

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-535662

(P2017-535662A)

(43) 公表日 平成29年11月30日(2017.11.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/00 (2006.01)	C08G 63/00	4F100
C08G 18/42 (2006.01)	C08G 18/42	4J029
C08G 18/00 (2006.01)	C08G 18/00 C	4J034
C08F 290/06 (2006.01)	C08G 18/00 Z	4J038
C09D 175/06 (2006.01)	C08F 290/06	4J127
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 67 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-529594 (P2017-529594)	(71) 出願人	517054877
(86) (22) 出願日	平成27年8月19日 (2015. 8. 19)		レジネート マテリアルズ グループ、インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月14日 (2017. 4. 14)		アメリカ合衆国 48710 ミシガン、プリマス、コマー ス センター ドライブ
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/045792		46701、スイート シー
(87) 国際公開番号	W02016/028837	(74) 代理人	110000855
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)		特許業務法人浅村特許事務所
(31) 優先権主張番号	62/110, 347	(72) 発明者	タボール、リック
(32) 優先日	平成27年1月30日 (2015. 1. 30)		アメリカ合衆国、ミシガン、プリマス、メドフォード コート 12015
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ブラベル、エリック、デイヴィッド
(31) 優先権主張番号	62/082, 974		アメリカ合衆国、ミシガン、ファーンデイル、ルロイ ストリート 1405
(32) 優先日	平成26年11月21日 (2014. 11. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/185, 008		
(32) 優先日	平成27年6月26日 (2015. 6. 26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 再生ポリマー及び廃棄物からのポリエステルポリオール

(57) 【要約】

本発明は、芳香族ポリ酸ソース、例えば、熱可塑性ポリエステルから製造されたポリエステルポリオールに関する。前記ポリオールは、熱可塑性ポリエステル、例えば、バージンポリエチレンテレフタレート、再生ポリエチレンテレフタレート、又はそれらの混合物を、グリコールと共に加熱して、消化中間体を与え、ついで、同中間体を、可消化ポリマーと反応させることにより製造され得る。同可消化ポリマーは、種々の再生廃棄物から得ることができる。前記ポリエステルポリオールは、グリコール消化芳香族ポリ酸ソースを含み、可消化ポリマーを更に含む。前記ポリエステルポリオールは、石油化学又は生化学系ポリエステルポリオールの持続性の代替手段を提供する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリエステルポリオールであって、

(a) 芳香族ポリ酸ソースをグリコールと共に加熱して、消化中間体を得ることと、

(b) 前記得られた消化中間体を、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーと反応させることとを含み、

前記芳香族ポリ酸ソースに対するグリコールのモル比が、少なくとも 0.8 である、方法により製造され、

前記ポリオールが、約 10 ~ 約 800 mg KOH / g の範囲内のヒドロキシル価を有する、

上記ポリエステルポリオール。

10

【請求項 2】

前記芳香族ポリ酸ソースが、熱可塑性ポリエステルである、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 3】

前記熱可塑性ポリエステルが、

(a) テレフタル酸、2, 5 - フランジカルボン酸、イソフタル酸、ジヒドロフェルラ酸から選択される酸、それらの塩、それらの C 1 ~ C 6 モノエステル、それらの C 1 ~ C 6 ジエステル、及びそれらの組み合わせ；と、

(b) エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールから選択されるジオール、及びそれらの組み合わせとのコポリマーから選択される、請求項 2 に記載のポリエステルポリオール。

20

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT)、グリコール - 改質ポリエチレンテレフタレート、テレフタル酸と 1, 4 - シクロヘキサジメタノールとのコポリマー、テレフタル酸と 1, 4 - シクロヘキサジメタノールとのイソフタル酸 - 改質コポリマー、2, 5 - フランジカルボン酸又は C 1 ~ C 6 - ジアルキル 2, 5 - フランジカルボキシレートのコポリマー、テレフタル酸と 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールとのコポリマー、及びそれらの組み合わせから選択される、請求項 2 に記載のポリエステルポリオール。

30

【請求項 5】

熱可塑性ポリエステルが、バージン PET 及び再生 PET、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 2 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 6】

再生 PET が、再生ボトルから得られる、請求項 5 に記載のポリエステルポリオール。

40

【請求項 7】

再生 PET が、再生布地から得られる、請求項 5 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 8】

再生 PET が、再生カーペットから得られる、請求項 5 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 9】

前記熱可塑性ポリエステルが、バージン PTT 及び再生 PTT、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 2 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 10】

50

再生 P T T が、再生布地から得られる、請求項 9 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 1 1】

再生 P T T が、再生カーペットから得られる、請求項 1 0 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 1 2】

前記熱可塑性ポリエステルが、テレフタル酸と 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールとのコポリマーである、請求項 4 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 1 3】

前記グリコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、並びに、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロック若しくはランダムコポリマーグリコール、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

10

【請求項 1 4】

前記グリコールが、再生グリコールを含む、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

20

【請求項 1 5】

約 25 ~ 約 500 mg KOH / g の範囲内のヒドロキシル価を有する、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 1 6】

約 35 ~ 約 400 mg KOH / g の範囲内のヒドロキシル価を有する、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 1 7】

約 50 ~ 約 400 mg KOH / g の範囲内のヒドロキシル価を有する、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

30

【請求項 1 8】

前記ポリエステルポリオール内に包含された可消化ポリマーの重量%が、約 1 % ~ 約 75 % である、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 1 9】

前記ポリエステルポリオール内に包含された可消化ポリマーの重量%が、約 3 % ~ 約 60 % である、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 2 0】

前記ポリエステルポリオール内に包含された可消化ポリマーの重量%が、約 5 % ~ 約 45 % である、請求項 1 に記載のポリエステルポリエステルポリオール。

40

【請求項 2 1】

約 5000 cP 未満の 125 での粘度を有する、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 2 2】

請求項 1 に記載の透明なポリエステルポリオール。

【請求項 2 3】

50 wt % 超の本明細書で定義された再生含量を有する、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 2 4】

前記芳香族ポリ酸ソース及びグリコールが、チタン触媒の存在下において加熱される、

50

請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 25】

前記芳香族ポリ酸ソース及びグリコールが、約 80 ～ 約 260 の範囲内の温度で加熱される、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 26】

10 mg KOH / g 未満の酸価を有する、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 27】

前記可消化ポリマーが、可消化縮合ポリマー及び可消化付加ポリマー、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

10

【請求項 28】

前記可消化ポリマーが、可消化縮合ポリマーである、請求項 27 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 29】

前記可消化ポリマーが、可消化付加ポリマーである、請求項 27 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 30】

前記可消化ポリマーが、ポリ乳酸、合成ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイソシアヌレート、ポリエーテル、タンパク質、多糖類、ポリラクトン、及びポリラクタム、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載のポリエステルポリオール。

20

【請求項 31】

前記可消化ポリマーが、ポリ乳酸から選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 32】

前記可消化ポリマーが、合成ポリアミドから選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 33】

前記可消化ポリマーが、ポリカーボネートから選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

30

【請求項 34】

前記可消化ポリマーが、ポリウレタンから選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 35】

前記可消化ポリマーが、ポリイソシアヌレートから選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 36】

前記可消化ポリマーが、ポリエーテルから選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 37】

前記可消化ポリマーが、タンパク質から選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

40

【請求項 38】

前記可消化ポリマーが、多糖類から選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 39】

前記可消化ポリマーが、ポリラクトンから選択される、請求項 30 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 40】

前記可消化ポリマーが、ポリラクタムから選択される、請求項 30 に記載のポリエステル

50

ルポリオール。

【請求項 4 1】

前記合成ポリアミドが、ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、ナイロン - 6, 9、ナイロン - 6, 10、ナイロン - 6, 12、ナイロン - 11、ナイロン - 12、ナイロン - 4, 6、及びアラミド、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 3 2 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 4 2】

前記合成ポリアミドが、バージンナイロン - 6、再生ナイロン - 6、バージンナイロン - 6, 6、及び再生ナイロン - 6, 6、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 4 1 に記載のポリエステルポリオール。

10

【請求項 4 3】

前記再生ナイロン - 6 又は前記再生ナイロン - 6, 6 が、再生から得られる、請求項 4 2 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 4 4】

前記ポリカーボネートが、ポリ(ビスフェノール A カーボネート)である、請求項 3 3 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 4 5】

前記ポリカーボネートが、再生ポリ(ビスフェノール A カーボネート)である、請求項 3 3 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 4 6】

前記タンパク質が、ケラチン、コラーゲン、カゼイン、ホエー、ゼイン、シルク、ウール、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 3 7 に記載のポリエステルポリオール。

20

【請求項 4 7】

前記タンパク質が、ケラチンである、請求項 4 6 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 4 8】

前記タンパク質が、コラーゲンである、請求項 4 6 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 4 9】

前記タンパク質が、カゼインである、請求項 4 6 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 5 0】

前記タンパク質が、ホエーである、請求項 4 6 に記載のポリエステルポリオール。

30

【請求項 5 1】

前記タンパク質が、ゼインである、請求項 4 6 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 5 2】

前記タンパク質が、ダイズタンパク質である、請求項 4 6 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 5 3】

前記タンパク質が、シルクである、請求項 4 6 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 5 4】

前記タンパク質が、ウールである、請求項 4 6 に記載のポリエステルポリオール。

40

【請求項 5 5】

前記ケラチンが、鳥類の羽毛から選択される、請求項 4 7 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 5 6】

前記鳥類の羽毛が、ベーンフェザー及びダウンフェザー、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 5 5 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 5 7】

前記鳥類の羽毛が、ニワトリの羽毛、シチメンチョウの羽毛、アヒルの羽毛、又はガチョウの羽毛から選択される、請求項 5 5 又は 5 6 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 5 8】

50

前記ケラチンが、羽毛粉から得られる、請求項 47 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 59】

前記多糖類が、ペクチン、ポリグルコシド、及び硫酸化多糖類、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 38 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 60】

前記多糖類が、ペクチンである、請求項 38 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 61】

前記多糖類が、ポリグルコシドである、請求項 38 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 62】

前記多糖類が、硫酸化多糖類である、請求項 38 に記載のポリエステルポリオール。

10

【請求項 63】

前記ポリグルコシドが、デンプン、レーヨン、セルロース、ヘミセルロース、セロファン、及びキチン、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 61 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 64】

前記ポリグルコシドが、デンプンである、請求項 61 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 65】

前記デンプンが、ヘリカルアミロース、アミロペクチン、及びグリコーゲン、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 64 に記載のポリエステルポリオール。

20

【請求項 66】

前記ポリグルコシドが、レーヨンである、請求項 61 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 67】

前記ポリグルコシドが、セルロースである、請求項 61 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 68】

前記ポリグルコシドが、ヘミセルロースである、請求項 61 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 69】

前記ポリグルコシドが、セロファンである、請求項 61 に記載のポリエステルポリオール。

30

【請求項 70】

前記ポリグルコシドが、キチンである、請求項 61 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 71】

前記硫酸化多糖類が、カラゲナンである、請求項 62 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 72】

ポリエステルポリオールであって、

芳香族ポリ酸ソースと、グリコールと、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーとを反応させることを含み、

40

前記芳香族ポリ酸ソースに対するグリコールのモル比が、少なくとも 1.0 である、方法により製造され、

前記ポリエステルポリオールが、約 10 ~ 約 800 mg KOH / g の範囲内のヒドロキシル価を有する、

上記ポリエステルポリオール。

【請求項 73】

(a) グリコール消化芳香族ポリ酸ソース、及び

(b) エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド

50

、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーを消化することにより製造された中間体の反復単位を含む、

ポリエステルポリオール。

【請求項 7 4】

(a) 芳香族ポリ酸ソース、及び

(b) エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーから生成された反復単位を含む、

ポリエステルポリオール。

10

【請求項 7 5】

グリコールの反復単位を更に含む、請求項 7 3 又は 7 4 に記載のポリエステルポリオール。

【請求項 7 6】

前記ポリ酸ソースが、オルトフタル酸又はフタル酸無水物以外である、請求項 7 3 ~ 7 5 のいずれかに記載のポリエステルポリオール。

【請求項 7 7】

(a) 前記ポリ酸ソースが、テレフタル酸、イソフタル酸、及びオルトフタル酸、又はそれらのエステル若しくは無水物、又は前記酸、それらのエステル若しくは無水物の組み合わせから選択される場合、

20

(b) 前記可消化ポリマーが、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、及びグリコシド基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する、請求項 7 3 ~ 7 5 のいずれかに記載のポリエステルポリオール。

【請求項 7 8】

(a) 前記ポリ酸ソースが、テレフタル酸、イソフタル酸、若しくはそれらのエステル、又は前記酸若しくはそれらのエステルの組み合わせから選択される場合、

(b) 前記可消化ポリマーが、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する、請求項 7 3 ~ 7 5 のいずれかに記載のポリエステルポリオール。

30

【請求項 7 9】

疎水性物質若しくは非イオン性界面活性剤、又はそれらの組み合わせを更に含む、請求項 7 3 ~ 7 8 のいずれかに記載のポリエステルポリオール。

【請求項 8 0】

前記疎水性物質又は非イオン性界面活性剤が、リシノール酸、ヒマシ油、エトキシ化ヒマシ油、飽和若しくは不飽和の $C_9 \sim C_{18}$ ジカルボン酸、植物油、脂肪酸、脂肪酸エステル、改質植物油、脂肪トリグリセリド、カルダノール系生成物、再生料理油、イソステアリルアルコール、エポキシ化、オゾン化、若しくはヒドロホルミル化脂肪エステルから得られたヒドロキシ官能性材料、二量体脂肪酸、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、アルコキシ化アルキルフェノール、アルコキシ化脂肪アルコール、又はそれらの組み合わせから選択される、請求項 7 9 に記載のポリエステルポリオール。

40

【請求項 8 1】

前記ポリ酸ソースが、熱可塑性ポリエステルである、請求項 7 3 ~ 8 0 のいずれかに記載のポリエステルポリオール。

【請求項 8 2】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールから製造されたポリウレタン。

【請求項 8 3】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールを含むポリウレタン。

【請求項 8 4】

50

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールから製造されたポリウレタン水性分散液。

【請求項 8 5】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールを含むポリウレタン水性分散液。

【請求項 8 6】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールから製造された塗料。

【請求項 8 7】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールを含む塗料。

【請求項 8 8】

前記塗料が、液体塗料及び粉体塗料から選択される、請求項 8 7 に記載の塗料。

【請求項 8 9】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールを含む液体塗料。

【請求項 9 0】

前記塗料が、1 重量% ~ 9 5 重量% の前記ポリエステルポリオールを含む、請求項 8 9 に記載の液体塗料。

【請求項 9 1】

ポリウレタン塗料である、請求項 8 9 又は 9 0 に記載の液体塗料。

【請求項 9 2】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールを含む粉体塗料。

【請求項 9 3】

前記塗料が、1 重量% ~ 9 5 重量% の前記ポリエステルポリオールを含む、請求項 9 2 に記載の粉体塗料。

【請求項 9 4】

4 5 以上の少なくとも 1 つのガラス転移点 T_g を有する、請求項 9 2 又は 9 3 に記載の粉体塗料。

【請求項 9 5】

4 5 以上の少なくとも 1 つの融点を有する、請求項 9 2 ~ 9 4 のいずれかに記載の粉体塗料。

【請求項 9 6】

架橋剤、流動調整剤、脱気剤、及び触媒を更に含む、請求項 9 2 ~ 9 5 のいずれかに記載の粉体塗料。

【請求項 9 7】

着色材料を更に含む、請求項 9 6 に記載の粉体塗料。

【請求項 9 8】

請求項 8 6 ~ 9 7 のいずれかに記載の塗料材料でコートした金属基板。

【請求項 9 9】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールから製造されたポリマー発泡体。

【請求項 1 0 0】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールを含むポリマー発泡体。

【請求項 1 0 1】

硬いポリウレタン発泡体である、請求項 9 9 又は 1 0 0 に記載のポリマー発泡体。

【請求項 1 0 2】

ポリイソシアヌレート発泡体である、請求項 9 9 又は 1 0 0 に記載のポリマー発泡体。

【請求項 1 0 3】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールから製造されたアクリレート又はポリアクリレート。

【請求項 1 0 4】

請求項 1 ~ 8 1 のいずれかに記載のポリエステルポリオールを含むアクリレート又はポ

10

20

30

40

50

リアクリレート。

【請求項 105】

ポリエステルポリオールを製造するための方法であって、

(a) 芳香族ポリ酸ソースをグリコールと共に加熱して、消化中間体を得ることと、

(b) 前記得られた消化中間体を、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーと反応させることとを含み、

前記芳香族ポリ酸ソースに対するグリコールのモル比が、少なくとも 0.8 であり、前記ポリエステルポリオールが、約 10 ~ 約 800 mg KOH / g の範囲内のヒドロキシル価を有する、

上記方法。

10

【請求項 106】

ポリエステルポリオールを製造するための方法であって、

芳香族ポリ酸ソースと、グリコールと、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーとを反応させることとを含み、

前記芳香族ポリ酸基に対するグリコールのモル比が、少なくとも 0.8 であり、前記ポリエステルポリオールが、約 10 ~ 約 800 mg KOH / g の範囲内のヒドロキシル価を有する、

上記方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、2014年8月20日出願された米国仮特許出願第62/039,816号、2014年8月20日出願された米国仮特許出願第62/039,820号、2014年11月21日出願された米国仮特許出願第62/082,974号、2015年1月30日出願された米国仮特許出願第62/110,343号、2015年1月30日出願された米国仮特許出願第62/110,347号、及び2015年6月26日出願された米国仮特許出願第62/185,008号に対する優先権を主張する。これらの各米国仮特許出願の開示は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0002】

本発明は、芳香族ポリ酸ソース (aromatic polyacid source)、グリコール、及び可消化ポリマー (digestible polymer) から製造されたポリエステルポリオールに関する。前記ポリオールは、芳香族ポリ酸ソースをグリコールと共に加熱して、消化中間体 (digested intermediate) を得て、ついで、同中間体を、可消化ポリマーと反応させることにより製造され得る。同可消化ポリマーは、種々の再生ポリマー及び価値が低い廃棄物から得ることができる。前記ポリエステルポリオールは、石油化学又は生化学系ポリオールの持続性の代替手段を提供し、他のポリマーを製造するのに有用である。

40

【背景技術】

【0003】

ポリエステルポリオールは、縮合ポリマーの製造に一般的に使用される中間体である。これらの縮合ポリマーは、ポリウレタン製品、例えば、可撓性及び硬いポリマー発泡体、ポリイソシアヌレート発泡体、塗料、粉体塗料、シーラント、接着剤、及びエラストマーを含む。

【0004】

一般的には、ポリエステルポリオールは、芳香族二酸、ジエステル、又は無水物 (例えば、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート) を、グリコール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等と縮合させることにより製造され

50

る。これらの開始材料は、通常、石油化学ソースから専ら得られる。

【0005】

企業が改善された持続性を有する製品の提供をますます模索するようになっているため、バイオ再生可能及び/又は再生材料から製造された中間体の利用可能性が、より影響力を有するようになってきている。しかしながら、これらの製品は依然として、同等の価格において、その伝統的な石油系代替品と同等であるか、同代替品より良好な性能をもたらす必要がある。

【0006】

バイオ再生可能含量のみでは、「グリーンケミストリー」の指標として誤解される場合がある。例えば、トウモロコシなどの食物起源がバイオ再生可能含量を提供するのに必要とされる場合には、人類に食糧を提供することと、化学製品に基づく性能を有するそれらを提供することとの間には、明確なトレードオフが存在する。加えて、糖類又は他の生体に優しい食料を、有用な化学中間体、例えば、ポリオールに変換するのに必要とされる化学的又は生化学的変換は、「グリーン」な状態を達成する努力において、その石油系代替物より多くの天然資源及びエネルギーを消費する場合があります、より多くの温室効果ガス及び汚染物質を環境中に放出する場合があります。

【0007】

(例えば、プラスチック飲料容器からの)ポリエチレンテレフタレート(PET)廃棄物を含む熱可塑性ポリエステル廃棄物は、新たなポリマーを製造するための原料の豊富なソースを提供する。通常、PETが再生される場合、PETは、新たなPET飲料ボトルやPET繊維を製造するのに使用されるか、ポリブチレンテレフタレート(PBT)を製造するのに化学的に変換される。他の再生原料も利用可能である。例えば、再生プロピレングリコールは、航空機又はRVの除氷及び他の操作から入手できる。再生エチレングリコールは、使用済み自動車の冷却剤から入手できる。

【0008】

ウレタン調合には、色、透明性、ヒドロキシル価、官能性、酸価、粘度、及び他の特性について必要とされる仕様に合致するポリオールが必要とされる。これらの仕様は、ウレタンの用途の種類により変わり、同種類により決まるであろう。例えば、硬い発泡体には、一般的には、可撓性発泡体を製造するのに使用されるポリオールより高いヒドロキシル価を有するポリオールが必要とされる。

【0009】

高品質のポリウレタンの製造に使用するのに適したポリオールは、再生ポリエチレンテレフタレート(rPET)を含めた再生材料から製造するのが困難であることが証明されている。多くの参考文献において、通常、触媒、例えば、亜鉛又はチタンの存在下における、rPETのグリコールによる消化(digestion)(「解糖(glycolysis)」とも呼ばれる)が記載されている。消化により、ポリマーは、グリコールと低分子量PETオリゴマーとの混合物に変換される。このような混合物は、望ましくは低い粘度を有するが、多くの場合、高いヒドロキシル価又は高レベルの遊離グリコールを有する。多くの場合、目的の生成物は、精製されたビス(ヒドロキシアルキル)テレフタレート(例えば、米国特許第6,630,601号、同第6,642,350号、及び同第7,192,988号を参照のこと)又はテレフタル酸(例えば、米国特許第5,502,247号を参照のこと)である。ウレタン製造用の解糖生成混合物を使用する幾らかの努力が、D.Paszun及びT.Spychajによるレビュー文献(Ind.Eng.Chem.Res.36(1997)1373)に記載されている。

【0010】

エチレングリコールは、解糖のためのグリコール反応物質として最も頻繁に使用される。このことは、エチレングリコールが可能性のある反応生成物を最少化するため、理にかなっている。通常、解糖は、ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレート(「BHET」)を生成するのに効果的な条件下において行われるが、場合によっては、純粋なテレフタル酸を回収する目的で行われる。エチレングリコールが反応物質として使用される場合、解

10

20

30

40

50

糖生成物は、典型的には、室温において、結晶又はワックス状固形物である。このような材料は、ポリオール中間体として使用するのには理想的とは言えない。このような材料は、高温で処理する必要があるためである。ポリオールは、室温又は室温近くで、望ましくは、自由流動する液体である。

