

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-518213

(P2023-518213A)

(43)公表日 令和5年4月28日(2023.4.28)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/46 (2006.01)	C 0 8 G 18/46 0 3 0	4 J 0 0 2
C 0 8 G 18/66 (2006.01)	C 0 8 G 18/66 0 3 7	4 J 0 2 9
C 0 8 L 75/04 (2006.01)	C 0 8 L 75/04	4 J 0 3 4
C 0 8 K 3/014(2018.01)	C 0 8 K 3/014	
C 0 8 K 3/013(2018.01)	C 0 8 K 3/013	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全37頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-555092(P2022-555092)	(71)出願人	522233740
(86)(22)出願日	令和3年3月12日(2021.3.12)		ノボループ インコーポレイテッド
(85)翻訳文提出日	令和4年11月11日(2022.11.11)		アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9
(86)国際出願番号	PCT/US2021/022101		4 0 2 5, メンロー パーク, スイート
(87)国際公開番号	WO2021/183883		キュー, 3 4 7 5 エジソン ウェイ
(87)国際公開日	令和3年9月16日(2021.9.16)	(74)代理人	100114775
(31)優先権主張番号	62/989,098		弁理士 高岡 亮一
(32)優先日	令和2年3月13日(2020.3.13)	(74)代理人	100121511
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 小田 直
(31)優先権主張番号	16/985,009	(74)代理人	100202751
(32)優先日	令和2年8月4日(2020.8.4)		弁理士 岩堀 明代
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100208580
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		弁理士 三好 玲奈
	最終頁に続く	(74)代理人	100191086
			弁理士 高橋 香元
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ニトロ置換ポリエステルジオールを含む熱可塑性ポリウレタン組成物

(57)【要約】

本発明は、ポリマーの分野に関する。より具体的には、本発明は、ポリエチレンの分解によって得られる生成物であるニトロ置換ジカルボン酸を含むポリエステルを含む熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含む。本明細書に記載の熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、ニトロ置換を含まないバージンモノマーから製造された同様のポリエステルジオールから合成された熱可塑性ポリウレタンエラストマーと比較して、より高いガラス転移温度およびより高いショアA硬度を呈する。

【選択図】 図 1

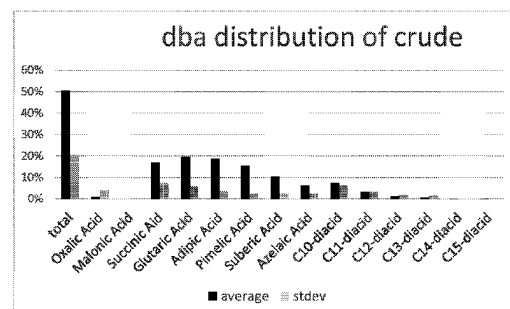


FIG. 1

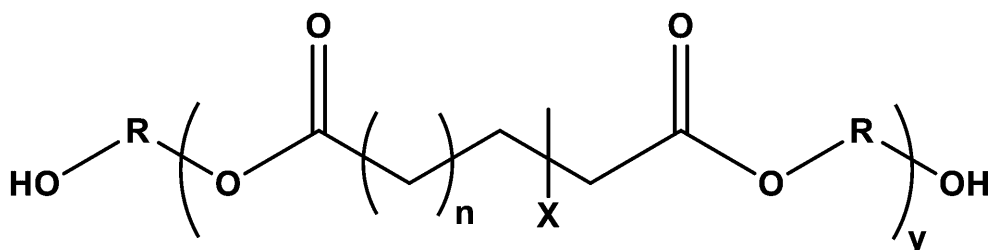
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性ポリウレタンエラストマー組成物であって、

(a) 少なくとも 1 つのニトロ置換ポリエステルジオール ($\text{NO}_2\text{-PED}$) であって、前記 $\text{NO}_2\text{-PED}$ の 2 つのカルボキシ基の間のニトロ基が置換されている $\text{NO}_2\text{-PED}$ と、ニトロ基で置換されていない少なくとも 1 つのポリエステルジオールとを含む組成物であって、前記 $\text{NO}_2\text{-PED}$ が、式：

【化 1】



10

(式中、 n は、 $0 \sim 14$ 、 y は、 $1 \sim 100$ 、 X は、 H または NO_2 であり、 R は、アルキレニル、 $-\text{O}-$ で置換された 1 つ以上の CH_2 基を有するアルキレニル、シクロアルキレニル、またはアリレンイル (arylenenyl) であり、少なくとも 1 つの X は、 NO_2 である) を有する、組成物と、

20

(b) 少なくとも 1 つのポリイソシアネートと、

(c) 少なくとも 1 つの鎖延長剤と、の反応生成物を含む、組成物。

【請求項 2】

R が、アルキレニルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

R が、エチレニル、プロピレニル、イソプロピレニル、ブチレニル、ペンチレニル、ヘキシレニル、ヘプチレニル、またはオクチレニルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

R が、アルキレニルであり、1 つ以上の CH_2 基が、 $-\text{O}-$ によって置換されている、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 5】

R が、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{O}$ であり、式中、 x は、 $2 \sim 4$ である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

R が、アリレンイルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

反応前の前記 $\text{NO}_2\text{-PED}$ が、分子量 $400 \sim 10,000 \text{ g/mol}$ を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記鎖延長剤が、ジヒドロキシアルカンまたはジヒドロキシシクロアルカンである、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 9】

前記鎖延長剤が、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、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、またはそれらの混合物である、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

50

前記鎖延長剤が、アルキレンまたはアラルキレンジアミンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 1】

前記鎖延長剤が、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-シクロヘキサニレンジアミン、またはそれらの混合物である、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

前記鎖延長剤が、芳香族ジアミンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

前記芳香族ジアミンが、ベンジジン、ジヒドロキシメトキシヒドロキノン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン、またはそれらの混合物である、請求項 12 に記載の組成物。

10

【請求項 1 4】

前記鎖延長剤が、ヒドラジンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記鎖延長剤が、アミノアルコールである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

前記鎖延長剤が、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-オレオイルエタノールアミン、N-シクロヘキシルイソプロパノールアミン、またはそれらの混合物である、請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 1 7】

20

前記鎖延長剤が、置換芳香族ジアミンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記鎖延長剤が、4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)、またはそれらの混合物である、請求項 17 に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記熱可塑性ポリウレタンエラストマー組成物が、少なくとも 1 つの架橋剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 0】

前記少なくとも 1 つの架橋剤が、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、またはそれらの混合物である、請求項 19 に記載の組成物。

30

【請求項 2 1】

活性水素含有基対ポリイソシアネートの比(NCO指数)が0.9~1.5である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 2】

前記少なくとも 1 つのポリイソシアネートが、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン(4, 4'-MDI)、2, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン(2, 4'-MDI)、p-フェニレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、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、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、またはそれらの混合物である、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 2 3】

請求項 1 に記載の組成物であって、

(a) 光安定剤または紫外線安定剤と；

(b) 無機充填剤または有機充填剤と；

(c) ケイ酸塩鉱物、金属酸化物、金属塩、粘土、金属ケイ酸塩、ガラス繊維、天然繊維材料、または合成繊維鉱物と；

50

(d) カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、バイオ炭、メラミンコロホニー、セルロース繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリウレタン繊維、芳香族および／または脂肪族ジカルボン酸エステルに基づくポリエステル繊維、または炭素繊維；と

(e) 有機リン酸塩、金属ポリリン酸塩、金属酸化物、金属塩、またはシアヌル酸誘導体；と、を含む、少なくとも1つの添加剤をさらに含み、

前記添加剤が、前記組成物の0.5～30重量パーセントで存在する、組成物。

【請求項24】

有機リン酸塩、金属ポリリン酸塩、金属酸化物、金属塩、シアヌル酸誘導体、またはそれらの混合物である少なくとも1種の難燃剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物であって、前記少なくとも1種の難燃剤が、前記組成物の500～4000ppmで存在する、組成物。

10

【請求項25】

水、ペンタン、シクロペンタン、またはヒドロフルオロカーボン、またはそれらの混合物である発泡剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項26】

前記少なくとも1つのニトロ置換ポリエステルジオールが、単一のニトロ基で置換された少なくとも1つのC8～C20ジカルボン酸と、少なくとも1つのポリオールとを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項27】

前記少なくとも1つのポリオールが、C₁～8ジオールである、請求項26に記載の組成物。

20

【請求項28】

20～80重量%の前記ニトロ置換ポリエステルジオールを含む、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマーの分野に関する。より具体的には、本発明は、リサイクル供給原料からのジカルボン酸およびニトロ置換ジカルボン酸を含有するポリエステルを含む熱可塑性ポリウレタン(TPU)組成物を含む。

30

【背景技術】

【0002】

本明細書のすべての刊行物は、個々の刊行物または特許出願が具体的かつ個別に参照により組み込まれるように示されている場合と同程度に、参照により組み込まれる。以下の説明は、本発明を理解するのに有用であり得る情報を含む。ここに提供される情報のいずれかが先行技術であるか、または現在特許請求されている発明に関連していること、またはは具体的または暗示的に参照されているあらゆる出版物が先行技術であることを認めるものではない。

【0003】

40

TPUエラストマーは、履物、自動車部品、チューブ、ホースのほか、別の用途など、様々な用途に使用されている。TPUエラストマーは、典型的には、1つ以上のジイソシアネート化合物、1つ以上の高当量ジオール(ポリエステルまたはポリエーテル)、および1種以上の鎖延長剤の反応生成物である。多くの用途において、選択される高同重量ジオールは、アジピン酸ポリエステルまたはポリカプロラクトンなどのポリエステルジオールである。一般に、ポリエステルジオールから調製されたキャストエラストマーは、ポリエーテルジオールから調製されたエラストマーよりも優れた機械的特性を有する。ポリエステルジオールは、望ましい機械的特性および耐摩耗性をTPUに付与し、これにより、TPUエラストマーが履物用途において有用なものとなる。TPUは、3Dプリントなどの新規用途の場に拡大している。このような用途には、TPUエラストマーの望ましい柔

50

軟性を維持しながら、高い硬度および引張強度を必要とする。

【0004】

さらに、ポリエステルジオールの石油化学源を取り巻く環境問題により、企業においては、持続可能性を改善した製品を提供する機運がますます高まっている。しかし、これらの製品が従来の石油ベースの代替品と同等またはそれ以上の性能を同等の価格点で提供する必要性は依然としてある。

【0005】

米国特許第5,844,165号では、高エネルギー噴射剤中で有用なニトロマロネートポリエステルを開示している。この'165特許によれば、好ましいニトロマロネートポリエステルは、両方とも $\text{-CH}_2\text{ONO}_2$ である R^1 基および R^2 基を含む。したがって、この'165特許に記載された好ましいニトロマロネートは、マロネートの2つのカルボキシ基の間の2つのニトロメタン基によって置換され、エネルギー組成物を提供する。

10

【0006】

米国特許第3,745,076号は、ポリイソシアネートと反応可能なヒドロキシ基を含むポリエステルポリオール (polyester polyol) が生じる、4,4-ジニトロピメリン酸とジエチレングリコールとの反応生成物を開示している。この'076特許によれば、ニトロが置換基である場合、好ましくは、置換成分上に少なくとも2つのニトロ基が存在するものとする。この'076特許の目的は、より高い総エネルギー含有量を有するバインダーを製造することであるため、複数のニトロ基が好ましい。

20

【発明の概要】

【0007】

以下の実施形態およびその態様は、システム、組成物、方法、および製品に関連して説明および図示されており、これらは、範囲を限定するものではなく、例示的であり、図示するものであることを意図している。

【0008】

使用済みポリエチレン廃棄物からは、新規化学物質を製造するための豊富な原材料源がもたらされる。ニトロ官能化二酸は、ATOD (商標) (Accelerated Thermal Oxidative Decomposition) によるケミカルリサイクルポリエチレンの製品である。これらの二酸は、熱可塑性ポリウレタンの主要構成ブロックであるニトロ官能化ポリエステルジオールの合成に使用され得る。これらのニトロ官能化ポリエステルジオールは、ケミカルリサイクルされた使用済みポリエチレン由来のモノマーから合成された最初のポリオールである。

30

【0009】

経済的であり、リサイクル成分から製造され、優れた機械的特性を呈する、ポリエステルジオールからのTPUエラストマーを提供することが望ましいであろう。

【0010】

したがって、本発明の目的は、上記の従来技術の欠点を克服することである。別の目的は、弾性を維持しながら、硬度および引張強度を高めたポリエステルベースのTPUエラストマーを提供することである。

40

【0011】

本発明は、(1) ジカルボン酸とニトロジカルボン酸との混合物由来の、主鎖上にニトロ官能基を含む、少なくとも1つの高当量ポリエステルジオール、ならびにいかなるニトロ基も含まないポリエステルジオールのポリマー、(2) 少なくとも1つの鎖延長剤、および(3) 少なくとも1つのジイソシアネートのポリマーであるTPUエラストマーを提供する。いかなるニトロ基も含まないポリエステルジオールが存在することにより、消費財に有用な非エネルギー性TPUがもたらされる。

