(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2006-524744
(P2006-524744A)
(43)公表日　平成18年11月2日(2006.11.2)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 63/06	(2006.01)	C08G	63/06		4J029
C08G 18/42	(2006.01)	C08G	18/42	Z	4J034

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 56 頁）

(21)出願番号　特願2006-513220 (P2006-513220)
(86)(22)出願日　平成16年4月21日 (2004.4.21)
(85)翻訳文提出日　平成17年12月22日 (2005.12.22)
(86)国際出願番号　PCT/US2004/012427
(87)国際公開番号　WO2004/096882
(87)国際公開日　平成16年11月11日 (2004.11.11)
(31)優先権主張番号　60/465,685
(32)優先日　平成15年4月25日 (2003.4.25)
(33)優先権主張国　米国 (US)

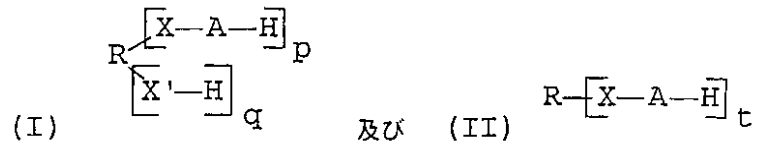
(71)出願人　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　インコーポレイティド
アメリカ合衆国，ミシガン　４８６７４，ミッドランド，ワシントン　ストリート，１７９０　ビルディング
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

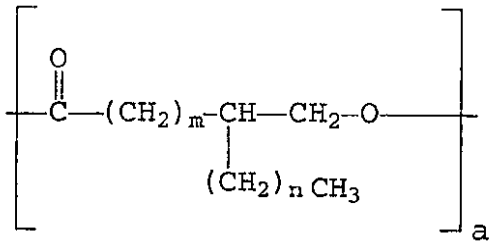
(54)【発明の名称】植物油系ポリオール及びそれから製造したポリウレタン

(57)【要約】
ポリウレタンの製造に於いて有用であるポリオールを開示する。このポリオールは、植物油系（ヒドロキシメチル含有）モノマーをポリオール、ポリアミン又はアミノアルコールと真空下で反応させることによって製造される。

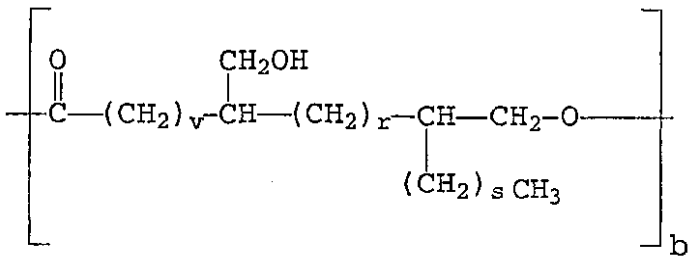
【特許請求の範囲】
【請求項１】
【化１】



［式中、Ｒは、ポリオール、ポリアミン又はアミノアルコール開始剤の残基であり、Ｘ及びＸ′は、同じか又は異なっていてよく、そしてＯ、Ｎ又はＮＨであり、ｐは１～５の整数であり、ｑは１～５の整数であり（但し、ｐ＋ｑは３～８である）、ｔは３～８の整数であり、そしてＡは、同じか又は異なっていてよく、そしてＡ１、Ａ２及びＡ３からなる群から選択され、ここで、Ａ１は
【化２】

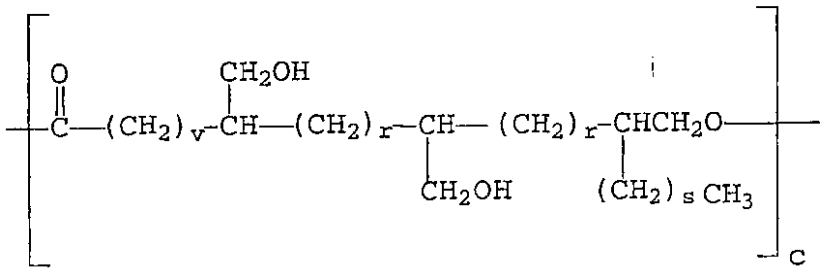


であり、Ａ２は、
【化３】



であり、Ａ３は、

【化４】



（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ、ｓ、ａ、ｂ及びｃは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ又はそれ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ又はそれ以上であり、そしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８であり、ａは０～３５であり、ｂは０～３５であり、そしてｃは０～３５であるが、植物油系ポリオールの任意の分子中の全てのａ、ｂ及びｃは全てゼロではなく、そして（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）は植物油系ポリオール中で約５～約１００である）
である］
を含んでなる植物油系ポリオール。

【請求項２】
Ａの少なくとも一部がＡ３である請求項１に記載の植物油系ポリオール。

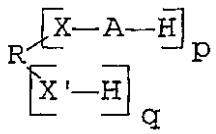
【請求項３】
植物油系ポリオール中に存在するＡ３の量が植物油系ポリオールの少なくとも約０．０１重量％で２５重量％までである請求項２に記載の植物油系ポリオール。

【請求項４】
開始剤が第一級ヒドロキシル又は第一級アミン及び第二級ヒドロキシル又は第二級アミン基を有するポリオール、ポリアミン又はアミノアルコールである請求項１に記載の植物油系ポリオール。

【請求項５】
開始剤が第二級ヒドロキシル基を有する請求項４に記載の植物油系ポリオール。

【請求項６】
植物油系ポリオールの少なくとも一部が構造：

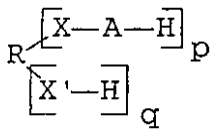
【化５】



（式中、少なくとも１個のＸ′－Ｈ基は第一級ヒドロキシル又は第一級アミンであり、そして少なくとも１個のＸ－Ａ－Ｈは開始剤の第二級ヒドロキシル又は第二級アミンに対応する位置に配置されている）
を有する請求項４に記載の植物油系ポリオール。

【請求項７】
植物油系ポリオールの少なくとも一部が、構造

【化６】

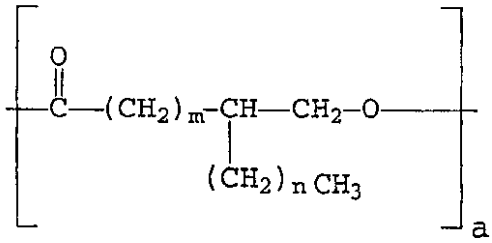


（式中、Ｘ′－Ｈ基の全ては第一級ヒドロキシル又は第一級アミンであり、そしてＸ－Ａ－Ｈ基の全ては開始剤の第二級ヒドロキシル又は第二級アミンに対応する位置に配置されている）
を有する請求項６に記載の植物油系ポリオール。
【請求項８】
開始剤がトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、グリセロール、ビス－３－アミノプロピルメチルアミン、ジエチレントリアミン、９（１）－ヒドロキシメチルオクタデカノール、１，２，６－ヘキサントリオール、その中に存在するアルコール又はアミン基の少なくとも１個がエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はこれらの混合物と反応している上記のもののいずれか及びこれらの組合せからなる群から選択される請求項７に記載の植物油系ポリオール。
【請求項９】
開始剤がグリセロール、ペンタエリスリトール、スクロース、ソルビトール、エトキシル化グリセロール、プロポキシル化グリセロール、エトキシル化ペンタエリスリトール、プロポキシル化グリセロール又はこれらの混合物である請求項１に記載の植物油系ポリオール。
【請求項１０】
開始剤がグリセロール又はグリセロールのアルコール基の少なくとも１個が、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドと反応しているグリセロールである請求項１に記載の植物油系ポリオール。
【請求項１１】
開始剤がグリセロールである請求項１０に記載の植物油系ポリオール。
【請求項１２】
【化７】



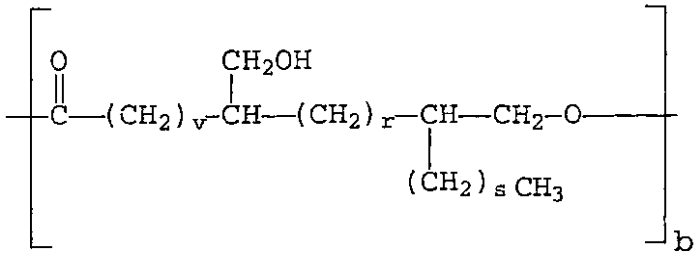
［式中、Ｒはポリオール、ポリアミン又はアミノアルコール開始剤の残基であり、Ｘ及びＸ′は、同じか又は異なっていてよく、そしてＯ、Ｎ又はＮＨであり、ｐは１～５の整数であり、ｑは１～５の整数であり（但し、ｐ＋ｑは２～８である）、ｔは２～８の整数であり、そしてＡは、同じか又は異なっていてよく、そしてＡ１、Ａ２及びＡ３からなる群から選択され、ここで、Ａ１は

【化８】



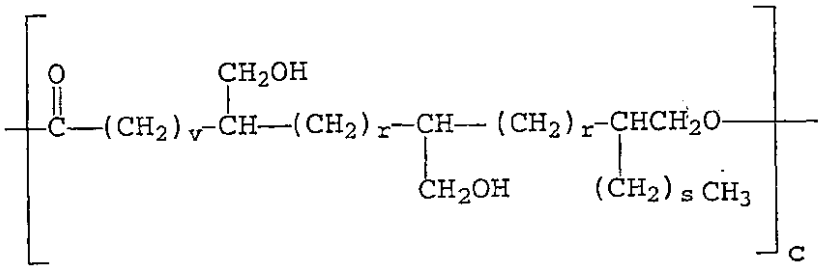
であり、Ａ２は、

【化９】



であり、Ａ３は、

【化１０】



（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ、ｓ、ａ、ｂ及びｃは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ又はそれ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ又はそれ以上でありそしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８であり、ａは０～３５であり、ｂは０～３５であり、そしてｃは０～３５であるが、全てのａ、ｂ及びｃは、本質的に全てゼロではなく、Ａの少なくとも一部はＡ３であり、そして（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）は植物油系ポリオール中で０よりも大きく約１００までである）である］

を含んでなる植物油系ポリオール。

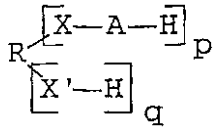
【請求項１３】

（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）が約０．５～５０である請求項１２に記載の植物油系ポリオール。

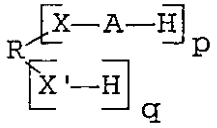
【請求項１４】

（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）が約１～２５である請求項１３に記載の植物油系ポリ

オール。
【請求項１５】
開始剤が第二級ヒドロキシル基を有する請求項１２に記載の植物油系ポリオール。
【請求項１６】
植物油系ポリオールの少なくとも一部が、構造：
【化１１】

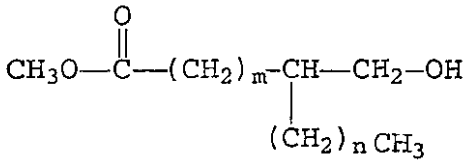


（式中、少なくとも１個のＸ′－Ｈ基は第一級ヒドロキシル又は第一級アミンであり、そして少なくとも１個のＸ－Ａ－Ｈは開始剤の第二級ヒドロキシル又は第二級アミンに対応する位置に配置されている）
を有する請求項１２に記載の植物油系ポリオール。
【請求項１７】
植物油系ポリオールの少なくとも一部が、構造
【化１２】

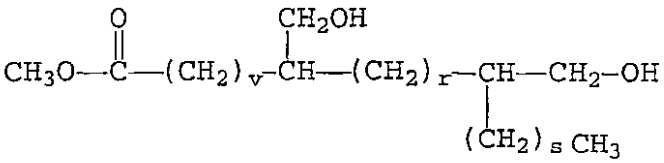


（式中、Ｘ′－Ｈ基の全ては第一級ヒドロキシル又は第一級アミンであり、そしてＸ－Ａ－Ｈ基の全ては開始剤の第二級ヒドロキシル又は第二級アミンに対応する位置に配置されている）
を有する請求項１６に記載の植物油系ポリオール。
【請求項１８】
開始剤がグリセロールである請求項１７に記載の植物油系ポリオール。
【請求項１９】
開始剤がネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、グリセロール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ビス－３－アミノプロピルメチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、９（１）－ヒドロキシメチルオクタデカノール、１，４－ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、８，８－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５，２，１，$0^{2,6}$］デセン、ジメロールアルコール、水素化ビスフェノール、９，９（１０，１０）－ビスヒドロキシメチルオクタデカノール、１，２，６－ヘキサントリオール、その中に存在するアルコール又はアミン基の少なくとも１個が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はこれらの混合物と反応している上記のもののいずれか及びこれらの組合せからなる群から選択される請求項１２に記載の植物油系ポリオール。
【請求項２０】
開始剤がグリセロール又はグリセロールのアルコール基の少なくとも１個がエチレンオキシド又はプロピレンオキシドと反応しているグリセロールである請求項１９に記載の植物油系ポリオール。