【 0 0 1 1 】

種々のソースからの廃棄材料の安全な廃棄又は再利用は、環境的及び経済的課題である。このような廃棄物は、典型的には、埋立て処理地に埋められるが、埋立て処理能力は、更に不足してきており、廃棄コストが上昇し続けているため、費用対効果があり、環境的に許容され得る代替法が、これらの廃棄材料を取り扱うのに必要とされている。廃棄物は、例えば、プラスチック業界、自動車業界、製紙業界、消費者、農産品及び畜産品の両方並びに畜産品の生産を含む農業業界（例えば、酪農業界、卵業界、及び羊毛業界）を含む、広い範囲の業界及びソースにより産生される。これらの環境的及びコスト的課題のため、再生ポリマー及び廃棄物に実用的な用途を見出す必要性が存在する。すなわち、再生ポリマー及び廃棄物を、新たなポリマー及びこれらの新たなポリマー用の構築ブロックを製造するのに利用する必要性が存在する。

10

【 0 0 1 2 】

化学分解は、有機分子のより小さい分子への化学分解又は分解であり、ポリマー材料を再生するための経路を提供することができる。化学分解は、本質的には、脱重合プロセスであり、ポリマーを製造するための縮重合プロセスの反対とみなすことができる。化学分解は、通常、縮合ポリマー、例えば、PET、ポリウレタン、又はポリアミドに適用される。しかしながら、化学分解は、ビニル、アクリル酸、フルオロプラスチック、及びポリオレフィン等のポリマーには適用できず、一部の推測では、プラスチック廃棄物の約10%超に適用できない。例えば、「Survey of current projects for plastics recycling by chemolysis」, European Commission Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, Seville, May 1996を参照のこと。したがって、多くの再生ポリマー及び廃棄物の再生又は化学分解が、相当な技術的課題を提示している。

20

【 0 0 1 3 】

多くの事例において、改善されたポリエステルポリオールを有するのが非常に望ましいであろう。特に、ウレタン業界では、再生ポリマー又は廃棄物の実質的な部分に基づく持続性のポリエステルポリオールが必要とされている。このシナリオでは、これらの再生廃棄物を消費するのに実行可能な手段が提供されるであろう。更に、ポリウレタン調合等の調合の厳しい粘度、官能性、ヒドロキシル価、及び性能要求を満たす、高い再生含量を有するポリエステルポリオールは、価値があるであろう。

30

【 0 0 1 4 】

廃棄物を減少させることと、未活用の再生ポリマー廃棄物を使用するための更なる選択肢を提供することとの両方に同時に役立ち得る、ポリエステルポリオールの持続性ソースに対する継続的な必要性が存在することが、上記から明らかである。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 5 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 6 , 6 3 0 , 6 0 1 号

【 特許文献 2 】 米国特許第 6 , 6 4 2 , 3 5 0 号

【 特許文献 3 】 米国特許第 7 , 1 9 2 , 9 8 8 号

【 特許文献 4 】 米国特許第 5 , 5 0 2 , 2 4 7 号

【 非特許文献 】

【 0 0 1 6 】

【 非特許文献 1 】 Ind . Eng . Chem . Res . 3 6 (1 9 9 7) 1 3 7 3

【 非特許文献 2 】 「 Survey of current projects for

50

plastics recycling by chemolysis」, European Commission Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, Seville, May 1996

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、ポリ酸ソース、例えば、熱可塑性ポリエステルから製造されたポリエステルポリオールに関する。前記ポリオールは、例えば、バージンPET、再生PET、又はそれらの混合物などの熱可塑性ポリエステルの、グリコールと共に加熱して、消化中間体を得て、ついで、同中間体を、可消化又は可解糖性ポリマー、例えば、可消化又は可解糖性の縮合又は付加ポリマーと反応させることにより製造され得る。前記可消化ポリマーは、種々の再生ポリマー及び廃棄物から得ることができる。前記ポリエステルポリオールは、グリコール消化芳香族ポリ酸ソース (glycol-digested aromatic polyacid source)、例えば、グリコール消化熱可塑性ポリエステルと、可消化ポリマーから得られた材料とを含み得る。得られたポリエステルポリオールは、石油化学又は生化学系のポリエステルポリオールの持続性の代替手段を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは、驚くべきことに、望ましいヒドロキシル価、粘度、外観、及び、ウレタン製品を調合するのに有用な他の性質を有する高再生含量ポリオールが、特定の当量比において、グリコール消化熱可塑性ポリエステル、好ましくは、消化PETと、可消化ポリマーとを、本明細書で定義されたように反応させることにより製造され得ることを見出した。前記ポリオールは、各種のポリウレタン及び関連する製品 (ポリウレタン分散液、可撓性及び硬いポリマー発泡体、塗料、粉体塗料、接着剤、シーラント、及びエラストマーを含む) を調合するのに有用であり、生化学又は石油化学系ポリオールの持続性の代替手段を提供する。

20

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、ポリエステルポリオールであって、(a) 芳香族ポリ酸ソースをグリコールと共に加熱して、消化中間体を得ることと、(b) 前記得られた消化中間体を、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーと反応させることとを含み、前記芳香族ポリ酸ソースに対するグリコールのモル比が、少なくとも0.8である、方法により製造され、前記ポリエステルポリオールが、約10~約800mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価を有する、ポリエステルポリオールに関する。

30

【0020】

一態様において、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記芳香族ポリ酸ソースが、熱可塑性ポリエステルである、ポリエステルポリオールに関する。

40

【0021】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記熱可塑性ポリエステルが、(a) テレフタル酸、2,5-フランジカルボン酸、イソフタル酸、ジヒドロフェルラ酸から選択される酸、それらの塩、それらのC1~C6モノエステル、それらのC1~C6ジエステル、及びそれらの組み合わせ；と、(b) エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールから選択されるジオール、及びそれらの組み合わせとのコポリマーから選

50

択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 2 2 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記熱可塑性ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、グリコール - 改質ポリエチレンテレフタレート、テレフタル酸と 1, 4 - シクロヘキサジメタノールとのコポリマー、テレフタル酸と 1, 4 - シクロヘキサジメタノールとのイソフタル酸 - 改質コポリマー、2, 5 - フランジカルボン酸又は C 1 ~ C 6 - ジアルキル 2, 5 - フランジカルボキシレートのコポリマー、テレフタル酸と 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールとのコポリマー、及びそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

10

【 0 0 2 3 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記熱可塑性ポリエステルが、バージン PET 及び再生 PET、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 2 4 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、再生 PET が、再生ボトルから得られる、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 2 5 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、再生 PET が、再生布地から得られる、ポリエステルポリオールに関する。

20

【 0 0 2 6 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、再生 PET が、再生カーペットから得られる、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 2 7 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記熱可塑性ポリエステルが、バージン PTT 及び再生 PTT、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 2 8 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、再生 PTT が、再生布地から得られる、ポリエステルポリオールに関する。

30

【 0 0 2 9 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、再生 PTT が、再生カーペットから得られる、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 3 0 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記熱可塑性ポリエステルが、テレフタル酸と 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールとのコポリマーである、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 3 1 】

別の態様では、本発明は、ポリオールであって、前記グリコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、並びに、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロック若しくはランダムコポリマーグリコール、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリオールに関する。

40

【 0 0 3 2 】

50

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記グリコールが、再生グリコールを含む、ポリエステルポリオールに関する。

【0033】

別の態様では、本発明は、約10～約800mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価を有する、ポリエステルポリオールに関する。

【0034】

別の態様では、本発明は、約25～約500mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価を有する、ポリエステルポリオールに関する。

【0035】

別の態様では、本発明は、約35～約400mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価を有する、ポリエステルポリオールに関する。

10

【0036】

別の態様では、本発明は、約50～約400mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価を有する、ポリエステルポリオールに関する。

【0037】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリエステルポリオール内に包含された可消化ポリマーの重量%が、約1%～約75%である、ポリエステルポリオールに関する。

【0038】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリエステルポリオール内に包含された可消化ポリマーの重量%が、約3%～約60%である、ポリエステルポリオールに関する。

20

【0039】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリエステルポリオール内に包含された可消化ポリマーの重量%が、約5%～約45%である、ポリエステルポリオールに関する。

【0040】

別の態様では、本発明は、約5000cP未満の125での粘度を有する、ポリエステルポリオールに関する。

【0041】

30

別の態様では、本発明は、約20,000cP未満の25での粘度を有する、ポリエステルポリオールに関する。

【0042】

別の態様では、本発明は、約10,000cP未満の25での粘度を有する、ポリエステルポリオールに関する。

【0043】

別の態様では、本発明は、透明なポリエステルポリオールに関する。

【0044】

別の態様では、本発明は、50wt%超の本明細書で定義された再生含量を有する、ポリエステルポリオールに関する。

40

【0045】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記芳香族ポリ酸ソース及びグリコールが、チタン触媒の存在下において加熱される、ポリエステルポリオールに関する。

【0046】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記芳香族ポリ酸ソース及びグリコールが、約80～約260の範囲内の温度で加熱される、ポリエステルポリオールに関する。

【0047】

別の態様では、本発明は、10mg KOH/g未満の酸価を有する、ポリエステルポ

50

リオールに関する。

【 0 0 4 8 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、可消化縮合ポリマー及び可消化付加ポリマー、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 4 9 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、可消化縮合ポリマーである、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 5 0 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、可消化付加ポリマーである、ポリエステルポリオールに関する。

10

【 0 0 5 1 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、ポリ乳酸、合成（すなわち、人工）ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイソシアヌレート、ポリエーテル、タンパク質、多糖類、ポリラクトン、及びポリラクタム、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 5 2 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、ポリ乳酸から選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 5 3 】

20

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、合成ポリアミドから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 5 4 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、ポリカーボネートから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 5 5 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、ポリウレタンから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 5 6 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、ポリイソシアヌレートから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

30

【 0 0 5 7 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、ポリエーテルから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 5 8 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、タンパク質から選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 5 9 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、多糖類から選択される、ポリエステルポリオールに関する。

40

【 0 0 6 0 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、ポリラクトンから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 6 1 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記可消化ポリマーが、ポリラクタムから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 6 2 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記合成（人工）ポリアミドが、ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、ナイロン - 6, 9、ナイロン - 6, 10、ナイロン - 6, 12、ナイロン - 11、ナイロン - 12、ナイロン - 4, 6、及びアラミド

50

、例えば、パラ - アラミド等、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 6 3 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記合成ポリアミドが、バージンナイロン - 6、再生ナイロン - 6、バージンナイロン - 6 , 6、及び再生ナイロン - 6 , 6、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 6 4 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記再生ナイロン - 6又は前記再生ナイロン - 6 , 6が、再生から得られる、ポリエステルポリオールに関する。

10

【 0 0 6 5 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリカーボネートが、ポリ(ビスフェノール A カーボネート)(P B A Cとしても公知)である、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 6 6 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリカーボネートが、再生ポリ(ビスフェノール A カーボネート)(r P B A Cとしても公知)である、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 6 7 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、ケラチン、コラーゲン、カゼイン、ホエー、ゼイン、シルク、ウール、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

20

【 0 0 6 8 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、ケラチンである、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 6 9 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、コラーゲンである、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 7 0 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、カゼインである、ポリエステルポリオールに関する。

30

【 0 0 7 1 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、ホエーである、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 7 2 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、ゼインである、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 7 3 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、ダイズタンパク質である、ポリエステルポリオールに関する。

40

【 0 0 7 4 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、シルクである、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 7 5 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記タンパク質が、ウールである、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 7 6 】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ケラチンが、鳥類の羽毛から選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【 0 0 7 7 】

50

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、ペンフェザー及びダウンフェザー、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【0078】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、ニワトリの羽毛、ニワトリのダウンフェザー、シチメンチョウの羽毛、シチメンチョウのダウンフェザー、アヒルの羽毛、アヒルのダウンフェザー、ガチョウの羽毛、若しくはガチョウのダウンフェザー、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【0079】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、ニワトリの羽毛である、ポリエステルポリオールに関する。

【0080】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、ニワトリのダウンフェザーである、ポリエステルポリオールに関する。

【0081】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、シチメンチョウの羽毛である、ポリエステルポリオールに関する。

【0082】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、シチメンチョウのダウンフェザーである、ポリエステルポリオールに関する。

【0083】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、アヒルの羽毛である、ポリエステルポリオールに関する。

【0084】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、アヒルのダウンフェザーである、ポリエステルポリオールに関する。

【0085】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、ガチョウの羽毛である、ポリエステルポリオールに関する。

【0086】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記鳥類の羽毛が、ダウンフェザーである、ポリエステルポリオールに関する。

【0087】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ケラチンが、羽毛粉から得られる、ポリエステルポリオールに関する。

【0088】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記多糖類が、ペクチン、ポリグルコシド、及び硫酸化多糖類、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【0089】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記多糖類が、ペクチンである、ポリエステルポリオールに関する。

【0090】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記多糖類が、ポリグルコシドである、ポリエステルポリオールに関する。

【0091】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記多糖類が、硫酸化多糖類である、ポリエステルポリオールに関する。

【0092】

10

20

30

40

50

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリグルコシドが、デンプン、レーヨン、セルロース、ヘミセルロース、セロファン、及びキチン、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【0093】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリグルコシドが、デンプンである、ポリエステルポリオールに関する。

【0094】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記デンプンが、ヘリカルアミロース、アミロペクチン、及びグリコーゲン、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

10

【0095】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記デンプンが、ヘリカルアミロースである、ポリエステルポリオールに関する。

【0096】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記デンプンが、アミロペクチンである、ポリエステルポリオールに関する。

【0097】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記デンプンが、グリコーゲンである、ポリエステルポリオールに関する。

【0098】

20

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリグルコシドが、レーヨンである、ポリエステルポリオールに関する。

【0099】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリグルコシドが、セルロースである、ポリエステルポリオールに関する。

【0100】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリグルコシドが、ヘミセルロースである、ポリエステルポリオールに関する。

【0101】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリグルコシドが、セロファンである、ポリエステルポリオールに関する。

30

【0102】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリグルコシドが、キチンである、ポリエステルポリオールに関する。

【0103】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記硫酸化多糖類が、カラゲナンである、ポリエステルポリオールに関する。

【0104】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、芳香族ポリ酸ソースと、グリコールと、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーとを反応させることを含み、前記芳香族ポリ酸ソースに対するグリコールのモル比が、少なくとも1.0である、方法により製造され、前記ポリエステルポリオールが、約10～約800mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価を有する、ポリエステルポリオールに関する。

40

【0105】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、(a)グリコール消化芳香族ポリ酸ソース、及び(b)エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーを消化することにより製造された中間体の反復単位を

50

含む、ポリエステルポリオールに関する。

【0106】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、(a)芳香族ポリ酸ソース、及び(b)エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーから生成される反復単位を含む、ポリエステルポリオールに関する。

【0107】

別の態様では、本発明は、グリコールの反復単位を更に含む、ポリエステルポリオールに関する。

【0108】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記ポリ酸ソースが、オルトフタル酸又はフタル酸無水物以外である、ポリエステルポリオールに関する。

【0109】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、(a)前記ポリ酸ソースが、テレフタル酸、イソフタル酸、及びオルトフタル酸、又はそれらのエステル若しくは無水物、又は前記酸、それらのエステル若しくは無水物の組み合わせから選択される場合、(b)前記可消化ポリマーが、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、及びグリコシド基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する、ポリエステルポリオールに関する。

【0110】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、(a)前記ポリ酸ソースが、テレフタル酸、イソフタル酸、若しくはそれらのエステル、又は前記酸若しくはそれらのエステルの組み合わせから選択される場合、(b)前記可消化ポリマーが、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する、ポリエステルポリオールに関する。

【0111】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、疎水性物質若しくは非イオン性界面活性剤、又はそれらの組み合わせを更に含む、ポリエステルポリオールに関する。

【0112】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記疎水性物質又は非イオン性界面活性剤が、リシノール酸、ヒマシ油、エトキシ化ヒマシ油、飽和若しくは不飽和のC₉~C₁₈ジカルボン酸、植物油、脂肪酸、脂肪酸エステル、改質植物油、脂肪トリグリセリド、カルダノール系生成物、再生料理油、イソステアリルアルコール、エポキシ化、オゾン化、若しくはヒドロホルミル化脂肪エステルから得られたヒドロキシ官能性材料、二量体脂肪酸、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、アルコキシ化アルキルフェノール、アルコキシ化脂肪アルコール、又はそれらの組み合わせから選択される、ポリエステルポリオールに関する。

【0113】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールであって、前記グリコール消化芳香族ポリ酸ソースが、グリコール消化熱可塑性ポリエステルである、ポリエステルポリオールに関する。

【0114】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールから製造されたポリウレタンに関する。

【0115】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールを含むポリウレタンに関する。

【0116】

10

20

30

40

50

別の態様では、本発明は、任意の他の成分との混合前に、本発明のポリエステルポリオールを含むポリウレタンに関する。

【0117】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールから製造されたポリウレタン水性分散液に関する。

【0118】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールを含むポリウレタン水性分散液に関する。

【0119】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールから製造された塗料に関する。

【0120】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールを含む塗料に関する。

【0121】

別の態様では、本発明は、任意の他の成分との混合前に、本発明のポリエステルポリオールを含む塗料に関する。

【0122】

別の態様では、本発明は、液体塗料及び粉体塗料から選択される塗料に関する。

【0123】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールを含む液体塗料に関する。

【0124】

別の態様では、本発明は、1重量%～95重量%の本発明のポリエステルポリオールを含む液体塗料に関する。

【0125】

別の態様では、本発明は、ポリウレタン塗料である液体塗料に関する。

【0126】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールを含む粉体塗料に関する。

【0127】

別の態様では、本発明は、任意の他の成分との混合前に、本発明のポリエステルポリオールを含む粉体塗料に関する。

【0128】

別の態様では、本発明は、1重量%～95重量%の本発明のポリエステルポリオールを含む粉体塗料に関する。

【0129】

別の態様では、本発明は、45以上の少なくとも1つのガラス転移点 T_g を有する粉体塗料に関する。

【0130】

別の態様では、本発明は、45以上の少なくとも1つの融点を有する粉体塗料に関する。

【0131】

別の態様では、本発明は、架橋剤、流動調整剤、脱気剤、触媒、及びそれらの組み合わせから選択される材料を更に含む粉体塗料に関する。

【0132】

別の態様では、本発明は、着色材料を更に含む粉体塗料に関する。

【0133】

別の態様では、本発明は、本発明の塗料材料でコートした金属基板に関する。

【0134】

別の態様では、本発明は、金属基板と本発明の塗料材料とを含む、コートした金属基板構成物に関する。

【0135】

10

20

30

40

50

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールから製造されたポリマー発泡体に関する。

【0136】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールを含むポリマー発泡体に関する。

【0137】

別の態様では、本発明は、任意の他の成分との混合前に、本発明のポリエステルポリオールを含むポリマー発泡体に関する。

【0138】

別の態様では、本発明は、硬いポリウレタン発泡体であるポリマー発泡体に関する。

10

【0139】

別の態様では、本発明は、ポリイソシアヌレート発泡体であるポリマー発泡体に関する。

【0140】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールから製造されたアクリレート又はポリアクリレートに関する。

【0141】

別の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールを含むアクリレート又はポリアクリレートに関する。

【0142】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールを製造するための方法であって、(a) 芳香族ポリ酸ソースをグリコールと共に加熱して、消化中間体を得ることと、(b) 前記得られた消化中間体を、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーと反応させることとを含み、前記芳香族ポリ酸ソースに対するグリコールのモル比が、少なくとも0.8であり、前記ポリエステルポリオールが、約10～約800mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価を有する、方法に関する。

20

【0143】

別の態様では、本発明は、ポリエステルポリオールを製造するための方法であって、芳香族ポリ酸ソースと、グリコールと、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素、カルバメート、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する可消化ポリマーとを反応させることとを含み、前記芳香族ポリ酸基に対するグリコールのモル比が、少なくとも0.8であり、前記ポリエステルポリオールが、約10～約800mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価を有する、方法に関する。

30

【0144】

定義

本明細書で使用する場合、下記用語は、明確に反対に記述されない限り、示された意味を有する。

40

【0145】

本明細書で使用し、以下により詳細に記載された場合、「可消化ポリマー(digestible polymer)」という用語は、化学反応を介して、本明細書における方法及び組成物の消化芳香族ポリ酸ソース、例えば、熱可塑性ポリエステルにより、より小さいポリマー、オリゴマー、又はモノマー成分に破壊又は分解され得る、本発明の方法及び組成物のポリマー成分を意味する。前記可消化ポリマーは、消化芳香族ポリ酸ソース、例えば、熱可塑性ポリエステルとは区別され、同芳香族ポリ酸ソースと混同されるべきではない。前記可消化ポリマーが消化又は破壊される化学反応の例は、解糖である。本明細書において有用な各種の可消化ポリマーは、以下に記載されている。これらのポリマーのソースは、再生ポリマー及び廃棄物であり得る。

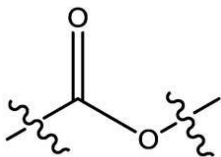
50

【 0 1 4 6 】

本明細書で使用する場合、「官能基」という用語は、分子の特徴的な化学反応又は特性を担う、それらの分子内における原子の特定の基又は結合を意味する。同じ官能基は、一般的には、官能基が一部を形成する分子のサイズにかかわらず、同じか又は類似する化学反応を起こすであろう。ただし、官能基の相対的な反応性は、前記可消化ポリマー中に見出される近くの官能基及び架橋の度合いにより改変され得る。部分という語又は化学部分という用語は、多くの場合、「官能基」と同義的に使用されるが、IUPACの定義に従って、部分は、部分構造としての官能基全体又は官能基の一部のいずれかを含み得る、分子の一部である。例えば、エステル - RCOOR' - は、エステル官能基 - $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ Rを有し、アルコキシ部分 - OR' と、アシル部分 $\text{RC}(=\text{O})$ - とから構成され、又は同様に、エステル官能基は、カルボキシレート $\text{RC}(=\text{O})\text{O}-$ と、アルキル - R' 部分とに分割されてもよい。R及びR'は、官能基又は部分が付着している分子の残り部分を表すことが留意される。この例では、R及びR'は、炭素含有基、例えば、アルキル基である。官能基の非限定的な例は、本発明の可消化ポリマー中に見出される以下のもの：

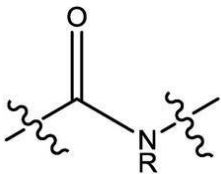
エステル又は - $\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ (この例では、O-は、炭素含有化学基の炭素に付着している)；

