【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】令和5年12月20日(2023.12.20)

【国際公開番号】WO2021/126938
【公表番号】特表2023-506950(P2023-506950A)
【公表日】令和5年2月20日(2023.2.20)
【年通号数】公開公報(特許)2023-033
【出願番号】特願2022-537354(P2022-537354)
【国際特許分類】
C08G 63/78(2006.01)
C08G 63/183(2006.01)
C08G 63/00(2006.01)
C08J 11/10(2006.01)
【FI】
C08G 63/78
C08G 63/183
C08G 63/00
C08J 11/10

【手続補正書】
【提出日】令和5年12月12日(2023.12.12)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
リサイクル含有物入りのポリエステルを製造する方法であって、少なくとも１つの反応ゾーンに、ｒ－ＤＭＴ、エステル交換されたｒ－ＤＭＴおよびそれらの組み合わせからなる群より選択されるリサイクルエステル材料を含むリサイクルフィードを供給し、前記少なくとも１つの反応ゾーンにおいてリサイクル含有物を含む反応混合物を生成する工程、前記反応混合物を反応させて、リサイクル含有物入りのポリエステルオリゴマー混合物を生成する工程、ならびに前記リサイクル含有物入りオリゴマー混合物を重縮合して、リサイクル含有物入りのポリエステルを生成する工程を含む方法。
【請求項２】
前記供給工程が、さらに、少なくとも１つの反応ゾーンに、ｒ－ＥＧ、ｒ－ＤＥＧ、およびそれらの組み合わせからなる群より選択されるリサイクルジオール材料を供給する工程を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記リサイクルフィードが、さらに、リサイクルジメチルイソフタレート材料（ｒ－ＤＭＩ）を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記リサイクルフィードが、さらに、ゲルマニウム材料、アンチモン材料およびそれらの組み合わせからなる群より選択される残留触媒材料を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記供給工程が、さらに、少なくとも１つの反応ゾーンに未使用フィードを供給する工程を含み、前記未使用フィードが少なくとも１つの未使用ジオール成分を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項６】
前記未使用フィードが、実質的に未使用ジエステル成分を含まない、または、前記未使用フィードが実質的に未使用二酸成分を含まない、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記反応工程が、少なくとも２５０℃の温度で、合計で３０分～１２時間の間の平均滞留時間で、前記反応混合物を反応させる工程を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記未使用フィードが、さらに未使用二酸成分を含む、請求項５に記載の方法。
【請求項９】
前記未使用二酸成分が、前記未使用フィードの二酸成分の全量に対し、少なくとも９０モル％のテレフタル酸である、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記未使用二酸成分が、テレフタル酸およびイソフタル酸のうち片方または両方を含む、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
反応工程を、金属系触媒の存在下で実施し、前記金属系触媒の金属が、Ｓｂ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｍｏ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｐｂ、Ｍｇ、Ｃａ、Ａｇ、Ｎａ、Ｃｅ、Ｂａ、Ｈｇ、Ｆｅ、Ｃｕおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
前記未使用フィードの前記未使用ジオール成分が、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、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、ポリテトラヒドロフラン、ポリオキシメチレン、イソソルビド、１，３－および１，４－シクロヘキサンジメタノール（ＣＨＤＭ）、１，４－シクロヘキサンジメタノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール（ＴＭＣＤ）を含む２，２，４，４－テトラアルキルシクロブタンジオール、ネオペンチルグリコール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、レゾルシノール、ヒドロキノンならびにカテコール、ならびにそれらの異性体および組み合わせを１つまたは複数含む、請求項５に記載の方法。
【請求項１３】
前記未使用フィードの前記ジオール成分が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール（ＴＭＣＤ）、シクロヘキサンジメタノール（ＣＨＤＭ）、ならびにそれらの異性体および組み合わせからなる群より選択される１つまたは複数のジオールを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項１４】
さらに、前記供給工程の前に、廃ポリエステルを解重合して、ｒ－ＤＭＴを含む解重合物を生成する工程を含み、前記解重合工程をメタノリシスにより実施する、請求項１に記載の方法。
【請求項１５】
リサイクル含有物入りの前記ポリエステル中に、前記供給工程の前記リサイクルエステル材料を、１，４－ジカルボキシシベンゼン当量の二酸の総モル数に対し１～１００モル％を占める十分な量で供給する、請求項１に記載の方法。
【請求項１６】
前記未使用フィードを供給する前記工程が、前記リサイクルフィードを供給する前記工程に先行し、前記方法が、さらに、前記リサイクルフィードを供給する工程の前にまたは並行して、前記反応器中で少なくとも若干量の前記未使用フィードを反応させて未使用ポリエステルオリゴマーを生成する工程を含む、請求項５に記載の方法。

