

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125720 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/42 (2006.01) D06N 3/14 (2006.01)
A43B 13/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057984
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011)
- (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 2010-082393 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大原 輝彦(OHARA Teruhiko). 鈴木 直樹(SUZUKI Naoki). 中嶋 泰子(NAKJIMA Yasuko). 伊藤 宏透(ITUO Hiroto). 青島 敬之(AOSHIMA Takayuki). 菅井 直樹(SUGAI Naoki). 松本 隆直(MATSUMOTO Takanao).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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))
— 明細書の別個の部分として表した配列リスト (規則 5.2(a))

(54) Title: POLYURETHANE DERIVED FROM BIOMASS RESOURCES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND POLYESTER POLYOL DERIVED FROM BIOMASS RESOURCES

(54) 発明の名称: バイオマス資源由来ポリウレタン及びその製造方法並びにバイオマス資源由来ポリエステルポリオール

(57) Abstract: Disclosed is a novel polyester polyol for obtaining an environmentally friendly polyurethane that has excellent elongation degree and elastic modulus, while maintaining heat resistance, weather resistance and water resistance intrinsic to a polyurethane derived from a polyester polyol. The polyurethane reaction of this novel polyester polyol can be easily controlled. Also disclosed is a polyurethane which uses this novel polyester polyol. Specifically disclosed is a method for producing a polyurethane, which comprises at least a step wherein a polyester polyol is produced by causing a dicarboxylic acid and an aliphatic diol to react with each other and a step wherein the polyester polyol and a polyisocyanate compound are caused to react with each other. The method for producing a polyurethane is characterized in that: the dicarboxylic acid contains at least one component that is derived from biomass resources; the organic acid content in the dicarboxylic acid is more than 0 ppm but 1,000 ppm or less; and the pKa value of the organic acid at 25°C is 3.7 or less.

(57) 要約: ポリエステルポリオール由来のポリウレタンとしての特性である耐熱、耐候性、耐水性を維持したまま、地球環境に優しく、ポリウレタン反応の制御がし易く、更にポリウレタンの伸度や弾性率の優れたポリウレタンを得るための新たなポリエステルポリオール、およびこのポリエステルポリオールを用いたポリウレタンを提供する。本発明は、ジカルボン酸および脂肪族ジオールを反応させポリエステルポリオールを製造する工程と、該ポリエステルポリオールおよびポリイソシアネート化合物を反応させる工程とを少なくとも含むポリウレタンの製造方法であって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該ジカルボン酸中の有機酸の含有量が 0 ppm 超 1000 ppm 以下であり、該有機酸の 25°C における pKa 値が 3.7 以下であることを特徴とする製造方法に関する。

WO 2011/125720 A1

明 細 書

発明の名称：

バイオマス資源由来ポリウレタン及びその製造方法並びにバイオマス資源由来ポリエステルポリオール

技術分野

[0001] 本発明は新規なポリエステルポリオール系バイオマス資源由来バイオポリウレタン及びその製造方法、そしてバイオマス資源由来ポリエステルポリオールに関する。具体的には、バイオマス資源由来ポリエステルポリオールを原料として製造される合成・人工皮革、靴底用発泡樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、塗料、ラミネート接着剤および弾性繊維等、広範囲な用途に有用な機械物性や成形操作性等の物性バランスに優れたポリエステルポリオール系バイオマス資源由来ポリウレタンに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、工業規模で生産されているポリウレタン樹脂の主たるソフトセグメント部、つまりポリオールは、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールなどに代表されるポリエーテルタイプ、ジカルボン酸系ポリエステルに代表されるポリエステルポリオールタイプ、ポリカプロラクトンに代表されるポリラクトンタイプ、並びにカーボネート源とジオールを反応させて得られるポリカーボネートタイプに分けられる（非特許文献１）。

[0003] このうちポリエーテルタイプは、耐加水分解性、柔軟性および伸縮性には優れるものの、耐摩耗性および耐屈曲性等の機械的強度や耐熱性及び耐候性が劣るとされている。一方、従来のポリエステルタイプは、耐熱性及び耐候性は改善されるもののエステル部の耐加水分解性が低く、用途によっては使用することができない。ポリラクトン系はアジペートと比較すると耐加水分解性に優れるグレードとされているが、同様にエステル基があるために加水分解を完全に抑制することはできない。

- [0004] 更に、ポリカーボネートタイプは耐加水分解性および耐久性が優れるものの、ポリオール自体並びにこれを原料として製造されるポリウレタンの溶液粘度が高く取扱い操作性が悪いという欠点がある。また、これらポリエステルタイプ、ポリエーテルタイプ、ポリラクトンタイプおよびポリカーボネートタイプを混合、共重合して使用することも提案されているがそれぞれの欠点を完全に補うことはできていない。
- [0005] また近年、環境問題への地球規模の意識が高まる中、地球温暖化に影響を及ぼす石油由来原料ではなく、植物等のバイオマス資源由来の原料が待ち望まれているが、上記ポリオールはごく一部の原料を除いて、ほとんどが石油由来である。
- [0006] 更に、現在最も広く使用されているポリエステルポリオールはアジピン酸から合成されるポリエステルポリオールが中心であるが、アジピン酸の製造においては硝酸酸化法が用いられ、製造に伴い温暖化効果が CO_2 に比し著しく大きい N_2O を生成するという環境面の問題が存在する。
- [0007] そこでこれらの問題を解決するためにいろいろな構造のポリエステルポリオールが提案されている。例えば、アジピン酸以外でその製造に硝酸酸化を用いないジカルボン酸として、コハク酸と別のジオールとを混合して共重合ポリエステルポリオールとする方法があり具体的には、コハク酸とエチレングリコールのオリゴマーを共混合する方法が提案されている（特許文献1）。
- [0008] しかし、石油由来のコハク酸を用いたポリエステルポリオールおよびそれから製造するポリウレタンは公知且つ工業的に生産されているが、コハク酸を原料としたポリエステルポリオールは一般的に取り扱い性が悪い。
- [0009] 例えば、コハク酸を原料とした系は、ポリウレタン化反応において反応の制御が難しく、ポリウレタン樹脂の分子量が上昇し易く、また反応性の低いポリイソシアネート等を原料とした場合、ポリウレタン化反応が不安定になるなどの問題があった。また、一般的に広く使われているアジピン酸を原料としたものに比べると、ポリウレタン樹脂物性が硬い、および引張強度の弾

性率が高いという性質を有し、使用する用途が制限されていた。

[0010] 一方、近年の地球環境保護の観点からバイオマス資源由来のポリウレタン樹脂が求められているが、セバシン酸やひまし油が限定された用途に少量使用されているだけであり、バイオマス資源由来のポリウレタン原料が待ち望まれていた。

[0011] 最近では発酵法から得られるバイオコハク酸を原料とし、ポリエステルポリオールを製造する技術が開示されている（特許文献2）。しかしながら、特許文献2に記載の技術により製造されたポリエステルポリオールを用いたポリウレタンは、石油資源由来のコハク酸を原料としたポリエステルポリオールを用いた場合と同等の機械特性しか示さない。

[0012] このように上記のいずれの方法によっても得られるポリエステルポリオールは、ポリエステルポリオールそのものの物性のバランス、取り扱い性の良さ、色相、およびポリウレタンとした時の反応制御のし易さまたは機械物性のバランスを兼ね備えたものではないため、それらの開発が待ち望まれていた。

先行技術文献

非特許文献

[0013] 非特許文献1：“ポリウレタンの基礎と応用”96頁～松永勝治 監修、（株）シーエムシー出版、2006年11月発行

特許文献

[0014] 特許文献1：日本国特開2009-96824号公報

特許文献2：国際公開第2008/104541号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載の技術では、石油資源から得られたコハク酸を用いている。通常、石油資源からコハク酸を製造する過程では、リンゴ酸が副生されて不純物としてコハク酸中に混入する。しかし

、過剰な不純物であるリンゴ酸の混入が、ポリウレタンの物性、特に反応制御のしやすさや柔軟性に悪影響をもたらすことは言及されてはいなかった。

[0016] 例えば、石油資源から得られたコハク酸には、通常、コハク酸に対して1500～5000ppm程度のリンゴ酸が含まれ、その含有量も製造ロットにより大きく変動する。そのため、該コハク酸から得られるポリウレタンは、物性が一定しないだけでなく、製造工程においても、安定に操業することが難しいことが鋭意検討の結果判明した。さらに、コハク酸を原料とするポリウレタンの安定製造には、リンゴ酸量の制御が重要である事実を明らかにした。しかし、このリンゴ酸を取り除くことは工業的には容易ではない。

[0017] また、別の観点から、リンゴ酸は、ポリウレタンの強度を調整し、製造時の溶液粘度を調整する役割を担っているとも考えられ、必ずしもコハク酸と共存させる成分として不必要なものではなく、所望のポリウレタンの性能を調整するうえでその含有量を適量に制御されるべき成分であることが鋭意検討の結果判明した。

[0018] 一方、バイオコハク酸を製造する上でもリンゴ酸が副生されることが知られている（国際公開第2005/030973号参照）が石油資源から得られるコハク酸に比べるとバイオコハク酸の発酵反応終了時のリンゴ酸含有量は著しく多いが、続く精製工程でリンゴ酸の含有量は一般的に減ぜられる。

[0019] しかしながら、リンゴ酸に対して無作為な精製では実用化レベルのバイオポリウレタンの原料として用いるバイオコハク酸のレベルには至っておらず、適用においては合目的な精製や製造工程時等における何らかの手段が必要であり、単に従来のバイオコハク酸をバイオポリウレタンに適用するだけでは実用化は難しかった。

[0020] 例えば、特許文献2にはバイオコハク酸を用いたバイオポリウレタンが開示されているが、バイオポリウレタンに使用するコハク酸原料は精製して用いると開示はあるものの、その工程等の詳細は記載されていない。

[0021] そして、特許文献2には、得られたポリエステルポリオールおよびポリウレタンの物性は、石油資源から得られたコハク酸を用いた場合と同等である

と記載されている。つまり、通常の従来の精製方法ではリンゴ酸の量が制御はできずに、依然として実用化レベルのポリウレタンを製造することが困難であった。

[0022] 更に、特許文献2の技術で製造されるバイオポリウレタンは着色の問題が残っており、未だ実用化レベルでのバイオポリウレタンが製造できる技術に到達していないのが現状であった。

[0023] そこで本発明は、かかる背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は分子量の制御がしやすく、柔軟性等の機械特性に優れた着色が少ないポリウレタン、そしてバイオポリウレタンを製造するためのバイオポリエステルポリオールを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0024] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、バイオポリウレタン中の特定の有機酸の含有量を特定範囲に制御すること、より具体的には、ジカルボン酸中に含まれる25℃における pK_a 値が3.7以下の有機酸（以下、単に有機酸と称することがある）を製造工程からポリウレタンの製造までの間において厳密に制御することにより、ポリウレタンの製造における分子量、及び得られるポリウレタンの柔軟性、伸度等の機械物性に大きく影響を与えることができるようになることで、機械物性や製造安定性等に優れた実用レベルのバイオポリウレタン、そしてバイオポリウレタンの原料でもあるポリエステルポリオールが得られることを見出し、本発明に至った。

[0025] 即ち本発明の要旨は以下である。

1. ジカルボン酸および脂肪族ジオールを反応させポリエステルポリオールを製造する工程と、該ポリエステルポリオールおよびポリイソシアネート化合物を反応させる工程とを少なくとも含むポリウレタンの製造方法であって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該ジカルボン酸中の有機酸の含有量がジカルボン酸に対して0ppm超1000ppm以下であり、該有機酸の25℃における pK_a 値が3.7

以下であることを特徴とする、バイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。

2. 前記ジカルボン酸の少なくとも一つの成分が、バイオマス資源から誘導されたものであることを特徴とする前項1に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。

3. 前記ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導されたコハク酸を含む前項1または2に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。

4. 前記25℃における pK_a 値が3.7以下の有機酸が活性水素基を1分子に3個以上有する前項1～3のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。

5. 前記25℃における pK_a 値が3.7以下の有機酸が、リンゴ酸、酒石酸およびクエン酸から選ばれる少なくとも1種である前項1～4のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。

6. 前項1～5のいずれか1項に記載の製造方法で得られたバイオマス資源由来ポリウレタン。

7. ジカルボン酸単位、脂肪族ジオール単位、ポリイソシアネート単位、25℃における pK_a 値が3.7以下である有機酸単位、を少なくとも構成単位として含むポリウレタンであって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該有機酸単位の含有量が、ジカルボン酸単位に対し0モル%超0.09モル%以下であることを特徴とするバイオマス資源由来ポリウレタン。

8. 前記ジカルボン酸の少なくとも一つの成分が、バイオマス資源から誘導されたものであることを特徴とする前項7に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

9. 前記ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導されたコハク酸を含む前項7または8に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

10. 前記脂肪族ジオール単位が、エチレングリコール単位および1,4-ブタンジオール単位の少なくとも一方を含む前項7～9のいずれか1項に記

載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

11. 前記25℃における pK_a 値が3.7以下の有機酸単位が活性水素基を1分子に3個以上有する有機酸単位である前項7～10のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

12. 前記25℃における pK_a 値が3.7以下の有機酸単位が、リンゴ酸、酒石酸およびクエン酸から選ばれる少なくとも1種である前項7～11のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

13. YI 値（ $JIS-K7105$ に準拠）が20以下である前項7～12のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

14. GPC測定による分子量分布（ M_w/M_n ）が1.5～3.5である前項6～13のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

15. ジカルボン酸単位、脂肪族ジオール単位および25℃における pK_a 値が3.7以下である有機酸単位を少なくとも構成単位として含むポリエステルポリオールであって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該有機酸単位の含有量が、該ジカルボン酸単位に対し0モル%超0.09モル%以下であるポリウレタン製造用のバイオマス資源由来ポリエステルポリオール。

16. 前記ジカルボン酸の少なくとも一つの成分が、バイオマス資源から誘導されたものであることを特徴とする前項15に記載のバイオマス資源由来ポリエステルポリオール。

17. 前記ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導されたコハク酸を含む前項15または16に記載のバイオマス資源由来ポリエステルポリオール。

18. 数平均分子量が500以上5000以下である前項15～17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ポリオール。

19. 前記有機酸単位が、リンゴ酸、酒石酸およびクエン酸から選ばれる少なくとも1種である前項15～18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ポリオール。

20. ハーゼン色数で表した値（ $APHA$ 値： $JIS-K0101$ に準拠）

が50以下である前項15～19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ポリオール。

21. 前項6～14のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンを用いて製造した人工皮革または合成皮革。

22. 前項6～14のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンを用いて製造した靴底用ポリウレタン。

発明の効果

[0026] 本発明の製造方法は、少なくとも一つのバイオマス資源由来の成分を含有するジカルボン酸と脂肪族を反応させてポリエステルポリオールを製造する工程において、該ジカルボン酸におけるリンゴ酸に代表される25℃における pK_a 値が3.7以下の有機酸の含有量が特定量以下に制御されている。したがって、該工程により製造されたポリエステルポリオールを用いて製造されたポリウレタン樹脂は、線状構造を有し且つ色相に優れるため、種々の用途に使用することができる。また、好適な態様として、25℃における pK_a 値が3.7以下の有機酸の制御工程（例えば精製工程等）を介することにより、ポリウレタン化反応の制御がし易いという利点を有する。

[0027] また前記工程により製造されたポリエステルポリオールを用いて製造された本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンは、従来のポリエステルポリオール由来のポリウレタンとしての特性である機械強度、耐熱性を維持したまま、柔軟性に優れるという特徴を有する。更に、得られたポリウレタンの溶液の粘度が低く、成型または塗布の操作性が高まるという特徴も併せ持つ。

[0028] 従って、例えば、本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンを使用して製造した人工皮革または合成皮革、靴底用ポリウレタン樹脂、塗料またはコーティング剤、注型ポリウレタン、接着剤またはシーラントは、石油由来のコハク酸を原料としたポリエステルポリオールを用いて製造されたポリウレタンより柔軟、高伸度であり、また取り扱い性が改善されるなど産業上極めて有用なものである。

[0029] 更に、本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンは、好適な態様として植

物由来となり、環境に優しい樹脂であり且つ生分解性も向上するため、非常に有用である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、詳細に本発明の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0031] <バイオマス資源由来ポリウレタン>

本発明のバイオマス資源由来ポリウレタン（本明細書では、単にバイオポリウレタン、ポリウレタンという場合がある）の製造方法は、脂肪族ジオールおよびジカルボン酸を反応させポリエステルポリオールを製造する工程と、該ポリエステルポリオールおよびポリイソシアネート化合物を反応させる工程とを少なくとも含むポリウレタンの製造方法であって、該ジカルボン酸が少なくとも一つのバイオマス資源から誘導された成分を含み、該ジカルボン酸中の25℃におけるpKa値が3.7以下の有機酸の含有量が0ppm超1000ppmであることを特徴とする。

[0032] また、本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンは、脂肪族ジオール単位、ジカルボン酸単位、ポリイソシアネート単位および25℃におけるpKa値が3.7以下である有機酸単位を少なくとも構成単位として含むバイオマス資源由来ポリウレタンであって、該ジカルボン酸単位がバイオマス資源から誘導されたものであり、該有機酸単位の含有量が、該ジカルボン酸単位に対し0モル%超0.09モル%以下であることを特徴とする。

[0033] なお、本発明でいうポリウレタンとは、特に制限がない限りポリウレタン又はポリウレタンウレアを示し、この2種類の樹脂はほぼ同じ物性をとることが従来から知られている。一方、構造的特徴の違いとしては、ポリウレタンとは、鎖延長剤として短鎖ポリオールを使用し製造されるものであり、ポリウレタンウレアとは、鎖延長剤としてポリアミン化合物を使用し製造されるものである。

[0034] (1) ジカルボン酸

本発明に用いるジカルボン酸成分（本発明では単にジカルボン酸という場合がある）としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸またはそれらの混合物、芳香族ジカルボン酸またはそれらの混合物、および芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸との混合物が挙げられる。これらの中でも脂肪族ジカルボン酸を主成分とするものが好ましい。

[0035] 本発明でいう主成分とするとは、全ジカルボン酸単位に対する含有量が、通常50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。

[0036] 芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸およびイソフタル酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、例えば、芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステルが挙げられる。芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、具体的には、例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルおよびブチルエステル等が挙げられる。

[0037] この内、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。また、芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、ジメチルテレフタレートおよびジメチルイソフタレートが好ましい。例えば、ジメチルテレフタレートまたは1,4-ブタンジオールのポリエステルのように、任意の芳香族ジカルボン酸を使用することにより、所望の芳香族ポリエステルポリオールポリウレタンが製造できる。

[0038] 脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸は、通常、炭素数が2以上40以下であることが好ましい。また、鎖状または脂環式ジカルボン酸であることが好ましい。

[0039] 炭素数が2以上40以下であり、鎖状または脂環式ジカルボン酸である脂肪族ジカルボン酸としては、具体的には、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸およびシクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。これらの内、脂肪族ジカルボン酸

としては、得られる重合体の物性の面から、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸またはこれらの混合物が好ましく、コハク酸を主成分とするものが特に好ましい。

[0040] また、脂肪族ジカルボン酸の誘導体としては、例えば、前記脂肪族ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルおよびブチルエステル等の低級アルキルエステル、並びに無水コハク酸等の前記脂肪族ジカルボン酸の環状酸無水物等が挙げられる。これらの内、脂肪族ジカルボン酸の誘導体としては、アジピン酸およびコハク酸のメチルエステル、またはこれらの混合物がより好ましい。

[0041] これらのジカルボン酸は単独でも2種以上混合して使用することもできる。

[0042] 本発明に用いるジカルボン酸は、バイオマス資源から誘導される成分を少なくとも一つ含有する。ジカルボン酸に含まれるバイオマス資源から誘導される好ましい成分としては、例えば、アジピン酸、コハク酸およびセバシン酸が挙げられるが、この中でもコハク酸が特に好ましい。

[0043] 本発明において、ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含むとは、ジカルボン酸が1種類の場合、石油由来原料である例えばコハク酸と、バイオマス資源由来の例えばコハク酸との混合物でもよく、また、2種類以上のジカルボン酸の混合物の場合、少なくとも1種類のジカルボン酸がバイオマス資源由来であればよく、バイオマス資源由来のジカルボン酸と石油由来原料のジカルボン酸との混合物であってもよい。

[0044] バイオマス資源由来のジカルボン酸と石油由来原料のジカルボン酸との混合物の場合、バイオマス資源由来のジカルボン酸が、好ましくは20モル%以上、より好ましくは40%モル以上、更に好ましくは60%モル以上、特に好ましくは90モル%以上である。

[0045] また、本発明において、ジカルボン酸の少なくとも一つの成分が、バイオマス資源から誘導されたものであるとが好ましいが、これは、ジカルボン酸の少なくとも一つの成分として、例えばコハク酸を例にすると、該コハク酸

の全てがバイオマス資源から誘導されたものであることを意味するものである。

[0046] 本発明でいうバイオマス資源とは、植物の光合成作用で太陽の光エネルギーがデンプン、糖、及びセルロースなどの形に変換されて蓄えられたもの、植物体を食べて成育する動物の体、並びに植物体または動物体を加工してできる製品等が含まれる。

[0047] この中でも、より好ましいバイオマス資源としては、植物資源である。植物資源としては、例えば、木材、稲わら、籾殻、米ぬか、古米、トウモロコシ、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、おから、コーンコブ、タピオカカス、バガス、植物油カス、芋、ソバ、大豆、油脂、古紙、製紙残渣、水産物残渣、家畜排泄物、下水汚泥および食品廃棄物等が挙げられる。

[0048] この中でも、木材、稲わら、籾殻、米ぬか、古米、トウモロコシ、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、おから、コーンコブ、タピオカカス、バガス、植物油カス、芋、ソバ、大豆、油脂、古紙および製紙残渣等の植物資源が好ましく、より好ましくは木材、稲わら、籾殻、古米、トウモロコシ、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、芋、油脂、古紙および製紙残渣であり、最も好ましくはトウモロコシ、サトウキビ、キャッサバおよびサゴヤシである。これらのバイオマス資源は、一般に、窒素元素、Na、K、MgおよびCa等の多くのアルカリ金属並びにアルカリ土類金属を含有する。

[0049] そしてこれらのバイオマス資源は、特に限定はされないが、例えば、酸およびアルカリ等の化学処理、微生物を用いた生物学的処理並びに物理的処理等の公知の前処理および糖化の工程を経て炭素源へ誘導される。

[0050] その工程には、例えば、通常、特に限定はされないが、バイオマス資源をチップ化する、削るおよび擦り潰す等の前処理による微細化工程が含まれる。必要に応じて、更にグラインダーまたはミルで粉碎工程が含まれる。

[0051] こうして微細化されたバイオマス資源は、更に前処理および糖化の工程を経て炭素源へ誘導される。その具体的な方法としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸または燐酸等の強酸で酸処理、アルカリ処理、アンモニア凍結蒸煮爆

砕法、溶媒抽出、超臨界流体処理および酸化剤処理等の化学的方法や、微粉砕、蒸煮爆砕法、マイクロ波処理、電子線照射等の物理的方法、並びに微生物または酵素処理による加水分解等生物学的処理が挙げられる。

[0052] 前記のバイオマス資源から誘導される炭素源としては、例えば、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、タガトース等のヘキソース、アラビノース、キシロース、リボース、キシルロース、リブロース等のペントース、ペントサン、サッカロース、澱粉、セルロース等の2糖または多糖類、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、モノクチン酸、アラキジン酸、エイコセン酸、アラキドン酸、ベヘニン酸、エルカ酸、ドコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、リグノセリン酸およびセラコレン酸等の脂肪酸、並びにグリセリン、マンニトール、キシリトールおよびリビトール等のポリアルコール類等の発酵性糖質が挙げられる。これらの中でも、グルコース、マルトース、フルクトース、スクロース、ラクトース、トレハロースおよびセルロースが好ましい。

[0053] これらの炭素源を用いて、ジカルボン酸生産能を有する微生物を用いた微生物変換による発酵法または加水分解・脱水反応・水和反応・酸化反応等の反応工程を含む化学変換法並びに該発酵法と該化学変換法との組み合わせにより、ジカルボン酸が合成される。これらの中でも微生物変換による発酵法が好ましい。

[0054] 前記ジカルボン酸生産能を有する微生物はジカルボン酸生産能を有する微生物である限り特に制限されないが、例えば、エシェリヒア・コリ等の腸内細菌、バチルス属細菌およびコリネ型細菌などが挙げられる。これらの中でも、好気性微生物、通性嫌気性微生物又は微好気性微生物を使用することが好ましい。

[0055] 好気性微生物としては、例えば、コリネ型細菌（*Coryneform Bacterium*）、バチルス（*Bacillus*）属細菌、リゾビウム

(*Rhizobium*) 属細菌、アースロバクター (*Arthrobacter*) 属細菌、マイコバクテリウム (*Mycobacterium*) 属細菌、ロドコッカス (*Rhodococcus*) 属細菌、ノカルディア (*Nocardia*) 属細菌およびストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属細菌などが挙げられ、コリネ型細菌がより好ましい。

[0056] コリネ型細菌は、これに分類されるものであれば特に制限されないが、例えば、コリネバクテリウム属に属する細菌、ブレビバクテリウム属に属する細菌またはアースロバクター属に属する細菌などが挙げられる。このうち、コリネバクテリウム属またはブレビバクテリウム属に属するものが好ましく、コリネバクテリウム・グルタミカム (*Corynebacterium glutamicum*)、ブレビバクテリウム・フラバム (*Brevibacterium flavum*)、ブレビバクテリウム・アンモニアゲネス (*Brevibacterium ammoniagenes*) またはブレビバクテリウム・ラクトファーメンタム (*Brevibacterium lactofermentum*) に分類される細菌が更に好ましい。

[0057] ジカルボン酸生産能を有する微生物としてコハク酸生産菌を用いる場合、後述の実施例に記載のように、ピルビン酸カルボキシラーゼ活性が増強され、ラクテートデヒドロゲナーゼ活性が低下した株を用いることが好ましい。

[0058] 微生物変換における反応温度および圧力等の反応条件は、選択される菌体またはカビなどの微生物の活性に依存することになるが、ジカルボン酸を得るための好適な条件を各々の場合に応じて選択すればよい。

[0059] 微生物変換においては、pHが低くなると微生物の代謝活性が低くなったり、または微生物が活動を停止するようになり、製造歩留まりが悪化したり、微生物が死滅するため、通常は中和剤を使用する。

[0060] 通常はpHセンサーによって反応系内のpHを計測し、所定のpH範囲となるように中和剤の添加によりpHを調節する。pH値は、用いる微生物の種類に応じて、その活性が最も有効に発揮される範囲に調整する。中和剤の添加方法については特に制限はなく、連続添加であっても間欠添加であって

もよい。

- [0061] 中和剤としては、例えば、アンモニア、炭酸アンモニウム、尿素、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩およびアルカリ土類金属の炭酸塩が挙げられる。これらの中でも、アンモニア、炭酸アンモニウムおよび尿素が好ましい。
- [0062] 前記アルカリ（土類）金属の水酸化物としては、例えば、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等並びにこれらの混合物などが挙げられる。また、アルカリ（土類）金属の炭酸塩としては、例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 および NaKCO_3 等並びに或いはこれらの混合物などが挙げられる。
- [0063] pH値は、用いる微生物の種類に応じて、その活性が最も有効に発揮される範囲に調整されるが、一般的には、pH4～10の範囲であることが好ましく、より好ましくはpH6～9程度の範囲である。
- [0064] 微生物変換後の発酵液は、その後の精製工程での操作性や効率性を考慮して適宜濃縮してもよい。濃縮方法としては、特に限定されないが、例えば、不活性ガスを流通させる方法、加熱により水を留去させる方法および減圧で水を留去させる方法並びにこれらを組み合わせる方法などが挙げられる。また濃縮操作は、バッチ操作で行っても、連続操作で行ってもよい。
- [0065] 尚、発酵液を用いる場合、微生物を除去した後の発酵液を用いることが好ましい。微生物の除去方法は特に限定は無いが、例えば、沈降分離、遠心分離およびろ過分離並びにそれらを組み合わせた方法などが用いられる。工業的には、遠心分離、膜ろ過分離などの方法で行われる。
- [0066] 遠心分離としては、例えば、遠心沈降および遠心ろ過などが挙げられる。遠心分離において、その操作条件は特に限定されるものではないが、通常100G～100000Gの遠心力で分離することが好ましい。また、その操作は、連続式でも、バッチ式でも使用できる。
- [0067] また膜ろ過分離としては、例えば、精密ろ過および限外ろ過等が挙げられ、これらは組み合わせてもよい。膜の材質としては、特に限定は無く、例え