【化1】



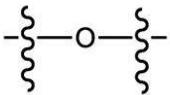
アミド又は - $\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ (この例では、Rは、H又は炭素含有基である)；

【化2】



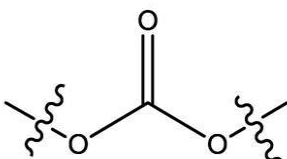
エーテル - ROR' - (この例では、R及びR'は、独立して、同じか又は異なる炭素含有基である)；

【化3】



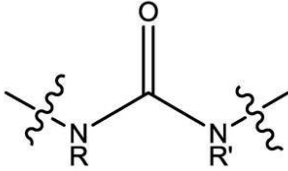
カーボネート - $\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ ；

【化4】



尿素 (カルバミドとしても公知) - $\text{NRC}(=\text{O})\text{NR}'$ - (この例では、R及びR'は、独立して、H又は炭素含有基である)；

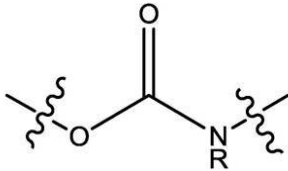
【化 5】



カルバメート（ウレタンとしても公知）- O C (= O) N R - （この例では、R は、H 又は炭素含有基である）；

10

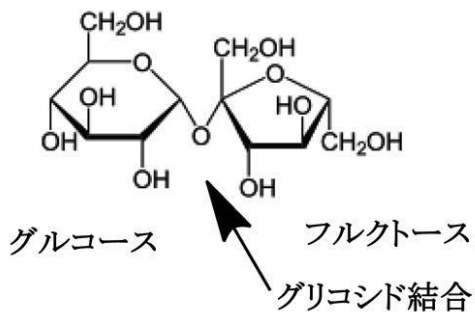
【化 6】



グリコシド（すなわち、糖が別の糖又は官能基にグリコシド結合を介して結合している分子。スクロース化合物の下記化学構造は、非限定的な例であり、二糖類であるスクロースにおける糖であるグルコースとフルクトースとのグリコシド結合を例示する

20

【化 7】



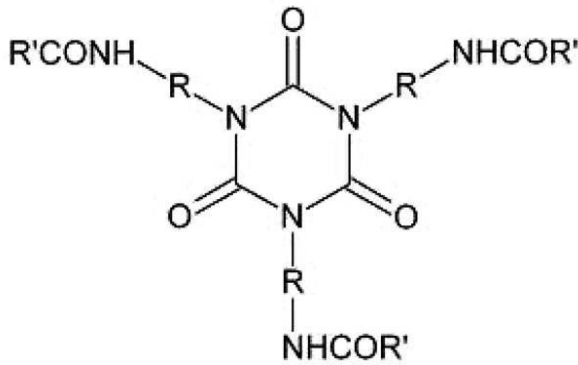
30

グリコシド結合を例示するスクロース分子

）；

イソシアヌレート（すなわち、置換されている窒素及びカルボニル基を交互に含有する 6 員環系、同環系は、通常、ジイソシアネートから得られる。この例では、R 及び R ' は、炭素含有基から独立して選択される

【化 8】



イソシアヌレート

10

)を含む。

【0147】

本明細書で使用する場合、「解糖 (glycolysis)」という用語は、ポリマー化学の分野に由来するものであり、ポリマーがグリコールによる化学反応を介して分解して、低分子量フラグメント、例えば、オリゴマー及びモノマー等を生成することを意味する。

20

【0148】

本明細書で使用する場合、「廃棄物」という用語は、例えば、埋立て処理、焼却、動物用飼料、コンクリート、エネルギー源としての焼却、施肥、景観マルチ、又は比較的価値の低い用途以外に最終目的又は用途をほとんど有しない、工業、農業、又は消費者のソースからの廃棄物又は廃棄された製品を意味する。

【0149】

本明細書で使用する場合、「再生ポリマー」という用語は、その本来の寿命を終えた後にほとんど価値がなく、他の用途に使用するために、本来の消費用途から、経済的に価値のある方法において回収される、ポリマーを意味する。

【0150】

30

可消化ポリマー

本発明の組成物及び方法は、可消化ポリマーを含む。これらの可消化ポリマーは、エステル、アミド、エーテル、カーボネート、尿素 (すなわち、カルバミド)、カルバメート (すなわち、ウレタン)、グリコシド、及びイソシアヌレート基、又はそれらの組み合わせから選択される官能基を有するか又は含有する。前記可消化ポリマーは、酵素反応を含み得る化学反応を介して、より小さいポリマー、オリゴマー、又はモノマー成分に、「消化」又は破壊若しくは分解され得るものである。

【0151】

前記可消化ポリマーは、縮合ポリマー、付加ポリマー、又はそれらの組み合わせから選択され得る。縮合ポリマーは、モノマーが互いに連結し、小分子、例えば、水、アンモニア、又は低分子量アルコール、例えば、メタノール若しくはエタノールを副生成物として失う、縮合反応を介して形成される。付加ポリマーは、モノマーの化学的付加を介して、小分子の副生成物を失うことなく形成される。本発明の目的で、付加ポリマーは、一般的には、モノマー、例えば、ラクトン、ラクタム、及びエポキシドの開環、並びに、これらのモノマーの開始分子、例えば、アミン又はアルコールへの付加により、ジ - 若しくはポリ - イソシアネートなどのモノマーを活性水素含有ポリオール若しくはアミンに付加して、ポリウレタンを形成することにより、又は、ジ - 若しくはポリ - イソシアネートを三量体化して、イソシアヌレート形成することにより構成される。

40

【0152】

本発明の可消化ポリマーは、ポリ乳酸 (PLA)、合成ポリアミド、ポリカーボネート

50

、ポリウレタン、ポリイソシアヌレート（PIR）、ポリエーテル、タンパク質、多糖類、又はそれらの組み合わせから選択される。前述の中でも、前記ポリ乳酸（PLA）、合成ポリアミド、ポリカーボネート、タンパク質、及び多糖類が、一般的に考慮される縮合ポリマーである。一方、ラクトンモノマー、例えば、カプロラクトン等から構成されるポリラクトン、及び、ラクタムモノマー、例えば、カプロラクタム等から構成される本質的にはポリアミドであるポリラクタムは、一般的に考慮される付加ポリマーである。ポリエーテルは、アルコールの縮合を介して調製されてもよいが、ポリエーテルは、通常、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びテトラヒドロフラン等のモノマーの、活性水素含有開始剤、例えば、アルコール、グリコール、又はアミンへの付加反応により調製される。加えて、ポリ乳酸は、ラクチドの活性水素含有開始剤への付加反応又は乳酸自体の縮合反応のいずれかを介して調製されてもよい。最後に、ポリウレタン及びポリイソシアヌレート（PIR）は、通常、ジ - 若しくはポリ - イソシアヌレートと活性水素物質、例えば、ポリオール若しくはアミンとを付加重合させ、又は、ジ - 若しくはポリ - イソシアヌレートを二量体化若しくは三量体化して、ウレチジンジオン及びイソシアヌレートをそれぞれ形成することを介して調製される。また、前述のカテゴリーに従ったポリマーの特徴決定は、従来からあるものであり、都合が良いことにも留意されたい。ただし、前述のカテゴリーの中で幾らかの重複が存在することが認識される。例えば、ポリアミド、ポリラクタム、及びタンパク質は全て、アミド官能基を含有するが、便宜上、それらは、別々に記載されている。同様に、ポリ乳酸及びポリラクトンは両方とも、エステル官能基を含有する。

10

20

【0153】

更に、前記可消化ポリマーは、2種類以上の官能基を含有し得る。複数の官能基を含有するこのようなポリマーの例は、ポリウレタン及びポリイソシアヌレートである。これらは、エーテル、エステル、ウレタン、及びイソシアヌレート基を含有する場合がある。他の可消化ポリマーは、種々の重合性モノマーの繰返しブロック又はセグメントを有する、ブロックコポリマーである。また、2種類以上の可消化ポリマーのアロイ、ブレンド、複合材、又は組み合わせが、本発明の範囲内にある。

【0154】

本明細書のこのセクション中において記載された可消化ポリマーは、以下の「芳香族ポリ酸ソース」セクションで記載された材料とは別個のものであり、同材料とは区別できる本発明の成分であると考えられる。

30

【0155】

前記可消化ポリマーは、再生ポリマー及び廃棄物から得ることができる。実際に、グリーンケミストリー及び持続性の考慮の観点から、このようなソースからの可消化ポリマーを使用するのが非常に望ましい。前記可消化ポリマーは、バージン又は新たに製造されたソースから更に得られてもよい。この後者の選択は、新たに製造されたポリマーを消化することにより得られた更なる性能上の利益が得られたポリエステルポリオール生成物に対して付加価値的利益を提供する場合に意味をなす。

【0156】

可消化ポリマー用の消化中間体

40

前記可消化ポリマーは、芳香族ポリ酸ソースの消化に由来する材料により消化され得る。種々のポリ酸ソースが、熱可塑性ポリエステルを含む消化中間体を提供するために消化されるのに有用である。このような熱可塑性ポリエステルの例は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、グリコール - 改質ポリエチレンテレフタレート、テレフタル酸と1,4 - シクロヘキサジメタノールとのコポリマー、テレフタル酸と1,4 - シクロヘキサジメタノールとのイソフタル酸 - 改質コポリマー、2,5 - フランジカルボン酸又はジアルキル 2,5 - フランジカルボキシレートのコポリマー、又はそれらの組み合わせを含む。1つ以上のグリコールも、本段落中で上記された材料と共に使用され得る。これらのグリコールは、以下の「グリコール」セクションで記載されたものと同じであり得る。好ましいグリコールの

50

例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、及び約 400 未満の分子量を有するポリエチレングリコール、並びにそれらの組み合わせを含む。

【0157】

また、本明細書で記載されたように、前記ポリエステルポリオールは、前記ポリ酸ソース、前記グリコール、及び前記可消化ポリマーが混合されることにより、前記ポリ酸ソース及びグリコールが、前記可消化ポリマーの存在下において消化材料を形成し、これにより、前記可消化ポリマーを消化する、1つのポット又は1つの反応器システム中で製造され得る。

【0158】

下記は、本明細書において有用な可消化ポリマーの例である。

10

【0159】

ポリ乳酸 (PLA)

ポリ乳酸 (PLA) は、本明細書において有用な可消化ポリマーである。ポリ乳酸は、熱可塑性脂肪族ポリエステルである。ポリ乳酸は、生分解性であり、通常、再生可能資源、例えば、トウモロコシデンプン、タピオカの根、チップ若しくはデンプン、又はサトウキビから得られる。2010年には、PLAは、世界中において、あらゆるバイオプラスチックの中で2番目に高い消費量を有した。Market Study Bioplastics, Ceresana, Dec 2011を参照のこと。本明細書において有用なポリ乳酸の例は、Natureworks LLCにより供給されるIngeo乳酸を含む。PLAの再生は、始まったばかりであるが、例えば、スポーツスタジアムにおける閉鎖ループリサイクル等の例が存在する。この場合、スタジアム内でのカップ、器具、並びに他の食品及び飲料容器が、完全にPLAに基づいており、容易に再生可能である。

20

【0160】

合成ポリアミド

合成、すなわち、人工ポリアミドは、本明細書において有用な可消化ポリマーである。これらのポリマーは、アミド官能基により連結された繰返し単位を有する。本明細書で使用する場合、「合成」又は「人工」という用語は、これらの可消化ポリマーを、タンパク質とは区別するためのものである。同タンパク質は、以下で記載された「アミド」又は「ペプチド」結合を含有する。合成ポリアミドは、段階成長重合又は固相合成により製造され得る。その例は、ナイロン、アラミド、及びポリ(アスパラレート)ナトリウムである。合成ポリアミドは、その優れた耐久性及び強度のために、布地、自動車、カーペット、及びスポーツウェアに一般的に使用されている。本明細書において有用な人工ポリアミドの例は、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,9、ナイロン-6,10、ナイロン-6,12、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-4,6等のナイロン、並びにアラミド及びパラ-アラミド、例えば、Kevlar、Technora、Twaron、Heraclon、及びNomexを含む。バイオ系ポリアミドの例は、PA11を含む。PA11は、天然油から得られるバイオポリマーである。PA11は、Arkemaにより、商品名Rilsan Bとして供給される。類似するバイオ系ポリアミドは、ポリアミド410 (PA410) である。PA410は、ヒマシ油から得られ、DSMにより商品名EcoPaXXとして製造されている。再生ポリアミドのソースは、射出成型された自動車部品を含む工場からのナイロンスクラップ、並びに、使用済み又は工場でのスクラップ済み若しくは廃棄物、例えば、布地、織物、及びナイロンカーペットを含む。

30

40

【0161】

ポリカーボネート

ポリカーボネートは、本明細書において有用な可消化ポリマーである。ポリカーボネートは、カーボネート官能基により連結された繰返し単位を含有するポリマーである。対象となる市販の多くのポリカーボネートは、硬いモノマーから得られる。ポリカーボネートの耐熱性、耐衝撃性、及び光学特性を含む有用な特性のバランスは、汎用プラスチックとエンジニアプラスチックとの間に位置している。ポリカーボネートは、ビスフェノールA

50

(BPA)とホスゲンとの反応により製造され得る。得られたポリマーは、ポリ(ビスフェノールAカーボネート)、すなわち、PBACとして公知である。再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)、すなわち、rPBACも、前記消化に使用され得ることが見出された。更に、本発明者らは、ポリ(ビスフェノールAカーボネート)がPET含有ポリオールとトランス反応されて、ポリ(エステル/カーボネート)ハイブリッドポリオールを形成し得ることを見出した。ポリカーボネートの化学分解は公知であるが、rPBAC用の解糖剤としての芳香族ポリエステルポリオールの使用を研究した科学的研究は存在しない。A. Oku, S. Tanaka, S. Hata, Polymer 41 (2000) 6749 - 6753; D. Kim, B. Kim, Y. Cho, M. Han, B. Kim, Ind. Eng. Chem. Res. (2009), 48, 685 - 691; 及び、C. Lin, H. Lin, W. Liao, S. A. Dai, Green Chemistry, (2007), 9, 38 - 43を参照のこと。 10

【0162】

本明細書において有用なポリカーボネートの例は、Lexan(登録商標)、Calib(登録商標)、及びMakrolon(登録商標)を含む。ポリカーボネートは、リサイクルが困難であることを意味する7がコードされているが、ポリカーボネートボトル及びCDは、広く再生されている。ポリカーボネートを再生する1つの方法は、化学再生によるものである。PCは、触媒の存在下においてフェノールと反応させ、BPA及びDPCモノマーを形成して製造される。精製後、これらの両モノマーは、ポリマーを製造するのに使用される。本発明は、熱可塑性ポリカーボネートを再生するための改善された方法を提供する。 20

【0163】

ポリウレタン

ポリウレタン(PU又はPUR)は、本明細書において有用な可消化ポリマーである。ポリウレタンは、カルバメート(ウレタン)結合により連結された有機単位の鎖から構成されるポリマーである。大部分のポリウレタンは、加熱された際に溶融しない熱硬化性ポリマーである。ただし、熱可塑性ポリウレタンも利用可能である。ポリウレタンは、典型的には、ジ-又はポリイソシアネートとポリオールとを反応させることにより形成される。ポリウレタンを製造するのに使用されるイソシアネート及びポリオールは両方とも、1つの分子当たり、平均2個以上の官能基を含有する。ポリウレタンは、多くの市販の重要な品目を製造するのに使用されている。同品目は、可撓性の高弾性発泡体シート、硬い発泡体断熱パネル、微発泡体シール及びガスカート、耐久性のエラストマーホイール及びタイヤ、自動車のサスペンションブッシュ、電気封止化合物、高性能接着剤、表面コーティング、粉体塗料、シーラント、合成繊維(例えば、Spandex)、カーペット裏打ち、硬いプラスチック部品(例えば、電子式計器用)、並びにホースを含む。ポリウレタン製品は、廃棄物からポリウレタンを取り出し、元の材料に固有の値を幾らか再現するための種々の方法において再生され得る。ポリウレタン再生廃棄物は、現場、可撓性若しくは硬い発泡体製品の工業的製造中及び建築物の解体中のPU若しくはPIRスクラップから生じ得る。PUの再生法の例は、カーペット裏打ちを形成するための再結合、有用なポリオールを提供するためのグリコールによる消化、元のPU生成物に戻してブレンドするためにPU生成物を粉末にすり潰すこと、及びPUスクラップを有用な物品に圧縮成型することを含む。このため、本発明の実施に利用され得る再生又はスクラップPU廃棄物が存在する。 30 40

【0164】

ポリイソシアヌレート(PIR)

ポリイソシアヌレート(PIR)は、本明細書において有用な可消化ポリマーである。ポリイソシアヌレートは、典型的には、発泡体として製造され、硬い断熱材として使用される。ポリイソシアヌレートは、建築及びパイプの断熱用に建築業界において一般的に使用される。PIRのスクラップ又は再生廃棄物は、建築物の解体、PIR発泡体の工業的製造、既存の構造体への新たな断熱の新たな構築又は追加導入からのスクラップを利用可 50

能である。このため、本発明の実施に利用され得る再生又はスクラップ P I R 廃棄物が存在する。

【 0 1 6 5 】

ポリエーテル

ポリエーテルは、本明細書において有用な可消化ポリマーである。これらのポリマーは、エーテル官能基により互いに連結された繰返し単位を含有する。このようなポリエーテルの例は、ポリエチレングリコール (P E G)、ポリプロピレングリコール (P P G)、ポリテトラメチレングリコール (P T M G)、及び混合 P E G / P P G ポリマーを含む。P U 及び P I R ポリマーは、ポリエーテルポリオールを利用するため、それらのポリマーについて存在するのと同じ再生廃棄物が、ポリエーテルについて存在する。加えて、本発明の実施に利用され得る、オフグレード又はスクラップの非イオン性界面活性剤及びポリエーテルポリオールについての製造後廃棄物が存在することが考えられる。

10

【 0 1 6 6 】

タンパク質

タンパク質は、本明細書において有用な可消化ポリマーである。タンパク質は、ペプチド、すなわち、アミド基により互いに連結したアミノ酸から構成される天然のポリマー材料である。すなわち、タンパク質は、大型の生体分子又は巨大分子であり、アミノ酸残基の 1 本以上の長鎖からなる。タンパク質は、生きた生物内での多岐にわたる機能を行う。同機能は、代謝反応を触媒すること、D N A を複製すること、刺激に応答すること、及び、分子をある場所から別の場所に輸送すること、並びに、生きた生物に構造及び質量を提供することを含む。タンパク質は、その遺伝子のヌクレオチド配列により命じられるアミノ酸の配列において、一次構造的に互いに異なる。同一次構造は、通常、その機能及び活性を決定する、タンパク質の特定の三次元構造への折り畳みをもたらす。また、タンパク質は、脂肪との組み合わせ (リボタンパク質と呼ばれる) 及び多糖類との組み合わせ (糖タンパク質と呼ばれる) でも見出される。前記タンパク質は、本明細書において、上記された人工のポリアミドとは区別して記載される。

20

【 0 1 6 7 】

タンパク質は、広い各種の農業原料、植物、及び動物に見出される。タンパク質及び再生又は廃棄物としてのその使用は、「P r o t e i n s i n B i o m a s s S t r e a m s 」 : A s t u d y c o m m i s s i o n e d b y t h e B i o r e n e w a b l e R e s o u r c e s P l a t f o r m (P l a t f o r m G r o e n e G r o n d s t o f f e n) , a u t h o r e d b y W i m M u l d e r a n d d a t e d A p r i l 2 0 1 0 に更に記載されている。同文献は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。タンパク質の例は、ケラチン、コラーゲン、乳タンパク質、例えば、カゼイン及びホエー、ゼイン、シルク、並びにウールを含む。

30

【 0 1 6 8 】

ケラチンは、繊維状構造タンパク質のファミリーである、ケラチンは、ヒトの皮膚の外層を構築する重要な構成材料である。また、髪の毛及び爪の重要な構成成分でもある。ケラチンモノマーは、束にアッセンブリされて、中間体フィラメントを形成する。同フィラメントは、強靱で、不溶性であり、爬虫類、鳥類、両生類、及び哺乳類に見出される強力な非石灰化組織を形成する。アルファ - ケラチンと呼ばれるケラチンの形態は、アルファ - コイル及び溝状セクションから構成され、髪の毛、ウール、爪、角、及び蹄の主な成分である。タンパク質鎖がブリーツシート内で水素結合しているベータ - ケラチンと呼ばれるケラチンの形態は、鳥の羽毛、くちばし、及びかぎ爪、並びに、爬虫類のかぎ爪、うろこ、及び甲羅に見出される。また、シルクは、ケラチンの例である。

40

【 0 1 6 9 】

本明細書において有用な可消化ポリマーソースは、鳥類、すなわち、鳥の羽毛である。同羽毛は、鳥のより硬い外層又は羽根 (ベーン、静脈、又は血管も) の羽毛及びより柔らかい内層又は未熟な羽毛 (ダウン又はダウンフェザーとも呼ばれる) を含む。肉及び卵の両方を生産する家禽業界は、大量の廃棄物である羽毛及びダウンを生じる。このため、鳥

50

の羽毛、例えば、ニワトリの羽毛、ニワトリのダウン、アヒルの羽毛、アヒルのダウン、ガチョウの羽毛、ガチョウのダウン、シチメンチョウの羽毛、及びシチメンチョウのダウンは、可消化ケラチンポリマーの豊富で、再生可能なソースである。Bumla, N. A., et al., Process and Utilization of Feathers, Poultry Technology, July 28, 2012; V. Saucedo-Rivalcoba, et al., (Chicken feather keratin) / polyurethane membranes, Applied Physics A (2011) 104: 219 - 228; A. Ullah, et al., Bioplastics from Feather Quill, Biomacromolecules 2011, 12 3826 - 3832; 及び、2014年2月13日に公表された国際公開第2014/023684号 (Nestec S.A) を参照のこと。これらの文献は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。羽毛粉は、家禽処理の副産物である。羽毛粉は、家禽の羽毛から、それらを高温及び高圧下において部分的に加水分解し、ついで、すり潰し、乾燥させることにより製造される。総窒素レベルは、相対的に高い (最大12%) が、この窒素の生物学的利用能は、低い場合がある。羽毛粉は、配合動物飼料に使用され、有機肥料として使用される。羽毛粉は、レンダリングと呼ばれる処理により製造される。140 を超える温度のスチーム加圧釜が、羽毛を煮て、滅菌するのに使用される。これにより、タンパク質が部分的に加水分解され、同タンパク質を変性させる。ついで、このタンパク質を乾燥させ、冷却し、動物飼料 (大部分が反芻動物) 用の窒素源として又は有機土壌改良剤として使用するために粉末にすり潰す。特定の例では、羽毛粉は、羽毛全体より完全に消化し得るために、特に、消化に十分適していることができる。

