



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013143013/04, 21.02.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.02.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.02.2011 JP 2011-035839

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2015 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 20.07.2016 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 2005298547 А, 27.10.2005. JP
2010150248 А, 08.07.2010. JP 2006219514 А,
24.08.2006. JP 2008094888 А, 24.04.2008. RU
2158278 С2, 27.10.2000.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 23.09.2013(86) Заявка РСТ:
JP 2012/054069 (21.02.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/115084 (30.08.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ИТО Масатеру (JP),
МОРИТА Изуми (JP),
КАВАМУРА Кендзи (JP),
ЯМАДА Тецуя (JP),
КУМАЗАВА Саданори (JP),
ЯМАДА Кацусиге (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

ТОРЭЙ ИНДАСТРИЗ, ИНК. (JP)**(54) ДИОЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СЛОЖНЫЙ ПОЛИЭФИР**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к диольной композиции, пригодной для материала сложного полиэфира. Описана диольная композиция, пригодная для материала сложного полиэфира, содержащая диол в качестве основного компонента и вспомогательный компонент, выбранный из группы, состоящей из органических кислот, аминокислот, аминов, аммиака и диоксида углерода, и характеризующаяся электрической проводимостью в диапазоне от 0,6 до 30 мСм/м, где диол представляет собой этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-

бутандиол или 2,3-бутандиол. Также описан сложный полиэфир, полученный из указанной выше диольной композиции. Описано формованное изделие, изготовленное формованием указанного выше сложного полиэфира. Технический результат - получение сложного полиэфира, характеризующегося улучшенными механическими свойствами и стабильностью при формовании и превосходной цветовой окраской. 3 н. и 2 з.п. ф-лы, 3 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 63/16 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013143013/04, 21.02.2012**(24) Effective date for property rights:
21.02.2012

Priority:

(30) Convention priority:
22.02.2011 JP 2011-035839(43) Application published: **10.04.2015** Bull. № 10(45) Date of publication: **20.07.2016** Bull. № 20(85) Commencement of national phase: **23.09.2013**(86) PCT application:
JP 2012/054069 (21.02.2012)(87) PCT publication:
WO 2012/115084 (30.08.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**ITO Masateru (JP),
MORITA Izumi (JP),
KAVAMURA Kendzi (JP),
YAMADA Tetsuya (JP),
KUMAZAVA Sadanori (JP),
YAMADA Katsusige (JP)**

(73) Proprietor(s):

TOREJ INDASTRIZ, INK. (JP)(54) **DIOL COMPOSITION AND POLYESTER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a diol composition suitable for polyester material. Described is a diol composition suitable for polyester material containing diol as main component and an auxiliary component selected from a group consisting of organic acids, amino acids, amines, ammonia and carbon dioxide, and characterised by electrical conductivity in range of 0.6-30 mS/m, where diol is ethylene glycol,

1,3-propanediol, 1,2-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol or 2,3-butanediol. Also described is a polyester, obtained from said diol composition. Described is a moulded article made by moulding said polyester.

EFFECT: obtaining a polyester characterised by improved mechanical properties and stability during moulding and excellent colour shade.

5 cl, 3 tbl, 6 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к диольной композиции, содержащей диол в качестве основного компонента, где данную композицию используют в качестве сложного полиэфира, и к сложному полиэфиру, и к его получению из диольной

5 композиции.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Сложный полиэфир используется в широком спектре областей применения, включающих волокна, пленки и бутылки, вследствие его превосходных свойств. Например, полиэтилентерефталат, который получают в результате поликонденсации

10 этиленгликоля и терефталевой кислоты, используется во многих областях применения вследствие его превосходных механической прочности, химических свойств и тому подобного, и его производят массово по всему миру в качестве синтетического волокна, наиболее подходящего для изготовления одежды. Например, для

15 политриметилтерефталата, который получают из 1,3-пропандиола и терефталевой кислоты, его рынок расширяется вследствие разработки в последние годы недорогих способов синтеза 1,3-пропандиола, и политриметилтерефталат предполагается использовать при изготовлении одежды мягкой текстуры, использующей свойства полимера, такие как превосходная прочность на растяжение и низкое значение модуля Юнга.

20 В последние годы вследствие проблем стремительного роста цен и исчерпания нефтяных ресурсов становятся востребованными сложные полиэфир, полученные из источников на основе биомассы. В дополнение к полимолочной кислоте, получаемой в ходе полимеризации молочной кислоты, получаемой способом ферментации, в качестве сложного полиэфира, полученного из источников на основе биомассы, был разработан

25 полибутиленсукцинат, получаемый в результате синтеза мономера в ходе химической конверсии янтарной кислоты, получаемой способом ферментации, и полимеризации мономера (патентный документ 1). Сложным полиэфирам, полученным из источников на основе биомассы, свойственна проблема, заключающаяся в возможном наличии примесей, происходящих из источника биомассы, и в качестве средства разрешения

30 проблемы были разработаны способы удаления примесей, происходящих из источников биомассы, при использовании наночистотной мембраны (патентные документы 2 и 3).

ДОКУМЕНТЫ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕГО УРОВНЯ ТЕХНИКИ

ПАТЕНТНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

35 Патентный документ 1: японский патент № 4380654

Патентный документ 2: JP 2007-502325 W

Патентный документ 3: JP 2010-150248 A

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

ПРОБЛЕМЫ, РЕШАЕМЫЕ ИЗОБРЕТЕНИЕМ

40 Из сложного полиэфира получают различные формованные изделия посредством формования, и, как известно, в ходе формования из расплава сложный полиэфир разлагается, где данное разложение в общем случае выражают в виде скорости потери массы при нагревании. Высокая скорость потери массы при нагревании может вызвать ухудшение механических свойств смолы или уменьшить стабильность при формовании.

45 В качестве сложного полиэфира с ароматической основной цепью, характеризующегося низкой скоростью потери массы при нагревании, были разработаны полиэтилентерефталат, политриметилтерефталат и полибутилентерефталат, и дальнейшее уменьшение скорости потери массы при

нагревании для данных сложных полиэфиров дополнительно улучшает их физические свойства и, в дополнение к этому, делает возможным высокоскоростное формование при высокой температуре.

5 Таким образом, одна цель настоящего изобретения заключается в разработке способа получения сложного полиэфира, характеризующегося меньшей скоростью потери массы при нагревании и в большей мере превосходными механическими свойствами и стабильностью при формовании по сравнению с традиционными сложными полиэфирами.

СРЕДСТВА РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ

10 Для решения описанных выше проблем авторы настоящего изобретения провели тщательные исследования, целью которых была разработка диольного компонента, составляющего сложный полиэфир. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что контроль электрической проводимости диольной композиции, используемой в качестве материала сложного полиэфира, уменьшает скорость потери массы при нагревании
15 сложного полиэфира и обеспечивает сложный полиэфир с превосходными механическими свойствами и технологическими характеристиками при формовании, и, тем самым, достигали цели, поставленной настоящим изобретением.

Таким образом, настоящее изобретение составляют представленные ниже пункты (1)-(7).

20 (1) Диольная композиция, содержащая диол в качестве основного компонента и характеризующаяся электрической проводимостью в диапазоне от 0,6 до 30 мСм/м.

(2) Диольная композиция по п.(1) и характеризующаяся значением рН в диапазоне от 5 до 7,5.

25 (3) Диольная композиция по п.(1) или п.(2), содержащая диол, полученный из источников на основе биомассы.

(4) Диольная композиция по любому из пп.(1)-(3), содержащая в качестве основного компонента линейный алифатический диол.

30 (5) Диольная композиция по любому из пп.(1)-(4), где линейный алифатический диол представляет собой этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол или 2,3-бутандиол.

(6) Сложный полиэфир, полученный из диольной композиции по любому из пп.(1)-(5) и дикарбоновой кислоты.

(7) Формованное изделие, изготовленное путем формования сложного полиэфира по п.(6).

35 ЭФФЕКТЫ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение предлагает сложный полиэфир, характеризующийся пониженной скоростью потери массы при нагревании и, в дополнение к этому, превосходной цветовой окраской при одновременном сохранении эксплуатационных характеристик традиционных сложных полиэфиров. Кроме того, сложный полиэфир,
40 полученный по настоящему изобретению, характеризуется превосходными механическими свойствами и стабильностью при формовании и, в дополнение к этому, делает возможным высокоскоростное формование при использовании формования из расплава при высокой температуре, и, следовательно, физические свойства формованного изделия и производительность будут улучшены по сравнению с
45 традиционными сложными полиэфирами.

