70	-2.5	5.0	0.9	45	5	6.6	-	0.9	371	100

\*1: 固相重合時間

\* 1: 固相重合時間

【 0 0 9 2 】

実施例 3 3 ~ 実施例 3 4

10

20

30

40

50



酸化チタン粒子の添加を行わなかった以外は、実施例 33 は実施例 1 と同様にして、実施例 34 は実施例 2 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 6 にまとめた。

【0093】

実施例 35 ~ 実施例 36

酸化チタン粒子の添加を行わなかった以外は、実施例 35 は実施例 4 と同様にしてポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物を、実施例 36 は実施例 5 と同様にしてポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、樹脂組成物の特性を表 6 にまとめた。

【0094】

実施例 37 ~ 実施例 39

酸化チタン粒子の添加を行わなかった以外は、実施例 37 は実施例 6 と同様にして、実施例 38 は実施例 9 と同様にして、実施例 39 は実施例 11 と同様にして、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 6 にまとめた。

【0095】

実施例 40 ~ 実施例 45

酸化チタン粒子の添加を行わなかった以外は、実施例 40 ~ 45 はそれぞれ実施例 18 ~ 23 と同様にして、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 6 にまとめた。

【0096】

実施例 46

実施例 38 で得られたペレットを用い、実施例 22 と同様にして固相重合をおこなった。225 で 15 時間実施することによって、実施例 22 と同じ固有粘度に達した。ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 6 にまとめた。

【0097】

実施例 47 ~ 49、参考例 1

酸化チタン粒子の添加を行わなかった以外は、実施例 47 ~ 50 はそれぞれ実施例 29 ~ 32 と同様にして、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。重合時間、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 6 にまとめた。

【0098】

10

20

30

【表 5】

表5	ジオール成分 (mol%)				ジカルボン酸成分 (mol%)				触媒				添加剤				生成ポリマー	理論上のバイオ化率			
	バイオマス資源由来		化石資源由来		バイオマス資源由来		化石資源由来		エステル化またはエステル交換触媒		重合触媒		リン化合物		その他添加剤				色調調整剤		TiO <sub>2</sub>
	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (ppm)			種類	添加量 (wt%)	
実施例33	EG*1	100	-	-	DMT	100	-	-	MGA	10	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	TMPA	10	-	-	-	-	PET	100	
実施例34	EG*1	100	-	-	DMT	100	-	-	MGA	10	クエン酸Ti	10	TMPA	10	-	-	-	-	PET	100	
実施例35	1, 3-PD	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	-	-	TMPA	10	MGA	10	-	-	PPT	100	
実施例36	1, 4-BD	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	-	-	TMPA	10	MGA	10	-	-	PBT	100	
実施例37	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	TMPA	10	-	-	-	-	PET	100	
実施例38	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例39	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	PA	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例40	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	PEP-36	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例41	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	GSY	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例42	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	EDPA	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例43	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	PEP24G	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例44	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	P-EPQ	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例45	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例46	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	10	MGA	10	-	-	PET	100	
実施例47	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	0.5	-	-	-	-	PET	100	
実施例48	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	3	-	-	-	-	PET	100	
実施例49	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	100	-	-	-	-	PET	100	
参考例1	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	クエン酸Ti	10	TMPA	500	-	-	-	-	PET	100	

EG\*1:インディアグリコール社製エチレングリコール  
1, 3-PD:1, 3-プロパンジオール  
1, 4-BD:1, 4-ブタンジオール  
DMT:テレフタル酸ジメチル  
TPA:テレフタル酸  
MGA:酢酸マグネシウム  
TiO<sub>2</sub>:酸化チタン  
クエン酸Ti:クエン酸キレートチタン錯体  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:三酸化アンチモン

青45:SOLVENT BLUE 45(クラリアント社製)  
TMPA:リン酸トリメチル  
PA:リン酸  
EDPA:ジエチルホスホノ酢酸エチル  
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-ホスファイト(旭電化社製)  
PEP24G: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(旭電化社製)  
P-EPQ: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-ホスファイト(クラリアント社製)  
PET:ポリエチレンテレフタレート  
PPT:ポリプロピレンテレフタレート  
PBT:ポリブチレンテレフタレート