ば、ポリオレフィン、ポリスルフィン、ポリアクリロニトリルおよびポリフッ化ビニリデン等の有機膜、並びにセラミック等の無機材質の膜が挙げられる。また操作方法としては、デッドエンド型およびクロスフロー型のいずれでも用いることができる。膜ろ過分離では、微生物が膜に目詰まりすることが多いので、遠心分離などで微生物を粗取りを行ってから膜ろ過を行うなどの方法も用いられる。

[0068] 以下、ジカルボン酸の製造方法の実施の形態につき詳細に説明するが、これらの説明は実施形態の代表例であって、これらに限定されるものではない。

[0069] ジカルボン酸の製造方法の代表例としては、バイオマス資源から得られたジカルボン酸を含む水溶液から、ジカルボン酸を製造する方法であって、以下のⅠ～Ⅴの工程を含むものが挙げられる。

Ⅰ. ジカルボン酸を含む水溶液と該水溶液と相分離する溶剤とを混合し、ジカルボン酸を溶剤中に回収する抽出工程

ⅠⅠ. 抽出工程で回収されたジカルボン酸を濃縮する工程であって、該濃縮により抽出相中の水濃度が上昇する抽出相濃縮工程

ⅠⅠⅠ. 抽出相濃縮工程後の液からジカルボン酸を析出させる晶析工程

ⅠⅤ. 晶析工程で析出したジカルボン酸を回収する固液分離工程

Ⅴ. 固液分離工程で得られたジカルボン酸を回収した後の晶析母液の少なくとも一部を晶析工程より前のいずれかの工程に戻す晶析母液リサイクル工程

以下に、各工程の実施の形態につき詳細に説明するが、本明細書におけるジカルボン酸とコハク酸との表記については、特に制限なく両者に適用可能とする。

[0070] 〔Ⅰ. 抽出工程〕

抽出工程は、バイオマス資源から得られたジカルボン酸を含む水溶液から、ジカルボン酸を製造するにあたって、ジカルボン酸を含む水溶液と該水溶液と相分離する溶剤とを混合し、ジカルボン酸を溶剤中に回収する工程である。抽出工程は、通常、ジカルボン酸を含む水溶液と、該水溶液と相分離す

る溶剤とを混合し接触させる接触工程と、接触工程後に液を相分離させる相分離工程を含むことが好ましい。

[0071] 相分離工程では、水溶液と溶剤とを相分離させるが、場合により相界面に固形分を含む相（以下、中間相と記載することがある）が形成されることがあり、該中間相が溶剤相（以下、抽出相と記載することがある）と、水溶液相（以下、抽残相という記載することがある）とを分離することを困難にしたり、抽出相への不純物の混入量を増加させたりする虞がある。そこで、中間相を除去することが好ましい。

[0072] 接触工程をバッチ操作により行う場合には、ジカルボン酸を含む水溶液に該水溶液と相分離可能な溶剤を加え、充分混合した後に、相分離工程において、抽出相、中間相および抽残相を、それぞれの相付近から排出口により取出す方法、または接触を行った容器の底部から順次取り出す方法等により、抽出相、中間相および抽残相を分離回収することができる。固形分を多く含む中間相は抽出相とともに取り出すことも可能であるし、抽残相とともに取り出すことも可能である。

[0073] また例えば、接触工程を連続操作により行う場合には、ジカルボン酸を含む水溶液と、該水溶液と相分離可能な溶剤とを接触混合するミキサーを有するミキサー部と、接触混合することにより得られた混合液を静置することで相分離させる工程（以下、相分離工程と記載することがある）に適用するセトラーを有するセトラー部とからなる、接触装置（以下、ミキサーセトラー型抽出機と記載することがある）を用いた相分離工程において、セトラー部で抽出相、中間相および抽残相をそれぞれ回収することもできる。

[0074] （固形分）

バイオマス資源由来原料からジカルボン酸を得る際に微生物による発酵法を用いた場合、通常、発酵液にはタンパク質など高次構造を有した高分子類が不純物として存在する。タンパク質などは通常水溶性が高く、抽出操作においてはその殆どが水溶液相へ分配される。ただし抽出過程で溶剤と接触することにより、その高次構造が破壊、変性し、水にも溶剤にも溶解せず固形

分になるものが一部存在する。

[0075] 抽出過程で生成した固形分は主に液々界面近傍に集まる傾向にある。通常バッチ抽出では液々界面近傍に固形分が生成しても、固形分を除いて抽出相、抽残相を回収すれば操作上大きな問題とはならない。

[0076] 一方、連続抽出、特に向流多段抽出塔では固形分が連続的に発生するため液々分散、液々分離に支障が生じ、安定運転を妨げるばかりか、抽出ができなくなることさえある。また固形分を含んだ液が後続工程に流れると、後続工程で悪影響を及ぼすことがある。

[0077] 例えば、抽出工程で回収されたジカルボン酸を含む抽出相は、ジカルボン酸濃度が低いので濃縮する場合があるが、固形分が存在すると、リボイラーなど加熱面に固形分が付着、焦げ付き、伝熱効率を悪化させる。更に後続工程にもよるが品質上問題になるケースもある。

[0078] また、ジカルボン酸をポリエステルポリオール原料として用いる場合においては、窒素原子含有成分がポリマー色調に大きく関与していることが判明している。

[0079] 固形分はタンパク質変性物を多く含み、窒素原子含有成分を多く含むため、固形分が最終製品に混入するとポリマーの色調に影響を及ぼす可能性がある。したがって、抽出過程で生成した固形分は抽出工程で除去することが好ましい。

[0080] (固形分の除去)

固形分の除去方法は特に拘らないが、固形分のみを選択的に除くことが好ましい。

[0081] 例えばバッチ抽出においては、ジカルボン酸を含む発酵液に溶剤を加え、充分混合した後、抽出相、固形物を多く含む中間相、抽残相をそれぞれ分離回収することができる。

[0082] また連続抽出においては、発酵液と溶剤を混合するミキサー一部と混合液を液々分離するセトラ一部からなるミキサーセトラ型抽出器において、セトラで抽出相および固形物を多く含む中間相および抽残相をそれぞれ回収す

ることができる。

- [0083] ミキサーとしては、発酵液と溶剤が充分混合すればどんな方式でもよく、例えば、攪拌槽およびスタティックミキサーなどが挙げられる。ただし攪拌槽を用いるケースにおいては、発生した固形分に攪拌により攪拌槽内に巻き込まれた気泡が固形分に付着し、後続のセトラーにおける固形分の沈降を著しく阻害するので攪拌条件の設定には注意を要する。操作許容範囲の広さ、設備費用の観点からは、ミキサーはスタティックミキサーとするのが好ましい。
- [0084] 一方セトラーのタイプは特に限定されない。一槽式で抽出相、中間相および抽残相をそれぞれ回収するタイプ、多槽式で抽出相、中間相、抽残相をそれぞれ回収するタイプなどが挙げられる。
- [0085] 固形物を多く含む中間相は、抽出相および抽残相を含むため、固液分離し、固形分と抽出相および／または抽残相を分離し、抽出相および／または抽残相を回収することができる。固液分離方法についても特に限定されるものではないが、例えば、沈降分離およびろ過分離等の方法が挙げられる。
- [0086] 沈降分離においては、重力場で固形分を沈降分離しても、また遠心力場において固形分を沈降分離してもよい。ただその沈降速度から遠心沈降分離が好ましい。またその方式はバッチ操作でも連続操作でもよい。連続式の遠心沈降機としては、例えば、スクリュードカンターおよび分離板式遠心沈降機が挙げられる。
- [0087] ろ過分離において、その方法は、ろ材、ろ過圧力および連続操作またはバッチ操作などに分類されるが、いずれも固形分を抽出相および／または抽残相と分離できれば特に限定するものではない。ただし、ろ材の目開きは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。ろ材の目開きを $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることにより透過流束が小さすぎることがなく、ろ過に時間がかかりすぎるのを防ぐことができる。一方 $10\mu\text{m}$ 以下とすることにより固形分の分離が十分となる。
- [0088] ろ材の材質は溶剤に不溶である必要があることからテフロン（登録商標）

などを用いることが好ましい。また、ろ過は、真空式、加圧式および遠心式のいずれも用いることができる。更にその方式は連続式でも、バッチ式でも構わない。

[0089] (接触装置)

接触装置はジカルボン酸を含む水溶液と溶剤との接触並びに溶剤相および水溶液相の回収ができればどのような装置であっても構わないが、更に固形分の除去ができる装置が好ましい。なかでも装置が簡単で操作も容易な、前記のミキサーセトラ型抽出装置が好ましい。

[0090] ミキサーはジカルボン酸を含む水溶液と、該水溶液と相分離可能な溶剤とが充分混合すれば如何なる方式でもよく、例えば、攪拌装置を有する容器およびスタティックミキサーなどが挙げられる。ただし攪拌装置を有する容器を用いるケースにおいては、攪拌により容器内に巻き込まれた空気などの気泡が発生した固形分に付着し、後続のセトラ一部における固形分の相分離を著しく阻害するので、空気などを巻き込まない条件で攪拌することが好ましい。操作許容範囲の広さおよび設備費用の観点から、ミキサーはスタティックミキサーとするのが好ましい。

[0091] (相分離装置)

セトラは、ジカルボン酸を含む水溶液と、該水溶液と相分離可能な溶剤とを接触させた後の液を相分離することが可能なものであれば如何なる方式であってもよい。例えば、一槽で抽出相、中間相および抽残相をそれぞれ回収するもの、多槽式で抽出相、中間相および抽残相をそれぞれ回収するもの、並びに回転装置による遠心分離により各相を回収するものなどが挙げられる。

[0092] 固形物を多く含む中間相は、通常、抽出相の液及び抽残相の液から選ばれる少なくとも1種の液を含むため、中間相を固液分離し、抽出相の液および抽残相の液から選ばれる少なくとも1種の液を分離し、回収することができる。回収された液は、相分離工程以降の工程に戻すこともできるし、接触工程以前の工程に再利用することもできる。再利用することでジカルボン酸の

製造効率を高めることができるので好ましい。

[0093] 固液分離方法は特に限定されるものではなく、例えば、沈降分離およびろ過分離などの方法が挙げられる。沈降分離においては、重力場で固形分を沈降分離しても、また遠心力場において固形分を沈降分離してもよい。沈降速度を高めるため、遠心沈降分離が好ましい。

[0094] 固液分離の操作の方式は、バッチ操作でも連続操作でも構わない。連続式の遠心沈降機としては、例えば、スクリュードカンターおよび分離板式遠心沈降機が挙げられる。

[0095] ろ過分離において、その方法は、ろ材、ろ過圧力、および連続操作またはバッチ操作などに分類されるが、いずれも固形分を抽出相および／または抽残相と分離できれば特に限定するものではない。ただし、ろ材の目開きは0.1 μm 以上10 μm 以下が好ましい。ろ材の目開きを0.1 μm 以上とすることにより、透過流束が小さくなりすぎることがなく、ろ過に時間がかかりすぎるのを防ぐことができる。一方、10 μm 以下とすることにより固形分の分離が十分となる。また、ろ材の材質は溶剤に不溶である必要があり、テトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂からなるものを用いることが好ましい。

[0096] ろ過は真空式でも、加圧式および遠心式のいずれも用いることができる。更にその方式は連続式でも、バッチ式でも構わない。

[0097] (溶剤)

接触工程において使用される溶剤は、ジカルボン酸を含有する水溶液と相分離するものであれば特に制限は無いが、無機性値／有機性値の比（以下、I／O値と略記することがある）が0.2以上2.3以下であることが好ましく、0.3以上2.0以下であることがより好ましい。このような溶剤を用いることにより、ジカルボン酸を選択的に抽出して、効率よく夾雑不純物と分離できる。

[0098] また、常圧（1気圧）で沸点が40℃以上の溶剤が好ましく、より好ましくは常圧で沸点が60℃以上の溶剤が用いられる。また、常圧での沸点が1

20℃以下であることが好ましく、より好ましくは沸点が100℃以下であって、特に好ましくは沸点が90℃以下の溶剤が用いられる。

[0099] 前記溶剤を用いることにより、溶媒が気化して引火する危険性や、溶媒が気化してジカルボン酸の抽出効率が低下するという問題や溶媒のリサイクルがしにくいといった問題を回避することができる。また、使用後の溶剤を蒸留などの方法により分離したり、精製して再利用したりする際の必要熱量が少なくすむという利点がある。

[0100] 無機性値及び有機性値は、有機概念図論[「系統的有機定性分析」藤田穆、風間書房(1974)]により提案されており、有機化合物を構成する官能基に対して予め設定された数値を基に有機性値及び無機性値を算出し、その比を求めて得られる。

[0101] I/O値が0.2以上2.3以下であり、常圧で沸点が40℃以上の溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびアセトン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフランおよびジオキサン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、並びにプロパノール、ブタノールおよびオクタノール等の炭素鎖3以上のアルコールが挙げられる。

[0102] 各溶剤のI/O値及び沸点を以下の表に示す。

[0103] [表1]

表1 各溶剤のI/O値

	I	O	I/O	沸点
テトラヒドロフラン	30	80	0.375	66.0
メチルエチルケトン	65	60	1.083	79.6
メチルイソブチルケトン	65	120	0.542	94.2
アセトン	65	40	1.625	56.1
アセトニトリル	70	40	1.750	81.1
酢酸エチル	85	80	1.063	77.2
プロパノール	100	60	1.667	97.2
イソブタノール	100	70	1.429	108.0
オクタノール	100	160	0.625	179.8
ジオキサン	40	80	0.500	101.3

[0104] 接触工程により、ジカルボン酸を選択的に溶剤中に抽出することができ、

水溶性の高い糖類、アミノ酸類および無機塩類は主に水溶液相に分配される。もちろんジカルボン酸塩のプロトン化工程で発生した副生塩は水溶液相に分配され、ジカルボン酸と容易に分離できる。

[0105] 例えば、副生塩が硫酸アンモニウムの場合は、ほぼ全てが水溶液相に回収される。同時に、硫酸アンモニウムは、水溶液相に回収されたアミノ酸および糖類とともに、濃縮、晶析および乾燥等の処理により、アミノ酸および糖類を、有機分を含んだ硫酸アンモニウムとして回収することができる。該硫酸アンモニウムは有機物を適度に含むことから肥料として有用である。

[0106] (接触操作)

接触工程における、ジカルボン酸を含む水溶液と、該水溶液と相分離可能な溶剤とを接触させる操作は、一段で行っても、多段で行ってもよいが、多段で行うことが好ましい。

[0107] また溶剤はジカルボン酸を含む水溶液に対して並流で流しても、向流で流しても構わない。接触工程は連続的に行われてもよいし、回分的に行われても構わない。特に好ましい形態は、ジカルボン酸を含む水溶液と溶剤とをミキサーセトラで混合した後に液々分離し、抽出相、中間相および抽残相をそれぞれ分離回収し、中間相は固液分離し、分離回収した液を必要に応じて相分離した後に相分離工程以降の工程に戻すことである。

[0108] 上記のような溶剤と、ジカルボン酸を含有する水溶液とを接触させる接触工程により、ジカルボン酸を溶剤に抽出する。ここで、溶剤は、ジカルボン酸を含有する水溶液の接触時の温度における容積 1 に対し 0.5～5 の容積で加えることが好ましく、容積 1 に対し 1～3 の容積で用いることがより好ましい。

[0109] 接触する際の温度は、ジカルボン酸が抽出される温度であれば特に限定されないが、30～60℃が好ましい。接触温度を 30℃以上とすることにより、溶剤の粘度が上昇する等の問題を防ぎ、生成した固形分の沈降に要する時間が長くなることにより溶剤相に浮遊するのを防ぎ、溶剤相に固形分が混入するのを抑制する。一方、接触温度を 60℃以下とすることにより、ジカ

ルボン酸の抽出率が低くなるのを防ぎ、効率が良い。

[0110] 接触する際の時間は、ジカルボン酸が十分に抽出される時間であれば特に限定されず、接触装置、接触条件にもよるが通常 1 秒～5 時間が好ましい。接触時間を 1 秒以上とすることにより、ジカルボン酸の溶剤相への抽出が十分となる。一方、接触時間を 5 時間以下とすることにより、接触装置が無用に大きくなるのを防ぎ効率的であるとともに、ジカルボン酸に共存するタンパク質類の溶剤による変性が進むのを防ぎ固形分の増加を抑制する。

[0111] 接触する際の圧力は、ジカルボン酸が十分に抽出される圧力であれば特に限定されないが、連続的に行う場合には、通常大気圧で操作される。

[0112] (相分離操作)

相分離工程における相分離操作は、槽で一定時間静置することでも可能であるし、遠心分離装置により行うこともできる。上記のようなミキサーセトラ型抽出機では、接触混合することにより得られた混合液を静置することで相分離させるセトラ一部を有しており、セトラ一部において液を一定時間静置することにより相分離することができる。相分離工程は連続的に行われてもよいし、回分的に行われても構わない。

[0113] 相分離する際の温度は、各相が分離可能な温度であれば特に限定されないが、30～60℃が好ましく、かつ接触操作と同程度の温度で処理することが好ましい。相分離温度を 30℃以上とすることにより、液粘性が高くなるのを防ぎ固形分の分離が容易となり、溶剤相に固形分が混入するのを防ぎ、固形分に混入する溶剤量を抑えることができる。一方、相分離温度を 60℃以下とすることにより、相分離の過程でジカルボン酸が水溶液中に逆抽出されるのを防ぐことができる。

[0114] 相分離する際の時間は、各相が相分離される時間であれば特に限定されず、接触装置、接触条件、相分離方法にもよるが通常 1 分～5 時間が好ましい。相分離時間を 1 分以上とすることにより、相分離が十分となり、溶剤相に水溶液または固形分が混入するのを防ぎ、逆に水溶液相に溶剤または固形分が混入するのを抑制することができる。一方、分離時間を 5 時間以下とする

ことにより、相分離装置が無用に大きくなるのを防ぎ、効率的である。

[0115] また相分離する際の圧力は、ジカルボン酸が十分に抽出される圧力であれば特に限定されないが、連続的に行う場合には、通常大気圧で操作される。

[0116] (プロトン化工程)

抽出工程でジカルボン酸を溶剤中に回収する際に、該ジカルボン酸を含有する水溶液において、ジカルボン酸が塩の水溶液として存在する場合、ジカルボン酸および／またはジカルボン酸の塩が、ジカルボン酸を含む水溶液と相分離する溶剤中に抽出される量が少ない場合があるため、当該水溶液に酸を加えてプロトン化することが好ましい。

[0117] 例えば、バイオマス資源由来原料からジカルボン酸を得る際に、微生物による発酵を利用して得る場合には、発酵を効率的に進めるために発酵液の水素イオン濃度 (pH) を調整する場合があります、アルカリ中和を行った場合、ジカルボン酸が塩の水溶液として存在することになるため、プロトン化を行うことが特に好ましい。例えば発酵操作で中和剤としてアンモニアを用いた場合、ジカルボン酸はアンモニウム塩として存在することになるため、酸によるプロトン化を行うことが好ましい。

[0118] ジカルボン酸を含有する水溶液に酸を加えるプロトン化工程は、抽出工程より前の工程であれば、如何なる段階において実施される工程であっても構わない。プロトン化工程で用いる酸は、ジカルボン酸塩と塩交換する必要があるため、通常はジカルボン酸より強い酸、すなわち酸解離定数 pK_a がジカルボン酸より小さい酸、通常は pK_a が 4 未満の酸を用いることが好ましい。

[0119] 用いる酸としては、有機酸であっても、無機酸であっても構わず、1 価の酸であっても多価の酸であっても構わないが、無機酸の方が好ましい。プロトン化工程で硫酸を用いた場合は、硫酸アンモニウムが副生塩として発生する。本製造方法で、無機塩が副生塩である場合には、抽出工程で副生塩による塩析効果による液々分離性状の改善が期待できるため好ましい。

[0120] 酸を加える量は用いる酸の強度にもよるが、通常はジカルボン酸塩を構成

するカチオン量に対し0.1～5倍等量程度の酸を添加する。通常、酸の添加はpHで調整する。pHはジカルボン酸の酸強度pK_aにもよるが、少なくともpK_a以下とする。好ましくはpH4未満で操作する。一方、酸を過剰に加えてもpHの下がり方は徐々に鈍化し、過剰の酸はジカルボン酸塩とは塩交換せず酸として系内に存在することとなる。余剰の酸は最終的には後続の抽出工程で抽残相として回収させ、その処理には再び中和処理等が必要になり非効率である。従って、pHは好ましくは1以上で制御する。

[0121] 〔I I. 抽出相濃縮工程〕

一般に、抽出相におけるジカルボン酸濃度は希薄であるため濃縮操作が必要となる。濃縮度は特に限定されるものではないが、最終濃縮液中のジカルボン酸の溶解度が飽和溶解度以下であり、かつ極力飽和溶解度に近いほうが好ましい。

[0122] また、抽出に用いる溶剤は、水と最低共沸組成を形成することが多く、共沸組成においては水よりも溶剤の比率の方が大きい組成であることが多い。従って、濃縮操作に伴い溶剤が多く留去することとなり、濃縮液中の溶剤濃度は濃縮前に比べ低下することが多い。

[0123] バイオマス資源由来原料から得られたジカルボン酸は、一般に水溶性の高い不純物を多く含むため、後続の晶析工程において、溶剤が共存する系よりも水が存在する系の方が高い精製効果が期待できる。また、溶剤が後続工程まで残留するとその回収がより困難となるため、濃縮後の溶剤濃度は1%以下とすることが好ましい。

[0124] 最終濃縮液の溶剤濃度を1%以下、且つジカルボン酸濃度を飽和溶解度近傍とするためには、濃縮前および／または濃縮操作の過程で水を加えることが好ましい。

[0125] 〔I I I. 晶析工程〕

晶析工程は、通常、抽出相を含有する溶液中のジカルボン酸を、ジカルボン酸の溶解度差などを利用して固体のジカルボン酸を析出させる工程であるが、抽出相を含有する溶液からジカルボン酸を固体として析出させる工程で

あれば、どのような方法によるものであっても構わない。

[0126] より具体的には、例えば、溶液温度を変化させて溶解度の温度依存性を利用して晶析する冷却晶析法、および加熱または減圧などの操作により溶液から溶媒を揮発させて溶液中のジカルボン酸濃度を高めて晶析する方法、並びにそれらの組み合わせによる方法などが挙げられる。

[0127] また、冷却晶析ではその冷却方法として、例えば、抽出相を含有する溶液を外部の熱交換器などに循環させ冷却する方法、および冷媒の流通する管を抽出相を含有する溶液中に投入する方法などがある。

[0128] なかでも、装置内を減圧することにより溶液中の溶媒を揮発させて、溶媒の気化熱により冷却する方法によれば、熱交換界面にジカルボン酸が析出することによる熱移動の障害を防止することができるとともに、溶液中のジカルボン酸の濃縮も伴い、晶析収率の点からも好ましい。

[0129] また、晶析操作はバッチ操作であっても連続操作であっても構わないが、得られる固体のジカルボン酸の粒子径のばらつきを小さくでき、大量生産時に効率的に且つ晶析のために要するエネルギーを小さくできるなどの理由により、連続操作が好ましい。晶析装置は特殊な晶析槽である必要は無く、公知の攪拌槽を用いることができる。

[0130] 〔Ⅳ．固液分離工程〕

晶析で得られたジカルボン酸スラリーは、固液分離操作によりジカルボン酸結晶及び母液を分離する。分離方法は特に限定するものではなく、例えば、ろ過分離および沈降分離などが挙げられる。また操作はバッチでも連続でもよい。例えば効率の良い固液分離機として、例えば、連続式の遠心ろ過機およびデカンター等の遠心沈降機などが挙げられる。

[0131] また、求められるジカルボン酸の純度により固液分離操作で回収したウェットケーキは冷水等でリンスすることができる。

[0132] 〔Ⅴ．晶析母液リサイクル工程〕

固液分離工程で得られた母液および／または洗浄液の少なくとも一部は、晶析工程より前の工程にリサイクルすることができる。リサイクルする工程

は特に限定はないが、抽出工程および濃縮工程へリサイクルできる。

[0133] 抽出工程へリサイクルすると抽出塔は大きくなるが、水相へ分配されやすい（分配係数が小さい）不純物はリサイクル系内から選択的に除去することができる。一方、濃縮工程にリサイクルすると抽出塔は小さくてすむが、不揮発性の不純物は全てリサイクル系内に蓄積することとなる。

[0134] 母液やリンス液の全てをリサイクルすることも可能であるが、長期間の運転を続けることで不純物がリサイクル系内に蓄積することから、少なくとも一部は系外にパージすることが好ましい。パージ水は通常活性汚泥等有機物を処理した後廃水されるが、パージ水はジカルボン酸を含みpHが低いことから発酵操作で回収された使用済菌体の失活処理剤として有効である。

[0135] リサイクルは求められるジカルボン酸の仕様により、リサイクル量、リサイクル場所を決めることができる。

[0136] 〔その他の精製工程〕

上述の方法で得られたジカルボン酸は、更なる精製処理や乾燥工程の適用が必要な場合がある。すなわち、ジカルボン酸を含む発酵液からの精製においては、バイオマス資源に含まれる窒素元素の他、発酵菌由来の窒素元素やアンモニア、硫黄含有不純物ならびに金属カチオン等の多くの不純物の量を減らすことが重要である場合が多い。また、ジカルボン酸中に含まれる着色成分や臭気成分の含有量を低減させたり、250～300nmの紫外線領域に吸収を示す不純物量を平均吸光度が0.05以下になるまで低減させることが必要な場合がある。

[0137] このような不純物の除去法としては、例えば、活性炭等の吸着剤による脱色工程、イオン交換樹脂により共存イオン類を除去するイオン交換工程、共存する不飽和ジカルボン酸の水素化を目的とする水素処理工程、および更に高度精製するための晶析工程などの処理が挙げられる。

[0138] また、臭気成分の除去方法としては、例えば、活性炭等の吸着剤による脱臭方法、有機溶媒での洗浄除去方法、晶析方法および曝気法などが挙げられるが、その他の手法として、触媒存在下での水素処理が有効である。

- [0139] これらのジカルボン酸の脱臭方法の中では、例えば、バイオマス資源から誘導される成分としてコハク酸を含む場合には、ジカルボン酸含有液に少量のフマル酸が含有される場合があるため、水素処理を行うとジカルボン酸中の臭気成分が容易に除去できるばかりでなく、フマル酸からコハク酸が生成し、コハク酸の収率向上が同時に達成されるので、水素処理法が特に優れた手法となる。
- [0140] また、脂肪族ジカルボン酸中に含まれる250～300nmの紫外線領域に吸収を示す不純物を平均吸光度が0.05以下にまで低減させるには、脂肪族ジカルボン酸を、水素処理を行うとともに晶析処理や活性炭処理等の精製処理を更に組み合わせて実施する手法が有効である。
- [0141] 以下にこれらの各工程の実施の形態につき、ジカルボン酸がコハク酸である場合を例示して詳細に説明するが、これらの説明は実施形態の代表例であって、これらに限定されるものではない。
- [0142] 水素処理は、バッチ式、連続式いずれの反応形式でもよく、従来の公知の方法に従って行うことができる。水素処理の具体的な方法としては、例えば、加圧反応器にコハク酸を含有する溶液と水素化触媒とを共存させ、この混合物を攪拌しながら水素ガスを導入して水素処理を行い、処理後のコハク酸含有反応液を水素化触媒と分離して反応器から取り出す方法、固定床多管式又は単管式の反応器を用いてコハク酸含有溶液及び水素ガスを反応器の下部から流通させながら水素処理を行い、処理後のコハク酸含有反応液を取り出す方法並びに水素ガスを反応器の下部から、コハク酸含有溶液は上部から流通させて水素処理を行い、処理後のコハク酸含有反応液を取り出す方法などが挙げられる。
- [0143] 水素化触媒としては、公知の均一系ならびに不均一系の貴金属含有水素化触媒を用いることができる。具体的には、特に限定はされないが、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金などの貴金属を含む水素化触媒が挙げられ、これらの中では、パラジウムおよび白金を含む水素化触媒が好ましく、特にパラジウムを含む水素化触媒がより好ましい。