【0170】

コラーゲンは、動物組織、例えば、皮膚、骨、及び腱に見出される繊維状の構造タンパク質である。基本的な構造は、3本のポリペプチド鎖から構成される三重ヘリックスであり、グリシン、プロリン、及びヒドロキシプロリンの共通する繰返し単位を有する。コラーゲンは、家畜処理業界からの再生廃棄物として容易に利用可能である。

【0171】

乳タンパク質、例えば、カゼイン及びホエーは、乳製品の主な成分であり、乳製品業界からの再生廃棄物を表す。カゼインは、主にリン酸化タンパク質であり、開いたランダムコイル構造により特徴付けられる。ホエーは、約75~80%のタンパク質含量を有し、チーズ製造からの副産物であり、ベータ-ラクトグロブリンを豊富に含んでいる。

【0172】

各種のタンパク質が、植物ソースから利用可能である。同植物ソースは、コムギ、トウモロコシ (トウモロコシ)、ダイズ、ジャガイモなどの重要な作物、及びエンドウマメなどの他のマメ科植物を含む。例えば、数多くの種類のタンパク質が、トウモロコシ (トウモロコシ) 中に見出される。同タンパク質は、アルブミン、グロブリン、ゼイン (プロラミンタンパク質の分類)、及びグルテリンを含む。数多くのタンパク質が、コムギ中にも見出される。同タンパク質は、アルブミン、グロブリン、及びグルテニンを含む。グルテンは、コムギにおける主な貯蔵タンパク質である。ダイズ粉は、微細粉末にすり潰された、煎られたダイズから製造され、タンパク質を50%含有する。ダイズ粉は、3つの形態: 天然又は全脂肪、脱脂、及びレシチン化に入る。天然又は全脂肪は、ダイズに見出される天然油を含有する。脱脂は、処理中に除去される油を有する。レシチン化は、添加されたレシチンを有する。ダイズ粉は、グルテンを含まないため、ダイズ粉から製造されるイーストで膨らませたパンは、生地が密である。ダイズの粗い粒子は、ダイズが炙られ、粗い破片に砕かれていること以外は、ダイズ粉と同様である。脱脂ダイズ粉は、専ら脱脂ダイズから製造される。脱脂ダイズ粉は、シリアル製品 (コムギ、トウモロコシ、コメ) に対する成分及び添加物として使用される。脱脂ダイズ粉は、広い各種の製品に使用され得る。同製品は、パン、離乳食、シリアル、クッキー、マフィン、シリアル、ケーキ、パスタ、及びトルティーヤを含む。脱脂ダイズ粉は、商業的な加工業者により、全世界で現在

使用されている。また、脱脂ダイズ粉は、ブレンドされた食料支援製品、例えば、トウモロコシ・ダイズブレンド、ダイズ強化コムギ粉等における共通成分でもある。また、脱脂ダイズ粉は、種々の微量栄養素及びミネラルによっても強化され得る。ダイズ粉は、ダイズタンパク質及び炭水化物の両方の供給源であることが認識されたい。煮ていない脱脂ダイズ粉 100 グラム当たりの栄養データは、水分 9 g、水分を含まないベースでのタンパク質 ($N \times 6.25$) 52 g、灰分 6 g、脂肪 (石油エーテル) 1 g、脂肪 (酸加水分解) 3 g、粗繊維 4 g、全食物繊維 18 g、及び総炭水化物 30 g と報告されている。

【0173】

ウールは、ヒツジ及び他の特定の動物から得られる繊維状タンパク質繊維であり、ヤギからのカシミア、ヤギからのモヘア、ジャコウウシからの下生えの毛、ウサギからのアンゴラ、ラクダ科からの他の種類のウールを含む。

10

【0174】

また、タンパク質は、水生ソース、例えば、魚類、微細藻類、大型藻類 (海藻) から得ることができる。したがって、このような材料は、魚の処理及び海藻の養殖から利用可能である。

【0175】

多糖類

多糖類は、本明細書において有用な可消化ポリマーである。多糖類は、グリコシド結合により互いに結合された単糖類単位の長鎖から構成される、ポリマー性炭水化物分子である。前記多糖類鎖は、直線状又は分岐状であることができ、貯蔵多糖類、例えば、デンプン及びグリコーゲン、並びに、構造型多糖類、例えば、セルロース及びキチンを含む。多糖類は、例えば、(グルコースのポリマーである) ポリグルコシド及び硫酸化多糖類を含む。ポリグルコシドの例は、デンプン、レーヨン、セルロース、セロファン、及びキチンを含む。デンプンは、ヘリカルアミロース、アミロペクチン、及びグリコーゲンのカテゴリーにより更に特徴付けられ得る。キチンは、グルコースの誘導体である N - アセチルグルコサミンのポリマー材料である。キチンは、真菌の細胞壁、節足動物、例えば、甲殻類 (例えば、カニ、ロブスター、及びエビ) 及び昆虫類の外骨格、軟体動物の歯舌、並びに、イカ及びタコを含む頭足綱動物の口先及び甲骨の主な成分である。キチンの構造は、概ね結晶性のナノフィブリル又はウィスカーである。キチンは、甲殻類業界からの再生廃棄物として利用可能である。硫酸化多糖類の例は、カラゲナンである。カラゲナンは、食用紅海藻から抽出された直線状ポリマーである。セルロースは、式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ [式中、 n は、繰返し式単位数を示す] を有する有機化合物である。セルロースは、数百~数千の β (1 → 4) 結合 D - グルコース単位の直鎖からなる多糖類である。セルロースは、植物、多くの形態の藻類、及び卵菌の一次細胞壁の重要な構成成分である。幾つかの種類の細菌は、セルロースを分泌して、バイオフィルムを形成する。セルロースは、地球上で最も豊富な有機ポリマーである。綿繊維のセルロース含量は、90% であり、木のセルロース含量は、40~50% であり、乾燥大麻のセルロース含量は、約 45% である。セルロースは、ボール紙及び紙を製造するのに主に使用される。より少量は、広い各種の誘導体製品、例えば、セロファン、レーヨン、及びニトロセルロースに変換される。工業用途のセルロースは、木質パルプ、綿、及び再生紙製品から主に得られる。

20

30

40

【0176】

本明細書において有用な多糖類は、ペクチンである。Wikipedia 等の情報源で記載されたように、ペクチンは、陸上植物の一次細胞壁に含有される構造的なヘテロ多糖類であり、1825 年に Henri Braconnot により最初に単離され、記載された。ペクチンは、ガラクトuron 酸を豊富に含む。複数の区別できる多糖類が特定されており、ペクチングループ内に特徴付けられる。ホモガラクトuron ンは、 α - (1 - 4) 結合 D ガラクトuron 酸の直鎖である。置換ガラクトuron ンは、D - ガラクトuron 酸残基の骨格から分岐した糖類ペンダント残基 (例えば、キシロガラクトuron ン及びアピオガラクトuron ンそれぞれの場合には、D - キシロース又は D - アピオース) の存在により特徴付けられる。ラムノガラクトuron ン I ペクチン (RG - I) は、繰返し二糖類: 4) - α - D

50

- ガラクツロン酸 - (1 , 2) - α - L - ラムノースの骨格を含有する。別の構造型のペクチンは、ラムノガラクトナン I I (R G - I I) である。ラムノガラクトナン I I は、低頻度の複雑な非常に分岐した多糖類である。ラムノガラクトナン I I は、数名の著者により、置換ガラクトナンのグループ内に分類されている。ラムノガラクトナン I I の骨格が、D - ガラクツロン酸単位から専ら構成されているためである。単離されたペクチンは、典型的には、60,000 ~ 130,000 g / モルの分子量を有する。この分子量は、起源及び抽出条件により変動する。1985年5月28日に発行された米国特許第4,520,139号 (Kennedy et al) を参照のこと。

【0177】

ポリラクトン及びポリラクタム

ポリラクトン及びポリラクタムは、本明細書において有用な可消化ポリマーである。ポリラクトンの例は、カプロラクトンの付加又は開環重合により構成されたポリマーである。ポリラクタムの例は、カプロラクタムの重合により構成されたポリマーである。前記ポリラクトンは、複数のエステル官能基を含有するポリエステルである。同様に、前記ポリラクタムは、アミド官能基がアミノ置換されたカルボン酸から代わりに得られたように、複数のアミド官能基を含有するため、本質的にはポリアミドである。上記ポリアミドセクションで列記されたナイロン - 6 も、本質的には、カプロラクタムモノマーの開環若しくは付加重合又は付加から構成されるポリラクタムである。再生ポリラクトンの可能性のあるソースは、ポリウレタンエラストマー製品製造からの製造後スクラップを含む。

【0178】

グリコール

使用するのに適したグリコールは周知である。「グリコール」は、2つ以上のヒドロキシル基を有する、直線状又は分岐状の脂肪族又は脂環式の化合物又は化合物の混合物を意味する。他の官能基、特に、エーテル又はエステル基が、前記グリコール中に存在してもよい。好ましいグリコールにおいて、前記ヒドロキシル基の2つが、約2 ~ 約20個の炭素、好ましくは、約2 ~ 約14個の炭素、及びより好ましくは、約2 ~ 約8個の炭素により分離される。エーテル結合は、ヒドロキシル基間の炭素分離中に含まれてもよいが、酸素原子は、炭素数に含まれないことが留意される。適切なグリコールは、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3 - プロパンジオール、1,2 - ブチレングリコール、1,3 - ブチレングリコール、1,4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1,3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、3 - メチル - 1,5 - ペンタンジオール、1,4 - シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,6 - ヘキサジオール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレングリコール (PPG)、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、並びに、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロック又はランダムコポリマーグリコール等、並びにそれらの混合物を含む。好ましくは、前記グリコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、2 - メチル - 1,3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、3 - メチル - 1,5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、及び、約600未満の分子量を有するポリエチレングリコール (例えば、PEG200及びPEG400)、並びにそれらの混合物から選択される。プロピレングリコールが特に好ましい。好ましい態様では、前記グリコールは、再生グリコール、特に、プロピレングリコール及び再生ジエチレングリコールである。使用済み融氷液から回収されたプロピレングリコールは、一例である。別の好ましい態様では、前記グリコールは、再生エチレングリコールである。再生エチレングリコールは、使用済みのエンジン不凍剤又は冷却剤から回収されてもよい。

【0179】

芳香族ポリ酸ソース

「芳香族ポリ酸ソース (aromatic polyacid source) 」という用語は、材料又はソースが1つ以上の芳香族酸部分又は基を含有するのを示すのに使用

10

20

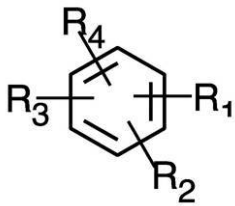
30

40

50

される。以下の化学構造 1 は、芳香族ポリ酸ソースの例示を提供する。

【化 9】



化学構造 1

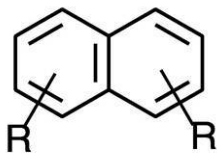
10

式中、 R_1 及び R_2 は、カルボキシレート基であり、 R_3 及び R_4 は、カルボキシレート基又は水素から選択される。

【0180】

以下の化学構造 2 は、芳香族ポリ酸ソースの別の例示を提供する。

【化 10】



化学構造 2

20

式中、両 R 基は、カルボン酸基又はアルキルエステル基である。

【0181】

以下の化学構造 3 は、芳香族ポリ酸ソースの別の例示を提供する。

【化 11】



化学構造 3

30

式中、 R_1 及び R_2 は、アルキル基又は水素のいずれかから独立して選択される。

【0182】

このセクションにおいて本明細書で記載された芳香族ポリ酸ソース材料は、上記「可消化ポリマー」セクションにおいて別個に記載されたように、前記可消化ポリマーとは別のものであると考えられ、本発明の区別できる成分であることに留意されたい。

40

【0183】

前記芳香族ポリ酸ソースは、熱可塑性ポリエステル等のポリエステルを含む。これらは、1つ以上の二官能性及び/又は多官能性芳香族カルボン酸を、1つ以上の二官能性ヒドロキシル化合物及び/又は多官能性ヒドロキシル化合物と反応させることにより調製されるポリエステルポリマーを含む。

【0184】

本発明の実施に適した芳香族ポリ酸基を含有する材料の例は、フタル酸、フタル酸無水物、ジメチルフタレート、ジアルキルフタレート、テレフタル酸、ジメチルテレフタレー

50

ト、ジアルキルテレフタレート、イソフタル酸、ジメチルイソフタレート、ジアルキルイソフタレート、DMTボトム（例えば、米国特許第5,075,417号；同第4,897,429号；同第3,647,759号；同第4,411,949号；同第4,714,717号；及び同第4,897,429号に記載）、トリメリト酸、トリメリト酸無水物、トリメチルトリメリテート、ナフタレンジカルボン酸、ピロメリト酸無水物、2,5-フランジカルボン酸、ジアルキル 2,5-フランジカルボキシレート、ピロメリト酸、ジアルキルナフタレンジカルボキシレート、及びそれらの混合物を含む。

【0185】

また、「テレフタル酸」という用語は、テレフタル酸自体及びそれらの残基、並びに、テレフタル酸の任意の誘導体を含むことを意図している。同誘導体は、ポリエステルを構成するためのジオールとの反応プロセスに有用な、その会合酸ハロゲン化物、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物、又はそれらの混合物若しくはそれらの残基を含む。

10

【0186】

また、芳香族ポリ酸ソースは、熱可塑性ポリエステルから得てもよい。使用するのに適した熱可塑性ポリエステルは、当技術分野において周知である。熱可塑性ポリエステルは、グリコールと芳香族ジカルボン酸又は酸誘導体との反応から生成される縮合ポリマーである。例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、グリコール-改質ポリエチレンテレフタレート（PETG）、テレフタル酸と1,4-シクロヘキサジメタノールとのコポリマー（PCT）、2,5-フランジカルボン酸又はジアルキル 2,5-フランジカルボキシレートと少なくとも1つのグリコールとのコポリマー、PCTA（イソフタル酸-改質PCT）、ナフタレンジカルボン酸又はジアルキルナフタレンジカルボキシレートのコポリマー等、及びそれらの混合物を含む。

20

【0187】

適切な熱可塑性ポリエステルは、バージンポリエステル、再生ポリエステル、又はそれらの混合物を含む。ポリエチレンテレフタレート（PET）が特に好ましく、特に、再生ポリエチレンテレフタレート（rPET）、バージンPET、及びそれらの混合物が好ましい。適切な熱可塑性ポリエステルのより多くの例については、米国特許出願公開第2009/0131625号を参照のこと。同公報の教示は、参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0188】

本発明のポリエステルポリオールの製造に使用するのに適した再生ポリエチレンテレフタレートは、各種のソースから得ることができる。最も一般的なソースは、プラスチックボトル又は他の容器からのPETの使用済み廃棄物である。前記rPETは、無色であるか、染料（例えば、緑色、青色、褐色、又は他の色）を含有するか、これらの混合物であることができる。少量の有機又は無機の異物（例えば、紙、他のプラスチック、ガラス、金属等）が存在し得る。rPETの望ましいソースは、「フレーク状」のrPETである。同フレーク状rPETからは、スクラップPETボトルに存在する多くの一般的な不純物が、予め取り除かれている。rPETの別の望ましいソースは、ペレット化rPETである。同ペレット化rPETは、粒子状の不純物を更に除去するために、rPETを溶融させ、金属ろ過メッシュを通して押し出すことにより製造される。PETプラスチックボトルは、任意の再生努力にマッチし得るよりはるかに多くの量で現在製造されているため、スクラップPETは、豊富に利用可能であり続けるであろう。PETの他のソースは、PET布地及びPETカーペット、例えば、再生PET布地及び再生PETカーペットを含む。例えば、ポリオレフィン裏打ち、炭酸カルシウム充填材、及びラテックス接着剤を含み、カーペットの約90%がPET組成であると推定される再生PETポリエステルカーペットは、前記消化中間体を調製するのに有用なソース材料である。

40

【0189】

ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）は、別の有用なポリ芳香族ソースであり、

50

PETと同様に、PTT布地及びPTTカーペット、例えば、再生PTT布地及び再生PTTカーペットから得ることができる。例えば、ポリオレフィン裏打ち、炭酸カルシウム充填材、及びラテックス接着剤を含み、カーペットの約90%がPTT組成であると推定される再生PTTポリエステルカーペットは、前記消化中間体を調製するのに有用なソース材料である。

【0190】

他の有用なポリ芳香族ソースは、ポリ芳香族と硬いジオール、例えば、シクロアルカンジオールとから構成されるポリエステルである。このような硬いジオールの例は、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、及び1, 4 - シクロヘキサジメタノールを含む。このような例は、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールのテレフタレートコポリエステルを含み、柔らかいジオール、例えば、C2 ~ C6の直線状又は分岐状の脂肪族ジオールをも含有するポリエステルも含む。これらのポリエステルの例は、例えば、飲料水ボトルの消費後再生からのEastman Tritan材料を含む。2013年3月21日に公表された米国特許出願公開第2013/0072628号(Crawford et al)及びD. R. Kelsey et al., High Impact, Amorphous Terephthalate Copolyesters of Rigid 2, 2, 4, 4 - Tetramethyl - 1, 3 - cyclobutanediol with Flexible Diols, Macromolecules, 2000, 33, 5810 - 5818も参照のこと。これらの文献は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

10

20

【0191】

疎水性物質及び非イオン性界面活性剤

また、本発明のポリエステルポリオールは、疎水性物質、非イオン性界面活性剤、及びそれらの混合物を含んでもよい。疎水性物質は、トリグリセリド及び改質トリグリセリド、脂肪酸、脂肪酸エステル、二量体脂肪酸、脂肪二酸、植物油及び改質植物油(例えば、米国特許第5, 922, 779号、同第6, 359, 022号、同第6, 664, 363号、及び国際公開第2013/154874号に記載); ヒマシ油(例えば、国際公開第2013/154874号に記載); 改質又は誘導体化ポリテルペン; 改質カシューナッツ殻油; カルダノール; カルダノール誘導体; ディールスアルダー又はエン反応改質ポリオール(例えば、国際公開第2013/109834号に記載); 並びに、トール油脂肪酸(例えば、米国特許第5, 075, 417号及び同第4, 897, 429号に記載)を含む。前記芳香族ポリエステルポリオールは、非イオン性界面活性剤又は反応物質(例えば、米国特許第4, 529, 744号、国際公開第9919377号、及び同第2009045926号に記載)を更に含んでもよい。

30

【0192】

本発明の実施に適したトリグリセリドの例は、ダイズ油、獣脂、魚油、キャノーラ油、ヒマシ油、きり油、アマニ油、トウモロコシ油、再生料理油、ヒマワリ油、パーム油、ピーナッツ油、パーム核油、綿実油、ココナッツ油、及びベニバナ油を含む。

40

【0193】

本発明の実施に適した脂肪酸の例は、リノール酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、2 - エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレイン酸、リシノール酸、トール油、及びそれらの混合物を含む。これらの脂肪酸のアルキルエステル及びこれらのアルキルエステルの混合物も、本発明の実施に適した例である。

【0194】

本発明の実施に適した脂肪二酸の例は、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、ノネン二酸、デセン二酸、ドデセン二酸、テトラデセン二酸、ヘキサデセン二酸、オクタデセン二酸、エイコセン二酸、

50

エイコサン二酸、ドコサン二酸、テトラコサン二酸、テトラコセン二酸等、及びそれらの混合物を含む。

【0195】

非イオン性界面活性剤の例は、エチレンオキシドと、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、若しくはプロピレンオキシドとブチレンオキシドとの混合物のいずれかとのブロックコポリマーを含む。「nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers」, (Surfactant Science Series, Book 60, CRC Press), 1996, Vaughn Nace, ed. 及び「Nonionic Surfactants: Organic Chemistry」(Surfactant Science Series Book 72), 1997 Nico M. van Oss, edを参照のこと。開始剤が、このようなブロックコポリマーを開始させるのに使用されることは周知である。適切な開始剤は、グリコール、モノオール、脂肪アルコール、アルキルフェノール、フェノール、スチレン化フェノール、ビスフェノール、トリオール、及びテトロールを含む。反応物質又は添加剤として使用するのに適した更なる非イオン性界面活性剤は、エトキシ化又はアルコキシ化ヒマシ油を含む。

10

【0196】

触媒

前記消化中間体を調製するのに適した触媒は周知である(例えば、K. Troev et al., J. Appl. Polym. Sci. 90 (2003) 1148を参照のこと)。特に、適切な触媒は、チタン、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウム、ジルコニウム、マンガン、又は他の金属を含む。具体例は、チタンアルコキシド(例えば、テトラブチルチタン酸)、リン酸チタン(IV)、ジルコニウムアルコキシド、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸コバルト、酢酸マンガン(II)、アンチモントリオキシド、ゲルマニウムオキシド等、及びそれらの混合物を含む。イソシアネート反応化学を顕著に促進しない触媒が好ましい。使用される触媒量は、典型的には、調製されるポリオールの総量に基づいて、0.005 ~ 5 wt %、好ましくは、0.01 ~ 1 wt %、より好ましくは、0.02 ~ 0.7 wt %の範囲にある。

20

【0197】

前記可消化ポリマーの加水分解及び化学分解は、酵素、例えば、プロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、マルターゼ、スクラーゼ、ラクターゼ、エステラーゼ、ヒドロラーゼ、アミダーゼ、グルコシダーゼ、グリコシドヒドロラーゼ、ペプチダーゼ等、及びそれらの混合物の使用により触媒され得る。ついで、前記消化中間体により得られた加水分解又は化学分解生成物の後続の反応は、酵素、例えば、リパーゼ、アミダーゼ、及びエラスターゼにより促進されてもよい。

30

【0198】

また、前記可消化ポリマーと前記消化中間体との反応も、カルボン酸を含む酸又は塩基の使用により触媒され得る。

【0199】

方法、特性、及び組成物

本発明は、前記芳香族酸ソース及び前記可消化ポリマーの両方を再生して、高い再生含量を有するポリエステルポリオールを提供するための手段を提供する。得られたポリエステルポリオールの再生含量は、広い範囲の再生含量を有し得るが、約50重量%以上の再生含量を有するものが、特に魅力的であろう。

40

【0200】

再生廃棄物に関して、材料がナイロン-6、ナイロン-6,6、又はPTTカーペットである場合、繊維は、典型的には、製造後のオフグレード若しくは欠陥のある再生カーペット、未染色の商品若しくは繊維製品、及び消費後の再生カーペット起源である。消費後の再生カーペットの場合には、前記カーペットは、典型的には、再生廃棄物として使用す

