

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6255345号
(P6255345)

(45) 発行日 平成29年12月27日(2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C 11 C 3/04	(2006.01) C 11 C 3/04
C 09 F 1/04	(2006.01) C 09 F 1/04
C 09 F 7/00	(2006.01) C 09 F 7/00
C 08 G 18/42	(2006.01) C 08 G 18/42 O 88

請求項の数 17 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2014-534004 (P2014-534004)
(86) (22) 出願日	平成24年10月3日 (2012.10.3)
(65) 公表番号	特表2014-529002 (P2014-529002A)
(43) 公表日	平成26年10月30日 (2014.10.30)
(86) 國際出願番号	PCT/IB2012/001954
(87) 國際公開番号	W02013/050854
(87) 國際公開日	平成25年4月11日 (2013.4.11)
審査請求日	平成27年7月16日 (2015.7.16)
(31) 優先権主張番号	11130078
(32) 優先日	平成23年10月3日 (2011.10.3)
(33) 優先権主張国	コロンビア(CO)

前置審査

(73) 特許権者	514082789 INDUSTRIAL AGRARIA LA PALMA LIMITADA, INDUPALMA LTDA. コロンビア国、ボゴタ、カイエ 67 N o. 7-94 ピソ 8
(74) 代理人	100090918 弁理士 泉名 謙治
(74) 代理人	100082887 弁理士 小川 利春
(74) 代理人	100181331 弁理士 金 鎮文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】パーム油からポリオールを得る方法、該方法によって得られるポリオール、並びに該ポリオールを用いた製品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程を含むことを特徴とする、パーム油からポリオールを製造する方法。

- a . 熱、攪拌及び不活性窒素雰囲気の存在下で、パーム油と、ペンタエリトリトールと、酸化鉛とを混合し、
- b . 工程 a の混合物を冷却し、
- c . 工程 b の混合物を n - ヘキサンで処理して 2 相を形成させた後、攪拌し、圧力を開放し、
- d . 工程 c で得られ、グリセロールを含有する沈殿物を廃棄し、
- e . 有機相を蒸発させてポリオールを得る。

10

【請求項 2】

前記工程 a での反応温度が 195 ~ 205 であって、反応時間が 110 ~ 130 分である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記工程 b において、前記混合物が室温まで冷却される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記工程 e における蒸発が、65 ~ 75 の温度で 2 ~ 3 時間行われる、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

20

以下の工程を含むことを特徴とする、パーム油からポリオールを製造する方法。

a . 脂肪酸メチルエステル(F A M E)を下記の工程によって得る :

- パーム油と、メタノールと、水酸化ナトリウムとを、65 ~ 75 の温度で混合し、1 ~ 2 時間攪拌し、

- 反応後に底に存在するグリセリン相を廃棄し、

- 第一工程で得られた目的の相を、55 ~ 65 の温度で、0.015N リン酸で洗浄し、

- 生成された固体を廃棄し、

- 前工程で得られた生成物を、pHが中性になるまで、55 ~ 65 の温度で水洗浄し、

- 余分なメタノールを除去するために、前工程の生成物(F A M E)を75 ~ 85 の温度で2 ~ 3 時間蒸発させる。

b . 工程 a で得られた F A M E とギ酸とを過酸化水素の存在下で混合し、

c . 工程 b で得られた生成物を、50 ~ 60 の温度で水洗浄し、

d . 工程 c で得られた生成物を、5 % 重炭酸ナトリウムで洗浄し、

e . 工程 d で得られた生成物を、5 % 塩化ナトリウムで洗浄し、

f . 工程 e で得られた生成物を、50 ~ 60 の温度で水洗浄し、

g . 工程 c で得られた溶液を蒸発させ、水分を除去し、ポリオールを得る。

【請求項 6】

前記工程 b において、過酸化水素添加後の反応温度が40 ~ 50 であって、反応時間が10 ~ 11 時間である、請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

前記洗浄工程 c が、溶液の pH が 5 になるまで行われる、請求項5又は6に記載の方法。

【請求項 8】

前記洗浄工程 f が、pH が中性になるまで行われる、請求項5乃至7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記工程 g における蒸発が、70 ~ 90 の温度で3 ~ 4 時間行われる、請求項5乃至8のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

以下の工程を含むことを特徴とする、パーム油からポリオールを製造する方法。

a . 熱の存在下で、パーム油源とギ酸とを混合し、

b . 工程 a の混合物に過酸化水素を添加し、攪拌し、

c . 工程 b の反応生成物を、50 ~ 60 の温度で水洗浄し、

d . 工程 c の反応生成物を、5 % 重炭酸ナトリウムで洗浄し、

e . 工程 d の反応生成物を、50 ~ 60 の温度で水洗浄し、

f . 工程 e で得られた生成物を、5 % 塩化ナトリウムで洗浄し、

g . 工程 f で得られた水相を廃棄し、

h . 真空下で、残留有機相を乾燥させ、

i . 熱及び攪拌の存在下で、工程 g で得られたエポキシ化油と、グリセロールと、触媒とを混合する。

【請求項 11】

前記工程 a におけるパーム油源が、粗パーム油のオレイン相である、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

前記工程 a におけるパーム油源が、精製され漂白され脱臭されたパーム油(R B D)のオレイン相である、請求項10に記載の方法。

【請求項 13】

前記工程 i における触媒が、酸化鉛である、請求項10乃至12のいずれかに記載の方

10

20

30

40

50

法。

【請求項 14】

前記工程 i における触媒が、水酸化ナトリウムである、請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記工程 c における洗浄が、溶液の pH が 5 になるまで行われる、請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

前記工程 b における反応温度が 45 ~ 55 であって、過酸化水素添加後の反応時間が 1 ~ 2 時間である、請求項 10 乃至 15 のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 17】

前記工程 i での反応温度が 170 ~ 190 であって、反応時間が 40 ~ 50 分である、請求項 10 乃至 15 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

合成ポリマーが約 60 年前に発明された後、その応用分野において数多くの発展があった。ポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアネートとを縮合反応させることによって得られるポリマーであり、熱硬化性及び熱可塑性の 2 つの主要なグループに分けることができる。熱硬化性ポリウレタンフォームは、一般的には断熱材や弾性フォームとして使用されるが、高機能エラストマー、接着剤、シーラント、塗料、繊維、包装用シーラント、ガスケット、防腐剤、自動車部品、建設業務部品、家具用部品、その他多くの用途に用いられるポリウレタンも存在する。 20

【0002】

ポリウレタンの製造に用いられるポリオールは、一般的に 500 ~ 5000 g/mol の範囲の分子量を有する化合物である。ジオール及びグリコールの鎖長に依存して、ポリウレタンの特性が変化する。ポリオールが低分子量を有する場合には、硬質プラスチックになり、高分子量を有する場合には、柔軟なエラストマーとなる。ポリオールは、反応性を有する、通常液体の物質であり、單一分子に結合した少なくとも 2 個のイソシアネート反応性基を含有する。それらは、完成したポリウレタンの特性に大きな影響を与える。ポリマー特性は、イソシアネートとの結合と関連するが、ポリオールの構造は、完成したポリマーの加工特性に直接的な作用を与える。 30

【背景技術】

【0003】

ポリウレタンの製造産業で用いられるポリオールは、一般的には石油由来であるが、近年は、植物油等の再生可能資源を用いて油由来のポリオールを製造する傾向がある。

植物油から製造するポリオールは、いくつかの先行技術文献に記載されている。

米国公開公報 U S 2 0 0 7 0 2 3 2 8 1 6 は、モノグリセリドを製造するための触媒と乳化剤の存在下で、多価アルコールと不飽和脂肪酸又は対応するトリグリセリドとを反応させることを含む、ポリオールモノマー製造方法を開示している。該方法はさらに、モノグリセリドの不飽和脂肪酸をエポキシ化する工程と、エポキシ化モノグリセリドと多価アルコールとを反応させる工程を含む。 40

【0004】

W O / 2 0 0 6 / 0 1 2 3 4 4 公報には、不飽和の変性植物油ベースポリオール類の製造、及びオリゴマー変性植物油ベースポリオール類の製造方法が記載されている。この文献には、変性植物油ベースのオリゴマーポリオール類の製造方法であって、エポキシ化植物油及び開環剤を含む混合物を反応させてオリゴマー変性植物油ベースのポリオールを形成し、該オリゴマー変性植物油ベースのポリオールは約 20 % のオリゴマーを含み、25 における粘度が約 8 Pa · s 未満である方法が記載されている。

【0005】

WO / 2009 / 058367 公報は、天然油からポリエステルポリオールを得るための方法に関する。当該方法は、一価の脂肪酸とエステルとを多官能性開始剤で反応させて、ポリエステルポリオールを形成する工程を含む。この文献には、油（ひまわり油、大豆油、カノーラ）のメタノリシス（methanolysis）を行った後に、エポキシ化する工程が記載されている。

米国特許 U.S. 6,433,121 は、エポキシ化工程及びヒドロキシ化工程の連続する二段階工程によって、天然油ベースのポリオールを製造する方法を開示している。当該文献には、パーム油が用いられることが一般的に言及されているが、それに限定されず、好ましい実施態様として大豆油が用いられている。

【0006】

WO / 2009 / 058368 公報は、天然油からのポリエステルポリオールを得る方法を開示している。該方法は、ヒドロキシ化脂肪酸とエステルとを多官能性開始剤で反応させて、ポリエステルポリオールを形成する工程を含む。この文献には、油（ひまわり油、大豆油、カノーラ）のメタノリシスを行った後に、エポキシ化する工程が記載されている。さらに、一般的な記述として、該方法にパーム油が用いられることが記載されている。

【0007】

G. ルイズ・アビレスの論文「キャッサバ澱粉からの生分解性ポリマーの製造及び特性評価」（エンジニアリングとサイエンス、メデジン、2006年）によると、変性澱粉混合物とグリセリンと、可塑剤としての水とをオープンミル及び単軸押出機を用いて処理することで、ユッカ澱粉から生分解性ポリマーを得ることができる。押出中にコントロールされる可変条件は、温度、トルク、及びスピンドルの回転速度である。得られたポリマーは、食品包装やゴミ袋の用途に用いられる。

【0008】

また、H. イエガーネ P. 等による論文「ヒマシ油及びポリ（エチレングリコール）に基づく新規な生分解性ポリウレタンネットワークの製造及びその特性」（ポリマー分解と安定性、92、イラン、2007年）は、ヒマシ油から得られたポリオールを用いてポリウレタンを製造する方法を開示しており、プレポリマーである1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを反応させて合成されたポリエチレングリコール混合物が開示されている。得られたポリマーは、生物医学的用途に適した生分解速度を有する。

【0009】

S. アフマド博士等の論文「ウレタン改変したホウ素を含むポリエステルアミド：枯渇しない資源を用いた新規な抗微生物性高分子」（欧洲ポリマージャーナル、2004年）には、大豆油から抗菌ポリマーを得るための方法が開示されている。該ポリマーは、ホウ素を含むポリエステルアミドからなるポリマーであり、ポリエステルアミドウレタンを形成する。得られた材料の抗微生物性と抗真菌性を評価したところ、異なる組成物が、微生物の増殖を阻害することを確認している。

【0010】

V. シャルマによる別の論文「天然油由来の付加ポリマー：総説」（プログ・ポリマーサイエンス、31、インド）は、再生可能エネルギー源、特に植物油からポリオールを製造することに関して理論的にまとめたものであり、各油の構造の違いと、その違いがポリマー特性に及ぼす影響が記載している。大豆、トウモロコシ、桐油、アマニ油、ヒマシ油、魚油等を、ポリマー材料の生産に用いる代替的な天然油として挙げている。

