(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6126138号
(P6126138)

(45)発行日　平成29年5月10日(2017.5.10)　(24)登録日　平成29年4月14日(2017.4.14)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 67/08	(2006.01)	C07C	67/08	
C08G 18/32	(2006.01)	C08G	18/32	006
C07C 69/48	(2006.01)	C08G	18/32	021
C07B 61/00	(2006.01)	C07C	69/48	
C08G 101/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 13　(全 44 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-559854 (P2014-559854)
(86)(22)出願日　平成25年2月28日(2013.2.28)
(65)公表番号　特表2015-511584 (P2015-511584A)
(43)公表日　平成27年4月20日(2015.4.20)
(86)国際出願番号　PCT/MY2013/000041
(87)国際公開番号　WO2013/129910
(87)国際公開日　平成25年9月6日(2013.9.6)
審査請求日　平成27年11月6日(2015.11.6)
(31)優先権主張番号　61/604,298
(32)優先日　平成24年2月28日(2012.2.28)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　514217060
ペトロリアム　ナショナル　ブルハド
ＰＥＴＲＯＬＩＡＭ　ＮＡＳＩＯＮＡＬ　ＢＥＲＨＡＤ
マレーシア国　５００８８　クアラルンプール　クアラルンプールシティ　センター　ペトロナス　ツインタワーズ　タワー１　レベル　４７
Ｌｅｖｅｌ　４７，　Ｔｏｗｅｒ　１，　Ｐｅｔｒｏｎａｓ　Ｔｗｉｎ　Ｔｏｗｅｒｓ，　Ｋｕａｌａ　Ｌｕｍｐｕｒ　Ｃｉｔｙ　Ｃｅｎｔｒｅ，　５００８８　Ｋｕａｌａ　Ｌｕｍｐｕｒ　Ｍａｌａｙｓｉａ
(74)代理人　100113376
弁理士　南条　雅裕

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリウレタン用途のためのポリオール類の物質組成

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１つのエステルポリオールを製造する方法であって、
少なくとも１つのオゾン酸を、少なくとも１つの一級ポリオールでエステル化して、エステルポリオール類を製造するステップを含み、ここで、前記少なくとも１つの一級ポリオールが、少なくとも２つの分岐一級ポリオール類を含み、前記方法が、オゾン酸（単数または複数）を、少なくとも２つの分岐一級ポリオール類でエステル化するステップを含む、
方法。
【請求項２】
請求項１に記載の少なくとも１つのエステルポリオールを製造する方法であって、
前記の少なくとも１つの一級ポリオールが、少なくとも１つの非分岐一級アルコールを含む
ことを特徴とする、
方法。
【請求項３】
エステルポリオールエステルを製造する方法であって、
前記方法が、請求項１または２に記載のエステルポリオールを製造するステップ、および、
前記エステルポリオールを、少なくとも１つのカルボン酸でさらにエステル化して、少