【請求項１７】
さらに、前記供給工程の前に、少なくとも若干量の前記ｒ－ＤＭＴと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、２，２，４，４－テトラメチル－１，４－シクロブタンジオール、ならびにそれらの異性体および組み合わせからなる群より選択されるジオールからなる群より選択される１つまたは複数のジオールとを予備反応させて、エステル交換されたｒ－ＤＭＴを生成する工程を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１８】
前記予備反応工程を、金属系触媒の存在下で実施し、前記金属系触媒の金属が、Ｓｂ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｍｏ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｐｂ、Ｍｇ、Ｃａ、Ａｇ、Ｎａ、Ｃｅ、Ｂａ、Ｈｇ、Ｆｅ、Ｃｕおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
リサイクル含有物入りのポリエステルを製造するためのリサイクルフィード組成物であって、前記リサイクルフィードが、
ｒ－ＤＭＴ、エステル交換されたｒ－ＤＭＴおよびそれらの組み合わせからなる群より選択されるリサイクルエステル材料と、
リサイクルジメチルイソフタレート材料（ｒ－ＤＭＩ）、ならびに
ゲルマニウム材料、アンチモン材料およびそれらの組み合わせからなる群より選択される残留触媒材料
のうち少なくとも１つと
を含む、リサイクルフィード組成物。
【請求項２０】
前記リサイクルフィード組成物が、リサイクルジメチルイソフタレート材料（ｒ－ＤＭＩ）を３０００ｐｐｍ以上の量で含む、または、前記残留触媒材料が、前記フィード組成物に対し５～５００ｐｐｍ部の量で存在する、請求項１９に記載のリサイクルフィード組成物。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５０】
[0047]本開示の様々な実施形態の前述の説明は、例示及び説明のために提示されたものである。それは網羅的であること、または、本開示を開示された厳密な実施形態に限定することを意図するものではない。上記の教示に照らして多くの変更または変形が可能である。議論された実施形態は、当業者が様々な実施形態において本開示を利用することを可能にするために、本開示の原理及びその実際的な応用の最良の説明を提供するために、考えられる特定の用途に適する様々な変更とともに選択され、記載された。全てのそのような変更及び変形は、それらが公正に、法的に、公平に権利を与えられる範囲に従って解釈されるときに、添付の特許請求の範囲によって決定される本開示の範囲内にある。
本発明は以下の実施態様を含む。
［１］リサイクル含有物入りのポリエステルを製造する方法であって、少なくとも１つの反応ゾーンに、ｒ－ＤＭＴ、エステル交換されたｒ－ＤＭＴおよびそれらの組み合わせからなる群より選択されるリサイクルエステル材料を含むリサイクルフィードを供給し、前記少なくとも１つの反応ゾーンにおいてリサイクル含有物を含む反応混合物を生成する工程、前記反応混合物を反応させて、リサイクル含有物入りのポリエステルオリゴマー混合物を生成する工程、ならびに前記リサイクル含有物入りオリゴマー混合物を重縮合して、リサイクル含有物入りのポリエステルを生成する工程を含む方法。