【0011】

最後に、G. Gunduzb等の論文「水性及び風乾性油系樹脂」（有機コーティングの進歩、49、トルコ、2003年）は、ワニス等の用途のために、水に分散されたポリウレタンを製造する方法を開示している。樹脂は、マレイン化モノグリセリド、イソシアネートとしてTDI、シリコーン、及びエチレンジアミンを用いて得られている。ヒマワリ油がモノグリセリドを生成するための再生可能原料として使用されている。

【0012】

10

20

30

40

50

パーム油は、大豆油に続いて世界で二番目に多く収穫される植物油である。製造されるパーム油の90%は、マレーシアとインドネシアから輸出されている。パーム油はアブラヤシの果実に由来し、室温では高トリグリセリドおよび低融点の組み合わせによって半固体で存在し、高いカロテノイド含量によって赤・オレンジ色を呈する。主に脂肪酸で構成され、典型的には、45%のパルミチン酸、40%のオレイン酸、10%のリノール酸、及び5%のステアリン酸を含有する。酸化及び高温加熱に対する良好な耐性を有することから、パーム油は、その優れた性能と経済性によって、多様な産業で使用されている。エネルギーの側面から、パーム油は、大豆や菜種などの他の油に比べて、1トンを生産する際に要するエネルギーが少ない。

【0013】

10

初期には、生産されたパーム油は、食用に使用されたが、マレーシア、タイ、及びインドネシアでパーム油が過剰生産されたことから、パーム油の他の用途、例えば、医療、農業、新素材開発、土木工事、バイオ燃料等に関する知識を探す試みがなされている。

【0014】

パーム油からのポリオール類、特にオリゴマー・ポリオール類の製造は、WO / 2007 / 123637公報に記載されている。パーム油から得られるオリゴマー・ポリオール類と、該ポリオールを含有する組成物、並びに、オリゴマー・ポリオール類を変性パーム油から得る方法として、パーム油ベースのエポキシ化組成物を供給し、開環させて、40重量%以上のオリゴマー含有量、約65mgKOH/g以下のヒドロキシ価、及び2.5以下の数平均ヒドロキシ官能価を有し、25における粘度が約4Pa·sであるオリゴマー・ポリオール組成物を得る方法が記載されている。

20

【0015】

上記先行文献は、パーム油を含む植物油から「グリーン」ポリオールを製造し、「グリーン」ポリオールから上記の用途に適したポリウレタンフォームを製造するための技術的課題の解決方法に関するものである。しかし、いずれの文献も、ポリウレタンを製造するために用いるポリオールをパーム油から製造する方法であって、2種類の製造方法を組み合わせて、分子構造に高い機能性を与える方法については記載されていない。これにより、該ポリオールから得られるポリウレタンの特性を向上させ、優れた機能性と高い架橋性等の特性を与えることが出来る。

【0016】

30

植物油からポリオールを得る他の発明もあるが、そのようなポリオールを用いた製造物は、炭素鎖の一端のみに存在するヒドロキシ基の濃度によって、脆弱である。

また、グリセロール分解方法の作業条件に関し、本発明によれば、ポリオール製造に要する反応温度を低下することが出来るので、エネルギーコストが下がり、好ましい結果を得ることができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、これらを実現するための安価で簡単な方法を提供し、従来型より高い技術的・機能的品質を得ることができ、再生可能資源からポリオール原料を得る点で、先行技術に比べて利点を有する。

40

本発明によれば、314～3366の分子量を有し、かつヒドロキシ価が50～450mgKOH/gであるポリオールを製造することができる。

【0018】

得られた硬質フォームの密度(ASTM C373-88に基づく)の測定結果は、0.284～0.658g/cm³であり、ヤング率(ASTM D695-10に基づく)の測定結果は、8.94522～54.92330MPaであり、最大応力(ASTM D695-10に基づく)の測定結果は、0.92037～8.29101MPaであった。

得られた半硬質フォームの密度(ASTM C373-88に基づく)の測定結果は、0.120～0.158g/cm³であり、ヤング率(ASTM D695-10に基づく)の測定結果は

50

、0.78727~1.54311 MPaであり、最大応力(ASTM D 695-10に基づく)の測定結果は、0.07012~0.09753 MPaであった。

【0019】

本発明は、パーム油からポリオールを製造する方法、及び該パーム油由来ポリオールから得られる硬質ポリウレタンフォームに関する。

一方、本発明は、パーム油から、50~450 mgKOH/gのヒドロキシ価を有する単量体のポリオール得る方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本出願のポリオールは、以下の4つの基本ルートに基づく手順により得ることができる 10
。

- ・ルート1：パーム油の脂肪酸のマレイン化
- ・ルート2：パーム油のグリセロール分解
- ・ルート3：パーム油のエステル交換反応
- ・ルート4：パーム油の炭素-炭素不飽和結合のエポキシ化

さらに、本発明の他の実施形態では、これらの基本ルートの組み合わせからポリオールを製造することができる。

【0021】

具体的には、ルート1は、パーム油のアルコーリシス(alcoholysis)によって脂肪酸を得た後、カルボキシル基を導入するためにマレイン化工程を経て、それからグリセリン鎖を伸長させることで、パーム油からポリオールを得る。 20

本発明の基本ルート2では、パーム油からモノグリセリドが調製されるが、ルート1とは異なりマレイン化は行われない。ポリオールはグリセロール分解工程によってパーム油から得られる。グリセロール分解は、170~280 の温度で行われ、より高い温度では、より高い反応速度で進行する。なかでも、温度がいかなる場合も260 を超えないこと、良好な振盪条件(350~420 rpm)を用いること、及び不活性雰囲気(窒素、アルゴン、若しくはCO₂)が推奨される。グリセロール分解工程は、通常、溶媒と触媒の存在下で行われる。良好な触媒を選択することにより、より低い温度で行うことができる。

【0022】

グリセロール分解反応は、均一(酸性又は塩基性)又は不均一な触媒の作用によって行うのが好ましい。モノ-及びジ-グリセリドを得るための触媒としては、例えば、酢酸鉛、酢酸カルシウム、酸化鉛、リシノール酸リチウム、硫酸、塩酸、スルホン酸、水酸化ナトリウムが挙げられる。

鉛及び酢酸カルシウム、並びにリシノール酸リチウムは、最短時間(40~50分)で、比較的中程度の温度(235~240)で、より重要な点として最小限の触媒量で、優れたグリセロール分解を可能にする。

【0023】

本発明の基本ルート3は、ペンタエリトリトールとのエステル交換によって変性されたパーム油からのポリオール製造に関連し、引張特性、硬度、薬品耐性を顕著に向上させることが必要な場合に有用である。これは、ヒドロキシ基の含有量が増加することで架橋度が高くなることに起因する。 40

本発明の基本ルート4では、2重結合のエポキシ化工程を経てポリオールが得られる。パーム油のメタノリシス工程が最初に行われ、脂肪酸メチルエステル(FAME)が得られた後、過酸化水素を用いたエポキシ化工程に供され、その場で(in situ)で過ギ酸が生成される。

【0024】

本発明の別の態様では、上記4ルートのいずれか、若しくはそれらの組み合わせによって得られたポリオール類からポリウレタンを製造する。本発明の一実施形態では、本発明のポリウレタンは、本発明のポリオール、ポリオール市販品、界面活性剤、触媒及びイソ 50

シアネートの混合物を反応させて製造される。該ポリウレタンによって、高密度の硬質ポリウレタンフォームが得られる。

本発明の具体的な構成、利点、及び新規な特徴に関しては、明細書の次のセクションにて説明される。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、ルート1による、パーム油からのポリオール製造を示す図である。

【図2】図2は、ルート2による、パーム油からのポリオール製造を示す図である。

【図3】図3は、ルート3による、パーム油からのポリオール製造を示す図である。

【図4】図4は、ルート4による、パーム油からのポリオール製造を示す図である。

【図5】図5は、ルート4とルート2の組み合わせによる、パーム油からのポリオール製造を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明は、パーム油からポリオールを製造する方法、及び、パーム油由来のポリオールと市販のポリオールとの混合物から硬質ポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

パーム油からポリオールを製造する方法を、図1～5を参照して説明する。

図1は、ルート1を一般的に説明したものである。具体的には、このルートは2つの異なる方法を含む。第一の方法は、パーム油と無水マレイン酸との混合物を加熱してパーム油をマレイン化する。該混合物はその後、還流冷却器及び不活性雰囲気の存在下で反応し、所定の時間経過後にポリオールが得られる。

20

【0027】

第二の方法は、パーム油、水酸化ナトリウム、及びエタノール・水の溶液の混合物から得られた脂肪酸のマレイン化である。得られた混合物は加熱され、攪拌される。続いて、濃硫酸を少量添加して有機相と水相とを分離させる。その後、塩化ナトリウムの飽和溶液を添加する。相が完全に分離した後、水相を除去する。有機相を加熱し、攪拌して脂肪酸を得た後、MEK(メチルエチルケトン)と、グリセロールと、触媒としてのトルエンスルホン酸と、トルエンとを混合して得られ予めブロックされたグリセロールを混合させて、触媒、トルエンスルホン酸及び熱の存在下で反応させる。反応生成物を蒸発させてブロックモノグリセリドを得た後、窒素中で無水マレイン酸と反応させる。反応生成物に硫酸を添加する。得られた有機相を洗浄し、蒸発させて、最終的にポリオールを得る。

30

【0028】

次に、図2は、グリセロール分解によってパーム油からポリオールを製造するルート2をまとめたものである。このルートでは、パーム油と、グリセロールと、溶媒としてのtert-ブタノールと、触媒としての水酸化ナトリウムとを、熱の存在下で反応させる。この反応の生成物を塩酸で中和し、蒸発させて溶媒を除去する。n-ヘキサンを添加することで分離相を得た後、残留グルセリンを廃棄して、最終的にポリオールを得る。

【0029】

図3は、ペンタエリトリトールとのエステル交換によって変性されたパーム油からのポリオール製造に関するルート3をまとめたものである。このルートでは、パーム油、ペンタエリトリトール、及び酸化鉛を、熱、連続的な攪拌、及び不活性窒素雰囲気下で反応させる。反応生成物をn-ヘキサンで処理し、2相を形成させる。グリセロールを含有する沈殿物を廃棄し、他の相を蒸発させて、ポリオールを得る。

40

【0030】

一方、ルート4は図4にまとめられ、パーム油のメタノリシスによって脂肪酸メチルエステル(FAME)をエポキシ化させる工程を含む。メタノリシス工程では、パーム油とメタノールとを、水酸化ナトリウムの存在下で反応させる。続いて、グリセリン相を廃棄し、目的の相をリン酸で洗浄し、生成された固体を廃棄し、中和する。生成物(FAME)を蒸発させ、余分なメタノールを除去する。

【0031】

50

次に、過酸化水素の存在下で F A M E とギ酸を反応させる。この反応は、オレンジ色から黄色への色変化によって確認される。次いで、生成物を水、重炭酸ナトリウム及び塩化ナトリウムで洗浄し、溶液を中和し、水分を除去するために蒸発させて、ポリオールを得る。