10

20

30

40

【表 6】

表6	生成 ポリマー	理論上の バイオ化 率	重合時間 (時間: 分)	固有粘度 (IV)	融点 (Tm)	色調			Δb値 290	ポリマー特性					異物粒子 数(個/	DEG 含有量	リン 含有量	実測 バイオ化
						L値	a値	b値		カルボキ シル末端	Δカルボ キシル末	ろ圧上昇 指標	キ					
実施例33	PET	100	2:14	0.66	258	58	-2.0	3.5	1.4	32	5	2.0	0.6	7	100			
実施例34	PET	100	2:01	0.66	258	64	-3.9	9.8	1.9	33	8	1.3	0.5	7	100			
実施例35	PPT	100	2:01	0.75	222	63	-2.4	4.5	1.7	37	7	1.3	-	7	100			
実施例36	PBT	100	2:04	0.88	224	63	-2.2	4.7	1.8	38	7	1.3	-	7	100			
実施例37	PET	100	2:21	0.66	258	61	-2.1	3.9	1.1	44	6	2.0	1.2	7	100			
実施例38	PET	100	2:01	0.66	258	64	-4.0	9.9	1.9	39	8	1.3	0.8	7	100			
実施例39	PET	100	2:03	0.66	258	64	-3.9	10.1	1.9	42	8	0.7	0.9	6	100			
実施例40	PET	100	2:05	0.66	258	64	-3.7	9.0	1.4	39	6	0.7	0.8	8	100			
実施例41	PET	100	2:10	0.66	258	63	-3.3	8.8	1.3	39	5	0.7	0.8	8	100			
実施例42	PET	100	2:14	0.66	258	63	-3.4	9.6	1.7	39	7	1.3	0.8	7	100			
実施例43	PET	100	2:09	0.66	258	63	-3.3	9.5	1.5	39	6	0.7	0.8	8	100			
実施例44	PET	100	2:08	0.66	258	63	-3.3	9.1	1.4	38	6	0.7	0.8	8	100			
実施例45	PET	100	2:03	0.66	258	55	-6.9	-0.6	1.3	39	5	1.3	0.8	7	100			
実施例46	PET	100	15:00 *1	1.21	260	63	-4.1	12.7	1.9	26	9	1.3	1.1	7	100			
実施例47	PET	100	1:58	0.66	258	62	-2.0	6.2	2.4	36	10	9.0	1.4	0.4	100			
実施例48	PET	100	2:02	0.66	258	64	-2.6	5.1	1.9	40	9	8.4	1.3	2	100			
実施例49	PET	100	2:40	0.66	258	61	-2.4	4.4	1.0	43	5	2.7	1.0	74	100			
参考例1	PET	100	3:03	0.66	258	59	-2.5	5.0	0.9	45	5	4.7	0.9	371	100			

\* 1: 固相重合時間

\*1: 固相重合時間

## 実施例 5 1

実施例 1 で得られたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を 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、孔数 36 個の紡糸口金から吐出し、周速 1000 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多少見られたが、糸切れはほとんど発生せず、濾圧上昇もほとんど認められなかった。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 3.0 倍として、延伸 - 熱処理を施し、延伸糸を得た。結果を表 7 にまとめた。

## 【0101】

## 実施例 5 2、5 3

実施例 5 1 と同様にして、実施例 2、3 で得られたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。この際、紡糸時の口金孔周辺の堆積物はほとんど認められず、糸切れも発生せず、濾圧上昇もほとんど認められなかった。結果を表 7 にまとめた。

## 【0102】

## 実施例 5 4

実施例 4 で得られたポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物を 150 で 12 時間真空乾燥した後、紡糸温度 265 で溶融した後、孔径 0.3 mm、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認められず、糸切れも発生せず、濾圧上昇もほとんど認められなかった。得られた未延伸糸をホットロール延伸機にて延伸温度 55、熱処理温度 130 とし、合計の延伸倍率 2.0 倍として、延伸 - 熱処理を施し、延伸糸を得た。結果を表 7 にまとめた。

## 【0103】

## 実施例 5 5

実施例 5 で得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を 150 で 12 時間真空乾燥した後、紡糸温度 260 で溶融した後、孔径 0.3 mm、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認められず、糸切れも発生せず、濾圧上昇もほとんど認められなかった。得られた未延伸糸をホットロール延伸機にて延伸温度 65、熱処理温度 130 とし、合計の延伸倍率 2.0 倍として、延伸 - 熱処理を施し、延伸糸を得た。結果を表 7 にまとめた。