НАИЛУЧШИЙ СПОСОБ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Диольная композиция по изобретению содержит диол в качестве основного компонента и, в дополнение к этому, вещество, которое вносит свой вклад в

электрическую проводимость, в качестве вспомогательного компонента (ниже в настоящем документе называемое «вспомогательный компонент»). Диол представляет собой общий термин для соединений, имеющих две гидроксильные группы и при совместном использовании с дикарбоновой кислотой известных в качестве сложного полиэфира. Как известно, сам диол не характеризуется электрической проводимостью. Конкретные примеры диолов включают линейные алифатические диолы, такие как этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, 2,3-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,2-пентандиол, 1,3-пентандиол, 1,4-пентандиол, неопентилгликоль, 1,6-гександиол, 1,7-гептандиол, 1,8-октандиол, 1,9-нонандиол, 1,10-декандиол, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль и политетраметиленгликоль; разветвленные алифатические диолы, такие как 2-метил-1,3-пропандиол, 3-метил-1,5-пентандиол, 2-метил-1,8-октандиол и 2,2-диэтил-1,3-пропандиол; циклические алифатические диолы, такие как 1,2-циклогександиол, 1,4-циклогександиол, 1,2-циклогександиметанол, 1,4-циклогександиметанол, 1,3-циклобутандиол, 2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутандиол, гидрированный бисфенол А, изосорбид, изоманнид и изоидид; и дополнительно ароматические диолы, такие как гидрохинон, резорцин, дигидроксифенил, нафталиндиол, дигидроксibenзол и дигидрокситолуол. Диольная композиция по изобретению может содержать по меньшей мере один из данных диолов, и может содержать два или более диола. Уровень содержания диола в диольной композиции предпочтительно составляет 95% масс. или более, и более предпочтительно 99% масс. или более.

Примеры вспомогательных компонентов, содержащихся в диольной композиции, включают органические кислоты, аминокислоты, амины и аммиак, диоксид углерода и тому подобное. Конкретные примеры органических кислот включают щавелевую кислоту, уксусную кислоту, молочную кислоту, муравьиную кислоту, пировиноградную кислоту, пропионовую кислоту, малоновую кислоту, янтарную кислоту, лимонную кислоту, гликолевую кислоту, яблочную кислоту, н-масляную кислоту, изомасляную кислоту, гидроксимасляную кислоту, α -кетоглутаровую кислоту, малеиновую кислоту, винную кислоту, глиоксиловую кислоту, цитраконовую кислоту, пироглутаровую кислоту и аскорбиновую кислоту, которые могут быть использованы индивидуально или в комбинации. Данные вспомогательные компоненты до настоящего времени предполагались в качестве вещества, вызывающего окрашивание сложного полиэфира, и содержания данных вспомогательных компонентов в диольной композиции для материала сложного полиэфира до настоящего времени избегали. Однако, настоящее изобретение характеризуется обязательным наличием данных вспомогательных компонентов для контролируемого выдерживания электрической проводимости диольной композиции и использованием диольной композиции в качестве материала сложного полиэфира, что, тем самым, уменьшает скорость потери массы при нагревании сложного полиэфира.

Более конкретно, диольная композиция по изобретению за счет наличия вспомогательных компонентов характеризуется электрической проводимостью в диапазоне от 0,6 до 30 мСм/м. Электрическая проводимость диольной композиции представляет собой величину электрической проводимости, измеренную при погружении электрода с платиновой чернью в водный раствор диольной композиции при 23°C при концентрации диольной композиции 16,67% масс., и электрическая проводимость может быть измерена при использовании ячейки для определения электрической проводимости в аппарате для определения качества воды. Электрическая проводимость диольной композиции коррелирует с уровнем содержания вспомогательных компонентов в

диольной композиции, и поэтому электрическую проводимость диольной композиции можно контролируемо выдерживать в результате контролируемого выдерживания уровня содержания вспомогательных компонентов. В случае нахождения электрической проводимости диольной композиции в данном диапазоне скорость потери массы при нагревании сложного полиэфира, полученного из диольной композиции, уменьшится. Однако, электрическая проводимость, составляющая 0,6 мСм/м или менее, не является предпочтительной, поскольку это увеличивает скорость потери массы при нагревании сложного полиэфира, и электрическая проводимость, большая, чем 30 мСм/м, не является предпочтительной, поскольку это ингибирует полимеризацию сложного полиэфира и уменьшает молекулярную массу, температуру плавления и выход сложного полиэфира. С точки зрения предотвращения окрашивания сложного полиэфира вследствие присутствия вспомогательных компонентов верхний предел электрической проводимости диольной композиции предпочтительно составляет не более 10 мСм/м, и более предпочтительно не более 3 мСм/м.

Диольная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно характеризуется значением рН в диапазоне от 5 до 7,5. Значение рН диольной композиции является значением рН водного раствора диольной композиции при 23°C для концентрации диольной композиции 16,67% масс. В случае значения рН менее 5, при полимеризации сложного полиэфира могут образовываться побочные продукты и уменьшаться выход. В случае значения рН более 7,5, будет иметь место то же самое, что и в случае значения рН, меньшего, чем 5, а если в дополнение к этому присутствует аминовое соединение в избыточном количестве, могут проявляться окрашивание сложного полиэфира и неприятный запах. Значение рН более предпочтительно находится в диапазоне от 6 до 7. Значение рН диольной композиции можно контролировать путем добавления надлежащего количества кислоты или щелочи, соблюдая диапазон электрической проводимости от 0,6 до 30 мСм.

Если диол, содержащийся в диольной композиции, присутствует в виде очищенного диола, полученного в ходе ряда известных органических химических каталитических реакций из ацетилена, малеинового ангидрида или пропиленоксида, полученных из нефти, (ниже в настоящем документе называемый "диол, полученный из нефти"), то вышеупомянутые вспомогательные компоненты не образуются в виде примесей, или, если все же образуются, то будут содержаться в бесконечно малом количестве, и, таким образом, электрическую проводимость диольной композиции можно контролировать в желательном диапазоне путем добавления соответствующего количества к очищенному диолу вспомогательных компонентов.

В случае, если диол в композиции получен из источников на основе биомассы, (ниже в настоящем документе его называют "диол, полученный из источников на основе биомассы"), вспомогательные компоненты, происходящие из биомассы, могут присутствовать в виде примесей, образованных в ходе получения диола, и, таким образом, количество вспомогательных компонентов, содержащихся в диольной композиции, можно контролировать путем контроля за процессом очистки диола, в результате чего, в свою очередь, можно контролировать величину электрической проводимости диольной композиции.

Конкретные примеры источников на основе биомассы включают моносахариды, такие как гексозы, такие как глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза, сорбоза и тагатоза, и пентозы, такие как арабиноза, ксилоза, рибоза, ксилулоза и рибулоза; дисахариды/полисахариды, такие как пентозан, сахароза, крахмал и целлюлоза; жирные кислоты, такие как масляная кислота, капроновая кислота, каприловая кислота, каприновая

кислота, лауриновая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, пальмитолеиновая кислота, стеариновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, линоленовая кислота, монокутиновая кислота, арахидиновая кислота, эйкозеновая кислота, арахидоновая кислота, бегеновая кислота, эруковая кислота, докозапентаеновая кислота, докозагексаеновая кислота, лигноцериновая кислота и церакореновая кислота; и полиспирты, такие как глицерин, маннит, ксилит и рибит.

Диол, полученный из источников на основе биомассы, может быть получен из источников на основе биомассы в результате использования известных органических химических каталитических реакций, путем превращения промежуточного продукта, такого как дикарбоновая кислота, ангидрид дикарбоновой кислоты или циклический простой эфир, полученного культивированием микроорганизмов, которые способны усваивать источники на основе биомассы, в диол в результате химического превращения, или может быть получен непосредственно путем культивирования микроорганизмов, которые способны усваивать биомассу.

Для способа получения диола из источников на основе биомассы в результате использования известных органических химических каталитических реакций, например, использования пентозы в качестве источников на основе биомассы, диол, такой как бутандиол, может быть легко получен в результате комбинирования известной реакции дегидратации и каталитической реакции.

Один из известных способов превращения промежуточного продукта, полученного из источников на основе биомассы, в диол в результате осуществления химической реакции заключается в гидрировании дикарбоновой кислоты, полученной посредством известной культуры микроорганизмов, под действием катализатора восстановления с получением диола. В случае 1,4-бутандиола, примеры способа включают превращение, например, янтарной кислоты, янтарного ангидрида, сложного эфира янтарной кислоты, малеиновой кислоты, малеинового ангидрида, сложного эфира малеиновой кислоты, тетрагидрофурана или γ -бутиролактона, полученных посредством известной культуры микроорганизмов, в 1,4-бутандиол в результате проведения химического синтеза, и эффективным и предпочтительным является получение 1,4-бутандиола путем гидрирования янтарной кислоты под действием катализатора восстановления.