【 0 0 3 2 】

図 5 は、本発明の他の実施形態を示すものであり、ルート 2 と 4 の組み合わせに対応する。

これらの方法の一つによれば、酸化鉛を触媒として使用して、粗パーム油のオレイン相からポリオールを得ることができる。この方法では、粗パーム油のオレイン相を、熱の存在下で、ギ酸でエポキシ化する。続いて、過酸化水素を添加し、攪拌する。この反応は、オレンジ色から黄色への色変化によって確認される。反応生成物を、水、重炭酸ナトリウム及び塩化ナトリウムで洗浄し、水相を廃棄し、酸化鉛を触媒として用いて有機相をグリセロール分解（グリセリン）し、ポリオールを得る。10

【 0 0 3 3 】

本発明の別の実施形態では、NaOH を触媒として用いて、粗パーム油のオレイン相からポリオールを得る。この実施形態は、先の実施形態について述べたのと同じ工程を含む。違いは、有機相のグリセロール分解が、水酸化ナトリウムの存在下で行われることと、続いて過剰なリン酸で中和させることである。

【 0 0 3 4 】

本発明のさらに別の実施形態によれば、精製され漂白され脱臭されたパーム油（RBD）のオレイン相からポリオールを得ることができる。この目的のために、上述した実施形態と同じ工程が用いられ、上述した原料と、グリセロール分解の触媒として水酸化ナトリウムが用いられる。20

【 0 0 3 5 】

最後のモードは、精製され漂白され脱臭されたパーム油（RBD）のオレイン相からポリオールを得るが、触媒として酸化鉛を使用する。上述した工程が同様に用いられるが、原料として RBD のオレイン相が、グリセロール分解の触媒として酸化鉛が用いられる点で異なる。

上記のルート及び方法によれば、メチレンジフェニルジイソシアネート（MDI）を用いて得られたポリオールを反応させることで、ポリウレタンフォームを得ることが可能となる。30

【 0 0 3 6 】

上記の目的のために、得られたポリオールを、短鎖ポリオール（ジエチレングリコール、1,6-ブタンジオール）、触媒（ジラウリン酸ジブチルすず、オクタン酸すず、三級アミン触媒）、水、界面活性剤（シリコーン又はオルガノシロキサン）、メチレンジフェニルジイソシアネート（MDI）と混合させる。反応によって、硬質ポリウレタンフォームが形成される。得られたポリオールのヒドロキシ価に依存して、以下のように、軟質、半硬質、及び硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

ヒドロキシ価	50	100	150	200	250	300	350	400
フォームタイプ		軟質		半硬質		硬質		

【 0 0 3 8 】

上記 3 タイプのフォームの用途としては、下記のものが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

【表2】

ポリウレタン	用途
硬質	成形部品、履物用靴底
半硬質	遮熱、遮音、防水、フローラルフォーム、ユーザー（主に障害者）に合わせた椅子
軟質	ブライヤー、マットレス

【実施例】

【0040】

以下の実施例を、本発明を説明するために記載するが、本発明は、当業者が可能な変形例を認識できる限りにおいて、これらに限定されるものではない。

【0041】

(実施例1) ルート1の第一の方法を用いたポリオールの製造

300グラムのパーム油を250ml反応フラスコに入れた。別途、65.7グラムの無水マレイン酸を秤量し、該反応フラスコに添加し、180まで加熱した。続いて、還流冷却器を接続し、反応フラスコをホットプレート上に置き、1300rpmで磁気攪拌しながら、窒素雰囲気下で3時間反応させた。反応生成物であるマレイン化油を100まで冷やし、30.85グラムのグリセロールを添加した。反応を継続させ、酸性度指数が90mgKOH/gの値になるまで30分毎に追跡し、ポリオールを得た。

【0042】

(実施例2) ルート1の第二の方法を用いたポリオールの製造

1000mlのビーカーに150グラムのパーム油を入れた。続いて、33.5gのNaOH、100mlのエタノール・水(1:1)溶液を添加した。80で30分間反応させた。溶液を手動で軽く攪拌させた後、濃硫酸を加えた。有機相と水相の分離を確認した後、塩化ナトリウムの飽和溶液100mlを加えた。相分離の間放置した。その後、水相を廃棄し、残りは分液漏斗に移し、熱水で洗浄した後、廃棄した水のpHが中性であることを確認した。一方、有機相を三角フラスコに移し、80まで加熱し、連続的に攪拌した。この操作は、真空下で行われた。脂肪酸を生成物として得た。

また、70.83グラムのグリセロールを別途秤量し、500mlの反応フラスコに入れ。次に、62.90グラムのM E K(メチルエチルケトン)を、1.8グラムのトルエンスルホン酸、70mlのトルエンと一緒に添加した。90で2時間反応させ、ブロックされたグリセロールを得た。

上記で得られた脂肪酸40グラムに対して、19.5グラムのブロックされたグリセロールを、500mlの反応器中で添加した。続いて、1.8グラムのトルエンスルホン酸を添加し、残った溶液を1200rpmで磁気攪拌しながら90に加熱し、3.5時間反応させた。反応生成物を分液漏斗に移し、熱水で洗浄し、洗浄流出水のpHが中性になるまで測定した。

この洗浄の生成物を、連続的に3時間、90の温度と真空下で、回転蒸発器に供した。これによってブロックモノグリセリドを得た。次いで、25グラムのブロックモノグリセリドを、500mlの反応フラスコに入れ、9.2グラムの無水マレイン酸を添加し、200で、窒素雰囲気下で、3時間磁気攪拌しながら反応させた。生成物を、攪拌を停止することなく100まで冷却した。直後に、3mlの蒸留水に溶解させた濃硫酸を4滴、ゆっくり添加し、1時間反応させた。その後、熱水による洗浄を行い、一晩かけてデカントした。

翌日、水相を廃棄し、有機相を、80で1時間半、回転蒸発させてポリオールを得た。

【0043】

(実施例3) ルート2を用いたポリオールの製造

還流冷却器、加熱プレート及び磁気スターラーと組み合わせた500mlの反応フラスコ

10

20

30

40

50

中に、64.5グラムのパーム油、40グラムのグリセロール、20mlのtert-ブタノール及び4.5グラムの水酸化ナトリウムを添加した。反応条件は、90°の温度、2時間、及び1300rpmでの搅拌であった。

反応時間経過後、混合物を室温まで冷却し、10%HCl溶液で触媒を、pH試験紙で確認して中和した。その後、グリセリンと残留溶媒を除去し、溶液中の溶媒を完全に除去するために、目的の生成物を回転蒸発させた。回転蒸発は温度90°で3時間行われた。

最終的に、60mlのn-ヘキサンを、激しく搅拌しながら常に圧力を解放しつつ添加し、相を分液漏斗で分離した。その後放置し、底に残っていた残存グリセリン含有相を廃棄した。523.23mgKOH/gのヒドロキシ価を有するポリオールを得た。

【0044】

(実施例4) ルート3を用いたポリオールの製造

500mlの反応フラスコに、40.0グラムのパーム油、4.32グラムのペンタエリトリトール、及び0.02グラムの酸化鉛を秤量した。続いて、ホットプレート上で、連続的に搅拌しながら、不活性窒素雰囲気下、200°で2時間、水還流冷却器とともに、混合物を反応させた。次いで、冷却し、分液漏斗に40mlのn-ヘキサンを添加し、搅拌しながら圧力を開放した。相分離によって沈殿した相及び、グリセロールを廃棄した。続いて、他の相を一定に搅拌しながら、70°で3時間、回転蒸発させ、11.86mgKOH/gのヒドロキシ価を有するポリオールを得た。

【0045】

(実施例5) ルート4を用いたポリオールの製造

まず、500mlの反応フラスコに、500グラムのパーム油、160.8グラムのメタノール及び9グラムの水酸化ナトリウムをいれて、パーム油のメタノリシスを行った。混合液を1000rpmで搅拌しながら、70°で1.5時間反応させた。

反応時間経過後、生成物を分液漏斗に移し、底に存在するグリセリン相を廃棄した。目的の相を、60°で、100mlの0.015Nリン酸で洗浄した。形成された固体を廃棄し、pHが中性になるまで、60°の水で洗浄を繰り返した。目的の相を80°の温度で3時間、回転蒸発させ、余分なメタノールを除去した。得られた生成物は、脂肪酸メチルエステル(FAME)であった。

【0046】

別に、1000mlの反応フラスコに、190グラムのFAMEを、7.71グラムのギ酸とともに添加した。混合物を、40°に加熱し、800rpmで搅拌した。次に、20.85グラムの過酸化水素を、1時間かけて滴下して加えた。過酸化水素の添加後、一定の温度及び搅拌条件下で11時間反応させた。オレンジ色から黄色への色変化によって反応を確認した。直後に、熱水による洗浄をpHが5になるまで行った。その後、100mlの5%重炭酸ナトリウム溶液及び5%塩化ナトリウムで洗浄した。水で洗浄し、完全に中和させた。

混合物を、90°で4時間、回転蒸発させた水分を除去し、ポリオールを得た。

【0047】

(実施例6) ルート2と4(エポキシ化及びグリセロール分解)を用いた、触媒として酸化鉛を使用する、粗パーム油のオレイン相からのポリオール製造

粗パーム油のオレイン相を200グラム、ギ酸を9.97グラム、還流冷却器と組み合わせた500mlの反応フラスコに入れて、800rpmで磁気搅拌しながら、ホットプレートで50°に加熱した。反応開始後、22.11グラムの過酸化水素を、90分間搅拌しながら滴下して加えた。反応をさらに2時間継続させた。エポキシ化油の生成反応は、オレンジ色から黄色への色変化によって確認した。

【0048】

続いて、pHが5に近い値になるまで、熱水による洗浄を行った。5%重炭酸ナトリウム溶液、及び5%塩化ナトリウム溶液で洗浄した。水相は分液漏斗を用いて廃棄し、有機相を三角フラスコに移し、80°で3時間真空乾燥した。100グラムのエポキシ化油、25.72グラムのグリセリン、及び0.03グラムのPbOを、還流冷却器と組み合わ

10

20

30

40

50

せた 500ml の反応フラスコに入れて、1300 rpm で攪拌しながら、215 の温度で 45 分間反応させて、グリセロール分解を行った。得られたポリオールを分析すると、ヒドロキシ価は 60 ~ 110 mgKOH/g であった。

【0049】

(実施例 7) ルート 2 と 4 (エポキシ化及びグリセロール分解) を用いた、触媒として水酸化ナトリウムを使用する、粗パーム油のオレイン相からのポリオール製造

粗パーム油のオレイン相を 200 グラム、ギ酸を 9.97 グラム、還流冷却器と組み合わせた 500ml の反応フラスコに入れて、800 rpm で磁気攪拌しながら、ホットプレートで 50 に加熱した。反応開始後、22.11 グラムの過酸化水素を、90 分間攪拌しながら滴下して加えた。反応をさらに 2 時間継続させた。エポキシ化油の生成反応は、オレンジ色から黄色への色変化によって確認した。
10

【0050】

続いて、pH が 5 に近い値になるまで、熱水による洗浄を行った。5% 重炭酸ナトリウム溶液、及び 5% 塩化ナトリウム溶液で洗浄した。水相は分液漏斗を用いて廃棄し、有機相を三角フラスコに移し、80 で 3 時間真空乾燥した。100 グラムのエポキシ化油、25.72 グラムのグリセリン、及び 1 グラムの NaOH を、還流冷却器と組み合わせた 500ml の反応フラスコに入れて、1300 rpm で攪拌しながら、180 の温度で 45 分間反応させて、グリセロール分解を行った。