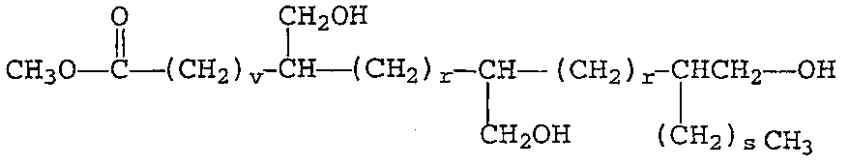
【請求項２１】
植物油系ポリオールが液体であり、そして少なくとも３５０の重量平均分子量を有する請求項１に記載の植物油系ポリオール。
【請求項２２】
重量平均分子量が少なくとも約１５００である請求項２１に記載の植物油系ポリオール。
【請求項２３】
重量平均分子量が少なくとも約１８００である請求項２２に記載の植物油系ポリオール。
【請求項２４】
植物油系ポリオールが液体であり、そして少なくとも約３５０の重量平均分子量を有する請求項１２に記載の植物油系ポリオール。
【請求項２５】
重量平均分子量が少なくとも約１５００である請求項２４に記載の植物油系ポリオール。
【請求項２６】
重量平均分子量が少なくとも約１８００である請求項２５に記載の植物油系ポリオール。
【請求項２７】
ｉ）ポリオール、ポリアミン、アミノアルコール又はこれらの混合物である開始剤と、式：
【化１３】



I,



II,

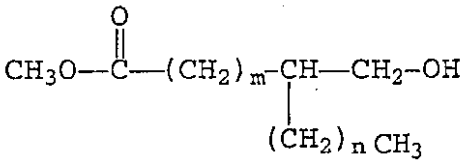


III,

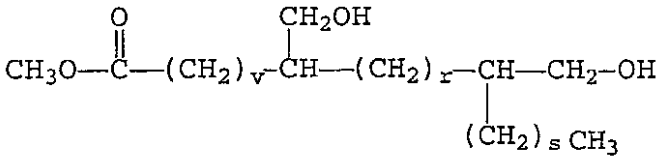
（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ及びｓは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ以上でありそしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８である）
の少なくとも１個を有する植物油系モノマーとを混合し、そして

ｉｉ）この混合物を、反応温度に、反応時間、真空下でそして植物油系ポリオールを生成するために十分な量の触媒の存在下で加熱する
ことを含んでなる植物油系ポリオールの製造方法。
【請求項２８】
触媒がスズ触媒であり、触媒の量が全混合物の少なくとも約１００ｐｐｍ重量である請求項２７に記載の方法。
【請求項２９】
触媒の量が少なくとも約２５０ｐｐｍである請求項２８に記載の方法。
【請求項３０】
触媒がチタン触媒であり、触媒の量が少なくとも約１００ｐｐｍ重量である請求項２７に記載の方法。
【請求項３１】
触媒の量が少なくとも約５００ｐｐｍである請求項３０に記載の方法。
【請求項３２】
触媒がエチルヘプタン酸スズ（ＩＩ）、オクタン酸スズ（ＩＩ）、ジブチルスズ（ＩＶ）ジラウレート及びこれらの組合せからなる群から選択される請求項２８に記載の方法。
【請求項３３】
触媒がチタンテトライソプロポキシド、チタンテトライソブトキシド又はこれらの組合せである請求項３０に記載の方法。
【請求項３４】
触媒が酵素触媒である請求項２７に記載の方法。
【請求項３５】
触媒がリパーゼである請求項３４に記載の方法。
【請求項３６】
触媒が炭酸塩触媒を含む請求項２７に記載の方法。
【請求項３７】
触媒がK_2CO_3、$NaHCO_3$又はこれらの組合せである請求項３６に記載の方法。
【請求項３８】
開始剤が少なくとも１個の第二級ヒドロキシル基又は第二級アミノ基を有する請求項２７に記載の方法。
【請求項３９】
開始剤がグリセロールである請求項２７に記載の方法。
【請求項４０】
開始剤が、反応温度及び真空で、植物油系モノマーの不存在下で、最大約１２０分間で実質的に蒸発するような蒸発性を有する請求項２７に記載の方法。
【請求項４１】
ポリイソシアネートと請求項１に記載の植物系ポリオールとの反応生成物を含むポリウレタン。
【請求項４２】
ポリイソシアネートと請求項１２に記載の植物系ポリオールとの反応生成物を含むポリウレタン。
【請求項４３】
ｉ）触媒の存在下で、式：

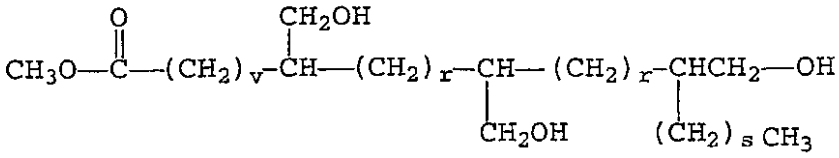
【化１４】



I,



II,



III,

（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ及びｓは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ以上でありそしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８である）
の少なくとも１個を有する植物油系モノマーを、ＶＯＢモノマーの幾らかの部分が反応するまで加熱し、続いて、

ｉｉ）ポリオール、ポリアミン、アミノアルコール又はこれらの混合物である開始剤を、工程（ｉ）の反応したＶＯＢモノマーに、真空下で、植物系ポリオールを生成するのに十分な時間及び温度で導入することを含んでなる植物系ポリオールの製造方法。

【請求項４４】

開始剤が工程（ｉｉ）の反応条件で蒸発性である請求項４３に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、例えばポリウレタンフォームを製造するための植物油系ポリオールの改良された製造方法に関する。

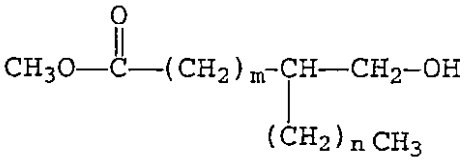
【背景技術】

【０００２】

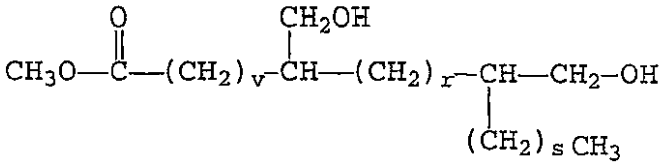
ポリウレタンは、ポリイソシアネートとポリオールとの反応によって製造される。最初のポリウレタンの大規模商業的製造は、軟質フォームを製造するために、ジオール又はポリオールとジカルボン酸とのエステル縮合反応からのポリエステルポリオールを使用して起こった。このポリエステルポリオールは、低コスト及び広範囲のポリオールを製造するための能力のために、ポリエーテルポリオールによって取って代わられた。ポリエーテルは、活性水素出発化合物（ポリオール及びポリアミン）を含む石油原料から誘導されるエポキシド（オキシラン）を重合させることによって製造される。

【０００３】
硬質ポリウレタンフォームはひまし油又はひまし油副生物で製造されてきた。ひまし油は、その低分子量（短い鎖長）及び高い官能性（トリヒドロキシル）のために、硬質フォームに於いて使用されてきた。
【０００４】
Ｐｅｅｒｍａｎ等の特許文献１、特許文献２及び特許文献３に開示されているもののような植物性又は再生可能な原料からポリオールを製造するための試みがなされてきた。Ｐｅｅｒｍａｎ等は、ヒドロキシエステルモノマーをポリオール又はポリアミンと反応させる方法を記載している。しかしながら、Ｐｅｅｒｍａｎ等は、特に、転化の程度を制限することにより又は化学量論的に必要な量からかけ離れた量の反応剤を使用することにより回避することができる、ゲル化の問題点を記載している。その結果、Ｐｅｅｒｍａｎ等は、それらの得られたポリオールからのエラストマー（架橋した硬質ポリウレタン）を記載しているのみである。更に、第二級ヒドロキシルの存在は、発汗を起こすと記載されており、この場合、生成物は濡れているように見え、そして完全に硬化しておらず、従って、グリセロールのような低コストの再生可能な開始剤の使用を制限する。
【０００５】
【特許文献１】米国特許第４，４２３，１６２号明細書
【特許文献２】米国特許第４，４９６，４８７号明細書
【特許文献３】米国特許第４，５４３，３６９号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
従って、前記のものの一つのような、先行技術の問題点の１個又はそれ以上を解決する、生成方法及び植物系ポリオールの両方を提供することが望ましい。特に、如何なる他のポリオールの存在も無しに軟質ポリウレタンフォームを製造するために使用することができる植物油系（ＶＯＢ）ポリオールを提供することが望ましい。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明の第一の面は、
ｉ）ポリオール、ポリアミン、アミノアルコール又はこれらの混合物である開始剤と、
式：
【０００８】

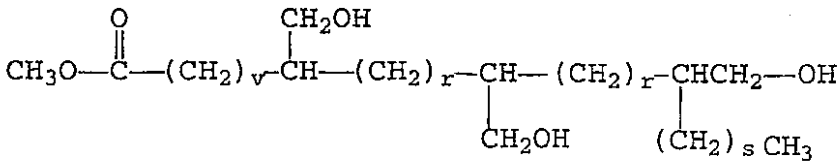
【化１】



I,



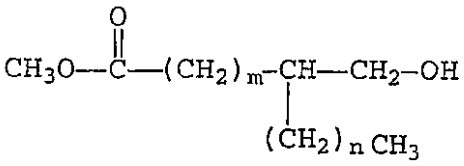
II,



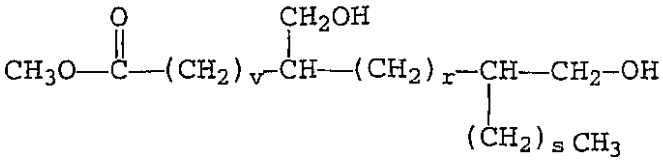
III,

【０００９】
（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ及びｓは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ以上でありそしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８である）
の少なくとも１個を有する植物油系（ＶＯＢ）モノマーとを混合し、そして
ｉｉ）この混合物を、反応温度に、反応時間、真空下でそして植物油系ポリオールを生成するために十分な量の触媒の存在下で加熱する
ことを含んでなる植物油系ポリオールの製造方法である。この開始剤は、反応条件下でエステル交換反応できるエステル基を含有していない。
【００１０】
前記第一の方法は、驚くべきことに、ポリイソシアネートと反応したとき軟質フォームを形成するために十分なヒドロキシル官能基及び分子量を有する非ゲル化ポリオールを形成できる。この方法は、真空下で実施しても、ＶＯＢポリオールを形成するために使用される反応温度で比較的迅速に蒸散する開始剤を使用することができる。この方法は、驚くべきことに、３個のヒドロキシル基を有するＶＯＢモノマーが存在するときでも、新規な非ゲル化ＶＯＢポリオールを作る。最後に、驚くべきことに、この方法が、ＶＯＢモノマーの全てが反応するが、ポリオール中に、ＶＯＢモノマーの量が、それと反応するために必要な化学量論的量よりも遙かに過剰であっても、反応しなかった開始剤の幾らかのヒドロキシル基又はアミン基が存在することが見出された。
【００１１】
本発明の第二の面は、
ｉ）触媒の存在下で、式：
【００１２】

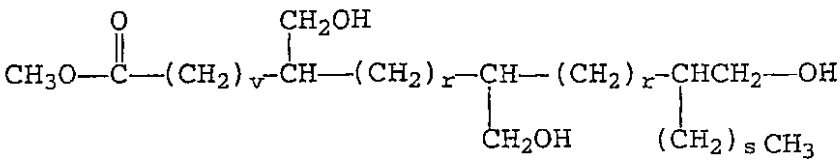
【化２】



I,

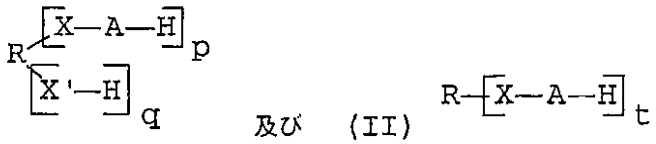


II,

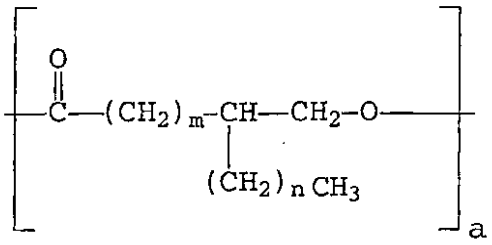


III,

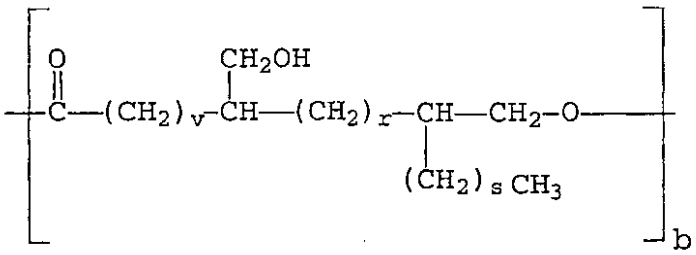
【００１３】
（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ及びｓは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ以上でありそしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８である）
の少なくとも１個を有する植物油系モノマーを、ＶＯＢモノマーの幾らかの部分が反応するまで加熱し、続いて、
ｉｉ）ポリオール、ポリアミン、アミノアルコール又はこれらの混合物である開始剤を、工程（ｉ）の反応したＶＯＢモノマーに、真空下で、植物系ポリオールを生成するために十分な時間及び温度で導入する
ことを含んでなる植物系ポリオールの製造方法である。本発明のこの面は、驚くべきことに、開始剤を、ＶＯＢモノマーが、例えば実質的な分子量を作った後に添加しても、同様のＶＯＢポリオールを作ることが見出された。この方法は、生成されるＶＯＢポリオールの得られる分子量に改良された制御を与えると信じられる。
【００１４】
本発明の第三の面は、
【００１５】
【化３】