［２］前記供給工程が、さらに、少なくとも１つの反応ゾーンに、ｒ－ＥＧ、ｒ－ＤＥＧ、およびそれらの組み合わせからなる群より選択されるリサイクルジオール材料を供給する工程を含む、［１］に記載の方法。
［３］前記リサイクルフィードが、さらに、リサイクルジメチルイソフタレート材料（ｒ－ＤＭＩ）を含む、［１］に記載の方法。
［４］前記リサイクルフィードが、さらに、ゲルマニウム材料、アンチモン材料およびそれらの組み合わせからなる群より選択される残留触媒材料を含む、［１］に記載の方法。
［５］前記供給工程が、さらに、少なくとも１つの反応ゾーンに未使用フィードを供給する工程を含み、前記未使用フィードが少なくとも１つの未使用ジオール成分を含む、［１］に記載の方法。
［６］前記未使用フィードが、実質的に未使用ジエステル成分を含まない、または、前記未使用フィードが実質的に未使用二酸成分を含まない、［５］に記載の方法。
［７］前記反応工程が、少なくとも２５０℃の温度で、合計で３０分～１２時間の間の平均滞留時間で、前記反応混合物を反応させる工程を含む、［１］に記載の方法。
［８］前記未使用フィードが、さらに未使用二酸成分を含む、［５］に記載の方法。
［９］前記未使用二酸成分が、前記未使用フィードの二酸成分の全量に対し、少なくとも９０モル％のテレフタル酸である、［８］に記載の方法。
［１０］前記未使用二酸成分が、テレフタル酸およびイソフタル酸のうち片方または両方を含む、［９］に記載の方法。
［１１］反応工程を、金属系触媒の存在下で実施し、前記金属系触媒の金属が、Ｓｂ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｍｏ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｐｂ、Ｍｇ、Ｃａ、Ａｇ、Ｎａ、Ｃｅ、Ｂａ、Ｈｇ、Ｆｅ、Ｃｕおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される、［１］に記載の方法。
［１２］前記未使用フィードの前記未使用ジオール成分が、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、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、ポリテトラヒドロフラン、ポリオキシメチレン、イソソルビド、１，３－および１，４－シクロヘキサンジメタノール（ＣＨＤＭ）、１，４－シクロヘキサンジメタノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール（ＴＭＣＤ）を含む２，２，４，４－テトラアルキルシクロブタンジオール、ネオペンチルグリコール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、レゾルシノール、ヒドロキノンならびにカテコール、ならびにそれらの異性体および組み合わせを１つまたは複数含む、［５］に記載の方法。
［１３］前記未使用フィードの前記ジオール成分が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール（ＴＭＣＤ）、シクロヘキサンジメタノール（ＣＨＤＭ）、ならびにそれらの異性体および組み合わせからなる群より選択される１つまたは複数のジオールを含む、［５］に記載の方法。
［１４］さらに、前記供給工程の前に、廃ポリエステルを解重合して、ｒ－ＤＭＴを含む解重合物を生成する工程を含み、前記解重合工程をメタノリシスにより実施する、［１］に記載の方法。
［１５］リサイクル含有物入りの前記ポリエステル中に、前記供給工程の前記リサイクルエステル材料を、１，４－ジカルボキシベンゼン当量の二酸の総モル数に対し１～１００モル％を占める十分な量で供給する、［１］に記載の方法。
［１６］前記未使用フィードを供給する前記工程が、前記リサイクルフィードを供給する前記工程に先行し、前記方法が、さらに、前記リサイクルフィードを供給する工程の前にまたは並行して、前記反応器中で少なくとも若干量の前記未使用フィードを反応させて未使用ポリエステルオリゴマーを生成する工程を含む、［５］に記載の方法。
［１７］さらに、前記供給工程の前に、少なくとも若干量の前記ｒ－ＤＭＴと、エチレン

グリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、２，２，４，４－テトラメチル－１，４－シクロブタンジオール、ならびにそれらの異性体および組み合わせからなる群より選択されるジオールからなる群より選択される１つまたは複数のジオールとを予備反応させて、エステル交換されたｒ－ＤＭＴを生成する工程を含む、［１］に記載の方法。

［１８］前記予備反応工程を、金属系触媒の存在下で実施し、前記金属系触媒の金属が、Ｓｂ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｍｏ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｐｂ、Ｍｇ、Ｃａ、Ａｇ、Ｎａ、Ｃｅ、Ｂａ、Ｈｇ、Ｆｅ、Ｃｕおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される、［１８］に記載の方法。

［１９］リサイクル含有物入りのポリエステルを製造するためのリサイクルフィード組成物であって、前記リサイクルフィードが、

ｒ－ＤＭＴ、エステル交換されたｒ－ＤＭＴおよびそれらの組み合わせからなる群より選択されるリサイクルエステル材料と、

リサイクルジメチルイソフタレート材料（ｒ－ＤＭＩ）、ならびに

ゲルマニウム材料、アンチモン材料およびそれらの組み合わせからなる群より選択される残留触媒材料

のうち少なくとも１つと

を含む、リサイクルフィード組成物。

［２０］前記リサイクルフィード組成物が、リサイクルジメチルイソフタレート材料（ｒ－ＤＭＩ）を３０００ｐｐｍ以上の量で含む、または、前記残留触媒材料が、前記フィード組成物に対し５～５００ｐｐｍ部の量で存在する、［２０］に記載のリサイクルフィード組成物。