【0012】

別の実施形態では、(1) ジカルボン酸、ニトロジカルボン酸および1,4-ブタンジオールの混合物、またはこれらの混合物から作製された20~80重量%のニトロ官能

50

化ポリエステルジオール（ $\text{NO}_2\text{-PED}$ ）、および少なくとも1つの鎖延長剤を含むこれらの混合物、ならびに（3）少なくとも1つのポリイソシアネートのポリマーであるTPUエラストマーが提供される。

【0013】

本発明はまた、使用済みポリエチレンの分解に由来するケミカルリサイクルモノマーから合成された $\text{NO}_2\text{-PED}$ を含む。得られたTPUは、生物または石油化学ベースのTPUの持続可能な代替品となる。

【0014】

高当量ポリエステルジオール成分上の独自のニトロ官能基が、高ガラス転移温度、高引張強度、および高ショアA硬度に寄与することを見出した。

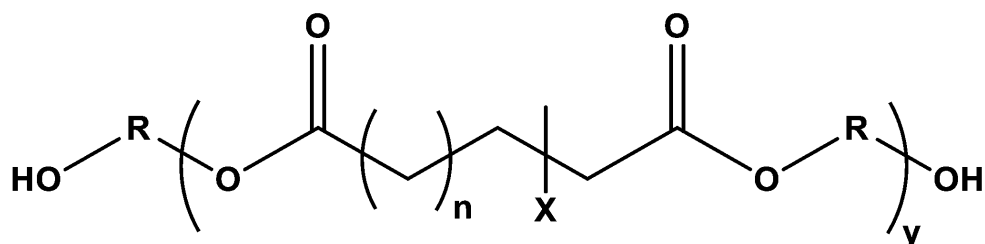
【0015】

少なくとも1つのニトロ置換ポリエステルジオール（ $\text{NO}_2\text{-PED}$ ）、および少なくとも1つのポリイソシアネートを含み、少なくとも1つの鎖延長剤との反応生成物をさらに含む熱可塑性ポリウレタンエラストマー組成物が提供される。

【0016】

いくつかの実施形態では、 $\text{NO}_2\text{-PED}$ は、式：

【化1】



を有する（式中、 n は、 $0\sim 14$ 、 y は、 $1\sim 100$ 、 X は、 H または NO_2 であり、 R は、アルキレニル、 $-\text{O}-$ で置換された1つ以上の CH_2 基を有するアルキレニル、シクロアルキレニル、またはアリレンイル（*arylenenyl*）であり、少なくとも1つの X は、 NO_2 である）。

【0017】

いくつかの実施形態では、 R は、アルキレニルである。いくつかの実施形態では、 R は、エチレニル、プロピレニル、イソプロピレニル、ブチレニル、ペンチレニル、ヘキシレニル、ヘプチレニル、またはオクチレニルである。

【0018】

いくつかの実施形態では、 R は、アルキレニルであり、1つ以上の CH_2 基は、 $-\text{O}-$ によって置換されている。

【0019】

いくつかの実施形態では、 R は、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{O}$ であり、式中、 x は、 $2\sim 4$ である。

【0020】

いくつかの実施形態では、 R は、アリールエニル（*arylenyl*）またはアラルキルエニル（*aralkylenyl*）である。

【0021】

いくつかの実施形態では、反応前の $\text{NO}_2\text{-PED}$ は、分子量 $400\sim 10,000\text{ g/mol}$ を有する。

【0022】

いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、ジヒドロキシアルカンまたはジヒドロキシシクロアルカンである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、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、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、またはそれらの混合物である。

【0023】

いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、アルキレンまたはアラルキレンジアミンである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサニレンジアミン、またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、芳香族ジアミンである。いくつかの実施形態では、芳香族ジアミンは、ベンジジン、ジヒドロキシメトキシヒドロキノン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン、またはそれらの混合物である。

10

【0024】

いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、ヒドラジンである。

【0025】

いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、アミノアルコールである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-オレオイルエタノールアミン、N-シクロヘキシルイソプロパノールアミン、またはそれらの混合物である。

【0026】

いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、置換芳香族ジアミンである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、4,4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)、4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)、またはそれらの混合物である。

20

【0027】

いくつかの実施形態では、熱可塑性ポリウレタンエラストマー組成物は、少なくとも1つの架橋剤をさらに含む。いくつかの実施形態では、架橋剤は、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、またはそれらの混合物である。

【0028】

いくつかの実施形態では、活性水素含有基に対するポリイソシアネートの比(NCO指数)は、0.9~1.5である。

30

【0029】

いくつかの実施形態では、イソシアネートは、4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン(4,4'-MDI)、2,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン(2,4'-MDI)、p-フェニレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ジイソシアネートシクロヘキサン、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、1,5-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態では、イソシアネートは、4,4'-MDIまたは2,4'-MDIである。

40

【0030】

いくつかの実施形態では、組成物は、1種以上の添加剤を含む。いくつかの実施形態では、1種以上の添加剤は、少なくとも1つの光安定剤、UV安定剤、またはそれらの混合物を含む。いくつかの実施形態では、1種以上の添加剤は、無機充填剤、有機充填剤、またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態では、1種以上の添加剤は、ケイ酸塩鉱物、金属酸化物、金属塩、粘土、金属ケイ酸塩、ガラス繊維、天然繊維材料、合成繊維鉱物、またはそれらの混合物である少なくとも1つの無機充填剤である。いくつかの実施形態では、添加剤は、カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、バイオ炭、メラミンコロホニー、セルロース繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリウレタン繊維、芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸エステルベースポリエステル

50

繊維、炭素繊維、またはそれらの混合物である有機充填剤である。いくつかの実施形態では、充填剤は、組成物の0.5～30重量パーセントで存在する。いくつかの実施形態では、充填剤は、少なくとも1種の難燃剤を含む。いくつかの実施形態では、少なくとも1種の難燃剤は、有機リン酸塩、金属ポリリン酸塩、金属酸化物、金属塩、シアヌル酸誘導体、またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態では、少なくとも1つの難燃剤は、組成物中に500～4000ppmで存在する。

【0031】

いくつかの実施形態では、組成物は、発泡剤を含む。いくつかの実施形態では、発泡剤は、水、ペンタン、シクロペンタン、ヒドロフルオロカーボン、またはそれらの混合物のうちの少なくとも1つである。

10

【0032】

いくつかの実施形態では、ニトロ置換ポリエステルジオールは、

- a. シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、C10-ジカルボン酸、C11-ジカルボン酸、C12-ジカルボン酸、C13-ジカルボン酸、C14-ジカルボン酸、およびC15-ジカルボン酸、ならびに
 - b. 単一のニトロ基で置換された少なくとも1つのC8～C20ジカルボン酸；のエステル、
- および少なくとも1つのポリオールである。

【0033】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つのポリオールは、C₁～8ジオールである。

20

【0034】

いくつかの実施形態では、組成物は、20～80重量%のニトロ置換ポリエステルジオールを含む。

【0035】

いくつかの実施形態では、組成物は、ニトロ基で置換されていない少なくとも1つのポリエステルジオール、および少なくとも1つのポリイソシアネートの反応生成物をさらに含み、鎖延長剤との反応生成物をさらに含む。

【0036】

組成物を製造するための方法も提供され、本方法は、少なくとも1つのニトロ置換ポリエステルジオールと、少なくとも1つのポリイソシアネートと、少なくとも1つの鎖延長剤とを反応させることを含む。

30

【0037】

いくつかの実施形態では、反応条件は、25～120℃の温度を含む。

【0038】

本明細書に記載の方法によって製造された熱可塑性ポリウレタンエラストマー組成物も提供される。

【0039】

いくつかの実施形態では、熱可塑性ポリウレタンエラストマー組成物は、

- (a) 少なくとも1つのニトロ置換ポリエステルジオールを含むポリエステル、
- (b) 少なくとも1つのイソシアネート、
- (c) 少なくとも1つの鎖延長剤、
- (d) 少なくとも1種の難燃剤、
- (e) 少なくとも1種の界面活性剤、
- (f) 少なくとも1種の発泡剤、および
- (g) 少なくとも1種のウレタン触媒を含む発泡体の形態である。

40

【0040】

いくつかの実施形態では、方法は、ニトロ基で置換されていない少なくとも1つのポリエステルジオールを反応させることをさらに含む。

【0041】

50

いくつかの実施形態では、ポリエステルジオールおよびニトロポリエステルジオールを作製するために使用されるジカルボン酸は、

- a. シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、C10-ジカルボン酸、C11-ジカルボン酸、C12-ジカルボン酸、C13-ジカルボン酸、C14-ジカルボン酸、およびC15-ジカルボン酸、ならびに
- b. 単一のニトロ基で置換された少なくとも1つのC8~C20ジカルボン酸；ならびに少なくとも1つのジオールのエステルである。

【0042】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つのジオールは、C1-8ジオールである。

【0043】

例示的な実施形態は、参照図に示されている。本明細書に開示された実施形態および図面は、限定的ではなく例示的であると考えられることが意図されている。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】ニトロ置換ジカルボン酸を含む組成物中のジカルボン酸の重量%を示す棒グラフを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0045】

本明細書で引用されるすべての参考文献は、完全に記載されているかのように、その全体が参照により組み込まれている。別途定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術および科学用語は、本発明が属する当業者により一般に理解されるものと同じ意味を有する。

【0046】

当業者は、本発明の実施に使用できる、本明細書に記載のものと類似または同等の多くの方法および材料を認識するであろう。本発明の他の特徴および利点は、本発明の実施形態の様々な特徴を例として示す添付の図面と併せて、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。実際、本発明は、記載された方法および材料に決して限定されるものでない。便宜上、本明細書、実施例、および添付の特許請求の範囲で使用する特定の用語がここに集められる。

【0047】

別段の記載がない限り、または文脈から暗示されている場合を除き、以下の用語および語句には、以下に示す意味が含まれる。特に断りのない限り、または文脈から明らかな場合を除き、以下の用語および語句は、その用語または語句が関連する技術分野で獲得した意味を排除するものではない。別途定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術および科学用語は、本発明が属する当業者により一般に理解されるものと同じ意味を有する。本発明は、本明細書に記載の特定の方法論、プロトコール、および試薬などに限定されず、変動し得ることを理解されたい。本明細書で使用される定義および用語は、特定の実施形態を説明するのを助けるために提供され、特許請求される発明を限定することを意図するものではない。これは、発明の範囲は、請求項によってのみ限定されるためである。

【0048】

本明細書で使用される場合、用語「含んでいる (comprising)」または「含む (comprises)」は、実施形態にとって有用であるが、有用であるか否かにかわらず、不特定の要素を包含することも含む組成物、方法、システム、製品、およびそれらのそれぞれの構成要素（複数可）に関して使用される。一般に、本明細書で使用される用語は一般に、「オープンな」用語として意図されていることを当業者は理解するであろう（例えば、「含む (including)」という用語は、「含むが、これらに限定されない (including but not limited to)」と解釈されるべきであり、「有する (having)」という用語は、「少なくとも有する (having at least)」と解釈されるべきであり、「含む (include)」と

10

20

30

40

50

いう用語は、「含むが、これに限定されない (includes but is not limited to)」と解釈されるべきである、など)。本明細書で使用される場合、用語「含んでいる (comprising)」または「含む (comprise)」は、提示される定義された要素に加えて、他の要素も存在し得ることを意味する。「含んでいる (comprising)」の使用は、限定するものではなく、包含することを示す。含む (including)、含有する (containing)、または有する (having) などの用語の同義語としての「含む (comprising)」というオープンエンドの用語は、本明細書では本発明を説明および特許請求するために使用されるが、本発明またはその実施形態は、代替的に、「からなる (consisting of)」または「本質的にからなる (consisting essentially of)」などの代替用語を使用して記載されてもよい。

10

【0049】

別段の記載がない限り、本出願の特定の実施形態を説明する文脈で（特に特許請求の範囲の文脈で）使用される用語「a」および「an」および「the」ならびに同様の言及は、単数形および複数形およびその両方を包含すると解釈することができる。本明細書における値の範囲の列挙は、範囲内に入るそれぞれ別個の値を個々に言及する簡単な方法として機能することを単に意図している。本明細書で別段の指示がない限り、個々の値は、本明細書で個別に列挙されているように、本明細書に組み込まれる。本明細書に記載されたすべての方法は、本明細書に別段の指示がない限り、または文脈によって明らかに矛盾しない限り、任意の好適な順序で実施され得る。本明細書の特定の実施形態に関して提供される任意のあらゆる例、または例示的な文言（例えば、「など (such as)」）の使用は、単に本出願をより十分に説明することを意図するものであり、別の方法で特許請求される本出願の範囲を限定するものではない。略語「例えば (e.g.)」は、ラテン語「exempli gratia」に由来し、本明細書では非限定的例を示すために使用される。したがって、「例えば (e.g.)」という略語は、用語「例えば (for example)」と同義である。本明細書の文言は、本出願の実施に必須の特許請求されていないあらゆる要素を示すものとして解釈されるべきではない。

20

【0050】

本明細書に開示される本発明の代替要素または実施形態のグループ化は、限定するものとして解釈されるべきではない。各グループメンバーは、個別に、またはグループの他のメンバーまたは本明細書に見られる他の要素と任意に組み合わせて、言及し、特許請求することができる。グループの1つのメンバーは、利便性および／または特許性の理由により、グループに含めること、またはグループから排除されることが可能である。こうした包含または排除が生じた場合、明細書は、修正され、したがって、添付の特許請求の範囲で使用されるすべてのマーカッシュグループの記述を満たすようにグループを含むと見なされる。