Примеры известных способов получения диола непосредственно в ходе ферментации микроорганизмов, которые способны усваивать источники на основе биомассы, включают способ получения 1,3-пропандиола или 1,4-бутандиола, описанный в публикации WO2007/097260, способ получения 1,2-пропандиола, описанный в публикации WO2005/073364, и способ получения этиленгликоля, описанный в японском патенте № 4380654. Кроме того, в полной мере предполагается, что недавние разработки метаболической инженерии микроорганизмов и геной инженерии приведут к созданию способов получения различных диолов непосредственно в результате культивирования микроорганизмов.

Предпочтительными диолами, полученными из источников на основе биомассы, с учетом известного технологического уровня получения диола, являются линейные алифатические диолы, такие как этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, 2,3-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,2-пентандиол, 1,3-пентандиол, 1,4-пентандиол, неопентилгликоль, диэтиленгликоль, 1,6-гександиол, 1,7-гептандиол, 1,8-октандиол, 1,9-нонандиол, 1,10-декандиол, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль и политетраметилэтиленгликоль, и этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол и 2,3-бутандиол являются более предпочтительными.

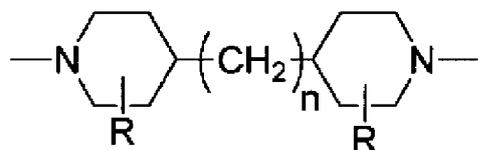
Для получения диольной композиции по изобретению из диола, полученного из нефти, вспомогательные компоненты могут быть надлежащим образом добавлены к диолу, полученному из нефти, поскольку вспомогательные компоненты не содержатся в диоле, полученном из нефти, как это упоминалось выше.

5 В способе получения диольной композиции по изобретению из диола, полученного из источников на основе биомассы, в случае получения диола путем проведения химической реакции для промежуточного продукта, полученного из источников на основе биомассы, вспомогательные компоненты, полученные из источников на основе биомассы, иногда удаляют на стадии очистки промежуточного продукта, в случае чего
10 вспомогательные компоненты могут быть добавлены по мере надобности. В случае получения диола непосредственно в результате культивирования микроорганизмов, которые способны усваивать источники на основе биомассы, очистка диолсодержащего культурального раствора позволяет контролировать уровень содержания вспомогательных компонентов, полученных из источников на основе биомассы, и
15 контролировать электрическую проводимость диольной композиции. Как упоминалось выше, вспомогательные компоненты, которые могут содержаться в диоле, полученном из источников на основе биомассы, предположительно представляют собой вещество, вызывающее ухудшение цветовой окраски сложного полиэфира, и цель предшествующего уровня техники заключалась в насколько возможно большем
20 удалении вспомогательных компонентов, полученных из источников на основе биомассы, в результате проведения высокой очистки раствора, содержащего диол, полученный из источников на основе биомассы. Поэтому никогда не было известно о технологической идеи, заключающейся в намеренном проведении очистки таким образом, чтобы сохранить вспомогательные компоненты, полученные из источников
25 на основе биомассы, для контроля величины электрической проводимости диольной композиции. Например, в публикации JP 2007-502325 W описывается способ высокой очистки диола с применением очистки при использовании нанопермеационной мембраны, но электрическая проводимость диольной композиции, полученной по данному способу, согласно оценке является меньшей, чем 0,6 мСм/м (см. JP 2007-502325
30 W, параграф [0130]). Кроме того, JP 2010-150248 A раскрывает способ очистки диолсодержащего раствора, но электрическая проводимость диольной композиции, полученной по данному способу, оказалась большей, чем 30 мСм/м, на основании экспериментальных результатов авторов настоящего изобретения (см. примеры). Таким образом, авторы настоящего изобретения провели тщательные исследования в
35 отношении способа очистки для получения диольной композиции по изобретению из диола, полученного из источников на основе биомассы, и обнаружили, что желательная электрическая проводимость может быть достигнута в результате улучшения способа очистки, описанного в JP 2010-150248 A, и включения стадии электродиализа (стадия В) между стадией очистки при использовании нанопермеационной мембраны (стадия А) и стадией перегонки (стадия С) (см. примеры).
40

Теперь в качестве примера способов получения диольной композиции согласно настоящему изобретению будет подробно описан способ, в котором комбинируют стадии А-С, где данным способом является улучшенный способ очистки диола относительно способа, описанного в JP 2010-150248 A.

45 Стадия очистки при использовании нанопермеационной мембраны (стадия А) может быть реализована в соответствии со способом, описанным в JP 2010-150248 A. Используемая нанопермеационная мембрана предпочтительно является нанопермеационной мембраной, содержащей полиамид в качестве функционального

слоя, и более предпочтительно нанофильтрационной мембраной, содержащей мостиковый пиперазинполиамид в качестве основного компонента и полиамид, содержащий компонент, имеющий приведенную ниже формулу 1, в качестве функционального слоя.



Формула 1

(где R представляет собой -H или -CH₃, и n представляет собой целое число от 0 до 3).

Диолсодержащий раствор, полученный на стадии А, предпочтительно концентрируют, поскольку в случае низкой концентрации диола на последующей стадии С потребуется много энергии для удаления воды, имеющей температуру кипения, меньшую, чем температура кипения диола. Обычный способ концентрирования раствора пермеата нанофильтрационной мембраны представляет собой способ, использующий концентратор, такой как испаритель, где данный способ может быть использован в настоящем изобретении, но энергия и время, требуемые для концентрирования, будут огромными вследствие намного большей теплоемкости воды в сопоставлении с теплоемкостями органических растворителей. Концентрирование при использовании обратноосмотической мембраны превосходит концентрирование с использованием испарителя в отношении уменьшения энергозатрат, и предпочтительно используется оно. Стадия концентрирования диолсодержащего раствора при использовании обратноосмотической мембраны может быть реализована в соответствии со способом, описанным в JP 2010-150243 А.

Из диолсодержащего раствора, полученного на стадии А, вспомогательные компоненты, оставшиеся по завершении стадии очистки при использовании нанофильтрационной мембраны, могут быть дополнительно удалены на стадии электродиализа (стадия В). Электродиализ представляет собой способ удаления ионных веществ из диолсодержащего раствора посредством катионообменных мембран и анионообменных мембран. Существуют ионообменные мембраны, характеризующиеся границей отсечки задерживаемых компонентов по молекулярной массе, составляющей, например, 100, 300 или 500, которые могут быть выбраны надлежащим образом.

Стадия перегонки (стадия С) может быть реализована в соответствии со способом, описанным в JP 2010-150248 А.

Кроме того, для контроля электрической проводимости в результате очистки диолсодержащего культурального раствора могут быть использованы абсорбенты. В качестве абсорбента известны активированный уголь, цеолит, синтетические смолы и тому подобное. При удалении гидрофобных компонентов предпочтительным будет являться активированный уголь, а при удалении гидрофильных компонентов, предпочтительно использовать гидрофилизированные цеолит или синтетическую смолу.

Кроме того, диолсодержащий раствор может быть подвергнут кристаллизации. Кристаллизация представляет собой способ, в котором высококонцентрированную диольную композицию охлаждают до ее температуры плавления или ниже, и кристаллизованные продукты отделяют от примесей путем фильтрования. Кристаллизация является предпочтительной вследствие высокой селективности для подобных соединений и высокого очищающего эффекта. Однако, поскольку требуется

колоссальная энергия для охлаждения и возможны трудности при отделении вязких компонентов в ходе фильтрования, для получения высококачественных диольных композиций предпочтительно используют кристаллизацию.

5 Дикарбоновая кислота, которую используют в качестве материала сложного полиэфира совместно с диольной композицией по изобретению, может быть синтезирована путем проведения нефтехимического способа (способа органического синтеза), может быть получена за счет микроорганизмов посредством ферментации или может быть получена в результате комбинирования нефтехимического способа и способа ферментации.