50

るためのカーペットアンインストーラーにより回収される。この廃棄物は、製造後の再生カーペット廃棄物より多くの汚れ、例えば、ほこり、ペットの毛、カビ等を有し、再生ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、又は PTT 廃棄物として使用する前に、従来の再生スキームにおける洗浄工程を必要とする場合がある。したがって、本発明におけるように、洗浄工程の必要性を回避する方法は、持続性における改善を表すであろう。

【0201】

再生廃棄物が縮重合又は付加ポリマーの布地若しくは織物又は繊維である場合、材料は、典型的には、製造後のオフグレード若しくはスクラップ起源であり、染料及び他の汚れを含有し得る。製造後のオフグレードは、誤って染色された織物又は不正確な織布に由来する場合がある。製造後のスクラップは、縮重合又は付加ポリマーの布地又は織物を使用する、衣服、カーペット、家具、靴、カーテン、及び他の布地系物品の製造中に織物を切断することにより生じる、余りの織物に由来し得る。縮重合又は付加ポリマーの布地又は織物の消費後の再生品は、アパレルメーカー及び制服メーカー並びに小売店、並びに行政庁、病院及びクリニック、学校、スポーツクラブ、並びに他の団体からの使い古した衣服を利用することにより生じ得る。

10

【0202】

前記熱可塑性ポリエステル及びグリコールは、場合により、触媒の存在下において加熱されて、消化中間体を得る。前記消化中間体は、一般的には、グリコール反応物質、前記熱可塑性ポリエステルから生成されたグリコール、テレフタレートオリゴマー、及び他の解糖生成物の混合物であろう。例えば、PET 又は rPET が前記熱可塑性ポリエステルである場合、前記消化中間体は、グリコール反応物質、(前記 PET 又は rPET から生成された)エチレングリコール、ビス(2-ヒドロキシアルキル)テレフタレート(「BHAT」)、より高い分子量の PET オリゴマー、及び他の解糖生成物の混合物を含むであろう。種々の形態における類似する消化混合物が、以前に製造され、特徴付けられている(例えば、D. Paszun et al., Ind. Eng. Chem. Res. 36(1997)1373 及び N. Ikladios, J. Elast. Plast. 32(2000)140 を参照のこと)。加熱は、有利には、80 ~ 260、好ましくは、130 ~ 240、より好ましくは、150 ~ 230、及び最も好ましくは、160 ~ 220 の範囲内の温度において行われる。

20

【0203】

より具体的には、本発明の文脈において、解糖は、消化芳香族ポリ酸ソース、例えば、熱可塑性ポリエステル中間体のヒドロキシル基と可消化ポリマーとの、前記可消化ポリマーの分子量を低下させることにより、20 ~ 120 の間の温度で液体であるポリオールを提供するような方法における反応を意味する。

30

【0204】

一態様において、前記熱可塑性ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合、前記消化中間体は、グリコール又はグリコールとテレフタレート成分との混合物を含む。前記グリコール及びテレフタレート成分は、エステル交換反応を介して消化されなければならない。この消化反応は、前記熱可塑性ポリエステル、グリコール、及び任意の触媒を、少なくとも混合物が液化し、前記熱可塑性ポリエステルの粒子が反応温度においてもはや見えなくなるまで、加熱することにより行われる。反応時間は、約 30 分 ~ 約 16 時間、より典型的には、1 ~ 10 時間、更により典型的には、3 ~ 8 時間の範囲であり、反応温度、前記熱可塑性ポリエステルのソース、使用される特定のグリコール反応物質、混合割合、所望の脱重合度合い、及び当業者の裁量の範囲内にある他の要因により決まるであろう。

40

【0205】

前記芳香族ポリ酸ソースに対するグリコールのモル比は、少なくとも 0.8、好ましくは、2.0 ~ 6.0、より好ましくは、2.5 ~ 4.5 である。前記グリコール / 芳香族ポリエステルソースのモル比が約 2.0 を下回る場合、生成物は、多くの場合、室温で固体であるか、ポリウレタン用途の従来のポリオールとして使用するのに実用的であるには

50

粘度が高過ぎる。ただし、可消化ポリマーを高温で消化する目的では、 $0.8 \sim 2.0$ の熱可塑性ポリエステルに対するグリコールの比が許容され得る。一方、前記グリコール / 芳香族ポリエステルソースのモル比が約 6 を超える場合、得られた可消化ポリマー系ポリオールは、ヒドロキシル価が約 800 mg KOH / g の実用的な上限値を超える傾向がある。

【0206】

第 2 の反応工程において、上記された消化中間体を、可消化ポリマーと反応させて、本発明のポリエステルポリオールを得る。

【0207】

前記消化中間体と前記可消化ポリマーとの間の反応を、前記可消化ポリマーの 1 つ以上の官能基と、前記消化中間体中に存在するヒドロキシル基との間の反応を促進するのに効果的な条件下において行う。

10

【0208】

消化後に得られたポリエステル生成物中の可消化ポリマーの重量％は、 $1\% \sim 75\%$ 、好ましくは、 $3\% \sim 60\%$ 、最も好ましくは、約 $5\% \sim 45\%$ である。

【0209】

幾らかの可消化ポリマーがポリオールを製造するのに使用される限り、1 つ以上の他の可消化ポリマーも含まれ得る。可消化ポリマーの混合物が使用され得る。

【0210】

別の態様では、前記ポリエステルポリオールは、1 回の工程、又は、1 つのポット反応において、前記芳香族ポリ酸ソース、グリコール、及び可消化ポリマーを、前記ポリオールを製造するのに効果的な条件下において反応させることにより製造される。2 つの工程の方法を使用して製造されるポリオールと同様に、消化後に得られたポリエステル生成物中の可消化ポリマーの重量％は、 $1\% \sim 75\%$ 、好ましくは、 $3\% \sim 60\%$ 、最も好ましくは、 $5\% \sim 45\%$ である。前記芳香族ポリエステルソースに対するグリコールのモル比は、少なくとも 0.8 であり、得られたポリオールは、 $10 \sim 800 \text{ mg KOH / g}$ の範囲内のヒドロキシル価を有する。1 回の工程の方法が使用される場合、水を除去しながら、グリコールを反応容器に戻す凝縮システムを利用するのが好ましい。グリコールの除去が多くなり過ぎると、濁った又は不透明なポリオールがもたらされるおそれがある。以下の実施例 I I I 及び I X は、1 回の工程の方法を例示している。

20

30

【0211】

本発明のポリエステルポリオールは、 $10 \sim 800 \text{ mg KOH / g}$ 、好ましくは、 $25 \sim 500 \text{ mg KOH / g}$ 、より好ましくは、 $35 \sim 400 \text{ mg KOH / g}$ 、及び更により好ましくは、 $50 \sim 400 \text{ mg KOH / g}$ の範囲内のヒドロキシル価を有する。ヒドロキシル価は、このような決定のための任意に許容され得る方法により測定され得る。同方法は、例えば、ASTM E - 222 (「酢酸無水物のアセチル化を使用するヒドロキシル基のための標準的な試験法」) を含む。

【0212】

本発明のポリオールは、好ましくは、 $1.5 \sim 5.0$ 、より好ましくは、 $1.8 \sim 4.5$ 、及び最も好ましくは、 $2.0 \sim 4.0$ の範囲内の平均ヒドロキシル官能性 (すなわち、1 つの分子当たりの $-OH$ 基の平均数) を有する。

40

【0213】

本発明のポリオールは、 $20 \sim 125$ の温度において、流動性の液体である。好ましくは、前記ポリオールは、約 $20,000 \text{ cP}$ 未満の $25 \sim 125$ で測定された粘度を有する。一部の実施形態では、前記ポリオールは、約 $20,000 \text{ cP}$ 未満の 25 の粘度を有する。他の実施形態では、前記ポリオールは、約 $10,000 \text{ cP}$ 未満の 25 の粘度を有する。更に他の実施形態では、前記ポリオールは、約 5000 cP 未満の 125 の粘度を有する。ただし、これらの粘度範囲外のポリオールも有用であり得る。

【0214】

50

粘度は、任意の工業的に許容され得る方法により測定され得る。例えば、適切なスピンドルを備えた Brookfield 粘度計（例えば、Brookfield DV-II Ultra レオメーター）を使用し、測定における十分な信頼性を確保するために、サンプルを複数種類のトルク設定において測定するのが都合良い。

【0215】

前記ポリオールは、好ましくは、低い酸価を有する。ウレタン製造メーカーは、多くの場合、ポリオールが特定の仕様を下回る酸価を有することを要求するであろう。低い酸価は、（可消化ポリマーによる）縮合工程を所望のレベルに完了させることにより、又は、前記縮合工程の終了時に酸スカベンジャー（例えば、Momentive により製造された Cardura（商標）E10P グリシジルエステル）を加えることにより確保され得る。好ましくは、前記ポリオールは、30 mg KOH / g 未満、より好ましくは、10 mg KOH / g 未満、及び最も好ましくは、5 mg KOH / g 未満の酸価を有する。上記で示唆されたように、特定の用途に必要とされる場合、酸スカベンジャー、例えば、エポキシド誘導体等により酸価を調整するのは許容可能な実務である。この処理は、製造メーカー、販売代理店、又はエンドユーザにより行われ得る。

【0216】

PU 又は PIR 可消化ポリマーを使用して調製されたポリエステルポリオールの場合には、少量のトルエンジアミン（TDA）、メチレンジフェニルアミン（MDA）、又はポリマー性メチレンジフェニルアミン（PMDA）が形成される場合がある。これらの物質は有害物質であるため、得られたポリエステルポリオール中におけるその存在を減少又は除去するのが望ましい。これは、少量のアミンスカベンジャー、例えば、アルキレンオキシド、グリシジルエーテル、エポキシ誘導体、例えば、エポキシド化ダイズ油、イソシアネート若しくはイソシアネート誘導体等を、得られたポリエステルポリオールに、加熱及び攪拌と同時に導入して、TDA、PMDA、又は MDA と前記アミンスカベンジャーとの間の反応を達成して、PU 及び PIR 可消化ポリマーから得られたポリエステルポリオール中のこれらの有害物質の含量を減少させることにより達成されてもよい。

【0217】

前記ポリエステルポリオールの利点は、原材料としての生化学的又は石油化学的ソースへの低下した依存性である。好ましくは、前記ポリオールは、10 wt % 超、より好ましくは、25 wt % 超、最も好ましくは、50 wt % 超の再生含量を含む。前記再生含量の好ましい範囲は、25 ~ 99.9 wt % である。「再生含量」は、再生熱可塑性ポリエステル及び任意の再生グリコール又は可消化ポリマーを組み合わせた量を意味する。一部のグリコール、例えば、プロピレングリコール又はエチレングリコールは、回収又は再生材料として利用可能である。例えば、プロピレングリコールは、融氷液に使用されており、使用後に、この融氷液は、回収され、精製され、再利用され得る。加えて、再生エチレングリコールは、回収されたエンジン不凍剤又はエンジン冷却剤から得ることができる。好ましくは、前記可消化ポリマーは、再生可能資源又は消費後若しくは製造後再生ソースから調製され、又は、得られる。再生含量は、例えば、再生熱可塑性ポリエステル及び任意の再生グリコール又は再生可消化ポリマーの質量を組み合わせ、反応物質（グリコール、熱可塑性ポリエステル、及び可消化ポリマー）の合計質量によりこの合計を割り、ついで、結果に 100 を掛けることにより算出され得る。

【0218】

望ましいポリオールの性質は、特に、長期の保管に基づく沈殿が存在しないことである。沈殿が存在する場合、前記ポリオールを、ろ過し、攪拌し、加熱しながら攪拌し、又は、固形分を除去又は再溶解するために他の方法で処理しなければならない場合がある。好ましくは、これは避けられる。好ましい本発明のポリオールは、沈殿を示さないか、わずかな度合いの沈殿のみを示す。より好ましいポリオールは、沈殿の証拠を示さない。

【0219】

具体的な態様では、本発明は、（a）バージン PET、再生 PET、又はそれらの混合物をプロピレングリコールと共に、亜鉛又はチタン触媒の存在下において加熱して、消化

10

20

30

40

50

中間体を得ることと、(b)前記中間体を可消化ポリマーと縮合させて、ポリエステルポリオールを得ることとを含み、消化後に得られたポリエステル生成物中の可消化ポリマーの重量%が、1%~75%、好ましくは、3%~60%、最も好ましくは、約5%~約45%であり、前記PETに対するグリコールのモル比が、2.5~4.5の範囲内であり、前記ポリオールが、25~500mg KOH/gの範囲内のヒドロキシル価、25~90で20,000cP未満の粘度、及び25wt%超の本明細書で定義された再生含量を有する、方法に関する。

【0220】

ポリオールから製造された製品

本発明のポリエステルポリオールは、広い各種のポリウレタン製品を調合するのに使用され得る。使用される可消化ポリマーの割合を調節することにより、所望の度合いのポリオール疎水性が、「ダイアルイン」され得る。疎水性を制御する能力は、塗料業界において特に価値がある。前記ポリオールは、可撓性発泡体、硬い発泡体(ポリイソシアヌレート発泡体を含む)、ウレタン分散液、塗料、粉体塗料、接着剤、シーラント、及びエラストマーを含む多孔性、微孔性、及び非孔性用途に使用され得る。得られたポリウレタンは、自動車及び輸送用途、ビル及び建築物製品、海洋製品、梱包発泡体、可撓性スラブストック発泡体、カーペット裏打ち、設備の断熱、射出エラストマー及び型、靴、バイオメディカルデバイス、及び他の用途に有用である可能性がある。

10

【0221】

更に、本発明のポリエステルポリオールは、アクリル酸又はメタクリル酸由来の原材料により、エステル化又はエステル交換を介して誘導体化され、モノ-、ジ-、及びポリアクリレートを形成してもよい。本発明のポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート誘導体を形成するのに適した(メタ)アクリル化原材料の例は、アクリロイルクロリド、メタクリロイルクロリド、メタクリル酸、アクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート等、又はそれらの混合物を含む。このような(メタ)アクリレート誘導体化された本発明のポリエステルポリオールは、放射線又はUV硬化塗料調合又は用途に有用である。本発明のポリエステルポリオールのイソシアネートプレポリマーは、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応により誘導体化され、ウレタン(メタ)アクリレートを形成してもよい。得られたウレタンアクリレートも、放射線又はUV硬化塗料調合又は用途に使用されてもよい。

20

30

【0222】

特定の態様では、本発明は、本発明のポリエステルポリオールから製造されたポリウレタン水性分散液に関する。本発明者らは、前記可消化ポリマー改質ポリオールが、高い固体性及び低い粘度と、低い沈殿傾向とを含む望ましい特性のバランスを有する、ポリウレタン水性分散液に容易に調合されることを見出した。ポリウレタン水性分散液を調合するための数多くの方法は公知であり、使用するのに適している。好ましくは、前記ポリウレタン分散液は、イソシアネート末端化プレポリマーを水中に乳化剤の支援により乳化することにより製造される。水、水可溶性ポリアミン鎖伸長剤、又はそれらの組み合わせが、乳化されたプレポリマーと反応させるのに使用されてもよい。前記プレポリマーは、好ましくは、本発明のポリエステルポリオール、ヒドロキシ官能性乳化剤、1つ以上の補助ポリオール、及び1つ以上のポリイソシアネートを反応させることにより製造される。前記ポリウレタン水性分散液は、好ましくは、水性塗料、接着剤、シーラント、エラストマー、及び類似するウレタン製品を調合するのに使用される。それらは、溶媒への依存性を低下させるのに特に有用である。例えば、前記分散液は、低またはゼロVOC組成物を調合するのに使用され得る。

40

【0223】

前記プレポリマーの調製に使用するのに適したポリイソシアネートは周知であり、それらは、芳香族、脂肪族、及び脂環式のポリイソシアネートを含む。例としては、トルエンジイソシアネート(TDI)、MDI、ポリマー性MDI、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、水素化MDI、トリメチル-又はテトラメチルヘキサメチレンジイソシアネ

50

ート (TMDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、シクロヘキサンジイソシアネート (CHDI)、キシレンジイソシアネート (XDI)、水素化 XDI 等を含む。脂肪族ジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

【0224】

使用するのに適した補助ポリオールも周知である。それらは、ポリエーテルポリオール、脂肪族ポリエステルポリオール、芳香族ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、グリコール等を含む。好ましい補助ポリオールは、2～6、好ましくは、2～3の範囲内の平均ヒドロキシル官能性、及び、500～10,000、好ましくは、1,000～8,000の範囲内の数平均分子量を有する。好ましいポリエステルポリオールは、芳香族又は脂肪族二酸とジオール又はトリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール A エトキシレート）、特に、ジオールとの縮合生成物である。

10

【0225】

ヒドロキシ官能性乳化剤も、前記ポリウレタン分散液を製造するのに使用される。この成分の役割は、通常、水と中和剤、例えば、酸又は塩基の反応物質との組み合わせに基づいて、前記プレポリマーに水分散性を付与することである。このため、一態様において、前記ヒドロキシ官能性乳化剤は、酸官能性ジオール、例えば、ジメチロールプロパン酸 (DMPA) 又はジメチロールブタン酸 (DMBA) である。得られたプレポリマー中の酸官能性は、水分散性ウレタンを生成するために、アミン又は他の塩基性反応物質により中和することができる。また、前記ヒドロキシ官能性乳化剤は、アミン、例えば、N-メチルジエタノールアミンであり得る。得られたプレポリマーの酸性試薬による中和により、水分散性になる。他の態様では、前記ヒドロキシ官能性乳化剤は、非イオン性、例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルである。別の態様では、前記ヒドロキシ官能性乳化剤は、モノオール又はジオール官能化ポリ (エチレンオキシド)、例えば、Ymer (商標) N120 分散性モノマー (Persitorp の製品)、ポリエチレングリコール、又はポリエチレングリコールのメチルエーテルでもよい。加えて、非反応性、いわゆる「外部乳化剤」、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸のトリエタノールアミン塩が、前記プレポリマー及び得られたポリウレタン分散液の乳化及び安定化に役立つように、水相に含められてもよい。

20

30

【0226】

特定の態様では、連鎖停止剤が、ポリウレタン水性分散液内に含有されるポリウレタンポリマーの分子量を制御するのに使用されてもよい。1つの活性水素含有基を有する単官能性化合物、例えば、ヒドロキシル、アミノ、及びチオール基を含有するものは、適切な連鎖停止剤である。例としては、アルコール、アミン、チオール等、特に、第一級及び第二級脂肪族アミンを含む。

【0227】

また、鎖延長剤も、前記ポリウレタン分散液を製造するのに含まれ得る。一部の態様では、前記鎖延長剤は、存在する 5～105 モル % の遊離 NCO 基を反応させるのに十分な量で加えられる。適切な鎖延長剤は、イソシアネートと反応可能な少なくとも 2 つの官能基、例えば、ヒドロキシル、チオール、又はアミノ基を、任意の組み合わせで含有する。適切な鎖延長剤は、例えば、ジオール (エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等)、ジ-及びポリアミン (エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、Jeffamine (登録商標) T-403、Jeffamine (登録商標) D-230、Jeffamine (登録商標) ED-2001、Jeffamine (登録商標) ED-600、Jeffamine (登録商標) ED-900、1,6-ヘキサメチ

40

50

レンジアミン、ブチレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N - ヒドロキシエチルエチレンジアミン)、アルカノールアミン(エタノールアミン、ジエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン等)、ジチオール等を含む。ジオール鎖延長剤は、好ましくは、前記プレポリマーの調製中、及び、水中での乳化前に加えられる。

【0228】

ポリウレタン水性分散液の製造に適したアプローチのより多くの例については、米国特許第5,155,163号;同第5,608,000号;同第5,763,526号;同第6,339,125号;同第6,635,723号;同第7,045,573号;及び同第7,342,068号を参照のこと。これらの特許の教示は、参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0229】

塗料

本発明のポリエステルポリオールは、塗料を製造するのに有用である。塗料は、物体の表面に塗工される被膜である。同物体は、通常、基板と呼ばれる。前記塗料は、典型的には、約1重量%~約95重量%の前記ポリエステルポリオール、好ましくは、約2重量%~約90重量%の前記ポリエステルポリオール、及びより好ましくは、約5重量%~約80重量%の前記ポリエステルポリオールを含む。前記ポリエステルポリオールの最適な重量%は、基板への塗工の前後の両方において、前記塗料の所望の特性を得るために、当業者により決定され得る。液体塗料及び粉体塗料は両方とも、本発明のポリオールにより製造され得る。液体塗料の例は、ポリウレタン塗料を含む。これらの液体塗料は、更なる成分、例えば、触媒、流動及びレベリング剤、表面改質添加剤、湿潤剤、分散剤、消泡剤、溶媒、架橋添加剤、特性を修飾するための共ブレンド樹脂、顔料及び着色剤、並びに脱気剤を含み得る。

20

【0230】

粉体塗料は、液体塗料の重要な代替手段を提供する。これらの塗料は、樹脂、顔料、及び添加剤から調製され得る。前記粉体は、基板、通常、金属に塗工され、コートされた金属をベーキングすることにより、又は、加熱された基板に前記粉体塗料を塗工することにより、融着されて、連続的な膜を形成する。前記粉体塗料は、典型的には、45以上、好ましくは、50以上、及びより好ましくは、55以上のガラス転移点 T_g を有する。また、前記粉体塗料は、典型的には、45以上、好ましくは、50以上、及びより好ましくは、55以上の融点を有する。前記粉体塗料のガラス転移点及び融点は、前記塗料中に包含される1つ以上の前記ポリエステルポリオールの選択、及び、1つ以上の前記ポリオールの重量%の選択により調節され得る。前記粉体塗料が、室温及び高温での保管条件、例えば、高温の倉庫において自由流動する粉末のままであるが、前記粉体塗料の塗工前に予備加熱されるか、前記粉体塗料の塗工のその後にベーキングされるかのいずれかをされた、基板上で均一なコーティングを形成するように容易に溶けるようにも、前記ガラス転移点及び融点を調節するのが非常に望ましい。半融を防止するのに非常に十分なガラス転移点及び融点を維持するのが重要であるが、最適な溶融流動及び架橋温度が可能な限り低くなるように、前記粉体塗料を同時に調節するのが望ましい。同調節は、膜のためのより低く、より狭いプロセスウインドウをもたらす。このより低い温度は、アプリケーションへのエネルギー節約の観点から有利である。添加剤は、前記粉体塗料の調合に重要な成分である。大部分については、添加剤は、粉体塗料中において、液体塗料中においてと同じ機能を行う。湿潤剤、分散剤、及び消泡剤を除いて、液体塗料に使用されるのと同じ添加剤の多くも、粉体に使用される。前記粉体塗料は、更なる成分、例えば、架橋剤、流動調整剤、脱気剤、触媒、及び顔料材料を含み得る。前記粉体塗料は、当技術分野において公知の従来の技術、静電噴霧を使用して、金属基板に塗工され得る。前記金属基板は、前記塗料を熱硬化させるために、前記粉体粉末の塗工前に予備加熱され得るか、前記粉体塗料の塗工後にベーキングされ得る。