## 【0104】

## 実施例 5 6 ~ 7 4、7 7 ~ 8 2

実施例 5 1 と同様にして、実施例 6 ~ 2 4、2 7 ~ 3 2 で得られたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。結果を表 7 にまとめた。実施例 6 1 では、紡糸時の口金孔周辺の堆積物がわずかに認められ、糸切れがわずかに発生した。

## 【0105】

## 実施例 7 5

実施例 2 5 で得られた固相重合チップを 150 15 時間真空乾燥した後、エクストルーダー型紡糸機に供給し、紡糸温度 300 にて溶融した後、孔径 0.6 mm、孔数 100 個の紡糸口金から吐出した。この際、紡糸時の口金孔周辺の堆積物は多少認められたが、糸切れはほとんど発生せず、濾圧上昇もほとんど認められなかった。紡糸口金から吐出された溶融ポリマーは、295 に加熱された 15 cm の加熱筒を経た後、冷却固化後、引き取りローラにて引き取り、これに引続いて、90、140 に加熱されたローラにてトータルの延伸倍率が 5.0 倍になるよう 2 段延伸し、最後に 230 に加熱されたローラにて弛緩熱処理した後、3000 m / min の速度で巻き取ることで、延伸糸を得た。表 7 に示したように高強度であり、良好な物性を有していた。また、耐加水分解性が良好であった。

## 【0106】

## 実施例 7 6

実施例 2 6 で得られた固相重合チップを実施例 7 5 と同様にして紡糸・延伸した。結果を表 7 にまとめた。

【 0 1 0 7 】

【 表 7 】

表7

	原料ポリマー		口金周りの 堆積物と 糸切れ頻度	強度 (cN/dtex)	伸度 (%)
	種類	対応実施 例番号			
実施例51	PET	実施例1	○	3.9	40
実施例52	PET	実施例2	◎	3.8	40
実施例53	PET	実施例3	◎	3.8	40
実施例54	PPT	実施例4	◎	3.6	40
実施例55	PBT	実施例5	◎	3.8	40
実施例56	PET	実施例6	○	3.8	40
実施例57	PET	実施例7	○	3.8	40
実施例58	PET	実施例8	◎	3.8	40
実施例59	PET	実施例9	◎	3.7	40
実施例60	PET	実施例10	◎	3.7	40
実施例61	PET	実施例11	◎	3.7	40
実施例62	PET	実施例12	◎	3.7	40
実施例63	PET	実施例13	◎	3.7	40
実施例64	PET	実施例14	◎	3.7	40
実施例65	PET	実施例15	◎	3.7	40
実施例66	PET	実施例16	◎	3.7	40
実施例67	PET	実施例17	◎	3.7	40
実施例68	PET	実施例18	◎	3.7	40
実施例69	PET	実施例19	◎	3.7	40
実施例70	PET	実施例20	◎	3.7	40
実施例71	PET	実施例21	◎	3.7	40
実施例72	PET	実施例22	◎	3.7	40
実施例73	PET	実施例23	◎	3.7	40
実施例74	PET	実施例24	◎	3.7	40
実施例75	PET	実施例25	○	7.5	20
実施例76	PET	実施例26	◎	7.4	20
実施例77	PET	実施例27	○	3.5	40
実施例78	PET	実施例28	○	3.4	40
実施例79	PET	実施例29	○～×	3.7	40
実施例80	PET	実施例30	○	3.7	40
実施例81	PET	実施例31	◎	3.6	39
実施例82	PET	実施例32	○	3.5	37

【 0 1 0 8 】

実施例 83 ~ 84、87 ~ 94、96 ~ 99、参考例 2

実施例 51 と同様にして、実施例 33 ~ 34、37 ~ 44、46 ~ 49、参考例 1 で得られたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。結果を表 8 にまとめた。実施例 97 では、紡糸時の口金孔周辺の堆積物がわずかに認められ、糸切れがわずかに発生した。

【0109】

実施例 85

実施例 54 と同様にして、実施例 35 で得られたポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。結果を表 8 にまとめた。