10 Конкретные примеры дикарбоновых кислот включают ароматические дикарбоновые кислоты, алифатические дикарбоновые кислоты и алициклические дикарбоновые кислоты. Примеры ароматических дикарбоновых кислот включают терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, нафталиндикарбоновую кислоту, фталевую кислоту, дифенилдикарбоновую кислоту, дифениловый эфир дикарбоновой кислоты, 15 дифеноксизандикарбоновую кислоту и 5-натрийсульфоизофталевую кислоту; примеры алифатических дикарбоновых кислот включают щавелевую кислоту, янтарную кислоту, адипиновую кислоту, себациновую кислоту, димерную кислоту, малеиновую кислоту и фумаровую кислоту; а примеры алициклических дикарбоновых кислот включают 1,4-циклогександикарбоновую кислоту и декалиндикарбоновую кислоту. Кроме того, 20 дикарбоновой кислотой может быть дикарбоновая кислота, полученная из биомассы по способу ферментации. Ее примеры включают янтарную кислоту, полученную в результате выращивания рекомбинантных бактерий *Brevibacterium flavum* - аэробных коринеформных бактерий, а затем обеспечения анаэробного воздействия бактерий на органический сырьевой материал в растворе, содержащем диоксид углерода, (JP 11- 25 196888 A). Кроме того, дикарбоновой кислотой может быть дикарбоновая кислота, полученная в результате комбинирования химической реакции и ферментативной реакции при использовании биомассы или продуктов ферментации, производимой микроорганизмами, в качестве предшественника. Ее примеры включают щавелевую 30 кислоту, полученную в результате проведения ферментативной реакции для оксамида (JP 05-38291 A), адипиновую кислоту, полученную в результате проведения реакции гидрирования муконовой кислоты при использовании рекомбинантной *E. coli*, (*Journal of American Chemical Society* No. 116 (1994) 399-400), и себациновую кислоту, полученную из касторового масла. Предпочтительно могут быть использованы любые из данных дикарбоновых кислот; предпочтительными являются ароматические дикарбоновые 35 кислоты, и более предпочтительной является терефталевая кислота.

Для способа получения сложного полиэфира, получаемого из диольной композиции по изобретению, и дикарбоновой кислоты, может быть использован известный способ как таковой. Например, сложный полиэфир может быть получен в результате 40 проведения реакции этерификации или реакции переэтерификации диольной композиции под действием дикарбоновой кислоты или дикарбонокислотного компонента, содержащего ее производное, образующее сложный эфир, и последующей реакции поликонденсации. Могут быть использованы любые реакции, такие как растворная реакция, использующая растворитель, и реакция плавления, в которой проводят плавление при нагревании, но 45 предпочтительной является реакция плавления вследствие возможности эффективного получения сложного полиэфира хорошего качества. Катализатор и растворитель, используемые в реакции, могут быть оптимизированы в соответствии с диольной композицией и дикарбонокислотным компонентом. Говоря конкретно, в качестве способа получения сложного полиэфира известны способы переэтерификации и способы

непосредственной полимеризации. Например, могут быть использованы способ переэтерификации при использовании диалкилового сложного эфира ароматической дикарбоновой кислоты и диольной композиции согласно настоящему изобретению, способ, в котором реакцию поликонденсации проводят после синтеза сложного эфира ароматической дикарбоновой кислоты и диольной композиции согласно настоящему изобретению, или реакция непосредственной полимеризации алифатической дикарбоновой кислоты под действием диольной композиции согласно настоящему изобретению. При реакции этерификации или реакции переэтерификации и последующей реакции поликонденсации могут быть использованы периодический способ или непрерывный способ. В каждой реакции может быть использована любая реакционная емкость, такая как реакционные емкости, относящиеся к типу емкости с перемешиванием, реакционные емкости, относящиеся к типу смесителя, реакционные емкости, относящиеся к типу колонны, реакционные емкости, относящиеся к типу экструдера, и тому подобное. Данные реакционные емкости могут быть использованы в комбинации из двух и более из них.

В реакции этерификации или реакции переэтерификации и последующей реакции поликонденсации для промотирования прохождения реакции могут быть использованы катализаторы. В качестве соединения, которое исполняет функцию катализатора, говоря конкретно, предпочтительными являются соединения титана, соединения олова, соединения алюминия, соединения кальция, соединения лития, соединения магния, соединения кобальта, соединения марганца, соединения сурьмы, соединения германия, соединения цинка и тому подобное, поскольку они являются высоко реакционноспособными и могут увеличивать скорость прохождения реакции и выход получаемого в результате сложного полиэфира. Примеры катализаторов переэтерификации включают ацетаты щелочных металлов, и примеры катализаторов полимеризации включают диоксид германия, оксид сурьмы с небольшим загрязнением, например, висмутом, дополнительно, соединения переходных металлов, таких как кобальт, и алкоксититанат. В их числе предпочтительными являются соединения титана, соединения олова, соединения алюминия, соединения сурьмы и соединения германия, поскольку для достижения эффективного получения время реакции может быть уменьшено; более предпочтительными являются соединения титана и/или соединения олова, поскольку можно легко контролировать свойства кристаллизации, и может быть получен сложный полиэфир, обладающий превосходными качествами, такими как термостойкость, стойкость к гидролизу и теплопроводность; и еще более предпочтительными являются соединения титана, поскольку они являются экологически безвредными. Примеры соединений титана включают сложные эфиры титановой кислоты, такие как тетра-*n*-пропиловый сложный эфир, тетра-*n*-бутиловый сложный эфир, тетраизопропиловый сложный эфир, тетраизобутиловый сложный эфир, тетра-трет-бутиловый сложный эфир, циклогексильный сложный эфир, фениловый сложный эфир, бензиловый сложный эфир, толиловый сложный эфир и их смешанные сложные эфиры. Прежде всего, предпочтительными являются тетрапропилтитанат, тетрабутилтитанат и тетраизопропилтитанат вследствие возможности эффективного получения смолы сложного полиэфира, и в частности, предпочтительно используют тетра-*n*-бутилтитанат и тому подобное. Примеры соединений олова включают оксид монобутилолова, оксид дибутилолова, оксид метилфенилолова, оксид тетраэтилолова, оксид гексаэтилолова, оксид циклогексагексилдилолова, оксид дидодецилолова, гидроксид триэтилолова, гидроксид трифенилолова, ацетат триизобутилолова, диацетат дибутилолова, дилауринат дифенилолова, трихлорид монобутилолова, дихлорид

дибутилолова, хлорид трибутилолова, сульфид дибутилолова, оксид
бутилгидроксиолова, метилстанноновую кислоту, этилстанноновую кислоту и
бутилстанноновую кислоту, в числе которых, в частности, предпочтительно используют
5 производные моноалкилолова вследствие возможности эффективного получения
сложных полиэфиров. Такие соединения, которые исполняют функцию катализатора,
в реакции этерификации или реакции переэтерификации и последующей реакции
поликонденсации могут быть использованы индивидуально или в комбинации. Для
синхронизации добавления может быть использован любой способ, такой как добавление
10 непосредственно после добавления материалов исходного сырья, добавление совместно
с материалами исходного сырья или добавление во время реакции. Количество
соединений, которые исполняют функцию катализатора, в случае соединений титана
предпочтительно будет находиться в диапазоне от 0,01 до 0,3 массовых частей в расчете
на 100 массовых частей полученного сложного полиэфира. С точки зрения
15 термостойкости, цветового оттенка и реакционной способности полимера более
предпочтительно оно находится в диапазоне от 0,02 до 0,2 массовых частей, и еще более
предпочтительно в диапазоне от 0,03 до 0,15 массовых частей.

При получении сложного полиэфира по изобретению для улучшения термостойкости,
цветового оттенка, атмосферостойкости, долговечности и тому подобного могут быть
20 добавлены обычные добавки, например, один или несколько из УФ-поглотителей,
термостабилизаторов, лубрикантов, антиадгезивов, окрашивающих веществ,
включающих красители и пигменты, и тому подобного, до тех пор пока это не будет
препятствовать достижению цели настоящего изобретения.

Сложным полиэфиром согласно настоящему изобретению является сложный
полиэфир, полученный при использовании диольной композиции и дикарбоновой
25 кислоты, описанных выше в качестве материалов исходного сырья, конкретные примеры
которых включают следующие далее сложные полиэфиры.

Примеры сложных полиэфиров, полученных из диольной композиции, содержащей
этиленгликоль в качестве основного компонента, включают сложный полиэфир,
полученный из диольной композиции и янтарной кислоты (полиэтиленсукцинат),
30 сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и адипиновой кислоты
(полиэтиленадипинат), сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и
янтарной кислоты и адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной
композиции и щавелевой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной
композиции и себаценовой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной
35 композиции и терефталевой кислоты (полиэтилентерефталат), и сложный полиэфир,
полученный из диольной композиции и нафталиндикарбоновой кислоты
(полиэтиленнафталат).