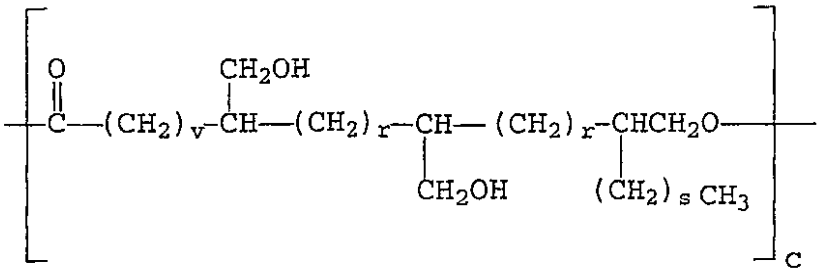
【００１６】
［式中、Ｒはポリオール、ポリアミン又はアミノアルコール開始剤の残基であり、Ｘ及びＸ′は、同じか又は異なっていてよく、そしてＯ、Ｎ又はＮＨであり、ｐは１～５の整数であり、ｑは１～５の整数であり（但し、ｐ＋ｑは３～８である）、ｔは３～８の整数であり、そしてＡは、同じか又は異なっていてよく、そしてＡ１、Ａ２及びＡ３からなる群から選択され、ここで、Ａ１は
【００１７】
【化４】



【００１８】
であり、Ａ２は、
【００１９】
【化５】



【００２０】
であり、Ａ３は、
【００２１】
【化６】



【００２２】
（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ、ｓ、ａ、ｂ及びｃは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼ

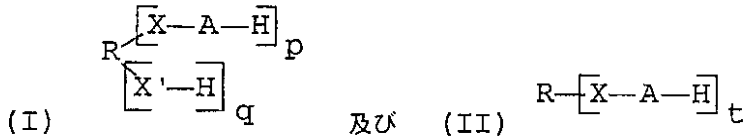
ロ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ以上でありそしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８であり、ａは０～３５であり、ｂは０～３５であり、そしてｃは０～３５であるが、植物油系ポリオールの任意の分子中の全てのａ、ｂ及びｃは、全てゼロではなく、そして（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）は、植物油系ポリオール中で約５～約１００である）
である］
からなる植物油系ポリオールである。ヒドロキシルのそれぞれ又は全ては、他のＶＯＢモノマーのメチルエステルと反応できることが理解される。それで、上に示される構造は、実際の反応度を単にモデル化する（即ち、反応した１個のＶＯＢモノマーヒドロキシル）ことが理解される。しかしながら、利用可能なヒドロキシル基の何れか又は全ては、重合の条件下で反応することができる。即ち、鎖の成長は、上記の構造に於いて示したヒドロキシル部位に於いてのみならず、ＶＯＢモノマーのヒドロキシルの何れに於いても起こり得る。ＶＯＢモノマーの利用可能なヒドロキシル基の１個より多くをアシル化できることも考えられる。

【００２３】

本発明の第四の面は、

【００２４】

【化７】

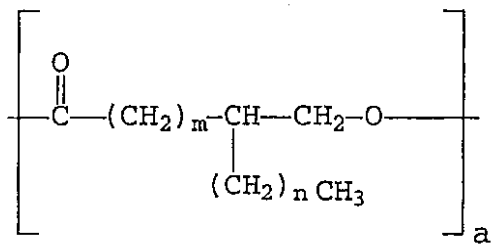


【００２５】

［式中、Ｒはポリオール、ポリアミン又はアミノアルコール開始剤の残基であり、Ｘ及びＸ′は、同じか又は異なっていてよく、そしてＯ、Ｎ又はＮＨであり、ｐは１～５の整数であり、ｑは１～５の整数であり（但し、ｐ＋ｑは２～８である）、ｔは２～８の整数であり、そしてＡは、同じか又は異なっていてよく、そしてＡ１、Ａ２及びＡ３からなる群から選択され、ここで、Ａ１は

【００２６】

【化８】

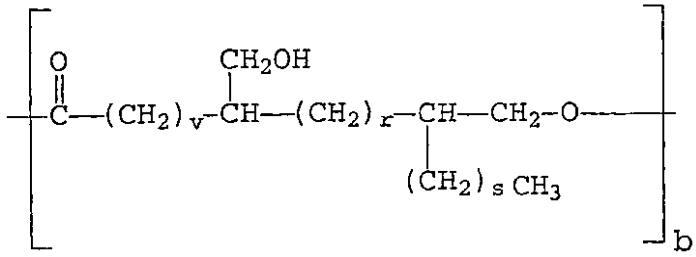


【００２７】

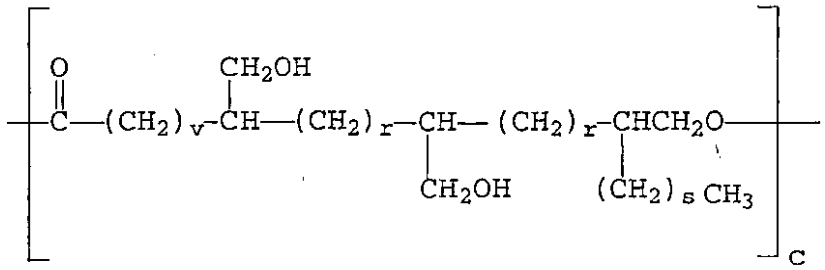
であり、Ａ２は、

【００２８】

【化９】



【００２９】
であり、Ａ３は、
【００３０】
【化１０】



【００３１】
（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ、ｓ、ａ、ｂ及びｃは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ以上であり、そしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ以上であり、そしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８であり、ａは０～３５であり、ｂは０～３５であり、そしてｃは０～３５であるが、全てのａ、ｂ及びｃは、本質的に全てゼロではなく、Ａの少なくとも一部はＡ３であり、そして（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）は植物油系ポリオール中で０よりも大きく約１００までである）
である］
を含んでなる植物油系ポリオールである。
【００３２】
この植物油系ポリオールは、ポリオールが使用される任意の応用に於いて使用することができる。例には、エラストマー、コーティング、接着剤、シーラント、硬質フォーム及び特に軟質フォームのような、全ての種類のポリウレタン応用が含まれる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００３３】
本発明の植物系ポリオールは、開始剤と植物油系（ＶＯＢ）モノマーとの反応によって製造される。この開始剤は、ＶＯＢモノマーと反応する少なくとも１個の活性水素を有する。この開始剤は、式：

$$R(XH)_p$$

（式中、ＸはＯ、Ｎ又はＮＨであり、そしてｐは１～８である）
によって示すことができる。この式に於いて、Ｘは同じか又は異なっていてよい。従って、この開始剤は、ポリオール、ポリアミン及びアミノアルコールを包含する。Ｒは、一般的に、アルカン（Ｃ－Ｃ）、アルケン（Ｃ＝Ｃ）、エーテル（Ｃ－Ｏ－Ｃ）結合又はこれ

らの組合せの、直鎖、環式鎖又はこれらの組合せを表す。上記の鎖内の炭素は、メチル基又はエチル基によって置換されていてよい。一般的に、開始剤の分子量は、最大３２～約２０００である。好ましくは、この分子量は、少なくとも約５０、更に好ましくは少なくとも約６０、最も好ましくは少なくとも約９０で、好ましくは最大約１４００、更に好ましくは最大約１２００、最も好ましくは最大約８００までである。

【００３４】

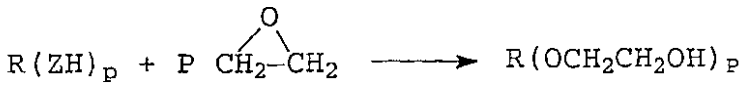
代表的ポリオール開始剤には、ネオペンチルグリコール、１，２－プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、グリセロール、アルカンジオール、例えば１，６－ヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、１，４－ブタンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、９（１）－ヒドロキシメチルオクタデカノール、１，４－ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、８，８－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５，２，１，$0^{2,6}$］デセン、ジメロール(Dimerol)アルコール（ヘンケル社(Henkel Corporation)から入手可能な３６カーボンジオール）、水素化ビスフェノール、９，９（１０，１０）－ビスヒドロキシメチルオクタデカノール、１，２，６－ヘキサントリオール、その中に存在するアルコール又はアミン基の少なくとも１個が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はこれらの混合物と反応している上記のもののいずれか及びこれらの組合せが含まれる。

【００３５】

その中に存在するアルコール基の少なくとも１個が、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドと反応している上記のもののいずれかは、ヒドロキシルの活性水素が反応して、下記の式：

【００３６】

【化１１】



【００３７】

（式中、Ｒは前記定義と同じである）

によって例示されるポリエーテルポリオールを形成することを意味する。また、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの代わりに他のアルコキシル化剤でよいことが理解される。アミン基もまた、アルコキシル化剤と反応させることができる。

【００３８】

代表的ポリアミン開始剤には、エチレンジアミン、ネオペンチルジアミン、１，６－ジアミノヘキサン、ビスアミノメチルトリシクロデカン、ビスアミノシクロヘキサン、ジエチレントリアミン、ビス－３－アミノプロピルメチルアミン及びトリエチレンテトラミンが含まれる。

【００３９】

代表的アミノアルコールには、エタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンが含まれる。

【００４０】

使用することができる他の有用な開始剤には、米国特許第４，２１６，３４４号明細書、米国特許第４，２４３，８１８号明細書及び米国特許第４，３４８，５４３号明細書並びに英国特許第１，０４３，５０７号明細書に記載されているポリオール、ポリアミン又はアミノアルコールが含まれる。

【００４１】

好ましくは、開始剤は、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエ

リスリトール、ソルビトール、スクロース、グリセロール、１，２－プロピレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ビス－３－アミノプロピルメチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、９（１）－ヒドロキシメチルオクタデカノール、１，４－ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、８，８－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５，２，１，$0^{2,6}$］デセン、ジメロールアルコール、水素化ビスフェノール、９，９（１０，１０）－ビスヒドロキシメチルオクタデカノール、１，２，６－ヘキサントリオール、その中に存在するアルコール又はアミン基の少なくとも１個が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はこれらの混合物と反応している上記のもののいずれか及びこれらの組合せからなる群から選択される。

【００４２】

更に好ましくは、開始剤は、ネオペンチルグリコール、１，２－プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、エトキシル化ペンタエリスリトール、プロポキシル化ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、グリセロール、エトキシル化グリセロール、プロポキシル化グリセロール、ジエタノールアミン、アルカンジオール、例えば、１，６－ヘキサンジオール、１，４－ブタンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ビス－３－アミノプロピルメチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、９（１）－ヒドロキシメチルオクタデカノール、１，４－ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、８，８－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５，２，１，$0^{2,6}$］デセン、ジメロールアルコール、水素化ビスフェノール、９，９（１０，１０）－ビスヒドロキシメチルオクタデカノール、１，２，６－ヘキサントリオール及びこれらの組合せからなる群から選択される。

【００４３】

なお更に好ましくは、開始剤は、グリセロール、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、ペンタエリスリトール、ジエチレントリアミン、ソルビトール、スクロース又はその中に存在するアルコール若しくはアミン基の少なくとも１個が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド若しくはこれらの混合物と反応している上記のもののいずれか及びこれらの組合せからなる群から選択される。

【００４４】

最も好ましくは、開始剤は、グリセロール、ペンタエリスリトール、スクロース、ソルビトール、エトキシル化グリセロール、プロポキシル化グリセロール、エトキシル化ペンタエリスリトール、プロポキシル化ペンタエリスリトール又はこれらの混合物である。

【００４５】

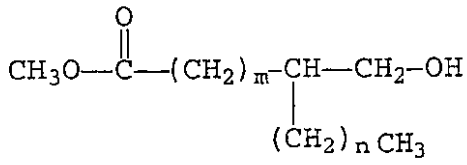
驚くべきことに、本発明の方法を使用して、少なくとも１個の第二級ヒドロキシル又は第二級アミンを有する開始剤（例えば、グリセロール）を使用することが好ましい。この反応は、ＶＯＢモノマーを、例えばグリセロールと、得られた植物油系ポリオールが、少なくとも幾らかのポリオール分子を有するような様式で反応させることができるので（この場合、グリセロールの第一級ヒドロキシルの少なくとも１個はＶＯＢモノマーと反応しないが、第二級ヒドロキシルは反応する）、これは驚くべきことである。これを以下更に説明する。

【００４６】

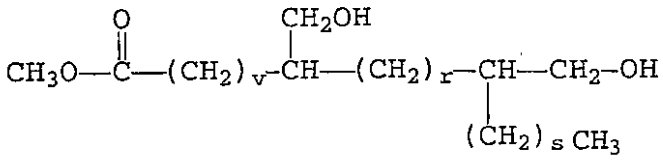
ＶＯＢモノマーは、式：

【００４７】

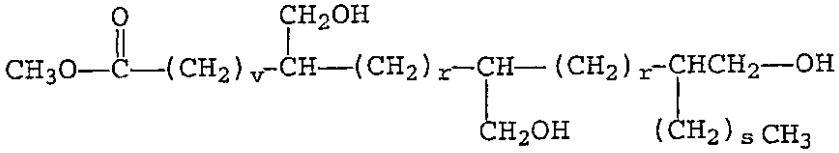
【化１２】



I,



II,



III,

【００４８】
（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ及びｓは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ以上であり、そしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８である）
の少なくとも１個を有する植物油系モノマーである。