30

【0051】

「任意の (Optional)」または「任意により (optionally)」は、その後に記述される状況が発生してもしなくてもよいことを意味し、このため、説明には、その状況が発生する場合と発生しない場合とが含まれる。

40

【0052】

本明細書で使用される場合、「置換された」という用語は、置換部分上の水素原子の1つ以上（典型的には1、2、3、4、または5）を、以下に挙げる「置換基」の定義、または別の方法で指定した置換基の群から独立して選択される置換基で、独立して置換することを指す。概して、非水素置換基は、置換されることが特定された所与の部分の原子に結合することができる任意の置換基であり得る。置換基の例としては、これらに限定されないが、アシル、アシルアミノ、アシルオキシ、アルデヒド、脂環式、脂肪族、アルカンシルホンアミド、アルカンシルホニル、アルカリール、アルケニル、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキル、アルキルアミノ、アルキルカルバノイル、アルキレン、アルキリデン、アルキルチオ、アルキニル、アミド (amide)、アミド (amido)、

50

アミノ、アミジン、アミノアルキル、アラルキル、アラルキルスルホンアミド、アレンスルホンアミド、アレンスルホニル、芳香族、アリール、アリールアミノ、アリールカルバノイル、アリールオキシ、アジド、カルバモイル、カルボニル、カルボニル、例えば、ケトン、カルボキシ、カルボキシレート、 CF_3 、シアノ (CN)、シクロアルキル、シクロアルキレン、エステル、エーテル、ハロアルキル、ハロゲン、ハロゲン、ヘテロアリール、ヘテロシクリル、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、イミノ、イミノケトン、ケトン、メルカプト、ニトロ、オキサアルキル、オキソ、オキソアルキル、ホスホリル (ホスホネートおよびホスフィネートなど)、シリル基、スルホンアミド、スルホニル (スルフェート、スルファモイルおよびスホネートなど)、チオール、およびウレイド部分が挙げられ、これらのそれぞれは、任意により置換されていても置換されていなくてもよい。場合によっては、2つの置換基が、それらが付着している炭素 (複数可) と一緒になって、環を形成することができる。場合によっては、2つ以上の置換基が、それらが付着している炭素 (複数可) と一緒になって、1つ以上の環を形成することができる。

10

【0053】

置換基は、必要に応じて保護することができ、当技術分野で一般的に使用される保護基のいずれかを使用してもよい。保護基の非限定的な例は、例えば、Greene and Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 44th. Ed., Wiley & Sons, 2006に見出され得る。

【0054】

「カルボキシ」という用語は、ラジカル- $\text{C}(\text{O})\text{O}$ -を意味する。カルボキシ部分を含む本明細書に記載の化合物は、その保護された誘導体、すなわち酸素が保護基で置換されている誘導体を含むことができることに留意されたい。カルボキシ部分の好適な保護基としては、ベンジル、tert-ブチル、メチル、エチルなどが挙げられる。「カルボキシル」という用語は、 $-\text{COOH}$ を意味する。

20

【0055】

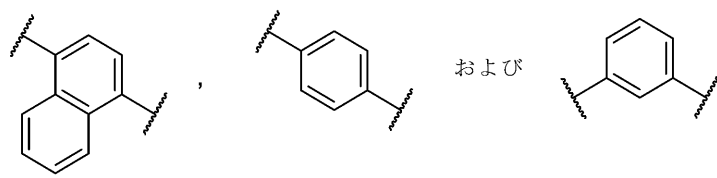
「アルキレニル」という用語は、アルキル基の二価形態を指す。一実施形態では、アルキレネイル (alkyleneyl) 基は、 C_3-8 アルキレネイル基である。アルキレニル基の例としては、メチレニル、エチレニル、プロピレニル、イソプロピレニル、ブチレニル、ペンチレニル、およびヘキシレニル基が挙げられる。

【0056】

「アリールエニル」という用語は、任意により置換されているアリール基の二価形態を指す。一実施形態では、アリールエニルは、任意により置換されているフェニルの二価形態である。一実施形態では、アリールエニルは、フェニルの二価形態である。アルキレニル基の非限定的な例としては、以下が挙げられる：

30

【化2】



40

【0057】

「シクロアルキレニル」という用語は、 C_3-8 シクロアルキル基の二価形態を指す。シクロアルキレニル基の例としては、1,2-シクロブテニル、1,3-シクロブテニル、1,2-シクロペンテニル、1,3-シクロペンテニル、1,2-シクロヘキセニル、1,3-シクロヘキセニル、および1,4-シクロヘキセニルが挙げられる。

【0058】

「ジヒドロキシシクロアルカン」という用語は、2つのヒドロキシ基で置換された C_3-8 シクロアルキル基を指す。ジヒドロキシシクロアルカンの例としては、1,2-ジヒドロキシシクロブタン、1,3-ジヒドロキシシクロブタン、1,2-ジヒドロキシシク

50

ロペンタン、1, 3-ジヒドロキシシクロペンタン、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン、および1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサンが挙げられる。

【0059】

「ポリマー」という用語は、主にまたは完全に、互いに結合した多数の同様のユニット（例えば、モノマーユニット）からなる分子構造を有する、物質、化学化合物または化合物の混合物を意味する。そのうち、線形ポリマーは、長い一連の炭素-炭素結合で構成されているため、直鎖とも呼ばれる。分岐ポリマーは、ポリマー鎖に沿って不規則な間隔で分岐を有する。架橋ポリマーは、共有結合、イオン結合、または水素結合を介してポリマー鎖を接続する分岐を含む。任意により置換されているポリマーは、炭化水素鎖主鎖に沿って、ランダムな点に官能基を含むポリマーであり、その鎖主鎖に連結した水素原子のうちの1つ以上が、本明細書の定義「置換基」に提供されているか、または別の方法で指定されている置換基の群から独立して選択される置換基であり得るが、置換基で置換されている必要はない。こうしたポリマーは、概して、鎖主鎖に沿って規則的置換パターンを呈さないため、任意により置換されると言われている。付加ポリマーは、成長するポリマー鎖にモノマーを付加することによって形成される。縮合ポリマーは、重合反応中に低分子が縮合するときに形成される。ホモポリマーは、単一のモノマーの重合により形成される。コポリマーは、2つ以上のモノマーの重合により形成される。合成ポリマーは、化学反応によって合成される。天然ポリマーは、自然界に由来し、抽出され得る。バイオポリマーは、改変された、または天然の生物によって産生される。有機ポリマーは、ポリマー鎖の主鎖中に炭素原子を含むポリマーである。

10

20

【0060】

「オリゴマー」という用語は、主にまたは完全に、互いに結合した数個の同様のユニット（例えば、モノマーユニット）からなる分子構造を有する物質、化学化合物または化合物の混合物を意味する。

【0061】

「プラスチック」という用語は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドなどの幅広い有機ポリマーを含む合成材料を意味し、これらは、柔軟な形状に成形し、その後剛性、半弾性、または弾性の形態にすることができる。

【0062】

「約」という用語は、列挙された数値±10%を意味する。例えば、「約100」は、90～110を意味する。

30

本発明の様々な非限定的な実施形態

【0063】

本発明の目的は、ニトロ置換ジカルボン酸を含むジカルボン酸組成物から出発して製造される熱可塑性ポリウレタンエラストマーを提供することである。

【0064】

ニトロ置換ジカルボン酸組成物

ニトロ置換ジカルボン酸組成物は、米国特許第10, 519, 292号および同第10, 557, 011号に従って調製することができ、これらの内容は、参照により完全に組み込まれる。産生されたニトロ置換ジカルボン酸は、他のジカルボン酸と混合されている。プロセスは、

40

- 反応容器にポリエチレン（PE）を添加することと；
- 硝酸（HNO₃）水溶液を反応容器に添加して混合物を得ることであって、PEと硝酸水溶液との重量比が1：3より大きい、得ることと；
- bで得られた混合物を、PEを分解して、ジカルボン酸およびニトロ置換ジカルボン酸を産生するのに有効な条件にさらすことと、を含む。

【0065】

硝酸は、10～90重量%の濃度を有し得る。いくつかの実施形態では、硝酸は、約67～90重量%の濃度を有する。いくつかの実施形態では、PE対硝酸の重量比は、1：

50

10～1：100である。いくつかの実施形態では、ゼオライト、アルミナ、シリコアルミノリン酸塩、硫酸化ジルコニア、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、炭酸鉄、炭化カルシウム、またはそれらの組み合わせなどの触媒が反応に添加される。いくつかの実施形態では、有効な条件は、約60℃～約200℃の温度範囲を含む。いくつかの実施形態では、有効な条件は、初期圧力0～1000psiを含む。いくつかの実施形態では、有効な条件は、反応容器内での滞留時間が、約1時間～約10時間であるバッチプロセスを含む。いくつかの実施形態では、有効な条件は、連続プロセスを含む。次いで、ジカルボン酸およびニトロジカルボン酸は、例えば、混合物の濾過および硝酸の蒸発（例えば、減圧下）によって単離される。次いで、ジカルボン酸およびニトロジカルボン酸を、例えば塩酸または硫酸などの酸触媒の存在下、アルコール、例えばC₁～4アルコールの存在下でエステル化して、対応するジカルボン酸およびニトロジカルボン酸C₁～4エステルを得てもよい。いくつかの実施形態では、C₁～4エステルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、またはペンチルのエステルである。

10

【0066】

いくつかの実施形態では、コハク酸は、約10～約25重量%の量で存在する。グルタル酸は、約11～約25重量%の量で存在する。アジピン酸は、約14～約22重量%の量で存在する。ピメリン酸は、約10～20重量%の量で存在する。アゼライン酸は、約3～10重量%の量で存在する。または同等の量のそれらのエステルが存在する。存在する場合、シュウ酸は、10重量%以下の量で存在する。存在する場合、スベリン酸は、約5～約16重量%の量で存在する。存在する場合、セバシン酸は、約1～約15重量%の量で存在する。存在する場合、ウンデカン二酸は、約1～約8重量%の量で存在する。存在する場合、ドデカン二酸は、約5重量%以下で存在する。存在する場合、トリデカン二酸は、約4重量%以下で存在する。存在する場合、テトラデカン二酸は、約2重量%以下で存在する。存在する場合、ペンタデカン二酸は、約1重量%以下で存在する。存在する場合、ヘキサデカン二酸は、約1重量%以下で存在する。存在する場合、ヘプタデカン二酸は、約1重量%以下で存在する。存在する場合、オクタデカン二酸は、約1重量%の量で存在する。または同等の量のそれらのエステルが存在する。

20

【0067】

いくつかの実施形態では、コハク酸は、約15～約19重量%の量で存在する。グルタル酸は、約17～約21重量%の量で存在する。アジピン酸は、約16～約20重量%の量で存在する。ピメリン酸は、約13～17重量%の量で存在する。アゼライン酸は、約4～8重量%の量で存在する。または同等の量のそれらのエステルが存在する。存在する場合、シュウ酸は、10重量%以下の量で存在する。存在する場合、スベリン酸は、約9～約13重量%の量で存在する。存在する場合、セバシン酸は、約5～約9重量%の量で存在する。存在する場合、ウンデカン二酸は、約2～約4重量%の量で存在する。存在する場合、ドデカン二酸は、約1～約3重量%以下で存在する。存在する場合、トリデカン二酸は、約0.5～約1.5重量%で存在する。存在する場合、テトラデカン二酸は、約0.2重量%以下で存在する。存在する場合、ペンタデカン二酸は、約0.2重量%以下で存在する。存在する場合、ヘキサデカン二酸は、約0.2重量%以下で存在する。存在する場合、ヘプタデカン二酸は、約0.2重量%以下で存在する。存在する場合、オクタデカン二酸は、約0.2重量%の量で存在する。または同等の量のそれらのエステルが存在する。

30

40

【0068】

いくつかの実施形態では、コハク酸は、約5～約40重量%の量で存在する。グルタル酸は、約8～約27重量%の量で存在する。アジピン酸は、約10～約29重量%の量で存在する。ピメリン酸は、約10～20重量%の量で存在する。アゼライン酸は、約1～13重量%の量で存在する。または同等の量のそれらのエステルが存在する。存在する場合、シュウ酸は、10重量%以下の量で存在する。存在する場合、スベリン酸は、約4～約20重量%の量で存在する。存在する場合、セバシン酸は、約12重量%以下の量で存在する。存在する場合、ウンデカン二酸は、約8重量%以下の量で存在する。存在する場合

50

合、ドデカン二酸は、約 5 重量%以下の量で存在する。存在する場合、トリデカン二酸は、約 4 重量%以下の量で存在する。存在する場合、テトラデカン二酸は、約 2 重量%以下で存在する。存在する場合、ペンタデカン二酸は、約 0.4 重量%以下で存在する。存在する場合、ヘキサデカン二酸は、約 0.4 重量%以下で存在する。存在する場合、ヘプタデカン二酸は、約 0.4 重量%以下で存在する。存在する場合、オクタデカン二酸は、約 0.4 重量%で存在する。または同等の量のそれらのエステルが存在する。