Примеры сложных полиэфиров, полученных из диольной композиции, содержащей
1,3-пропандиол в качестве основного компонента, включают сложный полиэфир,
40 полученный из диольной композиции и янтарной кислоты, сложный полиэфир,
полученный из диольной композиции и адипиновой кислоты (политриметиленадипинат),
сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты и
адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и
щавелевой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и
45 себаценовой кислоты (политриметиленсебаценоат), и сложный полиэфир, полученный
из диольной композиции и терефталевой кислоты (политриметилентерефталат).

Примеры сложных полиэфиров, полученных из диольной композиции, содержащей
1,2-пропандиол в качестве основного компонента, включают сложный полиэфир,

полученный из диольной композиции и янтарной кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты и адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и щавелевой кислоты, сложный
5 полиэфир, полученный из диольной композиции и себациновой кислоты, и сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и терефталевой кислоты.

Примеры сложных полиэфиров, полученных из диольной композиции, содержащей 1,3-бутандиол в качестве основного компонента, включают сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты, сложный полиэфир,
10 полученный из диольной композиции и адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты и адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и щавелевой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и себациновой кислоты, и сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и терефталевой кислоты.

Примеры сложных полиэфиров, полученных из диольной композиции, содержащей 1,4-бутандиол в качестве основного компонента, включают сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты (полибутиленсукцинат), сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты и
20 адипиновой кислоты (полибутиленсукцинат-адипинат), сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и щавелевой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и себациновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и терефталевой кислоты (полибутилентерефталат), сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты и терефталевой
25 кислоты (полибутиленсукцинат-терефталат), и сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и нафталиндикарбоновой кислоты (полибутиленнафталат).

Примеры сложных полиэфиров, полученных из диольной композиции, содержащей 2,3-бутандиол в качестве основного компонента, включают сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты, сложный полиэфир,
30 полученный из диольной композиции и адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и янтарной кислоты и адипиновой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и щавелевой кислоты, сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и себациновой кислоты, и сложный полиэфир, полученный из диольной композиции и терефталевой кислоты.

Кроме того, сложный полиэфир по изобретению также включает сложные сополиэфиры, полученные в результате добавления сополимера в качестве третьего компонента к описанным выше диольной композиции по изобретению и дикарбоновой
кислоте. Конкретные примеры сополимеров включают по меньшей мере одно полифункциональное соединение, выбранное из группы, состоящей из
40 бифункциональных гидроксикарбоновых кислот, три- и более полифункциональных (для получения сшитой структуры) многоатомных спиртов, три- и более полифункциональных поликарбоновых кислот и/или их ангидридов и три- и более полифункциональных гидроксикарбоновых кислот. В числе данных сополимеров, в частности, в подходящем для использования случае применяют бифункциональные и/
45 или три- и более полифункциональные гидроксикарбоновые кислоты, поскольку имеется тенденция к возможному легкому получению высокополимеризованного сложного сополиэфира. Прежде всего, наиболее предпочтительный способ заключается в использовании три- и более полифункциональной гидроксикарбоновой кислоты,

поскольку даже в случае использования в очень небольших количествах легко может быть получен высокополимеризованный сложный полиэфир без использования упомянутого ниже удлинителя цепи. Конкретные примеры сложных сополиэфиров включают сложные полиэфиры, включающие молочную кислоту в качестве третьего компонента, (например, полибутиленсукцинат-лактат), и сложные полиэфиры, включающие бисфенол А в качестве третьего компонента, (например, полибутиленсукцинат-карбонат).

Одна из характеристик физических свойств сложного полиэфира по изобретению заключается в том, что в результате использования диольной композиции, характеризующейся электрической проводимостью в диапазоне от 0,6 до 30 мСм/м, в качестве материала исходного сырья, скорость потери массы при нагревании уменьшается по сравнению со сложными полиэфирами, полученными из известных диолов. Скорость потери массы при нагревании представляет собой величину скорости потери массы, рассчитанную при выдерживании образца сложного полиэфира в течение заданного периода времени при температуре плавления сложного полиэфира или приблизительно равной ей. Например, это величина, рассчитанная по массе по истечении 10 минут после нагревания до температуры измерения (W1), без какого-либо воздействия воды/растворителя, содержащихся в сложном полиэфире, и массе по истечении 30 минут после нагревания (W2) при использовании приведенного ниже уравнения 1.

Скорость потери массы при нагревании (%) = $\{(W1-W2)/W1\} \times 100$ (Уравнение 1)

Предпочтительная скорость потери массы при нагревании сложного полиэфира по изобретению, рассчитанная согласно уравнению 1, может варьироваться в зависимости от типа сложного полиэфира, но в общем случае она предпочтительно составляет 0,3% или менее, более предпочтительно 0,2% или менее, и еще более предпочтительно 0,1% или менее. Даже в случае демонстрации сложным полиэфиром скорости потери массы при нагревании, несколько большей, чем 0,3%, сложный полиэфир будет характеризоваться тем же самым уровнем применимости, как и товарные пластики. Однако, поскольку сложный полиэфир получают в условиях плавления при скорости потери массы при нагревании сложного полиэфира, составляющей 0,3% или менее, может быть получено высококачественное формованное изделие из сложного полиэфира, характеризующееся превосходными механическими свойствами и стабильностью при формовании, и в дополнение к этому, может быть проведено высокоскоростное формование, поскольку сложный полиэфир выдерживает формование из расплава при высокой температуре. В диапазоне, составляющем 0,3% или менее, чем меньше будет скорость потери массы при нагревании сложного полиэфира, тем более высоким будет качество получаемого в результате формованного изделия из сложного полиэфира.

Кроме того, в случае электрической проводимости диольной композиции - материала сложного полиэфира - в диапазоне от 0,6 до 30 мСм/м, будут получать сложный полиэфир, превосходный также и в отношении цветовой окраски. Цветовую окраску определяют по пожелтению (величине YI), и верхний предел желтизны (величины YI) сложного полиэфира по изобретению предпочтительно составляет не более 30, более предпочтительно не более 20, и еще более предпочтительно не более 10. Даже в случае демонстрации сложным полиэфиром величины YI, большей, чем 30, сложный полиэфир будет достаточно подходящим для использования в качестве товарного пластика вследствие незначительности воздействия на его механические свойства. Однако, величина YI, не превышающая 30, обеспечивает получение высококачественного формованного изделия из сложного полиэфира, характеризующегося превосходной

цветовой окраской. В настоящем документе величина YI является величиной, рассчитанной по методу, соответствующему документу JIS K7105.

Сложный полиэфир по изобретению по мере надобности может быть смешан с товарными термопластическими смолами для использования полученной в результате композиции смолы в различных областях применения. Примеры товарных термопластических смол включают полиолефиновые смолы, такие как полиэтилен, полипропилен, этилен-винилацетатный сополимер и этилен- α -олефиновый сополимер; галогенсодержащие смолы, такие как поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, хлорированные полиолефины и поливинилиденфторид; стирольные смолы, такие как полистирол и акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер; смолы сложных полиэфиров, такие как полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат; эластомеры, такие как полиизопрен, полибутадиен, акрилонитрил-бутадиеновый сополимерный каучук, стирол-бутадиеновый сополимерный каучук и стирол-изопреновый сополимерный каучук; полиамидные смолы, такие как нейлон-6,6 и нейлон-6; кроме того, поливинилацетат; метакрилатные смолы; поликарбонатные смолы; полиацеталь; полифениленоксид; и полиуретан. Для контроля различных свойств могут быть использованы в комбинации различные компатибилизаторы (присадки, улучшающие совместимость).

Кроме того, сложный полиэфир по изобретению может быть перемешан с различными общеизвестными добавками для использования полученной в результате композиции в различных областях применения. Примеры добавок включают добавки для смолы, такие как зародыши кристаллизации, антиоксиданты, вещества, препятствующие слипанию, УФ-поглотители, светостабилизаторы, пластификаторы, термостабилизаторы, окрашивающие вещества, ингибиторы горения, смазки для форм, антистатика, вещества, препятствующие запотеванию, улучшители смачиваемости поверхности, стимуляторы возгорания, пигменты, лубриканты, диспергаторы и различные поверхностно-активные вещества.

Кроме того, сложный полиэфир по изобретению может быть перемешан с различными общеизвестными наполнителями для использования полученной в результате композиции в различных областях применения.

Примеры неорганических наполнителей включают безводный диоксид кремния, слюду, тальк, диоксид титана, карбонат кальция, диатомовую землю, аллофанит, бентонит, титанат калия, цеолит, сепиолит, смектит, каолин, каолинит, стекловолокна, известняк, углерод, волластонит, прокаленный перлит и соли, такие как силикаты (например, силикат кальция и силикат натрия), оксид алюминия, карбонат магния, гидроксиды (например, гидроксид кальция), карбонат трехвалентного железа, оксид цинка, оксид железа, фосфат алюминия и сульфат бария.