【0110】

実施例 86

実施例 55 と同様にして、実施例 36 で得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。結果を表 8 にまとめた。

【0111】

実施例 95

実施例 75 と同様にして、実施例 46 で得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。結果を表 8 にまとめた。

【0112】

【表 8】

表8

	原料ポリマー		口金周りの 堆積物と	強度 (cN/dtex)	伸度 (%)
	種類	対応実施 例番号			
実施例83	PET	実施例33	○	3.7	40
実施例84	PET	実施例34	◎	3.8	40
実施例85	PPT	実施例35	◎	3.8	40
実施例86	PBT	実施例36	◎	3.8	40
実施例87	PET	実施例37	○	3.7	40
実施例88	PET	実施例38	◎	3.8	40
実施例89	PET	実施例39	◎	3.8	40
実施例90	PET	実施例40	◎	3.8	40
実施例91	PET	実施例41	◎	3.8	40
実施例92	PET	実施例42	◎	3.8	40
実施例93	PET	実施例43	◎	3.8	40
実施例94	PET	実施例44	◎	3.8	40
実施例95	PET	実施例45	◎	3.8	40
実施例96	PET	実施例46	○	7.4	20
実施例97	PET	実施例47	○～×	3.8	40
実施例98	PET	実施例48	○	3.8	40
実施例99	PET	実施例49	◎	3.7	39
参考例2	PET	参考例1	○	3.6	37

【0113】

比較例 1

化石資源由来のエチレングリコールと化石資源由来のテレフタル酸を用い、重合時の触媒を表 9 のように変更した以外は実施例 6 と同様にして、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。得られたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の実質バイオ化率は 0 % であった。ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表 10 にまとめた。

【0114】

比較例 2

化石資源由来の 1, 3-プロパンジオールと化石資源由来のテレフタル酸を用い、重合時の触媒を表 7 のように変更した以外は実施例 4 と同様にして、ポリプロピレンテレフタ

レート樹脂組成物を得た。得られたポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物の実質バイオ化率は0%であった。ポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表10にまとめた。

【0115】

比較例3

化石資源由来の1,4-ブタンジオールと化石資源由来のテレフタル酸を用い、エステル化反応時の触媒を表7のように変更した以外は実施例5と同様にして、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の実質バイオ化率は0%であった。ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の特性を表10にまとめた。

10

【0116】

比較例4～7

ジオール成分、リン化合物の添加を表9のように変更し、比較例4、5は実施例6と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を、比較例6は実施例4と同様にしてポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物を、比較例7は実施例5と同様にしてポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。得られたポリマーの実質バイオ化率は20～33%であった。ポリマー特性を表10にまとめた。

【0117】

比較例8～10

ジカルボン酸成分、リン化合物の添加を表9のように変更し、比較例8は実施例6と同様にしてポリエチレンテレフタレート組成物を、比較例9は実施例4と同様にしてポリプロピレンテレフタレート組成物を、比較例10は実施例5と同様にしてポリブチレンテレフタレート組成物を得た。得られたポリマーの実質バイオ化率は67～79%であった。ポリマー特性を表10にまとめた。

20

【0118】

比較例11～12

リン化合物を添加しないこと以外は比較例11は実施例6と同様にして、比較例12は実施例27と同様にして、ポリエチレンテレフタレート組成物を得た。得られたポリエチレンテレフタレート組成物の実質バイオ化率は100%であったが、ポリエチレンテレフタレート組成物中の異物粒子数が非常に多かった。ポリマー特性を表10にまとめた。

30

【0119】

比較例13～14

リン化合物を添加しないこと以外は比較例13は実施例4と同様にしてポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物、比較例14は実施例5と同様にしてポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。得られたポリマーの実質バイオ化率は100%であったが、異物粒子数が非常に多かった。樹脂組成物の特性を表10にまとめた。

【0120】

比較例15～18

酸化チタン粒子を添加しないこと以外は比較例11～14と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物、ポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の実質バイオ化率は100%であったが、ろ圧上昇指数が高く、また異物粒子数が非常に多かった。樹脂組成物の特性を表10にまとめた。