触媒をリン酸滴下で中和し、石鹼の形成を防止した。最後に、得られたポリオールを分析すると、ヒドロキシ価は 400 ~ 440 mgKOH/g であった。
20

【0051】

(実施例 8) ルート 2 と 4 (エポキシ化及びグリセロール分解) を用いた、触媒として水酸化ナトリウムを使用する、精製され漂白され脱臭された粗パーム油のオレイン相からのポリオール製造

粗パーム油のオレイン相を 200 グラム、ギ酸を 9.97 グラム、還流冷却器と組み合わせた 500ml の反応フラスコに入れて、800 rpm で磁気攪拌しながら、ホットプレートで 50 に加熱した。反応開始後、22.11 グラムの過酸化水素を、90 分間攪拌しながら滴下して加えた。反応をさらに 2 時間継続させた。エポキシ化油の生成反応は、オレンジ色から黄色への色変化によって確認した。

【0052】

続いて、pH が 5 に近い値になるまで、熱水による洗浄を行った。5% 重炭酸ナトリウム溶液、及び 5% 塩化ナトリウム溶液で洗浄した。水相は分液漏斗を用いて廃棄し、有機相を三角フラスコに移し、80 で 3 時間真空乾燥した。100 グラムのエポキシ化油、25.72 グラムのグリセリン、及び 1 グラムの NaOH を、還流冷却器と組み合わせた 500ml の反応フラスコに入れて、1300 rpm で攪拌しながら、180 の温度で 45 分間反応させて、グリセロール分解を行った。
30

触媒をリン酸滴下で中和し、石鹼の形成を防止した。最後に、得られたポリオールを分析すると、ヒドロキシ価は 370 ~ 420 mgKOH/g であった。

【0053】

(実施例 9) ルート 2 と 4 (エポキシ化及びグリセロール分解) を用いた、触媒として酸化鉛を使用する、精製され漂白され脱臭された粗パーム油のオレイン相からのポリオール製造
40

粗パーム油のオレイン相を 200 グラム、ギ酸を 9.97 グラム、還流冷却器と組み合わせた 500ml の反応フラスコに入れて、800 rpm で磁気攪拌しながら、ホットプレートで 50 に加熱した。反応開始後、22.11 グラムの過酸化水素を、90 分間攪拌しながら滴下して加えた。反応をさらに 2 時間継続させた。エポキシ化油の生成反応は、オレンジ色から黄色への色変化によって確認した。

【0054】

続いて、pH が 5 に近い値になるまで、熱水による洗浄を行った。5% 重炭酸ナトリウム溶液、及び 5% 塩化ナトリウム溶液で洗浄した。水相は分液漏斗を用いて廃棄し、有機
50

相を三角フラスコに移し、80で3時間真空乾燥した。100グラムのエポキシ化油、25.72グラムのグリセリン、及び0.03グラムのPbOを、還流冷却器と組み合わせた500mlの反応フラスコに入れて、1300rpmで攪拌しながら、180の温度で45分間反応させて、グリセロール分解を行った。

最終的に、得られたポリオールを分析すると、ヒドロキシ値は80~90mgKOH/gであった。

【0055】

(実施例10) ルート1の第一の方法を用いて得られたポリオールからのポリウレタンワニス製造

30gのポリオール、76.92gの界面活性剤、及び20mlのMEK(メチルエチルケトン)を250mlの反応フラスコに入れて、50で30分間反応させて、プレポリマーを形成した。次に、該プレポリマーを1000mlのビーカーに移し、14.88グラムのTDI(トルエンジイソシアネート)を添加し、温度を70に維持しながら、機械的に攪拌した。反応終了後、プレポリマーを50に冷却した後、4.96グラムのMeko(メチルエチルケトオキシム)を添加して、遊離したNCO基をブロックした。この反応を2時間行った。最後に、2.88グラムのTEA(トリエチルアミン)を、温度を50に維持して30分間、激しく攪拌しながら添加した。その後、50%w/wの量の水を滴下し、エマルジョンを形成させた。

【0056】

(実施例11) ルート1の第二の方法を用いて得られたポリオールからのポリウレタンワニス製造

12gのポリオール、50gの界面活性剤、及び10mlのMEK(メチルエチルケトン)を250mlの反応フラスコに入れて、50で30分間反応させて、プレポリマーを形成した。次に、該プレポリマーを1000mlのビーカーに移し、12.52グラムのTDI(トルエンジイソシアネート)を添加し、温度を70に維持しながら、機械的に攪拌した。反応終了後、プレポリマーを50に冷却した後、5グラムのMeko(メチルエチルケトオキシム)を添加して、遊離したNCO基をブロックした。この反応を2時間行った。最後に、2.2グラムのTEA(トリエチルアミン)を、温度を50に維持して30分間、激しく攪拌しながら添加した。その後、50%w/wの量の水を滴下し、エマルジョンを形成させた。

【0057】

(実施例12) ルート2を用いて得られたポリオールからのポリウレタンフォーム製造
13グラムのパーム油とジエチレングリコールとで50:50混合を行い、ホットプレートにのせて、800rpmで磁気攪拌し、界面活性剤を0.04g、触媒としてのDBTL(ジブチル錫ジラウレート)を0.02g、及び水を0.2g添加した。最後に、3.8gのTDI(トルエンジイソシアネート)を添加し、すぐに手動で攪拌した。この反応は非常に発熱性である。

【0058】

(実施例13) ルート3を用いて得られたポリオールからのポリウレタンフォーム製造
10グラムのパームポリオールとジエチレングリコールとで50:50混合を行い、ホットプレートにのせて、800rpmで磁気攪拌し、界面活性剤を0.27g、触媒としてのDBTL(ジブチル錫ジラウレート)を0.19g、及び水を2.69g添加した。最後に、13.2gのTDI(トルエンジイソシアネート)を添加し、すぐに手動で攪拌した。この反応は非常に発熱性である。

【0059】

(実施例14) ルート4を用いて得られたポリオールからのポリウレタンフォーム製造
10グラムのパームポリオールと10gのDEG(ジエチレングリコール)を秤量した後、0.19gのDBTL(ジブチル錫ジラウレート)触媒を添加し、続いて、2.69gの水及び0.27gの界面活性剤を添加した。このプレミックスを室温で数分間攪拌した後、13.24gのMDIを添加した。この反応は非常に発熱性である。

【0060】

(実施例15) 実施例6で得られたポリオールからのポリウレタンフォーム製造
9グラムのポリオールと1グラムの1,6-ブタンジオールとを混合し、該ポリオールが固体であれば加熱した。0.15グラムのシリコーン193Cと0.03グラムのDBTL(ジブチル錫ジラウレート)を添加し、均一になるよう混合した。次に、1.98グラムのTDI(トルエンジイソシアネート)を添加し、激しく攪拌した。この反応は非常に発熱性である。

【0061】

(実施例16) 実施例7で得られたポリオールからのポリウレタンフォーム製造
9グラムのポリオールと1グラムのDEG(ジエチレングリコール)とを混合した。固体の該混合物を加熱した。0.15グラムのシリコーン193Cと0.03グラムのDBTL(ジブチル錫ジラウレート)を添加し、均一になるよう混合した。次に、10.5グラムの高分子MDI(メチレンジイソシアネート)を添加し、激しく攪拌した。この反応は非常に発熱性である。10

【0062】

(実施例17) 実施例8で得られたポリオールからのポリウレタンフォーム製造
9グラムのポリオールと1グラムのDEG(ジエチレングリコール)とを混合した。固体の該混合物を加熱した。0.15グラムのシリコーン193Cと0.03グラムのDBTL(ジブチル錫ジラウレート)を添加し、均一になるよう混合した。次に、10.5グラムの高分子MDI(メチレンジイソシアネート)を添加し、激しく攪拌した。この反応は非常に発熱性である。20

【0063】

(実施例18) 実施例9で得られたポリオールからのポリウレタンフォーム製造
8.5グラムのポリオールと1.5グラムの1,6-ブタンジオールとを混合した。固体の該混合物を加熱した。0.15グラムのシリコーン193C、0.1グラムの水、及び0.03グラムのDBTL(ジブチル錫ジラウレート)を添加し、均一になるよう混合した。次に、4.28グラムの高分子TDI(トルエンジイソシアネート)を添加し、激しく攪拌した。この反応は非常に発熱性である。

【0064】

上記の実施例におけるポリオールとその生成物の特性は、下記の特性範囲を示した。30
314~3366の分子量を有し、ヒドロキシ値が50~450mgKOH/gのポリオール。
得られた硬質フォームの密度(ASTM C373-88に基づく)の測定結果は、0.284~0.658g/cm³であり、ヤング率(ASTM D695-10に基づく)の測定結果は、8.94522~54.92330MPaであり、最大応力(ASTM D695-10に基づく)の測定結果は、0.92037~8.29101MPaであった。

得られた半硬質フォームの密度(ASTM C373-88に基づく)の測定結果は、0.120~0.158g/cm³であり、ヤング率(ASTM D695-10に基づく)の測定結果は、0.78727~1.54311MPaであり、最大応力(ASTM D695-10に基づく)の測定結果は、0.07012~0.09753MPaであった。40

【0065】

(実施例19) 追加実験
4つの基本ルート(ルート1~4、但し、ルート1は第一の方法と第二の方法を含む)から始めて、他のルートを、下記の通り導き出した。

【0066】

【表3】

基本ルート	派生ルート	
1	1	
	5	
	9	
	13	
	17	
	21	
	25	
2	2	10
	6	
	10	
	14	
	18	
	22	
	26	
3	3	
	7	
	11	
	15	20
	19	
	23	
	27	
4	4	
	8	
	12	
	16	
	20	
	24	
	28	30

【0067】

下記の表は、異なる実験結果をまとめたものである。以下のパラメータが用いられた。

- ・ルートナンバー
- ・ポリオール製造：試薬
操作条件
評価結果
- ・ポリウレタンの製造：試薬
操作条件
製品特性
評価結果

略語「N.A」は、対象手順が行われなかつたことを示す。

【0068】

【表4】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造		評価結果
		試薬	操作条件	試薬	操作条件	
1 第一方法	1	バーム油	マレイン化: T=180°C; 空素雰囲気, t=3時間 無水マレイン酸	ブレボリマー(ポリオール), MEKO, TEA, HDI	イソシアネート反応: t=3時間, T=70°C. MEKOによるプロックイング: T=50°C, t=2時間 TEAによる中和: T=50°C, t=30分,一定の搅拌.	ワニスは、2つの相に分離される。シリコン中間にワニスが、過剰に観察された。最初はダークブラウン色で、最終的には薄茶色になつた。不透明な外観であった。外観上は、分散体(気泡が観察された)であった。
		バーム油 無水マレイン酸 グリセリン(99.5% 純度) 水酸化ナトリウム 塩化ナトリウム 硫酸(99.5% 純度) メチルエチルケトン(MEK) トルエンスルホン酸 トルエン	1. 脂肪酸: T=80°C, t=30分 2. 回転蒸発: T=80°C, 800rpm, 真空条件. 3. MEKによるプロックイング: T=90°C, t=2時間 4. プロックモノグリセリド: T=90°C, t=3.5時間, 200rpm. 5. 回転蒸発: T=80°C, 800pm, 真空条件. 6. マレイン化: T=200°C; 窒素雰囲気, t=3時間 回転蒸発; T=80°C, 800pm, 真空条件, t=1.5時間.	ブレボリマー(ポリオール) HDI MEKO TEA TEAによる中和: T=50°C, t=30分, 一定の搅拌.	イソシアネート反応: t=3時間, T=70°C. MEKOによるプロックイング: T=50°C, t=2時間 TEAによる中和: T=50°C, t=30分, 一定の搅拌.	
1 第二方法	1	無水マレイン酸	TDI(トルエンジイソシアネート)			