なくとも１つのエステルポリオールエステルを製造するステップ、
を含むことを特徴とする、
方法。
【請求項４】
フォームを製造する方法であって、
前記方法が、請求項３に記載のエステルポリオールエステルを製造するステップ、および、
前記エステルポリオールエステルを、石油ポリオール、架橋剤、気泡開放添加剤、およびイソシアネート、またはそれらの混合物から選択される、少なくとも１つの化合物とさらに反応させるステップ、
を含むことを特徴とする、
方法。
【請求項５】
請求項１から４のいずれか一項に記載の方法であって、
前記方法が、オゾン酸（単数または複数）を、少なくとも２つの非分岐一級ポリオール類でエステル化するステップを含む
ことを特徴とする、
方法。
【請求項６】
請求項１から５のいずれか一項に記載の方法であって、
前記一級ポリオールが、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、およびエリスリトール、および、それらの２以上の混合物から選択される、少なくとも１つの非分岐一級ポリオールをさらに含むことを特徴とする、
方法。
【請求項７】
請求項６に記載の方法であって、
前記方法が、グリセロールおよびソルビトール、またはそれらの混合物の使用を含む
ことを特徴とする、
方法。
【請求項８】
請求項１から７のいずれか一項に記載の方法であって、
（ａ）前記ポリオールが、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ペンタエリスリトール（ＰＥ）；ジペンタエリスリトール　ｄｉＰＥ）；ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）、およびそれらの混合物から選択される、分岐一級ポリオールを含む；および／または
（ｂ）前記ポリオールが、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）、およびそれらの混合物からの分岐一級ポリオールを含む；および／または
（ｃ）前記ポリオールが、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）を含む分岐一級ポリオール類を含む；および／または
（ｄ）前記の、少なくとも１つのエステルポリオールが、２０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）～４５０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する；および／または
（ｅ）前記の、少なくとも１つのオゾン酸が、オゾン酸混合物を含む；および／または
（ｆ）前記の少なくとも１つのオゾン酸および少なくとも１つのポリオールが、反応混合物を含み、前記の少なくとも１つのオゾン酸は、少なくとも１つのカルボキシル基を有し、前記の少なくとも１つのポリオールは、少なくとも２つのヒドロキシル基を有し、前記の少なくとも１つのカルボキシル基に対する、前記の少なくとも２つのヒドロキシル基の比率がヒドロキシル／カルボキシル比であり、ここで、前記方法は、前記反応混合物の