【0069】

いくつかの実施形態では、ジカルボン酸は、単一のニトロ基で置換された少なくとも 1 つの $C_8 - C_{20}$ ジカルボン酸またはそのエステルをさらに含む。ニトロ置換 $C_8 - C_{20}$ ジカルボン酸は、ジカルボン酸の 2 位、3 位、4 位、5 位、6 位、7 位、または 8 位で置換されていてもよい。

10

【0070】

いくつかの実施形態では、少なくとも 1 つのニトロ置換ジカルボン酸は、2-ニトロースペリン酸、2-ニトロアゼライン酸、2-ニトロセバシン酸、2-ニトロウンデカン二酸、2-ニトロドデカン二酸、2-ニトロブラシル酸、2-ニトロテトラデカン二酸、2-ニトロペンタデカン二酸、2-ニトロヘキサデカン二酸、2-ニトロヘプタデカン二酸、2-ニトロオクタデカン二酸、2-ニトロノナデカン二酸、または 2-ニトロイコサン二酸、またはそれらのエステルである。

【0071】

いくつかの実施形態では、ジカルボン酸は、以下を含む：

20

a. シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、 C_{10} -ジカルボン酸、 C_{11} -ジカルボン酸、 C_{12} -ジカルボン酸、 C_{13} -ジカルボン酸、 C_{14} -ジカルボン酸、および C_{15} -ジカルボン酸、またはそれらのエステル、ならびに

b. 単一のニトロ基で置換された少なくとも 1 つの $C_8 - C_{20}$ ジカルボン酸、またはそのエステル。

【0072】

いくつかの実施形態では、単一のニトロ基で置換された少なくとも 1 つの $C_8 \sim C_{20}$ ジカルボン酸は、ニトロースペリン酸、ニトロアゼライン酸、ニトロセバシン酸、ニトロウンデカン二酸、ニトロドデカン二酸、ニトロブラシル酸、ニトロテトラデカン二酸、ニトロペンタデカン二酸、ニトロヘキサデカン二酸、ニトロヘプタデカン二酸、ニトロオクタデカン二酸、ニトロノナデカン二酸、またはニトロイコサン二酸、またはそれらのエステルである。いくつかの実施形態では、 $C_8 - C_{20}$ ジカルボン酸は、2-ニトロースペリン酸、2-ニトロアゼライン酸、2-ニトロセバシン酸、2-ニトロウンデカン二酸、2-ニトロドデカン二酸、2-ニトロブラシル酸、2-ニトロテトラデカン二酸、2-ニトロペンタデカン二酸、2-ニトロヘキサデカン二酸、2-ニトロヘプタデカン二酸、2-ニトロオクタデカン二酸、2-ニトロノナデカン二酸、または 2-ニトロイコサン二酸、またはそれらのエステルである。いくつかの実施形態では、 $C_8 - C_{20}$ ジカルボン酸は、3-ニトロースペリン酸、3-ニトロアゼライン酸、3-ニトロセバシン酸、3-ニトロウンデカン二酸、3-ニトロドデカン二酸、3-ニトロブラシル酸、3-ニトロテトラデカン二酸、3-ニトロペンタデカン二酸、3-ニトロヘキサデカン二酸、3-ニトロヘプタデカン二酸、3-ニトロオクタデカン二酸、3-ニトロノナデカン二酸、または 3-ニトロイコサン二酸、またはそれらのエステルである。いくつかの実施形態では、 $C_8 - C_{20}$ ジカルボン酸は、4-ニトロースペリン酸、4-ニトロアゼライン酸、4-ニトロセバシン酸、4-ニトロウンデカン二酸、4-ニトロドデカン二酸、4-ニトロブラシル酸、4-ニトロテトラデカン二酸、4-ニトロペンタデカン二酸、4-ニトロヘキサデカン二酸、4-ニトロヘプタデカン二酸、4-ニトロオクタデカン二酸、4-ニトロノナデカン二酸、または 4-ニトロイコサン二酸、またはそれらのエステルである。いくつかの実施形態では、 $C_8 - C_{20}$ ジカルボン酸は、5-ニトロースペリン酸、5

30

40

50

ーニトロアゼライン酸、5ーニトロセバシン酸、5ーニトロウンデカン二酸、5ーニトロドデカン二酸、5ーニトロブラシル酸、5ーニトロテトラデカン二酸、5ーニトロペンタデカン二酸、5ーニトロヘキサデカン二酸、5ーニトロヘプタデカン二酸、5ーニトロオクタデカン二酸、5ーニトロノナデカン二酸、または5ーニトロイコサン二酸、またはそれらのエステルである。いくつかの実施形態では、単一のニトロ基で置換された少なくとも1つのC₈～C₂₀ジカルボン酸は、分解混合物中に約70重量%以下存在する。

【0073】

いくつかの実施形態では、ニトロジカルボン酸組成物は、図1に示される量でジカルボン酸を含む。

【0074】

ジカルボン酸エステル組成物

いくつかの実施形態では、ジカルボン酸およびニトロジカルボン酸は、エステル形態である。これらのエステルは、エステル化条件下で調製される。いくつかの実施形態では、ジカルボン酸は、少なくとも部分的にエステルの形態である。

【0075】

いくつかの実施形態では、エステルは、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、sec-ブチルエステル、tert-ブチルエステル、ペンチルエステル、またはヘキシルエステル、またはそれらの組み合わせである。いくつかの実施形態では、エステルは、メチルエステルである。いくつかの実施形態では、変換は、エステル化またはエステル化によって行われる。

【0076】

当技術分野で知られている任意の好適なエステル化条件を使用して、エステルを形成することができる。例えば、ジカルボン酸およびニトロジカルボン酸は、少なくとも1つのアルコールと混合し、この混合物を加熱してエステル化を引き起こすことができる。鉱酸または有機酸は、触媒として添加され得る。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアルコールは、直鎖アルコール、分岐アルコール、環状アルコール、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つである。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアルコールは、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、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つである。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアルコールは、C₁～C₁₀アルコールである。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアルコールは、C₁～C₄アルコールである。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアルコールは、メタノールである。

【0077】

いくつかの実施形態では、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、およびアゼライン酸は、それぞれ独立してエステル形態である。

【0078】

いくつかの実施形態では、シュウ酸、スベリン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、2ーオクテン二酸、2ーノネン二酸、2ーデセン二酸、および2ーウンデセン二酸は、独立してエステル形態である。

【0079】

いくつかの実施形態では、2ーニトロスベリン酸、2ーニトロアゼライン酸、2ーニトロセバシン酸、2ーニトロウンデカン二酸、2ーニトロドデカン二酸、2ーニトロブラシル酸、2ーニトロテトラデカン二酸、2ーニトロペンタデカン二酸、2ーニトロヘキサデカン二酸、2ーニトロヘプタデカン二酸、2ーニトロオクタデカン二酸、2ーニトロノナデカン二酸、および2ーニトロイコサン二酸は、独立してエ

10

20

30

40

50

ステル形態である。

【0080】

いくつかの実施形態では、単一のニトロ基で置換された $C_8 \sim C_{20}$ ジカルボン酸は、エステル形態である。いくつかの実施形態では、エステルの形態で、単一のニトロ基で置換された $C_8 \sim C_{20}$ ジカルボン酸は、ニトロースベリン酸、ニトロアゼライン酸、ニトロセバシン酸、ニトロウンデカン二酸、ニトロドデカン二酸、ニトロブラシル酸、ニトロテトラデカン二酸、ニトロペンタデカン二酸、ニトロヘキサデカン二酸、ニトロヘプタデカン二酸、ニトロオクタデカン二酸、ニトロノナデカン二酸、またはニトロイコサン二酸である。いくつかの実施形態では、 $C_8 \sim C_{20}$ ジカルボン酸は、2-ニトロースベリン酸、2-ニトロアゼライン酸、2-ニトロセバシン酸、2-ニトロウンデカン二酸、2-ニトロドデカン二酸、2-ニトロブラシル酸、2-ニトロテトラデカン二酸、2-ニトロペンタデカン二酸、2-ニトロヘキサデカン二酸、2-ニトロヘプタデカン二酸、2-ニトロオクタデカン二酸、2-ニトロノナデカン二酸、または2-ニトロイコサン二酸、またはそれらのエステルである。いくつかの実施形態では、エステル形態は、モノエステル、ジエステル、マルチエステル、混合ジエステル、混合マルチエステル、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

10

【0081】

本明細書で使用される「マルチエステル」という用語は、エステル化条件下で、1つを超えるカルボキシ基をジカルボン酸形態からエステル形態へ変換することによって形成されるエステルを意味する。

20

【0082】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つのエステルは、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼリン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、ウンデカン二酸ジメチル、ドデカン二酸ジメチル、シユウ酸ジメチル、トリデカン二酸ジメチル、テトラデカン二酸ジメチル、ペンタデカン二酸ジメチル、2-オクテン二酸ジメチル、2-ノネン二酸ジメチル、2-デカン二酸ジメチル、2-ウンデカン二酸ジメチル、2-ニトロースベリン酸ジメチル、2-ニトロアゼリン酸ジメチル、2-ニトロセバシン酸ジメチル、2-ニトロウンデカン二酸ジメチル、2-ニトロドデカン二酸ジメチル、2-ニトロブラシル酸ジメチル、2-ニトロヘプタデカン二酸ジメチル、2-ニトロオクタデカン二酸ジメチル、2-ニトロテトラデカン二酸ジメチル、2-ニトロペンタデカン二酸ジメチル、2-ニトロヘキサデカン二酸ジメチル、2-ニトロヘプタデカン二酸、2-ニトロースベリン酸ジメチル、2-ニトロセバシン酸ジメチル、2-ニトロウンデカン二酸ジメチル、2-ニトロドデカン二酸ジメチル、2-ニトロテトラデカン二酸ジメチル、2-ニトロペンタデカン二酸ジメチル、3-ニトロースベリン酸ジメチル、3-ニトロアゼリン酸ジメチル、3-ニトロセバシン酸ジメチル、3-ニトロウンデカン二酸ジメチル、3-ニトロドデカン二酸ジメチル、3-ニトロブラシル酸ジメチル、3-ニトロヘプタデカン二酸ジメチル、3-ニトロオクタデカン二酸ジメチル、3-ニトロテトラデカン二酸ジメチル、3-ニトロペンタデカン二酸ジメチル、3-ニトロヘキサデカン二酸ジメチル、3-ニトロヘプタデカン二酸、3-ニトロースベリン酸ジメチル、3-ニトロセバシン酸ジメチル、3-ニトロウンデカン二酸ジメチル、3-ニトロドデカン二酸ジメチル、3-ニトロテトラデカン二酸ジメチル、3-ニトロペンタデカン二酸ジメチル、4-ニトロースベリン酸ジメチル、4-ニトロアゼリン酸ジメチル、4-ニトロセバシン酸ジメチル、4-ニトロウンデカン二酸ジメチル、4-ニトロドデカン二酸ジメチル、4-ニトロブラシル酸ジメチル、4-ニトロヘプタデカン二酸ジメチル、4-ニトロオクタデカン二酸ジメチル、4-ニトロテトラデカン二酸ジメチル、4-ニトロペンタデカン二酸ジメチル、4-ニトロヘキサデカン二酸ジメチル、4-ニトロヘプタデカン二酸、4-ニトロースベリン酸ジメチル、4-ニトロセバシン酸ジメチル、4-ニトロウンデカン二酸ジメチル、4-ニトロドデカン二酸ジメ

30

40

50

チル、4-ニトロ-テトラデカン二酸ジメチル、4-ニトロ-ペンタデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-スベリン酸ジメチル、5-ニトロ-アゼリン酸ジメチル、5-ニトロ-セバシン酸ジメチル、5-ニトロ-ウンデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-ドデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-ブラシル酸ジメチル、5-ニトロ-ヘプタデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-オクタデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-テトラデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-ペンタデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-ヘキサデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-ヘプタデカン二酸、5-ニトロ-スベリン酸ジメチル、5-ニトロ-セバシン酸ジメチル、5-ニトロ-ウンデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-ドデカン二酸ジメチル、5-ニトロ-テトラデカン二酸ジメチル、およびジメチル5-ニトロ-ペンタデカン二酸ジメチル、およびそれらの組み合わせを含む。

10

【0083】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つの対応するエステルは、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼリン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、ウンデカン二酸ジメチル、ドデカン二酸ジメチル、およびこれらの組み合わせを含む。

【0084】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つのエステルは、5～50%のコハク酸ジメチル、5～50%のグルタル酸ジメチル、5～50%のアジピン酸ジメチル、5～50%のピメリン酸ジメチル、0～30%のスベリン酸ジメチル、0～30%のアゼリン酸ジメチル、0～20%のセバシン酸ジメチル、0～10%のウンデカン二酸ジメチル、0～10%のドデカン二酸ジメチル、およびこれらの組み合わせを含む。

20

【0085】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つの対応するエステルは、5～50%のコハク酸ジメチル、5～50%のグルタル酸ジメチル、5～50%のアジピン酸ジメチル、5～50%のピメリン酸ジメチル、0～30%のスベリン酸ジメチル、0～30%のアゼリン酸ジメチル、0～20%のセバシン酸ジメチル、0～10%のウンデカン二酸ジメチル、0～10%のドデカン二酸ジメチル、およびこれらの組み合わせを含む。