【0069】

【表5】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴
1-第一方法	1	メチルエチルケトオキシム(MEKO, 99.5% 純度), エタノール					
		ベース油	マレイン化: T=180°C; 窒素雰囲気, t=3 時間	ブレボリマー(ポリオール), MEKO, TEA, HDI	イソシアネート反応: t=3 時間, T=70°C, MEKO によるプロックイング; T=50°C, t=2 時間, TEA による中和; T=50°C, t=30 分, 一定の搅拌。	シリコーンが完全に分離された粘性混合物。ダークブラウン色。顆粒が多量含まれる。	シリコーンが別々に新しく用意すると、混合物の均質性が向上する。
	2	ベース油 無水マレイン酸	マレイン化: T=200°C; 窒素雰囲気, t=3 時間	1.32 mgKOH/g サンプル	N.A	N.A	N.A
1-第二方法	3	ベース油 無水マレイン酸	マレイン化: T=200°C; 窒素雰囲気, t=3 時間	1.43 mgKOH/g サンプル	N.A	N.A	N.A
		ベース油 無水マレイン酸	マレイン化: T=180°C; 窒素雰囲気, t=3 時間	2.41 mgKOH/g サンプル	ブレボリマー(ポリオール)	イソシアネート反応: t=3 時間, T=70°C, MEKO によるプロックイング;	整った均質なワニス。
	1	無水マレイン酸 グリセリン(99.5% 純度) 水酸化ナトリウム 塩化ナトリウム 硫酸(99.5% 純度)	マレイン化: T=180°C; 窒素雰囲気, t=3 時間	TDI MEKO TEA	TDI MEKO TEA	T=50°C, t=2 時間, TEA による中和; T=50°C, t=30 分, 一定の搅拌。	ベージュ色。 中粘度。 強い臭気。

【表6】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	
	1-第一方法	メチルエチルケトン(MEK) トルエンスルホン酸 トルエン 無水マレイン酸 トルエンジイソシアネート(TDI) メチルエチルケトオキシム(MEKO, 99.5% 純度) エタノール バーム油	マレイン化: 無水マレイン酸 グリセリン(99.5% 純度) 水酸化ナトリウム 塩化ナトリウム 硫酸(99.5% 純度) メチルエチルケトン(MEK) トルエンスルホン酸 トルエン 無水マレイン酸 TDI(トルエンジイソシアネット)	T=180°C; 窒素雰囲気, t=3 時間 サンプル	N.A	N.A	N.A
	2						

【表7】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造	
		試薬	操作条件	評価結果	試薬
1-第二 方法	3	メチルエチルケト オキシム(MEKO, 99.5% 純度), エタノール ペーミ油 無水マレイン酸 グリセリン (99.5% 純度)			
		水酸化ナトリウム 塩化ナトリウム 硫酸 (99.5% 純度)			
		メチルエチルケト (MEK) トルエンスルホン酸 トルエン	マレイン化: $T=180^{\circ}\text{C}$, 窒素雰囲気, $t=3$ 時間	15.03 mgKOH/g サンプル	N.A
		無水マレイン酸 TDI(トルエンジイソ シアネット)			
		メチルエチルケト オキシム(MEKO, 99.5% 純度), エタノール			
		ペーミ油 グリセロール 水酸化ナトリウム	グリセロール分解, $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=2$ 時間, 低溫での回転蒸発, ヘ キサンの揮発性に応 じて,	19.33 mgKOH/g サンプル	ジエチレン glycole TDI 界面活性剤
20	6				
30	40				

【0072】

【表8】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		評価結果	操作条件	ポリウレタンの製造	
		試薬	操作条件			試薬	操作条件
		トブタノール(20 ml) 塩酸		ジブチル錫ジラウレート(DBTDL), 水	TDI	泡	泡を形成しない。
		n-ヘキサン(40 ml)	グリセロール分解: $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=2$ 時間, 低温での回転蒸発, ヘキサンの揮発性に応じて。	ポリエチレングリコール			
6	2	バーム油 グリセロール 水酸化ナトリウム		界面活性剤 ジブチル錫ジラウレート(DBTDL), 水	T, P 積圧気, 激しい手動搅拌	反応後、粗い粒状、 成型後は手触りが柔らかく。 時間経過後硬化。 淡黄色。	
		トブタノール(20 ml) 塩酸					
		n-ヘキサン(40 ml)					
		バーム油	メタノリシス: 温度: 70°C , $t=1.5$ 時間, 搅拌: 1000 rpm. 回転蒸発: $T=80^{\circ}\text{C}$, $t=3$ 時間, 真空条件, エボキシ化: $T=40^{\circ}\text{C}$, 搅拌: 800 rpm, $t=3$ 時間, 回転蒸発: $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=4$ 時間,	バームポリオール ジエチレングリコール	多孔質癡泡体。 最初は白色、酸化され、透明な黄色となる。		
20	1	メタノール 水酸化ナトリウム リン酸(H3PO4) 過酸化水素(H2O2)	界面活性剤 触媒 水 IPDI		T, P 積圧気, 激しい手動搅拌	固体であるが、表面は液状。 余分な試薬、おそれ くイソシアネートが ある。触ると硬い。	
		ベンゼン ジエチレングリコール(DEG) ギ酸					
		塩化ナトリウム					
20	2	バーム油	メタノリシス: 温度:	バームポリオール	T, P 積圧気	白い癡泡体。	

【表9】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造	
		試薬	操作条件	評価結果	操作条件
		メタノール	70 °C, t=1.5 時間, 搅拌: 1000 rpm.	界面活性剤 触媒	
		水酸化ナトリウム	回転蒸発: T=80°C, t=3 時間, 真空条件.	水	細孔が観察された。
		リン酸 (H3PO4)	エボキシ化: T=40°C, 搅拌: 800 rpm, t=3 時間.	[PDI]	濡れており、脂状。
		過酸化水素 (H2O2)	回転蒸発: T= 90°C, t=4 時間.	激しい手動搅拌.	整った固体。
		ベンゼン			
		ジエチレン glycole (DEG).			
		ギ酸			
		塩化ナトリウム			
		ペーム油.	ジエチレングリコール	オレンジ色。	
		グリセロール	HDI	均質。	
		水酸化ナトリウム	界面活性剤	他のものよりも潤	
		t-ブタノール(20 ml)	ジブチルジラウレート (DBTDL)	T, P 雰囲気,	
		塩酸	水	激しい手動搅拌.	当初、スライー状
		n-ヘキサン(40 ml)			で、短い時間で固体になる。
		ペーム油	ポリエチレングリコール		
		グリセロール	HDI	T, P 雰囲気,	
		水酸化ナトリウム	界面活性剤	激しい手動搅拌.	混合物は砂状。
2	1	グリセロール			濃い黄色。
2	2	水酸化ナトリウム			泡は形成されない。

【0074】

【表10】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		評価結果	ポリウレタンの製造		評価結果
		試薬	操作条件		試薬	操作条件	
2	3	t-ブタノール(20 ml) 塩酸 n-ヘキサン(40 ml)	バーム油、 グリセロール 水酸化ナトリウム t-ブタノール(20 ml) 塩酸、 n-ヘキサン(40 ml)	グリセロール分解: $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=2$ 時間、低温での回転蒸発、へキサンの揮発性に応じて。	ジブチル錫ジラウレート(DBTDL) 水	ポリエチレングリコール HDI 界面活性剤 ジブチル錫ジラウレート(DBTDL) 水	指數 0.5 を用いて調製した。 壊れやすい整ったボリマー。
2	4	t-ブタノール(20 ml) 塩酸、 n-ヘキサン(40 ml)	バーム油、 グリセロール 水酸化ナトリウム t-ブタノール(20 ml) 塩酸、 n-ヘキサン(40 ml)	グリセロール分解: $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=2$ 時間、低温での回転蒸発、へキサンの揮発性に応じて。	23.13 mg KOH/g サンプル	ポリエチレングリコール HDI 界面活性剤 ジブチル錫ジラウレート(DBTDL) 水	指數 0.5 を用いて調製した。 指數 0.5 を用いて調製したものより、若干硬い。 しかし、依然として、壊れやすい。 オレンジ色。
2	5	バーム油 グリセロール 水酸化ナトリウム t-ブタノール(20 ml) 塩酸、 n-ヘキサン(40 ml)	バーム油 グリセロール 水酸化ナトリウム t-ブタノール(20 ml) 塩酸、 n-ヘキサン(40 ml)	グリセロール分解: $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=2$ 時間、低温での回転蒸発、へキサンの揮発性に応じて。	ポリエチレングリコール HDI 界面活性剤 ジブチル錫ジラウレート(DBTDL) 水	指數 1 を用いて調製した。 オレンジ色。	

【0075】

【表 1-1】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試薬 n-ヘキサン (40 ml)	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴
2	6	バーム油 グリセロール 水酸化ナトリウム トブタノール (20 ml) 塩酸 n-ヘキサン(40 ml)	グリセロール分解: T=90°C, t=2時間、低 温での回転蒸発、ヘ キサンの揮発性に応 じて、	ポリエチレンジアリコ ール HDI 界面活性剤 ジブチル錫ジラクト (DBTDL) 水	T, P 密閉気、 激しい手動搅拌	指數 1.2 を用いて調 製した。オレンジ色の生成 物。指數のものより 剛性があるが、脆く、 所望の硬さは有しない。	
		バーム油 グリセロール、 n-ヘキサン(40 ml)	グリセロール分解: T=90°C, t=2時間、低 温での回転蒸発、ヘ キサンの揮発性に応 じて、		N.A	N.A	N.A
		バーム油 グリセロール、 酸化鉛 トブタノール (20 ml) 塩酸 n-ヘキサン(40 ml)	グリセロール分解: T=215°C, t=1 時間、 回転蒸発 60°C, t= 5 時間、				
		バーム油 メタノール 水酸化ナトリウム リン酸 (H3PO4)	メタノリシス: 温度: 70°C, t=2.5 時間、搅 拌: 1000 rpm. 回転蒸発: T=80°C, t=3 時間、真空条件、 エボキシ化: T=40°C	ベースポリオール ジエチレンジアリコ ール 界面活性剤 触媒	T, P 密閉気、 激しい手動搅拌 白色の固体。 良好な均質性。 若干脂状。		
4	1						