30

40

【0231】

1997年6月10日に発行された米国特許第5,637,654号(Panandi

50

ker et al) ; 1980年4月8日に発行された同第4, 197, 353号 (Tobias et al) ; 2011年11月10日に公表された国際公開第2011/138432号 (DSM IP Assets, B.V) 及び、「Organic Coatings Science and Technology」, 3rd Ed., Wiley, 2007, Z. Wicks, Jr., F. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, Chapter 28を参照のこと。

【実施例】

【0232】

下記実施例は、本発明の範囲内の実施形態を更に説明し、証明する。実施例は、単に例示を目的に与えられるものであり、それらの多くの変形例が本発明の精神及び範囲を逸脱することなく可能であるように、本発明を限定すると解釈されるものではない。

10

【0233】

本明細書で使用する場合、「再生含量」(wt %) は、再生グリコール、再生芳香族ポリ酸ソース、再生疎水性物質、及び再生可消化ポリマーの質量を組み合わせ、反応物質の総質量によりこの合計を割り、ついで、結果に100を掛けることにより決定される。

【0234】

ヒドロキシル価及び酸価を、標準的な方法 (それぞれ ASTM E - 222 及び ASTM D 3339) により決定する。粘度を、25 において、スピンドル # 31 を備える Brookfield DV - III Ultra レオメーターを使用して、25 %、50 %、及び75 % のトルクにおいて測定する。ここで、50 % のトルクを、通常のトルク設定とする。あるいは、サンプルの粘度に応じて、粘度を、最大約50 以上を含む他の温度でも測定し得る。また、粘度を、希釈サンプルで測定し得る。色、透明性、及び沈殿度合いを、視覚的に評価する。

20

【0235】

実施例 I ~ VII は、芳香族ポリ酸ソースに、示された消化プロセスを行い、本発明の種々の可消化ポリマーを更に消化するのに利用され得る消化中間体を生成するための手法を提供する。実施例 VIII ~ XXV は、種々の可消化ポリマーの更なる消化を行うための手法を提供する。実施例 XXVI は、前記ポリオールからポリウレタン塗料を製造するための手法を提供する。実施例 XXVII は、前記ポリオールから粉体塗料を製造するための手法を提供する。実施例 XXVIII 及び XXIX は、硬いポリイソシアヌレート発泡体を製造するための手法を提供する。表1に、種々の芳香族ポリ酸ソースからの消化生成物についての物理的特徴データをまとめる。表2に、種々の可消化ポリマーの消化生成物についての物理的特徴データをまとめる。表3に、本発明の可消化ポリマーからのポリエステルポリオールから製造されたポリウレタン塗料についての物理的特徴データをまとめる。

30

【0236】

実施例 I : 芳香族ポリ酸ソース (再生 PET) からの消化中間体の調製

下記相対量の材料 - (1.0 モル rPET / 2.8 モル PG / 0.46 モル 二量体脂肪酸) を使用した。オーバーヘッドミキサー、凝縮器、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた5リットルの反応器に、チタンテトラブトキシド (0.1 wt %)、再生ポリエチレンテレフタレートペレット (960 g、5 モル)、及びプロピレングリコール (1065.2 g、14 モル) を充填した。混合物を、攪拌しながら、約130 に加熱した。ついで、攪拌を、60 rpm に設定した。加熱を、反応器の内容物が200 に達するまで継続した。混合物を、再生PET粒子がなくなるまで加熱した (約4時間)。消化反応が完了したと考えられた時点で、混合物を、約100 に冷却した。混合速度を200 rpm に上昇させながら、二量体脂肪酸 (Croda Pripol (商標) 1017、1311.7 g、2.3 モル) を加えた。添加を完了した時点で、Dean-Stark トラップを、前記反応器と凝縮器との間に導入した。ついで、混合物を、170 に加熱した。前記 Dean-Stark トラップ中に水が回収される速さの程度に応じて、温度を、経時的に185 にゆっくり上昇させた。およそその理論量が除去されるま

40

50

で、縮合反応中に生じた水を除去した。反応が完了した時点で、消化中間体を、100に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の残留固形物を、チークロスによるろ過により除去した。得られた透明な琥珀色の消化中間体は、380 mg KOH / g サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び3097 cP（センチポイズ）の25での粘度を有した。表1中の酸ソース実施例1を参照のこと。

【0237】

実施例II：芳香族ポリ酸ソース（再生PETカーペット）からの消化中間体の調製
 オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた2000 mLのレジンケトルに、152.80 gの再生プロピレングリコール、142.80 gの再生PETポリエ
 10
 ステルカーペット（ポリオレフィン裏打ち、炭酸カルシウム充填材、及びラテックス接着剤を含み、カーペットの約90%がPET組成であると推定される）、及び0.58 gのチタンテトラブトキシド（約0.1 wt %）を充填し、150 RPMの撹拌速度及び0.3 SCFHの窒素流で、200に20時間加熱した。約5時間後、前記再生PETポリ
 エステル布地は、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生PETカー
 ペットの粒子がなくなるのを確保するために、混合物を一晩加熱した。ついで、混合物を、約10
 0に冷却した。混合速度を350 rpmに上昇させながら、190.88 gの二量体脂
 肪酸（Croda Pripol 1017）を加えた。添加を完了した時点で、ついで、
 混合物を、200に加熱し、窒素を、1.0 SCFHに増大させた。縮合反応中に生
 じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。反応が完了
 20
 した時点で、前記反応器を、100に冷却し、ついで、ジャーに注いだ。消化されな
 かったポリオレフィン裏打ちを、鉗子により取り除いた。ポリオールと炭酸カリウムとの混
 合物を、ガラスフリットディスクフィルタサイズ「F」（5 µm未満）に、約80で通
 過させた。得られた透明な暗琥珀色のポリオールは、352.0 mg KOH / g サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び3000 cP（センチポイズ）の25での粘度を有した。表1中の酸ソース実施例2を参照のこと。

【0238】

実施例III：芳香族ポリ酸ソース（再生PTTカーペット）からの消化中間体の調製
 オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた2000 mLのレジンケトルに、149.47 gの再生プロピレングリコール、150.03 gの再生PTTポリエ
 30
 ステルカーペット（ポリオレフィン裏打ち、炭酸カルシウム充填材、及びラテックス接着剤を含み、カーペットの約90%がPTT組成であると推定される）、及び0.58 gのチタンテトラブトキシド（約0.1 wt %）を充填し、150 RPMの撹拌速度及び0.3 SCFHでの窒素流で、200に20時間加熱した。約5時間後、前記再生PTTポリ
 エステル布地は、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生PTTカー
 ペットの粒子がなくなるのを確実にするために、混合物を一晩加熱した。ついで、混合物を、
 約100に冷却した。混合速度を350 rpmに上昇させながら、186.72 gの二
 量体脂肪酸（Croda Pripol 1017）を加えた。添加を完了した時点で、つ
 いで、混合物を、200に加熱し、窒素を、1.0 SCFHに増大させた。縮合反応中
 40
 に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。反応
 が完了した時点で、前記反応器を、100に冷却し、ついで、ジャーに注いだ。消化さ
 れなかったポリオレフィン裏打ちを、鉗子により取り除いた。ポリオールと炭酸カリウム
 との混合物を、ガラスフリットディスクフィルタサイズ「F」（5 µm未満）に、約80
 で通過させた。得られた透明な暗琥珀色のポリオールは、371.1 mg KOH / g
 サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び2307 cP（センチポイズ）の25での粘
 度を有した。表1中の酸ソース実施例3を参照のこと。

【0239】

実施例IV：芳香族ポリ酸ソース（再生PET布地）からの消化中間体の調製
 オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝

10

20

30

40

50

縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500 mLの反応器に、97.91 gの再生プロピレングリコール、48.50 gの再生PETポリエステル布地、及び0.30 gのチタンテトラブトキシド(約0.1 wt%)を充填し、攪拌しながら、200 に6.0時間加熱した。約5時間後、前記再生PETポリエステル布地は、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生PETポリエステルの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した(約6時間)。消化反応が完了したと考えられた時点で、混合物を、約100 に冷却した。混合速度を200 rpmに上昇させながら、65.80 gのダイズ油及び37.50 gのフタル酸無水物を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、210 に加熱した。縮合反応中に生じた水を、およそその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。反応が完了した時点で、消化中間体を、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた不透明な暗紫赤色のポリオールは、420.7 mg KOH/g サンプルのOHV(ヒドロキシル価)及び576 cP(センチポイズ)の25 での粘度を有した。ついで、最終生成物を、ろ紙を取り付けたブフナーオートにより更にろ過して、前記チーズクロスにより除去されなかった任意の残留固形物を除去した。得られたろ過後の透明な暗紫赤色のポリオールは、430.0 mg KOH/g サンプルのOHV(ヒドロキシル価)及び588 cP(センチポイズ)の25 での粘度を有した。表1中の酸ソース実施例4(未ろ過)及び実施例5(ろ過後)を参照のこと。

10

20

30

40

50

【0240】

実施例V: Tritanコポリエステルからの消化中間体の調製

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた1000 mLの反応器に、バイオベースの1,3-プロパンジオール(40.50重量%)、Eastmanから市販されているTritanコポリエステルフレーク(ジメチルテレフタレート、1,4-シクロヘキサジメタノール、及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールの組み合わせ、<https://pubs.acs.org/cen/coverstory/89/8923cover4.html>を参照のこと)(20.00重量%)、及びチタンテトラブトキシド(約0.1重量%)を充填した。混合物を、220 rpmの攪拌速度及び約0.5 SCFHの窒素流で、205 に6時間加熱した。約4時間後、前記Tritanコポリエステルフレークは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。Tritanコポリエステルフレークの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した(約5時間)。混合物を、約100 に冷却した。混合速度を350 rpmに上昇させながら、バイオベースのコハク酸(39.40重量%)を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、205 に加熱し、窒素流量を、約1.0 SCFH(1時間当たりの標準状態の気体体積)に増大させた。縮合反応中に生じた水を、およそその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価(5 mg KOH/g 未満)により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた不透明な灰色のポリオールは、239 mg KOH/g サンプルのOHV(ヒドロキシル価)及び5,800 cP(センチポイズ)の25 での粘度を有した。表1中の酸ソース実施例8を参照のこと。

【0241】

実施例VI: シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸とのポリマー(PCTA)-1からの消化中間体の調製

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた1000 mLの反応器に、再生プロピレングリコール(9.70重量%)、バイオベースのグリセロール(1.75重量%)、ネオペンチルグリコール(16.39重量%)、Eastmanから市販されている再生PCTAフレーク(38.80重量%)、及びモノブチルスズスズヒドロキシ

ドオキシド（約 0.15 重量％）を充填した。混合物を、150 rpm の攪拌速度及び約 0.5 SCFH の窒素流で、200 に 4 時間加熱した。約 3 時間後、前記再生 PCTA フレークは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生 PCTA フレークの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した（約 4 時間）。混合物を、約 100 に冷却した。混合速度を 350 rpm に上昇させながら、バイオベースのコハク酸（39.40 重量％）及びイソフタル酸（8.68 重量％）を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、200 に加熱し、窒素流量を、約 1.0 SCFH に増大させた。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価（5 mg KOH / g 未満）により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、n-ブチルアセテートで切断した（目標 80％の固形物）。前記中間体ポリオール及び溶媒を、120 で約 1.5 時間混合し、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた半透明な灰色のポリオールは、36 mg KOH / g サンプルの OHV（ヒドロキシル価）及び、n-ブチルアセテート中での 81.57 重量％の固形物希釈において、24,000 cP（センチポイズ）の 50 での粘度を有した。表 1 中の酸ソース実施例 9 を参照のこと。

【0242】

実施例 V I I : シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸とのポリマー（PCTA）- 2 からの消化中間体の調製

オーバーヘッドミキサー、Vigreux カラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた 500 mL の反応器に、シクロヘキサジメタノール（50.00 重量％）、Eastman から市販されている再生 PCTA フレーク（30.00 重量％）、及びチタントラプトキシド（約 0.1 重量％）を充填した。混合物を、150 rpm の攪拌速度及び約 0.5 SCFH の窒素流で、200 に 3 時間加熱した。約 2 時間後、前記再生 PCTA フレークは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生 PCTA フレークの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した（約 3 時間）。混合物を、約 100 に冷却した。混合速度を 350 rpm に上昇させながら、Croda から市販されている二量体脂肪酸 Priol 1017（10.00 重量％）及びテレフタル酸（10.00 重量％）を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、205 に加熱し、窒素流量を、約 1.0 SCFH に増大させた。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価（5 mg KOH / g 未満）により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた不透明な灰色のポリオールは、321.7 mg KOH / g サンプルの OHV（ヒドロキシル価）を有した。表 1 中の酸ソース実施例 10 を参照のこと。

【0243】

実施例 V I I I : 再生ポリウレタン発泡体の消化

オーバーヘッドミキサー、凝縮器、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた 500 mL の反応器に、232.14 g の実施例 1 で上記された消化中間体生成物及び 30.41 g 再生の可撓性ポリウレタン発泡体（Carex Health Brands knee pillow memory foam）を充填した。前記反応器内中への導入前に、前記発泡体をカットして、直径約 0.5 インチの破片を形成した。加熱及び窒素パージをしながら、150 の温度が達成されるまで、攪拌を開始した。約 2 時間後、前記発泡体は、完全に溶解した。温度を、180 に更に 30 分間で上昇させ、ついで、加熱を停止した。混合物を、100 の温度において、前記反応器の外に注いだ。得られたポリエステルポリオールは、321 mg KOH / g サンプルの OHV 及び 25 での 8098 cP の粘度を有した。数日間の前記ポリオールの保管に基づいて、暗緑色で不透明であるが流動性の生成物中において、沈殿は観察されなかった。

【0244】

このポリオールの 4, 4' - メチレンジアニリン (MDA) 含量は、ガスクロマトグラフィーにより、最初に 4405 ppm であると測定された。前記ポリオールの少量のサンプルを、100 に加熱し、(MDA 含量に基づいて) 当量の Cardura (商標) E10P で、攪拌しながら、約 2 時間処理した。Cardura E10P は、高度に分岐した C10 異性体の合成の飽和モノカルボン酸のグリシジルエステルである。得られた MDA 含量は、ガスクロマトグラフィーにより測定された場合、2075 ppm に低下した。このことは、これらの再生 PU 発泡体ポリオール中の MDA 含量が、アミンスカベンジャーの利用により減少し得ることを示す。条件の最適化を通して、おそらく、スカベンジャーの種類は、更なる研究を保証すると考えられる。

【0245】

10

実施例 IX : ガチョウダウンの消化

オーバーヘッドミキサー、凝縮器、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた 500 mL の反応器に、144.1 g の rPET、159.9 g の再生プロピレングリコール、0.5 g のチタンテトラブトキシド (0.1 wt %)、及び 28.28 g のガチョウのダウンフェザーを充填した。攪拌しながら、温度を、186 に上昇させた。還流が観察され、温度を、200 に上昇させた。Dean Stark トラップを、還流している液体を回収するのに取り付けた。約 3 時間後、前記ガチョウダウンは、完全に溶解した。反応を、100 に冷却した。その時点で、Dean Stark トラップの内容物を、反応混合物に戻し、混合物を攪拌して均一にした。反応器内容物の 1/2 (104.72 g) を、ボトルに注ぎ、残り 1/2 を、疎水性物質改質させた。この暗褐色のポリエステルポリオール (表 2 中のポリオール実施例 22) は、2.1 mg KOH/g の酸価、664.1 の OHV、25 での 2946 cP の粘度を生じ、数日後沈殿しなかった。

20

【0246】

二量体脂肪酸 (135.12 g、0.345 モル) を、残りのポリエステルポリオール生成物に加え、温度を、185 に 4 時間上昇させ、続けて、180 ~ 200 の間で、更に 10 時間更に加熱した。得られた暗褐色のポリエステルポリオール (表 2 中のポリオール実施例 23) は、2.8 mg KOH/g の酸価、336.4 g KOH/g の OHV、25 での 7113 cP の粘度を生じ、数日の経過にわたって沈殿しなかった。

【0247】

実施例 X : ポリ (ビスフェノール A カーボネート) の消化

30

オーバーヘッドミキサー、凝縮器、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた 500 mL の反応器に、28.55 g のポリ (ビスフェノール A カーボネート) 及び 198.22 g の Stepanpol (商標) PS-2352 (Stepan Company から入手) を充填し、攪拌しながら、200 に 5.5 時間加熱した。約 3 時間後、前記ポリ (ビスフェノール A カーボネート) は、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。得られた淡いオレンジ色で透明なポリエステルポリオール (表 2 中のポリオール実施例 38) は、7.4 mg KOH/g の酸価、220.0 の OHV、25 での 15207 cps の粘度を生じ、数日後に沈殿しなかった。

【0248】

実施例 XI : ジャガイモデンプンの消化

40

オーバーヘッドミキサー、凝縮器、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた 500 mL の反応器に、96.0 g の rPET、114.33 g の再生プロピレングリコール、0.25 g のチタンテトラブトキシド (0.1 wt %)、及び 25.5 g のジャガイモデンプンを充填した。攪拌しながら、温度を、185 に 2 時間上昇させた。還流が観察され、温度を、195 に更に 3 時間上昇させた。この時点で、加熱を、その日の間停止させた。溶解したジャガイモデンプン量に基づいて、消化は、約 85 % 完了していた。翌日、加熱を、196 の温度に、更に 2 時間行った。反応生成物は、非常に暗褐色であったが、溶解しなかったジャガイモデンプンの証拠はなかった。反応を、105 に冷却した。p-トルエンスルホン酸 (0.26 g) を加え、続けて、温度を 150 に 1 時間上昇させた。Dean Stark トラップを、還流している液体を回収するのに取り付

50

けた。ついで、反応混合物を、200 に約30分間加熱した。この時点で、0.22 mLの水のみが回収された。反応混合物は、暗色のままであった。ついで、反応混合物を、50 に冷却し、ジエタノールアミン(0.20 g)を加えた。生成物を、この温度で更に30分間攪拌し、ついで、室温に冷却した。この暗褐色のポリエステルポリオール(表2中のポリオール実施例34)は、6.4 mg KOH/gの酸価、396.7のOHV、25 での5632 cPの粘度を生じ、数日後に沈殿は見られなかった。

【0249】

実施例XII：ガチョウダウンの消化

オーバーヘッドミキサー、凝縮器、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた1 Lの反応器に、351.1 gのジエチレングリコールを充填し、続けて、180~185 10
の反応温度において、各平均26.04 gで、次の23時間にわたって、ガチョウダウンを11回加えた。各添加前に、先の添加したものが完全に消化及び溶解したことを保証するために、ガチョウダウンの更なるアリコートを加える前に、反応混合物を目視により確認した。

【0250】

この時点で、ポリエステルポリオールを、121 に冷却し、299.3 gの生成物を、前記反応器から取り出した。この暗褐色のポリエステルポリオール(表1中のポリオール実施例24)は、25.7 mg KOH/gの酸価、622.1のOHV、25 での3488 cPの粘度を生じ、室温において数日後に沈殿は見られなかった。前記ガチョウダウンを、ジエチレングリコールと共に1度の添加で加え、続けて、180~200 20
で攪拌したこと以外は、同様の手法を、(表2中のポリオール実施例27)について使用した。

【0251】

Dean Starkトラップを、前記反応器に取り付け、リシノール酸(前記反応器中に残留している残留ポリエステルポリオールに基づいて、40 wt%)を加えた。内容物を、攪拌しながら、185 に2.6時間加熱した。この暗褐色のポリエステルポリオール(表2中のポリオール実施例25)は、14.0 mg KOH/gの酸価、369.9のOHV、25 での980.2 cPの粘度を生じ、室温において数日後に沈殿は見られなかった。

【0252】

実施例XIII：ナイロン-6,6カーペットの消化

オーバーヘッドミキサー、virgeuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500 mLの反応器に、76.21 gの再生プロピレングリコール、50.19 gの再生ナイロン-6,6カーペット、及び0.30 gのチタンテトラブトキシド(約0.1 wt%)を充填し、攪拌しながら、200 に1.0時間加熱した。約1時間後、前記再生ナイロン-6,6カーペットが消化されたとは考えられなかった。混合物を、100 に冷却し、72.00 gの再生ジエチレングリコールを加えた。混合物を、再生ナイロン-6,6カーペットの粒子がなくなるまで、再度200 に加熱した(約6時間)。約6.0時間後、前記再生ナイロン-6,6カーペットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。消化反応が完了したと考えられた時点で、混合物を、約100 に冷却した。混合速度を200 rpmに上昇させながら、132.00 gのダイズ油及び72.13 gのフタル酸無水物を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、210 に加熱した。縮合反応中に生じた水を、およそその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。反応が完了した時点で、消化中間体を、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。得られたポリオールは、2つの不消化性相と、1つのポリオール相とからなった。前記2つの不消化性相は、底に沈殿した、ポリオレフィン及びラテックス接着剤の灰色の固体チャックと、灰色の炭酸カルシウム粒子状残留物であった。任意の大きさの残留固形物(ポリオレフィン及びラテックス接着剤チャック)を、チーズクロスによるろ過により除去した。ついで、最終生成物を、ろ紙を取り付けたブフナーロートにより更にろ過して 40
50

、前記チーズクロスにより除去されなかった任意の残留固形物（炭酸カルシウム粒子）を除去した。得られたる過後の不透明な褐色のポリオールは、 353.7 mg KOH/g サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び 601 cP （センチポイズ）の25での粘度を有した。表2中のポリオール実施例40を参照のこと。