【００４９】
このＶＯＢモノマーは、水酸化ナトリウム水溶液のような塩基で鹸化したとき、脂肪酸及びグリセロールを生成し、脂肪酸の少なくとも一部が不飽和脂肪酸である（即ち、少なくとも１個の炭素二重結合を含有する）トリグリセリドからなる、任意の動物脂又は植物油であってよい。好ましい植物油は、少なくとも約７０重量％の不飽和脂肪酸を生成するものである。更に好ましくは、植物油は、少なくとも約８５重量％、更に好ましくは少なくとも８７重量％、最も好ましくは少なくとも約９０重量％の不飽和脂肪酸を生成する。植物油、動物脂又は他のいずれかの源泉から誘導された特定の脂肪酸を使用できることが理解される。即ち、例えば、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びアラキドン脂肪酸アルキルエステルを、直接ＶＯＢモノマーを生成するために使用することができる。しかしながら、前記のような植物油を使用することが好ましい。好ましい植物油には、例えば大豆油、紅花油、綿実油、亜麻仁油、落花生油、オリーブ油、ひまわり油、カノラ油、菜種油、トウモロコシ油、ヤシ油又はこれらの組合せが含まれる。更に好ましくは、植物油は大豆油、ひまわり油、カノラ油、トウモロコシ油、菜種油又はこれらの組合せである。最も好ましくは、植物油は、大豆油、ひまわり油、カノラ油又はこれらの組合せである。植物油は、遺伝子的に改質した生物、例えば、遺伝子的に改質した大豆、ひまわり又はカノラから得ることができる。

【００５０】
次いで、不飽和脂肪酸アルキルエステルを、当該技術分野で公知のいずれかの適当な方法によって、ＶＯＢモノマー（ヒドロキシメチルエステル）に生成させることができる。

例えばヒドロキシメチル基は、コバルト又はロジウム触媒を使用するヒドロホルミル化方法、続いて接触還元又は化学還元による、ヒドロキシメチル基を得るためのホルミル基の水素化によって導入することができる。ヒドロキシメチルエステルを生成するための手順は、米国特許第４，２１６，３４３号明細書、米国特許第４，２１６，３４４号明細書、米国特許第４，３０４，９４５号明細書及び米国特許第４，２２９，５６２号明細書並びに特に米国特許第４，０８３，８１６号明細書に記載されている。脂肪酸からヒドロキシメチルエステルを生成するための他の公知の方法も、米国特許第２，３３２，８４９号明細書及び米国特許第３，７８７，４５９号明細書に記載されているように使用することができる。

【００５１】

ＶＯＢモノマーを生成する際に、ホルミル化した脂肪酸アルキルエステルは、完全にホルミル化することができ又は部分的にのみホルミル化することができる。即ち、特定の植物油の脂肪酸アルキルエステルは、幾らかの残留する不飽和（Ｃ＝Ｃ）結合を有していてよい。しかしながら、好ましくは、ホルミル化後に残留する不飽和結合の量は、発明者Ｄｏｎａｌｄ　Ｍｏｒｒｉｓｏｎ等を有する、同時に出願された特許出願、発明の名称「種子油から誘導されたアルデヒド及びアルコール組成物」、代理人ドケット番号第６３１０４号並びに２００３年４月２５日に出願された米国仮特許出願第６０／４６５，６６３号及びそれからの優先権を主張する同時に出願された非仮特許出願（参照して本明細書に含める）に記載されている通りである。脂肪酸アルキルエステルをホルミル化した後、これらを、望ましくは残留する不飽和結合が本質的に存在しない（即ち、最大でも微量で、好ましくは検出可能な量の不飽和が存在しない）ように水素化する。

【００５２】

ＶＯＢモノマー及び開始剤を、当該技術分野で公知の任意の適当な手段によって、一緒に混合又はブレンドする。例えば簡単な攪拌で十分である。

【００５３】

ＶＯＢモノマー及び開始剤を、反応温度に、反応時間、真空下でそして植物油系ポリオールを生成するために十分な量の触媒の存在下で加熱する。使用される反応温度は、例えばＶＯＢモノマー、開始剤及び触媒の関数であるが、この反応温度は、スズ又はチタン触媒を使用したとき、一般的に少なくとも約１４０℃～約３００℃である。好ましくは、少なくとも約１５０℃、更に好ましくは少なくとも約１８０℃、最も好ましくは少なくとも約１９０℃で、好ましくは最高約２５０℃、更に好ましくは最高約２２０℃、最も好ましくは最高約２１０℃までである。

【００５４】

触媒は、任意の適当な触媒、例えばスズ、チタン、酵素触媒（例えば、リパーゼ）、炭酸塩触媒（例えば、K_2CO_3、$NaHCO_3$）又はこれらの組合せであってよい。

【００５５】

好ましい態様に於いて、触媒は、反応温度を、約１００℃乃至ほぼ室温にまで下げることを可能にする、酵素触媒、例えばリパーゼである。これによって、次いで、スズ又はチタン触媒を使用する、より高い温度によって分解する開始剤（例えば糖）の使用が可能になる。

【００５６】

反応時間は、同様に、反応温度について前記した変数に依存する。一般的に、この時間は、少なくとも約１０分で最高約２４時間までである。好ましくは、反応時間は、少なくとも約１５分間、更に好ましくは少なくとも約３０分間、更に好ましくは少なくとも約１時間で、好ましくは最高約１２時間、更に好ましくは最高約９時間、最も好ましくは最高約５時間までである。

【００５７】

ＶＯＢポリオールを生成するために、反応を真空下で実施することが重要であることが見出された。これは、開始剤が反応温度で蒸発性である場合に、まさに真実である。蒸発性は、開始剤が、真空下で全反応時間よりも実質的に短い時間内で、完全に蒸散すること

を意味する。例えば、開始剤がグリセロールであるとき、反応容器内のグリセロールマイナスＶＯＢモノマーは、約２０トールの真空下で約１２０分間内に２００℃で蒸散するであろう。一般的に、真空は少なくとも約１００トールである。好ましくは、真空は少なくとも約５０トールであり、更に好ましくは、真空は少なくとも約２０トールである。

【００５８】

好ましい態様に於いて、特に、蒸発性開始剤を使用するとき、ＶＯＢを、反応器内に真空下で反応温度で、ＶＯＢモノマーの実質的量をエステル交換反応させるために十分な時間の間（例えば、ＶＯＢモノマーのエステル基の少なくとも約１０％がエステル交換反応を受ける）置き、続いて開始剤を添加してＶＯＢポリオールを生成させる。この方法によって、蒸発性開始剤の実質的な損失無しに、分子量の正確な制御が可能になる。

【００５９】

スズ触媒又はチタン触媒を単独で使用するとき、触媒の量も重要であることが見出された。これは、開始剤が前記のように蒸発性であるとき特に真実である。触媒の量は、ＶＯＢポリオールを実現するために十分に迅速に、開始剤とＶＯＢモノマーとの間の反応を実施するための或る最小量でなくてはならない。触媒の量は、例えば触媒、ＶＯＢモノマー及び開始剤の特定の種類に依存する。

【００６０】

一般的に、スズ触媒を使用するとき、触媒の量は、全反応混合物に対して、少なくとも約１００ｐｐｍ重量～最大約２５００ｐｐｍ重量のスズである。好ましくは、スズ触媒の量は、少なくとも約２５０ｐｐｍ、更に好ましくは少なくとも約５００ｐｐｍ、最も好ましくは少なくとも約１０００ｐｐｍで、好ましくは最大約２０００ｐｐｍ、更に好ましくは最大約１５００ｐｐｍまでである。スズ触媒は、当該技術分野で公知の任意の適当なスズ触媒であってよい。代表的スズ触媒には、オクタン酸スズ（ＩＩ）、２－エチルヘプタン酸スズ（ＩＩ）、ジブチルスズ（ＩＶ）ジラウレート及び同様に機能化されている他のスズ触媒が含まれる。好ましくは、スズ触媒は、オクタン酸スズ（ＩＩ）、２－エチルヘプタン酸スズ（ＩＩ）、ジブチルスズ（ＩＶ）ジラウレート及びこれらの組合せである。

【００６１】

一般的に、チタン触媒を使用するとき、触媒の量は、全反応混合物に対して、少なくとも約１００ｐｐｍ重量～最大約２５００ｐｐｍ重量のチタンである。好ましくは、チタン触媒の量は、少なくとも約２５０ｐｐｍ、更に好ましくは少なくとも約５００ｐｐｍ、最も好ましくは少なくとも約１０００ｐｐｍで、好ましくは最大約２０００ｐｐｍ、更に好ましくは最大約１５００ｐｐｍまでである。チタン触媒は、当該技術分野で公知の任意の適当なチタン触媒であってよい。代表的チタン触媒には、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトライソブトキシド又は任意の適切に機能化されたチタン（ＩＶ）アルコキシドが含まれる。好ましくは、チタン触媒はチタンテトライソプロポキシドである。

【００６２】

ＶＯＢモノマーの開始剤反応性基に対する比は、典型的に、少なくとも化学量論的量（即ち、開始剤が１モルのグリセロールである場合、ＶＯＢモノマーの量は少なくとも３モルである）～最大約１００である。好ましくは、ＶＯＢモノマーの開始剤反応性基に対する比は、少なくとも２、更に好ましくは少なくとも約５，なお更に好ましくは少なくとも約７、最も好ましくは少なくとも約１０で、好ましくは最大約５０、更に好ましくは最大約２５、最も好ましくは最大約２０までである。驚くべきことに、これらのより高い比を使用するとき、その中に複数のヒドロキシ基モノマーを有するＶＯＢモノマーと反応させるときでも、ゲル化されず、そして液体でさえあるＶＯＢポリオールを生成させることができることが見出された。

【００６３】

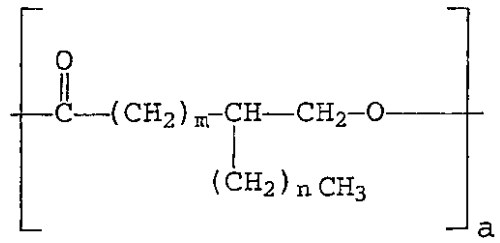
本発明の方法を使用するとき、驚くべきことに、ＶＯＢポリオールが全体として少なくとも５のＶＯＢモノマー対開始剤反応性部位比を有していても、反応していない少なくとも１個の開始剤反応性基を有するポリオール分子からなるポリオールの少なくとも一部を有するＶＯＢポリオールを生成できることが見出された。即ち、このＶＯＢポリオールは

【００６４】
【化１３】

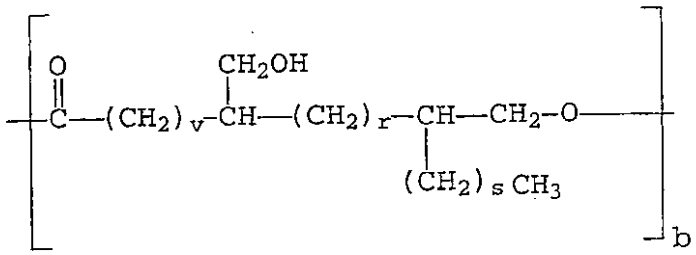


(I) 及び (II)

【００６５】
［式中、Ｒはポリオール、ポリアミン又はアミノアルコール開始剤の残基であり、
Ｘ及びＸ′は、同じか又は異なっていてよく、そしてＯ、Ｎ又はＮＨであり、ｐは１～５の整数であり、ｑは１～５の整数であり（但し、ｐ＋ｑは３～８である）、ｔは３～８の整数であり、そしてＡは、同じか又は異なっていてよく、そしてＡ１、Ａ２及びＡ３からなる群から選択され、ここで、Ａ１は
【００６６】
【化１４】