【0076】

【表 1 2】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造		
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件
		過酸化水素 (H ₂ O ₂) ベンゼン	搅拌: 800 rpm, t=3 時間, 回転蒸発: T=90°C, t=4 時間。	水		表面は若干液状。
		ジエチレングリコール		HDI		
		ギ酸				
		塩化ナトリウム				
		バーム油	メタノリシス: 温度: 70°C, t=1.5 時間, 搅拌: 1000 rpm,	バームポリオール		
		メタノール	回転蒸発: T=80°C, t=3 時間, 真空条件、 エボキシ化: T=40°C, 搅拌: 800 rpm, t=3 時間, 回転蒸發: T=90°C, t=4 時間。	ジエチレングリコール		
		水酸化ナトリウム		界面活性剤		
		リン酸 (H ₃ PO ₄)		触媒		鮮明な黄色。 良好な均質性を示す 混合物。
		過酸化水素 (H ₂ O ₂)		水		均質な固体。 触るヒクリーミー。
		ベンゼン		HDI		
		ジエチレングリコール (DEG)				
		ギ酸				
		塩化ナトリウム				
		バーム油	メタノリシス: 温度: 70°C, t=1.5 時間, 搅拌: 1000 rpm,	2.21 mgKOH/g サンプル	NA	NA
		メタノール	回転蒸発: T=80°C, t=3 時間, 真空条件、 エボキシ化: T=40°C, 搅拌: 800 rpm, t=3 時間, 回転蒸發: T=90°C, t=4 時間。			
		水酸化ナトリウム				
		リン酸 (H ₃ PO ₄)				
		過酸化水素 (H ₂ O ₂)				
		ベンゼン				

【0077】

【表 1 3】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造	
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件
4	4	ジエチレン glycole (DEG)				
		キ酸				
		塩化ナトリウム				
		バーム油				
		メタノール				
	4	水酸化ナトリウム リン酸 (H3PO4)	メタノリシス; 温度: 70°C, t=1.5 時間, 搅拌: 1000 rpm, 回転蒸発: T=80°C, t=3 時間, 真空条件, エボキシ化: T=40°C, t=3 時間, 回転蒸発; T=90°C, t=4 時間。	N.A	N.A	N.A
		過酸化水素 (H2O2) ベンゼン				
		ジエチレン glycole (DEG) キ酸				
		塩化ナトリウム				
		バーム油				
3	1	PbO			バームポリオール ジエチレン glycole	
		ベンタエリトリトル	ベンタエリトリトルとの反応;			
		t-ブタノール (20 ml)	T=200°C, 不活性 ガス, t=2 時間。		T, P 密閉気, 激しい手動搅拌	
		塩酸			触媒	
		n-ヘキサン (40 ml)			水	
3	2	バーム油	ベンタエリトリトルとの反応;	11.86 mgKOH/g	MDI	
		PbO	T=200°C, 不活性 ガス, t=2 時間	サソブル	N.A	N.A
		ベンタエリトリトル t-ブタノール (20 ml)				

【 0 0 7 8 】

【表14】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造			
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴
		塩酸					
		n-ヘキサン(40 ml)					
		ベース油					
3	3	PbO ベンタエリトリトル t-ブタノール(20 ml) 塩酸、 n-ヘキサン(40 ml)	ベンタエリトリトルとの反応： $T=200^{\circ}\text{C}$, 不活性雰 囲気, $t=2$ 時間。	N.A.	N.A.	N.A.	
5-第一 方法	1	ベース油 無水マレイシン酸	マレイシ化： $T=180^{\circ}\text{C}$; 窒素雰 囲 気, $t=3$ 時間,	ブレボリマー	イソシアネートとの 反応: $t=3$ 時間, $T=70^{\circ}\text{C}$, MEKOによ るプロックショウグ; $T=$ 50°C , $t=2$ 時間, TEA による中和; $T=$ 50°C , $t=30$ 分, 一定 の搅拌	固体であり、ワニス は得られない。	
5-第二 方法	1	ベース油 無水マレイシン酸 グリセリン(99.5% 純度) 水酸化ナトリウム 塩化ナトリウム 硫酸(99.5% 純度) メチルエチルケト ン(MEK) トルエンスルホン酸	マレイシ化： $T=180^{\circ}\text{C}$; 窒素雰 囲 気, $t=3$ 時間,	ブレボリマー(ボリ オール) MDI Meko TEA	イソシアネートとの 反応: $t=3$ 時間, $T=70^{\circ}\text{C}$, MEKOによ るプロックショウグ; $T=$ 50°C , $t=2$ 時間, TEA による中和; $T=$ 50°C , $t=30$ 分, 一定 の搅拌。	ワニスが相分離し た。	

【0079】

【表15】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造	
		試薬	操作条件	評価結果	試薬
トルエン					
無水マレイン酸					
トルエンジソシアネート(TDI)					
メチルエチルケトオキシム(MEKO, 99.5% 純度),					
エタノール					
PbO	1	ベンタエリトリトルと t-ブタノール(20 ml) 塩酸 n-ヘキサン(40 ml)	ベンタエリトリトルと T=200°C, 不活性 因気, t=2 時間。	ジエチレングリコール 界面活性剤 触媒 水 TDI	T, P 摩擦 激しい手動攪拌 完全に乾かすのが難 しい。
PbO	2	ベンタエリトリトル t-ブタノール(20 ml) 塩酸 n-ヘキサン(40 ml)	ベンタエリトリトルと T=200°C, 不活性 因気, t=2 時間。	ジエチレングリコール 界面活性剤 触媒 水 TDI	当初想定したルート を修正し、バーム油 ボリオールのみを使 用了した生成物。 非常に脆い発泡体。 透明な黄色。 脂状ではなく、DEG を組み合わせたボリ オールを使用したも のより早く乾いた。

【0080】

【表16】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴
8	1	バーム油	メタノール	メタノリシス； 温度：70°C, t=1.5 時間, 機械：1000 rpm,	バームボリオール	ジエチレンゴリコール	
		水酸化ナトリウム	リソ酸 (H3PO4)	回転蒸発； T=80°C, t=3 時間, 真空条件, エボキシ化； T=40°C, 機械：800 rpm, t=3 時間, 回転蒸発； T=90°C, t=4 時間.	界面活性剤	T, P 署固気, 激しい手動搅拌	白い発泡体。やや多孔性。
		過酸化水素 (H2O2)	ベンゼン		触媒	水	整っているが脆い。
		ジエチレンゴリコール (DEG)	ギ酸		MDI		
		塩化ナトリウム					
		バーム油	メタノール	メタノリシス； 温度：70°C, t=1.5 時間, 機械：1000 rpm,	バームボリオール	界面活性剤	
		水酸化ナトリウム	リソ酸 (H3PO4)	回転蒸発； T=80°C, t=3 時間, 真空条件, エボキシ化； T=40°C, 機械：800 rpm, t=3 時間, 回転蒸発； T=90°C, t=4 時間.	触媒	水	白い発泡体。
		過酸化水素 (H2O2)	ベンゼン		TDI	T, P 署固気, 激しい手動搅拌	石膏と同様の外観。非常に脆い。
		ジエチレンゴリコール (DEG)	ギ酸				
		塩化ナトリウム	マレイシ化； T=180°C;		ブレボリマー (ボリオール)	イソシアネートとの反応；	コヒー色のワニズ。
9	1	バーム油					

【0081】

【表 1 7】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		試薬 MEKO, TEA, TDI	操作条件 $t=3$ 時間, $T=70^{\circ}\text{C}$, MEKO によるブロッ キング, $T=50^{\circ}\text{C}$, $t=2$ 時間, TEA による中 和, $t=50^{\circ}\text{C}$, $t=30$ 分, 一定の搅拌。	生成物の特徴 安定性が低く、簡単 に 2 相分離した。 底に半固体層が観察 された。 内部に孔が観察され る。	評価結果
		試薬	操作条件				
9・第二 方法	1	無水マレイン酸 塩素雰囲 間	マレイン化: $T=180^{\circ}\text{C}$, 塩素雰囲 間, $t=3$ 時間. 無水マレイン酸 グリセリン (99.5% 純度) 水酸化ナトリウム 塩化ナトリウム 硫酸 (99.5%純度) メチルエチルケト ン (MEK)	アレボリマー (ポリ オール) TDI MeKO TEA	イソシアネートとの 反応: $t=3$ 時間, $T=70^{\circ}\text{C}$, MEKO によ るブロッキング; $T=$ 50°C , $t=2$ 時間, TEA による中和; $T=$ 50°C , $t=30$ 分, 一定 の搅拌.	凝固したため、ワニ スは得られなかっ た。 コーヒー色の固体ベ ースト。	
		トルエン					
		無水マレイン酸 シシアネット					
		TDI (トルエンジイソ シアネット)					
		メチルエチルケト オキシム (MEKO, 99.5% 純度).					

【 0 0 8 2 】

【表18】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴
5	エタノール	エボキシ化:			パームポリオール	激しく搅拌	
	パーム油	温度=50°C			ジエチレングリコール	室温	
	過酸化水素	時間=4時間			ジブチル酸ジラウレート(DBTDL)		
	キ酸	#OH = 105.52 mg KOH/g サンプル	搅拌=800 rpm	シリコーン 193C	シリコンオーブン		泡が急速に成長し、すぐに固化した。硬質フォームの手触りは、脂っこくない。
	重炭酸ナトリウム	グリセロール分解:		トルエンジイソシアネート(TDI)			
	塩化ナトリウム	グリセリン	温度=215°C				
	酸化鉛	時間=45分					
		搅拌=1300 rpm					
	粗パーム油	エボキシ化:			パームポリオール	激しく搅拌	
	過酸化水素	温度=50°C			ジエチレングリコール	室温	
6	キ酸	時間=4時間			ジブチル酸ジラウレート(DBTDL)		
	重炭酸ナトリウム	搅拌=800 rpm	#OH = 202.43 mg KOH/g サンプル	シリコーン 193C	シリコンオーブン		連続したバブリングを、熱を放出しつつ行った。30分経過しても固化物にはならず、余分なソシアネットが残存された。
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		トルエンジイソシアネート(TDI)			
	グリセリン	温度=215°C					
	水酸化ナトリウム	時間=45分					
	リン酸	搅拌=1300 rpm					

【0083】

【表19】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴
7	RBD ベーム油	エポキシ化:	# OH = 418.83 mg KOH/g サンプル	ペームボリオール ジエチレングリコール	ペームボリオール ジエチレングリコール	激しく搅拌 室温	半硬質ポリウレタン、黄色。
	過酸化水素	温度 = 50°C					
	ギ酸	時間 = 4 時間		ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)			
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm		シリコーン 193C			
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		メチレンジイソシアネート(MDI)			
	グリセリン	温度 = 215°C					
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分					
8	リノ酸	搅拌 = 1300 rpm					
	RBD ベーム油	エポキシ化:		ペームボリオール ジエチレングリコール	ペームボリオール ジエチレングリコール	激しく搅拌 室温	
	過酸化水素	温度 = 50°C					
	ギ酸	時間 = 4 時間		ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)			
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm	# OH = 81.59 mg KOH/g サンプル	シリコーン 193C			
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		トルエンジイソシアネート(TDI)			
	グリセリン	温度 = 215°C					
2と4 の組み 合わせ	酸化鉛	時間 = 45 分					
		搅拌 = 1300 rpm					
	ペーム油のオレイン 相	エポキシ化:	# OH = 105.52 mg KOH/g サンプル	ペームボリオール ジエチレングリコール	激しく搅拌 室温		
1	過酸化水素	温度 = 50°C					