ヒドロキシル／カルボキシル比を減少させて、前記エステルポリオールのヒドロキシル価を減少させるステップを含む；および／または
（ｇ）前記エステルポリオールが、２５０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）～４００（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）の範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する、または前記エステルポリオールが、５０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）～１５０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）の範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する
ことを特徴とする、
方法。
【請求項９】
請求項１～４および７のいずれか一項に記載の方法であって、
前記の少なくとも２つの分岐一級ポリオール類が、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）およびトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）を含むことを特徴とする、
方法。
【請求項１０】
エステルポリオールであって、
前記エステルポリオールが、
少なくとも１つのオゾン酸；および、
少なくとも１つの一級ポリオール
の反応製造物を含み、
ここで、前記少なくとも１つの一級ポリオールが、少なくとも２つの分岐一級ポリオール類を含む
エステルポリオール。
【請求項１１】
フォームであって、
前記フォームは、
少なくとも１つのオゾン酸；および、
少なくとも１つの一級ポリオール
の反応製造物を含み、
ここで、前記少なくとも１つの一級ポリオールが、少なくとも２つの分岐一級ポリオール類を含む
フォーム。
【請求項１２】
少なくとも１つのエステルポリオールを含む組成物が単一相から２以上の相に分離するのを減少させる方法であって、
前記方法は、少なくとも１つのオゾン酸を、少なくとも１つの一級ポリオールでエステル化して、前記の少なくとも１つのエステルポリオールを製造し、それにより、前記の少なくとも１つのエステルポリオールの相分離を減少させるステップを含み、
ここで、前記少なくとも１つの一級ポリオールが、少なくとも２つの分岐一級ポリオール類を含む
方法。
【請求項１３】
請求項１２に記載の方法であって、
（ａ）前記の少なくとも１つの一級ポリオールが、少なくとも１つの非分岐ポリオールを含む；および／または
（ｂ）前記組成物が、単一液相中に存在する
ことを特徴とする、
方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、エステルポリオール類、具体的には、植物性油脂由来の脂肪酸のオゾン分解に続いて一級ポリオール類でのエステル化により形成される、エステルポリオール類の製造のための方法に関する。エステルポリオール類は、様々な用途、特に、ポリウレタンフォームおよび／またはコーティングの製造に有用である。
【背景技術】
【０００２】
本明細書中の明らかな先行文献のリストまたは議論は、その文献が技術水準の一部であること、または一般的知識であることの、承認として受け取られる必要は必ずしもない。
【０００３】
本発明は、再生可能な資源、例えば動植物由来の油類および／または脂肪類、脂肪酸、および脂肪酸エステル類を用いて、オゾン分解プロセスを介して、エステルポリオール類を本質的に定量的な収量で製造する方法を提供する。エステルポリオール類は、ポリウレタン系のコーティングおよびフォームの製造、およびポリエステル用途に非常に有用である。
【０００４】
最も新しいポリウレタンフォームは、石油ベースのポリオールから製造される。ポリウレタンフォームまたはコーティングを製造するときは、石油ポリオールの一部または全部を植物または動物源由来のポリオールで置き換えることが望ましい。植物または動物源由来のポリオール類は、バイオポリオール類として知られている。主に飽和および不飽和脂肪酸鎖からなるパーム油は、これらの二重結合を用いていくつかの化学的プロセスによりヒドロキシル基を導入することによる、ポリオール類の製造のための潜在的な前駆体である。イソシアネートと反応させることによるポリウレタン製造におけるポリオール反応性を高めるために、このヒドロキシル官能基は、二級よりむしろ一級であることが望ましい。植物性および動物性脂肪の他の例は、大豆油、サフラワー油、亜麻仁油、コーン油、ヒマワリ油、オリーブ油、キャノーラ油、ゴマ油、綿実油、カラシ油、カメリナ油、ジャトロファ油、ピーナッツ油、ココナッツ油、ナタネ油、中国牛脂油、キリ油、ヒマシ油、藻類油、小麦胚芽油、大豆油、大麻油、魚油、豚脂、牛脂など、およびそれらの混合物を含む。
【０００５】
上述の油類および脂質類の副産物、例えば、パーム脂肪酸留出物（ＰＦＡＤ）、パーム核脂肪酸留出物、分画されたパーム脂肪酸留出物、および分画されたパーム核脂肪酸留出物、大豆油脂肪酸、パーム脂肪酸アルキルエステル、任意のバイオ系脂質のアルキルエステルなど、またはそれらの混合物または画分を、脂肪酸源として用いてよい。
【０００６】
エステルポリオール類の製造のための天然油類の使用は、様々な特許において開示されている。ポリオール類の製造では、天然油類は、不飽和脂肪酸の二重結合、および、脂肪酸をグリセリンに結合させるカルボキシルエステル基という、２つの反応部位を与える。米国特許第７，１２５，９５０号は、エステル交換プロセスを介した、ポリウレタンの製造に有用な脂肪酸ポリエステルポリオール組成物を製造するための溶媒フリーのプロセスを開示する。この特許では、天然油は、溶媒不存在での塩触媒と、またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属系の存在下で多官能性ヒドロキシル化合物と反応する。製造される組成物のヒドロキシル含有量は、生成で用いられる多官能性ヒドロキシル化合物の量に依存する。
【０００７】
国際公開番号ＷＯ２００７０２７２２３は、エステルポリオール類の製造物を植物または動物源から製造する、様々な溶媒ベースのアプローチを開示する。国際公開番号ＷＯ２００７０２７２２３は、グリセリンなどの様々な一級ポリオール類、および、触媒としてブレンステド酸またはルイス酸のいずれかの存在下で、１－モノグリセリド、２－モノグリセリドおよびジグリセリドを、大豆油のオゾン分解により製造することを開示する。ポ

リオール類は、ポリイソシアネート、ポリ酸類、またはポリエステルと反応して、ポリウレタンおよびポリエステルコーティングが製造される。しかしながら、分岐一級ポリオール類の使用については、ＷＯ２００７０２７２２３は開示または示唆しない。

【０００８】

米国特許出願ＵＳ２００６／０１９４９７４は、修飾トリグリセリドの製造方法を開示し、水酸化化合物およびアルカリ系触媒の存在下で、植物油を、反応混合物中のオゾンと反応させるステップを含む。オゾンと植物油が反応して、トリグリセリド内の脂肪酸基の二重結合を切断して、触媒存在下で、切断された二重結合の末端炭素に、水酸化化合物がエステル共有結合を介して付加される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