- [0144] これら水素化触媒は上記の貴金属を含む化合物をそのまま使用したり、有機ホスフィンなどの配位子を共存させて使用することができるが、触媒分離の容易性の理由から不均一系の貴金属含有触媒が好ましい。
- [0145] また、これらの貴金属を含む化合物をシリカ若しくはチタン、ジルコニアおよび活性アルミナなどの金属酸化物またはこれらの複合金属酸化物、或いは活性炭共存下で水素処理を行うことができる。この方法は、発酵由来のコハク酸中に含まれる臭気成分だけではなく、着色成分または有機不純物を同時に吸着除去でき、不純物を効率的に除去するために好ましい態様である。
- [0146] 同様の効果は、上記の貴金属をシリカ若しくはチタン、ジルコニアおよび活性アルミナなどの金属酸化物またはこれらの複合金属酸化物、或いは活性炭などの担体に担持した触媒を使用した際にも達成されるため、これらの担持触媒を使用する方法も好適に使用される。
- [0147] 貴金属の担持量は、通常、担体の0.1～10重量%であることが好ましい。また、担体としては、特には限定されないが、水素処理中の金属の溶出量が少ない理由から、シリカまたは活性炭が好ましく、特に活性炭が好ましい。
- [0148] 従って、貴金属をシリカ若しくはチタン、ジルコニアおよび活性アルミナなどの金属酸化物またはこれらの複合金属酸化物、或いは活性炭などの担体に担持した水素化触媒により水素処理を行う態様は、金属酸化物、シリカおよび活性炭の群から選ばれるいずれかの吸着剤存在下、水素化触媒により水素処理を行う態様の定義に含まれるものとする。
- [0149] 水素処理の際にバイオマス資源から誘導される成分を含有させる溶媒としては、例えば、水、酢酸およびプロピオン酸等の有機酸、酢酸エチルなどのエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノールおよびイソブタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサン

などのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンおよびジエチルケトンなどのケトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、並びにこれらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中では水が最も好ましい。

[0150] 水は、通常、脱イオン水、蒸留水、河川水、井戸水、水道水などが好ましく、必要に応じて、水素化反応後の後工程でコハク酸含有反応液からコハク酸を晶析し、ろ別した後の溶液を繰り返して使用することもできる。溶液中のコハク酸濃度は液温度の飽和溶解度以下であればよい。

[0151] 水素処理に供されるコハク酸中に含まれる不飽和ジカルボン酸のフマル酸の含有量は、コハク酸重量に対して、下限は通常0.01重量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05重量%以上、上限は10重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以下である。フマル酸の含有量を0.01重量%以上とすることにより、水素処理工程までの精製プロセスが煩雑となるのを防ぐことができる。一方、フマル酸含有量を10重量%以下とすることにより、水素処理に長時間を有するのを防ぎ、溶解度が低いフマル酸の析出を抑え、高濃度のコハク酸溶液が調製できないなどの課題が生じるのを防ぐことができる。

[0152] 使用する水素は、純水素でもよいが、窒素、ヘリウムおよびアルゴンなどの不活性ガスで希釈させたものも使用できる。水素ガス中の一酸化炭素濃度は、水素処理効率への影響が懸念されるため、通常、10000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは2000ppm以下、更に好ましくは1000ppm以下である。

[0153] 水素処理時の水素圧は、その下限は、通常、0.1MPa以上であることが好ましく、上限は、通常、5MPa以下であることが好ましく、より好ましくは3MPa以下、更に好ましくは1MPa以下である。水素圧力を0.1MPa以上とすることにより反応速度を向上し、反応完結までに時間がかかりすぎるのを防ぐことができる。一方、5MPa以下とすることにより、触媒または反応条件によってブタンジオールやテトラヒドロフラン等のコハク酸の水素化物が副生するのを防ぐことができる。

- [0154] 水素処理時の温度の下限は、通常 30℃以上であることが好ましく、より好ましくは 50℃以上であり、その上限は、通常 150℃以下であることが好ましく、より好ましくは 120℃以下である。反応温度を 30℃以上とすることにより、反応速度を向上し、反応完結までに時間がかかりすぎるのを防ぐことができる。一方、150℃以下とすることにより、コハク酸の水素化物の副生を防ぐとともに、溶媒として水を使用する際にリンゴ酸などの副生物が多くなるのを防ぐことができる。
- [0155] 晶析処理における晶析溶媒としては、例えば、水、酢酸およびプロピオン酸等の有機酸、酢酸エチルなどのエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノールおよびイソブタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンおよびジエチルケトンなどのケトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、並びにこれらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中では水が最も好ましい。水としては、通常、脱イオン水、蒸留水、河川水、井戸水および水道水などが好ましい。
- [0156] 晶析温度は、好ましくは 0～90℃、より好ましくは 0～85℃程度の範囲から選択できる。冷却速度は、好ましくは 1～120℃/hr、より好ましくは 5～60℃/hr 程度の範囲から選択でき、常圧下（例えば、1 atm 程度）、減圧下または加圧下で行うことが好ましい。また、熟成時間は、好ましくは 0.1～5 時間、より好ましくは 0.5～4 時間、更に好ましくは 0.5～2 時間程度の範囲から適当に選択できる。
- [0157] 上記の晶析処理と必要に応じて活性炭処理とを組み合わせ、コハク酸中に含まれる 250～300 nm の紫外線領域に吸収を示す不純物量を平均吸光度が 0.05 以下になるまで低減させてもよい。
- [0158] 使用される活性炭としては、石炭系、木質系、ヤシ殻系、樹脂系など任意の公知のものをを用いることができる。また、これら石炭系、木質系、ヤシ殻

系および樹脂系などの各種原料活性炭を、ガス賦活法、水蒸気賦活法、塩化亜鉛およびリン酸などの薬品賦活法などの方法により賦活した活性炭を用いることができる。

[0159] 具体的には、例えば、三菱化学カルゴン株式会社製のカルゴンCPG、カルゴンCAL、カルゴンSGL、ダイアソープW、ダイアホープMS10、ダイアホープM010、ダイアホープMS16、ダイアホープ6MD、ダイアホープ6MW、ダイアホープ8ED、ダイアホープZGN4およびCENTUR、日本ノリット株式会社製のGAC、GAC PLUS、GCN PLUS、C GRAN、RO、ROX、DARCO、CN、SX、SX PLUS、SA、SX、PKおよびW、クラレケミカル株式会社製のGW、GWH、GLC、4GC、KW、PWおよびPK、株式会社ツルミコール社製のHC-30S、GL-30S、4G-3S、PA、PC、フタムラ化学株式会社製のP、W、CW、SG、SGP、S、GB、CAおよびK、日本エンバイロケミカルズ株式会社製の白鷺KL、白鷺W2C、白鷺WH2C、白鷺W5C、白鷺WH5C、白鷺WH5X、白鷺XS7100H-3、カルボラフィン、白鷺A、白鷺Cおよび白鷺M、並びに味の素ファインテクノ株式会社製のホクエツCLK、ホクエツHSおよびホクエツKSなどが挙げられる。

[0160] これらの中では、脂肪族ジカルボン酸、特にコハク酸中に含まれる250～300nmの紫外線領域に吸収を示す不純物を効率的に除くことができる理由から、ヤシ殻炭および木質炭が好ましい。

[0161] 一方、脂肪族ジカルボン酸、特にコハク酸の着色成分を効率よく除去する観点からは、ガス賦活法、水蒸気賦活法、塩化亜鉛およびリン酸などの薬品賦活法などの方法により賦活した活性炭が好ましく、その中でも水蒸気賦活法、塩化亜鉛およびリン酸などの薬品賦活した活性炭が好ましく、特に塩化亜鉛およびリン酸などの薬品賦活した活性炭が好ましい。

[0162] 使用する活性炭の形状は、粉末炭、破碎炭、成形炭および繊維状活性炭のいずれでもよい。カラムに充填して使用する場合には塔圧抑制の理由から、

粒状または顆粒状の活性炭が好ましい。

[0163] 活性炭処理の方式としては、バッチ式で活性炭と混合した後にろ過分離する方法、活性炭の充填層に通液する方法のどちらも可能である。処理時間はバッチ式の場合は通常5分～5時間であることが好ましく、より好ましくは10分～2時間であり、充填層方式の場合は通常SV（空間速度）として0.1～20 hr⁻¹であることが好ましい。処理温度は通常、20～90℃であることが好ましい。

[0164] 更に、コハク酸中の不純物を除く目的で、イオン交換カラム処理等の精製操作を併用してもよい。ここで、イオン交換カラム処理とは、イオン交換樹脂を充填したカラムに、処理すべき液を通液することにより、イオン類を除去することである。

[0165] イオン交換樹脂は、処理すべき液に含まれるイオン、必要とされるコハク酸の純度に応じ選定されるべきものであり、例えば、硫酸イオンおよび塩素イオンなどのアニオンを除去するためにはアニオン交換樹脂（OH型）を、金属イオン、アンモニウムイオンなどのカチオンを除去するためにはカチオン交換樹脂（H型）を用いることができるが、必要に応じてその両方を用いてもよい。

[0166] イオン交換樹脂は、その官能基の酸または塩基としての強度により強酸性カチオン交換樹脂、弱酸性カチオン交換樹脂、強塩基性アニオン交換樹脂、弱塩基性アニオン交換樹脂に分類され、更にその形状により、ゲル型、ポラス型に分類されるが、ここでは用いるイオン交換樹脂は特に限定されるものではない。ただイオン交換の効率を考慮すると、より酸または塩基としての強度が強い強酸性カチオン交換樹脂、強塩基性アニオン交換樹脂を用いることが好ましい。またその形状もポラス型である特別な理由もなく、より汎用的で安価なゲル型を用いることが好ましい。具体的には、カチオン交換樹脂としてダイヤイオンSK1B（H型）など、アニオン交換樹脂としてダイヤイオンSA10Aなどが例示される。

[0167] イオン交換カラム処理は、処理すべき液においてコハク酸を溶解させる温

度以上、且つイオン交換樹脂の耐熱温度よりも低い温度範囲内で行うことができる。すなわちカチオン交換樹脂では、処理すべき液中のコハク酸濃度にもよるが通常20～100℃で処理を行うことが好ましい。一方、アニオン交換樹脂はカチオン交換樹脂にくらべ耐熱性が低いため通常10～80℃で処理を行うことが好ましい。処理温度の観点からアニオン交換カラム処理を用いる場合は、コハク酸濃度が低く、低い温度でカラム処理できる工程が好ましい。

[0168] またその通液処理方法は、特に限定するものではないが、通常空間速度（SV）0.1～10hr⁻¹、空塔速度1～20m/hrで処理することが好ましい。該処理速度を該上限以下とすることにより、カラム前後における圧力損失が大きくなるのを防ぎ、またイオン交換が十分となる。また、該処理速度を該下限以上とすることにより、不必要にカラムが大きくなるのを防ぐことができる。

[0169] 通常カラム処理は、カラム出口においてイオン濃度を常時または定期的に測定し、カラム出口にイオンのリークが認められれば、イオン交換樹脂を再生処理する。イオン交換樹脂の再生は通常の方法に従い、カチオン交換樹脂では硫酸および塩酸などの酸を、アニオン交換樹脂では苛性ソーダなどのアルカリにより行うことができる。

[0170] 得られたジカルボン酸をポリマー原料として使用する際には、250～300nmの紫外線領域に吸収を示す不純物量を平均吸光度が0.05以下にまで低減させる必要が生じる場合がある。その場合は、平均吸光度は0.03以下であると好ましく、0.01以下であると特に好ましい。平均吸光度が高い脂肪族ジカルボン酸は、ポリマー原料として使用すると製造されるポリマーの着色が著しくなる場合がある。

[0171] 本明細書における吸光度は、脂肪族ジカルボン酸がコハク酸である場合、3.0wt%のコハク酸水溶液を光路長1cmの石英セルに入れ、紫外可視吸収分光光度計にて測定される値である。本明細書においては、吸光度は紫外可視吸収分光光度計（日立分光光度計UV-3500）を用いて測定した

が、市販の紫外可視吸収分光光度計を用いて測定することができる。

[0172] ここで、吸光度（A）とは光路長 1 cm で測定した際の吸光度であって、次の定義に従って算出される値である。

[0173] $A = \log_{10} (I_0 / I)$ （ここで、 I_0 = 入射光強度、 I = 透過光強度を表す。）

[0174] また、250～300 nm の紫外線領域の平均吸光度とは、250～300 nm 間の 1 nm 毎に測定された吸光度の総和を 51 で除した値である。

[0175] 平均吸光度 = (250～300 nm 間の 1 nm 毎の吸光度の総和) / 51

[0176] 本明細書において、上記の 250～300 nm の紫外線領域に吸収を示す不純物としては、特に制限されないが、窒素元素を有する化合物または芳香族性を示す化合物が挙げられる。該化合物としては、例えば、フラン等の酸素含有複素芳香族化合物、ピロール、ピリジンおよびピラジン等の窒素含有複素芳香族化合物、並びにフェノール、ベンズアルデヒドおよび安息香酸等のベンゼン系芳香族化合物が挙げられる。

[0177] 具体的には、例えば、フルフラール、フルフリルアルコール、メチルフルフリルアルコール、ヒドロキシメチルフルフラール、フロシン、2-ピロールカルボキシアルデヒド、ピロールカルボン酸、メチルピロールカルボン酸、ピリジンカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、メチルピリジンカルボン酸、メチルピリジンジカルボン酸、ピラジン、2-メチルピラジン、ジメチルピラジン、トリメチルピラジン、テトラメチルピラジン、フェノール、安息香酸、サリチル酸およびクレオソート酸等のモノヒドロキシ安息香酸、ピロカテク酸およびプロトカテク酸等のジヒドロキシ安息香酸、没食子酸等のトリヒドロキシ安息香酸、ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒドおよびジメチルベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド並びにこれらの混合物等が挙げられる。尚、上記化合物に異性体が含まれる場合があるが、上記化合物の例示は全ての異性体が含まれるものとする。

[0178] 上記のように活性炭の種類により除去される不純物種が異なるため、これらの不純物除去方法としては、例えば、複数の活性炭種を組み合わせる方法

、および活性炭処理と上記の水素処理や晶析処理とを組み合わせる方法が挙げられる。また、発酵由来のジカルボン酸溶液には、溶媒として水を使用する際には水に不溶な成分が混入している場合がある。このような不溶成分の混入は、活性炭による上記の不純物除去やその後の精製工程の効率を低下させる要因となるために、予め不溶成分を除去することが好ましい。

[0179] 不溶成分の除去は、例えば、発酵法により生成するコハク酸塩からコハク酸に誘導した後から活性炭処理工程に至る迄の間の工程で、発酵由来のコハク酸溶液を公知の膜透過処理を使用して実施する方法が好ましい。また、別法として、粉末状の活性炭を共存させて不溶成分を吸着させて膜透過処理の透過性を向上させたり、適切な粉末活性炭を用いて不溶成分とともに上記の不純物を同時に吸着除去する方法も好適に使用される。

[0180] 更に、晶析または／および活性炭処理と水素処理とを組み合わせる不純物除去を実施する際には、特に限定はされないが、効率的に不純物が除去されるため、水素処理工程の前に晶析または／および活性炭処理工程を実施するプロセスが好適に使用され、バイオマス資源由来のコハク酸溶液からの不純物除去においても好適に使用される。

[0181] 晶析で回収されたコハク酸は、その用途によるが、常法により乾燥することができる。通常、コハク酸含水率は0.1～2重量%であることが好ましく、より好ましくは0.2～1重量%まで乾燥する。

[0182] 乾燥方法は特に限定されるものではなく、加熱タイプにより温風で直接加熱する直接加熱式、蒸気などによる間接加熱式などを用いることができる。温風による乾燥機としては、例えば、箱型乾燥機、バンド乾燥機、回転乾燥機などが挙げられる。また、間接加熱による乾燥機としては、例えば、ドラムドライヤーおよびディスクドライヤーなどが挙げられる。

[0183] また、その操作圧力は常圧であっても、減圧であってもよい。更に、その操作方式はバッチ操作でも、連続操作であってもよい。温風温度は、加熱面温度は通常20～200℃であることが好ましく、より好ましく50～150℃で行う。温度を20℃以上とすることにより乾燥に高減圧を要するのを

防ぐことができる。また、200℃以下とすることにより、コハク酸が脱水して無水コハク酸を生成するのを防ぐことができる。

[0184] また、以下に記載する方法によっても、同程度にジカルボン酸を精製することができる。以下に、ジカルボン酸がコハク酸である場合の精製方法を一例として記載する。

[0185] 即ち、上述したような微生物によって発酵生産されたコハク酸アンモニウム又はその溶液にモノカルボン酸を反応させることによって、コハク酸を生成させるとともに、生成したコハク酸を析出させる反応晶析工程を、アルコールの共存下、多段で行う手法も有効である。使用するモノカルボン酸はコハク酸アンモニウムをコハク酸に変換し得るモノカルボン酸であれば特に制限されないが、酢酸又はプロピオン酸が好ましい。

[0186] また、「反応晶析工程を多段で行う」とは、コハク酸アンモニウム反応液にモノカルボン酸を添加して1段目の反応晶析を行った後に、1段目の反応晶析によって析出したコハク酸モノアンモニウム塩などのコハク酸アンモニウム塩中間体を分離し、分離した中間体に、新たにモノカルボン酸を加えて2段目の反応晶析を行い、必要であれば、更に中間体の分離とモノカルボン酸による反応晶析を繰り返すことを言う。このような多段の反応晶析は、不純物が多い場合や、母液中のコハク酸を再晶析によって回収する場合などに特に有効である。

[0187] 「多段」とは2段以上を意味し、好ましくは2～4段を意味するが、合計何段で反応晶析を行うかは反応スケールや要求される純度などによって任意に設定することができる。何段で反応晶析を行えば最終段でフリーのコハク酸が得られるかについて、予備的実験を行うなどして予め合計段数を設定しておくことが好ましい。

[0188] 反応晶析工程に使用する具体的な晶析装置は、攪拌槽他、一般的に用いられる晶析槽を用いることができ、固液平衡現象により結晶を得ることができる装置であれば、その形状や手法は問わない。例えば、クリスタルオスロ型、ドラフトチューブ型、攪拌槽型およびスウェンソン型などが挙げられる。

- [0189] 反応晶析の条件は最終段とそれ以外（前段）で異なる。まず、前段の条件について説明する。すなわち、前段においてはコハク酸ジアンモニウムをできるだけコハク酸モノアンモニウムに変換したいので、添加するモノカルボン酸の量はコハク酸アンモニウムに対して等モル以上であることが好ましい。ただし、あまり多すぎるとモノカルボン酸の溶媒効果により、回収率が低下するので、5倍モル以下が好ましい。なお、共存するアンモニアや水の量によって最適値が増減することになる。
- [0190] 酢酸を使用する場合、酢酸量の上限は溶解度支配となり、これは著しく温度に依存する。更に、pHが高い領域では粘度が高く、ろ過に時間がかかることから、アンモニアと酢酸の重量比は14以上がより一層好ましく、一方、大量の酢酸を用いると回収にエネルギーを要することとなるので、アンモニアと酢酸の重量比は100以下が好ましく、30以下がより一層好ましい。プロピオン酸を用いた場合、pHの下限値は酢酸よりも大きくなる。pHの上限値は塩交換反応の平衡関係と溶解度により決まるので、酢酸同等である。したがって、酢酸よりも狭い範囲が条件になる。
- [0191] 前段の温度・圧力の条件は特に制約は無いが、用いるアルコールやモノカルボン酸の種類や量、晶析装置によっては、制約を生じる場合がある。例えば、メタノールを多く用いる場合、真空圧にするとメタノールが蒸発してしまい、凝縮せず回収が困難になるので、真空圧にしないほうが好ましい。
- [0192] また、いくらかの圧力を保っていても、冷凍機が必要になることがあるため、用いる晶析装置によっても異なるが、例えば、温度は0℃から50℃とすることが好ましく、圧力は常圧以下5KPa以上とすることが好ましい。
- [0193] アルコールの共存下で上記反応晶析を行うが、共存させるアルコールとしては、1価のアルコールが好ましい。また、炭素数1～3のアルコールが好ましい。特に、メタノール、エタノール、1-プロパノールおよび2-プロパノールが好ましい。
- [0194] アルコールは、前段において添加し、その添加量は、コハク酸アンモニウム反応液及びモノカルボン酸の合計重量に対し、5重量%以上、かつ40重

量%以下であることが好ましい。アルコールを共存させることにより、コハク酸アンモニウムと酢酸の混合物の粘度が低下するため、反応晶析の効率が上昇する。また、微生物を用いてコハク酸アンモニウム溶液を発酵生産した場合のように、コハク酸アンモニウム溶液に糖類が混合している場合は、糖類を分離する効果もある。

[0195] このように前段において、アルコールを添加して反応晶析を行った後、コハク酸アンモニウムを回収し、最終段では反応系のアルコール濃度を0.1 ppm~10%の範囲にしてモノカルボン酸を添加して反応晶析を行う。最終段ではアルコールを添加せずに反応晶析を行うことが好ましい。

[0196] また、アルコールを添加しない場合でも、最終段の直前の晶析槽から出るコハク酸アンモニウムを含むスラリーにはかなりの量のアルコールが存在しているので、最終段の反応晶析槽のアルコール濃度を0.1 ppm~10%の範囲にするために、このスラリーをろ過、乾燥、洗浄するなどしてスラリー中のアルコールを除去することが好ましい。

[0197] また、反応晶析の系は水を含んでいてもよいが、この場合、最終段反応晶析槽中の水濃度も10%以下にすることが好ましい。したがって、最終段の直前の段の晶析槽で得られたコハク酸アンモニウムを含むスラリーをろ過、乾燥および洗浄するなどしてスラリー中のアルコールと水を同時に除去することが好ましい。

[0198] 前段によって得られるコハク酸アンモニウムを含むスラリーからアルコールや水を除去する方法としては、例えば、前段の晶析槽からのスラリーは、通常のろ過または遠心分離（遠心デカンター）等による母液の分離、酢酸または最終段のろ液（母液）を用いた洗浄・リンス、乾燥または溶液の蒸留等を適宜組み合わせることによって、水またはアルコールを分離することができる。また、遠心ろ過またはフィルタープレスなどで処理し、アルコールまたは水を除去してもよい。

[0199] 任意の方法により、前段で得られたスラリーからコハク酸を含んだ結晶、または、濃縮液を得、更に酢酸を用いた最終段の晶析を行うことによってコ

ハク酸を得る。最終段の晶析条件は、アルコールが1 ppm～10%の範囲、水が1 ppm～10%の範囲であることが好ましく、水、アルコールがそれぞれ5%以下であることがより一層好ましい。このとき、コハク酸が得られるpHは、一般には約2.1（溶解状態）から約4.5（ろ過液）である。これはアンモニアと酢酸の重量比が13.4以上に相当する。

[0200] 更に、アンモニアと酢酸の重量比が1：14以上とすることにより、ろ過に時間がかかるのを防ぐことができるため、アンモニアと酢酸の重量比は1：14以上がより一層好ましい。一方、大量の酢酸を用いることにより回収にエネルギーを要することとなるのを防ぐため、アンモニアと酢酸の重量比は1：100以下が好ましく、1：50以下がより一層好ましく、1：30以下が特に好ましい。

[0201] 温度は低ければ低いほど回収率が高くなるが、pHが2.1に近い領域では、酢酸の融点16℃が下限値であり、上限は溶解度に支配され、通常40℃以下が好ましい。更に好ましくは20℃以上35℃以下である。pHが4.5に近い領域では酢酸の凝固点降下があるので10℃以上が好ましく、上限は溶解度に支配され通常60℃以下であることが好ましい。更に好ましくは15℃以上40℃以下である。

[0202] なお、最終段の晶析において添加される酢酸量は、前段で得られる結晶に対して、重量比で0.8倍から3.5倍程度になることが好ましい。

[0203] この最終段の反応晶析については、特に装置に対する制約は無いが、通常の晶析装置、例えば、クリスタルオスロ型、ドラフトチューブ型、攪拌槽型およびスウェンソン型などを用いることができる。得られたスラリーをろ過および遠心分離など、一般的な方法を用いて固液分離を行うことにより、コハク酸を得ることができる。結晶を冷水および酢酸によって洗浄を行うと、より純度の高いコハク酸を得ることができる。

[0204] 最終段において析出したコハク酸は、常法によって分離して採取する。分離法としては、例えば、通常のろ過操作、ヌッチェによる加圧ろ過または減圧ろ過、および遠心分離などが用いることができる。なお、上述したように

、最終段でコハク酸を採取した後の母液は、前段で得られるスラリーを洗浄するために再利用することができる。更に、必要に応じて、陽イオン交換樹脂等で脱イオン処理を行ってもよい。このようにして得たコハク酸の結晶は、更に、必要に応じて加熱乾燥または減圧乾燥を行うことができる。

[0205] バイオマス資源から誘導されたジカルボン酸には、バイオマス資源由来、発酵処理ならびに酸による中和工程を含む精製処理に起因して不純物として窒素原子が含まれてくる。

[0206] 具体的には、アミノ酸、たんぱく質、アンモニウム塩、尿素および微生物由来等の窒素原子が含まれてくる。上記のような精製方法により、ジカルボン酸中に含まれる25℃での pK_a の値が3.7以下の有機酸、窒素化合物または金属カチオンの量を制御することが通常実用的なポリマーを得るために重要である。

[0207] 上述の方法にてバイオマス資源から誘導されたジカルボン酸中に含まれる25℃での pK_a の値が3.7以下の有機酸は、ジカルボン酸に対して、下限値が、通常0 ppm超であり、好ましくは0.001 ppm以上、更に好ましくは0.01 ppm以上、より好ましくは0.05 ppm以上、特に好ましくは0.07 ppm以上、最も好ましくは0.1 ppm以上である。上限値が、通常1000 ppm以下であり、好ましくは800 ppm以下、より好ましくは600 ppm以下である。

[0208] ジカルボン酸中に含まれる25℃での pK_a の値が3.7以下の有機酸の量が1000 ppmを超えると、ポリウレタン原料としてのポリエステルポリオール粘度が高くなり、取扱い操作性が悪くなったり、ポリウレタン化反応の際のゲル化等により、分子量が異常に高かったり、分子量分布が異常に大きい、柔軟性や伸度等の機械特性が悪いポリウレタンになる傾向がある。また、多すぎるとその含有量にばらつきが出やすく、得られるポリウレタンの物性が一定しないだけでなく、製造工程においても、安定に操業することが難しくなる傾向がある。

[0209] また、0 ppm超とすることにより、ジカルボン酸の精製工程が煩雑とな

るのを防ぎ、経済的に有利であるとともに、ポリウレタンとしたときの機械強度が向上する傾向がある。

[0210] なお、上述のような発酵条件、並びに抽出および晶析等の精製条件を組み合わせることで、25℃での pK_a の値が3.7以下の有機酸含有量をコントロールすることが可能である。また、必要に応じて、有機酸量の少ないジカルボン酸に有機酸を添加して調整してもよい。また、有機酸の含有量を好適な範囲に制御するための工程を経ることにより、バイオマス資源から誘導されたジカルボン酸中に含まれる窒素原子含有量または硫黄原子含有量をも制御することができ、通常実用的なポリマーを得るために好適なジカルボン酸を得ることができる。

[0211] 上述の方法にてバイオマス資源から誘導されたジカルボン酸中に含まれる窒素原子含有量は、ジカルボン酸中に、該ジカルボン酸に対して質量比で、上限は通常2000 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1000 ppm以下、更に好ましくは100 ppm以下、最も好ましくは50 ppm以下である。下限は通常0.01 ppm以上であることが好ましく、より好ましくは0.05 ppm以上、精製工程の経済性の理由から更に好ましくは0.1 ppm以上、より更に好ましくは1 ppm以上、特に好ましくは10 ppm以上である。

[0212] ジカルボン酸中に含まれる窒素原子含有量を前記上限以下とすることにより、重合反応の遅延化やポリエステルポリオールのカルボキシル末端数量の増加、着色、一部ゲル化、および安定性の低下などを防ぐことができる。一方、前記下限以上とすることにより、精製工程が煩雑となるのを防ぎ、経済的に有利である。