【0084】

【表20】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試験	操作条件	評価結果	操作条件	生成物の特徴	評価結果
	1	ギ酸	時間 = 4 時間 搅拌 = 800 rpm		ジブチル錫ジラウレート(DBTDL) シリコーン 193C トルエンジイソシアネート(TDI)		非常に大きな細孔サブ及び低い整合性が明らかであった。この生成物は、鋳型から流れたり外れたりしない。
		重炭酸ナトリウム	グリセロール分解:				
		塩化ナトリウム	グリセリン	温度 = 215°C 時間 = 45 分			
		酸化鉛	搅拌 = 1300 rpm				
	2	バーム油のオレイン相	エボキシ化:		バームボリオール ジブチル錫ジラウレート(DBTDL) シリコーン 193C メチレンジイソシアネート(MDI)	激しく搅拌 室温	
		過酸化水素	温度 = 50°C	# OH = 202.43 mg KOH/g サンプル		反応の詫問はない。 鋳型から外すとき、粘着性の黄色の液体があつれた。 1 日経過後も固形化しなかった。	
		ギ酸	時間 = 4 時間				
		重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm				
		塩化ナトリウム	グリセロール分解:				
		グリセリン	温度 = 215°C				
		水酸化ナトリウム	時間 = 45 分				
		リン酸	搅拌 = 1300 rpm				
	3	バーム油のオレイン相	エボキシ化:	# OH = 418.83 mg KOH/g サンプル	バームボリオール 水 ジブチル錫ジラウレート(DBTDL) シリコーン 193C	激しく搅拌 室温	急速に成長した脆い泡。内部はコンパクトでない。
		過酸化水素	温度 = 50°C				
		ギ酸	時間 = 4 時間				
		重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm				

【0085】

【表 2 1】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴
4	塩化ナトリウム グリセリン 水酸化ナトリウム	塩化ナトリウム グリセリン 水酸化ナトリウム	グリセロール分解; 温度 = 215°C 時間 = 45 分		メチレンジイソシア ネート (MDI)		
	リン酸 バーム油のオレイン 相 過酸化水素 ギ酸 重炭酸ナトリウム 塩化ナトリウム グリセリン 酸化鉛	リン酸	搅拌 = 1300 rpm				
		バーム油のオレイン 相	エボキシ化;		バームポリオール	激しく搅拌	
		過酸化水素	温度 = 50°C		水	室温	
		ギ酸	時間 = 4 時間		ジブチル錫ジラウレ ート(DBTDL)		
		重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm	# OH = 105.52 mg KOH/g サンプル	シリコーン 193C		
		塩化ナトリウム	グリセロール分解;		メチレンジイソシア ネート (MDI)		
		グリセリン	温度 = 215°C				
		酸化鉛	時間 = 45 分				
		バーム油のオレイン 相 過酸化水素 ギ酸 重炭酸ナトリウム 塩化ナトリウム グリセリン	搅拌 = 1300 rpm	# OH = 81.59 mg KOH/g サンプル	バームポリオール	激しく搅拌	
		過酸化水素 ギ酸 重炭酸ナトリウム 塩化ナトリウム グリセリン	エボキシ化; 温度 = 50°C 時間 = 4 時間 搅拌 = 800 rpm 温度 = 215°C		水 ジブチル錫ジラウレ ート(DBTDL) シリコーン 193C トルエンジイソシア ネート (TDI)	室温	非常にコンパクトな 生成物が得られた。 しかし、触ると非常 に壊れやすい。

【 0 0 8 6 】

【表 2 2】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試薬	操作条件	評価結果	操作条件	生成物の特徴	評価結果
6	酸化鉛	時間 = 45 分 搅拌 = 1300 rpm					
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:			バームポリオール	激しく搅拌	
	過酸化水素	温度 = 50°C			ジエチレングリコール	室温	
	ギ酸	時間 = 4 時間			ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)		
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm	# OH = 202.43 mg KOH/g サンプル		シリコーン 193C		
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:			メチレンジイソシアネート(MDI)		
	グリセリン	温度 = 215°C					
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分					
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm					
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:			バームポリオール	激しく搅拌	
7	過酸化水素	温度 = 50°C			ジエチレングリコール	室温	
	ギ酸	時間 = 4 時間	# OH = 418.83 mg KOH/g サンプル		ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)		
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm			シリコーン 193C		
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:			メチレンジイソシアネート(MDI)		
	グリセリン	温度 = 215°C					
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分					
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm					
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:					
	過酸化水素	温度 = 50°C					
	ギ酸	時間 = 4 時間					

【 0 0 8 7 】

【表23】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造			評価結果
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴	
8	バーム油のオレイン相	エボキシ化:			バームポリオール	激しく搅拌		
	過酸化水素	温度 = 50°C			ジエチレングリコール	室温		
	ギ酸	時間 = 4 時間			ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)			
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm	# OH = 105.52 mg KOH/g サンプル	シリコーン 193C メチレンジイソシアネート(MDI)			硬質フォーム。 上記のものより高い、 密度及び小さい細孔 サイズ。	
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:					ベージュ色で、明るい 黄色の傾向。	
	グリセリン	温度 = 215°C						
	酸化鉛	時間 = 45 分						
9	バーム油のオレイン相	エボキシ化:			バームポリオール	激しく搅拌		
	過酸化水素	温度 = 50°C			ジエチレングリコール	室温		
	ギ酸	時間 = 4 時間	# OH = 81.59 mg KOH/g サンプル	ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)			硬質フォーム。 中密度及び上記のもの より小さい細孔 サイズ。	
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm	シリコーン 193C メチレンジイソシアネート(MDI)				ベージュ色で、明るい 黄色の傾向。	
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:						
	グリセリン	温度 = 215°C						
	酸化鉛	時間 = 45 分						
10	バーム油のオレイン相	エボキシ化:	# OH = 202.43 mg KOH/g サンプル	バームポリオール	激しく搅拌			
	過酸化水素	温度 = 50°C	1,6-ブタンジオール (BDO)	室温			さらさらな硬質ポリウレタン。良好な外観。	

【0088】

【表24】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造		評価結果	
		試験	操作条件	評価結果	操作条件	生成物の特徴	
		ギ酸	時間=4時間		ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)		
		重炭酸ナトリウム	搅拌=800 rpm		シリコーン 193C		
		塩化ナトリウム	グリセロール分解:		メチレンジイソシアネート(MDI)		
		グリセリン	温度=215°C				
		水酸化ナトリウム	時間=45分				
		リン酸	搅拌=1300 rpm				
11		バーム油のオレイン相	エボキシ化:		バームボリオール	激しく搅拌	
		過酸化水素	温度=50°C		1,6-ブタンジオール(BDO)	室温	
		ギ酸	時間=4時間	# OH = 418.83 mg KOH/g サンプル	ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)		非常に硬い、白色硬質ポリウレタン。
		重炭酸ナトリウム	搅拌=800 rpm		シリコーン 193C		反応が非常に高速であるため、攪拌できない。
		塩化ナトリウム	グリセロール分解:		メチレンジイソシアネート(MDI)		
		グリセリン	温度=215°C				
		水酸化ナトリウム	時間=45分				
12		リン酸	搅拌=1300 rpm				
		バーム油のオレイン相	エボキシ化:		バームボリオール	激しく搅拌	
		過酸化水素	温度=50°C	# OH = 202.43 mg KOH/g サンプル	1,6-ブタンジオール(BDO)	室温	良く整った、ベージュ色のポリマー。
		ギ酸	時間=4時間		ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)		

【0089】

【表 25】

ポート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		評価結果	
		試薬	操作条件	評価結果	試薬	操作条件	生成物の特徴	評価結果
13	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm		シリコーン 193C メチレンジイソシアネート (MDI)				
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:						
	グリセリン	温度 = 215°C						
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分						
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm						
	バーム油のオレイン 相	エボキシ化:						
	過酸化水素	温度 = 50°C						
	ギ酸	時間 = 4 時間	# OH = 418.83 mg KOHig サンブル	1,6-ブタンジオール (BDO)	ジアツル錫ジラウレート (DBTDL)	室温	硬く整った白色高密度発泡体。 精円形の細孔。	
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm			シリコーン 193C メチレンジイソシアネート (MDI)			
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:						
14	グリセリン	温度 = 215°C						
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分						
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm						
	バーム油のオレイン 相	エボキシ化:						
	過酸化水素	温度 = 50°C						
	ギ酸	時間 = 4 時間	# OH = 32.84 mg KOHig サンブル	バームポリオール ジエチレングリコール	ジアツル錫ジラウレート (DBTDL)	室温	手動攪拌した。	
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 800 rpm			シリコーンエマルジョン メチレンジイソシアネート (MDI)		しかし、反応の典型的な特徴（温度変化、パブリング、及び発泡体の成長）の証拠はなかった。逆に、外観は液体だった。	
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:						

【0090】

【表 2 6】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			操作条件	試薬	評価結果	生成物の特徴	評価結果
		試薬	操作条件	評価結果					
15	グリセリン	温度 = 215°C							
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分							
	リン酸	攪拌 = 1300 rpm							
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:							
	過酸化水素	温度 = 50°C							
	ギ酸	時間 = 4 時間		# OH = 88.97 mg KOH/g サンプル	1.6 ブタンジオール (BDO)	ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)	シリコーン 193C	泡の形成は観察されなかった。	
	重炭酸ナトリウム	攪拌 = 800 rpm							
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:							
	グリセリン	温度 = 215°C							
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分							
16	リン酸	攪拌 = 1300 rpm							
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:							
	過酸化水素	温度 = 50°C							
	ギ酸	時間 = 4 時間		# OH = 88.97 mg KOH/g サンプル	1.6 ブタンジオール (BDO)	ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)	シリコーン 193C	パブリングと、温度上昇が観察された。泡は完全に固化しなかった。	
	重炭酸ナトリウム	攪拌 = 800 rpm							
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:							
	グリセリン	温度 = 215°C							
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分							

【 0 0 9 1 】

【表 27】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造		評価結果
		試薬	操作条件	試薬	操作条件	
17	リン酸	リン酸 相	搅拌= 1300 rpm	バームボリオール	激しく搅拌	
	バーム油のオレイン 相	エボキシ化:		ジエチレングリコール	室温	
	過酸化水素	温度= 50°C		ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)		
	ギ酸	時間= 3 時間		# OH = 401.4 mg KOH/g サンプル		細孔のサイズは大きかったが、良く整った硬質ポリウレタン。
	重炭酸ナトリウム	搅拌= 950 rpm		シリコーンエマルジョン		
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		メチレンジイソシアネート (MDI)		
18	グリセリン					
	水酸化ナトリウム	温度= 215°C				
	水酸化ナトリウム	時間= 45 分				
	リン酸	搅拌= 1300 rpm				
	バーム油のオレイン 相	エボキシ化:		バームボリオール	激しく搅拌	
	過酸化水素	温度= 50°C		ジエチレングリコール	室温	
19	ギ酸	時間= 3 時間		ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)		
	重炭酸ナトリウム	搅拌= 950 rpm		# OH = 401.4 mg KOH/g サンプル		小さい細孔と良好な硬性を有するポリマー。
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		シリコーンエマルジョン		
	グリセリン	温度= 215°C		メチレンジイソシアネート (MDI)		
	水酸化ナトリウム	時間= 45 分				
	リン酸	搅拌= 1300 rpm				
19	バーム油のオレイン 相	エボキシ化:	# OH = 437.56 mg KOH/g サンプル	バームボリオール	激しく搅拌	小さい細孔のポリマー
						ヤング率 = 33,3293 Mpa