【0253】

実施例XIV：ニワトリの羽毛粉の消化

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500mLの反応器に、 101.46 g の再生ジエチレングリコール、 27.95 g のニワトリの羽毛粉、及び 0.30 g のチタンテトラブトキシド（約 $0.1\text{ wt\%}$ ）を充填し、攪拌しながら、210に3時間加熱した。約2時間後、前記ニワトリの羽毛粉は、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。混合物を、ニワトリの羽毛粉の粒子がなくなるまで、加熱した（約2.5時間）。消化反応が完了したと考えられた時点で、混合物を、約100に冷却した。混合速度を200rpmに上昇させながら、 98.00 g のダイズ油及び 25.00 g のフタル酸無水物を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、215に加熱した。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。反応が完了した時点で、消化中間体を、100に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の残留粒子を、チーズクロスによる過により除去した。得られた不透明な暗黒褐色のポリオールは、 351.6 mg KOH/g サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び 196.5 cP （センチポイズ）の25での粘度を有した。

【0254】

実施例XV：トウモロコシゼインの消化

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた5000mLの反応器に、 1447.17 g の再生ジエチレングリコール及び 298.50 g のトウモロコシゼインを充填し、攪拌しながら、40に2時間加熱した。約2時間後、前記トウモロコシゼインは、前記再生ジエチレングリコール中に完全に溶解した。前記トウモロコシゼインが前記再生ジエチレングリコール中に完全に溶解した時点で、混合物を、約100に加熱した。混合速度を200rpmに上昇させながら、 1023.00 g のフタル酸無水物及び 1.40 g のチタンテトラブトキシド（約 $0.1\text{ wt\%}$ ）を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、200に加熱した。約2時間後、混合物を、約210に加熱した。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。反応期間全体を通して、消化のアリコート、ヒドロキシル価及び酸価を確認するために採取した。低い酸化は、（可消化ポリマーによる）縮合工程を所望のレベルで完了させることにより、又は、酸スカベンジャー（例えば、Momentiveにより製造されたCardura（商標）E10Pグリシジルエステル）を前記縮合工程の最後に加えることにより確保され得る。上記で示唆されたように、特定の用途に必要とされる場合、酸スカベンジャー、例えば、エポキシド誘導体等により酸価を調整するのは、許容可能な実務である。この処理は、製造メーカー、販売代理店、又はエンドユーザにより行われ得る。低い酸価を確保するために、 40.00 g のCardura（商標）E10Pグリシジルエステル酸スカベンジャーを加えた。目的とするヒドロキシル価の範囲に留めるために、再生ジエチレングリコールの添加が必要である。約12時間後、混合物を、約100に冷却した。混合速度を200rpmに上昇させながら、 300.00 g の再生ジエチレングリコールを加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、200に加熱した。低い酸価（5未満）により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、100に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の残留粒子を、チーズクロスによる過により除去した。得られた不透明な暗黒褐色のポリオールは、 265.0 mg KOH/g サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び 4045 cP （センチポイズ）の25での粘度を有した。

【0255】

実施例XV I：ダイズ粉の消化

オーバーヘッドミキサー、V i g r e u xカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500mLの反応器に、87.50g再生プロピレングリコール、62.53gの再生ポリエチレンテレフタレートペレット、25.04gのダイズ粉、及び0.30gのチタンテトラブトキシド（約0.1wt%）を充填し、攪拌しながら、205℃に1.0時間加熱した。約5時間後、前記ダイズ粉及び再生ポリエチレンテレフタレートペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。ダイズ粉及び再生ポリエチレンテレフタレートペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した（6時間）。消化反応が完了したと考えられた時点で、混合物を、約100℃に冷却した。混合速度を200rpmに上昇させながら、71.90gのダイズ油を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、210℃に加熱した。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。反応が完了した時点で、消化中間体を、100℃に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の残留粒子を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた不透明な暗黒褐色のポリオールは、384.9mg KOH/gサンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び872.1cP（センチポイズ）の25℃での粘度を有した。

10

【0256】

実施例XV I I：多糖類（ペクチン）の消化

オーバーヘッドミキサー、V i g r e u xカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500mLの反応器に、実施例Iで上記された消化中間体生成物（76.5重量%）及びペクチン（23.5重量%）を充填した。混合物を、150rpmの攪拌速度及び約0.5SCFHの窒素流で、210℃に12時間加熱した。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価（5mg KOH/g未満）により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、100℃に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。消化しなかったペクチンを、ガラスフリットディスクフィルタサイズ「F」（5µm未満）による、約80℃でのろ過により除去した。得られた透明な暗褐色のポリオールは、228.3mg KOH/gサンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び5,733cP（センチポイズ）の25℃での粘度を有した。表2中のポリオール実施例41を参照のこと。

20

30

【0257】

実施例XV I I I：再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）-1の消化

オーバーヘッドミキサー、V i g r e u xカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500mLの反応器に、再生プロピレングリコール（17重量%）、再生ポリエチレンテレフタレートペレット（39重量%）、再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）ペレット（9重量%）、C a r g i l lから市販されているバイオベースのB i O H（登録商標）5300ポリオール（17重量%）、及びチタンテトラブトキシド（約0.1重量%）を充填した。混合物を、150rpmの攪拌速度及び約0.5SCFHの窒素流で、200℃に6時間加熱した。約5時間後、前記再生ポリエチレンテレフタレート及び再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）ペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生ポリエチレンテレフタレート及び再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）のペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した（約6時間）。混合物を、約100℃に冷却した。混合速度を350rpmに上昇させながら、バイオベースのコハク酸（17.9重量%）を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、205℃に加熱し、窒素流量を、約1.0SCFHに増大させた。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価（5mg KOH/g未満）により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、100℃に冷却し、ついで、前記反応器

40

50

からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた半透明の暗琥珀色のポリオールは、 134.1 mg KOH/g サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び $9,000 \text{ cP}$ （センチポイズ）の 100 での粘度を有した。表2中のポリオール実施例42を参照のこと。

【0258】

実施例XIX：再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）-2の消化

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた 500 mL の反応器に、Stepan Companyから市販されている、ネオペンチルグリコールフタル酸無水物系ポリエステルポリオールであるStepanpol PN110（ 85 重量%）及び再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）ペレット（ 15 重量%）を充填した。混合物を、約 50 rpm の撹拌速度及び約 0.8 SCFH の窒素流で、 210 に1時間加熱した。約1時間後、前記再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）ペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。ついで、混合物の撹拌速度を、約 150 rpm に3時間上昇させた。再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）ペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した（約4時間）。縮合反応中に生じた水を、およそその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価（ 5 mg KOH/g 未満）により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、 100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた不透明な白色のポリオールは、 73.6 mg KOH/g サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び $9,410 \text{ cP}$ （センチポイズ）の 75 での粘度を有した。表2中のポリオール実施例43を参照のこと。

【0259】

実施例XX：再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）-3の消化

パートA：再生ポリエチレンテレフタレートペレットからの消化中間体の調製：オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた 500 mL の反応器に、再生プロピレングリコール（ 15.48 重量%）、再生ポリエチレンテレフタレートペレット（ 49.95 重量%）、トリメチロールプロパン（ 5.49 重量%）、及びブチルスズヒドロキシドオキシド水和物（約 0.1 重量%）を充填した。混合物を、 150 rpm の撹拌速度及び約 0.5 SCFH の窒素流で、 200 に7時間加熱した。約5時間後、前記再生ポリエチレンテレフタレートペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生ポリエチレンテレフタレートペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した。混合物を、約 100 に冷却した。混合速度を 350 rpm に上昇させながら、バイオベースのコハク酸（ 17.9 重量%）及びCrodaから市販されている二量体脂肪酸Priol 1017（ 14.24 重量%）を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、 150 rpm の撹拌速度で、 200 に加熱し、窒素流を、約 1.0 SCFH に増大させた。縮合反応中に生じた水を、およそその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価（ 5 mg KOH/g 未満）により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、 100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた透明な暗琥珀色のポリオールは、 103.7 mg KOH/g サンプルのOHV（ヒドロキシル価）及び $6,035 \text{ cP}$ （センチポイズ）の 100 での粘度を有した。

【0260】

パートB：再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）の消化：オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた 500 mL の反応器に、先で調製された芳香族ポリエステルポリオール（上記パートAを参照のこと）（ 65 重量%）及び再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）ペレット（ 8 重量%）を充填した。混合物を、約 50 rpm の撹拌速度及び約 0.8 SCFH の窒素流で、 210 に1時間加熱した。約1時間後、前

記再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)ペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。ついで、混合物の攪拌速度を、約150rpmに3時間上昇させた。再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)ペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した(約4時間)。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価(5mg KOH/g未満)により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、100に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた半透明の緑色のポリオールは、93.6mg KOH/gサンプルのOHV(ヒドロキシル価)及び31,056cP(センチポイズ)の25での粘度を有した。前記ポリオールは、この粘度読取りを達成するために、キシレンにより約79%固形分に切断されたことが留意される。表2中のポリオール実施例44を参照のこと。

10

【0261】

実施例XXI:再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)-4の消化

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500mLの反応器に、先で調製された芳香族ポリエステルポリオール[上記実施例XVで記載された再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)-BP1000P-2.6Aの消化を参照](65重量%)及びバイオベースのグリセロール(5重量%)を充填した。混合物を、約150rpmの攪拌速度及び約0.8SCFHの窒素流で、210に2時間加熱した。ついで、混合物を、約100に冷却し、混合速度を350rpmに上昇させながら、バイオベースのリノレイン酸(30重量%)を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、210に加熱し、窒素を、約1.0SCFHに増大させた。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価(5mg KOH/g未満)により決定されたように、反応が完了した時点で、消化中間体を、100に冷却した。ついで、混合速度を350rpmに上昇させながら、再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)ペレット(3.25重量%)を加えた。添加を完了した時点で、再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)ペレットの粒子がなくなるまで、混合物を、210に加熱した(約4時間)。消化中間体を、100に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた透明な金色のポリオールは、91.2mg KOH/gサンプルのOHV(ヒドロキシル価)及び5,768cP(センチポイズ)の50での粘度を有した。表2中のポリオール実施例45を参照のこと。

20

30

【0262】

実施例XXII:再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)-5の消化

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた1000mLの反応器に、再生プロピレングリコール(7.8重量%)、再生ポリエチレンテレフタレートペレット(31.2重量%)、再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)ペレット(19.5重量%)、バイオベースのグリセロール(1.4重量%)、ネオペンチルグリコール(13.2重量%)、及びブチルスズヒドロキシドオキシド水和物(約0.1重量%)を充填した。混合物を、300rpmの攪拌速度及び約0.3SCFHの窒素流で、200に6時間加熱した。約5時間後、前記再生ポリエチレンテレフタレート及び再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)のペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生ポリエチレンテレフタレート及び再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)のペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した(約6時間)。消化反応が完了したと考えられた時点で、混合物を、約100に冷却した。混合速度を300rpmに上昇させながら、バイオベースのコハク酸(19.8重量%)及びイソフタル酸(7重量%)を加えた。添加を完了した時点で、ついで、混合物を、205に加熱し、窒素を、約1.0SCFHに増大させた。縮合反応中に生じた水を、おおよその理論量が除去されるまで、前記蒸留フラスコに回収した。低い酸価(5mg KOH/g未満)により決定されたよ

40

50

うに、反応が完了した時点で、消化中間体を、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた半透明の緑色のポリオールは、75.3 mg KOH / g サンプルのOHV (ヒドロキシル価) を有した。表2中のポリオール実施例46を参照のこと。

【0263】

実施例XXIII：再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)-6の消化

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500 mLの反応器に、先で調製された芳香族ポリエステルポリオール[上記実施例Vで記載されたTritanコポリエステルからの消化中間体の調製](90.63重量%)及び再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレット(9.37重量%)を充填した。混合物を、約150 rpmの撹拌速度及び約0.8 SCFHの窒素流で、205 に4時間加熱した。約2時間後、前記再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した(約4時間)。消化中間体を、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた透明な黄色-金色のポリオールは、202.1 mg KOH / g サンプルのOHV (ヒドロキシル価) 及び17,496 cP (センチポイズ) の25 での粘度を有した。表2中のポリオール実施例47を参照のこと。

10

20

【0264】

実施例XXIV：再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)-7の消化

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500 mLの反応器に、先で調製された芳香族ポリエステルポリオール[上記実施例VIで記載されたPCTAからの消化中間体の調製](90.53重量%)及び再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレット(9.47重量%)を充填した。混合物を、約150 rpmの撹拌速度及び約0.8 SCFHの窒素流で、205 に4時間加熱した。約2時間後、前記再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱し(約4時間)、ついで、n-ブチルアセテートで切断した(目標60%の固形物)。前記中間体ポリオール及び溶媒を、120 で約0.5時間混合し、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。得られた不透明な緑色のポリオールは、36.4 KOH / g サンプルのOHV (ヒドロキシル価) を有した。表2中のポリオール実施例48を参照のこと。

30

【0265】

実施例XXV：再生ポリ(ビスフェノールAカーボネート)-8の消化

オーバーヘッドミキサー、Vigreuxカラム、蒸留回収フラスコを備える短経路凝縮器ヘッド、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500 mLの反応器に、先で調製された芳香族ポリエステルポリオール[上記実施例VIIで記載されたPCTAからの消化中間体の調製](90.96重量%)及び再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレット(9.04重量%)を充填した。混合物を、約150 rpmの撹拌速度及び約0.8 SCFHの窒素流で、205 に4時間加熱した。約2時間後、前記再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレットは、完全に溶解し、完全に消化されたと考えられた。再生ポリ(ビスフェノールaカーボネート)ペレットの粒子がなくなるまで、混合物を加熱した(約4時間)。消化中間体を、100 に冷却し、ついで、前記反応器からデカンテーションした。任意の大きさの残留固形物を、チーズクロスによるろ過により除去した。不透明な薄い灰色のポリオールは、255.0 KOH / g サンプルのOHV (ヒドロキシル価) を有した。表2中のポリオール実施例49を参照のこと。

40

【0266】

50

実施例 XXVI：ポリウレタン塗料を調製するための手法

下記は、2成分（「2K」）塗料を製造するための手法である。前記ポリエステルポリオール（14.11g、0.098当量）、2-メチル-1,3-プロパンジオール（0.7g、0.008当量）、及びエチレングリコール（1.12g、0.037当量）を、250mLのビーカーに、室温に加えた。ついで、ヘキサメチルレンジイソシアネート（8.97g、0.107当量）及びイソホロンジイソシアネート（5.08g、0.023当量）を、前記ビーカーに加えた。ついで、混合物を、2-ブタノンで50重量%に希釈した。機械的な混合を、測定直径3インチのtri-lobe振とうブレードを使用して開始した。混合を、500RPMが達成されるまで、徐々に上昇させ、均一な混合物を得た。ついで、ジブチルスズジラウレート（0.05wt%）を、反応混合物に加えた。約5分の反応時間後、10の発熱が発生し、反応混合物のビーズを、4インチ×6インチ（測定）の5枚のアルミニウムパネルそれぞれの一方側に塗工した。ついで、#50R.Dを使用して、溶媒性ポリウレタンのビーズを、各パネルにウェット膜にドロウダウンした。特殊なドロウダウンバーで、ウェット膜厚を4.5ミルにした。前記パネルを、周囲温度のフード内で、少なくとも1時間フラッシュ乾燥させ、ついで、110に1.5~2時間加熱して、ポリウレタンに完全に変換させた。

10

20

30

40

50

【0267】

最終的な乾燥膜厚を、PosiTector 6000 (Defelsko Corporation) 乾燥膜厚ゲージを使用して測定した。koni g硬度を、TQC Pendulum硬度試験機 (Model SPO500) を使用するISO 1522を使用して測定した。鉛筆引っ掻き硬度を、ASTM D3363を使用して測定した。可撓性を、ASTM D522を使用して測定した。接着性を、ASTM D3359を使用して測定した。汚れ試験を、ASTM D1308を使用して測定した。MEK二重摩擦試験を、ASTM D4752を使用して行った。表3に、これらのポリウレタン塗料の試験データをまとめる。

【0268】**実施例 XXVII：粉体塗料を調製するための手法**

下記は、粉体塗料を製造するための手法である。オーバーヘッドミキサー、凝縮器、加熱マントル、熱電対、及び窒素注入口を備えた500mLの反応器に、67.50gのポリ（ビスフェノールAカーボネート）、180gの再生PETペレット、67.50gのジエチレングリコール、46.04gのグリセロール、及び0.10gのモノブチルスズオキシド触媒を充填し、撹拌しながら、200に8時間、又は、前記PETペレットが溶解されるまで加熱する。ついで、温度を、100に低下させ、142.32gのイソフタル酸を加える。ついで、温度を、175に設定する。1.5時間後、温度を、185に上昇させ、この状態で、30分間保持する。ついで、温度を、195に上昇させ、この状態で、2時間保持する。温度を、205に更に上昇させる。反応を、合計25~26時間、又は、酸価が約5.5mg KOH/gになるまで行い続ける。得られたポリエステルポリオールを注ぎ出し、冷却し、乾燥させ、粉末にすり潰す。次に、500gのすり潰したポリエステルポリオール粉末、300gの二酸化チタン顔料 (DuPontからのR-902+)、438gのカプロラクタムブロックイソシアヌレート、6.1gのBYK 366P流動剤（アクリル酸系界面活性剤）、3.5gのベンゾイン、及び2gのK-Kat 348ピスマスカルボキシレート触媒 (King Industries) を、Glen Mills Turbulator dyna-MIXブレンダー中でブレンダーし、ついで、ラボスケールの二軸押し出し機から、35~95のゾーン温度で押し出す。押し出し品を、冷却し、すり潰し、ふるい分けして、105ミクロン未満のサイズを有する微細粉体塗料を提供する。この粉体塗料は、静電又は流動床技術を使用して、金属基板に塗工するのに有用である。

【0269】**実施例 XXVIII：硬いポリイソシアヌレート発泡体を製造するための手法**

下記は、硬いポリイソシアヌレート発泡体を製造するための手法である。前記ポリエス

テルポリオールを、プラスチックピーカー内に成分のポリオール側（B側）の成分を測り、続けて、4インチのワイドCowles混合ブレードを使用して、30秒混合することにより調合する。前記B側の成分は、ポリエステルポリオール、水、界面活性剤、難燃剤、発泡剤、及び触媒を含む。成分のイソシアネート側（A側）は、Papi 27（MDI（4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート）を含有するポリメチレンポリフェニルイソシアネートであり、Dow Chemical Co. から入手できる）を含む。2.6/1.0のイソシアネート/OH当量比を使用して、前記A側を測り、それをB側に素早く加え、続けて、4インチのCowles混合ブレードを備えたドリルプレスを使用して、3000rpmで4秒間混合することにより調製する。発泡混合物を、12"×12"×12"ボール紙ボックス内に注ぎ、クリーム、ストリング、立ち上がり時間及びタックフリー時間を記録する。ついで、前記発泡体を、標準的な方法を使用して試験し、熱伝導性、密度、及び圧縮強度を測定する。下記は、発泡調合物のまとめである。

【0270】

【表1】

発泡調合物

成分	目標重量	OH 価	当量数
ポリエステルポリオール	563.15	282	2.8308
Fyrol PCF ¹	64.00		
Dabco K-15 ²	12.81	400	0.0913
Polycat 5 ³	1.01		0.0000
Tegostab B8465 ⁴	10.10		0.0000
水	2.53	6233	0.2806
n-ペンタン	146.41		0.0000
合計	800.00		3.2027
樹脂 wt 当量	250	樹脂 OHV=	224.6
Iso wt 当量	134		
wt 比 (A/B)	1.3948		
重量部、A	58.2		
重量部、B	41.8		
NCO/OH インデックス	260.00		

¹トリス(2-クロロイソプロピル)ホスフェート、²ジエチレングリコール中のオクタン酸カリウム、

³ペンタメチルジエチレントリアミン、及び ⁴シリコーン界面活性剤。

【0271】

実施例XXIX：再生ポリエチレンテレフタレート（rPET）及び再生ポリ（ビスフェノールAカーボネート）r（PBAC）から製造された硬い発泡体

rPETに基づく硬い発泡体ポリオールを、実施例XXVIIIIで上記された方法において、7wt% rPBACを含有させて調製した。前記ポリオールは、266mg KOH/gのヒドロキシル価（OHV）、7408の粘度、及び4.9mg KOH/gの酸価を有した。実施例XXVIIIIで提供された調合を使用し、4インチのCowles混合ブレードを備えたドリルプレスにより、3000rpmで4秒間混合した。前記ポリオ

ールを、ポリイソシアヌレート発泡体に変換した。発泡体カップを使用して、カップ発泡密度を測定した。微細孔発泡体は、 36 psi の圧縮強度、 1.99 Ib/cu. ft の密度、及び $0.172 \text{ BTU} \cdot \text{in} / \text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ \text{F}$ （いわゆる、1時間、1平方フィート、華氏1度当たりの英国熱量単位）を有した。

【0272】

【表 2】

表 1. 芳香族ポリ酸ソースからの消化生成物の物理的特徴

酸 ソース 実施例 No.	可消化芳香族ポリ酸ソース	重量% ポリ酸 ソース	消化手法に使用される材料の相対量	触媒	酸価 (mg KOH/g)	ヒドロキシル価 (mg KOH/g)	色	沈殿	透明性	特に断らない限り、 25℃での粘度(cP) 特に断らない限り、 50%のトルク
1	PETペレット	28.74%	1モル rPET/2.80モル PG/ 0.46モル 二量体脂肪酸	0.10% Ti(BuO) ₄	0.9	380.0	琥珀色	なし	透明	3097
2	PETカーペット	29.32%	1モル rPET/2.01モル PG/ 0.34モル 二量体脂肪酸	0.12% Ti(BuO) ₄	0.8	352.0	暗琥珀色	なし	透明	3000
3	PETカーペット	30.82%	1モル rPET/1.96モル PG/ 0.33モル 二量体脂肪酸	0.11% Ti(BuO) ₄	1.0	371.1	暗琥珀色	なし	わずかに 透明	2307
4	PET布地 (裏打ちなし)	19.4%	1モル rPET/1.29モル PG/ 0.25モル フタル酸無水物/ 0.08モル ダイズ油	0.10% Ti(BuO) ₄	1.1	420.7	暗紫赤色	わずか、 ろ過前	不透明	576
5	PET布地 (裏打ちなし) - 実施例4の ろ過材料	19.4%	1モル rPET/1.29モル PG/ 0.25モル フタル酸無水物/ 0.08モル ダイズ油	0.10% Ti(BuO) ₄	1.3	430.0	暗紫赤色	なし	透明	588
6	PET布地 (裏打ちあり)	15%	1モル rPET/1.03モル PG/ 0.25モル フタル酸無水物/ 0.08モル ダイズ油	0.10% Ti(BuO) ₄	1.2	338.0	暗紫赤色	なし	透明	408
7	ポリエステル繊維Fill + rPETペレット	34.91%	1.32モル rPET/2.8モル PG/ 0.46モル 二量体脂肪酸	0.10% Ti(BuO) ₄	0.7	352.0	黄色	わずか	不透明	5577
8	Tritanコポリエステルフレーク	20.0%	0.781モル Tritanコポリエステル/ 3.992モル 1,3-ブロバンジオール/ 2.502モル コハク酸	0.10% Ti(BuO) ₄	0.5	239.0	灰色	ろ過後	不透明	5800
9	PCTAフレーク	38.8%	0.85モル PTCA/0.944モル NPG/ 0.765モル PG/0.114モル グリセロール/ 0.313モル イソフタル酸/ 1.247モル コハク酸	0.15% MTBO	1.2	36.0	灰色	ろ過後	透光性	24,000 (n-ブチルアセテート 中81.57%)
10	PCTAフレーク	30.0%	0.328モル PTCA/1.04モル CHDM/ 0.181モル テレフタル酸/ 0.053モル 二量体脂肪酸	0.10% Ti(BuO) ₄	0.9	321.7	灰色	ろ過後	不透明	125℃で流動せず