Примеры органических наполнителей включают сырой крахмал, модифицированный крахмал, волокнистую массу, хитин/хитозан, порошок из скорлупы кокосового ореха, древесную муку, бамбуковую муку, порошок из коры и порошок из кенафа, солому и тому подобное.

Для получения описанной выше композиции может быть использована каждая общеизвестная методика смешивания/замешивания. Примеры смесителей, которые могут быть использованы, включают горизонтальные цилиндрические смесители, V-образные смесители, барабанные смесители, относящиеся к двухконусному типу, смесители, такие как ленточные смесители и ультрасмесители, и различные смесители непрерывного действия. Примеры месительных машин, которые могут быть использованы, включают месительные машины, относящиеся к периодическому типу,

такие как вальцы и закрытые резиносмесители, одноступенчатые и двухступенчатые месительные машины непрерывного действия, двухчервячные экструдеры и одночервячные экструдеры. Примеры способов замешивания включают способ, при котором к нагретому расплаву добавляют и перемешивают различные добавки, наполнители и термопластические смолы. Кроме того, для однородного диспергирования описанных выше различных добавок также может быть использовано примешивание масла и тому подобного.

Сложный полиэфир по изобретению может быть подвергнут известному способу формования, применимому к товарным пластикам в целях получения формованного изделия. Примеры способов формования включают прямое прессование (прямое прессование, формующее ламинирование, формующее штампование), литьевое формование, экструзионное формование и соэкструзионное формование (экструдирование пленки по способу раздувания или по способу Т-образной экструзионной головки, ламинирование, экструдирование листов, экструдирование труб, экструдирование проводов/кабелей, экструдирование профилированных изделий), формование пустотелых изделий (различные раздувные формования), каландрование, формование пеноматериалов (формование пеноматериалов из расплава, формование пеноматериалов из твердой фазы), формование в твердой фазе (одноосное растяжение, двухосное растяжение, вальцевание, получение ориентированного нетканого материала, термоформование [вакуумное формование, воздушное пневматическое формование], пластическое формование), порошковое формование (центробежное формование) и формование различных нетканых материалов (сухой способ, адгезионный способ, способ переплетения, способ скрепления прядением и тому подобное).

При использовании описанных выше способов формования могут быть изготовлены различные формованные изделия, такие как однослойная пленка, многослойная пленка, растягивающаяся пленка, усадочная пленка, ламинатная пленка, однослойный лист, многослойный лист, растягивающийся лист, труба, провод/кабель, одноволоконная нить, многоволоконная нить, различные нетканые материалы, малокрученая нить, штапельное волокно, извитые волокна, растягивающаяся лента или полоса, полосчатая лента, расщепленная пряжа, композитные волокна, бутылка, формованная с раздувом, и пеноматериал. Изготовленные формованные изделия предположительно используют для пластиковых сумок для покупок, пакетов для мусора, различных пленок, таких как пленки сельскохозяйственного назначения, различных контейнеров, таких как контейнеры для косметики, контейнеры для моющих средств, контейнеры для продуктов питания и контейнеры для отбеливателя, одежды, рыболовных лесок, рыболовных сетей, канатов, связывающих материалов, хирургической нити, материалов заготовок для санитарных покрытий, сумок-холодильников, буферных материалов, медицинских материалов, материалов бытовых электроприборов, корпусов для бытовых электроприборов, автомобильных материалов, материалов жилищного строительства и конструкционных материалов, канцелярских принадлежностей и тому подобного.

ПРИМЕРЫ

Далее настоящее изобретение будет описано подробно, но настоящее изобретение следующими далее примерами не ограничивается. Значения характеристик в примерах определяли по следующим далее методам измерения.

А. Электрическая проводимость диольной композиции

В универсальном измерительном приборе для определения качества воды (MM-60R, производство компании DKK-TOA CORPORATION) устанавливали ячейку для определения электрической проводимости при низкой электрической проводимости

(СТ-57101С, производство компании DKK-TOA CORPORATION) и производили ее погружение в водный раствор диольной композиции при 23°C при концентрации диольной композиции 16,67% масс. в целях измерения электрической проводимости. Полученное измеренное значение умножали на 6 для вычисления электрической

5 проводимости диольной композиции.

В. Значение рН диольной композиции

В универсальном измерительном приборе для определения качества воды (ММ-60R, производство компании DKK-TOA CORPORATION) устанавливали рН-комбинированный электрод для органического растворителя (ELP-031, производство

10 компании DKK-TOA CORPORATION) и производили его погружение в водный раствор диольной композиции при 23°C при концентрации диольной композиции 16,67% масс. на 30 минут в целях измерения значения рН.

С. Скорость потери массы при нагревании сложного полиэфира

Образец сложного полиэфира в количестве 10 мг помещали в термогравиметрический

15 анализатор (TG/DTA7200, производство компании SII NanoTechnology Inc.) и выдерживали при 250°C. Измеряли массу по завершении выдерживания при 250°C в течение 10 минут (W1) и массу по истечении 30 минут (W2) и рассчитывали скорость потери массы при использовании описанного выше уравнения 1.

Д. Величина YI для сложного полиэфира

Для оценки цветового оттенка сложного полиэфира проводили измерения при

20 использовании аппарата для измерения цветовой окраски (колориметр Модель SZ-Σ80, производство компании NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.) в соответствии с документом JIS K7105.

Сравнительный пример 1: Сложный полиэфир, полученный из 1,3-пропандиола,

25 полученного из нефти

К 304 г 1,3-пропандиола с электрической проводимостью 0,1 мСм/м и значением рН 7,5, (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) добавляли 388 г диметилтерефталата (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и в качестве катализатора тетрабутилтитанат, и при перемешивании проводили реакцию этерификации при

30 температуре в диапазоне от 140°C до 230°C. Кроме того, в течение 3 часов в фиксированных условиях по температуре, составляющей 250°C, проводили реакцию поликонденсации для получения форполимерного политриметилентерефталата.

Полученный форполимер предварительно высушивали при 120°C в течение 1 часа, и затем полимеризовали в твердой фазе при 200°C в течение 4 часов при пониженном

35 давлении в диапазоне от 1,2 до 0,7 гПа с получением политриметилентерефталата (РТТ).

Скорость потери массы при нагревании для полученного полимера РТТ измеряли равной 0,33%. Величина YI для полимера РТТ составляла 6.

Примеры 1-3: Сложный полиэфир, полученный из композиции 1,3-пропандиола, полученного из нефти (при добавлении пропионовой кислоты)

40 К 304 г 1,3-пропандиола, полученного из нефти, (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) из сравнительного примера 1, добавляли пропионовую кислоту (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) в количестве 0,4 г (пример 1), 1,0 г (пример 2) и 3,9 г (пример 3) для получения диольных композиций. Значения электрической проводимости диольных композиций составляли 0,7 мСм/м, 1,3 мСм/м и 4,8 мСм/м, а

45 значения рН составляли рН 6,2, рН 5,7 и рН 5,1. К полученной композиции 1,3-пропандиола добавляли 388 г диметилтерефталата и в качестве катализатора тетрабутилтитанат, и реализовали ту же самую методику, как и в сравнительном примере

1, для полимеризации полимера РТТ. Скорости потери массы при нагревании для

полученных полимеров РТТ измеряли равными 0,27% (пример 1), 0,28% (пример 2) и 0,28% (пример 3). Величины Υ I для полимеров РТТ составляли 6 (пример 1), 7 (пример 2) и 6 (пример 3).

Пример 4: Сложный полиэфир, полученный из композиции 1,3-пропандиола, полученного из источников на основе биомассы

(Получение композиции диола, полученного из источников на основе биомассы)

Культуральный раствор, содержащий 1,3-пропандиол, полученный из источников на основе биомассы, полученный в соответствии со способом, описанным в примере 19 WO2007/097260, отфильтровывали через наночистотную мембрану (SU-610, доступно от TORAY INDUSTRIES, INC.) для отфильтровывания примесей на непроницаемой стороне мембраны, и на проницаемой стороне извлекали очищенный раствор пермеата, содержащий 1,3-пропандиол. Очищенный раствор пермеата подвергали электродиализу для удаления катионных примесей и анионных примесей. В качестве электродиализатора использовали прибор Micro Acilyzer EX3B (производство компании ASTOM Corporation), и в качестве катионо- и анионообменной мембраны использовали специально разработанные картриджи (полезная площадь поверхности мембраны: 550 см²). При использовании раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 н. в качестве электролитного раствора проводили электродиализ при 30 В, и пропускание электрического тока прекращали при достижении 0,2 А или менее. После этого раствор, содержащий 1,3-пропандиол, извлекали и концентрировали в испарителе. Кроме того, концентрированный раствор 1,3-пропандиола перегоняли при пониженном давлении (5 мм ртутного столба, температура перегонного куба: 130°C) для отгонки низкокипящих компонентов, в том числе воды, и затем получали диольную композицию, содержащую 1,3-пропандиол в качестве основного компонента. Полученная композиция 1,3-пропандиола характеризовалась электрической проводимостью 28 мСм/м и значением рН 5,1.