【0086】

いくつかの実施形態では、エステル化混合物は、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼリン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、ウンデカン二酸ジメチル、ドデカン二酸ジメチル、およびそれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含む組成物を含む。

30

【0087】

いくつかの実施形態では、エステル化混合物は、5～50%のコハク酸ジメチル、5～50%のグルタル酸ジメチル、5～50%のアジピン酸ジメチル、5～50%のピメリン酸ジメチル、0～30%のスベリン酸ジメチル、0～30%のアゼリン酸ジメチル、0～20%のセバシン酸ジメチル、0～10%のウンデカン二酸ジメチル、0～10%のドデカン二酸ジメチル、およびそれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含む組成物を含む。

【0088】

いくつかの実施形態では、エステル化混合物は、約5～約18重量%の量のコハク酸ジメチル、約8～約28重量%の量のグルタル酸ジメチル、約10～約29重量%の量のアジピン酸ジメチル、約10～約20重量%の量のピメリン酸ジメチル、および約8～約13重量%の量のアゼリン酸ジメチル、およびそれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含む。

40

【0089】

いくつかの実施形態では、エステル化混合物は、10重量%以下のシュウ酸ジメチル、約9～約20重量%の量のスベリン酸ジメチル、約1～約10重量%の量のセバシン酸ジメチル、約1～約8重量%の量のウンデカン二酸ジメチル、約5重量%以下のドデカン二酸ジメチル、約4重量%以下のトリデカン二酸ジメチル、約2重量%以下のテトラデカン

50

二酸ジメチル、および約 0.4 重量%以下のペンタデカン二酸ジメチル、およびそれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つを含む。

【0090】

いくつかの実施形態では、エステル化混合物は、約 5～約 40 重量%の量のコハク酸ジメチル、約 8～約 27 重量%の量のグルタル酸ジメチル、約 10～約 29 重量%の量のアジピン酸ジメチル、約 10～約 20 重量%の量のピメリン酸ジメチル、および約 1～約 13 重量%の量のアゼリン酸ジメチル、およびそれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つを含む。

【0091】

いくつかの実施形態では、エステル化混合物は、10 重量%以下の量のシュウ酸ジメチル、約 4～約 20 重量%の量のスベリン酸ジメチル、約 10 重量%以下のセバシン酸ジメチル、約 8 重量%以下のウンデカン二酸ジメチル、約 5 重量%以下のドデカン二酸ジメチル、約 4 重量%以下のトリデカン二酸ジメチル、約 2 重量%以下のテトラデカン二酸ジメチル、および約 0.4 重量%以下のペンタデカン二酸ジメチル、およびそれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つを含む。

【0092】

いくつかの実施形態では、エステルは、

a. シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、C10-ジカルボン酸、C11-ジカルボン酸、C12-ジカルボン酸、C13-ジカルボン酸、C14-ジカルボン酸、および C15-ジカルボン酸、ならびに
b. 単一のニトロ基で置換された少なくとも 1 つの C8～C20 ジカルボン酸；のエステル；

および少なくとも 1 つのポリオールである。

【0093】

いくつかの実施形態では、この方法は、少なくとも 1 つの対応するエステルを分離することをさらに含む。いくつかの実施形態では、分離は、蒸留によって行われる。いくつかの実施形態では、蒸留は、単蒸留、分別蒸留、真空蒸留、共沸蒸留、共蒸留、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つである。

【0094】

いくつかの実施形態では、方法は、少なくとも 1 つのカルボキシ基を含有する少なくとも 1 つの化合物をエステル形態から酸形態に変換すること（例えば、エステル形態を酸形態に戻す変換）をさらに含む。いくつかの実施形態では、エステル形態の酸形態への変換は、エステル加水分解条件下で実施される。

【0095】

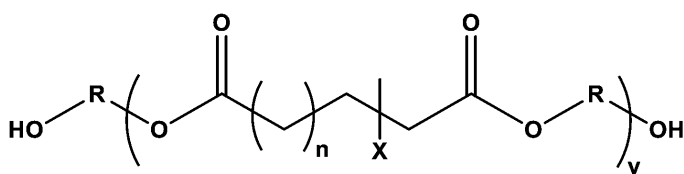
ニトロ官能化ポリエステルジオール (NO₂-PED) 組成物

本発明はまた、ジカルボン酸およびニトロ-ジカルボン酸またはそのエステルをジオールと反応させることにより、ニトロ官能化ポリエステルジオール (NO₂-PED) を提供する。

【0096】

ポリエステルジオールは、式：

【化 3】



を有する（式中、n は、0～14、y は、1～100、X は、H または NO₂ であり、R は、アルキレニル、-O- で置換された 1 つ以上の CH₂ 基を有するアルキレニル、シクロアルキレニル、またはアリレンイル (arylenenyl) であり、少なくとも 1 つ

の X は、 NO_2 である)。

【0097】

いくつかの実施形態では、R は、エチレニル、プロピレニル、イソプロピレニル、ブチレニル、ペンチレニル、ヘキシレニル、ヘプチレニル、またはオクチレニルである。いくつかの実施形態では、R は、アルキレニルであり、1 つ以上の CH_2 基は、 $-\text{O}-$ によって置換されている。いくつかの実施形態では、R は、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_n\text{O}$ であり、式中、 n は、2 ~ 4 である。いくつかの実施形態では、イソシアネートとの反応前のポリエステルジオールは、分子量 300 ~ 10,000 g/mol を有する。

【0098】

ジオールの例としては、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-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, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、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、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-プロピル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-プロピル-2-エチル-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 (BED)、ヒドロキシピバロイルヒドロキシピバレート (HPHP)、2-シクロヘキシル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェニル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、ジヒドロキシメトキシハイドロキノン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、および 1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサンが挙げられる。いくつかの実施形態では、ジオールは、 C_{1-8} ジオール、例えば、または C_{1-4} ジオール、例えば、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、および 1, 3-プロパンジオールである。

【0099】

$\text{NO}_2\text{-PED}$ は、ジカルボン酸およびニトロカルボン酸またはそのエステルを好適な反応条件下で反応させることによって調製される。いくつかの実施形態では、 $\text{NO}_2\text{-PED}$ は、以下の一般手順に従って、スキーム 1 に表されるように合成される：ジカルボン酸混合物をジオール (例えば、1, 6-ヘキサンジオール) および触媒量の濃硫酸または他の好適な触媒と混ぜ合わせる。触媒負荷は、0.2 mol% (mol%) ~ 4 mol% で変動させ得る。混合物を、大気圧下、100 ~ 110 °C で 2 ~ 4 時間、予熱した油浴中で攪拌しながら加熱し、その後減圧 ($\leq 19 \text{ mbar}$) を 1 ~ 2 時間適用する。生成物を真空下で冷却し、ATR-FTIR 分析および末端基滴定 (全酸価およびヒドロキシル価) によって特性評価する。滴定は、ASTM D-4274-99 による試験法 A をわずかに変更して使用して行い、これらの結果を用いて、ポリエステルジオールのおおよその分子量を計算する。長期間デシケータ外に保管されたポリエステルジオールは、使用前に、真空オープン内で、80 °C で一晩インキュベーションするか、100 °C 以上でポリオールを通して乾燥不活性ガス (アルゴンなど) をバブリングすることによって乾燥させ、真空を 1 時間同時に適用後、周囲常圧デシケータ内で保管する。反応は、典型的には大気圧で実施されるが、他の圧力を使用してもよい。

10

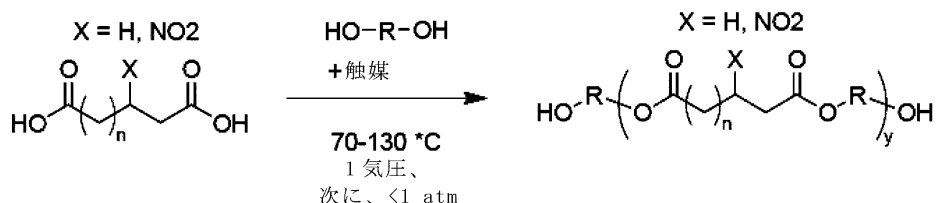
20

30

40

50

【化 4】



【0100】

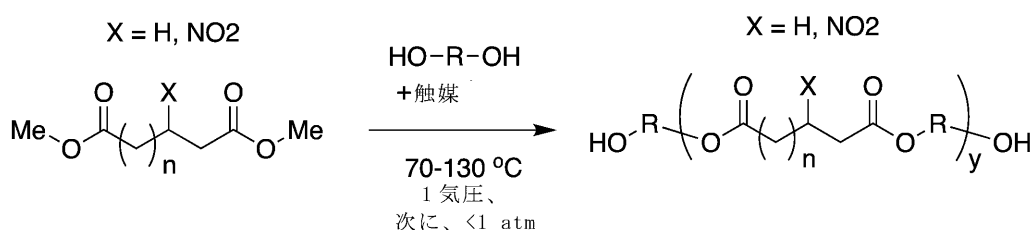
スキーム 1

スキーム 1 において、 n は、 $0 \sim 20$ であり、 y は、 $1 \sim 100$ である。いくつかの実施形態では、 y は、 $1 \sim 30$ である。

【0101】

別の実施形態では、 $\text{NO}_2\text{-PED}$ は、スキーム 2 に従って、硫酸または他の鉱酸などの好適な触媒の存在下でも、ジカルボン酸およびニトロジカルボン酸のエステルをポリオールと反応させることによって調製される。

【化 5】



【0102】

スキーム 2

スキーム 2 において、 n は、 $0 \sim 20$ であり、 y は、 $1 \sim 100$ である。いくつかの実施形態では、 y は、 $1 \sim 30$ である。

【0103】

触媒は、塩酸、硫酸、または他の鉱酸であり得る。あるいは、触媒は、ヘプタンなどの有機溶媒中のジブチルスズ（IV）ジラウレートであってもよい。混合物を大気圧下、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ で $1 \sim 20$ 時間攪拌しながら加熱し、使用する場合は、アルコール副生成物（例えば、メタノール）および有機溶媒（例えば、ヘプタン）を蒸発させ、反応器から除去する。いくつかの実施形態では、これに続いて減圧（ $\leq 19\text{ mbar}$ ）を $1 \sim 20$ 時間適用する。アルコール副生成物および有機溶媒の除去は、1 時間真空を適用しながら、混合物を通して不活性ガスをバブリングすることによって除去することもできる。

【0104】

$\text{NO}_2\text{-PED}$ の数平均分子量は、 $300 \sim 10000\text{ g/mol}$ である。いくつかの実施形態では、数平均分子量は、約 $500 \sim 4000\text{ g/mol}$ である。

【0105】

熱可塑性ポリウレタン（TPU）

TPU は、1 段階法または 2 段階法で調製され得る。1 段階法では、 $\text{NO}_2\text{-PED}$ および鎖延長剤を、反応容器内でブレンドさせる。激しく攪拌させながら、ポリイソシアネートをゆっくりと容器に加える。反応は、温度 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ で、2.5 時間進行する。次いで、得られた TPU を、予熱したシリコン型に投入し、例えば、 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で $20 \sim 48$ 時間硬化させる。2 段階法では、 $\text{NO}_2\text{-PED}$ をポリイソシアネートと反応させて、TPU プレポリマーを得て、その後鎖を延長させて、完成 TPU エラストマーを得る。 $\text{NO}_2\text{-PED}$ は、 80°C 以下の温度で、ポリイソシアネートと反応させる。次いで、急速に攪拌しながら、触媒および鎖延長剤を加え、 120°C 以下の温度で反応させる。触媒は、任意のスズラウレート、または DABCO またはトリエチルアミンなど

10

20

30

40

50

のアミン触媒であり、 $\text{NO}_2\text{-PED}$ に対して、 $0.05 \sim 1.0$ 重量%であり得る。 $\text{NO}_2\text{-PED}$ は、鎖延長されたTPUの $20 \sim 80$ 重量%であり得る。ポリイソシアネートは、鎖延長されたTPUの $20 \sim 80$ 重量%であり得る。鎖延長剤は、鎖延長されたTPUの $1 \sim 20$ 重量%であり得る。

【0106】

次いで、鎖延長されたTPUを型に流し込み、例えば、 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で、 $20 \sim 48$ 時間硬化させる。

【0107】

ポリイソシアネートの例としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリ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、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタ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、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレ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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、およびそれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、ポリイソシアネートは、芳香環を含む。

【0108】

いくつかの実施形態では、ポリイソシアネートは、4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン(4,4'-MDI)、2,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン(2,4'-MDI)、p-フェニレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ジイソシアネート-シクロヘキサン、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、1,5-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、およびそれらの混合物である。

【0109】

いくつかの実施形態では、活性水素含有基に対するポリイソシアネートの比(NCO指数)は、 $0.9 \sim 1.5$ である。当技術分野で公知のとおり、NCO指数は、イソシアネートの当量数を活性水素の全当量数で割り、100を掛けたものとして定義される。NCO指数は、次式で表す：

【数1】

$$\text{NCO 指数} = \left[\frac{\text{NCO}}{\text{OH} + \text{NH}} \right] * 100$$

【0110】

次に、TPUプレポリマーを鎖延長剤と反応させる。鎖延長剤の例としては、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、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、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-プロピル-2-メチル-1,3-プロパンジオール