10

20

30

40

【表 3 - 1】

表 2. 可消化ポリマーからの消化生成物の物理的特徴

ポリオール 実施例 No.	可消化ポリマー	重量% 可消化ポリマー	消化中間体	触媒	酸価 mg KOH/g	OHV (mg KOH/g)	触媒	沈殿	透明性	特に断らない限り、 25℃での粘度(cP)
1	再生の可撓性ポリウレタン発泡体 (Carex Health Brands Knee Pillow)	9.44%	1モル rPET/3モル PG/0.5モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.5% Zn(OAc) ₂	4.0	324.0	緑琥珀色	なし	不透明	4535
2	再生ポリイソシアヌレート断熱発泡体	8.68%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	1.2	238.3	茶琥珀色	わずか	半透明	1836 (50 °C)
3	再生の可撓性ポリウレタン黒色発泡体	9.72%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	0.4	290.8	黒琥珀色	わずか	不透明	5543
4	再生の可撓性ポリウレタン黒色発泡体	12.62%	再生PIR発泡体を更に消化するのに使用 される実施例2からのポリオール	実施例2から存在する 触媒	0.4	120.4	茶琥珀色	わずか	半透明	22380 (50 °C)
5	再生の可撓性ポリウレタン黒色発泡体	4.56%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	0.4	322.7	黒琥珀色	なし	暗い	8769
6	ガチョウのダウンフェザー	4.37%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	1.1	323.2	黒赤色	なし(ろ過後)	暗い	7378
7	ガチョウのダウンフェザー	4.50%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	1.2	323.6	黒赤色	なし	暗い	6586
8	ポリ(ビスフェノールAカーボネート)	8.80%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	2.5	356.8	琥珀色	なし	透明	5745
9	エビの殻からのキチン	7.97%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	1.4	330.7	暗褐色	なし	不透明	7483
10	セルロース	7.93%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	1.3	326.6	褐色	あり	不透明	4649
11	牛乳からのカゼイン	7.89%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	3.5	363.3	暗琥珀色	わずか	暗い	6546
12	再生ポリ乳酸飲料カップ	9.18%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	0.5	338.8	琥珀色	なし	透明	3954

10

20

30

40

【表 3 - 2】

表 2 (続き). 可消化ポリマーからの消化生成物の物理的特徴

ポリオール 実施例 No.	可消化ポリマー	重量% 可消化ポリマー	消化中間体	触媒	酸価 mg KOH/g	OHV (mg KOH/g)	触媒	沈殿	透明性	特に断らない限り、 25℃での粘度(cP) 特に断らない限り、 50%のトルク
13	再生ポリ乳酸飲料カップ	25.83%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	0.4	255.5	琥珀色	なし	透明	7013
14	ダイズタンパク質の酸加水分解物	7.70%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	7.7	371.1	暗赤色	なし	暗い	6023
15	コムギからのグルテン	8.35%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	4.2	360.2	暗赤色	なし	暗い	7956
16	再生ポリウレタン発泡体 (URP Technologies Polyether Black 30 ppl)	10.79%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	0.6	309.3	暗赤色	なし	透明	7468
17	ナイロン-6	5.39%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	1.2	399.3	マスタード イエロー	なし	不透明	1023 (100 °C)
18	再生の可撓性ポリウレタン発泡体 (Carex Health Brands Knee Pillow)	9.44%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸/0.002モル Cardura E10P	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	0.3	363.2	琥珀色	なし	透明	2999
19	エビの殻からのキチン	9.40%	ジエチレングリコール	なし	1.1	957.8	暗褐色	わずか	不透明	396.4
20	ガチョウのダウンフェザー	4.67%	ジエチレングリコール	なし	3.1	1000.2	暗赤褐色	なし	暗い	42 (35%のトルク)
21	再生の可撓性ポリウレタン発泡体 (Carex Health Brands Knee Pillow)	11.58%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	1.2	321.3	暗緑色	なし	不透明	8098
22	ガチョウのダウンフェザー	8.50%	1モル rPET/2.8モル PG	0.1% Ti(BuO) ₄	2.1	666.2	暗褐色/黒色	なし	暗い	2946
23	ガチョウのダウンフェザー	5.34%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル (羽毛消化後に加えられた二量体脂肪酸)	実施例22から存在する 触媒	2.8	336.4	暗褐色/黒色	なし	暗い	7113
24	ガチョウのダウンフェザー	44.93%	ジエチレングリコール	なし	25.7	622.1	暗褐色/黒色	なし	暗い	3488

10

20

30

40

【表 3 - 3】

表 2 (続き). 可消化ポリマーからの消化生成物の物理的特徴

ポリオール 実施例 No.	可消化ポリマー	重量% 可消化ポリマー	消化中間体	触媒	酸価 mg KOH/g	OHV (mg KOH/g)	触媒	沈殿	透明性	特に断らない限り、 25℃での粘度(cP) 特に断らない限り、 50%のトルク
25	ガチョウのダウンフェザー	37.07%	ジエチレングリコール/40wt% リジノール酸	なし	14.0	369.9	暗褐色/黒色	なし	暗い	980.2
26	再生DuPont Sorona PTTクロス (青色)	9.62%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	0.7	279.1	赤-ピンク色	なし	不透明	14937
27	ガチョウのダウンフェザー	49.55%	ジエチレングリコール	なし	2.5	472.1	暗褐色/黒色	室温で凝固	暗い	-
28	HyPepl(登録商標)4601 コムギグルテン からのタンパク質加水分解物	10.57%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	6.1	333.6	暗褐色/黒色	なし	暗い	11767
29	ポリ(ビスフェノールAカーボネート)	25.10%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	3.1	283.6	琥珀色/金色	なし	透明	12090
30	トウモロコシからのゼイン	10.95%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	2.6	345.6	暗褐色	なし	暗い	10218
31	ダイズタンパク質単離物	11.17%	1モル rPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体に存在する、 0.1% Ti(BuO) ₄	2.7	306.1	褐色	わずか、 室温において 厚い	不透明	10964
32	廃棄されたニフトリの羽毛	5.45%	1モル rPET/2.8モル 3-メチル-1,5- ペンタンジオール/0.3モル 二量体脂肪酸	0.1% Ti(BuO) ₄	4.4	469.6	暗褐色/琥珀色	なし	暗い	1825
33	セルロース	6.83%	3.0 EG/1 rPET/フレーク/1.2 マレイン酸	0.1% Ti(BuO) ₄	12.0	347.3	褐色	なし、 室温で凝固	不透明	149.7 (125 °C)
34	ジャガイモデンプン	10.02%	1.0モル rPET/フレーク/3.0モル PG/0.001 モル ジエタノールアミン	0.1% Ti(BuO) ₄ /0.11% p- トルエンスルホン酸	6.4	396.7	暗褐色	なし	暗い	5632
35	エビの殻からのキチン	7.44%	1モル rPET/フレーク/3.0モル EG/1.2 マレイン酸	0.1% Ti(BuO) ₄	4.2	259.4	暗褐色	なし、 室温で凝固	不透明	3023 (150 °C)
36	セルロース	7.23%	1モル rPET/2.8モル PG/1.0モル コハク酸	0.1% Ti(BuO) ₄	1.1	340.2	褐色	なし	不透明	14277

10

20

30

40

【表 3 - 4】

表 2 (続き). 可消化ポリマーからの消化生成物の物理的特徴

ポリオール 実施例 No.	可消化ポリマー	重量% 可消化ポリマー	消化中間体	触媒	酸価 mg KOH/g	OHV (mg KOH/g)	触媒	沈殿	透明性	特に断らない限り、 25℃での粘度(cP)
37	セルロース	7.05%	1モル pPET/ブレーク/3モル PG/1.1 マレイン酸	0.1% Ti(BuO) ₄	1.2	289.0	褐色	なし	不透明	特に断らない限り、 25℃での粘度(cP)
38	ポリ(ビスフェノールAカーボネート)	12.59%	87.41% Stepanol 2352(フタル酸無水物 及びジエチレングリコールを含有)	不明	7.4	220.0	オレンジ色	なし	透明	特に断らない限り、 50%のトルク
39	ナイロン-6,12	9.25%	1モル pPET/2.8モル PG/0.46モル 二量体脂肪酸	消化中間体中に存在する 0.1% Ti(BuO) ₄	1.4	312.4	暗黄色	なし、 室温で凝固	不透明	3453 (125 °C)
40	ナイロン-6,6カーベット	12.5%	0.68モル DEG/1.00モル PG/0.49モル フタル酸無水物/0.15モル ダイズ油	0.1% Ti(BuO) ₄	2	353.7	褐色	なし、 ろ過後	不透明	601
41	ベクテン	23.5%	1モル pPET/2.8モル PG/0.36モル 二量体脂肪酸	0.1% Ti(BuO) ₄	1.7	228.3	褐色	なし、 ろ過後	透明	5733
42	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XVIII)	9.0%	1モル pPET/1.10モル PG/0.06モル Cargill BIOH 5300(植物油系)/0.75モル コハク酸	0.1% Ti(BuO) ₄	4.1	134.1	暗琥珀色	なし	透明	9000 (100°C)
43	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XIX)	15.0%	85wt% Stepanol PN 110(ネオペンチル グリコール-フタル酸無水物系 ポリエステルポリオール)	NA	1.9	73.6	白色	なし	不透明	9410 (100°C)
44	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XX)	8.0%	1モル pPET/0.78モル PG/0.16モル トリメチロールプロパン/0.48モル コハク酸 /0.10モル 二量体脂肪酸	0.1% MTBO ブチルスズヒドロキシド オキシド水和物)	1.8	93.6	緑色	なし	透光性	31056 (キシレンで切断)
45	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XXI)	9.0%	65wt% ポリオール実施例42/30wt% リノレン酸/5wt% グリセロール	消化中間体中に存在する 0.1% Ti(BuO) ₄	4.2	91.2	金色	なし	透明	5768 (50°C)
46	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XXII)	19.5%	1モル pPET/0.78モル ネオペンチル グリコール/0.63モル PG/0.1モル グリセロール/0.26モル イソフタル酸/ 1.03モル コハク酸	0.1% MTBO ブチルスズヒドロキシド オキシド水和物)	5	75.3	緑色	なし	透光性	-
47	ポリ(ビスフェノールAカーボネート)	9.37%	0.781モル Tritanコポリエステル/3.992 モル 1,3-プロパンジオール/2.502モル コハク酸	消化中間体中に存在する 0.1% Ti(BuO) ₄	4.6	202.1	黄色-金色	なし	透明	17,496
48	ポリ(ビスフェノールAカーボネート)	9.47%	0.85モル PCTA/0.944モル ネオペンチル グリコール/0.765モル PG/0.114モル グリセロール/0.313モル イソフタル酸/ 1.247モル コハク酸	0.1% MTBO ブチルスズヒドロキシド オキシド水和物)	3.7	36.4	緑色	なし	不透明	-
49	ポリ(ビスフェノールAカーボネート)	9.04%	0.469モル PCTA/1.04モル CDHM/ 0.181モル テレフタル酸/0.053モル 二量体脂肪酸	消化中間体中に存在する 0.1% Ti(BuO) ₄	3.3	255.0	薄い灰色	なし	不透明	-

【 0 2 7 4 】

10

20

30

40

【表 4 - 1】

表 3. 可消化ポリマーから製造された塗料の物理的特徴

ポリオール 実施例 No.	可消化ポリマー	コーティング 厚み、ミル	Konig 振り子硬度 平均振幅	Konig 振り子硬度 平均秒	鉛筆硬度、 平均	1時間 耐マスタード	1時間 耐サンスクリーン	1時間 耐Windex	1時間 耐ウオッカ (100度)	24時間 耐DI水	MEK 二重摩擦	1/8" マンドレル 試験
5	再生ポリインジアンレート 断熱発泡体	2.27	51	71.6	H	5B	4	5	4	5	36	P
6	ガチョウのダウンフェザー	2.45	42	58.5	H	5B	4	5	3	4	20	P
8	ポリ(ビスフェノールA)	2.11	84	118.5	H	5B	5	5	5	4	31	P
9	エビの殻からのキチン	2.21	45	63.1	H	5B	4	4	5	5	35	P
12	再生ポリ乳酸飲料カップ	2.08	63	89.0	H	5B	5	5	4	4	29	F
14	ダイズタンパク質酸 加水分解物	2.27	57	79.6	H	5B	4	5	3	4	30	F
16	再生ポリウレタン発泡体 (UFP Technologies Polyether Black 30ppi)	2.21	24	33.6	H	5B	4	4	3	4	14	P
17	ナイロン6	2.06	61	85.4	H	5B	4	5	4	5	68	P
21	再生の可撓性ポリウレタン 発泡体(Carex Health Brands Knee	2.31	57	82.4	H	5B	4	5	4	5	72	P
29	ポリ(ビスフェノールA)	1.89	109	152.7	H	5B	5	5	4	5	5	F

10

20

30

40

【表 4 - 2】

表 3. (続き) 可消化ポリマーから製造された塗料の物理的特徴

ポリオール 実施例 No.	可消化ポリマー	コーティング 厚み、ミル	Konig 振子硬度 平均振幅	Konig 振子硬度 平均秒	鉛筆硬度、 平均	1時間 耐マスタード	1時間 耐サンスクリーン	1時間 耐Windex	1時間 耐ウオッカ (100度)	24時間 耐DI水	MEK 二重摩擦	1/8" マンドレル 試験
30	トウモロコシからのゼイン	1.63	67	94.6	H	5	5	5	4	5	11	P
32	廃棄されたニワトリの羽毛	1.34	84	117.5	H	4	3	5	1	1	6	P
34	ジャガイモデンプン	1.21	134	188.8	2H	5	5	4	2	5	5	F
37	セルロース	1.54	137	192.9	3H	5	5	5	5	5	73	F
38	ポリ(ビスフェノールA	1.31	9	12.1	H	3	4	5	1	3	9	P
41	ペクチン	1.71	74	104.5	3B	—	5	5	5	5	24.5	P
42	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XV)	0.99	133	186.9	HB	—	5	5	5	5	26	P
43	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XVI)	1.04	126	176	HB	—	5	5	5	5	33	F
44	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XVII)	0.85	115	161.5	B	—	5	5	5	5	25.5	P
46	再生ポリ(ビスフェノールA カーボネート)(実施例XIX)	0.87	159	223	HB	—	5	5	5	5	16	P

【0275】

参照による組込み

特許文献（訂正の証明を含む）、特許出願文献、科学論文、政府報告書、ウェブサイト、及び本明細書で言及された他の参考文献それぞれの開示全体が、全ての目的について、

10

20

30

40

50

その全体が参照により本明細書に組み込まれる。用語法が矛盾する場合には、本明細書が統制する。

【0276】

均等物

本発明は、その精神又は本質的な特徴から逸脱することなく、他の具体的な形態に具現化され得る。前述の実施形態は、本明細書で記載された本発明を限定するものではなく、全ての関連を例示するものであると考えられるべきである。本発明の方法及びシステムの種々の実施形態において、含む(c o m p r i s e)という用語が、列挙された工程又は成分に対して使用される場合、前記方法及びシステムは、前記列挙された工程又は成分から本質的になるか、これらからなることも想到される。更に、特定の動作を行うための工程の順序又は順序は、本発明が動作可能である限り重要ではないことが理解されるべきである。更に、2つ以上の工程又は動作は、同時に行われ得る。

10

【0277】

本明細書において、単数形は、他の方法で明確に示されない限り、複数形をも含む。他の方法で定義されない限り、本明細書で使用する全ての技術的及び科学的用語は、本発明が属する分野における当業者により共通して理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合には、本明細書が統制するものとする。

【0278】

更に、特定の例において、組成物は、混合する前の成分から構成されると説明され得ることが、認識されるべきである。混合により、特性の成分が更に反応し、又は、更なる材料に変換され得るためである。

20

【0279】

特に断らない限り、本明細書で使用される全ての%及び割合は、重量による。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/045792
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 63/12(2006.01)i, C08G 63/183(2006.01)i, C08L 67/03(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G 63/12; C08G 18/14; C08J 11/04; C08J 11/22; C08J 11/24; C08F 283/06; C08G 18/00; C08G 63/00; C08G 63/183; C08L 67/03		
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) & Keywords: polyester polyol, terephthalate, glycol, molar ratio, hydroxyl number (value), acid number (value), recycle, polylactic acid, polyamide, polycarbonate, polyurethane, polyisocyanurate, polyether, protein, polysaccharide, polylactone, polylactam, nylon, poly(bisphenol A carbonate), cellulose		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011-0039959 A1 (KIM, DO-GYUN et al.) 17 February 2011 See abstract; and paragraphs [0003], [0012], [0017] and [0043].	1-75, 105, 106
A	US 2008-0194713 A1 (KIM, DO-GYUN et al.) 14 August 2008 See abstract; paragraphs [0009]-[0012], [0041], [0058] and [0091]-[0095].	1-75, 105, 106
A	US 4873268 A (HALLMARK, RICHARD K. et al.) 10 October 1989 See abstract; Examples 3 and 4; and claims 1-10.	1-75, 105, 106
A	EP 2565226 A1 (INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE SI PETROCHIMIE- ICECHIM) 06 March 2013 See Example 1; and claim 1.	1-75, 105, 106
A	WO 2013-154874 A1 (OXID L.P.) 17 October 2013 See claims 1-5.	1-75, 105, 106
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 October 2015 (27.10.2015)		Date of mailing of the international search report 27 October 2015 (27.10.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Dong Seok Telephone No. +82-42-481-5405

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/045792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011-0039959 A1	17/02/2011	KR 10-2008-0113741 A WO 2009-002100 A2 WO 2009-002100 A3	31/12/2008 31/12/2008 26/02/2009
US 2008-0194713 A1	14/08/2008	CN 1957027 A KR 10-1160352 B1 KR 10-2005-0098385 A US 7511081 B2 WO 2005-092963 A1	02/05/2007 26/06/2012 12/10/2005 31/03/2009 06/10/2005
US 4873268 A	10/10/1989	EP 0152915 A2 EP 0152915 A3 JP 60-210626 A US 4539341 A	28/08/1985 06/05/1987 23/10/1985 03/09/1985
EP 2565226 A1	06/03/2013	RO 128141 A2	28/02/2013
WO 2013-154874 A1	17/10/2013	CA 2869739 A1 CN 104379630 A EP 2836534 A1 US 2015-0051304 A1	17/10/2013 25/02/2015 18/02/2015 19/02/2015

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 5/03 (2006.01)	C 0 9 D 175/06	
B 3 2 B 15/09 (2006.01)	C 0 9 D 5/03	
C 0 8 G 101/00 (2006.01)	B 3 2 B 15/09	Z
	C 0 8 G 101:00	

(31)優先権主張番号 62/039,820
 (32)優先日 平成26年8月20日(2014.8.20)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 62/110,343
 (32)優先日 平成27年1月30日(2015.1.30)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 62/039,816
 (32)優先日 平成26年8月20日(2014.8.20)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(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, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(特許庁注 : 以下のものは登録商標)

1 . F y r o l
 2 . D a b c o
 3 . P o l y c a t
 4 . T e g o s t a b
 5 . T r i t a n
 6 . K E V L A R
 7 . T e c h n o r a
 8 . T w a r o n
 9 . H e r a c r o n
 1 0 . N o m e x
 1 1 . B Y K

(72)発明者 ビーティー、マシュー、ジェームズ
 アメリカ合衆国、ミシガン、アン アーバー、エス . ファースト ストリート 5 1 7
 (72)発明者 スピルマン、ゲーリー、イー .
 アメリカ合衆国、ミシガン、ノースビル、パークサイド ドライブ 4 9 8 5 5
 (72)発明者 ロジャース、ケヴィン、アンソニー
 アメリカ合衆国、ミシガン、ファーミントン、ブライアー リッジ レイン 3 5 8 2 5
 (72)発明者 クリスティー、マイケル、ロバート
 アメリカ合衆国、ミシガン、ハウエル、シスルウッド ドライブ 2 6 5 0
 (72)発明者 ブラウン、マシュー、トーマス
 アメリカ合衆国、ミシガン、ノバイ、ベイレビュー ドライブ 4 5 0 0 0、アパートメント 4
 (72)発明者 コブスキー、ジャック ロジャース

アメリカ合衆国、ミシガン、デトロイト、ロスロップ ロード 8 2 4

(72)発明者 ペ、ウ - ソン

アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、ロンドンベリー コート 6 0 2 6

(72)発明者 ムカージェー、シャクティ、エル .

アメリカ合衆国、ミシガン、カントン、アーミタージュ ドライブ 2 9 8

F ターム(参考) 4F100 AB01B AK41A AK42A BA02 CC00A JL16

4J029 AA01 AA07 AB02 AB04 AC02 AC05 AD03 AD07 AE11 AE17
BA03 BA04 BA05 BA07 BA08 BA09 BA10 BD07A BF09 BF10
BF17 BF18 BF25 FC02 FC03 FC05 FC07 FC08 GA42 JE012
JE162 JE172 JE182 JE192 JE202 KA02 KB15 KG02

4J034 BA08 CA04 CA14 CA15 CB03 CB07 CC02 DA01 DB03 DB05
DB07 DF01 DF16 DF21 DF32 EA01 EA04 EA07 EA08 HA01
HA07 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64
HC67 HC71 HC73 HD04 JA27 JA30 KA01 KB01 KB02 KB03
KB05 KC02 KC16 KC17 KC23 KD02 KD04 KD05 KD07 KD12
KE02 LB02 NA01 NA03 NA08 QA02 QB03 QB13 QB16 QB19
QC01 QC04 QC05 QD03 RA07 RA15

4J038 DG111 DG261 MA13 NA27 PA02 PC02

4J127 AA01 BA111 BB041 BB221 BD141 BG181 BG18Y