当技術分野において、硬質および軟質フォームおよびポリウレタンコーティングのための改善された性能特性を有するエステルポリオール類に関する必要性が、未だ存在する。大量の飽和脂肪酸を含む供給原料から製造されるエステルポリオール類は、重大な相分離を受ける傾向があり、ろう様の固体の沈殿を生じる。そのようなエステルポリオール類は、それから、それらを、コーティングおよびフォームなどの、より有用な製品に加工するのに適切にさせるための、さらなるプロセスのステップが必要である場合がある。したがって、エステルポリオール類、特に、大量の飽和脂肪酸を含み得るエステルポリオールを製造する製造を改善する方法を、さらに精査することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明は、当該分野における課題を対処し、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの一級ポリオールでエステル化して、エステルポリオールを製造するステップを含む、エステルポリオール類の製造方法を提供する。

【００１１】

具体的には、本発明者らは、エステルポリオール類の構造中に分岐一級ポリオール類を取り込むことにより、相分離および沈殿に対する抵抗性が増加したエステルポリオール類を得ることが可能であることを見いだした。

【００１２】

一態様では、本発明は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの分岐一級ポリオールでエステル化して、エステルポリオールを製造するステップを含む、少なくとも１つのエステルポリオールを製造する方法を提供する。

【００１３】

さらなる態様では、本発明は、エステルポリオールエステルを製造する方法を提供し、前記方法は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの分岐一級ポリオールでエステル化することによりエステルポリオールを製造するステップ、および、生じたエステルポリオールを少なくとも１つのカルボン酸でさらにエステル化して少なくとも１つのエステルポリオールエステルを製造するステップを含む。

【００１４】

またさらなる態様では、本発明は、フォームを製造する方法を提供し、前記方法は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの分岐一級ポリオールでエステル化して、生じたエステルポリオールを少なくとも１つのカルボン酸でさらにエステル化することによりエステルポリオールエステルを製造するステップ、および、生じたエステルポリオールエステルを、石油ポリオール、架橋剤、気泡開放添加剤、およびイソシアネート、またはそれらの混合物から選択される少なくとも１つの化合物とさらに反応させるステップを含む。

【００１５】

一態様によれば、本発明は、上記方法により得られる、または得ることのできる、エステルポリオールを提供する。

【００１６】
一態様によれば、本発明は、エステルポリオールを提供し、前記エステルポリオールは、少なくとも１つのオゾン酸と少なくとも１つの分岐一級ポリオールの反応製造物を含む。

【００１７】
また、本発明は、エステルポリオール類組成物からポリウレタンフォームを製造するための方法を提供する。分岐一級ポリオール類の使用により生じる、独特の分岐構造および用途および特性を有するエステルポリオール類は、本明細書中に記載される。フォームおよび／またはポリウレタンコーティングは、少なくとも１つのエステルポリオール成分を用いて製造され、これは、他のエステルポリオール類とともに用いてもよいし、またはバイオベースのエステルポリオールおよび石油ポリオールのブレンドであってよい。

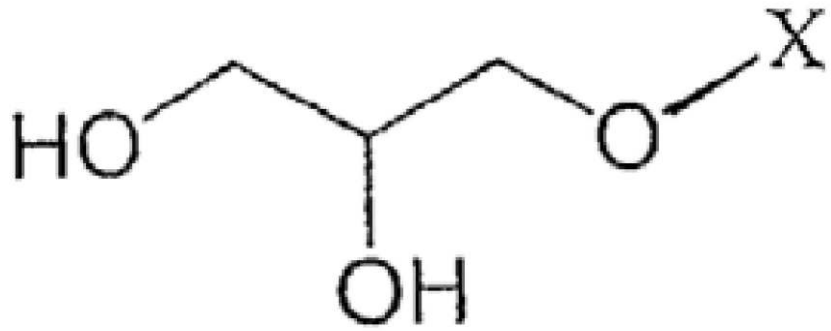
【００１８】
一態様によれば、本発明は、上記方法により得られる、または得ることのできる、フォームを提供する。