[0213] 窒素原子含有量は、元素分析法等の公知の方法や、アミノ酸分析計を用い、生体アミノ酸分離条件にて試料中のアミノ酸やアンモニアを分離し、これらをニンヒドリン発色させて検出する方法により測定される値である。

[0214] 窒素原子含有量が上記の範囲にあるジカルボン酸を用いることで、得られるポリウレタン、ポリエステルポリオールの着色の減少に有利になる。また

、ポリウレタンおよびポリエステルポリオールとの重合反応の遅延化を抑制する効果も併せ持つ。

[0215] また、発酵法により製造したジカルボン酸を用いる場合には、酸による中和工程を含む精製処理により硫黄原子が含まれてくる場合がある。具体的に、硫黄原子が含有される不純物としては、例えば、硫酸、硫酸塩、亜硫酸、有機スルホン酸および有機スルホン酸塩等が挙げられる。

[0216] ジカルボン酸中に含まれる硫黄原子含有量は、ジカルボン酸中に、該ジカルボン酸に対して質量比で、上限は通常100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは20ppm以下、更に好ましくは10ppm以下、特に好ましくは5ppm以下、最も好ましくは0.5ppm以下である。一方、下限は通常、0.001ppm以上であることが好ましく、より好ましくは0.01ppm以上、更に好ましくは0.05ppm以上、特に好ましくは0.1ppm以上である。

[0217] ジカルボン酸中に含まれる硫黄原子含有量を前記上限以下とすることにより、重合反応の遅延化、ポリエステルポリオールの一部ゲル化、カルボキシル末端数量の増加および安定性の低下などを防ぐことができる。一方、前記下限以上とすることにより、精製工程が煩雑となるのを防ぎ経済的に有利である。硫黄原子含有量は、公知の元素分析法により測定される値である。

[0218] 本発明において、上述の方法で得られたバイオマス資源由来のジカルボン酸をポリウレタン原料として使用するにあたり、重合系に連結される該ジカルボン酸を貯蔵するタンク内の酸素濃度を一定値以下に制御してもよい。これによりポリウレタンの不純物である窒素源の酸化反応による着色を防止することができる。

[0219] 酸素濃度を制御し原料を貯蔵するためには、通常タンクが用いられる。しかし、タンク以外でも酸素濃度を制御できる装置であれば特に限定されない。

[0220] 貯蔵タンクの種類は具体的には限定は無く、公知の金属製またはこれらの内面にガラス、樹脂などのライニングを施したもの、およびガラス製または

樹脂製の容器などが用いられる。強度の面などから金属製またはそれらにライニングを施したものが好んで用いられる。

[0221] 金属製タンクの材としては、公知のものが使用される。具体的には、例えば、炭素鋼、フェライト系ステンレス鋼、SUS410等のマルテンサイト系ステンレス鋼、SUS310、SUS304およびSUS316等のオーステナイト系ステンレス鋼、クラッド鋼、鋳鉄、銅、銅合金、アルミニウム、インコネル、ハステロイ並びにチタン等が挙げられる。

[0222] ジカルボン酸の貯蔵タンク内の酸素濃度は、貯蔵タンク全体積に対して、下限は特に限定されないが、通常0.00001%以上であることが好ましく、より好ましくは0.01%以上である。一方、上限が16%以下であることが好ましく、より好ましくは14%以下、更に好ましくは12%以下である。

[0223] ジカルボン酸の貯蔵タンク内の酸素濃度を前記下限以上とすることにより、設備または管理工程が煩雑になるのを防ぎ経済的に有利である。一方、前記上限以下とすることにより、製造されるポリウレタンの着色を抑えることができる。

[0224] ジカルボン酸の貯蔵タンク内の温度は、下限が通常 -50°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 0°C 以上である。一方、上限が通常 200°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 100°C 以下、更に好ましくは 50°C 以下であるが、温度管理の必要がない理由から室温で貯蔵する方法が最も好ましい。温度を -50°C 以上とすることにより、貯蔵コストが増大するのを防ぐことができる。また、 200°C 以下とすることにより、カルボン酸の脱水反応等が併発するのを防ぐことができる。

[0225] ジカルボン酸の貯蔵タンク内の湿度は、貯蔵タンク全体積に対して、下限は特に限定されないが、通常0.0001%以上であることが好ましく、より好ましくは0.001%以上であり、更に好ましくは0.01%以上であり、最も好ましくは0.1%以上であり、上限が80%以下であることが好ましく、より好ましくは60%以下であり、さらに好ましくは40%以下で

ある。

[0226] ジカルボン酸の貯蔵タンク内の湿度を0.0001%以上とすることにより、管理工程が煩雑となるのを防ぎ、経済的に有利である。また、80%以下とすることにより、貯蔵タンクまたは配管へのジカルボン酸の付着およびジカルボン酸のブロック化を防ぎ、貯蔵タンクが金属製の場合にはタンクの腐食等を防ぐことができる。

[0227] ジカルボン酸の貯蔵タンク内の圧力は、通常、大気圧（常圧）であることが好ましい。

[0228] 本発明で使用されるジカルボン酸は、通常、着色の少ないものであることが好ましい。本発明で使用されるジカルボン酸の黄色度（YI値）は、その上限が、通常50以下であることが好ましく、より好ましくは20以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは6以下、特に好ましくは4以下であり、一方、その下限は、特に限定されないが、通常-20以上であることが好ましく、より好ましくは-10以上、さらに好ましくは-5以上、特に好ましくは-3以上、最も好ましくは-1以上である。

[0229] YI値が50以下であるジカルボン酸を使用することにより、製造するポリウレタンの着色を抑えることができる。一方、YI値が-20以上であるジカルボン酸を使用することにより、その製造に極めて高額の設定投資を要しない他、多大な製造時間を要しないなど経済的に有利である。本明細書におけるYI値は、JIS-K7105に基づく方法で測定される値である。

[0230] （2）脂肪族ジオール

本発明に用いる脂肪族ジオールとは、2個のOH基を有する脂肪族および脂環式化合物であれば特に制限はされないが、炭素数の下限値が好ましくは2以上であり、上限値が好ましくは10以下、より好ましくは6以下の脂肪族ジオールが挙げられる。

[0231] またジオール単位とは、芳香族ジオールおよび／または脂肪族ジオールから誘導されるものであり、公知の化合物を用いることができるが、脂肪族ジオールを使用するのが好ましい。

- [0232] 脂肪族ジオールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上の混合物として使用してもよい。
- [0233] この内、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールおよび3-メチル-1, 5-ペンタンジオールが好ましく、その中でも、エチレングリコールおよび1, 4-ブタンジオール並びにこれらの混合物が好ましく、更には、1, 4-ブタンジオールを主成分とするもの、または、1, 4-ブタンジオールが特に好ましい。
- [0234] ここでいう主成分とは、全ジオール単位に対して、通常50モル%以上であることが好ましく、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、特に好ましくは90モル%以上を示す。これらのジオールはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。
- [0235] 分岐構造を有するジオールとして、2-メチル-1, 3-プロパンジオールおよび3-メチル-1, 5-ペンタンジオールも特に好ましい。
- [0236] 水酸基の間のメチレン鎖、および炭素数が偶数のジオールを使用すると、得られるポリウレタンの機械強度が高まり、炭素数が奇数または分岐構造を有するジオールを使用するとポリエステルポリオールの取り扱い性が向上する。
- [0237] その他、脂肪族ジオールの他に混合してもよいジオールとしては、例えば、芳香族ジオールが挙げられ、2個のOH基を有する芳香族化合物であれば、特に制限はされないが、炭素数の下限値が好ましくは6以上であり、上限値が通常好ましくは15以下の芳香族ジオールが挙げられる。
- [0238] 芳香族ジオールの具体例としては、例えば、ヒドロキノン、1, 5-ジヒ

ドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタンおよびビス(p-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン等が挙げられる。本発明において、ジオール全量中、芳香族ジオールの含有量は、通常、30モル%以下であることが好ましく、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下である。

[0239] また、両末端ヒドロキシポリエーテルを上記の脂肪族ジオールと混合して使用しても単独で使用してもよい。両末端ヒドロキシポリエーテルとしては、炭素数は下限値が通常4以上であることが好ましく、より好ましくは10以上であり、上限値が通常1000以下であることが好ましく、より好ましくは200以下、更に好ましくは100以下である。

[0240] 両末端ヒドロキシポリエーテルの具体例としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ1, 3-プロパンジオールおよびポリ1, 6-ヘキサメチレングリコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールとの共重合ポリエーテル等を使用することもできる。

[0241] これらの両末端ヒドロキシポリエーテルの使用量は、ポリエステル中の含量として、通常90重量%以下であることが好ましく、より好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下に計算される量である。

[0242] 本発明において、これらのジオールは、バイオマス資源から誘導されたものを用いてもよい。具体的には、ジオール化合物はグルコース等の炭素源から発酵法により直接製造してもよいし、発酵法により得られたジカルボン酸、ジカルボン酸無水物または環状エーテルを化学反応によりジオール化合物に変換してもよい。

[0243] 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およびγ-ブチロラクトン等から化学合成により1, 4-ブタンジオールを製造してもよいし、発酵法により得られた1, 3-ブタジエンから1

、4-ブタンジオールを製造してもよい。この中でもコハク酸を還元触媒により水添して1, 4-ブタンジオールを得る方法が効率的で好ましい。

[0244] コハク酸を水添する触媒としては、例えば、Pd、Ru、Re、Rh、Ni、CuおよびCo並びにその化合物が挙げられる。より具体的には、例えば、Pd/Ag/Re、Ru/Ni/Co/ZnO、Cu/Zn酸化物、Cu/Zn/Cr酸化物、Ru/Re、Re/C、Ru/Sn、Ru/Pt/Sn、Pt/Re/アルカリ、Pt/Re、Pd/Co/Re、Cu/Si、Cu/Cr/Mn、ReO/CuO/ZnO、CuO/CrO、Pd/Re、Ni/Co、Pd/CuO/CrO₃、リン酸Ru、Ni/Co、Co/Ru/Mn、Cu/Pd/KOHおよびCu/Cr/Znが挙げられる。この中でもRu/SnまたはRu/Pt/Snが触媒活性の点で好ましい。

[0245] 更に、バイオマス資源から公知の有機化学触媒反応の組み合わせによりジオール化合物を製造する方法も積極的に用いられる。例えば、バイオマス資源としてペントースを利用する場合には公知の脱水反応、触媒反応の組み合わせで容易にブタンジオール等のジオールを製造できる。

[0246] バイオマス資源由来から誘導されたジオールには、バイオマス資源由来、発酵処理ならびに酸による中和工程を含む精製処理に起因して不純物として窒素原子が含まれてくる場合がある。この場合、具体的には、アミノ酸、蛋白質、アンモニア、尿素または発酵菌由来の窒素原子が含まれてくる。

[0247] 発酵法により製造したジオール中に含まれる窒素原子含有量は、ジオール中に、該ジオールに対して質量比で、上限は通常2000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1000ppm以下、更に好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下である。下限は特に制限されないが、通常、0.01ppm以上であることが好ましく、より好ましくは0.05ppm以上、精製工程の経済性の理由から更に好ましくは0.1ppm以上、より更に好ましくは1ppm以上、特に好ましくは10ppm以上である。

[0248] 発酵法により製造したジオール中に含まれる窒素原子含有量を前記上限以

下とすることにより、重合反応の遅延化やポリエステルポリオールのカルボキシル末端数量の増加、着色、一部ゲル化、および安定性の低下などを防ぐことができる。一方、前記下限以上とすることにより、精製工程が煩雑となるのを防ぎ、経済的に有利になる。

[0249] また、別の態様としては、ジカルボン酸原料およびジオール中に含まれる窒素原子含有量が、前述の原料総和に対して質量比で、上限は通常2000 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1000 ppm以下、更に好ましくは100 ppm以下、最も好ましくは50 ppm以下である。下限は特に制限されないが、通常0.01 ppm以上であることが好ましく、より好ましくは0.05 ppm以上、更に好ましくは0.1 ppm以上である。

[0250] 発酵法により製造したジオールを用いる場合には、酸による中和工程を含む精製処理により硫黄原子が含まれてくる場合がある。この場合、具体的に、硫黄原子が含有される不純物としては、例えば、硫酸、亜硫酸および有機スルホン酸塩等が挙げられる。

[0251] ジオール中に含まれる硫黄原子含有量は、ジオール中に、該ジオールに対して質量比で、上限は通常100 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは20 ppm以下、更に好ましくは10 ppm以下、特に好ましくは5 ppm以下、最も好ましくは0.5 ppm以下である。一方、下限は特に制限されないが、通常0.001 ppm以上であることが好ましく、より好ましくは0.01 ppm以上、更に好ましくは0.05 ppm以上、特に好ましくは0.1 ppm以上である。

[0252] ジオール中に含まれる硫黄原子含有量を前記上限以下とすることにより、重合反応の遅延化やポリエステルポリオールのカルボキシル末端数量の増加、着色、一部ゲル化、および安定性の低下などを防ぐことができる。一方、前記下限以上とすることにより、精製工程が煩雑となるのを防ぎ、経済的に有利になる。硫黄原子含有量は、公知の元素分析法により測定される値である。

- [0253] また、別の態様としては、ジカルボン酸原料およびジオール中に含まれる硫黄原子含有量が、前述の原料総和に対して質量比で、原子換算として、上限は通常100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは20ppm以下であり、更に好ましくは10ppm以下、特に好ましくは5ppm以下、最も好ましくは0.5ppm以下である。一方、下限は特に制限されないが、通常0.001ppm以上であることが好ましく、より好ましくは0.01ppm以上、更に好ましくは0.05ppm以上、特に好ましくは0.1ppm以上である。
- [0254] 本発明において、上述の方法で得られたバイオマス資源由来のジオールをポリウレタン原料として使用するにあたり、上記不純物に起因するポリウレタンの着色を抑制するため、重合系に連結されるジオールを貯蔵するタンク内の酸素濃度または温度を制御してもよい。
- [0255] 前記制御により、不純物自身の着色や不純物により促進されるジオールの酸化反応が抑制され、例えば、1,4-ブタンジオールを使用する場合の2-(4-ヒドロキシブチルオキシ)テトラヒドロフラン等のジオール酸化生成物によるポリウレタンの着色を防止することができる。
- [0256] 酸素濃度を制御し原料を貯蔵するためには、通常タンクが用いられる。しかし、タンク以外でも酸素濃度を制御できる装置であれば特に限定されない。貯蔵タンクの種類は具体的には限定は無く、例えば、公知の金属製またはこれらの内面にガラス、樹脂などのライニングを施したもの、並びにガラス製または樹脂製の容器などが用いられる。強度の面などから金属製もしくはそれらにライニングを施したものが挙げられる。
- [0257] 金属製タンクの材としては、公知のものが使用され、具体的には、例えば、炭素鋼、フェライト系ステンレス鋼、SUS410等のマルテンサイト系ステンレス鋼、SUS310、SUS304およびSUS316等のオーステナイト系ステンレス鋼、クラッド鋼、鋳鉄、銅、銅合金、アルミニウム、インコネル、ハステロイ並びにチタン等が挙げられる。
- [0258] ジオールの貯蔵タンク内の酸素濃度は、貯蔵タンク全体積に対して、下限

は特に限定されないが、通常0.00001%以上であることが好ましく、より好ましくは0.0001%以上であり、更に好ましくは0.001%以上、最も好ましくは0.01%以上であり、上限が通常10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは1%以下、最も好ましくは0.1%以下である。

[0259] ジオールの貯蔵タンク内の酸素濃度を0.00001%以上とすることにより、管理工程が煩雑となるのを防ぎ、経済的に有利である。また、酸素濃度を10%以下とすることにより、ジオールの酸化反応生成物によるポリマーの着色が増大するのを防ぐことができる。

[0260] ジオールの貯蔵タンク内の貯蔵温度は、下限が通常15℃以上であることが好ましく、より好ましくは30℃以上であり、更に好ましくは50℃以上、最も好ましくは100℃以上であり、上限が230℃以下であることが好ましく、より好ましくは200℃以下、更に好ましくは180℃以下、最も好ましくは160℃以下である。

[0261] ジオールの貯蔵タンク内の貯蔵温度を15℃以上とすることにより、ポリエステル製造時の昇温に時間を要するのを防ぎ、ポリエステル製造が経済的に有利になるとともに、ジオールの種類によって固化してしまうのを防ぐ。一方、230℃以下とすることにより、ジオールの気化を抑えて高圧対応の貯蔵設備が必要となるのを防ぎ、経済的に有利になるとともに、ジオールの劣化を防ぐことができる。

[0262] ジオールの貯蔵タンク内の圧力は、通常、乾燥窒素または乾燥空気による微加圧であることが好ましい。圧力が低すぎたり、高すぎる場合には、管理設備が煩雑になり経済的に不利となる。

[0263] 本発明において、色相の良いポリマー製造に用いられるジオールの酸化生成物の含有量の上限は、通常、ジオール中、10000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは5000ppm以下、更に好ましくは3000ppm以下、最も好ましくは2000ppm以下である。一方、下限は特に制限されないが、通常、1ppm以上であることが好ましく、精製工程の

経済性の理由から、より好ましくは10ppm以上、更に好ましくは100ppm以上である。

[0264] 本発明においては、通常ジオールは蒸留により精製される。

[0265] 本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンとしては、上記に列挙したジカルボン酸単位およびジオール単位の範疇に属する各種化合物を主体とする成分の反応により製造されるポリエステルポリオールから製造されるポリウレタンはすべて本発明のポリウレタンに含まれる。

[0266] 本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造に用いられる典型的なポリエステルポリオールとして、以下のポリエステルポリオールが具体的に例示できる。

[0267] コハク酸を用いたポリエステルポリオールとしては、例えば、コハク酸とエチレングリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸と1,3-プロピレングリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸と2-メチル-1,3-プロパンジオールとのポリエステルポリオール、コハク酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールとのポリエステルポリオール、コハク酸とネオペンチルグリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸と1,6-ヘキサメチレングリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸と1,4-ブタンジオールとのポリエステルおよびコハク酸と1,4-シクロヘキサジメタノールとのポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0268] シュウ酸を用いたポリエステルとしては、例えば、シュウ酸とエチレングリコールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と1,3-プロピレングリコールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と2-メチル-1,3-プロパンジオールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールとのポリエステルポリオール、シュウ酸とネオペンチルグリコールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と1,6-ヘキサメチレングリコールとのポリエステルポリオール、シュウ酸と1,4-ブタンジオールとのポリエステルポリオールおよびシュウ酸と1,4-シクロヘキサジメタノールとのポリエステルポリオールなどが挙げられる。

- [0269] アジピン酸を用いたポリエステルポリオールとしては、例えば、アジピン酸とエチレングリコールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と1, 3-プロピレングリコールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と2-メチルー1, 3-プロパンジオールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとのポリエステルポリオール、アジピン酸とネオペンチルグリコールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と1, 6-ヘキサメチレングリコールとのポリエステルポリオール、アジピン酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオールおよびアジピン酸と1, 4-シクロヘキサンジメタノールとのポリエステルポリオールなどが挙げられる。
- [0270] その他、上記のジカルボン酸を組み合わせたポリエステルポリオールも好ましい組み合わせであり、コハク酸とアジピン酸とエチレングリコールとのポリエステルポリオール、コハク酸とアジピン酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオール、テレフタル酸とアジピン酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオールおよびテレフタル酸とコハク酸と1, 4-ブタンジオールとのポリエステルポリオールなどが挙げられる。
- [0271] これらのポリエステルポリオールの分子量は水酸基価換算で通常500～5000であることが好ましく、より好ましくは700～4000、更に好ましくは800～3000である。分子量を500以上とすることにより、ポリウレタン樹脂にした時に満足する物性が得られる。また5000以下とすることにより、ポリエステルの粘度が高すぎることなく、取り扱い性が良好である。
- [0272] 更にこれらのポリエステルのGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定による分子量分布は通常1.2～4.0であることが好ましく、より好ましくは1.5～3.5、更に好ましくは1.8～3.0である。分子量分布を1.2以上とすることにより製造の経済性が向上する。また4.0以下とすることによりポリウレタン樹脂の物性が向上する。
- [0273] また、これらのポリエステルポリオールは単独で用いてもよく、また2種

以上を混合して用いてもよい。更にポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオールと混合して用いても、変性により共重合ポリオールにして用いてもよい。

[0274] 更にこれらのポリエステルポリオールはウレタン反応を無溶剤で行う場合は40℃で液状が好ましく、更に好ましくは40℃の粘度が15000 mPa・s以下である。

[0275] (3) 25℃におけるpKa値が3.7以下の有機酸

25℃でのpKaの値が3.7以下の有機酸としては、例えば、化学便覧(基礎編) p1054~1058、丸善出版(1966)やCRC Handbook of chemistry and Physics、7th Edition、p8-43~8-56、CRC Press(1995)に記載の有機酸が挙げられる。

[0276] これらの中では、pKaの値の下限値は、好ましくは2.0以上、より好ましくは2.5以上、特に好ましくは3.1以上であり、上限値は、好ましくは3.5以下である。なお、有機酸の中には2個以上のpKa値を示す化合物があるが、本発明においては、その場合の化合物のpKa値とは、最も低い値である。

[0277] 25℃におけるpKa値が3.7以下の有機酸としては、特に限定はされないが、その中でも、活性水素基を1分子に3個以上有する有機酸が好ましく、リンゴ酸、クエン酸および酒石酸並びにその混合物がより好ましく、リンゴ酸およびその混合物が最も好ましく、特にリンゴ酸が好ましい。

[0278] 特にコハク酸を原料とする場合には、コハク酸の製造方法によっては、原料コハク酸中にリンゴ酸が含有される場合がある。そのような場合、リンゴ酸含有コハク酸を選択し、そのまままたは必要に応じてリンゴ酸を添加して、ジオール成分との組み合わせでポリエステルポリオール製造を行うこともできる。

[0279] 活性水素基を1分子に3個以上有する有機酸は、カルボニル基の例えば α 位にある水酸基の影響で、活性水素基が1分子に2個以下である有機酸より

も、 pK_a 値が低下する傾向がある。

[0280] 例えば、 25°C における pK_a の値が3.4のリンゴ酸の場合を例にして説明すると、リンゴ酸のコハク酸中の含有量が1000 ppmを超えるとポリエステルポリオール中の分岐構造が増えるために、ウレタン反応時にゲル化、高分子量化を起こしやすくなり、反応の制御が困難になると共に、物性の優れた線状ポリウレタンを得ることができない。また逆に全く含有しないと、用途によっては機械強度が低下する傾向がある。

[0281] そのような理由から、ジカルボン酸中の 25°C における pK_a 値が3.7以下の有機酸の含有量がジカルボン酸に対して、下限値が、通常0 ppm超であり、好ましくは0.001 ppm以上、更に好ましくは0.01 ppm以上、より好ましくは0.05 ppm以上、特に好ましくは0.07 ppm以上、最も好ましくは0.1 ppm以上である。また、上限値が通常、1000 ppm以下であり、好ましくは800 ppm以下、より好ましくは600 ppm以下である。

[0282] 本明細書における 25°C における pK_a 値が3.7以下の有機酸の分析（検出）方法は2つの場合に分けられ、これに従って分析するものとする。

[0283] 有機酸が100 ppm以上の場合：高速液体クロマトグラフィを用いて分析する。具体的には、カラムは信和化工（株）製 ULTRON PS-8 OH 8.0 mm I.D. $\times$ 30 cmと同等のものを用い、カラム温度を 60°C に保持して、0.1%一過塩素酸水溶液を溶離液として1.0 mL/minの流速で流し、各成分を分画する。検出は、分析する成分の感度によって、RI検出器およびUV検出器を用いる。

[0284] 有機酸が100 ppm未満の場合：LC-MSを用いて分析を行う。具体的には、カラムは三菱化学製 MCI GEL CK08EH (8.0 mm $\times$ 300 mm L.) と同等のものを用い、カラム温度を 60°C に保持して、0.02%一蟻酸水溶液を溶離液として1.0 mL/minの流速で流し、分画された成分は順次MS検出器に導入される。MS検出器に導入された分画成分は、ESI-SIM (negative) にて、分析対象とする成分

の擬分子イオンシグナルにて検出する。有機酸ピークは $S/N=3$ を検出限界とした。

[0285] 上記のジカルボン酸中の有機酸の含有量が1000ppmを超えると、ポリウレタン原料としてのポリエステルポリオール粘度が高くなり、取扱い操作性が悪くなったり、ポリウレタン化反応の際のゲル化等により、分子量が異常に高かったり、分子量分布が異常に大きい、柔軟性や伸度等の機械特性が悪いポリウレタンになる傾向がある。また、ジカルボン酸中の有機酸の含有量が1000ppmを超えるとその含有量にばらつきが出やすく、得られるポリウレタンの物性が一定しないだけでなく、製造工程においても、安定に操業することが難しくなる傾向がある。

[0286] ジカルボン酸中有機酸の含有量を0ppm超とすることにより、ジカルボン酸の精製工程が煩雑となるのを防ぎ、経済的に有利であるとともに、ポリウレタンとしたときの機械強度を向上することができる。

[0287] (4) ポリイソシアネート化合物

本発明において用いられるポリイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、パラフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートおよび α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、2, 2, 4-または2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよび1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート(水添TDI)、1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート等の脂

環族ジイソシアネート等が挙げられる。これらは単独使用でも2種以上の併用でもよい。

[0288] 本発明においては、特に反応性の高い芳香族ポリイソシアネートが好ましく、特にトリレンジイソシアネート（TDI）およびジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIと称することがある）が好ましい。またポリイソシアネートのNCO基の一部をウレタン、ウレア、ビュレット、アロファネート、カルボジイミド、オキサゾリドン、アミドおよびイミド等に変性した物であってもよく、更に多核体には前記以外の異性体を含有している物も含まれる。

[0289] これらのポリイソシアネート化合物の使用量は、ポリエステルポリオールの水酸基および鎖延長剤の水酸基およびアミノ基の1当量に対し、通常0.1当量～10当量であることが好ましく、より好ましくは0.8当量～1.5当量、更に好ましくは0.9当量～1.05当量である。

[0290] ポリイソシアネートの使用量を10当量以下とすることにより、未反応のイソシアネート基が好ましくない反応を起こすのを防ぎ、所望の物性が得られ易い。また、ポリイソシアネートの使用量を0.1当量以上とすることにより、ポリウレタンおよびポリウレタンウレアの分子量が十分に大きくなり、所望の性能を発現させることができる。

[0291] 本発明には必要に応じて2つ以上の活性水素を有する鎖延長剤を用いてもよい。鎖延長剤としては、主として、2個以上のヒドロキシル基を有する化合物および2個以上のアミノ基を有する化合物に分類される。この中でも、ポリウレタン用途には短鎖ポリオール、具体的には2個以上のヒドロキシル基を有する化合物を、ポリウレタンウレア用途には、ポリアミン化合物、具体的には2個以上アミノ基を有する化合物が好ましい。

[0292] また、本発明のポリウレタン樹脂は、鎖延長剤として、分子量（数平均分子量）が500以下の化合物を併用すると、ポリウレタンエラストマーのゴム弾性が向上するために、物性上更に好ましい。

[0293] 2個以上のヒドロキシル基を有する化合物としては、例えば、エチレング

リコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2-ブチル-2-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオールおよび1, 9-ノナンジオール等の脂肪族グリコールおよびビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール、並びにキシリレングリコールおよびビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香環を有するグリコール等が挙げられる。

[0294] 2個以上のアミノ基を有する化合物としては、例えば、2, 4-もしくは2, 6-トリレンジアミン、キシリレンジアミンおよび4, 4'-ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、1, 3-ジアミノペンタン、2, 2, 4-もしくは2, 4, 4-トリメチルヘキサレンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1, 5-ペンタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミンおよび1, 10-デカンジアミン等の脂肪族ジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン (IPDA)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン (水添MDA)、イソプロピリデンシクロヘキシル-4, 4'-ジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサンおよび1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。