(Скорость потери массы при нагревании и величина Υ I для сложного полиэфира)

Описанную выше композицию 1,3-пропандиола в количестве 304 г подвергали поликонденсации тем же самым образом, как и в сравнительном примере 1, с получением полимера РТТ. Скорость потери массы при нагревании полимера РТТ измеряли равной 0,30%. Величина Υ I для полимера РТТ составляла 15, что несколько превышало величины для композиций 1,3-пропандиола, полученного из нефти, но полимер РТТ обладал превосходным качеством, достаточным для использования в качестве сложного полиэфира.

Сравнительный пример 2: Сложный полиэфир, полученный из композиции 1,3-пропандиола, полученного из источников на основе биомассы

(Получение композиции диола, полученного из источников на основе биомассы)

Культуральный раствор 1,3-пропандиола, полученный тем же самым образом, как и в примере 4, концентрировали без проведения обессоливания, и затем полученный в результате осадок неорганической соли удаляли. Полученный в результате продукт подвергали перегонке при пониженном давлении (5 мм ртутного столба, температура перегонного куба: 130°C) с получением композиции 1,3-пропандиола. Полученная композиция 1,3-пропандиола характеризовалась электрической проводимостью 65 мСм/м и значением рН 3,2.

(Скорость потери массы при нагревании и величина Υ I для сложного полиэфира)

Для полимера РТТ, полученного в результате поликонденсации описанной выше композиции 1,3-пропандиола тем же самым образом, как и в сравнительном примере 1, измеряли скорость потери массы при нагревании, достигающей вплоть до 0,45%. Кроме

того, полимер РТТ был коричневым, и величина YI составляла 58, что демонстрирует ухудшение качества также и по цветовой окраске.

Сравнительный пример 3: Сложный полиэфир, полученный из композиции 1,3-пропандиола, полученного из источников на основе биомассы

(Получение композиции диола, полученного из источников на основе биомассы)

Культуральный раствор 1,3-пропандиола, полученный тем же самым образом, как и в примере 4, очищали в соответствии со способом получения, описанным в JP 2010-150248 А. Более конкретно, культуральный раствор 1,3-пропандиола сначала отфильтровывали через нанопористую мембрану (SU-610; доступно от TORAY INDUSTRIES, INC.) для отфильтровывания примесей на непроницаемой стороне мембраны, и на проницаемой стороне извлекали очищенный раствор пермеата, содержащий 1,3-пропандиол. Следовательно, коричневый культуральный раствор становился прозрачным раствором, содержащим 1,3-пропандиол. Раствор 1,3-пропандиола отфильтровывали через обратноосмотическую мембрану (SU-810, доступно от TORAY INDUSTRIES, INC.) для отфильтровывания воды на проницаемой стороне мембраны для концентрирования, и затем дополнительно концентрировали, используя испаритель. Данный сырой раствор 1,3-пропандиола перегоняли при пониженном давлении таким же образом, как и в примере 4, для получения композиции 1,3-пропандиола, характеризующейся электрической проводимостью 32 мСм/м и значением рН 4,8.

(Скорость потери массы при нагревании и величина YI для сложного полиэфира)

Для полимера РТТ, полученного в результате поликонденсации описанной выше композиции 1,3-пропандиола тем же самым образом, как и в сравнительном примере 1, измеряли скорость потери массы при нагревании, достигающей вплоть до 0,40%.

Величина YI для полимера РТТ составляла 35.

Таблица 1

| | | Сравнительный пример 1 | Пример 1 | Пример 2 | Пример 3 | Пример 4 | Сравнительный пример 2 | Сравнительный пример 3 |
|-----------------------|--|------------------------|----------|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|
| Композиция 1,3-PDO | Электрическая проводимость [мСм/м] | 0,1 | 0,7 | 1,3 | 4,8 | 28 | 65 | 32 |
| | рН | 7,5 | 6,2 | 5,7 | 5,1 | 5,1 | 3,2 | 4,8 |
| Свойства полимера РТТ | Цветовой оттенок (YI) | 6 | 6 | 7 | 6 | 15 | 58 | 30 |
| | Скорость потери массы при нагревании [%] | 0,33 | 0,27 | 0,28 | 0,30 | 0,28 | 0,45 | 0,40 |

Сравнительный пример 4: Сложный полиэфир, полученный из 1,4-бутандиола, полученного из нефти

(Скорость потери массы при нагревании и величина YI для сложного полиэфира)

Измеряли электрическую проводимость и значение рН 1,4-бутандиола, полученного из нефти, (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.); электрическая проводимость составляла 0,3 мСм/м, и значение рН составляло 7,5. Сначала для проведения реакции этерификации 54,2 г 1,4-бутандиола перемешивали с 113,2 г терефталевой кислоты (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) и 0,08 г тетра-н-бутилтитаната в качестве катализатора и добавляли 0,07 г оксида монобутилгидроксиолова. Полученной в результате смеси давали возможность прореагировать в реакторе, снабженном ректификационной колонной, в условиях при 190°C и 79,9 кПа, и медленно добавляли 68,5 г 1,4-бутандиола (конечная молярная концентрация: 1,4-бутандиол/терефталевая кислота=2/1) при одновременном постепенном увеличении температуры с получением реагента этерификации. К 125 г реагента этерификации добавляли 0,08 г тетра-н-

бутилтитаната и 0,01 г фосфорной кислоты в качестве катализатора поликонденсации и реакцию поликонденсации проводили в условиях при 250°C и 67 Па. Полученный полибутилентерефталат (PBT) характеризовался скоростью потери массы при нагревании 0,37% и величиной YI 8.

5 Сравнительный пример 5: Смола сложного полиэфира, полученная из композиции 1,4-бутандиола, полученного из источников на основе биомассы

(Получение янтарной кислоты, полученной из источников на основе биомассы)

К 100 мл среды для культуры посева, подвергнутой тепловой стерилизации при 121°C и 2 атмосферах в течение 20 минут, в анаэробном перчаточном боксе добавляли среду,
10 содержащую 20 г/л глюкозы, 10 г/л полипептона, 5 г/л дрожжевого экстракта, 3 г/л вторичного кислого фосфата калия, 1 г/л хлорида натрия, 1 г/л сульфата аммония, 0,2 г/л гексагидрата хлорида магния и 0,2 г/л дигидрата хлорида кальция, 1 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 30 ммоль/л и 0,15 мл раствора серной кислоты с концентрацией 180 ммоль/л, и дополнительно добавляли 0,5 мл восстановительного
15 раствора, содержащего 0,25 г/л системы цистеин/HCl и 0,25 г/л сульфида натрия. После этого инокулировали микроорганизм *Anaerobiospirillum succiniciproducens* ATCC 53488, и проводили статическое культивирование при 39°C в течение ночи с получением прекультурального раствора.

После этого в 3 л ферментационной среды, подвергнутой тепловой стерилизации
20 при 121°C и 2 атмосферах в течение 20 минут, при этом ферментационная среда содержала 50 г/л глюкозы, 10 г/л полипептона, 5 г/л дрожжевого экстракта, 1 г/л вторичного кислого фосфата калия, 0,4 г/л хлорида аммония, 0,2 г/л дигидрата хлорида кальция, 0,2 г/л гексагидрата хлорида магния и 0,001 г/л гептагидрата сульфата железа, из барботера при 10 мл/мин барботировали газообразный CO₂, и по завершении
25 добавления 30 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 3 моль/л значение pH доводили до 6,8 при использовании раствора серной кислоты. После этого добавляли 1,5 мл восстановительного раствора, содержащего 0,25 г/л системы цистеин/HCl и 0,25 г/л сульфида натрия, и инокулировали 50 мл описанного выше прекультурального
30 раствора, и проводили основное культивирование при скорости перемешивания 200 об./мин и при 39°C в течение 39 часов. В течение культивирования использовали раствор гидроксида кальция с концентрацией 5 моль/л для доведения значения pH культурального раствора до 6,4.