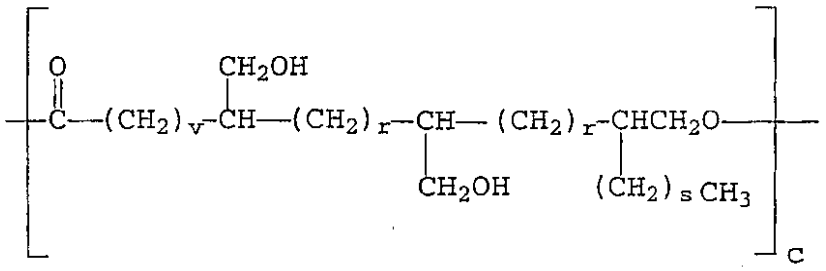


【００６７】
であり、Ａ２は、
【００６８】
【化１５】

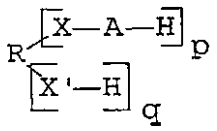


【００６９】
であり、Ａ３は、
【００７０】

【化１６】



【００７１】
（式中、ｍ、ｎ、ｖ、ｒ、ｓ、ａ、ｂ及びｃは整数であり、ｍは３よりも大きく、ｎはゼロ以上でありそしてｍ＋ｎは１１～１９であり、ｖは３よりも大きく、ｒはゼロ以上であり、ｓはゼロ以上であり、そしてｖ＋ｒ＋ｓは１０～１８であり、ａは０～３５であり、ｂは０～３５であり、そしてｃは０～３５であるが、植物油系ポリオールのいずれかの分子中の全てのａ、ｂ及びｃは、全てゼロではなく、そして（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）は、植物油系ポリオール中で約５～約１００である）
である］
からなる。（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）比は、ＶＯＢモノマー対開始剤反応性基比の指標である。
【００７２】
好ましい態様に於いて、ＶＯＢポリオールは、Ａ３構成成分からなるポリオールの少なくとも一部を有する。この特別の態様は、それによって、ポリオールが、例えばポリウレタンフォームを生成するためにイソシアネートと反応した単独のポリオールとして、ＶＯＢポリオールを使用して軟質ポリウレタンフォームを製造する際に使用するために十分な分子量を達成しながら、十分なヒドロキシル機能性を達成できるようになるので好ましい。好ましくは、ＶＯＢポリオール中のＡ３構成成分の量は、全ＶＯＢポリオールの少なくとも約０．０１重量％であり、更に好ましくは、この量はＶＯＢポリオールの、少なくとも約０．０２重量％、最も好ましくは少なくとも約０．０５重量％で、好ましくは最大約２５重量％、更に好ましくは最大約２０重量％、最も好ましくは最大約１０重量％までである。
【００７３】
ＶＯＢポリオールにＡ３が含有されるとき、（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）は、０よりも大きく約１００までである。好ましくは、（ａ＋ｂ＋ｃ）／（ｐ＋ｑ＋ｔ）は少なくとも約０．２５、更に好ましくは少なくとも約０．５、最も好ましくは少なくとも約１で、好ましくは最大約５０、更に好ましくは最大約２５、最も好ましくは最大約２０までである。
【００７４】
他の好ましい態様に於いて、例えば第二級ヒドロキシル又はアミンを有する開始剤を使用するとき、ＶＯＢポリオールは、構造
【００７５】
【化１７】



【００７６】
（式中、少なくとも１個のＸ′－Ｈ基は第一級ヒドロキシル又は第一級アミンであり、そして少なくとも１個のＸ－Ａ－Ｈは開始剤の第二級ヒドロキシル又は第二級アミンに対応する位置に配置されている）
を有するＶＯＢポリオールの一部を有していてよい。好ましくは、ＶＯＢポリオールは、少なくとも部分的に、Ｘ′－Ｈ基の全てが、第一級ヒドロキシル又は第一級アミンであり、そしてＸ－Ａ－Ｈ基の全てが、開始剤の第二級ヒドロキシル又は第二級アミンに対応する位置に配置されている、上記の構造からなっている。
【００７７】
ＶＯＢポリオールは、それを、当該技術分野で公知のポリイソシアネートと、このようなポリウレタンを製造する公知の方法を使用して反応させることによって、ポリウレタンを製造するのに使用することができる。好ましくは、ポリウレタンは軟質フォームである。更に好ましくは、ポリウレタンは、ＶＯＢポリオールをポリイソシアネートと、如何なる他のポリオールも不存在下で反応させることによって生成された軟質フォームである。即ち、ＶＯＢポリオールは、軟質フォームを製造するために使用される唯一のポリオールである。
【００７８】
一般的に、ＶＯＢポリオールは、約３５０～約１０，０００の重量平均分子量を有する。好ましくは、この重量平均分子量は、少なくとも約５００、更に好ましくは少なくとも約１０００、最も好ましくは少なくとも約１２００で、好ましくは最高約１０，０００、更に好ましくは最高約６０００、最も好ましくは最高約３０００までである。ＶＯＢポリオールが液体であることが好ましく、驚くべきことに、使用される方法は、ゲル化することなく、高分子量ポリオールを製造することができる。
【００７９】
本発明のＶＯＢポリオールは、ポリウレタンポリマーの製造のために、当該技術分野で一般的に知られている任意の添加剤と一緒に使用することができる。発泡剤、触媒、界面活性剤、気泡開放剤、着色剤、充填材、耐力増強添加物、例えばコポリマーポリオール、水、内部用離型剤、帯電防止剤、坑微生物剤及び当業者に公知の他の添加剤のような、ある範囲の添加剤の何れも、本発明の範囲内で有用である。
【００８０】
ポリウレタンフォームの形成に於いて典型的に使用される界面活性剤の全範囲が有用であるが、ある種の界面活性剤が、フォーム配合物のポリオール成分として高いパーセントの植物系ポリオールを有するフォームのために好ましい。特に、軟質スラブ材フォームの形成に於いて、低レジリエンス又は「粘弾性」フォームのような特殊グレードの軟質フォームで一般的に使用されているもののような高能率アルコキシシラン界面活性剤が、フォームのポリオール側の１００％がＶＯＢポリオールから製造されるとき、製造された軟質スラブ材フォームの特性を大きく増強することが予想外に見出される。好ましい界面活性剤は、クロンプトン社(Crompton Corporation)から入手できるＬ６２６又はシリコーン単位でグラフト化された他のポリオール側鎖のようなものである。特性向上は、その細度、表面組織及び耐久性並びにフォーム多孔度を示す、フォーム気泡サイズ、気泡構造、フォーム感触又は「手触り」（これはフォームの感覚的感触又は触感品質として定義される）のような特性に於いて観察される。好ましい界面活性剤は、１００％の従来の市販グレードのＥＯ／ＰＯポリオールから製造されたスラブ材フォームに匹敵するような特性を有する、１００％のＶＯＢポリオールからのスラブ材フォーム製品になる。
【００８１】
本発明のＶＯＢポリオールが、広範囲の水濃度で製造されたポリウレタンフォームを形成できることも見出された。一般的に、水濃度は、重量で、ポリオール１００部当たり約１部～ポリオール１００部当たり約１０部の範囲であってよい。好ましくは、水濃度は、重量でポリマー１００部当たり、少なくとも約２部、更に好ましくは少なくとも約３部、最も好ましくは少なくとも約４部で、好ましくは最高約９部、更に好ましくは最高８部、

最も好ましくは最高約６部である。
【実施例】
【００８２】
例１～２７：植物油系脂肪酸メチルエステルからのポリオールの製造方法
大豆油のヒドロキシメチル化した脂肪酸メチルエステル及び９，（１０）－ヒドロキシメチルステアレート（オレイン酸メチルから）を、前記の発明者Ｄｏｎａｌｄ Ｍｏｒｒｉｓｏｎ等を有する、同時に出願された特許出願、発明の名称「種子油から誘導されたアルデヒド及びアルコール組成物」、代理人ドケット番号第６３１０４号に記載されている手順に従って製造する。
【００８３】
グリセロールは、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社(Sigma-Aldrich Chemical Company)から得（ＣＡＳ＃［５６－８１－５］）、真空下２０ｍｍ／１８３℃で蒸留した。蒸留したグリセロールを、次いで窒素下で使用するまで貯蔵した。
【００８４】
ＣＥＩ－６２５は、６２５の数平均分子量を有するグリセロール開始ＥＯポリオールである。これは、ザ・ダウ・ケミカル社(The Dow Chemical Company)で製造されている。
【００８５】
トリメチロールプロパン［７７－９９－６］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。
【００８６】
１，６－ヘキサンジオール［６２９－１１－８］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。
【００８７】
ＣＥＩ－１２００は、１２００の数平均分子量を有するグリセロール開始ＥＯポリオールである。これは、ザ・ダウ・ケミカル社で製造されている。
【００８８】
ＰＥ－２７０は、２７０の数平均分子量までエチレンオキシドでエトキシル化されたペンタエリスリトールベースのポリオールである。ＰＥ－２７０は、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ・ケミカル社から入手可能である。
【００８９】
テトロール(Tetrol)６００は、６００の数平均分子量までエトキシル化されたペンタエリスリトールである。これは、ザ・ダウ・ケミカル社で製造された。
【００９０】
テトロール８００は、８００の数平均分子量までエトキシル化されたペンタエリスリトールである。これは、ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ－アルドリッチ・ケミカル社から入手可能であり、ペンタエリスリトールエトキシレート［３０５９９－１５－６］として販売されている。
【００９１】
スクロース［５７－５０－１］は、インペリアル・シュガー社(Imperial Sugar Co.)から得られる。
【００９２】
Ｄ－ソルビトール［５０－７０－４］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。
【００９３】
ペンタエリスリトール［１１５－７７－５］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。
【００９４】
Ｎ－メチルピロリジノン（ＮＭＰ）［８７２－５０－４］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。
【００９５】

ジエチレングリコール［１１１－４６－６］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。

【００９６】

ボラノール(Voranol)３７０は、スクロースと約８００のＭＷまでプロポキシル化されたグリセロールとの混合物である。これは、６．８５の平均官能性を有し、ザ・ダウ・ケミカル社から得られる。

【００９７】

炭酸カリウム［５８４－０８－７］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。

【００９８】

エチレンジアミン［１０７－１５－３］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。

【００９９】

バノックス(Vanox)９４５は、ＲＴファンデルビルト社(RT Vanderbilt Co. Inc.)から入手可能な酸化防止剤パッケージである。これは、６０～７０％の、２，４，４－トリメチルペンテン及び２－メチルプロペンとのベンゼンアミン，－Ｎ－フェニル－，反応生成物［１８４３７８－０８－３］、２０～２５％のテトラキス（メチレン（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシンナメート））メタン［６６８３－１９－８］、９％の石油プロセスオイル、３．０％未満のＤＭＳ抽出性物質［６４７４２－５２－５］、１％未満のジフェニルアミン［１２２－３９－４］、１％のフェノチアジン［９２－８４－２］の混合物である。

【０１００】

イルガノックス(Irganox)５０５７は、チバ社(Ciba Co.)から入手可能な２，４，４－トリメチルペンテンとのベンゼンアミン，－Ｎ－フェニル－，反応生成物［６８４１１－４６－１］である。

【０１０１】

オクタン酸スズ（ＩＩ）［３０１－１０－０］は、シティ・ケミカル社(City Chemical Co.)から入手可能である。

【０１０２】

スズ（ＩＶ）イソプロポキシド［５４６－６８－９］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。

【０１０３】

オクタン酸第一スズ［３０１－１０－０］は、シティ・ケミカル社から入手可能である。

【０１０４】

酢酸カルシウム［６２－５４－４］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。

【０１０５】

エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ）［３０１－１０－０］は、シグマ－アルドリッチ・ケミカル社から得られる。

【０１０６】

ジブチルスズジラウレート［７７－５８－７］は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ－アルドリッチ・ケミカル社から入手可能である。

【０１０７】

リパーゼ触媒は、ｃａｎｄｉｄａ　ａｎｔａｒｃｔｉｃａから誘導され、そしてアクリレートビーズの上に担持されている。このポリマー担持リパーゼ触媒は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ－アルドリッチ・ケミカル社から入手可能である。

【０１０８】

ヒドロキシル当量重量分析は、オリン(Olin)滴定法によって実施する。

【０１０９】

パーセント酸性度は、ＡＳＴＭ試験方法指定Ｄ４６６２－９３によって測定する。

【０１１０】

分子量値（Ｍｎ、Ｍｗ、Ｍｚ、Ｍｐ、ＰＤ）は、ポリマー・ラブス(Polymer Labs)ＰＬゲルカラム及びポリエチレンオキシド又はポリスチレン標準物質を使用して、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定する。

【０１１１】

例１～１７：脂肪酸メチルエステルから製造された種子油ポリオールのための一般的重合手順

ヒドロキシメチル化した脂肪酸メチルエステルモノマーを、容量が５００ｍＬ～５０００ｍＬである三つ口反応フラスコの中に移した。容量の選択は、当業者に一般に知られており、使用する出発物質の量に依存性である。この反応器に、機械式攪拌機、充填凝縮器、窒素パージ、サーモウォッチ付き加熱マントル及び温度計を取り付けた。真空ラインにドライアイストラップを取り付け、そして真空調節器を取り付けた。開始剤及びモノマーを添加し、そして反応器の内容物を攪拌し、２０トール真空下で５０℃まで加熱しながら脱気した。温度が安定したとき、触媒を添加し、そして温度を最終特定反応温度まで上昇させた。真空についての初期設定を１００トールで開始し、そして圧力を５～２０トールまでゆっくり下げた。加熱を、特定反応温度で、メタノール損失がもはや観察できなくなるまで、通常少なくとも約１時間で２８時間以下、続けた。加熱を続け、５～２０トールの圧力をなお維持しながら、窒素の遅い流れを、窒素パージを通して添加した。重合を１時間以上２８時間以下続けた。幾つかの特定された場合に、バノックス９４５又はイルガノックス５０５７のような酸化防止剤を、液体ポリマーを窒素下でガラスジャーに移す直前に添加した。

【０１１２】

下記の表は、本発明のポリオールを製造するために使用した処方を記載する。下記の本発明の実施例は、本発明の範囲を例示するが、限定するものではないことを意味する。全ての表に於いて、用語「Ｍ／Ｉ比」は、ヒドロキシメチル化脂肪酸メチルエステルモノマー対開始剤のモル比を示すと意味される。触媒は、下記の指示に従って同定される。Ｓｎ（ＩＩ）はオクタン酸第一スズである。Ｓｎ（ＩＶ）はジブチルスズジラウレートである。Ｔｉ（ＩＶ）はチタンテトライソプロポキシドである。Ｃａは酢酸カルシウムである。