- [0295] この中でも本発明において好ましいのは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 3-ジアミノペンタンおよび2-メチルー1, 5-ペンタンジアミンである。
- [0296] これらの鎖延長剤は、芳香族ポリイソシアネートを使用する時にはヒドロキシル基を有するものが、一方、脂肪族ポリイソシアネートを使用する時にはアミノ基を有するものが好ましい。また、これらの鎖延長剤は単独使用でも2種以上の併用でもよい。これらの鎖延長剤の使用量は、特に限定されないが、ポリエステルポリオール1当量に対し、通常0.1当量以上10当量以下であることが好ましい。
- [0297] 鎖延長剤の使用量を10当量以下とすることにより、得られたポリウレタンおよびポリウレタンウレア樹脂が硬くなりすぎるのを防ぎ、所望の特性が得られ、溶媒に溶解易く加工が容易である。また、0.1当量以上とすることにより、得られたポリウレタンおよびポリウレタンウレア樹脂が柔らかすぎることなく、十分な強度、弾性回復性能または弾性保持性能が得られ、高温特性を向上することができる。
- [0298] また、ポリウレタン樹脂の分子量を制御する目的で、必要に応じて1個の活性水素基を持つ鎖停止剤を使用することができる。これらの鎖停止剤としては、水酸基を有するエタノール、プロパノール、ブタノールおよびヘキサノール等の脂肪族モノオール、並びにアミノ基を有するジエチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミンおよびジエタノールアミン等の脂肪族モノアミンが例示される。これらは単独使用でも2種以上の併用でもよい。
- [0299] また、ポリウレタン樹脂の耐熱性や強度を上げる目的で、必要に応じて3個以上の活性水素基を持つ架橋剤を使用することができる。これらの架橋剤にはトリメチロールプロパンやグリセリン並びにそのイソシアネート変性物、ポリメリックMDI等が使用できる。

[0300] (5) その他の添加剤

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

[0301] <バイオマス資源由来ポリエステルポリオール製造方法>

本発明の脂肪族ジオール単位、ジカルボン酸単位および 25℃における pK_a 値が 3.7 以下である有機酸単位を少なくとも構成単位として含むバイオマス資源由来ポリエステルポリオール製造方法は、ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、有機酸単位の含有量が、ジカルボン単位に対し 0 モル% 超 0.09 モル% 以下となるようにポリエステルポリオールを製造することができれば特に制限されない。

[0302] 下記に本発明のバイオマス資源由来ポリエステルポリオール製造方法の

一例を示す。

- [0303] 特に、ジカルボン酸として、バイオマス資源由来のジカルボン酸成分に、非バイオマス資源由来のジカルボン酸成分を混合使用してもよく、混合使用の場合、価格および性能の面から、アジピン酸およびセバシン酸等が好ましい。
- [0304] またジオール単位としては、価格および性能の面から、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよび1, 4-ブタンジオール等を単独または混合物として使用するのが好ましいが、これに制限されるものではない。
- [0305] 本発明において、上述の方法で得られたバイオマス資源由来のジカルボン酸および／またはジオールをポリエステルポリオール化反応原料として使用するにあたり、ポリエステルポリオール製造反応中の酸素濃度を特定値以下に制御された反応槽内でポリエステルポリオールを製造してもよい。
- [0306] このことにより、不純物である窒素化合物の酸化反応によるポリエステルポリオールの着色、または、例えば、ジオールとして1, 4-ブタンジオールを使用する場合の1, 4-ブタンジオールの酸化反応により生成する2-(4-ヒドロキシブチルオキシ)テトラヒドロフラン等のジオール酸化反応生成物によるポリエステルポリオールの着色を抑制することができるため、色相の良いポリエステルポリオールを製造することができる。
- [0307] 前記製造反応とは、原料をエステル化反応槽へ仕込み、昇温を開始した時点から反応槽で常圧もしくは減圧下にて所望の粘度のポリマーを製造し、反応槽を減圧から常圧以上に復圧するまでの間と定義する。
- [0308] 製造反応中の反応槽中の酸素濃度は、反応槽全体積に対して、下限は、特に限定されないが通常 $1.0 \times 10^{-9}\%$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-7}\%$ 以上であり、上限が通常10%以下であることが好ましく、より好ましくは1%以下、更に好ましくは0.1%以下、最も好ましくは0.01%以下である。酸素濃度を $1.0 \times 10^{-9}\%$ 以上とすることにより、管理工程が煩雑となるのを防ぐことができる。また、10%以下とすることにより、ポリエステルポリオールの着色が著しくなるのを防ぐこ

とができる。

- [0309] バイオマス資源由来のジカルボン酸を反応槽に供給する場合、ジカルボン酸が固体であれば供給された固体の姿のまま反応槽に供給することができる。供給中、あるいは供給後反応槽内の酸素濃度が所望の濃度になるようにエステル化反応開始前に操作することが重要である。酸素濃度の調整に際して、原料ジカルボン酸が気相に舞い上がって操作がしにくくなる場合があるので供給時の原料ジカルボン酸の粒径（平均粒径）は0.01mm～100mm、好ましくは0.05mm～10mmを採用することが好ましい。
- [0310] また、バイオマス資源由来のジカルボン酸を、ポリエステルポリオール原料として反応槽に供給するにあたり、ジカルボン酸を溶融状態で供給したり、または反応槽の前に原料ポリオール若しくは適当な溶剤との溶解槽を設けて原料溶液若しくは懸濁液として反応層に供給することもできる。
- [0311] また、バイオマス資源由来のジカルボン酸を、ポリエステルポリオール原料として使用するにあたり、ジカルボン酸を貯蔵タンクから反応器へ移送する方法を取った際の酸素濃度と湿度を制御してもよい。これにより不純物である硫黄成分による移送管内の腐食を防止することができ、更には窒素源の酸化反応による着色を抑えることができ、色相の良いポリエステルポリオールを製造することができる。
- [0312] 移送管の種類としては、具体的には、例えば、通常の公知の金属製またはこれらの内面にガラスおよび樹脂などのライニングを施したもの、並びにガラス製または樹脂製の容器などが挙げられる。強度の面などから金属製またはそれらにライニングを施したものが好ましい。
- [0313] 金属製タンクの材としては、公知のものが使用され、具体的には、例えば、炭素鋼、フェライト系ステンレス鋼、SUS410等のマルテンサイト系ステンレス鋼、SUS310、SUS304およびSUS316等のオーステナイト系ステンレス鋼、クラッド鋼、鋳鉄、銅、銅合金、アルミニウム、インコネル、ハステロイ並びにチタン等が挙げられる。
- [0314] 移送管内の酸素濃度は、移送管全体積に対して、下限は特に限定されない

が、通常0.00001%以上であることが好ましく、より好ましくは0.01%以上である。一方、上限が通常16%以下であることが好ましく、より好ましくは14%以下、更に好ましくは12%以下である。酸素濃度を0.00001%以上とすることにより、設備投資や管理工程が煩雑になるのを防ぎ経済的に有利である。一方、16%以下とすることにより、製造されるポリエステルポリオール着色を抑えることができる。

[0315] 移送管内の湿度は、下限は特に限定されないが、通常0.0001%以上であることが好ましく、より好ましくは0.001%以上であり、更に好ましくは0.01%以上、最も好ましくは0.1%以上であり、上限が80%以下であることが好ましく、より好ましくは60%以下、更に好ましくは40%以下である。

[0316] 移送管内の湿度を0.0001%以上とすることにより、管理工程が煩雑となるのを防ぎ経済的に有利である。また、80%以下とすることにより、貯蔵タンクまたは配管の腐食を防ぐことができる。更に、移送管内の湿度を80%以下とすることにより、貯蔵タンクまたは配管へのジカルボン酸の付着、ジカルボン酸のブロック化等の問題を防ぎ、これらの付着現象による配管の腐食を抑制することができる。

[0317] 移送管内の温度は、下限が通常-50℃以上であることが好ましく、より好ましくは0℃以上である。一方、上限が通常200℃以下であることが好ましく、より好ましくは100℃以下、更に好ましくは50℃以下である。温度を-50℃以上とすることにより、貯蔵コストを抑えることができる。また、200℃以下とすることにより、ジカルボン酸の脱水反応等が併発するのを抑えることができる。

[0318] 移送管内の圧力は、通常、0.1kPaから1MPaであることが好ましく、操作性の観点から0.05MPa以上0.3MPa以下であることがより好ましい。

[0319] ポリエステルポリオールを製造する際に用いるジオールの使用量は、ジカルボン酸またはその誘導体モル数に対し、所望の分子量のポリエステルポリ

オールとなるに必要なジオール量に実質的に等モルであるが、一般には、エステル縮合化および／またはエステル交換反応中の留出があることから、0.1～20モル%過剰に用いることが好ましい。

[0320] また、エステル縮合化および／またはエステル交換反応は、エステル化触媒の存在下に行うのが好ましい。エステル化触媒の添加時期は特に限定されず、原料仕込み時に添加しておいてもよく、またある程度水を除去した後、あるいは減圧開始時に添加してもよい。

[0321] ジカルボン酸を原料とした場合は原料ジカルボン酸が自触媒作用を示すので、反応初期は触媒添加をすることなく反応させ、生成水の生成速度見合いで、速度が不十分になったときに原料成分とは異なるエステル化触媒を添加するのが一般的である。このとき原料成分と異なるエステル化触媒を添加する時期は、無添加反応初期のエステル化反応速度に比し、成行きエステル化反応速度が好ましくは1/3以下、より好ましくは1/5以下になった際に反応が制御しやすく好ましい。

[0322] エステル化触媒としては、例えば、周期表で、水素および炭素を除く第1族～第14族金属元素を含む化合物が挙げられる。具体的には、例えば、チタン、ジルコニウム、錫、アンチモン、セリウム、ゲルマニウム、亜鉛、コバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ナトリウムおよびカリウムからなる群から選ばれる、少なくとも1種以上の金属を含むカルボン酸塩、アルコキシ塩、有機スルホン酸塩またはβ-ジケトナート塩等の有機基を含む化合物、更には前記した金属の酸化物およびハロゲン化物等の無機化合物並びにそれらの混合物が挙げられる。

[0323] 前記触媒成分は、上記の理由からバイオマス資源から誘導されるポリエステルポリオール原料中に含まれる場合がある。その場合は、特に原料の精製を行わず、そのまま金属を含む原料として使用してもよい。

[0324] これらの中では、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、亜鉛、アルミニウム、マグネシウムおよびカルシウムを含む金属化合物、並びにそれらの混合物が好ましく、その中でも、特に、チタン化合物、ジルコニウム化合物お

よびゲルマニウム化合物が好ましい。また、触媒は、エステル縮合反応時に溶融或いは溶解した状態であると反応速度が高くなる理由から、エステル化反応時に液状であるか、所望のポリエステルポリオールに溶解する化合物が好ましい。

[0325] チタン化合物としては、例えば、テトラアルキルチタネートが好ましく、具体的には、テトラ n -プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n -ブチルチタネート、テトラ t -ブチルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネートおよびこれらの混合チタネートが挙げられる。

[0326] また、好ましいチタン化合物としては、例えば、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタン（ジイソプロキシド）アセチルアセトネート、チタンビス（アンモニウムラクテイト）ジヒドロキシド、チタンビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシド、チタン（トリエタノールアミネート）イソプロポキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネートおよびブチルチタネートダイマー等も挙げられる。

[0327] 更には、好ましいチタン化合物としては、例えば、酸化チタン、またはチタンと珪素とを含む複合酸化物（例えば、チタニア／シリカ複合酸化物）も挙げられる。これらの中では、テトラ n -プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネートおよびテトラ n -ブチルチタネート、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンビス（アンモニウムラクテイト）ジヒドロキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、ブチルチタネートダイマー、酸化チタン並びにチタニア／シリカ複合酸化物が好ましく、テトラ n -ブチルチタネート、チタン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、ブチルチタネートダイマーおよびチタニア／シリカ複合酸化物がより好ましく、特に、テトラ n -ブチルチタネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタ

ン（オキシ）アセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネートおよびチタニア／シリカ複合酸化物が好ましい。

[0328] ジルコニウム化合物としては、具体的には、例えば、ジルコニウムテトラアセテイト、ジルコニウムアセテイトヒドロキシド、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、ジルコニルジアセテイト、シュウ酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウムカリウム、ポリヒドロキシジルコニウムステアレート、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムテトラ n -プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ n -ブトキシド、ジルコニウムテトラ t -ブトキシドおよびジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート並びにそれらの混合物が例示される。

[0329] 更には、ジルコニウム化合物としては、例えば、酸化ジルコニウム、または、例えば、ジルコニウムと珪素とを含む複合酸化物も好適に使用される。これらの中では、ジルコニルジアセテイト、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、ジルコニウムテトラアセテイト、ジルコニウムアセテイトヒドロキシド、シュウ酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムカリウム、ポリヒドロキシジルコニウムステアレート、ジルコニウムテトラ n -プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ n -ブトキシドおよびジルコニウムテトラ t -ブトキシドが好ましく、ジルコニルジアセテイト、ジルコニウムテトラアセテイト、ジルコニウムアセテイトヒドロキシド、ジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレート、シュウ酸ジルコニウムアンモニウム、ジルコニウムテトラ n -プロポキシドおよびジルコニウムテトラ n -ブトキシドがより好ましく、特にジルコニウムトリス（ブトキシ）ステアレートが好ましい。

[0330] ゲルマニウム化合物としては、具体的には、例えば、酸化ゲルマニウムおよび塩化ゲルマニウム等の無機ゲルマニウム化合物、並びにテトラアルコキシゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物が挙げられる。価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウムおよびテ

トラプトキシゲルマニウムなどが好ましく、特に、酸化ゲルマニウムが好ましい。

[0331] これらのエステル化触媒として金属化合物を用いる場合の触媒使用量は、生成するポリエステルポリオールに対する金属量として、下限値が通常 1 p p m 以上であることが好ましく、より好ましくは 3 p p m 以上であり、上限値が通常 3 0 0 0 0 p p m 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 0 p p m 以下、更に好ましくは 2 5 0 p p m 以下、特に好ましくは 1 3 0 p p m 以下である。使用する触媒量を 3 0 0 0 0 p p m 以下とすることにより、経済的に有利であるばかりでなくポリエステルポリオールの熱安定性を向上することができる。また、1 p p m 以上とすることにより、ポリエステルポリオールの重合活性を向上することができる。

[0332] ジカルボン酸成分とジオール成分とのエステル縮合反応および／またはエステル交換反応の反応温度は、下限が通常 1 5 0 °C 以上であることが好ましく、より好ましくは 1 8 0 °C 以上、上限が通常 2 6 0 °C 以下であることが好ましく、より好ましくは 2 5 0 °C 以下である。反応雰囲気は、通常、窒素およびアルゴン等の不活性ガス雰囲気下である。反応圧力は、通常、常圧～1 0 T o r r であることが好ましく、常圧～1 0 0 T o r r がより好ましい。

[0333] 反応時間は、下限が通常 1 0 分以上であることが好ましく、上限が通常 1 0 時間以下であることが好ましく、より好ましくは 5 時間以下である。

[0334] また、エステル化反応は常圧もしくは減圧で実施するが、もっぱら反応速度見合い、および原料ジオールの沸点、共沸溶剤を共存させる場合はその沸点見合いで減圧の時期、減圧度を採用する。好ましい安定した操作を行うためには、エステル化反応開始時には常圧で反応を行い、成り行き of エステル化反応速度が初期速度の 1 / 2 以下になった後、好ましい時期に減圧を開始することが好ましい。減圧開始に際しては触媒添加時期の前後どちらになっても構わない。

[0335] 本発明においてポリエステルを製造する反応装置としては、公知の縦型または横型攪拌槽型反応器を用いることができる。例えば、真空ポンプと反応

器を結ぶ減圧用排気管を具備した攪拌槽型反応器を使用する方法が挙げられる。また、真空ポンプと反応器とを結ぶ減圧用排気管の間には凝縮器を結合し、該凝縮器にて重縮合反応中に生成する揮発成分または未反応原料を回収する方法が好ましい。

[0336] 工業的製法においては、反応をもっぱら留出成分の流出量で判断し、反応の終点を決定するが、適切な流出量は原料ポリオール成分の沸点（流出のしやすさ）に依存する。一般的には、反応中の酸価で反応終点を決定する。また、所望の分子量にポリエステルポリオールを調整する処理（再縮合や原料ジオールを加えての解重合）を場合によっては加える。該酸価に基づき、反応制御を決定する。また一般的には流出量見合いで反応終点を判断するが、反応終了後、かかる生成物の酸価を測定し、酸価が目標規格外であれば、更にエステル化反応を再実行し、所望の酸価に調整する。

[0337] 前記反応の終点とする酸価は1.0以下であることが好ましく、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.2以下をもって終点とすることが好ましい。また、前記反応終了時の好ましい水分量は、好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下であり、終点時の適切な酸価と水分量を調整するため、場合によっては水と共沸し、かつ2相形成し、活性水素をもたない共沸溶剤を添加し、反応を行うこともできる。この共沸溶剤はかかる性能を有していれば特に制限はないが、ベンゼンおよびトルエンなどの安価な芳香族化合物が一般的である。

[0338] また、ポリエステルポリオール製造反応後、そのまま保存またはウレタン化反応に供給することもできるし、添加触媒を失活させる処理を行った後、保存またはウレタン化反応に供給することもできる。添加触媒を失活させる方法に特に制限は無いが、亜リン酸トリエステル等の触媒失活添加剤を用いるのが好ましく、水処理等ポリエステルポリオール構造が壊れる懸念のある方法はどちらかというとな向きである。

[0339] <バイオマス資源由来ポリエステルポリオール>

本発明のバイオマス資源由来ポリエステルポリオールは、脂肪族ジオール

単位、ジカルボン酸単位、 25°C における pK_a 値が3.7以下である有機酸単位を少なくとも構成単位として含むポリエステルポリオールであって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該有機酸単位の含有量が、該ジカルボン酸単位に対し0モル%超0.09モル%以下である。

[0340] 前記有機酸単位の含有量の下限は特に制限されないが、該ジカルボン酸単位に対し、 9×10^{-8} モル%以上であることが好ましく、より好ましくは 9×10^{-7} モル%以上、更に好ましくは 4.5×10^{-6} モル%以上、特に好ましくは 6.3×10^{-6} モル%以上、最も好ましくは 9×10^{-6} モル%以上、上限は 9×10^{-2} モル%以下であることが好ましく、好ましくは 7.2×10^{-2} モル%以下、更に好ましくは 5.4×10^{-2} モル%以下である。

[0341] 前記有機酸単位の含有量が0.09モル%以下であると、ポリウレタン原料としてのポリエステルポリオールの粘度が高くなり、取扱い操作性が悪くなったり、ポリウレタン化反応の際のゲル化等により、分子量が異常に高かったり、分子量分布が異常に大きい、柔軟性や伸度等の機械特性が悪いポリウレタンになる傾向がある。また、前記有機酸単位の含有量が0.09モル%以下であると、の含有量にばらつきが出やすく、得られるポリウレタンの物性が一定しないだけでなく、製造工程においても、安定に操業することが難しくなる傾向がある。

[0342] また、前記有機酸単位の含有量が0モル%超であることにより、ジカルボン酸の精製工程が煩雑となるのを防ぎ、経済的に有利であり、ポリウレタンとしたときの機械強度を向上することができる。

[0343] 本発明のポリエステルポリオールは常温で固体であっても液体（液状）であっても特に制限されないが、取り扱いの上では常温液体であるのが好ましい。

[0344] これらのポリエステルポリオールの分子量は、水酸基価換算で通常500～5000であることが好ましく、より好ましくは700～4000、更に好ましくは800～3000である。分子量を500以上とすることにより

、ポリウレタン樹脂にした時に満足する物性が得られる。また5000以下とすることにより、ポリエステルポリオール粘度が高くなりすぎることなく、取り扱い性が向上する。

[0345] 更にこれらのポリエステルポリオールのGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定による分子量分布は通常1.2～4.0であることが好ましく、より好ましくは1.5～3.5、更に好ましくは1.8～3.0である。分子量分布を1.2以上とすることにより製造の経済性が向上し、また4.0以下とすることによりポリウレタン樹脂の物性を向上することができる。

[0346] 本発明のポリエステルポリオール中に共有結合された官能基以外で含まれる窒素原子含有量は該ポリエステルポリオール質量に対して1000ppm以下であることが好ましい。ポリエステルポリオール中に共有結合された官能基以外で含まれる窒素原子含有量は好ましくは500ppm以下、より好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下であり、その中でも40ppm以下が好ましく、更には30ppm以下が好ましく、20ppm以下が最も好ましい。

[0347] ポリエステルポリオール中に共有結合された官能基以外で含まれる窒素原子含有量は主に原料中の窒素原子に由来するものであるが、ポリエステルポリオール中に共有結合された官能基以外で含まれる窒素原子含有量が20ppm以下であると着色が少なくなる。

[0348] 本発明で製造されるポリエステルポリオールは、通常、着色の少ないポリエステルポリオールであることが好ましい。本発明のポリエステルポリオールのハーゼン色数で表した値（APHA値：JIS-K0101に準拠）は、その上限が、通常、50以下であることが好ましく、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下、特に好ましくは25以下であり、一方、その下限は、特に限定されないが、通常1以上であることが好ましく、より好ましくは2以上、更に好ましくは5以上である。

[0349] APHA値が50以下であるポリエステルポリオールは、例えばポリエス

テルポリオールを原料とするポリウレタンのフィルムおよびシート等の使用用途が制限されないという利点を有する。一方、A P H A 値が 1 以上であるポリエステルポリオールは、ポリエステルポリオールを製造する製造プロセスが煩雑ではなく、極めて高額の設定投資が不要であり経済的に有利である。

[0350] <バイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法>

本発明におけるバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法は、脂肪族ジオールとジカルボン酸を反応させ、ポリエステルポリオールを製造する工程と、該ポリエステルポリオールをポリイソシアネート化合物と反応させる工程とを少なくとも含むポリウレタンの製造方法であって、原料である該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該ジカルボン酸中の 25℃における p K a 値が 3.7 以下の有機酸の含有量が 0 p p m 超 1 0 0 0 p p m であることを特徴とするものであり、少なくとも原料として用いるジカルボン酸が当該範囲になるようにバイオマス資源由来ポリウレタンを製造することができれば特に制限されない。

[0351] 本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法では特定条件の原料を使用することが必要であり、更にポリウレタンを製造するまでの過程で様々な製造条件を組み合わせることによって、初めて脂肪族ジオール単位、ジカルボン酸単位、ポリイソシアネート単位および 25℃における p K a 値が 3.7 以下である有機酸単位を少なくとも構成単位として含むポリウレタンであって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該有機酸単位の含有量が、該ジカルボン酸単位に対し 0 モル % 超 0.09 モル % 以下であることを特徴とするバイオマス資源由来ポリウレタンを製造できるようになったのである。

[0352] 以下に本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法の一例を示す。

[0353] 本発明のポリウレタンはバルクつまり無溶剤で反応させ製造しても、また非プロトン性極性溶媒の様なポリウレタンの溶解性に優れた溶媒中で反応さ

せてもよい。

[0354] 下記に非プロトン性溶媒の共存下における製造方法の一例を示すが、非プロトン性溶媒の共存下であれば特に制限されない。製造方法としては、例えば、一段法および二段法が挙げられる。

[0355] 一段法とは、バイオマス資源由来ポリエステルポリオール、ポリイソシアネート化合物および鎖延長剤と一緒に反応させる方法である。

[0356] また、二段法とは、まずバイオマス資源由来ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させて両末端がイソシアネート基のプレポリマーを調製した後に、プレポリマーと鎖延長剤を反応させる方法（以下、イソシアネート基末端の二段法とも言う）である。また、二段法としては両末端が水酸基のプレポリマーを調製した後に、プレポリマーとポリイソシアネートとを反応させる方法も挙げられる。

[0357] この中でも、イソシアネート基末端の二段法は、ポリエステルポリオールをあらかじめ1当量以上のポリイソシアネートと反応させることにより、ポリウレタンのソフトセグメントに相当する両末端イソシアネートで封止された中間体を調製する工程を経るものである。

[0358] プレポリマーをいったん調製した後に鎖延長剤と反応させることにより、ソフトセグメント部分の分子量を調整しやすく、ソフトセグメントとハードセグメントの相分離がしっかりとなされやすく、エラストマーとしての性能を出しやすい特徴がある。

[0359] 特に鎖延長剤がジアミンの場合には、ポリエステルポリオールの水酸基と比較して、イソシアネート基との反応速度が大きく異なるため、プレポリマー法でポリウレタンウレア化を実施することがより好ましい。

[0360] 〔一段法〕

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

- [0361] ワンショット法は溶媒を用いても用いなくてもよい。溶媒を用いない場合は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分を低圧発泡機や高圧発泡機を使用してもよいし、高速回転混合機を使用して攪拌混合してもよい。
- [0362] 溶媒を用いる場合は、溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサンおよびテトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサンおよびシクロヘキサン等の炭化水素類、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル類、クロルベンゼン、トリクレンおよびパークレン等のハロゲン化炭化水素類、並びに γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN, N-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒およびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。
- [0363] 本発明では、これら有機溶媒の中でも、ポリウレタンを製造する場合は溶解性の観点から、非プロトン性極性溶媒が好ましく、本発明の特徴である。更に、非プロトン性極性溶媒の好ましい具体例を挙げると、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンおよびジメチルスルホキシドがより好ましく、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN, N-ジメチルアセトアミドが特に好ましい。
- [0364] ワンショット法（1段階で反応させる）の場合、NCO/活性水素基（ポリエステルポリオールと鎖延長剤）の反応当量比は下限が通常0.50であることが好ましく、より好ましくは0.8であり、上限が通常1.5であることが好ましく、より好ましくは1.2の範囲である。
- [0365] 前記反応当量比を前記1.5以下とすることにより、過剰のイソシアネート基が副反応を起こしてポリウレタンの物性に好ましくない影響を与えるのを防ぐことができる。また、0.50以上とすることにより、得られるポリウレタンの分子量が十分に上がり、強度または熱安定性に問題を生じるのを防ぐことができる。

[0366] 反応は通常、各成分を好ましくは0～100℃で反応させるが、この温度は溶剤の量、使用原料の反応性、反応設備等により調整することが好ましい。温度が低すぎると反応の進行が遅すぎたり、原料や重合物の溶解性が低いために生産性が悪く、また高すぎると副反応やポリウレタン樹脂の分解が起こるので好ましくない。反応は、減圧下脱泡しながら行ってもよい。

[0367] また、反応は必要に応じて、触媒、安定剤等を添加することもできる。

[0368] 触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸第一錫、酢酸、燐酸、硫酸、塩酸およびスルホン酸等が挙げられる。

[0369] 安定剤としては、例えば、2, 6-ジブチル-4-メチルフェノール、ジステアリルチオジプロピオネート、ジ-β-ナフチルフェニレンジアミンおよびトリ（ジニルフェニル）フォスファイト等が挙げられる。

[0370] 〔二段法〕

二段法は、プレポリマー法ともよばれ、あらかじめポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、通常、反応当量比を好ましくは1.0～10.0で反応させたプレポリマーを製造する。次いで該プレポリマーにポリイソシアネート成分、多価アルコールおよびアミン化合物等の活性水素化合物成分を加える2段階反応させることもできる。特にポリオール成分に対して当量以上のポリイソシアネート化合物を反応させて両末端NCOプレポリマーを作り、続いて鎖延長剤である短鎖ジオールまたはジアミンを作用させてポリウレタンを得る方法が有用である。

[0371] 二段法は溶媒を用いても用いなくてもよい。溶媒を用いる場合、溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサンおよびテトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル類、クロルベンゼン、トリクレンおよびパークレン等のハロゲン化炭化水素類、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロ

リドン、N，N－ジメチルホルムアミドおよびN，N－ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒およびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0372] 本発明では、これら有機溶媒の中でも、ポリウレタンを製造する場合は溶解性の観点から、非プロトン性極性溶媒が好ましく、本発明の特徴である。更に、非プロトン性極性溶媒の好ましい具体例を挙げると、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－2－ピロリドンおよびジメチルスルホキシドがより好ましく、N，N－ジメチルホルムアミドおよびN，N－ジメチルアセトアミドが特に好ましい。

[0373] イソシアネート基末端プレポリマーを合成する場合、(1) まず溶媒を用いないで直接ポリイソシアネート化合物とポリエステルポリオールを反応させてプレポリマーを合成しそのまま使用してもよいし、(2) (1)の方法でプレポリマーを合成しその後に溶媒に溶かして使用してもよいし、(3) はじめから溶媒を用いてポリイソシアネートとポリオールを反応させてもよい。