Анализ культурального раствора янтарной кислоты по методу ВЭЖХ в следующих
35 далее условиях проведения измерения продемонстрировал то, что аккумулированное количество янтарной кислоты составляло 117 г.

[Условия анализа по методу ВЭЖХ]

Колонка: Shim-Pack SPR-H (доступно от Shimadzu Corporation), 45°C

Подвижная фаза: 5мМ раствор п-толуолсульфокислоты, 0,8 мл/мин

40 Реакционный раствор: 5мМ раствор п-толуолсульфокислоты, 20 мМ раствор Bistris, 0,1 М EDTA/2Na (0,8 мл/мин)

Детектор: электрическая проводимость

Культуральный раствор стерилизовали путем нагревания при 120°C в течение 20 минут, и затем центрифугировали при 5000g в течение 20 минут. Супернатант извлекали с получением культурального раствора, содержащего сукцинат кальция. К
45 культуральному супернатанту добавляли серную кислоту, и отделяли очищенный сульфат кальция для получения водного раствора янтарной кислоты, который дополнительно очищали при использовании нанопольтрационной мембраны аналогично методике примера 4, и в испарителе удаляли воду при одновременном нагревании до

60°C. Перенасыщенный раствор постепенно охлаждали и отстаивали при 4°C в течение ночи для кристаллизации янтарной кислоты, и в результате разделения твердой и жидкой фаз получали янтарную кислоту.

(Получение композиции 1,4-бутандиола, полученной из янтарной кислоты, полученной из источников на основе биомассы)

Реакцию гидрирования янтарной кислоты проводили в соответствии с примерами японского патента № 4380654 с получением композиции 1,4-бутандиола. Более конкретно, к 105 г описанной выше янтарной кислоты добавляли 333 г метанола и 2,1 г концентрированной серной кислоты, и проводили реакцию при перемешивании при кипячении с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения реакционного раствора добавляли 3,8 г гидрокарбоната натрия, и проводили перемешивание при 60°C в течение 30 минут. Полученную в результате смесь перегоняли при обычном давлении, и затем остаток после перегонки отфильтровывали и перегоняли при пониженном давлении с получением диметилсукцината. К диметилсукцинату добавляли катализатор CuO-ZnO, и полученный в результате продукт перемешивали в атмосфере водорода при 5 МПа в реакционной емкости, работающей под давлением, при одновременном увеличении температуры до 230°C в течение 1 часа. После этого полученную смесь вводили в реакцию при 230°C в течение 9 часов при давлении водорода 15 МПа и после охлаждения дегазировали. Катализатор удаляли из реакционного раствора путем фильтрования, и фильтрат перегоняли при пониженном давлении с получением композиции 1,4-бутандиола. Полученная композиция 1,4-бутандиола характеризовалась электрической проводимостью 0,5 мСм/м и демонстрировала значение pH 6,5.

(Скорость потери массы при нагревании и величина YI для сложного полиэфира)

При использовании 122,7 г описанной выше композиции 1,4-бутандиола получали полимер РВТ тем же самым образом, как и в сравнительном примере 4. Полученный полимер РВТ характеризовался скоростью потери массы при нагревании 0,35% и величиной YI 10.

Пример 5: Сложный полиэфир, полученный из композиции 1,4-бутандиола, полученного из источников на основе биомассы, (при добавлении изомаляной кислоты)

К 112,7 г 1,4-бутандиола, полученного из источников на основе биомассы и полученного в сравнительном примере 5, добавляли 0,1 г изомаляной кислоты с получением композиции 1,4-бутандиола, характеризующейся электрической проводимостью 0,9 мСм/м и значением pH 6,3. При использовании диольной композиции проводили реакцию этерификации и реакцию поликонденсации тем же самым образом, как и в сравнительном примере 4, с получением полимера РВТ. Полученный полимер РВТ характеризовался скоростью потери массы при нагревании 0,28% и величиной YI 10.

Таблица 2

| | | Сравнительный пример 4 | Сравнительный пример 5 | Пример 5 |
|-----------------------|--|------------------------|------------------------|----------|
| Композиция 1,4-BDO | Электрическая проводимость [мСм/м] | 0,3 | 0,5 | 0,9 |
| | pH | 7,5 | 6,5 | 6,3 |
| Свойства полимера РВТ | Цветовой оттенок (YI) | 8 | 10 | 10 |
| | Скорость потери массы при нагревании [%] | 0,37 | 0,35 | 0,28 |

Пример 6: Сложный полиэфир, полученный из композиции 1,4-бутандиола, полученного из источников на основе биомассы (при добавлении яблочной кислоты и молочной кислоты), и янтарной кислоты, полученной из источников на основе биомассы

(Получение диольной композиции, полученной из источников на основе биомассы)
 К 49,6 г 1,4-бутандиола, полученного из источников на основе биомассы и полученного в сравнительном примере 5, добавляли 0,2 г яблочной кислоты (доступно от Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) и 3,2 г водного раствора молочной кислоты с концентрацией 90% масс. (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Полученная композиция 1,4-бутандиола характеризовалась электрической проводимостью 1,2 мСм/м и значением рН 5,2.

(Скорость потери массы при нагревании и величина YI для сложного полиэфира)

К 53,0 г описанной выше композиции 1,4-бутандиола добавляли 59,1 г янтарной кислоты, полученной из источников на основе биомассы и полученной в сравнительном примере 5, и в качестве катализатора добавляли 0,032 г диоксида германия (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Полученной в результате смеси давали возможность взаимодействовать в азотной атмосфере при 180°C в течение 0,5 часа и давали возможность взаимодействовать в течение 0,5 часа после увеличения температуры до 220°C. Затем температуру увеличивали до 230°C в течение 0,5 часа при одновременном уменьшении давления до 67 Па в течение 1,5 часов, и при данном пониженном давлении проводили реакцию полимеризации в течение 2,5 часа. Полученный полибутиленсукцинат (PBS) характеризовался скоростью потери массы при нагревании 0,07% и величиной YI 10.

Сравнительный пример 6: Сложный полиэфир, полученный из композиции 1,4-бутандиола, полученного из нефти (при добавлении яблочной кислоты и молочной кислоты), и янтарной кислоты, полученной из источников на основе биомассы

(Получение диольной композиции, полученной из нефти)

К 49,6 г 1,4-бутандиола, полученного из нефти и использующегося в сравнительном примере 4, добавляли 0,2 г яблочной кислоты (доступно от Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) и 3,2 г водного раствора молочной кислоты с концентрацией 90% масс. (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Полученная композиция 1,4-бутандиола характеризовалась электрической проводимостью 0,5 мСм/м и значением рН 5,2.

(Скорость потери массы при нагревании и величина YI для сложного полиэфира)

К 53,0 г описанной выше композиции 1,4-бутандиола добавляли 59,1 г янтарной кислоты, полученной из источников на основе биомассы и полученной в сравнительном примере 5, и в качестве катализатора добавляли 0,032 г диоксида германия (доступно от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Полученный PBS характеризовался скоростью потери массы при нагревании 0,23% и величиной YI 10.

Таблица 3

| | | Пример 6 | Сравнительный пример 6 |
|-----------------------|--|----------|------------------------|
| Композиция 1,4-BDO | Электрическая проводимость [мСм/м] | 1,2 | 0,5 |
| | рН | 5,2 | 5,2 |
| Свойства полимера PBS | Цветовой оттенок (YI) | 10 | 10 |
| | Скорость потери массы при нагревании [%] | 0,07 | 0,23 |

ПРИМЕНИМОСТЬ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Диольная композиция по изобретению может быть использована в качестве материала сложного полиэфира. Сложный полиэфир по изобретению характеризуется уменьшенной скоростью потери массы при нагревании и превосходной цветовой окраской в сопоставлении с традиционными сложными полиэфирами и, таким образом, может быть использован в качестве промышленного пластика.

Формула изобретения

1. Диольная композиция, пригодная для материала сложного полиэфира, содержащая диол в качестве основного компонента и вспомогательный компонент, выбранный из группы, состоящей из органических кислот, аминокислот, аминов, аммиака и диоксида углерода, и характеризующаяся электрической проводимостью в диапазоне от 0,6 до 30 мСм/м,

где диол представляет собой этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол или 2,3-бутандиол.

2. Диольная композиция по п. 1, характеризующаяся значением рН в диапазоне от 5 до 7,5.

3. Диольная композиция по п. 1, содержащая диол, полученный из источников на основе биомассы.

4. Сложный полиэфир, полученный из диольной композиции по любому из пп.1-3 и дикарбоновой кислоты.

5. Формованное изделие, изготовленное путем формования сложного полиэфира по п. 4.

20

25

30

35

40

45