【０１１３】

例１～１０：９（１０）－ヒドロキシメチルステアレートから製造されたポリオール

特定された開始剤及び触媒を使用し、前記の手順を使用し、そして下記の表Ｉに詳記したようにして、９，（１０）－ヒドロキシメチルステアレートからポリオールを製造した。

【０１１４】

【表１】

表１：例１～10（ポリオール特性及び運転条件）

例番号	開始剤（モル）	開始剤名称	M/I モル比	触媒（PPM）	温度（℃）	運転時間（時）	粘度（25℃でのcP）	酸度（meq/g）	ヒドロキシル％	HEW	Mp	Mn	Mw	Mz	PD
1	0.483	グリセロール	8.38	Sn(II) 996	205	27	260	0.0145	4.209	404	430	786	1210	1841	1.53
2	0.2463	トリメチロールプロパン	1.5	Sn(II) 97	210	14	–	–	1.49	1140	7863	4125	10,222	19,111	2.48
3	0.0337	1,4-ヘキサンジオール	9.04	Sn(II) 2400	210	14	–	–	1.62	1047	8617	5088	13,217	25293	2.60
4	0.757	CE1-1200	4.68	Sn(II) 1000	205	4	3410	0.0112	2.088	814	4200	2937	4427	6192	1.51
5	0.422	CE1-625	6.99	Sn(II) 1227	195	12	6100	0.0064	2.3674	718	5281	2847	4823	7035	1.69
6	0.6223	CE1-625	6.51	Sn(II) 1012	205	24	2920	0.00168	1.999	850	5440	3118	5295	7473	1.6982
7	0.6243	CE1-625	6.48	Ti(IV) 1018	205	3	4540	0.0030	2.123	801	4451	2893	4524	6340	1.56
8	0.6234	CE1-625	6.54	Sn(IV) 995	205	1	2420	0.0023	1.837	925	3803	2629	3591	4573	1.37
9	0.4049	CE1-625	10.0	Ca 2494	205	27	3170	0.00392	1.746	974	5073	2967	5248	7552	1.77
10	0.060	テトロール 800	5.09	Ti(IV) 1000	205	14	2790	–	2.56	663	5678	3073	6189	11,675	2.01

【０１１５】

例１１～１８：植物油のヒドロキシメチル化脂肪酸メチルエステルから製造したポリオール

前記の一般的手順を使用して、大豆油のヒドロキシメチル化脂肪酸メチルエステルから、植物油系ポリオールを製造した。これらのポリオールを下記の表ＩＩに示す。

【０１１６】

【表２】

表II：例11～18（特性及び反応条件）

例番号	開始剤(モル)	開始剤名称	M/Iモル比	触媒(PPM)	温度(℃)	運転時間(時)	粘度(25℃でのcP)	酸度(meq/g)	ヒドロキシル%	HEW	Mp	Mn	Mw	Mz	PD
11	0.395	CE1-625	7.96	Sn(II) 1188	195	12	5140	0.0030	2.02	841	4472	2959	5018	6770	1.70
12	0.523	CE1-625	5.98	Sn(II) 1365	195	12	4100	0.00248	2.254	754	4009	2615	4342	6413	1.66
13	0.512	CE1-625	5.95	Sn(II) 891	195	6	2730	0.00064	1.881	904	3118	2347	3612	5185	1.54
14	0.404	テトロール600	9.98	Sn(II) 995	205	3	2680	0.0086	1.512	1124	4643	2877	4595	6410	1.60
15	1.445	CE1-625	6.03	Sn(II) 701	195	10	3450	0.00143	2.2524	755	3977	2858	4304	6065	1.51
16	0.637	CE1-625	5.99	Sn(II) 827	195	12	3720	0.0059	2.233	761	4000	2687	4270	6152	1.59
17	2.09	PE-270	1.0	Sn(II) 1097	195	9	4100	0.0037	11.67	145	1082	1053	1450	2014	1.38
18	1.25	CE1-625	1.55	Sn(II) 1034	195	10	1160	0.00401	5.22	325	1299	1491	2047	2861	1.37

【０１１７】

例１９～２２：ＣＥＩ－６２５開始剤及びオクタン酸第一スズ触媒を使用する、植物油系ポリオールの大規模製造

大豆油のヒドロキシメチル化メチルエステル及びＣＥＩ－６２５を、攪拌付き反応器内で一緒にし、そして反応器上で真空を引き、反応器に窒素を再充填することによって、酸素を反応器からパージした。触媒（オクタン酸第一スズ）を反応器に添加し、そして攪拌を続けた。遅い窒素スパージ(sparge)を反応器に供給し、８０トールの真空を維持しながら、この混合物を２０５℃に加熱した。遅い窒素掃気をしながら一定真空下で、加熱を最低４時間続けた。この混合物を６２℃に冷却し、そして酸化防止剤イルガノックス５０５７（１２１ｇ）を、攪拌を続けながら添加した。

【０１１８】

下記の例に於いて、ＦＡＭＥは、重合のために使用した脂肪酸メチルエステルの源泉を示し、ＨＭＳはヒドロキシメチルステアレートを示し、そしてＳｏｙはヒドロキシメチル化した大豆油を示す。触媒Ｓｎ（ＩＩ）はオクタン酸第一スズである。実施例１９～２２のポリオールの特性及び反応条件を、表ＩＩＩに示す。

【０１１９】

【表３】

表III：例19～22の特性及び反応条件

例番号	FAME Kg	開始剤 CE1-625 Kg	M/I 比	触媒 PPM	温度 (℃)	運転時間 (時)	粘度 (25℃ でのcP)	酸度 (meq/g)	ヒドロキシル %	HEW	Mp	Mn	Mw	Mz	PD
19	HMS 38.83	11.39	10:1	Sn(II) 1002	225	4.5	2800	0.00354	2.06	825	5136	3121	5136	7179	1.6456
20	HMS 70.31	20.59	10:1	Sn(II) 1000	205	4	3010	0.000713	2.0421	832	4970	3015	5039	7072	1.6713
21	Soy 26.15	11.8	6:1	Sn(II) 1005	195/20	12	3940	0.002	2.256	772.30	4040	2669	4367	6403	1.64
22	Soy 26.15	11.8	6:1	Sn(II) 1000	195/20	12	3570	0.00489	2.363	779.56	3925	2578	4293	6409	1.67

【０１２０】

例２３～２４：リパーゼ－触媒作用、サッカリドー開始ポリオール

大豆油から製造したヒドロキシメチル化脂肪酸メチルエステルモノマーを、容量が１０

００ｍＬ～５０００ｍＬである三つ口反応フラスコの中に移した。容量の選択は、当業者に一般に知られており、使用する出発物質の量に依存性である。この反応器に、機械式攪拌機、充填凝縮器、窒素パージ、サーモウォッチ付き加熱マントル及び温度計を取り付けた。真空ラインにドライアイストラップを取り付け、そして真空調節器を取り付けた。

【０１２１】

反応剤（モノマー及び開始剤）をフラスコの中に秤量し、２０トール真空下で５０℃まで加熱した。この脱気工程に続いて、触媒（０．５ｇ）を添加した。反応器を５０℃で２０トール真空で６時間維持した。次いで、反応器を２０トール真空下で６０℃に加熱し、そこで更に１２時間保持した。反応器を５０℃まで冷却し、ガラスウールの栓を有する漏斗を通して、生成物を濾過した。この生成物は、室温で放置すると固化した。このポリオールの特性及び反応条件を表ＩＶに示す。

【０１２２】

【表４】

表IV：例23及び24の特性及び反応条件

例番号	開始剤（モル）	開始剤名称	M/I モル比	リパーゼ触媒（g）	温度（℃）	運転時間（時）	粘度（25℃でのcP）	酸度（meq/g）	ヒドロキシル％	HEW	Mp	Mn	Mw	Mz	PD
23	0.0786/0.0672	グリセロール/スクロース	1.49	0.50	50	42	5300	0.0356	8.110	209.6	836	1126	1454	2542	1.29
24	0.0798	グリセロール	8.34	0.50	50	42	592	0.00643	3.563	477.1	800	1207	1504	1954	1.25

【０１２３】

例２５～２６：ＮＭＰ共溶媒と共に製造した、サッカリドー開始種子油ポリオール

大豆油から誘導したヒドロキシメチル化脂肪酸メチルエステルモノマーを、容量が１０

００ｍＬ～５０００ｍＬである三つ口反応フラスコの中に移した。この反応器に、機械式攪拌機、充填凝縮器、窒素パージ、サーモウォッチ付き加熱マントル及び温度計を取り付けた。真空ラインにドライアイストラップを取り付け、そして真空調節器を取り付けた。反応剤（モノマー及び開始剤）をフラスコの中に秤量し、２０トール真空下で１９５℃まで加熱した。このシステムをこの温度で3時間維持し、その間にシステムから水を除去した。システムを２０トール真空下で１９５℃に5時間加熱して、残りの水を除去した。

【０１２４】

システムを開き、そして０．７１ｇの触媒を添加した。反応器を２０トール真空下で１９５℃に加熱し、そこで6時間保持した。反応器を１７０℃まで冷却し、そして５２２ｇのＮＭＰ及び他の０．７１ｇの触媒装入物を添加した。この温度を2時間維持した。次いで、４０ｇの炭酸カリウムを添加し、そして真空を１００トールで維持した。この温度を3時間維持した。反応器には、透明な暗琥珀色の非常に粘稠な液体が含まれていた。ＮＭＰを除去した。もうこれ以上ＮＭＰが除去できなくなった後、反応器を停止し、固体形成を回避するために８０℃で放置した。反応器を１８０℃に加熱し、ガラスウールの栓を含む漏斗を通してゆっくり空けて、全ての固体炭酸塩を除去した。液体流動を保持するために、加熱ランプが必要であった。これらの実施例に於いて、触媒Ｓｎ（ＩＩ）はオクタン酸第一スズであった。例２５及び２６についての特性及び運転条件を表Ｖに示す。

【０１２５】

【表５】

表Ｖ：例25及び26の特性及び運転条件

例番号	開始剤（ｍｌ）	開始剤名称	M/I ml比	触媒 (PPM) Sn(II)	温度 (℃)	運転時間 (時)	粘度 (25℃でのcP)	酸度 (meq/g)	ヒドロキシル %	HEW	Mp	Mn	Mw	Mz	PD
25	0.96	ソルビトール	3.0	1204	195	8	196000超	0.01007	7.064	240	5856	2750	4885	7433	1.78
26	1.90	ペンタエリスリトール	2.0	942	205	10	196000超	0.00335	6.223	273	1213	2904	4542	6670	1.56

【０１２６】

例２７～２８：Ｓｎ（ＩＩ）／K_2CO_3共触媒で製造された種子油ポリオール

下記の例に於いて、触媒は、下記の指示に従って同定される。Ｓｎ（ＩＩ）はオクタン

酸第一スズであり、K_2CO_3は炭酸カリウムである。

【０１２７】

ヒドロキシメチル化脂肪酸メチルエステルモノマーを、容量が（容量の選択は、当業者に一般に知られており、使用する出発物質の量に依存性である。）１０００ｍＬ～５０００ｍＬである三つ口反応フラスコの中に移した。この反応器に、機械式攪拌機、充填凝縮器、窒素パージ、サーモウォッチ付き加熱マントル及び温度計を取り付けた。真空ラインにドライアイストラップを取り付け、そして真空調節器を取り付けた。

【０１２８】

反応剤（モノマー及び開始剤）をフラスコの中に秤量し、１００トール真空下で９０℃まで加熱した。３０分後に、真空を壊し、そしてK_2CO_3を添加した。反応器を１００トール真空下で１２０℃に加熱し、そして１時間後に、オクタン酸第一スズを添加した。圧力を５０トールまで下げ、そしてシステムは、６時間後に目視により粘稠でそして僅かに黄色になった。反応器を６０℃に加熱し、そして生成物を貯蔵容器に移した。

【０１２９】

【表６】

表VI：例27及び28の特性及び反応条件

例番号	開始剤（モル）	開始剤名称	M/I モル比	K_2CO_3/Sn(II) 触媒 (PPM)	温度 (℃)	運転時間 (時)	粘度 (25℃でのcP)	酸度 (meq/g)	ヒドロキシル %	HEW	Mp	Mn	Mw	Mz	PD
27	1.14	ポラノール 370	0.90	4699 /509	90-110	6	2680	0.00081	9.338	182	831	795	826	858	1.04
28	1.02	ジエチレングリコール	2.93	7040 /598	120	6	3230	-	4.075	417	3573	2823	4064	5657	1.44

【０１３０】

例２９：アミン含有開始剤から製造した種子油ポリオール

大豆油から誘導したヒドロキシメチル化脂肪酸メチルエステル混合物（Ｓｏｙモノマー

）（１００ｇ）を、磁気攪拌機、水分トラップ付き凝縮器／窒素パージ、サーモウォッチ付き加熱マントル及び温度計を取り付けた、２５０ｍＬの三つ口フラスコの中に移した。エチレンジアミン（９．１２ｇ）を添加し、そしてN_2下で１４０℃に加熱した。温度が安定になって、２－エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ）触媒（０．１１３３ｇ）を添加し、そしてこの混合物を一夜攪拌した。次いで、窒素ラインを、真空ラインで置き換えた。真空を、５０トールまで徐々に下げた。真空が安定であることを確保するために、反応を周期的にモニターした。重合を一夜続けた。真空を取り外し、そしてポリオールを冷却し、集めた。このポリオールは２５℃で固体であり、ポリオールのＭｐ、Ｍｎ、Ｍｗ、Ｍｚ及びＰＤは、９５５、１０３４、１３１６、１５９８及び１．２７であった。