[0374] (1) の場合には本発明では、鎖延長剤と作用させるにあたり、鎖延長剤を溶媒に溶かしたり、溶媒に同時にプレポリマーおよび鎖延長剤を導入するなどの方法により、ポリウレタンを溶媒と共存する形で得ることが重要である。

[0375] NCO／活性水素基（ポリエステルポリオール）の反応当量比は下限が通常1であることが好ましく、より好ましくは1.1であり、上限が通常10であることが好ましく、より好ましくは5、更に好ましくは3の範囲である。

[0376] 鎖延長剤の使用量については特に限定されないが、プレポリマーに含まれるNCO基の当量に対して、下限が通常0.8であることが好ましく、より好ましくは1であり、上限が通常2であることが好ましく、より好ましくは1.2の範囲である。

[0377] 前記比を2以下とすることにより、過剰のイソシアネート基が副反応を起

こしてポリウレタンの物性に好ましくない影響を与えるのを防ぐことができる。また、前記比を0.8以上とすることにより、得られるポリウレタンの分子量が十分に上がり、強度や熱安定性に問題を生じるのを防ぐことができる。

[0378] また、反応時に一官能性の有機アミンやアルコールを共存させてもよい。

[0379] 反応は通常、各成分を好ましくは0～250℃で反応させるが、この温度は溶剤の量、使用原料の反応性、反応設備等により調整することが好ましい。温度が低すぎると反応の進行が遅すぎたり、原料や重合物の溶解性が低いために生産性が悪く、また高すぎると副反応やポリウレタン樹脂の分解が起こるので好ましくない。反応は、減圧下脱泡しながら行ってもよい。

[0380] また、反応は必要に応じて、触媒および安定剤等を添加することもできる。

[0381] 触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸第一錫、酢酸、燐酸、硫酸、塩酸およびスルホン酸等が挙げられる。しかしながら、鎖延長剤が短鎖脂肪族アミン等の反応性の高いものの場合は、触媒を添加せずに実施することが好ましい。

[0382] 安定剤としては、例えば、2,6-ジブチルー4-メチルフェノール、ジステアリルチオジプロピオネート、ジーβ-ナフチルフェニレンジアミンおよびトリ（ジニルフェニル）フォスファイト等が挙げられる。

[0383] ポリウレタン製造時に、一般的に使用されている石油由来のジカルボン酸を使用すると、ウレタン反応時に反応の制御が難しく、ゲル化等により分子量が異常に高くなったり、分子量分布が異常に大きくなったりするが、含有する前記有機酸の量が特定範囲である前記ジカルボン酸を使用すると驚くべきことにウレタン反応時の反応制御が可能で、上記の問題が発生しない。したがって、線状のバイオマス資源由来ポリウレタンが製造できるので、ポリウレタンの取り扱い性が向上し、またその用途によって処方を調整することによって、幅広い分野で 사용할 ことができる。

[0384] 本発明のポリウレタン製造時に、耐熱性や強度が必要な用途で、架橋剤を添加する場合は、一般的に使用されている石油由来のジカルボン酸を使用する時よりも、添加量を多くするのが好ましい。また、本発明のポリウレタン製造時は得られるポリウレタンの粘度が低いので、ポリウレタンを後処理、加工する際に、石油由来のコハク酸を使用する時よりも、温度を少し下げるのが好ましく、結果として取り扱い性、安全性、経済性にも良い。

[0385] <人工皮革・合成皮革>

本発明の人工皮革または合成皮革について詳細に説明する。人工皮革または合成皮革は、基布と接着剤層と表皮層とを主要構成要素とする。表皮層は本発明で得られたポリウレタン樹脂にその他の樹脂、酸化防止剤および紫外線吸収剤等を混合し、ポリウレタン樹脂溶液を作成し、これに着色剤および有機溶剤等を混合して得られる表皮層配合液からなる。ポリウレタン樹脂溶液には、その他必要に応じて、加水分解防止剤、顔料、染料、難燃剤、充填材および架橋剤などを添加することができる。

[0386] その他の樹脂としては、例えば、本発明以外のポリウレタン樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラール系樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂、並びにポリアミド樹脂等などが挙げられる。

[0387] 架橋剤としては、例えば、有機ポリイソシアネート、クルードMDI、トリメチロールプロパンのTDIアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

[0388] 基布としては、例えば、テトロン／レーヨン、綿起毛布、メリヤスおよびナイロントリコット等が挙げられる。また、接着剤としては、例えば、ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物および触媒とからなる2液型ポリウレタン樹脂が挙げられる。

[0389] また、ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンのTDIアダクト等が挙げられる。触媒としては、例えば、アミン系ま

たは錫系等の触媒が挙げられる。

[0390] 次に本発明の合成皮革の製造方法について説明する。即ち上記で得られたポリウレタン樹脂にその他の樹脂等を混合し、ポリウレタン樹脂溶液を作成し、これに着色剤等を混合して、表皮層配合液を作る。次にこの配合液を離型紙の上に塗布し、乾燥させてから、更に接着剤を塗布して接着剤層を形成させ、その上に起毛布等を張り合わせ乾燥させてから、室温で数日熟成後、離型紙を剥離することにより本発明の合成皮革が得られる。

[0391] 本発明の人工皮革・合成皮革は衣料用、靴用、鞆用などに使用できる。

[0392] 本発明の靴底用ポリウレタンについて詳細に説明する。前記ポリエステルポリオールを用いた靴底用ポリウレタンフォームの製造法には、主として、
(1) ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応、発泡させてポリウレタンフォームを製造する際に、ポリオール成分として、前記ポリエステルポリオールを含有するポリオール成分を用いる方法（以下、製法Aという）、および(2) ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させて得られるイソシアネートプレポリマーと、ポリオール成分とを反応および発泡させることにより、ポリウレタンフォームを製造する際に、イソシアネートプレポリマーの原料として用いられるポリオール成分として、前記ポリエステルポリオールを含有するポリオール成分を用いる方法（以下、製法Bという）がある。

[0393] まず、製法Aについて説明する。製法Aにおいては、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応および発泡させてポリウレタンフォームを製造する際に用いられるポリオール成分として、前記ポリエステルポリオールを含有するポリオール成分が用いられる。

[0394] ポリオール成分には、前記ポリエステルポリオール以外に、他のポリエステルポリオール、ポリプロピレングリコールおよびポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、並びにポリカーボネートポリオール等を含有させることができる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

- [0395] 製法Aに用いられるポリイソシアネート成分の代表例としては、イソシアネートプレポリマー等が挙げられる。イソシアネートプレポリマーは、ポリイソシアネートモノマーとポリオールとをポリイソシアネートモノマーの過剰の存在下で、常法により攪拌、反応させることによって得られる。
- [0396] ポリイソシアネートモノマーの具体例としては、トリレンジイソシアネート、*m*-フェレンジイソシアネート、*p*-フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、ジメチルー4, 4-ビフェレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物、それらの変性体、例えば、カルボジイミド変性体等が挙げられる。
- [0397] これらは、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中では、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネートの単独使用または4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネートとそのカルボジイミド変性体との併用が好ましい。
- [0398] イソシアネートプレポリマーのNCO%は、その粘度が高くなって低圧発泡機での成形が困難とならないようにする観点から、好ましくは15%以上、より好ましくは17%以上であり、粘度が低くなって発泡機の計量精度が低くなることを避ける観点から、好ましくは25%以下、より好ましくは23%以下、更に好ましくは22%以下である。
- [0399] イソシアネートプレポリマーは、15℃以上の温度で液状を呈し、低圧でも吐出可能であるので、例えば、40～50℃の成形温度でもポリウレタンフォームを容易に製造することができる。
- [0400] 製法Aにおいては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させる際には、両者の割合は、イソシアネートインデックスが95～110となるように調整することが好ましい。
- [0401] 製法Aにおいては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを成形機で混合、攪拌し、成形型に注入し、発泡させることにより、ポリウレタンフ

フォームを製造することができる。より具体的には、例えば、タンク等を用いてポリオール成分の温度を通常、40℃程度の温度に調節した後、自動混合注入型発泡機および自動混合射出型発泡機等の発泡機を用いてポリオール成分とポリイソシアネート成分とを混合し、反応させることにより、ポリウレタンフォームを製造することができる。

[0402] また、製法Aによれば、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合した後、通常40～50℃程度に調温された発泡機によってウレタン靴底を成形することができる。

[0403] 次に、製法Bについて説明する。製法Bにおいては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させることによって得られるイソシアネートプレポリマーと、ポリオール成分とを反応および発泡させてポリウレタンフォームを製造する際に、イソシアネートプレポリマーを調製する際に用いられるポリオール成分として、前記ポリエステルポリオールを含有するポリオール成分が用いられる。

[0404] イソシアネートプレポリマーを調製する際に用いられるポリオール成分に含まれるポリエステルポリオールとして、本発明のポリエステルポリオールを使用する。イソシアネートプレポリマーの製造原料であるポリイソシアネート成分としては、例えば、製法Aで用いられるポリイソシアネートモノマー等が挙げられる。

[0405] ポリイソシアネートモノマーとしては、製法Aで用いられるポリイソシアネートモノマーの具体例と同じものが例示される。なお、これらの例示したものの中では、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートの単独使用または4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートとそのカルボジイミド変性体との併用が好ましい。

[0406] 製法Bにおいては、前記ポリエステルポリオールを用いることにより、得られるイソシアネートプレポリマーの粘度を好適に保持することができるので、優れた機械的強度を有するポリウレタンフォームを得ることができる。

[0407] ポリオール成分には、前記ポリエステルポリオール以外に、他のポリエス

テルポリオールを含有させることができる。他のポリエステルポリオール成分としては、例えば、製法Aで用いられるものと同じものが例示される。

[0408] ポリオール成分中における前記ポリエステルポリオールの含有量は、好ましくは10～100重量%、より好ましくは50～100重量%であり、他のポリエステルポリオールの含有量は、好ましくは0～90重量%、より好ましくは0～50重量%である。

[0409] また、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との割合は、NCO基／OH基の当量比が、通常、好ましくは5～30程度となるように調整することが好ましい。

[0410] 次に、ポリイソシアネート成分、ポリオール成分および必要により添加剤を常法により混合し、攪拌および反応させることにより、イソシアネートプレポリマーが得られる。

[0411] この様にして得られるイソシアネートプレポリマーのNCO%は、粘度を低減させ、低圧発泡機での成形を容易にする観点から、好ましくは12%以上、より好ましくは14%以上であり、粘度を適度に付与し、発泡機の計量精度を向上させる観点から、好ましくは25%以下、より好ましくは23%以下、更に好ましくは22%以下である。

[0412] イソシアネートプレポリマーは、15℃以上の温度で液状を呈し、低圧でも吐出させることができるので、例えば、40～50℃の成形温度でもポリウレタンフォームを良好に製造することができる。

[0413] 次に、イソシアネートプレポリマーとポリオール成分とを反応、発泡させることにより、ポリウレタンフォームが得られる

[0414] イソシアネートプレポリマーとの反応に用いられるポリオール成分としては、製法Aにおいて、ポリオール成分に用いられるポリエステルポリオール以外の他のポリオールと同じものが例示される。

[0415] なお、イソシアネートプレポリマーとの反応に用いられるポリオール成分には、必要により、鎖延長剤、発泡剤、ウレタン化触媒、安定剤、顔料等を適宜、適量で添加してもよい。

- [0416] 製法Bにおいては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させる際に、両者の割合は、イソシアネートインデックスが好ましくは95～110となるように調整することが好ましい。
- [0417] また、製法Bにおいては、イソシアネートプレポリマー、ポリオール成分および必要により添加剤を成形機により、混合および攪拌し、成形型に注入し、発泡させることにより、ポリウレタンフォームを製造することができる。より具体的には、例えば、タンク等を用いてポリオール成分を通常、40℃程度の温度に調温した後、自動混合注入型発泡機、自動混合射出型発泡機等の発泡機を用いてイソシアネートプレポリマーと混合し、反応させることにより、ポリウレタンフォームを製造することができる。
- [0418] また、製法Bによれば、イソシアネートプレポリマーおよびポリオール成分を混合した後、通常40～50℃程度に調温された発泡機によってウレタン靴底を成形することができる。製法Bを靴底の製造に用いた場合には、得られるポリウレタンフォームは、単位体積あたりの樹脂量が減るにもかかわらず、引張り強度、引裂強度等の機械的強度を充分に向上させることができる。
- [0419] かくして、製法Aまたは製法Bによって得られるポリウレタンフォームの成形体密度は、十分な機械的強度を有し、低密度化を図る観点から、好ましくは0.15～1.0 g/cm³、より好ましくは0.2～0.4 g/cm³である。
- [0420] <バイオマス資源由来ポリウレタンの物性>
- 本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンは、脂肪族ジオール単位、ジカルボン酸単位、ポリイソシアネート単位および25℃におけるpK_a値が3.7以下である有機酸単位、を少なくとも構成単位として含むポリウレタンであって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該有機酸単位の含有量が、該ジカルボン酸単位に対し0モル%超0.09モル%以下である。
- [0421] 前記有機酸単位の含有量の下限は特に制限されないが、前記ジカルボン酸

単位に対し、好ましくは 9×10^{-8} モル%以上、より好ましくは 9×10^{-7} モル%以上、更に好ましくは 4.5×10^{-6} モル%以上、特に好ましくは 6.3×10^{-6} モル%以上、最も好ましくは 9×10^{-6} モル%以上、上限は 9×10^{-2} モル%以下であることが好ましく、より好ましくは 7.2×10^{-2} モル%以下、更に好ましくは 5.4×10^{-2} モル%以下である。

[0422] 前記有機酸単位の含有量が0.09モル%を超えると、ポリウレタン化反応の際のゲル化等により、分子量が異常に高かったり、分子量分布が異常に大きい、柔軟性や伸度等の機械特性が悪いポリウレタンになる傾向がある。また、前記有機酸単位の含有量が0.09モル%を超えると、その含有量にばらつきが出やすく、得られるポリウレタンの物性が一定しないだけでなく、製造工程においても、安定に操業することが難しくなる傾向がある。一方、0モル%超とすることにより、機械強度が高いポリウレタンになる傾向がある。

[0423] また本発明のバイオマス資源由来ポリウレタンは以下のような物性を示すことが好ましい。

[0424] 本発明のポリウレタンの物性は、ポリブチレンサクシネートまたはポリブチレンサクシネートアジペートのような脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸のポリウレタンを例に説明すると、引張応力5～15Mpa、破断伸度300～1500%、というような非常に幅広い物性特性を保有することが好ましい。

[0425] また、特定の用途を対象とした場合には、前記のような範囲の域を超えた、任意の広範囲の特性を保有するポリウレタンとすることができる。これらの特性は、使用目的に応じて、ポリウレタン原料や添加物の種類、重合条件或いは成形条件等を変えることにより任意に調整することができる。

[0426] 以下に詳細に本発明のポリウレタンが有する代表的な物性値の範囲を開示する。

[0427] ポリウレタン共重合体の組成比は、ジオール単位とジカルボン酸単位のモル比が、実質的に等しいことが好ましい。

- [0428] 本発明のポリウレタン中の硫黄原子含有量は、該ポリウレタン質量に対して原子換算として、上限が、50 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは5 ppm以下、更に好ましくは3 ppm以下、最も好ましくは0.3 ppm以下である。一方、下限は、特に限定されないが、0.0001 ppm以上であることが好ましく、より好ましくは0.001 ppm以上、更に好ましくは0.01 ppm以上であり、特に好ましくは0.05 ppm以上であり、最も好ましくは0.1 ppm以上である。
- [0429] 前記硫黄含有量を50 ppm以下とすることにより、ポリウレタンの熱安定性または耐加水分解性を向上することができる。また、0.001 ppm以上とすることにより、精製コストが著しく高くなるのを防ぎ、ポリウレタンの製造においては経済的に有利である。
- [0430] 本発明のポリマーにおいては、特にバイオマス資源から誘導される原料を用いたポリウレタンの場合、例えば、テトヒドロフランおよびアセトアルデヒド等の揮発性有機成分がポリウレタン中に含有されやすい傾向がある。該揮発性有機成分の含有量の上限は、通常、ポリウレタン中、10000 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは3000 ppm以下、更に好ましくは1000 ppm以下、最も好ましくは500 ppm以下である。一方、下限は特に制限されないが、通常、1 ppb以上であることが好ましく、より好ましくは10 ppb以上、更に好ましくは100 ppb以上である。
- [0431] 前記揮発性分量を10000 ppm以下とすることにより、臭気の原因となるのを防ぎ、熔融成形時の発泡または保存安定性の悪化を防ぐことができる。一方、1 ppb以上とすることにより、ポリマーを製造するための極めて高額な設備投資が不要である他、多大な製造時間を要することなく経済的に有利である。
- [0432] 本発明で製造されるポリウレタンは、通常、着色の少ないポリウレタンであることが好ましい。本発明のポリウレタンのYI値（JIS-K7105に準拠）は、その上限が、通常、20以下であることが好ましく、より好ま

しくは10以下、更に好ましくは5以下、特に好ましくは3以下であり、一方、その下限は、特に限定されないが、通常-20以上であることが好ましく、より好ましくは-5以上、更に好ましくは-1以上である。

[0433] YI値が20以下であるポリウレタンは、フィルムおよびシート等の使用用途が制限されないという利点を有する。一方、YI値が-20以上であるポリウレタンは、ポリマーを製造するための製造プロセスが煩雑となることなく、極めて高額な設備投資が不要であり、経済的に有利である。

[0434] ポリウレタンのGPC測定による重量平均分子量は、用途により異なるが、ポリウレタン重合溶液として、通常1万~100万であることが好ましく、より好ましくは5万~50万、更に好ましくは10万~40万、特に好ましくは10万~30万である。分子量分布としては $M_w/M_n = 1.5 \sim 3.5$ であることが好ましく、より好ましくは1.8から2.5、更に好ましくは1.9から2.3である。

[0435] 前記分子量を100万以下とすることにより、溶液粘度が高くなり過ぎるのを防ぎ、取り扱い性が向上する。また、1万以上とすることにより、得られるポリウレタンの物性が低下し過ぎるのを防ぐことができる。分子量分布を1.5以上とすることにより、ポリウレタン製造の経済性が悪化し過ぎるのを防ぎ、得られるポリウレタンの弾性率が向上する。また、3.5以下とすることにより溶液粘度が高くなり過ぎるのを防ぎ、取り扱い性が向上し、また、得られるポリウレタンの弾性率が高くなり過ぎるのを防ぎ、弾性回復性が向上する。

[0436] ポリウレタン成型体、例えば合成皮革・人工皮革、靴底用ポリウレタン、フィルム、シート、チューブ、透湿性樹脂等としては、ポリウレタンの重量平均分子量は、通常1万~100万であることが好ましく、より好ましくは5万~50万、更に好ましくは10万~40万、特に好ましくは15万~35万である。分子量分布としては M_w/M_n が1.5~3.5であることが好ましく、より好ましくは1.8から2.5、さらに好ましくは1.9から2.3である。

[0437] 前記分子量を100万以下とすることにより、熔融粘度が高くなり過ぎるのを防ぎ、取り扱い性が良好となる。また、5万以上とすることにより、得られるポリウレタンの物性が低下し過ぎるのを防ぐことができる。分子量分布を1.5以上とすることにより、ポリウレタン製造の経済性が良好となり、得られるポリウレタンの弾性率を向上することができる。また、3.5以下とすることにより、熔融粘度が高くなり過ぎるのを防ぎ、取り扱い性が良好となり、また、得られるポリウレタンの弾性率が高くなり過ぎるのを防ぎ、弾性回復性を向上することができる。

[0438] 本発明で製造されるポリウレタンを含有する溶液（以下、ポリウレタン溶液ともいう。）は、ゲル化が進行しにくく、粘度の経時変化が小さいなど保存安定性が良く、また、チクソトロピー性も小さいため、フィルムおよび糸等に加工作するためにも都合がよい。

[0439] ポリウレタンの含有量は、非プロトン性溶媒にポリウレタンを溶解させたポリウレタン溶液の全重量に対して、通常1～99重量%であることが好ましく、より好ましくは5～90重量%、更に好ましくは10～70重量%、特に好ましくは15～50重量%である。ポリウレタンの量を1重量%以上とすることにより、大量の溶媒を除去することが必要になることがなく、生産性を向上することができる。また、99重量%以下とすることにより、溶液の粘度を抑え、操作性または加工性を向上することができる。

[0440] ポリウレタン溶液は、特に指定はされないが、長期にわたり保存する場合は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で保存することが好ましい。

[0441] <ポリウレタン成形体・用途>

本発明で製造されるポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、多様な特性を発現させることができ、フォーム、エラストマー、塗料、繊維、接着剤、床材、シーラント、医用材料、人工皮革等に広く用いることができる。

[0442] 本発明で製造されるポリウレタン、ポリウレタンウレアおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、注型ポリウレタンエラストマーにも使用できる。例

例えば、圧延ロール、製紙ロール、事務機器およびプレテンロールなどのロール類、フォークリフト、自動車車両ニュートラム、台車および運搬車などのソリッドタイヤ、キャスター、並びにコンベアベルトアイドラー、ガイドロール、プーリー、鋼管ライニング、鉱石用ラバースクリーン、ギア類、コネクションリング、ライナー、ポンプのインペラー、サイクロンコーンおよびサイクロンライナーなどの工業製品に用いられる。また、OA機器のベルト、紙送りロール、スクシジー、複写用クリーニングブレード、スノープラウ、歯付ベルト、サーフローラーなどに用いられる。

[0443] 本発明で製造されるポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、熱可塑性エラストマーとしての用途にも適用される。例えば、食品、医療分野で用いる空圧機器、塗装装置、分析機器、理化学機器、定量ポンプ、水処理機器および産業用ロボットなどにおけるチューブまたはホース類、スパイラルチューブ並びに消防ホースなどとして使用できる。また、丸ベルト、Vバルトおよび平ベルトなどのベルトとして、各種伝動機構、紡績機械、荷造り機器および印刷機械などに用いられる。

[0444] また、例えば、履物のヒールトップや靴底、カップリング、パッキング、ポールジョイント、ブッシュ、歯車、ロールなどの機器部品、スポーツ用品、レジャー用品、時計のベルトなどに用いられる。

[0445] 更に自動車部品としては、オイルストッパー、ギアボックス、スペーサー、シャーシー部品、内装品およびタイヤチェーン代替品などが挙げられる。また、キーボードフィルムおよび自動車用フィルムなどのフィルム、カールコード、ケーブルシース、ベロー、搬送ベルト、フレキシブルコンテナ、バインダー、合成皮革、ディピンング製品並びに接着剤などが例示できる。

[0446] 本発明で製造されるポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、溶剤系二液型塗料としての用途にも適用可能であり、楽器、仏壇、家具、化粧合板およびスポーツ用品などの木材製品に適用できる。またタールエポキシウレタンとして自動車補修用にも使用できる。

- [0447] 本発明で製造されるポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、湿気硬化型の一液型塗料、ブロックイソシアネート系溶媒塗料、アルキド樹脂塗料、ウレタン変性合成樹脂塗料、紫外線硬化方塗料などの成分として使用可能である。
- [0448] 例えば、プラスチックバンパー用塗料、ストリップابلペイント、磁気テープ用コーティング剤、床タイル、床材、紙、木目印刷フィルムなどのオーバープリントワニス、木材用ワニス、高加工用コイルコート、光ファイバー保護コーティング、ソルダーレジスト、金属印刷用トップコート、蒸着用ベースコート、食品缶用ホワイトコートなどとして適用できる。
- [0449] 本発明で製造されるポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、接着剤として、靴、履物、磁気テープバインダー、化粧紙、木材および構造部材などに適用され、また低温用接着剤、ホットメルトの成分としても用いることができる。
- [0450] 本発明で製造されるポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、バインダーとして、磁気記録媒体、インキ、鋳物、焼成煉瓦、グラフト材、マイクロカプセル、粒状肥料、粒状農薬、ポリマーセメントモルタル、レジンモルタル、ゴムチップバインダー、再生フォームおよびガラス繊維サイジングなどに使用可能である。
- [0451] 本発明で製造されるポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、繊維加工剤の成分として、防縮加工、防皺加工、撥水加工などに使用できる。
- [0452] 本発明で製造されるポリウレタン、ポリウレタンウレアおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、シーラント・コーキングとして、コンクリート打ち壁、誘発目地、サッシ周り、壁式P C目地、A L C目地、ボード類目地、複合ガラス用シーラント、断熱サッシシーラントおよび自動車用シーラントなどに使用できる。
- [0453] 本発明で製造されるポリウレタンは、靴底用ポリウレタン、合成皮革、人工皮革用途に好適である。また、本発明で製造されるポリウレタンを使用す

る際には、ポリエステルポリオール成分中にアジピン酸、セバシン酸などの骨格を有してもよい。更に、これらの本発明のポリウレタンは植物由来であると共に、生分解性も有することから、靴用樹脂の様に非耐久消費材に、更に好適である。

実施例

[0454] 以下、本発明の実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。次に本発明を実施例によって更に詳しく説明する。

[0455] (ポリエステルポリオールの分子量測定方法)

ポリエステルポリオールの数平均分子量は水酸基価 (OH価 mg KOH/g) より求めた。

[0456] (ポリウレタンの分子量測定方法)

得られたポリウレタン溶液の分子量測定は、(株)島津製作所製GPC装置 (カラムTSK gel Super HZM-N, 溶媒は臭化リチウム添加N, N-ジメチルアセトアミド) を使用し、標準ポリスチレン換算重量平均分子量を分子量とした。

[0457] (フィルム物性の測定方法)

ポリウレタン樹脂試験片は幅10mm、長さ100mm、厚み50~100μmの短冊状とし、引張試験機 [(株)オリエンテック製テンシロンRTC-1210A] を用いて測定した。チャック間距離20mm、引張速度200mm/分にて、温度23℃ (相対湿度55%) の条件下で実施した。1サンプルにつき10点測定し、破断応力、破断伸度はその平均値を採用した。

[0458] (APHA値)

JIS-K0101に準拠の方法で測定した。

[0459] (窒素原子含有量)

試料数10mgを石英ボートへ採取して、全窒素分析計 (三菱化学社製TN-10型) を用いて試料を燃焼し、化学発光法により決定した。

[0460] (硫黄原子含有量)

試料約0.1gを白金製ボートに採取して石英管管状炉（三菱化学社製AQF-100（濃縮システム））で燃焼し、燃焼ガス中の硫黄分を0.1%一過酸化水素水で吸収させた。その後、吸収液中の硫酸イオンをイオンクロマトグラフ（Dionex社製ICS-1000型）を用いて測定した。

[0461] 末端カルボキシル基量：得られたポリエステルをベンジルアルコールに溶解し0.1NNaOHにて滴定した値であり、 1×10^6 g当たりのカルボキシル基当量である。

[0462] (YI値)

JIS-K7105の方法に基づいて測定した。

[0463] (250~300nmの平均吸光度)

日立分光光度計UV-3500を用いて測定し、本明細書の「発明を実施するための形態」に定義した方法で求めた。

[0464] (有機酸類、糖類の分析：高速液体クロマトグラフィ)

カラム：信和化工（株）製 ULTRON PS-80H 8.0mm ID × 30cm

温度：60℃

溶離液：0.1%一過塩素酸水溶液 1.0mL/min

注入：10μl

検出：RI検出器 または UV検出器

リンゴ酸検出限界は100ppmであった。

[0465] [微量（100ppm未満の場合）リンゴ酸の分析：LC-MS]

カラム：三菱化学製 MCI GEL CK08EH（8.0mm×300mmL.）

温度：60℃

溶離液：0.02%蟻酸水溶液 1.0mL/min

注入：3μl

検出：ESI-SIM（negative）m/z 133.2（リンゴ

酸擬分子イオンシグナル)

リンゴ酸検出限界は $S/N=3$ としたとき 0.05 ppm であった。

[0466] (アミノ酸の分析)

装置：日立アミノ酸分析計 L-8900

分析条件：生体アミノ酸分離条件—ニンヒドリン発色法 (570 nm , 440 nm)

標準品：PF (和光アミノ酸混合液ANI I型 0.8 ml +B型 0.8 ml → 1.0 ml)