ール、2-プロピル-2-エチル-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 (BEPD)、ヒドロキシピバロイルヒドロキシピバレート (HPHP)、2-シクロヘキシル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェニル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、ジヒドロキシメトキシヒドロキノン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、および1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサンなどのジオールが挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリオールは、C₁-8ポリオール、例えばC₁-8ジオールまたはC₁-4ジオール、例えばジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、および1, 3-プロパンジオールである。

【0111】

いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、ジヒドロキシアリカンまたはジヒドロキシシクロアルカンである。別の実施形態では、鎖延長剤は、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, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、アルキレンまたはアラルキレンジアミンである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-シクロヘキサニレンジアミン、またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、芳香族ジアミンである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、ベンジジン、ジヒドロキシメトキシヒドロキノン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン、またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、ヒドラジンである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、アミノアルコールである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-オレオイルエタノールアミン、N-シクロヘキシルイソプロパノールアミン、またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、置換芳香族ジアミンである。いくつかの実施形態では、鎖延長剤は、4, 4'-メチレンビス(ο-クロロアニリン)、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)、またはそれらの混合物である。

【0112】

スキーム3

任意の添加剤

本発明のTPU組成物には、複数の任意の添加剤が存在する。任意の添加剤としては、さらなる架橋剤、オリゴマー、光安定剤、UV安定剤、無機および有機充填剤、難燃剤、分散剤、発泡剤、反応性希釈剤、フリーラジカル光開始剤、カチオン性光開始剤、および他の添加剤が挙げられる。

【0113】

いくつかの実施形態では、架橋剤は、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、またはそれらの混合物である。

【0114】

いくつかの実施形態では、さらなるオリゴマーとしては、例えば、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、およびそれらのコポリマーが挙げられる。さらなるオリゴマーは、1つ以上（例えば2つ以上）のヒドロキシ基を含み、1つ以上（例えば2つ以上）のエチレン性不飽和基を含み、および／または1つ以上（例えば2つ以上）のエポキシ基を含み得る。一実施形態では、本組成物は、組成物の総重量に対して、0~60重量%、例えば5~40重量%のさらなるオリゴマーを含む。

【0115】

いくつかの実施形態では、光およびUV安定剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-メチ

ル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)、およびそれらの混合物が挙げられる。
【0116】

いくつかの実施形態では、無機充填剤は、ケイ酸塩鉱物、金属酸化物、金属塩、粘土、金属ケイ酸塩、ガラス繊維、天然繊維材料、合成繊維鉱物、またはそれらの混合物を含む。

【0117】

いくつかの実施形態では、有機充填剤は、カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、バイオ炭、メラミンコロホニー、セルロース繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリウレタン繊維、芳香族および／または脂肪族ジカルボン酸エステルベースポリエステル繊維、炭素繊維、またはそれらの混合物を含む。

【0118】

いくつかの実施形態では、充填剤は、組成物の0.5~30重量パーセントで存在する。

【0119】

いくつかの実施形態では、難燃剤は、有機リン酸塩、金属ポリリン酸塩、金属酸化物、金属塩、シアヌル酸誘導体、またはそれらの混合物である。

【0120】

いくつかの実施形態では、難燃剤は、組成物の10~35重量パーセントで存在する。

【0121】

いくつかの実施形態では、分散剤は、スチレン、アクリルエステル、ジおよびトリアクリレート／メタクリレート、エステルアクリレート／メタクリレート、ウレタンまたはウレアアクリレート／メタクリレート、またはそれらの混合物を含む。

【0122】

いくつかの実施形態では、発泡剤は、水、ペンタン、シクロペンタン、ヒドロフルオロカーボン、またはそれらの混合物のうちの少なくとも1つである。

【0123】

反応性希釈剤の例としては、単官能モノマーおよび多官能モノマーが挙げられる。単官能モノマーの例としては、以下が挙げられる；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジンなどのビニル基；イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、セブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール

10

20

30

40

50

モノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、セーオクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7－アミノ－3，7－ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2－エチルヘキシルビニルエーテル；次式（2） $\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^6)-\text{COO}(\text{R}^7\text{O})_m-\text{R}^8$ （2）によって表される化合物（〔式中、 R^6 は、水素原子またはメチル基を表す； R^7 は、2～8、好ましくは2～5の炭素原子を含むアルキレン基である；mは、0～12の整数であり、好ましくは1～8である； R^8 は、水素原子または1～12、好ましくは1～9の炭素原子を含むアルキル基である；または、 R^8 は、水素原子または4～20の炭素原子を含むアルキル基を含むテトラヒドロフラン基であり、任意により、1～2の炭素原子を含むアルキル基で置換されていてもよい；または R^8 は、4～20の炭素原子を含むアルキル基を含むジオキサン基であり、任意により、メチル基で置換されていてもよい；または R^8 は、芳香族基であり、任意により $\text{C}_{11}\sim\text{C}_{12}$ アルキル基、好ましくは $\text{C}_8\sim\text{C}_9$ アルキル基で置換されている）、アルコキシ化脂肪族単官能性モノマー、例えば、エトキシ化イソデシル（メタ）アクリレート、エトキシ化ラウリル（メタ）アクリレートである。

10

20

【0124】

多官能モノマーの例としては、2つ以上の（メタ）アクリレート基を含むモノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（2－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジエチルジメチルジ（メタ）アクリレート、およびビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物であるジオールのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物であるジオールのジ（メタ）アクリレート、ジグリシジルエーテルのビスフェノールAの（メタ）アクリレート付加物であるエポキシ（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキル化ビスフェノールAのジアクリレート、およびトリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルアクリレートの付加物、イソホロンジイソシアネートおよびヒドロキシエチルアクリレート（H I H）、ヒドロキシエチルアクリレートの付加物、トルエンジイソシアネート、およびヒドロキシエチルアクリレート（H T H）、およびアミドエステルアクリレートが挙げられる。

30

【0125】

一実施形態では、組成物は、組成物の総重量に対して、少なくとも10重量%、例えば少なくとも20重量%または少なくとも30重量%の1種以上の反応性希釈剤を含む。組成物は、一般に、90重量%未満、例えば75重量%未満または50重量%未満の1種以上の反応性希釈剤を含む。

40

【0126】

フリーラジカル光開始剤の例としては、ベンゾフェノン類（例えば、ベンゾフェノン、アルキル置換ベンゾフェノン、またはアルコキシ置換ベンゾフェノン）；ベンゾイン類、例えばベンゾイン、ベンゾインエーテル、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、およびベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、およびベンゾインアセテート；アセトフェノン類、例えば、アセトフェノン、2，2

50

ージメトキシアセトフェノン、4-（フェニルチオ）アセトフェノン、および1，1-ジクロロアセトフェノン；ベンジル、ベンジルケタール、例えば、ベンジルジメチルケタール、およびベンジルジエチルケタール；アントラキノン類、例えば、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、および2-アミラントラキノン；トリフェニルホスフィン；ベンゾイルホスフィンオキシド、例えば、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド；チオキサントン類およびキサントン類、アクリジン誘導体、フェナゼン誘導体、キノキサリン誘導体または1-フェニル-1，2-プロパンジオン-2-0-ベンゾイルオキシム、1-アミノフェニルケトンまたは1-ヒドロキシフェニルケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル（1-ヒドロキシイソプロピル）ケトンおよび4-イソプロピルフェニル（1-ヒドロキシイソプロピル）ケトン、またはトリアジン化合物、例えば、4'-メチルチオフェニル-1-ジ（トリクロロメチル）-3，5-S-トリアジン、S-トリアジン-2-（スチルベン）-4，6-ビス（トリクロロメチル）、およびパラメトキシスチリルトリアジンが挙げられる。フリーラジカル光開始剤は、組成物がエチレン性不飽和成分、例えばアクリレートまたはメタクリレートを含む場合に特に有用である。一実施形態では、組成物は、組成物の総重量に対して、0～10重量%、例えば0.5～7.5重量%の1種以上のフリーラジカル光開始剤を含む。

10

【0127】

カチオン性光開始剤の例としては、例えば、弱求核性のアニオンを有するオニウム塩が挙げられる。例としては、公開された欧州特許第153904号およびWO98/28663に記載のハロニウム塩、ヨードシル塩またはスルホニウム塩、例えば公開されている欧州特許第35969号、同第44274号、同第54509号、および同第164314号に記載のスルホキソニウム塩、ならび米国特許第3，708，296号および同第5，002，856号に記載のジアソニウム塩が挙げられる。

20

【0128】

添加剤の追加の例としては、抗酸化剤、染料、湿潤剤、消泡剤、増粘剤、光増感剤、溶媒（好ましくは、20重量%未満、例えば10重量%未満、5重量%未満、または約0重量%の量）、および金属、有機、無機、または有機／無機ハイブリッド充填剤（例えば、シリカ粒子、ガラスビーズ、またはタルク）が挙げられる。充填剤のサイズは様々であり得、例えば、ナノメートル範囲またはマイクロメートル範囲であり得る。一実施形態では、本組成物は、組成物の総重量に対して、20重量%未満、例えば10重量%未満、5重量%未満、または約0重量%の充填剤を含む。

30

【0129】

追加の添加剤としては、二酸化チタンおよびカーボンブラックなどの着色剤が挙げられる。

【0130】

製造方法

いくつかの実施形態では、TPUは、以下の条件下で、

- (a) 少なくとも1つのニトロ置換ポリエステルジオールを含むポリエステルと、
- (b) 少なくとも1つのポリイソシアネートと反応させて、
- (c) 少なくとも1つの鎖延長剤と縮合させることを含むプロセスによって作製される。

40

【0131】

いくつかの実施形態では、反応条件は、25～120℃の温度を含む。

【0132】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つのニトロ置換ポリエステルジオールを含むポリエステルは、ニトロ基を含まない少なくとも1つのポリエステルジオールをさらに含む。

【0133】

いくつかの実施形態では、TPU発泡体は、反応条件下で、

- (a) 少なくとも1つのニトロ置換ポリエステルジオールを含むポリエステルと、

50

(b) 少なくとも1つのポリイソシアネートと、
(c) 少なくとも1つの鎖延長剤と、
(d) 少なくとも1種の難燃剤と、
(e) 少なくとも1種の界面活性剤と、
(f) 少なくとも1種の発泡剤と、
(g) 少なくとも1種のウレタン触媒と、を反応させることを含むプロセスによって作製される。

【0134】

用途

T P Uは、様々な用途において有用である。いくつかの実施形態では、本組成物は、履物用の靴底、電子機器のベゼルおよび構造部品用の硬質固体プラスチック、ストラップおよびバンド用の柔軟なプラスチック、ならびにシール、ガasket、耐久性エラストマーホイールおよびタイヤ用、自動車サスペンションブッシング、および電気絶縁部品などの成形品を調製するために有用である。いくつかの実施形態では、本組成物がフィラメントに押し出される場合、本組成物は、3 D印刷に有用である。いくつかの実施形態では、本組成物をペレット化し、発泡させて、履物用途のための発泡T P U発泡体を得ることができる。

【0135】

本発明は、本明細書に記載の特定の方法論、プロトコール、および試薬などに限定されず、それ自体、変動し得ることを理解されたい。本明細書において使用される用語は、特定の実施形態を記述することのみを目的としており、本発明の範囲を制限するものではなく、それは請求項によってのみ定義される。

【0136】

実施例

本発明は、純粋に本発明を例示することを意図した以下の実施例によってさらに説明され、決して本発明を限定するものと解釈されるべきではない。以下の例は、説明のためのみのものであり、いずれの方法であっても、本明細書に記載の態様のいずれかを限定することを意図するものではない。以下の実施例は、特許請求される本発明をよりよく説明するために提供され、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。特定の材料が言及されている限りにおいて、これは単に例示を目的としており、本発明を限定することを意図するものではない。当業者は、発明能力を行使することなく、また本発明の範囲から逸脱することなく、同等の手段または反応物を開発することができる。

【0137】

一般的な材料および方法

ポリエステルジオールの合成に使用されるジカルボン酸(D C A)は、ポリエチレンプラスチックのA T O D (a c c e l e r a t e d t h e r m a l o x i d a t i v e d e c o m p o s i t i o n) から得られ、4 ~ 2 4 の炭素の範囲の炭素数を有する直鎖脂肪族D C Aの混合物で構成されている。混合物は、脂肪族リンカーに沿って、1つ以上のニトロ官能基を有するD C Aも含む。化学合成のための平均D C A分子量は、フェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウム水溶液で滴定することにより決定した(酸価測定)。別段の指示がない限り、他の試薬および機器は、商業的供給源から入手し、受け取ったまま使用した。実施例で使用している材料は、次のとおりである：