【０１３１】

例３０：モノマー及び開始剤の異なった添加順序で製造した種子油ポリオール

ＶＯＢモノマー（大豆油から誘導したヒドロキシメチル化脂肪酸メチルエステル混合物）のみを、フラスコの中に秤量し（８．５モル）、そして反応器を２０トール真空下で５０℃に加熱した。脱気に続いて、真空を破壊し、そして１．５８ｇの触媒（オクタン酸スズＩＩ）を添加し、そしてシステムを２０トールで１９５℃に加熱した。単独重合がゲル化まで進まなかったことを確実にするために、反応を綿密にモニターした。４時間後に、溶液は１９５℃でも顕著に粘稠であり、反応器を停止し、サンプリングし、そして窒素下で一夜放置した。ＣＥＩ－６２５開始剤を、フラスコの中に秤量し（１．３８モル）、そして反応器を２０トール真空下で１９５℃に加熱した。溶液は、加熱した後でも顕著に濁っていた。１９５℃で約２時間後に、システムは透明になり、そして溶液は遙かに粘稠でなくなっていた。約８時間後に、反応器を１００℃まで冷却し、そして９．１ｇのイルガノックス１０７６及び５．１ｇのバノックス９４５を添加し、ポリオールをガラス貯蔵容器の中に集めた。このポリオールの特性を表ＶＩＩに示す。

【０１３２】

【表７】

表VII：例30の特性

例番号	粘度 (25℃でのcP)	酸度 (meq/g)	ヒドロキシル %	HEW	Mp	Mn	Mw	Mz	PD
30	3440	0.00323	2.573	660	4725	3163	4560	6184	1.44

【０１３３】

例３１～６７：種子油ポリオールからのポリウレタンの製造方法

全てのフォームサンプルを、下記の一般的手順に従った一致する方法で製造した。

【０１３４】

軟質及び硬質ポリウレタンフォームの製造のために使用する化学成分には、これらに限定されないが、下記のものが含まれる。

【０１３５】

ジエタノールアミン（ＤＥＯＡ）は、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である成形フォーム架橋剤である。

【０１３６】

ダブコ(Dabco)３３ＬＶは、６７％のジプロピレングリコール中の３３％の結晶性ジエチレントリアミンである。これは、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社(Air Products and Chemicals, Inc.)から入手可能である成形フォーム触媒である。

【０１３７】

ダブコＤＣ５１６４は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能である成形フォームシリコーン界面活性剤である。

【０１３８】
テゴスタブ(Tegostab)－ｂ８７０８は、デグッサ・ゴールドシュミット・ケミカルズ社(Degussa Goldschmidt Chemicals Corp.)から入手可能である成形フォームシリコーン界面活性剤である。
【０１３９】
ニアックス(Niax)Ａ－４００は、４０％の第三級アミン／カルボン酸塩（企業秘密）、４０％の水、２０％のビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル及び４％のヒドロキシル化合物（企業秘密）からなる成形フォームアミン触媒である。クロンプトン・ＯＳｉ・スペシャルティーズ社(Crompton OSi Specialties Co.)から入手可能。
【０１４０】
ニアックスＡ－３００は、４０％の第三級アミン／カルボン酸塩（企業秘密）、２０％のトリエチレンジアミン及び４０％の水からなる成形フォームアミン触媒であり、クロンプトン・ＯＳｉ・スペシャルティーズ社から入手可能。
【０１４１】
ポリキャット(Polycat)５８は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能な、成形フォームで使用される特許権を有する組成アミン触媒である。
【０１４２】
ポリキャット５は、ペンタメチルジエチレントリアミンである。エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能である硬質フォーム触媒。
【０１４３】
ポリキャット８は、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミンである。エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能である硬質フォーム触媒。
【０１４４】
ＤＣ－５１６０、軟質スラブ材フォームシリコーン界面活性剤は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能である。
【０１４５】
Ｌ－６２６は、クロンプトン社から入手可能な、低レジリエンス粘弾性軟質スラブ材フォーム界面活性剤である。
【０１４６】
Ｄ－８２６４は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能な、スラブ材フォーム用の最適化されたアミン触媒ブレンドである。
【０１４７】
これらの配合物のために使用した水は、蒸留した脱イオン水である。
【０１４８】
フタル酸ジオクチル中の３３重量％のオクタン酸第一スズ触媒であるＴ－９５は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能である。
【０１４９】
２．７平均官能性、１３重量％エチレンオキシド、ヘテロフェッド(heterofed)３１００ＭＷポリオールであるボラノール３１３７Ａは、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である。
【０１５０】
ボラノール３１３６（３１００ＭＷ１３％ＥＯヘテロクリアーポリオール）及び４３重量％スチレン／アクリロニトリル固体をベースにする１８０７当量重量コポリマーポリオールであるボラノール３９４３Ａは、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である。
【０１５１】
ボラノール３５１２：２．７官能性、３５００ＭＷ１３重量％エチレンオキシド、ヘテロフェッドポリオールは、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である。
【０１５２】
２．８官能性、３０００ＭＷ８重量％エチレンオキシドヘテロフェッドポリオールであるボラノール３０１０は、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である。

【０１５３】
２．６官能性、３０００MW全プロピレンオキシドポリオールであるボラノール３０２２Ｊは、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である。
【０１５４】
スペクフレックス(Specflex)ＮＣ－６３２は、軟質成形フォームで使用される、４．７官能性、プロピレンオキシドブロックプラス１５％エチレンオキシドキャップド１７５０ＥＷポリオールである。ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能。
【０１５５】
スペクフレックスＮＣ－７００は、軟質成形フォームで使用される、ボラノール４７３５（１５８０の当量重量を有する３．０官能性、プロピレンブロックプラス１７％エチレンオキシドキャップドポリオール）をベースにする、４０％固体（スチレン－アクリロニトリル）コポリマーポリオールである。公称当量重量は２６００である。ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能。
【０１５６】
ボラノール３１３６：スラブ材フォームを製造するために使用される、２．７平均官能性、１３重量％エチレンオキシドヘテロフェッド３１００MWポリオール。ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能。
【０１５７】
ボラノールＣＰ１４２１：ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である、軟質スラブ及び成形フォームで使用される、２．９４平均官能性、８０％エチレンオキシドヘテロフェッド５０００MWポリオール。
【０１５８】
ダブコＴ－９は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能な、軟質スラブ材フォームで使用される触媒である、安定化されたオクタン酸第一スズである。
【０１５９】
ボラネート(VORANATE)Ｔ－８０は、８７の当量重量を有するＩ型ＴＤＩ（トルエンジイソシアネート）である。軟質フォームを製造する際に使用され、これはザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である。
【０１６０】
パピ(PAPI)２７は、１３４の当量重量を有する２．７官能性ポリマーＭＤＩ（メチレンジイソシアネート）である。硬質フォームを製造する際に使用され、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能である。
【０１６１】
ファイヤーマスター(Firemaster)－５５０は、ハロゲン化アリールエステル及び芳香族ホスフェートの混合物である。軟質フォームに於ける難燃剤として使用される。グレート・レイクス・ケミカル社(Great Lakes Chemical Co.)から入手可能。
【０１６２】
Ｌ６９００は、硬質フォームで使用されるシリコーン界面活性剤である。クロンプトン・Ｏｓｉ・スペシャルティーズ社から入手可能。
【０１６３】
ＨＣＦＣフォラン(Forane)１４１ｂは、硬質フォームで使用されるヒドロクロロフルオロカーボン発泡剤である。アトンフィナ・ケミカルズ社(Atonfina Chemicals, Inc.)から入手可能。
【０１６４】
ダイポル(Dypol)６８６２は、ダイフレックス社(Dyflex)から入手可能な、エステル及びエーテル基を有する溶媒無し薄黄色分岐ポリアルコールである。
【０１６５】
バイリス(Baylith)Ｌは、バイエル社(Bayer)から入手可能な、ひまし油中の３オングストロームのモレキュラーシーブスの５０％混合物である。
【０１６６】

ボラネートＭ２２０は、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能な、ポリマーＭＤＩ官能度２．７である。

【０１６７】

イソネート(ISONATE)Ｍ１４３は、ザ・ダウ・ケミカル社から入手可能な、カルボジイミド変性した純粋なＭＤＩである。

【０１６８】

植物油系（ＶＯＢ）ポリオールからのポリウレタンの製造のための一般的手順

スズ触媒（フタル酸ジオクチル中のオクタン酸第一スズ、Ｔ－９５）を除く、与えられた配合のポリオール成分の全てを、１クォート容量金属カップの中に、個別に計量し、秤量した。この内容物を、ピン型ミキサーを使用して１８００ｒｐｍで１５秒間予備混合した。次いで、体積によって分配したスズ触媒を、攪拌した成分に添加し、そして１８００ｒｐｍで更に１５秒間混合した。次いで、化学量論的量のトルエンジイソシアネート（ボラネートＴ－８０）を、このカップに添加し、２４００ｒｐｍで３秒間激しく混合した。次いで、カップ内容物を、ポリエチレン袋で内張りした１５インチ×１５インチ×１０インチの木製箱の中に注いだ。吹き出し時間及び全ての他の識別可能な反応特徴を記録した。フォームバンを、換気したヒュームフード下で一夜硬化させた。次いで、これらを環境貯蔵中に置き、そしてＡＳＴＭ試験方法指定Ｄ３５７４－９５を使用する物理的特性評価に付した。

【０１６９】

示された場合に、他のスラブ材フォームデータを、往復混合ヘッド及びポリオールを除く全ての流れの高圧注入を特徴付ける、一般的な連続機械（ポリメチ(Polymech)又はＵＢＴ）上に表した。ポリオール及びイソシアネート温度を、約２３℃に維持した。ポリオール出量は２０ｋｇ／分であった。（例３４～３６及び例４９～５１で使用したポリオールは、ポリオールタンク内又は混合ヘッド内で、ボラノール３１３７Ａとブレンドした）。

【０１７０】

一般的手順に従って、下記の配合に従ってフォームを製造し、表に含まれる機械的試験の結果になった。

【０１７１】

【表８】

表VIII：例31～33（ヒドロキシメチルステアレートポリオールから製造したボックスフォーム）

例番号	31	32	33
成分			
V-3137A	80	65	50
例番号６のポリオール	20	35	50
水	4.5	4.5	4.5
D-8264	0.12	0.12	0.12
DC5160	1	1	1
T-95, mils	0.4	0.4	0.4
指数	110	110	110
TDI	57.8	58.2	58.5
特性			
吹き出し（Blow-Off）	96	95	94
空気流	4.2	4.3	3.3
圧縮永久歪み	3.7	4.3	4.4
密度	1.44	1.54	1.51
25パーセントIFD	39.8	41.3	43.2
65パーセントIFD	71.6	76.8	82.1
ガイド係数	27.6	26.8	28.6
レジリエンス	38	37	36
引張	12.7	12.5	12.1
引裂	1.7	1.7	1.6
伸び	104	90	74

【０１７２】

【表９】

表IX：例34～36（連続フォーム機械上でヒドロキシメチルステアレートポリオールから製造した軟質スラブ材フォーム）

例番号	34	35	36
成分			
ボラノール★ 3137A	80	65	50
例番号19及び20の一緒にしたポリオール	20	35	50
水	4.5	4.5	4.5
D-8264	0.12	0.12	0.12
DC-5160	1.0	1.0	1.0
ダブコT9	0.2	0.2	0.2
ボラネートT-80	57.8	58.1	58.4
フォーム特性			
密度（kg／m^3）	21.1	21.2	21.4
CFD40％（kPa）	3.9	4.3	4.5
IFD40％	156.2	168.4	175.9
SAG係数	2.7	2.8	2.9
ヒステリシス（％）	45	49	53
レジリエンス（％）	40	36	36
ガイド係数	7.4	7.9	8.2
空気流（cfm）	3.1	2.4	2.1
引張（kPa）	89	80	78
伸び（パーセント）	142	128	102
引裂（N／m）	426	337	309

【０１７３】
これらの例は、１１０のＴＤＩ指数で、連続スラブ材フォーム製造機械上で製造した。
【０１７４】

【表１０】

表Ｘ：例37～41（ヒドロキシメチルステアレートポリオールから製造した軟質成形フォーム）

例番号	37	38	39	40	41
成分					
スペクフレックスNC-632	70.00	60.00	50.00	70.00	70.00
スペクフレックスNC-700	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
例番号19及び20の一緒にしたポリオール	10.00	20.00	30.00	10.00	10.00
ボラノール* CP1421				1.00	
ポリキャット58					0.30
ニアックスA-300	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ニアックスA-400	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
デゴスタブ－b8708	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
ダブコ33LV	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
ダブコDC5164	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
DEOA純粋	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
水	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70
合計部	106.35	106.35	106.35	107.35	106.65
ブレンドの水含有量	3.65	3.65	3.65	3.61	3.64
ポリオールブレンドのＯＨ数	56.91	60.24	63.58	56.60	59.72
指数	100	100	100	100	100
フォーム特性					
密度コア	32.1	32.8	33.2	33.5	33.0
CFD50%	4.9	5.5	5.6	5.0	4.7
引張強度	106	114	125	109	102
伸び	104	101	106	105	100
引裂強度	281	271	284	255	266
レジリエンス	58	57	55	57	61
空気流	1.61	2.49	1.68	2.28	2.62
圧縮永久歪み50%	6.5	6.4	8.1	6.0	6.2
圧縮永久歪み90%	11.3	11.3	13.5	8.7	9.7
湿潤圧縮永久歪み70%	21.3	20.7	24.3	17.0	22.1