注入量： $10\text{ }\mu\text{ l}$

[0467] (タンパク質定量のための加水分解処理および分析)

試料 10 mg 或いは 100 mg を精秤し、純水で 1 ml 定容としたものを、 $200\text{ }\mu\text{ l}$ 分注、乾固し、塩酸雰囲気下 150°C 、1時間加熱し、タンパク質を加水分解処理した。これを乾固させた後純水 $200\text{ }\mu\text{ l}$ を加えて再溶解させ、 $0.45\text{ }\mu\text{ m}$ フィルターでろ過後、ろ液をアミノ酸の分析に供した。加水分解前後の総アミノ酸量の増分をタンパク質量と見なした。

[0468] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

[0469] 参考例 1

＜コハク酸発酵菌株の作製＞

(A) ブレビバクテリウム・フラバムMJ233株ゲノムDNAの抽出

ブレビバクテリウム・フラバムMJ233は、1975年4月28日に通商産業省工業技術院微生物工業技術研究所（現独立行政法人 産業技術総合研究所 特許生物寄託センター）（〒305-8566 日本国茨城県つくば市東1丁目1番地1 中央第6）に受託番号FERM P-3068として寄託され、1981年5月1日にブダペスト条約に基づく国際寄託に移管され、FERM BP-1497の受託番号で寄託されている。

[0470] A培地 [尿素 2 g 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 7 g 、 KH_2PO_4 0.5 g 、 K_2HPO_4 0.5 g 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

6 mg、 $MnSO_4 \cdot 4-5H_2O$ 6 mg、ビオチン 200 μg 、チアミン 200 μg 、イーストエキストラクト 1 g、カザミノ酸 1 g、グルコース 20 g、蒸留水 1 L に溶解] 10 ml に、ブレビバクテリウム・フラバム MJ-233 株を対数増殖期後期まで培養し、遠心分離 (10000 G、5 分) により菌体を集めた。

[0471] 得られた菌体を 10 mg/ml の濃度にリゾチームを含む 10 mM NaCl / 20 mM トリス緩衝液 (pH 8.0) / 1 mM EDTA · 2 Na 溶液 0.15 ml に懸濁した。次に、上記懸濁液にプロテナーゼ K を、最終濃度が 100 $\mu g/ml$ になるように添加し、37°C で 1 時間保温した。更にドデシル硫酸ナトリウムを最終濃度が 0.5% になるように添加し、50°C で 6 時間保温して溶菌した。

[0472] この溶菌液に、等量のフェノール/クロロフォルム溶液を添加し、室温で 10 分間ゆるやかに振盪した後、全量を遠心分離 (5000 G、20 分、10~12°C) し、上清画分を分取し、酢酸ナトリウムを 0.3 M となるように添加した後、2 倍量のエタノールを加え混合した。遠心分離 (15000 G、2 分) により回収した沈殿物を 70% エタノールで洗浄した後、風乾した。得られた DNA に 10 mM トリス緩衝液 (pH 7.5) / 1 mM EDTA · 2 Na 溶液 5 ml を加え、4°C で一晩静置し、以後の PCR の鋳型 DNA に使用した。

[0473] (B) PC プロモーター置換用プラスミドの構築

ブレビバクテリウム・フラバム MJ 233 株由来ピルベートカルボキシラーゼ遺伝子の N 末端領域の DNA 断片の取得は、上記 (A) で調製した DNA を鋳型とし、全ゲノム配列が報告されているコリネバクテリウム・グルタミカム ATCC 13032 株の該遺伝子の配列 (GenBank Database Accession No. BA000036 の Cg10689) を基に設計した合成 DNA (配列番号 1 および配列番号 2) を用いた PCR によって行った。尚、配列番号 1 の DNA は 5' 末端がリン酸化されたものを用いた。

- [0474] 反応液組成：鋳型DNA 1 μ L、Pfx DNAポリメラーゼ（インビトロジェン社製） 0.2 μ L、1倍濃度添付バッファー、0.3 μ M各々プライマー、1mM MgSO₄、0.25 μ M dNTPsを混合し、全量を20 μ Lとした。
- [0475] 反応温度条件：DNAサーマルサイクラー PTC-200（MJ Research社製）を用い、94℃で20秒、60℃で20秒、72℃で1分からなるサイクルを35回繰り返した。但し、1サイクル目の94℃での保温は1分20秒、最終サイクルの72℃での保温は4分とした。
- [0476] 増幅産物の確認は、0.75%アガロース（SeaKem GTG agarose：FMC BioProducts製）ゲル電気泳動により分離後、臭化エチジウム染色により可視化することにより行い、約0.9 kbの断片を検出した。ゲルからの目的DNA断片の回収は、QIAquick Gel Extraction Kit（QIAGEN製）を用いて行い、これをPC遺伝子N末端断片とした。
- [0477] 一方、ブレビバクテリウム・フラバムMJ233株由来で構成的に高発現するTZ4プロモーター断片はプラスミドpMJPC1（特開2005-95169）を鋳型とし、配列番号3および配列番号4に記載の合成DNAを用いたPCRにより調製した。尚、配列番号4のDNAは5'末端がリン酸化されたものを用いた。
- [0478] 反応液組成：鋳型DNA 1 μ L、Pfx DNAポリメラーゼ（インビトロジェン社製） 0.2 μ L、1倍濃度添付バッファー、0.3 μ M各々プライマー、1mM MgSO₄、0.25 μ M dNTPsを混合し、全量を20 μ Lとした。
- [0479] 反応温度条件：DNAサーマルサイクラー PTC-200（MJ Research社製）を用い、94℃で20秒、60℃で20秒、72℃で30秒分からなるサイクルを25回繰り返した。但し、1サイクル目の94℃での保温は1分20秒、最終サイクルの72℃での保温は3分とした。
- [0480] 増幅産物の確認は、1.0%アガロース（SeaKem GTG aga

rose : FMCBioProducts 製) ゲル電気泳動により分離後、臭化エチジウム染色により可視化することにより行い、約 0.5 kb の断片を検出した。ゲルからの目的 DNA 断片の回収は、QIAQuick Gel Extraction Kit (QIAGEN 製) を用いて行い、これを TZ4 プロモーター断片とした。

[0481] 上記にて調製した PC 遺伝子 N 末端断片と TZ4 プロモーター断片を混合し、ライゲーションキット ver. 2 (宝酒造製) を用いて連結後、制限酵素 Pst I で切断し、1.0% アガロース (SeaKem GTG agarose : FMCBioProducts 製) ゲル電気泳動により分離し、約 1.0 kb の DNA 断片を QIAQuick Gel Extraction Kit (QIAGEN 製) を用いて回収し、これを TZ4 プロモーター : PC 遺伝子 N 末端断片とした。

[0482] 更にこの DNA 断片と大腸菌プラスミド pHSG299 (宝酒造製) を Pst I で切断して調製した DNA と混合し、ライゲーションキット ver. 2 (宝酒造製) を用いて連結した。得られたプラスミド DNA で大腸菌 (DH5 α 株) を形質転換した。この様にして得られた組換え大腸菌を 50 μ g / ml カナマシンおよび 50 μ g / ml X-Gal を含む LB 寒天培地に塗抹した。この培地上で白色のコロニーを形成したクローンを、常法により液体培養した後、プラスミド DNA を精製した。得られたプラスミド DNA を制限酵素 Pst I で切断することにより、約 1.0 kb の挿入断片が認められ、これを pMJPC17.1 と命名した。

[0483] ブレヴィバクテリウム・フラバム MJ233 株由来ピルベートカルボキシラーゼ遺伝子の 5' 上流領域の DNA 断片の取得は、上記 (A) で調製した DNA を鋳型とし、全ゲノム配列が報告されているコリネバクテリウム・グルタミカム ATCC13032 株の該遺伝子の配列 (GenBank Database Accession No. BA000036) を基に設計した合成 DNA (配列番号 5 および配列番号 6) を用いた PCR によって行った。

- [0484] 反応液組成：鋳型DNA 1 μ L、Pfx DNAポリメラーゼ（インビトロジェン社製） 0.2 μ L、1倍濃度添付バッファー、0.3 μ M各々プライマー、1mM MgSO₄、0.25 μ M dNTPsを混合し、全量を20 μ Lとした。
- [0485] 反応温度条件：DNAサーマルサイクラー PTC-200（MJ Research社製）を用い、94℃で20秒、60℃で20秒、72℃で30秒からなるサイクルを35回繰り返した。但し、1サイクル目の94℃での保温は1分20秒、最終サイクルの72℃での保温は5分とした。
- [0486] 増幅産物の確認は、1.0%アガロース（SeaKem GTG agarose：FMC BioProducts製）ゲル電気泳動により分離後、臭化エチジウム染色により可視化することにより行い、約0.7 kbの断片を検出した。ゲルからの目的DNA断片の回収は、QIAquick Gel Extraction Kit（QIAGEN製）を用いて行った。
- [0487] 回収したDNA断片は、T4 ポリヌクレオチドキナーゼ（T4 Polynucleotide Kinase：宝酒造製）により5'末端をリン酸化した後、ライゲーションキットver. 2（宝酒造製）を用いて大腸菌ベクターpUC119（宝酒造製）のSma I部位に結合し、得られたプラスミドDNAで大腸菌（DH5 α 株）を形質転換した。この様にして得られた組換え大腸菌を50 μ g/ml アンピシリンおよび50 μ g/ml X-Galを含むLB寒天培地に塗抹した。この培地上で白色のコロニーを形成したクローンを、常法により液体培養した後、プラスミドDNAを精製した。得られたプラスミドDNAを、配列番号7および配列番号6で示した合成DNAをプライマーとしたPCR反応に供した。
- [0488] 反応液組成：上記プラスミド1 ng、Ex-Taq DNAポリメラーゼ（宝酒造社製） 0.2 μ L、1倍濃度添付バッファー、0.2 μ M各々プライマー、0.25 μ M dNTPsを混合し、全量を20 μ Lとした。
- [0489] 反応温度条件：DNAサーマルサイクラー PTC-200（MJ Research社製）を用い、94℃で20秒、60℃で20秒、72℃で50

秒からなるサイクルを20回繰り返した。但し、1サイクル目の94℃での保温は1分20秒、最終サイクルの72℃での保温は5分とした。

[0490] このようにして挿入DNA断片の有無を確認した結果、約0.7 kbの増幅産物を認めるプラスミドを選抜し、これをpMJPC5.1と命名した。

[0491] 次に、上記pMJPC17.1およびpMJPC5.1をそれぞれ制限酵素XbaIで切断後混合し、ライゲーションキットver.2（宝酒造製）を用いて連結した。これを制限酵素SacIおよび制限酵素SphIで切断したDNA断片を0.75%アガロース（SeaKem GTG agarose: FMCBIOPRODUCTS製）ゲル電気泳動により分離し、約1.75 kbのDNA断片をQIAQuick Gel Extraction Kit（QIAGEN製）を用いて回収した。

[0492] このPC遺伝子の5'上流領域とN末端領域の間にTZ4プロモーターが挿入されたDNA断片を、sacB遺伝子を含むプラスミドpKMB1（特開2005-95169号公報）をSacIおよびSphIで切断して調製したDNAと混合し、ライゲーションキットver.2（宝酒造製）を用いて連結した。得られたプラスミドDNAで大腸菌（DH5α株）を形質転換した。この様にして得られた組換え大腸菌を50 μg/mlカナマシンの含有LB寒天培地に塗抹した。この培地上で白色のコロニーを形成したクローンを、常法により液体培養した後、プラスミドDNAを精製した。得られたプラスミドDNAを制限酵素SacIおよびSphIで切断することにより、約1.75 kbの挿入断片が認められ、これをpMJPC17.2と命名した。

[0493] (C) PC増強株の作製

ブレヴィバクテリウム・フラバムMJ233/ΔLDH（LDH活性が低下した株：特開2005-95169）の形質転換に用いるプラスミドDNAは、pMJPC17.2のプラスミドDNA用いて塩化カルシウム法（Journal of Molecular Biology, 53, 159, 1970）により形質転換した大腸菌JM110株から再調製した。ブレビ

バクテリウム・フラバムMJ233/ Δ LDH株の形質転換は電気パルス法 (Res. Microbiol., Vol. 144, p. 181~185, 1993) によって行い、得られた形質転換体をカナマイシン $25 \mu\text{g}/\text{ml}$ を含むLBG寒天培地 [トリプトン10g、イーストエキストラクト5g、NaCl 5g、グルコース 20g、および寒天15gを蒸留水1Lに溶解] に塗抹した。

[0494] この培地上に生育した株は、pMJPC17.2がブレビバクテリウム・フラバムMJ233株菌体内で複製不可能なプラスミドであるため、該プラスミドのPC遺伝子とブレビバクテリウム・フラバムMJ233株ゲノム上の同遺伝子との間で相同組み換えを起こした結果、ゲノム上に該プラスミドに由来するカナマイシン耐性遺伝子およびsacB遺伝子が挿入されているはずである。

[0495] 次に、上記相同組み換え株をカナマイシン $25 \mu\text{g}/\text{ml}$ を含むLBG培地にて液体培養した。この培養液の菌体数約100万相当分を10%ショ糖含有LBG培地に塗抹にした。結果、2回目の相同組み換えによりsacB遺伝子が脱落しショ糖非感受性となったと考えられる株を数十個得た。この様にして得られた株の中には、そのPC遺伝子の上流にpMJPC17.2に由来するTZ4プロモーターが挿入されたものと野生型に戻ったものが含まれる。

[0496] PC遺伝子がプロモーター置換型であるか野生型であるかの確認は、LBG培地にて液体培養して得られた菌体を直接PCR反応に供し、PC遺伝子の検出を行うことによって容易に確認できる。TZ4プロモーターおよびPC遺伝子をPCR増幅するためのプライマー (配列番号8および配列番号9) を用いて分析すると、プロモーター置換型では678bpのDNA断片を認めるはずである。上記方法にてショ糖非感受性となった菌株を分析した結果、TZ4プロモーターが挿入された株を選抜し、該株をブレビバクテリウム・フラバムMJ233/PC-5/ Δ LDHと命名した。

[0497] <ジャーファーマンターによるコハク酸発酵液の調製>

(A) 種培養

尿素：4 g、硫酸アンモニウム：14 g、リン酸1カリウム：0.5 g、リン酸2カリウム0.5 g、硫酸マグネシウム・7水和物：0.5 g、硫酸第一鉄・7水和物：20 mg、硫酸マンガン・水和物：20 mg、D-ビオチン：200 μ g、塩酸チアミン：200 μ g、酵母エキス：1 g、カザミノ酸：1 gを蒸留水に溶解、1000 mlに調整した培地100 mlを500 mlの三角フラスコにいれ、121°C、20分加熱滅菌した。これを室温まで冷やし、あらかじめ滅菌した50%グルコース水溶液を4 ml添加し、上記で構築したブレヴィバクテリウム・フラバムMJ233/PC-5/ Δ LDH株を接種して16時間30°Cにて振とう（160 rpm）培養した。

[0498] (B) 本培養

硫酸アンモニウム：3.0 g、85%リン酸：6.7 g、塩化カリウム：4.9 g、硫酸マグネシウム・7水和物：1.5 g、硫酸第一鉄・7水和物：120 mg、硫酸マンガン・水和物：120 mg、コーンステーパーリカー（王子コーンスターチ社製）30.0 g、10N水酸化カリウム水溶液：11.0 g、消泡剤（CE457：日本油脂製）：2.5 gを蒸留水に溶解して調整した培地2.0 Lを5 Lの発酵槽に入れ、121°C、20分加熱滅菌した。

[0499] これを室温まで冷やしてから28%アンモニア水を加えてpHを7.0に調整した後、予めフィルター滅菌したD-ビオチン、塩酸チアミン各0.2 g/L水溶液：15 ml、およびあらかじめ滅菌した720 g/Lショ糖水溶液：110 mlを添加し、これに前述の種培養液を100 ml加えて、30°Cに保温した。pHは28%アンモニア水を用いて7.2以下にならないように保ち、通気は毎分3.0 L、背圧は0.05 MPa、攪拌は毎分750回転で本培養を開始した。

[0500] 溶存酸素濃度がほぼ0まで低下した後、再び上昇を開始して1 ppmに達したところであらかじめ滅菌した72%ショ糖水溶液を約5.3 g添加したところ、再び0まで低下した。溶存酸素濃度が再び上昇するごとに上記の方

法にてショ糖水溶液添加を繰り返して、培養開始後 19 時間まで継続した。

[0501] (C) コハク酸生成反応

85%リン酸：1.6 g、硫酸マグネシウム・7水和物：1.1 g、硫酸第一鉄・7水和物：43 mg、硫酸マンガン・水和物：43 mg、10 N 水酸化カリウム水溶液：2.86 g を蒸留水に溶解、42 ml に調整後、121°C、20 分加熱滅菌処理し、反応濃縮培地を作製した。

[0502] 室温まで冷やした上記反応濃縮培地：42 ml、および予め滅菌した 720 g/L ショ糖水溶液：530 ml、滅菌水：1.2 L、予めフィルター滅菌した D-ビオチン、塩酸チアミン各 0.2 g/L 水溶液：20 ml、上記本培養により得られた培養液 675 ml を 5 L のジャーファーマンターに加え反応を開始した。反応温度は 40°C、攪拌回転数は毎分 150、pH は中和剤（炭酸水素アンモニウム：171 g、28% アンモニア水：354 g、蒸留水：529 g）の逐次添加によって 7.35 に調整しながら反応を継続し、反応液中の残存ショ糖が 0.1 g/L 以下になったところで終了した。

[0503] このようにして調製した反応液を遠心分離（15000 G、5 分）処理して、上澄み液を得た（以下、コハク酸発酵液と記載することがある）。下記表 2 にこの上澄み液の組成分析結果を示す。

[0504]

[表2]

表2 コハク酸発酵液組成

生成物	蓄積濃度 (g/L)	蓄積濃度 (重量%)
コハク酸	91.3	8.65
リンゴ酸	9.8	0.93
ピルビン酸	0.5	0.05
酢酸	13.2	1.25
フマル酸	2.7	0.26
α -ケトグルタル酸	1.1	0.10
α -ケトバリン	1.1	0.10
アラニン	2.5	0.24
バリン	0.8	0.08
グルタミン酸	0.1	0.01
トレハロース	1.2	0.11
タンパク質	1.2	0.11

(密度: 1.056 g/ml)

[0505] 有機酸および糖類の分析は、以下と同等条件の高速液体クロマトグラフィで実施した。

カラム: 信和化工(株)製 ULTRON PS-80H 8.0mm I.D. $\times$ 30cm

温度: 60°C

溶離液: 0.1%一過塩素酸水溶液

1.0mL/min

注入: 3 μ l

検出: RI検出器またはUV検出器

リンゴ酸検出限界: 100ppm

[0506] 参考例2

上記のようにして得られた、バイオマス資源由来原料から得られた脂肪族ジカルボン酸を含む水溶液であるコハク酸発酵液から、コハク酸を製造した。

[0507] <プロトン化工程>

上述のコハク酸発酵液1500gに、98%硫酸を加えpHを2.5に調整した。ここで98%硫酸添加量は150gであった。

[0508] <抽出工程>

硫酸添加後のコハク酸水溶液は、ジャケット付スタティックミキサー（ノリタケ1/4（1）-N40-174-0（内径Φ5mm、エレメント数24））および各槽が600ml、400ml、300mlのジャケット付3槽式のセトラーを用い、メチルエチルケトン（以下、MEKと略記することがある）溶液と混合、液々分離することでコハク酸を連続抽出した。

[0509] すなわちコハク酸水溶液1650gおよび予め水を添加した10%含水MEK溶液825g（MEK溶液（重量）/コハク酸水溶液（重量）=0.5（重量/重量））をそれぞれ20g/分、10g/分の速度でジャケットに30℃の温水を流すことで温度制御されたスタティックミキサーへ供給し、抜き出した懸濁液はジャケットに30℃の温水を流すことで温度制御された3槽式のセトラーの第1槽へ供給し、液々分離され第1槽のボトムから抽残相を連続的に抜き出した。

[0510] 抽出相は第1槽と第2槽間の堰をオーバーフローし、第2槽へ供給された。第2槽では第1槽で分離できなかった不溶成分をボトムに沈降させ、清澄な抽出相のみを第2槽と第3槽間の堰をオーバーフローさせ第3槽へ供給させた。更に第3槽では液界面近傍から清澄な抽出相をオーバーフローさせて抽出相を回収し、最終的に抽出相688g、抽残相1613g、中間相173gを回収した。中間相は目開き0.5μmのPTFE製メンブランフィルターで加圧ろ過することで、清澄液172gを回収した。

[0511] <連続抽出>

回収した抽残相1613gは、内径Φ20mm、高さ2mのジャケット付攪拌型連続抽出塔（理論段10段）を用い、10%含水MEK1613g（MEK溶液（重量）/コハク酸水溶液（重量）=1.0（重量/重量））で連続抽出した。

[0512] ここで抽残相は200g/時間の速度で塔頂部から供給し、塔底から予め含水量10重量%に調整したMEK溶液を200g/時間の速度で流した。連続相は抽残相、分散相はMEK相とした（軽液分散）。また抽出塔の温度

はジャケットに温水を通液することで 30℃に制御した。最終的に抽出相は 1777 g 回収された。

[0513] 回収した抽出相はミキサーセトラで回収した清澄液と合わせ、得られた脂肪族ジカルボン酸を含有する液は、合計 2637 g であった。その組成を分析したところ下記表 3 に示すような結果であった。有機酸および糖類の分析は、表 2 と同等条件の高速液体クロマトグラフィで実施した。

[0514] [表3]

表 3 抽出相と清澄液との混合溶液組成

成分	組成 (重量%)
コハク酸	4.91
リンゴ酸	0.19
ピルビン酸	0.00
酢酸	0.71
フマル酸	0.15
α-ケトグルタル酸	0.01
α-ケトバリン	0.02
アラニン	0.00
バリン	0.00
グルタミン酸	0.00
トレハロース	0.00
タンパク質	0.01
MEK	80.8
水	13.2

[0515] <蒸留>

回収した抽出相は連続蒸留により MEK を実質的に除去する。ここで蒸留留出液は MEK と水の共沸組成物、すなわち 11 重量%含水 MEK として回収されるが、釜残液の濃縮度合い次第ではコハク酸が析出する懸念がある。そこで蒸留留出液が 11 重量%含水 MEK、釜残液が 30 重量%コハク酸溶液となるよう抽出相 2637 g に対し 190 g の水を添加した。

[0516] 蒸留はΦ5mmコイルパックを高さ30cmまで充填した、内径Φ40mmの充填カラムと500mlの丸底フラスコ、更には還留器を備えた常圧連続蒸留装置を用いた。蒸留は全還留で系内を安定させた後、還留比1とし、連続蒸留を行った。蒸留後の釜残液は432gであった。またその組成を分析した結果を、下記表4に示す。

[0517] [表4]

表4 蒸留後の釜残液の組成

成分	組成 (重量%)
コハク酸	30.0
リンゴ酸	1.14
ピルビン酸	0.00
酢酸	4.31
フマル酸	1.14
α-ケトグルタル酸	0.05
α-ケトバリン	0.14
アラニン	0.01
バリン	0.01
グルタミン酸	0.00
トレハロース	0.00
タンパク質	0.08
MEK	0.03

[0518] <晶析>

MEKを留去した液はジャケット付500mlセパブルフラスコへ移し、攪拌下ジャケットに温水を通水することで80℃に保温した。その後プログラム付循環恒温槽を用い、ジャケットへ通水する温水を1時間かけて20℃まで冷却し、コハク酸を冷却晶析し、20℃到達後更に20℃で1時間熟成した。得られたスラリーは真空ろ過して晶析母液を分離した。

[0519] 更に得られた晶析物のウェットケーキを冷水250gで水洗し洗浄液を回収し、コハク酸を主成分とするウェットケーキを得た。更に得られたウェッ

トケーキを真空乾燥機を用いて 80℃最大限圧条件で乾燥し、最終的に 114 g のコハク酸を回収した。得られたコハク酸を組成分析した結果を、下記表 5 に示す。有機酸および糖類の分析は、表 2 と同等条件の高速液体クロマトグラフィで実施した。

[0520] [表5]

表 5 得られたコハク酸の組成

成分	組成 (重量%)
コハク酸	95.7
リンゴ酸	0.0
ピルビン酸	0.0
酢酸	0.1
フマル酸	3.3
α -ケトグルタル酸	0.0
α -ケトバリン	0.0
アラニン	0.0
バリン	0.0
グルタミン酸	0.0
トレハロース	0.0
タンパク質	18 ppm
MEK	0.0
水	0.8

コハク酸収率 84%

[0521] 晶析母液および洗浄液は、混合して 562 g の回収液とし、その組成は下記表 6 の通りであった。有機酸および糖類の分析は、表 2 と同等条件の高速液体クロマトグラフィで実施した。

[0522]

[表6]

表 6 回収液の組成

成分	組成 (重量%)
コハク酸	3. 6 6
リンゴ酸	0. 8 7
ピルビン酸	0. 0 0
酢酸	3. 2 9
フマル酸	0. 0 1
α -ケトグルタル酸	0. 0 4
α -ケトバリン	0. 1 0
アラニン	0. 0 1
バリン	0. 0 1
グルタミン酸	0. 0 0
トレハロース	0. 0 0
タンパク質	0. 0 6
MEK	0. 0 2

[0523] 参考例 3

<プロトン化>

前記コハク酸発酵液 1 3 8 4 g に、9 8 % 硫酸を加え pH 2. 5 とした。ここで 9 8 % 硫酸添加量は 1 3 8 g であった。このプロトン化した液に、参考例 2 で回収された回収液の半分に当たる 2 8 1 g を加え、コハク酸水溶液 1 8 0 3 g を調整した。

[0524] <抽出>

参考例 2 と同様の方法で、コハク酸水溶液を 1 0 % 含水 MEK で抽出した。ミキサーセトラーではコハク酸水溶液に対し 0. 5 重量倍の 1 0 % 含水 MEK をそれぞれ 2 0 g / 分、1 0 g / 分で供給し、回収した中間相は加圧ろ過、抽残相は更に抽残相に対し 1. 0 重量倍の 1 0 % 含水 MEK で向流多段連続抽出を行った。結果、抽出相 2 8 8 2 g、抽残相 1 5 9 3 g を回収した。その組成は以下の通りであった。

[0525] <蒸留>

参考例 2 と同様の方法で蒸留を行い、コハク酸濃縮液 4 3 8 g を回収した。その組成は下記表 7 の通りであった。有機酸および糖類の分析は、表 2 と同等条件の高速液体クロマトグラフィで実施した。

[0526] [表 7]

表 7 コハク酸濃縮液の組成

成分	抽出相	濃縮液
	組成 (重量%)	
コハク酸	4. 5 1	2 9. 7
リンゴ酸	0. 1 9	1. 2 4
ピルビン酸	0. 0 0	0. 0 0
酢酸	0. 9 2	6. 0 3
フマル酸	0. 1 2	0. 8 1
α -ケトグルタル酸	0. 0 1	0. 0 5
α -ケトバリン	0. 0 2	0. 1 5
アラニン	0. 0 0	0. 0 1
バリン	0. 0 0	0. 0 1
グルタミン酸	0. 0 0	0. 0 0
トレハロース	0. 0 0	0. 0 0
タンパク質	0. 0 1	0. 0 8
MEK	8 1. 0	0 3
水	1 3. 2	—

[0527] <晶析>

参考例 2 と同様の方法で晶析を行い、コハク酸 1 1 3 g と晶析母液および洗浄液の混合液である回収液 5 6 8 g を回収した。下記表 8 に得られたコハク酸の組成を、下記表 9 に得られた回収液の組成を示す。有機酸および糖類の分析は、表 2 と同等条件の高速液体クロマトグラフィで実施した。

[0528]

[表8]

表8 得られたコハク酸の組成

成分	組成 (重量%)
コハク酸	95.9
リンゴ酸	0.0
ピルビン酸	0.0
酢酸	0.1
フマル酸	3.1
α -ケトグルタル酸	0.0
α -ケトバリン	0.0
アラニン	0.0
バリン	0.0
グルタミン酸	0.0
トレハロース	0.0
タンパク質	18 ppm
MEK	0.0
水	0.8

[0529] 回収したコハク酸／新たに供給したコハク酸： $113 \times 0.959 / (1384 \times 0.0865) = 91\%$

[0530]