40

【0121】

【表 9】

表9

	ジオール成分 (mol%)				ジカルボン酸成分 (mol%)				触媒				添加剤				生成 ポリマー	理論上の バイオ化率	
	バイオマス 資源由来		化石資源由来		バイオマス 資源由来		化石資源由来		エステル化または エステル交換触媒		重合触媒		リン化合物		その他添加剤				TiO <sub>2</sub> 添加量 (wt%)
	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)	種類	添加量 (原子換算) (ppm)			
比較例1	-	-	EG*3	100	-	-	TPA	100	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	TMPA	10	-	-	PET	0	
比較例2	-	-	1, 3-PD	100	-	-	TPA	100	クエン酸Ti	10	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	TMPA	10	MGA	10	PPT	0	
比較例3	-	-	1, 4-BD	100	-	-	TPA	100	MBO	40	-	-	TMPA	10	MGA	10	PBT	0	
比較例4	EG*1	100	-	-	-	-	TPA	100	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	-	-	PET	20	
比較例5	EG*2	100	-	-	-	-	TPA	100	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	-	-	PET	20	
比較例6	1, 3-PD	100	-	-	-	-	TPA	100	クエン酸Ti	10	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	MGA	10	PPT	27	
比較例7	1, 4-BD	100	-	-	-	-	TPA	100	MBO	40	-	-	-	-	MGA	10	PBT	33	
比較例8	-	-	EG*3	100	TPA	100	-	-	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	-	-	PET	80	
比較例9	-	-	1, 3-PD	100	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	MGA	10	PPT	73	
比較例10	-	-	1, 4-BD	100	TPA	100	-	-	MBO	40	-	-	-	-	MGA	10	PBT	67	
比較例11	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	-	-	PET	100	
比較例12	EG*2	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	-	-	PET	100	
比較例13	1, 3-PD	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	MGA	10	PPT	100	
比較例14	1, 4-BD	100	-	-	TPA	100	-	-	MBO	40	-	-	-	-	MGA	10	PBT	100	
比較例15	EG*1	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	-	-	PET	100	
比較例16	EG*2	100	-	-	TPA	100	-	-	-	-	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	-	-	PET	100	
比較例17	1, 3-PD	100	-	-	TPA	100	-	-	クエン酸Ti	10	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	-	-	MGA	10	PPT	100	
比較例18	1, 4-BD	100	-	-	TPA	100	-	-	MBO	40	-	-	-	-	MGA	10	PBT	100	

EG\*1: インディアグリコール社製エチレングリコール

EG\*2: 厚春大成集団製エチレングリコール

EG\*3: エチレングリコール(日本触媒社製)

1, 3-PD: 1, 3-ブプロパンジオール

1, 4-BD: 1, 4-ブタンジオール

DMT: テレフタル酸ジメチル

TPA: テレフタル酸

MGA: 酢酸マグネシウム

クエン酸Ti: クエン酸キレートチタン錯体

MBO: モノブチルスズオキシド(吉富製薬社製)