【0092】

【表 2 8】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		操作条件		評価結果		ポリウレタンの製造	
		試薬	温度	試薬	温度	操作条件	生成物の特徴	評価結果	
20	過酸化水素	温度 = 50°C		ジエチレングリコール	室温		良好な硬性を有するポリマー。硬質ポリウレタンの特性評価に用いた。	最大応力 = 3.1673 MPa	
	ギ酸	時間 = 3 時間。		ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)					
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 950 rpm		シリコーンエマルジョン					
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		メチレンジイソシアネート (MDI)					
	グリセリン	温度 = 215°C							
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分							
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm							
21	バーム油のオレイン相	エボキシ化:		バームポリオール	激しく搅拌				
	過酸化水素	温度 = 50°C		ジエチレングリコール	室温				
	ギ酸	時間 = 3 時間。		ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)					
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 950 rpm	# OH = 433.08 mg KOH/g サンプル	シリコーン 193C			均質性、良好な孔径、優れた硬性を示した。		
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		メチレンジイソシアネート (MDI)					
	グリセリン	温度 = 180°C							
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分							
	リン酸	搅拌 = 650 rpm							
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:	# OH = 263.4 mg KOH/g サンプル	バームポリオール	激しく搅拌		均質性、良好な細孔サイズ、全体的に良好な外観。		
	過酸化水素	温度 = 50°C		ジエチレングリコール	室温				

【0093】

【表29】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造		ポリウレタンの製造		評価結果
		試薬	操作条件	評価結果	操作条件	
22	ギ酸	時間=3時間	搅拌=950 rpm	ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)		
	重炭酸ナトリウム	グリセロール分解:	温度=180°C	シリコーン 193C		
	塩化ナトリウム	時間=25分		メチレンジイソシアネート (MDI)		
	グリセリン					
	水酸化ナトリウム					
	リン酸					
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:	バームボリオール	激しく攪拌		
23	過酸化水素	温度=50°C	シリチングリコール	室温		
	ギ酸	時間=3時間	ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)			ポリオールの一部が反応せず、下部に残存していました。白色の泡が上部に観察された。反応速度は遅かったです。
	重炭酸ナトリウム	搅拌=950 rpm	シリコーンエマルジョン			
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:	メチレンジイソシアネート (MDI)			
	グリセリン	温度=180°C				
	水酸化ナトリウム	時間=20分				
	リン酸	搅拌=1300 rpm				
24	バーム油のオレイン相	エボキシ化:	バームボリオール	激しく攪拌		
	過酸化水素	温度=50°C	1,6-ブタンジオール (BDO)	室温		同一のヒドロキシル値を有し DEG を用いたものと比べて、良好的な特徴を提示したが、硬性が低かった。
	ギ酸	時間=3時間	ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)			
	重炭酸ナトリウム	搅拌=950 rpm	シリコーン 193C			

【0094】

【表30】

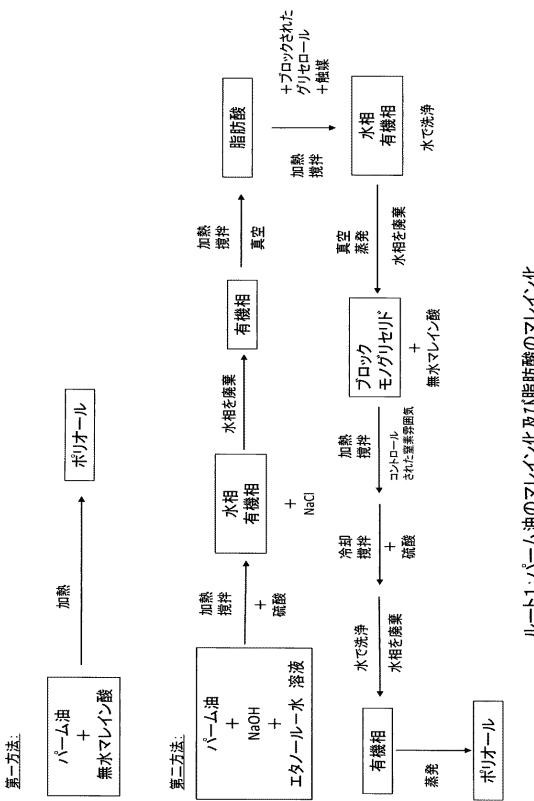
ルート	実験 No.	ポリオールの製造		評価結果		ポリウレタンの製造	
		試験	操作条件	試験結果	操作条件	生成物の特徴	評価結果
24	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		メチレンジイソシアネート (MDI)			
	グリセリン	温度 = 180°C					
	水酸化ナトリウム	時間 = 25 分					
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm					
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:		バームポリオール	激しく搅拌		
	過酸化水素	温度 = 50°C		ジエチレングリコール	室温		
	ギ酸	時間 = 3 時間		ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)			
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 950 rpm	# OH = 263.4 mg KOH/g サンプル	シリコーン 193C			
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:		メチレンジイソシアネート (MDI)			
	グリセリン	温度 = 180 °C					
25	水酸化ナトリウム	時間 = 25 分					
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm		バームポリオール	激しく搅拌		
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:		ジエチレングリコール	室温		
	過酸化水素	温度 = 50°C		ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)			
	ギ酸	時間 = 3 時間	# OH = 263.4 mg KOH/g サンプル	シリコーン 193C			
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 950 rpm		メチレンジイソシアネート (MDI)			
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:					

【0095】

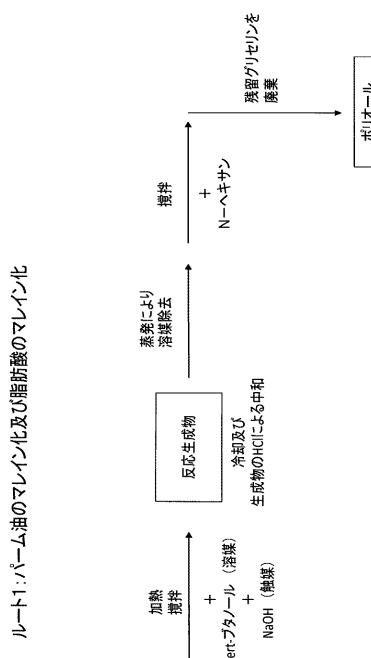
【表 3 1】

ルート	実験 No.	ポリオールの製造			ポリウレタンの製造		
		試葉	操作条件	評価結果	試葉	操作条件	生成物の性質
26	グリセリン	温度 = 180 °C					
	水酸化ナトリウム	時間 = 25 分					
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm					
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:					
	過酸化水素	温度 = 50°C					
	ギ酸	時間 = 3 時間					
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 950 rpm	# OH = 263.4 mg KOH/g サンブル	シリコーン 193C ジアツチル錫ジラウレート (DBTDL)	シリコーン 193C メチレンジイソシアネート (MDI)	ヤング率 = 1.32276 MPa 最大応力 = 0.08760 MPa	良い再現性を示し、ポリウレタンの圧縮試験の特性評価に用いた。
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:					
	グリセリン	温度 = 180 °C					
	水酸化ナトリウム	時間 = 25 分					
27	リン酸	搅拌 = 1300 rpm					
	バーム油のオレイン相	エボキシ化:					
	過酸化水素	温度 = 50°C					
	ギ酸	時間 = 3 時間					
	重炭酸ナトリウム	搅拌 = 950 rpm	# OH = 437.66 mg KOH/g サンブル	シリコーン 193C ジアツチル錫ジラウレート (DBTDL)	シリコーン 193C メチレンジイソシアネート (MDI)	ヤング率 = 0.450 g/cm³ 密度 = 0.450 g/cm³	小さい細孔サイズおよび良好な硬性を有するポリマー。硬質ポリウレタンの密度の特性評価に用いた。
	塩化ナトリウム	グリセロール分解:					
	グリセリン	温度 = 215°C					
	水酸化ナトリウム	時間 = 45 分					
	リン酸	搅拌 = 1300 rpm					

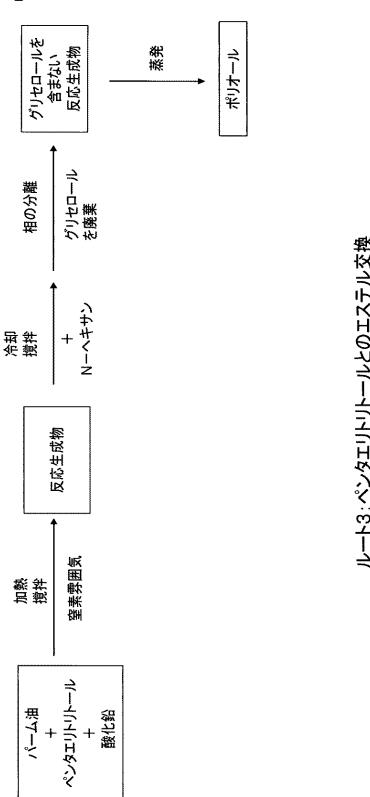
【 四 1 】



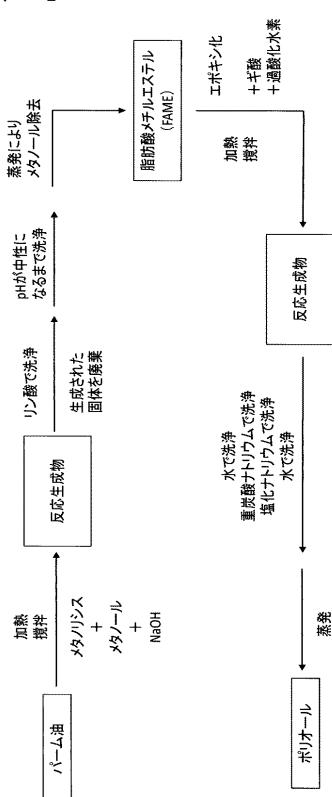
【 四 2 】



(3)



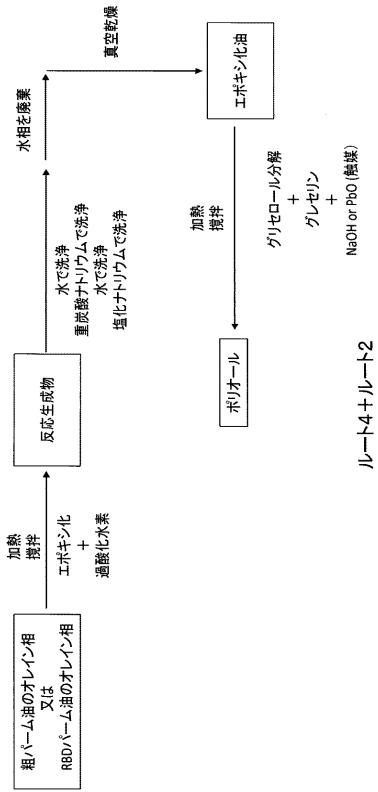
(4)



レート3:ペントエリトリールとのエステル交換

ルート4:2重結合のエポキシ化

【図5】



フロントページの続き

(74)代理人 100183597

弁理士 比企野 健

(72)発明者 バエーナ レストレボ、マルガリタ マリーア

コロンビア国、メデジン、カレーラ 71 A No. シルクラール 5 - 6

(72)発明者 アグデーロ ベラスケス、デンシ ビビアーナ

コロンビア国、メデジン、カレーラ 71 A No. シル克拉ール 5 - 6

(72)発明者 トーロ アルバレス、ダイアーナ

コロンビア国、メデジン、カレーラ 71 A No. シルクラール 5 - 6

審査官 藤本 保

(56)参考文献 米国特許第06121398(US, A)

特表平09-504045(JP, A)

特開2010-202861(JP, A)

R.Tanaka et al., Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol, Bioresource Technology, 2007年, vol.99, 3810-3816

F.Seniha Guner et al., Polymers from triglyceride oils, Prog. Polym. Sci., 2006年, vol.31, 633-670

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11C3/00 - 3/14

C09F1/04

C09F7/00 - 7/12

C08G18/00 - 18/87