[表9]

表9 回収液の組成

成分	組成（重量％）
コハク酸	3.63
リンゴ酸	0.95
ピルビン酸	0.00
酢酸	4.62
フマル酸	0.01
α -ケトグルタル酸	0.04
α -ケトバリン	0.11
アラニン	0.01
バリン	0.01
グルタミン酸	0.00
トレハロース	0.00
タンパク質	0.06
MEK	0.02

[0531] <高度精製>

上記のように得られた粗結晶から、30wt%の粗コハク酸水溶液を80℃で調製した後、コハク酸に対して0.3wt%量の粉末状の薬液賦活した活性炭ダイヤホープ8ED（三菱化学カルゴン株式会社製）を加えた。活性炭処理は、スリーワンモーターを用いて200rpmで攪拌しながら80℃で2時間実施した。

[0532] 80℃で活性炭をろ別後、得られたコハク酸水溶液をSUS316製500ml誘導攪拌オートクレーブに仕込み、5%Pd/C（和光カタログ326-81672、触媒量：コハク酸に対して0.06wt%）存在下、水素圧が0.8MPa、反応温度が80℃、反応時間が3時間の条件下で水素処理を実施した。その結果、粗コハク酸中にコハク酸に対して1.3重量%含有されていたフマル酸はすべてコハク酸へ誘導された。反応終了後、触媒をろ別した。水素処理液には臭気は殆ど無かった。

[0533] この水素処理したコハク酸水溶液を 80℃でイオン交換処理〔陽イオン交換樹脂〔ダイヤイオンSK1B-H（三菱化学株式会社製）：H型〕〕により微量含まれたカチオンを除去した。

[0534] イオン交換処理されたコハク酸水溶液を攪拌下約90分で20℃まで冷却し、更に20℃で1時間保持することで結晶を析出させた。析出したコハク酸をろ過により回収し、冷水で結晶を洗浄後、70℃、12時間真空乾燥を行い、白色の無臭のコハク酸を得た（YI=-1）。

[0535] 得られたコハク酸中には、Na、K、Mg、Ca、NH₄イオンの濃度はいずれも1ppm以下、硫黄原子含有量は1ppm未満、窒素原子含有量は2ppmであった。また、得られたコハク酸の3.0wt%濃度のコハク酸水溶液を調製し、日立分光光度計日立UV-3500を用いて測定したスペクトルの250~300nmの平均吸光度は0.01以下であった。

[0536] 実施例1

＜ポリエステルポリオール製造＞

リンゴ酸の含有量が0.2ppmとなるコハク酸（発酵法により製造したコハク酸を精製し調製した）260g（2.2モル）と多価アルコールとして3-メチルー1,5-ペンタンジオール296g（2.5モル）を温度計、誘導攪拌器、冷却器付き油水分離器、滴下ロートを装着した1L四つ口フラスコに仕込んだ。その後、30Torrまで減圧、窒素で復圧の作業を数回繰り返し、反応器内の窒素置換を行った。

[0537] 反応混合物を攪拌しながら145℃まで昇温しその温度で30分攪拌を保持した。このとき生成水が出始めたので、冷却器つき油水分離器から生成してくる水の除去を開始した。その後220℃まで約1時間かけて昇温し、その後トルエン15mlを滴下ロートから加え、更に約600Torrに減圧し、トルエンが冷却器つき油水分離器を介し、還流するようにして生成水の除去を継続した。

[0538] 減圧開始15分後にテトライソプロポキシチタン（TPT）5wt/vol%トルエン溶液0.53mlを添加した。その後酸価が ≤ 0.50 KOH

mg/gになったことを確認し、反応を終了した。

[0539] 反応終了後、160℃まで降温し、更に最終的に20 Torrまで減圧しトルエンを完全に留去し、フラスコ内容物の水酸基価を測定した。数平均分子量2000のポリエステルポリオールとするため、水酸基価が56.0に比し、大きい場合は更なるジオールの除去を、また小さい場合は水酸基価56.0に見合う原料多価アルコールを添加し、220℃で任意の時間過熱攪拌し、解重合反応を実施し、水酸基価が56.0前後になるように調整した。結果、水酸基価54.9（水酸基価換算分子量2044）のポリエステルポリオールを製造した。得られたポリエステルポリオールのAPHAは20であった。

[0540] ここでいう水酸基価換算分子量はポリオールをジオールとみなし、以下のようにして計算した。

[0541] 水酸基価換算分子量 = KOHの分子量 [g/mol] / 水酸基価 [mg KOH/g] × 1000 × 2

[0542] <ポリエステルポリオールNMR測定方法>

ポリエステルポリオール：試料43.3mgを重クロロホルム（0.05 v/v TMS含）0.7mlに溶かした後、外径5mmのNMR試料管に移した。Bruker社製AVANCE400分光計を用い、室温で¹H-NMRスペクトルを測定した。化学シフトの基準はTMSのシグナルを0.00 ppmとした。ポリエステルポリオールのコハク酸単位中のリンゴ酸量の測定において、リンゴ酸エステルのピークのは5.43 ppmに検出される。検出限界は、S/N=3とした場合、コハク酸単位に対して500 ppmであった。

[0543] したがって、原料コハク酸単位に対するリンゴ酸単位の仕込み量は0.2 ppmで、上述のNMR測定では、リンゴ酸検出限界500 ppmのためリンゴ酸単位は検出されなかった。

[0544] <ポリウレタン製造1>

1Lセパラブルフラスコに上記方法で製造したポリエステルポリオール（

水酸基価より算出した数平均分子量2000前後) 102.2 gを仕込み、55℃設定のオイルバスにフラスコを漬けて加温しつつN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を加えて溶解させた。約100 rpmで攪拌を開始し、更に鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを4.51 gを添加し、オクチル酸スズを0.024 g滴下した。

[0545] 次いでジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を反応液温が70℃を超えないような速度で滴下した。その後、MDIを徐々に滴下して鎖延長し、最終的に25.3 g(ポリオール水酸基の0.1当量)のMDIを添加した。GPC測定で重量平均分子量が10万を超えていることを確認して反応を終了させ、固形分30%のポリウレタンのDMF溶液を得た。得られたポリウレタンは、重量平均分子量13.9万、分子量分布 $M_w/M_n=2.1$ と目標通りの結果であった。

[0546] <ポリウレタンNMR測定方法>

ポリウレタン：試料約40 mgを外径5 mmのNMR試料管にはかりとり、DMF-d₇を約1.0 ml加えて溶かした。Bruker社製AVANCE 400分光計を用い、室温で¹H-NMRスペクトルを測定した。化学シフトの基準は、DMFのメチル基の低磁場側のシグナルを2.91 ppmとした。ポリウレタンのコハク酸単位中のリンゴ酸量の測定において、リンゴ酸エステルのピークのは5.46 ppmに検出される。検出限界は、S/N=3とした場合、コハク酸単位に対して300 ppmであった。したがって、原料コハク酸単位に対するリンゴ酸単位の仕込み量は0.2 ppmで、上述のNMR測定では、リンゴ酸検出限界300 ppmのためリンゴ酸単位は検出されなかった。

[0547] <ポリウレタン物性評価用試料の作成>

得られたポリウレタン溶液を用い、ドクターブレードにてポリエチレンフィルム上に均一膜厚に塗布し、乾燥機で乾燥しポリウレタンフィルムを得、このフィルムの引っ張り強度試験を上述のフィルム物性の測定方法により実施した。ウレタンフィルム物性の破断応力は7.9 MPa、破断伸度は12

70%で弾性率が低く、非常に伸度に優れた物性であった。

[0548] 比較例 1

リンゴ酸の含有量が5000 ppmとなるコハク酸（無水マレイン酸を原料として製造され、市販されているコハク酸を使用）260 g（2.2モル）と多価アルコールとして3-メチルー1,5-ペンタンジオール296 g（2.5モル）を原料として用い、上記記載のポリエステルポリオール製造方法で水酸基価55.1（水酸基価換算分子量2036）のポリエステルポリオールを製造した。該ポリエステルポリオールのAPHAは20であった。NMR測定の結果、リンゴ酸単位、つまり架橋構造はコハク酸単位に対し0.47モル%であった。

[0549] 前記ポリエステルポリオール101.8 gを原料とし、鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを4.51 g、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を25.2 g（水酸基の1.01当量）を用い、上記記載のポリウレタン製造1の製造方法でポリウレタンを製造した。

[0550] 得られたポリウレタンは、重量平均分子量 41万、分子量分布 $M_w/M_n=3.2$ となり、分子量、分子量分布共に予想外に大きくなる結果であった。NMR測定の結果、リンゴ酸単位、つまり架橋構造はコハク酸単位に対し0.52モル%であった。またウレタンフィルムの破断応力は9.9 MPa、破断伸度は910%で弾性率が高く、伸度が低い物性であった。

[0551] 比較例 2

リンゴ酸の含有量が1700 ppmとなるコハク酸（無水マレイン酸を原料として製造されたものに精製をかけ調製したコハク酸を使用）260 g（2.2モル）と他価アルコールとして3-メチルー1,5-ペンタンジオール296 g（2.5モル）を原料として用い、上記記載のポリエステルポリオール製造方法で水酸基価54.1（水酸基価換算分子量2074）のポリエステルポリオールを製造した。該ポリエステルポリオールのAPHAは20であった。NMR測定の結果、リンゴ酸単位、つまり架橋構造はコハク酸単位に対し0.16モル%であった。

[0552] 前記ポリエステルポリオール 103.7 g を原料とし、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオールを 4.51 g、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 25.3 g (水酸基の 1.01 当量) を用い、上記記載のポリウレタン製造 1 の製造方法でポリウレタンを製造した。

[0553] 得られたポリウレタンは、重量平均分子量 32 万、分子量分布 $M_w/M_n = 2.8$ となり、分子量、分子量分布共に予想外に大きくなる結果であった。NMR 測定の結果、リンゴ酸単位、つまり架橋構造はコハク酸単位に対し 0.19 モル% であった。また、このウレタン溶液はフィルム作成時に重量平均分子量が 49 万まで異常に上昇していたので、評価を中断した。

[0554] 実施例 2

リンゴ酸の含有量が 0.2 ppm となるコハク酸 (発酵法により製造したコハク酸を精製し調製した) 71 g (0.6 モル)、アジピン酸 (市販品) 88 g (0.6 モル) と多価アルコールとして 3-メチルー 1,5-ペンタンジオール 162 g (1.4 モル) を原料として用いた以外、実施例 1 と同様にして、水酸基価 61.0 (水酸基価換算分子量 1839) のポリエステルポリオールを製造した。該ポリエステルポリオールの APHA は 25 であり、石油由来のジカルボン酸と混合して使用しても着色の少ないポリエステルポリオールが得られた。

[0555] 実施例 3

リンゴ酸の含有量が 500 ppm となるコハク酸 (発酵法により製造したコハク酸にリンゴ酸を添加し調製した) 160 g (1.4 モル) と多価アルコールとして 3-メチルー 1,5-ペンタンジオール 179 g (1.5 モル) を原料として用い、反応温度の上限を約 190°C とした以外は実施例 1 と同様の方法で、水酸基価 56.9 (水酸基価換算分子量 1972) のポリエステルポリオールを製造した。

[0556] <ポリウレタン製造 2>

1 L セパラブルフラスコに上記方法で製造したポリエステルポリオール (水酸基価より算出した数平均分子量 2000 前後) 56.8 g を仕込み、窒

素置換を3回行った後、20 Torrに減圧し、100℃のオイルバスにつけ脱水を1時間行った。1時間経過後、いったん冷却し窒素によって復圧した。このときのポリエステルポリオール水分量は110 ppmであった。つづけて60℃のオイルバスにフラスコを漬けて加温しつつN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を加えて溶解させた。約100 rpmで攪拌を開始し、更に鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを2.55 g添加し、オクチル酸スズを0.012 g滴下した。このときの水分量はポリエステルポリオールと溶媒中で合計0.025 g(0.0014モル)であった。

[0557] ポリウレタン化の反応では系中に含まれる水分によってMDIが消費されるため、水分量を考慮したMDI添加量とした。ポリオールを脱水した後の水分量と使用した溶媒に含まれる水量を測定し、MDI添加量はポリエステルポリオールと鎖延長剤の水酸基数と測定した水分量に含まれる活性水素数に対して100%となるように計算して添加した(活性水素に対するMDI当量とする)。

[0558] すなわち活性水素に対するMDI当量は次式で表される。

活性水素に対するMDI当量 = $(\text{NCO} [\text{mol}]) / (\text{ポリエステルポリオール水酸基数} [\text{mol}] + \text{鎖延長剤水酸基数} [\text{mol}] + \text{ポリエステルポリオール中の水分} [\text{mol}] + \text{溶媒中の水分} [\text{mol}])$

[0559] ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を反応液温が70℃を超えないような速度で滴下した。その後、MDIを徐々に滴下して鎖延長し、最終的に14.4 g(活性水素の1.00当量)のMDIを添加した。GPC測定で重量平均分子量が10万を超えていることを確認して反応を終了させ、固形分30%のポリウレタンのDMAc溶液を得た。

[0560] 得られたポリウレタンは、重量平均分子量 18.8万、分子量分布 $M_w/M_n = 2.0$ の結果であった。またウレタンフィルム物性の破断応力は8.5 MPaであった。また、上記ポリウレタン化においてジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を14.5 g(活性水素の1.01当量)を用いた以外はポリウレタン製造法2と同様の方法で製造した場合、得られたポ

リウレタンは、重量平均分子量 25.8 万、分子量分布 $M_w/M_n = 2.2$ の結果であり、ゲル化を起こすことなく所望の分子量でポリウレタンを得やすかった。

[0561] 実施例 4

リンゴ酸の含有量が 0.2 ppm となるコハク酸（発酵法により製造したコハク酸を精製し調整した）160 g（1.4 モル）と多価アルコールとして 3-メチルー 1,5-ペンタンジオール 178 g（1.5 モル）を原料として用い、反応温度の上限を 190°C とした以外は実施例 1 と同様の方法で、水酸基価 52.6（水酸基価換算分子量 2133）のポリエステルポリオールを製造した。

[0562] 該ポリエステルポリオール 60.2 g を原料とし、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオールを 2.54 g、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を 14.2 g（活性水素の 1.00 当量）を用い、上記記載のポリウレタン製造 2 の製造方法でポリウレタンを製造した。このときの水分量はポリエステルポリオールと溶媒中で合計 0.014 g（0.00078 モル）であった。得られたポリウレタンは、重量平均分子量 16.0 万、分子量分布 $M_w/M_n = 2.0$ と目標通りの結果であった。またウレタンフィルム物性の破断応力は 5.5 MPa であった。

[0563] また、上記ポリウレタン化においてジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を 14.3 g（活性水素の 1.01 当量）を用いた以外は上記記載のポリウレタン製造 2 と同様の方法で製造した場合、得られたポリウレタンは、重量平均分子量 20.1 万、分子量分布 $M_w/M_n = 2.0$ の結果であり、ゲル化を起こすことなく所望の分子量でポリウレタンを得やすかった。

[0564] 比較例 3

リンゴ酸の含有量が検出限界未満となるコハク酸（リンゴ酸含有量が 0.2 ppm である発酵法により製造したコハク酸をさらに晶析精製し、リンゴ酸含有量をコハク酸に対し LC-MS での検出限界未満としたコハク酸を使用）160 g（1.4 モル）と多価アルコールとして 3-メチルー 1,5-

ペンタンジオール 177 g (1.5 モル) を原料として用い、反応温度の上限を 190℃とした以外は実施例 1 と同様の方法で、水酸基価 55.2 (水酸基価換算分子量 2033) のポリエステルポリオールを製造した。

[0565] 該ポリエステルポリオール 58.9 g を原料とし、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオールを 2.61 g、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 14.7 g (活性水素の 1.00 当量) を用い、上記記載のポリウレタン製造 2 の製造方法でポリウレタンを製造した。このときの系中の水分量はポリエステルポリオールと溶媒中で合計 0.028 g (0.0016 モル) であった。

[0566] 得られたポリウレタンは、重量平均分子量 14.6 万、分子量分布 $M_w/M_n = 2.1$ となり、分子量が上昇しにくい結果となった。またウレタンフィルムの破断応力は 5.3 MPa と十分な機械強度でポリウレタンが得られなかった。

[0567] 比較例 4

リンゴ酸の含有量が 5000 ppm となるコハク酸 (発酵法により製造したコハク酸にリンゴ酸を添加し調整したコハク酸を使用) 159 g (1.4 モル) と他価アルコールとして 3-メチルー 1,5-ペンタンジオール 178 g (1.5 モル) を原料として用い、反応温度の上限を 190℃とした以外は実施例 1 と同様の方法で水酸基価 56.3 (水酸基価換算分子量 1993) のポリエステルポリオールを製造した。

[0568] 該ポリエステルポリオール 60.7 g を原料とし、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオールを 2.75 g、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 15.4 g (活性水素の 1.00 当量) を用い、上記記載のポリウレタン製造 2 の製造方法でポリウレタンを製造した。このときの系中の水分量はポリエステルポリオールと溶媒中で合計 0.025 g (0.0014 モル) であった。得られたポリウレタンは、重量平均分子量 37.5 万、分子量分布 $M_w/M_n = 3.2$ となり、分子量、分子量分布共、予想外に大きくなる結果であった。NMR 測定の結果ウレタンフィルムの破断応力は 14.

4 MP aであった。

[0569] また、上記ポリウレタン化においてジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を15.6 g（活性水素の1.01当量）を用いた以外は同様の方法で製造した場合、ポリウレタンはゲル化した。

[0570] すなわち、リンゴ酸が5000 ppm含有するコハク酸を使用したポリエステルポリオールを製造し、引き続きポリウレタンを製造する場合、MDIの添加操作量に対して分子量の上昇が大きく、ゲル化を起こす危険性もあり、所望の分子量でウレタンを得ることが困難となる結果となった。

[0571] 実施例3～4および比較例3～4の結果を表10に示す。

[表10]

表 10

	原料コハク酸中のリンゴ酸量 [ppm]	ポリウレタン分子量 [MW]		ポリウレタン破断応力 [MPa]
		MDI 1.00当量	MDI 1.01当量	MDI 1.00当量
比較例3	検出限界未満	14.6万	—	5.3
実施例4	0.2	16.0万	20.1万	5.5
実施例3	500	18.8万	25.8万	8.5
比較例4	5000	37.5万	(ゲル化)	14.4

[0572] 実施例5

＜ポリエステルポリオール製造2＞

リンゴ酸の含有量が0.2 ppmとなるコハク酸（発酵法により製造したコハク酸を精製し調製した）170 g（1.5モル）と多価アルコールとしてエチレングリコール110 g（1.8モル）と1,4ブタンジオール80 g（0.9モル）を温度計、誘導攪拌器、冷却器を装着した1 L四つ口フラスコに仕込んだ。その後、30 Torrまで減圧、窒素で復圧の作業を数回繰り返し、反応器内の窒素置換を行った。

[0573] 反応混合物を攪拌しながら145℃まで昇温し、その温度で30分攪拌を保持した。このとき生成水が出始めたので、冷却器から生成してくる水の除去を開始した。その後190℃まで約1時間かけて昇温させた。昇温後にテ

トライソプロポキシチタン (TPT) 5 wt / vol % トルエン溶液 0.35 ml を添加した。反応器の圧力を常圧から 20 Torr まで約 2 時間かけて減圧し、過剰のジオールを水と共に所定量除去を行った。その後酸価が ≤ 1.0 KOH mg / g になったところで反応を終了した。

[0574] 反応終了後、160°C まで降温し、フラスコ内容物の水酸基価を測定した。数平均分子量 2000 のポリエステルポリオールとするため、水酸基価が 56.0 に比し、大きい場合は更なるジオールの除去を、また小さい場合は水酸基価 56.0 に見合う原料多価アルコールを添加し、190°C で任意の時間過熱攪拌し、解重合反応を実施し、水酸基価が 56.0 前後になるように調整した。結果、水酸基価 55.8 (水酸基価換算分子量 2011) のポリエステルポリオールを製造した。

[0575] 該ポリエステルポリオール 58.8 g を原料とし、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオールを 2.63 g、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 14.8 g (活性水素の 1.00 当量) を用い、溶媒として DMF を使用したこと以外は上記記載のポリウレタン製造 2 の製造方法でポリウレタンを製造した。このときの系中の水分量はポリエステルポリオールと溶媒中で合計 0.029 g (0.0016 モル) であった。得られたポリウレタンは、重量平均分子量 19.8 万、分子量分布 $M_w / M_n = 2.0$ と目標通りの結果であり、分子量の異常な上昇もなく製造安定性に優れたものだった。

[0576] 以上の結果から、本比較例において示すように、 pK_a 値が 3.7 以下である有機酸の含有量が 1000 ppm 超であるジカルボン酸を原料としてポリエステルポリオールを製造し、該ポリエステルポリオールを用いてポリウレタンを製造した場合は、製造されるポリエステルポリオールおよびポリウレタンは架橋構造を有するので、該架橋構造によりポリイソシアネート反応時にゲル化、異常高分子量化が起こるため反応の制御が困難であることが分かった。更に、得られるポリウレタンの物性は硬く、伸度が低いものとなってしまうことが分かった。

[0577] また、本比較例において示すように、 pK_a 値が 3.7 以下の有機酸の含

有量が0 ppm（検出限界未満）であるジカルボン酸を原料としてポリエステルポリオールを製造し、該ポリエステルポリオールを用いてポリウレタンを製造した場合は、製造されるポリエステルポリオールおよびポリウレタンの分子量が十分に上昇せず、得られるポリウレタンの機械強度が低下することが分かった。

[0578] 一方、本実施例において示すように、 pK_a 値が3.7以下である有機酸の含有量が0 ppm超1000 ppm以下であるジカルボン酸を原料としてポリエステルポリオールを製造し、該ポリエステルポリオールを用いてポリウレタンを製造した場合は、製造されるポリエステルポリオールおよびポリウレタンに架橋構造が適度に存在することにより、ポリイソシアネート反応時に分子量等を制御しやすい上、十分な機械強度を有するポリウレタンが得られることが分かった。

[0579] 従来、ジカルボン酸としてコハク酸を原料としたポリエステルポリオールはポリウレタン反応時に反応制御が難しく、それを使用したポリウレタンの物性は硬く、伸度が低いと考えられていた。しかしながら、今回、ある特定のコハク酸を原料として使用することにより、驚くことに、コハク酸を原料としても反応制御が可能で、更に十分な機械強度を有するのポリウレタンを製造することができることが分かった。

[0580] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更及び変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2010年3月31日付で出願された日本特許出願（特願2010-082393）に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0581] 本発明のバイオマス資源由来ポリエステルポリオールを原料としたバイオマス資源由来ポリウレタンは、反応を制御しやすく、且つその溶液粘度が低いことから、操作性が良く、注型や塗布が行いやすいために、広範なポリウレタン用途で利用できる。

[0582] 更に、従来のポリエステルポリオール由来のポリウレタンとしての特性である耐摩耗性、耐屈曲性等の機械的強度を維持したまま、地球環境に優しい植物由来であるため、産業上極めて有用なものであることが期待される。

請求の範囲

- [請求項1] ジカルボン酸および脂肪族ジオールを反応させポリエステルポリオールを製造する工程と、該ポリエステルポリオールおよびポリイソシアネート化合物を反応させる工程とを少なくとも含むポリウレタンの製造方法であって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該ジカルボン酸中の有機酸の含有量がジカルボン酸に対して0 ppm超1000 ppm以下であり、該有機酸の25℃におけるpKa値が3.7以下であることを特徴とする、バイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。
- [請求項2] 前記ジカルボン酸の少なくとも一つの成分が、バイオマス資源から誘導されたものであることを特徴とする請求項1に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。
- [請求項3] 前記ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導されたコハク酸を含む請求項1または2に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。
- [請求項4] 前記25℃におけるpKa値が3.7以下の有機酸が活性水素基を1分子に3個以上有する請求項1～3のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。
- [請求項5] 前記25℃におけるpKa値が3.7以下の有機酸が、リンゴ酸、酒石酸およびクエン酸から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンの製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法で得られたバイオマス資源由来ポリウレタン。
- [請求項7] ジカルボン酸単位、脂肪族ジオール単位、ポリイソシアネート単位、25℃におけるpKa値が3.7以下である有機酸単位、を少なくとも構成単位として含むポリウレタンであって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該有機酸

単位の含有量が、ジカルボン酸単位に対し0モル%超0.09モル%以下であることを特徴とするバイオマス資源由来ポリウレタン。

[請求項8] 前記ジカルボン酸の少なくとも一つの成分が、バイオマス資源から誘導されたものであることを特徴とする請求項7に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

[請求項9] 前記ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導されたコハク酸を含む請求項7または8に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

[請求項10] 前記脂肪族ジオール単位が、エチレングリコール単位および1,4-ブタンジオール単位の少なくとも一方を含む請求項7～9のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

[請求項11] 前記25℃におけるpKa値が3.7以下の有機酸単位が活性水素基を1分子に3個以上有する有機酸単位である請求項7～10のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

[請求項12] 前記25℃におけるpKa値が3.7以下の有機酸単位が、リンゴ酸、酒石酸およびクエン酸から選ばれる少なくとも1種である請求項7～11のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

[請求項13] YI値(JIS-K7105に準拠)が20以下である請求項7～12のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

[請求項14] GPC測定による分子量分布(M_w/M_n)が1.5～3.5である請求項6～13のいずれか1項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタン。

[請求項15] ジカルボン酸単位、脂肪族ジオール単位および25℃におけるpKa値が3.7以下である有機酸単位を少なくとも構成単位として含むポリエステルポリオールであって、該ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導された少なくとも一つの成分を含み、該有機酸単位の含有量が、該ジカルボン酸単位に対し0モル%超0.09モル%以下であるポリウレタン製造用のバイオマス資源由来ポリエステルポリオール。

[請求項16] 前記ジカルボン酸の少なくとも一つの成分が、バイオマス資源から

誘導されたものであることを特徴とする請求項 15 に記載のバイオマス資源由来ポリエステルポリオール。

[請求項17] 前記ジカルボン酸がバイオマス資源から誘導されたコハク酸を含む請求項 15 または 16 に記載のバイオマス資源由来ポリエステルポリオール。

[請求項18] 数平均分子量が 500 以上 5000 以下である請求項 15 ～ 17 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ポリオール。

[請求項19] 前記有機酸単位が、リンゴ酸、酒石酸およびクエン酸から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 15 ～ 18 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ポリオール。

[請求項20] ハーゼン色数で表した値（APHA 値：JIS-K0101 に準拠）が 50 以下である請求項 15 ～ 19 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ポリオール。

[請求項21] 請求項 6 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンを用いて製造した人工皮革または合成皮革。

[請求項22] 請求項 6 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のバイオマス資源由来ポリウレタンを用いて製造した靴底用ポリウレタン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/42 (2006.01) i, A43B13/04 (2006.01) i, D06N3/14 (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)

C08G18/00-18/87, A43B13/04, D06N3/14

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

BIOSIS (STN), CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2010/035837 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 01 April 2010 (01.04.2010), claims 1 to 23; paragraphs [0002], [0142] & JP 2010-100617 A	1-22
E, A	WO 2011/064151 A1 (DSM IP ASSETS B.V.), 03 June 2011 (03.06.2011), claims 1 to 18; page 1, lines 6 to 10; examples (Family: none)	1-22
A	JP 2008-274092 A (Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims 1 to 10 & US 2010/0130633 A1 & WO 2008/136300 A1	1-22

☐

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 June, 2011 (28.06.11)

Date of mailing of the international search report

19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/42 (2006.01)i, A43B13/04 (2006.01)i, D06N3/14 (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 (I P C))

Int.Cl. C08G18/00-18/87, A43B13/04, D06N3/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

BIOSIS (STN), CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2010/035837 A1 (三菱化学株式会社) 2010.04.01, 請求項 1 - 2 3, [0 0 0 2], [0 1 4 2] & JP 2010-100617 A	1-22
E, A	WO 2011/064151 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 2011.06.03, 請求項 1 - 1 8, 第 1 頁第 6 - 1 0 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-22

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
A	JP 2008-274092 A (三井化学ポリウレタン株式会社) 2008.11.13, 請求項 1 - 1 0 & US 2010/0130633 A1 & WO 2008/136300 A1	1-22