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 三酸化アンチモン

MGA: 酢酸マグネシウム

TiO<sub>2</sub>: 酸化チタン

TMPA: リン酸トリメチル

PET: ポリエチレンテレフタレート

PPT: ポリプロピレンテレフタレート

PBT: ポリブチレンテレフタレート



【表 10】

表10

	生成 ポリマー	理論上の バイオ化率 (%)	重合時間 (時間:分)	固有粘度 (IV)	融点 (Tm)	色調			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29 O	ろ上昇指標 (MPa)	異物粒子数 (個/g)	DEG 含有量 [wt%]	リン 含有量 (ppm)	実測 バイオ化率 (%)
						L値	a値	b値								
比較例1	PET	0	2:25	0.66	258	73	-2.5	3.9	1.2	29	7	1.3	-	1.1	7	0
比較例2	PPT	0	2:02	0.75	222	78	-2.2	4.2	1.5	22	7	1.3	-	-	7	0
比較例3	PBT	0	2:10	0.88	224	76	-2.2	3.5	1.6	23	7	1.3	-	-	7	0
比較例4	PET	20	2:23	0.66	258	73	-2.5	3.9	1.2	30	7	1.3	-	1.1	-	20
比較例5	PET	20	2:53	0.66	253	70	-4.9	10.2	3.3	46	7	2.7	-	2.1	-	20
比較例6	PPT	27	2:08	0.75	221	77	-2.0	4.4	1.6	25	8	2.0	-	-	-	27
比較例7	PBT	33	2:18	0.88	223	75	-2.2	4.0	1.9	30	8	2.0	-	-	-	33
比較例8	PET	80	2:26	0.66	258	73	-2.2	4.2	1.5	30	7	2.0	-	1.2	-	79
比較例9	PPT	73	2:06	0.75	222	77	-2.3	4.2	1.6	25	7	2.0	-	-	-	73
比較例10	PBT	67	2:11	0.88	224	76	-2.2	3.6	1.6	25	7	2.0	-	-	-	67
比較例11	PET	100	2:07	0.75	222	78	-2.2	4.2	1.5	22	7	10.7	-	-	-	100
比較例12	PET	100	2:15	0.88	224	76	-2.2	3.5	1.6	23	7	24.0	-	-	-	100
比較例13	PPT	100	2:08	0.75	222	78	-2.2	4.2	1.5	22	7	11.3	-	-	-	100
比較例14	PBT	100	2:15	0.88	224	76	-2.2	3.5	1.6	23	7	12.0	-	-	-	100
比較例15	PET	100	2:02	0.75	222	78	-2.2	4.2	1.5	22	7	11.0	10.7	-	-	100
比較例16	PET	100	2:10	0.88	224	76	-2.2	3.5	1.6	23	7	40.0	22.0	-	-	100
比較例17	PPT	100	2:02	0.75	222	78	-2.2	4.2	1.5	22	7	11.3	11.3	-	-	100
比較例18	PBT	100	2:10	0.88	224	76	-2.2	3.5	1.6	23	7	12.0	12.0	-	-	100

【 0 1 2 3 】

比較例 1 9、2 2 ~ 2 3、2 6、2 9 ~ 3 0、3 3 ~ 3 4

10

20

30

40

50

実施例 5 1 と同様にして、比較例 1、4 ~ 5、8、11 ~ 12、15 ~ 16 で得られたポリエチレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。この際、紡糸時に口金孔周辺に堆積物が見られ、糸切れおよび濾圧上昇が発生した。結果を表 11 にまとめた。

【 0 1 2 4 】

比較例 20、24、27、31、35

実施例 5 4 と同様にして、比較例 2、6、9、13、17 で得られたポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。この際、紡糸時に口金孔周辺に堆積物が見られ、糸切れおよび濾圧上昇が発生した。結果を表 11 にまとめた。

【 0 1 2 5 】

比較例 21、25、28、32、36

実施例 5 5 と同様にして、比較例 3、7、28、32、36 で得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物をそれぞれ紡糸・延伸した。この際、紡糸時に口金孔周辺に堆積物が見られ、糸切れおよび濾圧上昇が発生した。結果を表 11 にまとめた。

【 0 1 2 6 】

【 表 1 1 】

表11

	原料ポリマー		口金周りの 堆積物と 糸切れ頻度	強度 (cN/dtex)	伸度 (%)
	種類	対応実施 例番号			
比較例19	PET	比較例1	×	3.5	40
比較例20	PPT	比較例2	×	3.4	40
比較例21	PBT	比較例3	×	3.5	40
比較例22	PET	比較例4	○～×	3.5	39
比較例23	PET	比較例5	○～×	3.5	39
比較例24	PPT	比較例6	○～×	3.5	39
比較例25	PBT	比較例7	○～×	3.5	39
比較例26	PET	比較例8	○～×	3.5	39
比較例27	PPT	比較例9	○～×	3.5	39
比較例28	PBT	比較例10	○～×	3.5	39
比較例29	PET	比較例11	×	2.7	35
比較例30	PET	比較例12	×	2.0	26
比較例31	PPT	比較例13	×	2.7	34
比較例32	PBT	比較例14	×	2.6	34
比較例33	PET	比較例15	×	2.8	35
比較例34	PET	比較例16	×	2.1	26
比較例35	PPT	比較例17	×	2.7	34
比較例36	PBT	比較例18	×	2.6	34

---

フロントページの続き

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 国際公開第2009/120457(WO, A1)

特開2009-108279(JP, A)

特開2009-221411(JP, A)

特開2009-091694(JP, A)

特開2007-176873(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/00 - 67/03

C08K 5/00 - 5/59