【0138】

各T P Uパラメータの評価および決定には、次の方法および基準を使用する。

【0139】

ガラス転移温度：

ガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量測定(D S C)によって測定した。

【0140】

ショアA硬度：

ショアA硬度は、D I N 5 3 3 5 0 5に従って測定し、プレッシャーフットが、試験片

10

20

30

40

50

に接触してから3秒後に硬度がオフになる。硬度は、以下のテキストでは、ショアA硬度として示す。

【0141】

引張強度：

引張強度は、ASTM Type 4試験棒を使用して、Instron Universal Testerによって測定する。

【0142】

伸長：

伸長は、ASTM Type 4試験棒を使用して、Instron Universal Testerによって測定する。

【0143】

実施例で使用している材料は、次のとおりである：

PED＝ポリエステルジオール（ジカルボン酸と1，6－ヘキサンジオールとの合成混合物）

NO₂－PED＝ニトロ官能化ポリエステルジオール（ATOD DCAから合成）

Emerox 14801＝バイオベースポリエステルジオール（市販品）

MDI＝4，4'－ジフェニルアミンジイソシアネート（市販品）

HDI＝ヘキサメチレンジイソシアネート（市販品）

HD＝1，6－ヘキサンジオール（市販品）

MPD＝2－メチルプロパンジオール（市販品）

1，4－BD＝1，4－ブタンジオール（市販品）

DTBL＝ジブチルスズジラウレート（市販品）

Irganox 1076＝フェノール系酸化防止剤（市販品）

Irgafos 168＝亜リン酸塩酸化防止剤（市販品）

Tinuvin 234＝ベンゾトリゾール系UV吸収剤（市販品）

ニトロポリエステルジオールの合成

【0144】

ニトロ置換ポリエステルジオールは、以下の一般手順に従い、スキーム1に示すとおり合成した：ジカルボン酸混合物をジオール（例えば、1，6－ヘキサンジオールおよび触媒量の濃硫酸または他の好適な触媒；触媒負荷は、0.2モルパーセント（mol%）～4mol%で変動させた）と混ぜ合わせた。混合物を、大気圧下、100～110℃で2～4時間、事前に加温した油浴中で攪拌しながら加熱し、その後減圧（≤19mbar）を1～2時間適用した。生成物を真空下で冷却し、ATR-FTIR分析および末端基滴定（全酸価およびヒドロキシル価）によって特性評価した。滴定は、ASTM D-4274-99による試験法Aをわずかに変更して使用して行い、これらの結果を用いて、ポリエステルジオールのおおよその分子量を計算した。長期間デシケータ外に保管されたポリエステルジオールは、使用前に、真空オーブン内で、80℃で一晩インキュベーションするか、100℃以上でポリオールを通して乾燥不活性ガス（アルゴンなど）をバブリングすることによって乾燥させ、真空を1時間同時に適用後、周囲常圧デシケータ内で保管した。再利用分を含む合成ポリエステルジオールの具体的かつ非限定的な例を実施例1～4に示す。

【0145】

実施例1

平均分子量178.14g/mol（23.517グラム、0.5869モル当量）を有するポリエチレン廃棄物のATODから得られたジカルボン酸（DCA）混合物を、1，6－ヘキサンジオール（26.581グラム、1モル当量）および硫酸触媒（0.131グラム、DCA混合物に対して、1mol%）と、テフロンコーティングされた磁気攪拌棒を備えた丸底フラスコ中、室温で混ぜ合わせた。混合物を空気に開放して、攪拌しながら、105℃まで4時間加熱し、その時点で反応溶融物の加熱および攪拌を適用真空下（≤19mbar）でさらに2時間続けた。反応混合物を真空下で冷却し、デシケータ中

10

20

30

40

50

に保管した。ニトロ含有ポリエステルジオール生成物（PE-1）は、減衰全反射フーリエ変換赤外分光法（ATR-FTIR）、¹H NMR、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）、および末端基滴定（全酸価、およびヒドロキシル価、アセチル化法、ASTMD-4274-99による試験法Aによる測定）によって特性評価した。酸価は、 $4.6 \pm 0.3 \text{ mg KOH/g}$ サンプルとして測定し、ヒドロキシル価は、 $183 \pm 9 \text{ mg KOH/g}$ サンプルであり、数平均分子量は、滴定により $614 \pm 30 \text{ g/mol}$ であると決定した。

【0146】

実施例 2

ATOD DCA 混合物（42.803 グラム、0.901 モル当量）を 1,6-ヘキサンジオール（31.513 グラム、1 モル当量）および濃硫酸（98%、0.229 グラム、DCA ミックスに対して 1 モル%）とで、テフロンコーティングされた磁気攪拌棒を備えた丸底フラスコ中で混ぜ合わせた。混合物を空気に開放して、105℃まで 4 時間加熱し、均質溶液物を生成し、その後、真空（ $\leq 19 \text{ mbar}$ ）を適用し、さらに 2 時間加熱を続けた。生成物を真空下で冷却し、大気圧デシケータに保管した。ニトロ含有ポリエステルジオール生成物 PE-2 は、実施例 1 と同様に、ATR-FTIR、GPC、および末端基滴定によって特性評価した。滴定による酸価は、 $6.3 \pm 0.6 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価は、 $37.4 \pm 8.1 \text{ mg KOH/g}$ 、数平均分子量は 2615 g/mol であった。

【0147】

上記の方法によって調製されたニトロ置換ポリエステルジオール（NO₂-PE）のさらなる非限定的な例を表 1 に示す。

【表 1】

サンプル	酸価(mg KOH/g)	水酸基数(mg KOH/g)	分子量(g/mol)	モル当量 1,6-ヘキサンジオール	DCA のモル当量	H ₂ SO ₄ (mol%)*
PED-1	4.6 ± 0.3	183+9	614	1	0.587	1
PED-2	6.3 ± 0.6	37.4 ± 8.1	2615	1	0.901	1
PED-3	7.9 ± 0.8	144 ± 21	740	1	0.777	1.4
PED-4	10.8 ± 1.6	62.6 ± 9.6	1528	1	0.924	0.7
PED-5	8.5 ± 0.3	91.6 ± 0.6	1121	1	0.924	3.9
PED-6	12	177	593	1	0.575	1
PED-7	--	196 ± 2	572	1	0.599	4

*DCA との比較

表 1

【0148】

ニトロ置換ポリエステルジオールは、スキーム 2 に示され、実施例 3 および 4 に記載のとおり、ポリエチレンプラスチック廃棄物の ATOD から得られる DCA の対応するジメチルエステルから任意により合成され得る。

【0149】

実施例 3 - (参照 RP 1-139A)

出発ジエステルミックスは、平均分子量 177 g/mol を有すると推定される。反応器に 100 質量部のジエステルミックスおよび 107 質量部の 1,6-ヘキサンジオールを入れ、120℃まで加熱する。この混合物に、ジブチルスズ（IV）ジラウレートを含むヘプタンの 10 重量% 溶液を 6 部添加する。溶液を攪拌し、120℃で 17 時間反応させ、ヘプタンおよび発生したメタノールを反応器から蒸発させる。次いで、反応物を冷却して、透明な黄色の液体として単離された生成物 146 重量部を得る。THF 対ポリスチレン標準の GPC 分析は、 $M_n 600$ 、 $PDI 3.49$ を示す。

【0150】

実施例 4 - (参照 R P 1 - 1 3 9 D)

出発ジエステルミックスは、平均分子量 1 7 7 g / m o l を有すると推定される。反応器に 1 0 0 質量部のジエステルミックスおよび 7 2 質量部の 1, 6 - ヘキサンジオールを入れ、1 2 0 °C まで加熱する。この混合物に、ジブチルスズ (I V) ジラウレートを含むヘプタン 1 0 重量% 溶液を 5 . 5 部添加する。溶液を攪拌し、1 2 0 °C で 1 7 時間反応させ、ヘプタンおよび発生したメタノールを反応器から蒸発させる。次いで、反応物を冷却して、透明な黄色の液体として単離された生成物 1 1 9 重量部を得る。T H F 対ポリスチレン標準の G P C 分析は、M n 3 2 0 0、P D I 2 . 1 3 を示す。

【 0 1 5 1 】

実施例 5 - (参照 K K 1 - 1 5 3 B)

実施例で言及される部およびパーセンテージは、重量 (p b w) または高さによるパーセンテージである。すべてのサンプルは、同じように調製する。ジイソシアネート、4, 4' - M D I を乾燥させ、過剰に反応容器に直接供給する。P E D (表 2 に示す組成) を過剰のジイソシアネートに添加し、6 0 °C 以下の温度で完全に反応させて、T P U プレポリマーを生成する。D T B L 触媒および 2 - メチルプロパンジオール (M P D) 鎖延長剤をプレポリマーに加え、急速に攪拌し、1 0 0 °C 以下の温度で完全に反応させる。鎖延長させた T P U は、1 2 5 °C 以下の温度まで加熱させた金型に流し込む。金型を 1 0 0 °C のオープンに 2 4 時間、または T P U が完全に硬化するまで入れる。鑄造エラストマーを圧縮成形して、試験片にする。硬化後の T P U は、F T I R、D S C、T G A、I n s t r o n M e c h a n i c a l T e s t i n g、および S h o r e H a r d n e s s A D u r o m e t e r を使用して、特性評価する。

【表 2】

サンプル	酸価 (mg KOH/g)	水酸基価 (mg KOH/g)	分子量 (g/mol)	1, 6-ヘキサンジオール (モル当量)	DCA 混合物 (モル当量)	H ₂ SO ₄ (モル%) *
PED (比較サンプル A)	3. 33	93. 0	1206	1	0. 738	1. 0
NO ₂ -PED (実施例 5)	8. 48	92. 8	1210	1	0. 767	1. 0

* D C A との比較

表 2

【表 3】

特性	実施例 5	比較サンプル A
NO ₂ -PED (重量%)	64. 0	--
PED (重量%)	--	64. 0
MDI (重量%)	31. 0	31. 0
MPD (重量%)	5. 0	5. 0
% 再利用量 (ニトロ成分)	36. 3	--
C=O _{H-Bond} /C=O _{Free} (FTIR)	0. 92	0. 92
T _g (°C)	0. 02	-9. 29
T _d (°C)	364	389
ショア硬度 A	70. 0	60
引張強度 (MPa)	9. 6	1. 6
伸長 (%)	367. 0	730. 0

表 3

【 0 1 5 2 】

TPUエラストマー実施例5および比較サンプルAは、表2に記載の配合から調製する。表3の結果は、PED主鎖にニトロ基が存在することにより、サンプルAと比較したときに、TPUのガラス転移温度が高くなり、ショアA硬度が高くなり、引張強度が高くなり、伸長が低くなることを示している。

実施例6－（参照KK2－53）

【0153】

実施例6および比較サンプルBは、表4に記載のPEDを使用して調製する。実施例6では、1,4-BDと、ATODから得られたDCA混合物に由来する数平均分子量 1.0×10^3 g/molを有するNO₂-PEDを乾燥させ、反応容器に入れる。さらに、2重量%のSicopal Blue K顔料、0.3重量%のIrganox 1076、および0.15重量%のIrgafos 168を、1,4-BD/NO₂-PED混合物に添加する。HDIは、激しく攪拌させながら、ゆっくりと加える。反応は、80℃で2.5時間進行する。反応混合物を予熱したシリコン型に流し込み、100℃で24時間硬化させる。次に、鑄造エラストマーを圧縮成形して、試験片にする。比較サンプルBは、数平均分子量 1.1×10^3 g/molを有する、ニトロを含まないポリエステルジオール、Emerox 14801を使用して、同じ方法に従って調製する。表5の結果は、NO₂-PEDに由来するニトロ官能化TPUが、ニトロを含まないPEDと比較して、より高いショアA硬度、より高い引張強度、およびより高い伸びをもたらすことを示している。

【0154】

実施例7－（参照KK2－082）

1,4-BDと、エステル交換されたNO₂-ジエステル混合物に由来する数平均分子量 1.8×10^3 g/molを有するNO₂-PEDを乾燥させ、反応容器に入れる。HDIは、激しく攪拌させながら、ゆっくりと加える。反応は、80℃で2.5時間進行する。反応混合物を予熱したシリコン型に流し込み、100℃で24時間硬化させる。次に、鑄造エラストマーを圧縮成形して、試験片にする。

【表4】

サンプル	酸価(mg KOH/g)	水酸基価(mg KOH/g)	分子量(g/mol)	1,6-ヘキサジオール(モル当量)	NO ₂ -DCA混合物(モル当量)	H ₂ SO ₄ (DCAに対するモル%)
Emerox14801(サンプルB)	0.60	95.0	1200	—	—	—
NO ₂ -PED(実施例6)	18.0	109	1210	1	0.767	1.0
NO ₂ -PED(実施例7)	2.00	63.0	1781	1	0.842*	—

*ジエステル形態

表4

【表 5】

特性	実施例 6	実施例 7	サンプル B
NO ₂ -PED(重量%)	73.1	71.8	--
PED(重量%)	--	--	75.3
HDI(重量%)	21.0	22.1	20.1
1,4-BD(重量%)	5.8	6.1	4.6
%再利用量	34.5	33.0	--
T _g (°C)	-39.0	-42	-38.0
ショア硬度 A	85	80	70
引張強度 (MPa)	12.6	20.7	3.3
伸長 (%)	404.0	541.6	202.0

表 5

【0155】

実施例 8 - (参照 K K 2 - 0 1 7)

HDI は、乾燥させ、過剰に反応容器に供給する。これとは別に、数平均分子量 1.3×10^3 g / モルを有する NO₂-PED をカーボンブラック 2.0 重量%とブレンドする。次に、配合された NO₂-PED を過剰のジイソシアネートに添加し、60°C 以下の温度で完全に反応させて、TPU プレポリマーを得る。急速に攪拌しながら、DTBL 触媒および MPD をプレポリマーに添加し、100°C 以下の温度で完全に反応させる。鎖延長させた TPU を、予熱したシリコン型に流し込む。金型を 100°C のオーブンに 24 時間、または TPU が完全に硬化するまで入れる。鑄造エラストマーを圧縮成形して、試験片にする。