【０１７５】

【表１１】

表XI：例42～44（一般的なEO／POポリオールとの35％及び50％（ｗ／ｗ）ブレンドとしての種子油ポリオールから製造した軟質フォーム）

例番号	42	43	44
成分			
V-3137a	65	50	65
例番号12のポリオール	35	50	
例番号13のポリオール			35
水	4.5	4.5	4.5
DC-5160	1	1	1
D-8264	0.12	0.12	0.12
T-95	0.4	0.5	0.7
指数	110	110	110
TDI	58.4	58.9	57.7
吹き出し	126	105	95
空気流（cfm）	4.3	2.5	2.6
密度（pcf）	1.48	1.41	1.4
引裂（pli）	1.4	1	1.3
平均（psi）	12.2	13.3	12.8
パーセント伸び	69.5	67.8	83.7
CS_90orig	4.2	4.9	4.3
IFD_スラブ：			
25パーセントlbs	39.2	47.2	44.9
65パーセントlbs	76.3	92.2	84.3
レジリエンス	30	33	33
ガイド係数	26.5	33.5	32.1

【０１７６】

【表１２】

表XII：例45（一般的なEO／POポリオールとの65％（ｗ／ｗ）ブレンドとしての種子油ポリオールから製造した軟質フォーム）

例番号	45
V-3136	35
例番号15のポリオール	65
水	4.5
D-8264	0.12
L-626	1
DC5160	1
T-95, mils	0.32
指数	110
TDI	59.4
吹き出し（秒）	88
空気流	測定しなかった
圧縮永久歪み	測定しなかった
密度	測定しなかった
25％IFD	測定しなかった
65％IFD	測定しなかった
ガイド係数	測定しなかった
レジリエンス	測定しなかった
引張	測定しなかった
引裂	測定しなかった

【０１７７】

【表１３】

表XIII：例46～48（ポリオール成分の100％としての種子油ポリオールから、異なったイソシアネート指数で製造した軟質フォーム）

例番号	46	47	48
V-3137A			
例番号15のポリオール	100	100	100
水	4.5	4.5	4.5
D-8264	0.12	0.12	0.12
L-626	3	3	3
DC5160			
T-95, mils	0.38	0.28	0.38
指数	100	110	120
TD	57.4	63.1	68.8
吹き出し		87	104
空気流	0.91	0.63	0.31
密度	1.56	1.52	1.48
25％IFD	39.6	37.8	49.6
65％IFD	87.9	93.6	95.5
ガイド係数	25.4	24.9	33.5
レジリエンス	28	29	32

【０１７８】

【表１４】

表XIV：例49～51（20%，35%及び50%での植物油系ポリオールからの軟質スラブ材フォームの連続的製造）

例番号	49	50	51
成分			
V-3137	80	65	50
例番号21及び22の一緒にしたポリオール	20	35	50
水	4.5	4.5	4.5
D-8264	0.12	0.12	0.12
DC5160	1	1	1
ダブコＴ－９	0.16	0.14	0.12
指数	110	110	110
ボラネートT80	57.4	58.4	58.8
特性			
空気流	4.5	4.1	4.1
圧縮永久歪み75%	3.5	4.7	7.8
密度（kg／m^3）	22.8	23.4	22.5
40%IFD	166.6	167.5	186.4
ガイド係数	7.3	7.2	8.3
SAG	2.7	2.7	2.9
レジリエンス（%）	42	39	39
引張（kPa）	60	61	75
引裂（kPa）	279	266	194
伸び	88	93	71

【０１７９】

【表１５】

表XV：例52（コポリマーポリオールと共に
種子油ポリオールから製造した軟質フォーム）

例番号	52
成分	
ボラノール－3136	15
ボラノール－3943A	35
例番号15のポリオール	50
水	
D-8264	0.12
DC5160	1
T-95, mils	0.32
指数	110
TDI	57.5
吹き出し（秒）	93
空気流	4
圧縮永久歪み	1.9
密度	1.48
25%IFD	37.61
65%IFD	92.3
ガイド係数	25.4
レジリエンス	31

【０１８０】

【表１６】

表XVI：例53～56（コポリマーポリオールと共に種子油ポリオールから製造した軟質成形フォーム）

例番号	53	54	55	56
成分				
スペクフレックスNC-632	70.00	60.00	50.00	40.00
スペクフレックスNC-700	20.00	20.00	20.00	20.00
例番号21及び22からの一緒にしたポリオール	10.00	20.00	30.00	40.00
ボラノールCP1421				
ポリキャット58				
ニアックスA-300	0.25	0.25	0.25	0.25
ニアックスA-400	0.10	0.10	0.10	0.10
デゴスタブ－b8708	0.80	0.80	0.80	0.80
ダブコ33LV	0.30	0.30	0.30	0.30
ダブコDC5164	0.20	0.20	0.20	0.20
DEOA純粋	1.00	1.00	1.00	1.00
水	3.70	3.70	3.70	3.70
合計部	106.35	106.35	106.35	106.35
ブレンドの水含有量	3.65	3.65	3.65	3.65
ポリオールブレンドのＯＨ数	57.71	61.84	65.98	70.12
指数	100	100	100	100
密度コア	35.4	36.8	35.5	33.8
CFD50％	5.6	6.6	6.2	6.4
引張強度	107	134	109	107
伸び	103	107	93	84
引裂強度	223	220	237	198
レジリエンス	53.5	52	48.5	43.5
空気流	1.0	1.7	1.5	1.3
疲労後の硬度低下	32	34	37	40
圧縮永久歪み　50％	7	8	10	12
圧縮永久歪み　90％	9	10	14	17
湿潤圧縮永久歪み　70％	17	20	22	24

【０１８１】

例５７：配合物中の高い水レベルを使用して種子油ポリオールから製造した軟質フォーム

【０１８２】

【表１７】

表XVII：例57成分及び特徴

例番号	57
V-3137A	50
例番号16のポリオール	50
水	6
D-8264	0.1
DC5160	1
T-95, mils	0.35
指数	110
TDI	75.1
吹き出し	107
空気流	4.3
密度	1.15
25%IFD	33.5
65%IFD	78.8
ガイド係数	29.1
レジリエンス	34

【０１８３】

例５８～６２：種子油ポリオールから製造した硬質フォーム

硬質フォームの製造のための一般的手順

フォーム成分を、例５８～６２について表ＸＶＩＩＩに於ける比に従って、その中にフォームを形成する容器のサイズのために適している適切な全ブレンド質量に秤量した。イソシアネート成分を、別個に、混合カップの中に秤量した。イソシアネート以外の全ての成分を混合カップの中で一緒にし、そして１０００ｒｐｍで６秒間攪拌した。次いで、イソシアネートを、ポリオール中の全ての他の成分のブレンドに添加し、この新しい混合物を１０００ｒｐｍで６秒間ブレンドした。次いで、このフォーム混合物を、その中でフォームを形成する容器の中に注いだ。下記の特徴が測定された。ゲル時間は、フォームの中に挿入した舌圧子が、取り出されたとき糸を曳かない（表面糸曳きは無いが、フォーム内部からの糸曳きはある）時として定義され、そして不粘着時間は、フォーム表面が最早粘着性でないか又は触れても接着しない時として定義される。これらの例の結果を表ＸＶＩＩＩに示す。

【０１８４】

【表１８】

表XVIII：例58～62の結果

例番号	58	59	60	61	62
成分					
ボラノール360	50	75	50	25	0
例番号25のポリオール	50				
例番号27のポリオール		25	50	75	100
ポリキャット５	1	1	1	1	1
ポリキャット８	2	2	2	2	2
ポリキャット46	1	1	1	1	1
L-6900	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
水	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58
HCFC-141b	20	20	20	20	20
PAPI27	137	137	137	137	137
特性					
ゲル時間（秒）	29	35	41	40	30
不粘着（秒）	40	63	66	65	45
クラウン（crown）密度（lbs/cft）	1.59	1.41	1.38	1.499	1.446

【０１８５】

例６３及び６４：植物油系ポリオールから製造したエラストマー及び被膜

例のポリオールを、モレキュラーシーブス（ベイリス(Baylith)Ｌ）を添加することによって一緒にブレンドし、そして手で５分間混合した。次いで、このブレンドを、真空オーブン内で泡が残留しなくなるまで脱気した。

【０１８６】

エラストマー板又は被膜の製造方法

例のポリオール及びイソシアネートを、室温で最低１分間混合して、完全な均一性を得た。得られた混合物を、エラストマーの製造のために厚さ２ｍｍの金型の中に注型するか又は塗膜の製造のために平らな表面の上に流延した。大気条件での薄い層（２ｍｍ）の硬化によって、泡を有しない良好なエラストマーが得られた。その代わりに、流延物をオーブン内で７５℃で１時間硬化させた。

【０１８７】

得られたポリウレタンサンプルを、室温で７日間保持し、その後試験するか又はその代わりに、７５℃で１０時間後硬化させ、その後試験した。

【０１８８】

【表１９】

表XIX：例62及び63成分及び結果

例番号	62	63
成分		
ひまし油		
ダイポル6862		
例番号18のポリオール	100	100
ベイリスＬ	5	5
ボラネートM220	42.5	
イソネートM143		45.5
特性		
引張強度 MPa	4.7	4.0
伸び %	56	76
引裂強度 Ｎ／cm	56	56
可使時間（ゲルタイマー） 分	48	55
ショアーＡ硬度（７日）	70	73
ショアーＤ硬度（７日）	24	20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No
/US2004/012427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/36 C08G18/42 C08G18/48

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)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 106 491 A (HENKEL CORP) 25 April 1984 (1984-04-25) page 4, line 28 - page 5, line 26 page 9, line 29 - page 10, line 15 page 12, line 10 - page 12, line 21 claims 1,4,8,9 ----- -/--	1-4,6-9, 12-14, 16,17, 19, 21-33, 41-44

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
27 August 2004	06/09/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Heidenhain, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

:ional Application No
'US2004/012427

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 534 907 A (ROGIER EDGAR R ET AL) 13 August 1985 (1985-08-13) column 3, line 10 - column 4, line 35 column 6, line 14 - column 6, line 23 claims 1,4-15	1-4,6-9, 12-14, 16,17, 19, 21-33, 41-44
A	US 4 216 344 A (ROGIER EDGAR R) 5 August 1980 (1980-08-05) claims 1-5	1-44

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Itional Application No
'US2004/012427

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0106491 A	25-04-1984	US 4534907 A	13-08-1985
		US 4496487 A	29-01-1985
		US 4423162 A	27-12-1983
		EP 0106491 A2	25-04-1984
		US 4543369 A	24-09-1985
		CA 1220485 A1	14-04-1987
		JP 59065043 A	13-04-1984
US 4534907 A	13-08-1985	EP 0106491 A2	25-04-1984
		US 4543369 A	24-09-1985
US 4216344 A	05-08-1980	CA 1144573 A1	12-04-1983
		DE 3061482 D1	03-02-1983
		EP 0017503 A2	15-10-1980
		JP 55153733 A	29-11-1980
		US 4304945 A	08-12-1981

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 リセンコ，ゼノン
アメリカ合衆国，ミシガン ４８６４０，ミッドランド，ウエスト メドウブルック ドライブ ２１４
(72)発明者 シュロック，アラン ケー.
アメリカ合衆国，テキサス ７７５６６，レイク ジャクソン，リバー オークス ドライブ ２０４
(72)発明者 バッブ，デイビッド エー.
アメリカ合衆国，テキサス ７７５６６，レイク ジャクソン，ライブ オーク レーン ２０２
(72)発明者 サンダース，アーロン
アメリカ合衆国，テキサス ７７４５９，ミズーリ シティ，コーベット コート ３５０３
(72)発明者 ツァバラス，ジョン
アメリカ合衆国，ミシガン ４８６４２，ミッドランド，クラレモント ストリート ４８１５ アパートメント ２
(72)発明者 ジュエット，レイ
アメリカ合衆国，テキサス ７７０５９，ヒューストン，スプリング フォレスト ドライブ １５７２６
(72)発明者 チャンバーズ，ラリー
アメリカ合衆国，テキサス ７７０６２，ヒューストン，ポプラー スプリングス １５５１１
(72)発明者 ケイラー，チャールズ
アメリカ合衆国，テキサス ７７５６６，レイク ジャクソン，サウス カラリリー コート ５５
(72)発明者 ギルクリスト，ジェイムズ エイチ.
アメリカ合衆国，ウエストバージニア ２５０６４，ダンバー，ロクサラナ ヒルズ ドライブ ３７６

Ｆターム(参考) 4J029 AA02 AB02 AE17 EA01 HB02 JA121 JB121 JB131 JC041 JE241 JF321 JF371
4J034 CA03 CA04 CA05 CC01 CD06 DA01 DB03 DB04 DB05 DC50 DF01 DF24 HA01 HA07 HC01 HC12 HC61 KC17 KD02 KE02 NA02 QB16 QC01