【0156】

実施例 9 - (参照 K K 2 - 2 9)

4,4'-MDI は、乾燥させ、過剰に反応容器に供給する。これとは別に、数平均分子量が 1.3×10^3 g / mol の NO₂-PED を、0.5 重量%の Tinuvin 234、0.17 重量%の Irgafos 168、および 0.33 重量%の Irganox 1076 とブレンドする。次に、配合された NO₂-PED を過剰のジイソシアネートに添加し、60°C 以下の温度で完全に反応させて、TPU プレポリマーを得る。急速に攪拌しながら、DTBL 触媒および 1,4-BD をプレポリマーに添加し、100°C 以下の温度で完全に反応させる。鎖延長させた TPU を、予熱したシリコン型に流し込む。金型を 100°C のオーブンに 24 時間、または TPU が完全に硬化するまで入れる。鑄造エラストマーを圧縮成形して、試験片にする。

【0157】

実施例 10 - (参照 K K 1 - 9 7)

数平均分子量 500 g / mol を有する NO₂-PED を、平底ポリエチレンビーカー内で 3.0 重量%の蒸留水、2 重量%のシリコンオイル、および 1.0 重量%の DTBL 触媒とブレンドし、混合した。MDI を配合ポリオールに直接添加し、15 秒間激しく混合する。得られた発泡体は、特性評価する前に、室温で 24 時間安定させた。

10

20

30

40

50

【表 6】

特性	実施例 8	実施例 9	実施例 10
NO ₂ -PED(重量%)	74.9	67.1	70.0
MDI(重量%)	--	27.8	30.0
HDI(重量%)	19.3	--	--
1,4-BD(重量%)	--	5.1	--
MPD(重量%)	5.7	--	--
%再利用量	34.8	34.5	37.1
T _g (°C)	-46.4	-12.5	-0.50
ショア硬度 A	85	60	--*

*発泡体

表 6

10

【0158】

上記の様々な方法および技術は、本出願を実施するための多くの方法を提供する。当然のことながら、記載されているすべての目的または利点が、本明細書に記載のあらゆる特定の実施形態に従って必ずしも達成できるものではないことを理解されたい。したがって、例えば、当業者は、本明細書で教示または示唆される他の目的または利点を必ずしも達成することなく、本明細書で教示される1つの利点または利点群を達成または最適化する方法で、方法を実施できることを認識するであろう。本明細書では、様々な代替案が言及されている。いくつかの実施形態では、1つの、別の、またはいくつかの特徴を具体的に含む一方で、他の実施形態では、1つの、別の、またはいくつかの特徴を具体的に除外し、さらに他の実施形態では、1つの、別の、またはいくつかの有利な特徴を含めることによって特定の特徴を緩和することを理解されたい。

20

【0159】

さらに、当業者は、異なる実施形態からの様々な特徴の適用可能性を認識するであろう。同様に、上述の様々な要素、特徴、およびステップ、ならびにそのような各要素、各特徴、または各ステップの他の既知の均等物は、当業者によって様々な組み合わせで使用され、本明細書で説明された原理に従って方法を実行することができる。様々な要素、特徴、およびステップの中には、多様な実施形態において、具体的に含まれるものもあれば、具体的に除外されるものもある。

30

【0160】

本出願は、特定の実施形態および実施例の文脈で開示されているが、本出願の実施形態は、具体的に開示された実施形態を超えて、他の代替実施形態および／または使用および修正およびそれらの均等物に及ぶことが当業者によって理解されるであろう。

【0161】

本出願の様々な実施形態が、本出願を実行するための発明者に知られている最良の様態を含めて、本明細書に記載されている。これらの実施形態の変形は、前述の説明を読むことで、当業者には明らかになるであろう。当業者は、このような変更を適切に採用することができ、かつ本明細書に具体的に記載された以外の方法で適用が実施され得ることが企図される。したがって、本出願の多くの実施形態は、適用法によって許可されるように、本明細書に添付された特許請求の範囲に記載された主題のすべての修正および均等物を含む。さらに、本明細書に別段の指示がない限り、または文脈と明らかに矛盾しない限り、すべての可能な変形における上記の要素の任意の組み合わせが、本出願に包含される。

40

【0162】

本明細書で参照されるすべての特許、特許出願、特許出願の刊行物、および他の資料、例えば、記事、書籍、仕様書、刊行物、文書、物などは、すべての目的のために、この参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。ただし、同一のもの、本文書と一致しないもしくは矛盾するあらゆる同一のもの、または本文書に現在または将来関連する特許請求の範囲の最も広い範囲に関して限定的な影響を有し得るあらゆる同一のものに関連する起

50

訴状の記録を除く。例として、組み込まれた資料のいずれかに関連する説明、定義、および／または用語の使用と本明細書に関連する用語との間に不一致または矛盾がある場合は、本明細書に関連する用語の説明、定義、および／または使用を優先するものとする。

【0163】

本明細書に開示される本出願の実施形態は、本出願の実施形態の原理を例示するものであることを理解されたい。適用可能な他の変更は、本出願の範囲内にある。したがって、限定ではなく一例として、本明細書の教示に従って、本出願の実施形態の代替構成を利用することができる。したがって、本出願の実施形態は、正確に図示および説明したものに限定されない。

【0164】

本発明の様々な実施形態は、上記の詳細な説明に記載されている。これらの説明は、上記の実施形態を直接説明するものであるが、当業者は、本明細書に示され説明される特定の実施形態に対する修正および／または変形を想起し考え得ることが理解される。本説明の範囲内に入るこうした修正または変形は、その中に含まれることも意図されている。特に記載のない限り、明細書および特許請求の範囲における語および語句は、当業者にとって通常の慣習的な意味を与えることが発明者の意図である。

【0165】

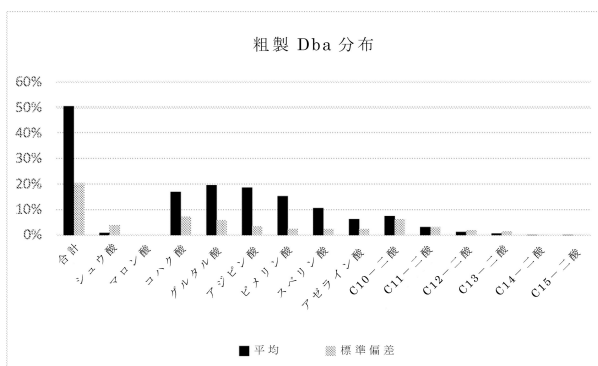
出願のこの時点で出願人に知られている本発明の様々な実施形態の前述の説明が提示されており、これは、例示および説明の目的で意図されている。本説明は、網羅的であることも本発明を開示された正確な形態に限定することも意図するものでなく、上記の教示に照らして多くの修正および変形が可能である。記載された実施形態は、本発明の原理およびその実用化を説明し、当業者が本発明を様々な実施形態で利用し、かつ企図された特定の用途に適した様々な修正を加えることを可能にするのに役立つ。したがって、本発明は、本発明を実施するために開示された特定の実施形態に限定されないことを意図する。

【0166】

本発明の特定の実施形態が示され、説明されてきたが、当業者には、本明細書の教示に基づいて、本発明およびそのより広い態様から逸脱することなく変更および修正を行うことができることが明らかであろう。したがって、添付の特許請求の範囲は、本発明の真の趣旨および範囲内にあるような、すべての変更および修正をその範囲内に包含するものとする。

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2021/022101
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 18/66(2006.01); C08G 18/46(2006.01); C08G 18/42(2006.01); C08G 18/32(2006.01); C08L 75/06(2006.01) 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) C08G 18/66(2006.01); B28B 3/20(2006.01); B29C 64/153(2017.01); B29C 71/00(2006.01); C06B 45/10(2006.01); C08G 18/00(2006.01); C08G 18/32(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO Internal), STN (Registry, Caplus), google & keyword: thermoplastic polyurethane elastomer, nitro-substituted polyester diol, polyisocyanate, chain extender		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5811506 A (SLAGEL, E. C.) 22 September 1998 (1998-09-22) column 3, line 44-column 4, line 63; column 5, lines 32-34; column 7, lines 10-11; claims 1, 9, 12, 13	1-28
Y	US 3692597 A1 (BROCKWAY, C. E. et al.) 19 September 1972 (1972-09-19) column 3, line 58-column 5, line 37	1-28
Y	US 3475383 A1 (STEWART, F. D.) 28 October 1969 (1969-10-28) claim 1; examples; column 2, lines 25-35; column 3, lines 4, 38-45	1-28
Y	US 3745076 A1 (SICKMAN, D. V. et al.) 10 July 1973 (1973-07-10) Example 1; column 3, lines 47-62; column 4, lines 5-37; column 5, lines 17-21	1-28
A	US 4099376 A (JAPS, A. B.) 11 July 1978 (1978-07-11) column 6, line 43-column 7, line 39	1-28
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 21 June 2021		Date of mailing of the international search report 01 July 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer KWON, Yong Kyong Telephone No. +82-42-481-3371

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2021/022101

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006-0217517 A1 (DALY, T.) 28 September 2006 (2006-09-28) the whole document	1-28
A	US 2019-0375153 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG) 12 December 2019 (2019-12-12) the whole document	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2021/022101

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5811506	A	22 September 1998	AT	254144	T	15 November 2003
				AU	3227697	A	09 December 1997
				CA	2255832	A1	27 November 1997
				DE	69912832	T2	23 September 2004
				EP	0900245	A1	10 March 1999
				ES	2211181	T3	01 July 2004
				JP	4999228	B2	15 August 2012
				KR	10-0325895	B1	22 November 2002
				US	6258917	B1	10 July 2001
US	3692597	A1	19 September 1972	None			
US	3475383	A1	28 October 1969	None			
US	3745076	A1	10 July 1973	None			
US	4099376	A	11 July 1978	None			
US	2006-0217517	A1	28 September 2006	AT	301673	T	15 August 2005
				AU	2002-219890	B2	14 June 2007
				CA	2732120	A1	25 May 2001
				CN	101597608	A	09 December 2009
				CY	1107740	T1	18 April 2013
				DE	965041	T1	09 November 2000
				DK	0965041	T3	25 May 2009
				EP	2295574	A1	16 March 2011
				ES	2147167	T1	01 September 2000
				HK	1103763	A1	28 December 2007
				IL	130880	A	28 March 2004
				JP	4768946	B2	07 September 2011
				KR	10-0598752	B1	11 July 2006
				MX	PA02003792	A	06 September 2004
				NO	20010509	L	19 March 2001
				NZ	537625	A	31 August 2006
				PT	1133559	E	31 October 2005
				US	9290437	B2	22 March 2016
				WO	99-52927	A1	21 October 1999
				ZA	200107163	B	29 November 2002
US	2019-0375153	A1	12 December 2019	CN	109963898	A	02 July 2019
				EP	3545025	A1	02 October 2019
				JP	2020-500969	A	16 January 2020
				KR	10-2019-0087519	A	24 July 2019
				WO	2018-095967	A1	31 May 2018

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/51 (2006.01)	C 0 8 K 5/51	
C 0 8 K 3/32 (2006.01)	C 0 8 K 3/32	
C 0 8 G 63/685 (2006.01)	C 0 8 G 63/685	

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,D
K,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),O
A(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD
,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,
LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,
RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,Z
W

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

- (72)発明者 クナウアー, カトリーナ マリエ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 0 6 1, レッドウッド シティ, 1 7 2 1 オーク アベ
ニュー
- (72)発明者 リ ロイ, ジェニファー
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 0 8 7, サニーベール, ユニット 5 6, 7 4 5 サウス
ベルナルド アベニュー
- (72)発明者 ブラット, ラッセル クレイトン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 5 4 6, フレモント, 3 6 3 6 5 カブリロ ドライブ
- (72)発明者 ビルスク, デイビッド サミュエル
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 4 4 0 1, サン マテオ, アpartment 1 0 4, 8 4 5
ウッドサイド ウェイ
- (72)発明者 ヒギンソン, コディ ジェームス
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0, サン ホセ, 1 2 3 5 パルム ストリート

F ターム (参考) 4J002 AB012 BG102 CF002 CK022 CK031 CL002 DA037 DH058 EU176 EU216
FA042 FA046 FD046 FD138 GD00 GM00 GN00

4J029 AA03 AB07 AC01 AD01 AD03 AE17 BA02 CA02 CA04 CA05
CA06 CH01 DA03 HA01 HB01 JA191 KB02 KB05 KC05 KD02 KD07
KE03 KE05

4J034 BA08 CA04 CA05 CA15 CB03 CB04 CB07 CB08 CC03 CC12
CC26 CC45 CC52 CC62 CC65 CD13 CE03 DA01 DB04 DB07 DC50
DF16 DF20 DF32 HA01 HA07 HB12 HC09 HC12 HC13 HC22 HC46
HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA01 JA32 JA42 NA02 NA03
NA06 QA03 QB01 QB03 QB14 QD04 RA11 RA12 RA14