【００１９】
一態様によれば、本発明は、フォームを提供し、前記フォームは、任意の上記の方法によるエステルポリオールおよび／または任意の上記の方法によるエステルポリオールエステルから製造される。

【００２０】
一態様によれば、本発明はフォームを提供し、前記フォームは、少なくとも１つのオゾン酸と少なくとも１つの分岐一級ポリオールの反応製造物を含む。

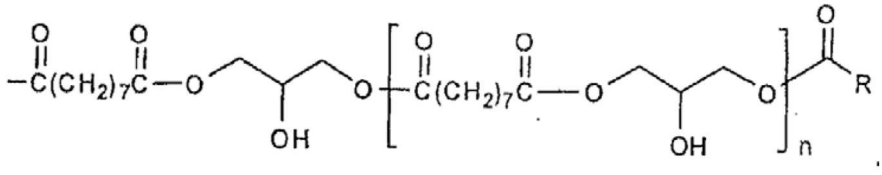
【００２１】
一態様によれば、本発明は、エステルポリオールを提供し、前記エステルポリオールは、式：

【化１】



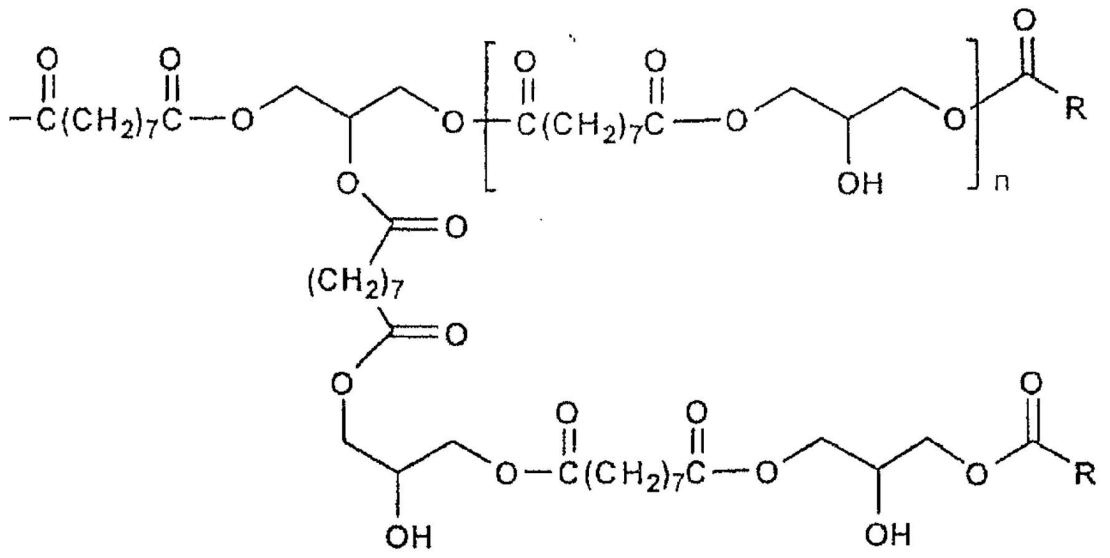
を有し、
ここで、Ｘは、

【化２】



；または、

【化３】



であり；および、

Ｒは、パルミチン酸モノエステル、ステアリン酸モノエステル、ヘキサン酸モノエステル、ペラルゴン酸モノエステル、およびプロピオン酸モノエステル、およびアゼライン酸ジエステルから選択され、ここで、ｎは、１～約３のエステルである。

【００２２】

具体的には、本発明によるエステルポリオールは、少なくとも１つのオゾン酸および少なくとも１つの一級ポリオールの反応製造物を含んでよい。

【００２３】

具体的には、一級ポリオールは、分岐一級ポリオールである。より具体的には、本発明による分岐一級ポリオールは、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ペンタエリスリトール（ＰＥ）；ジペンタエリスリトール　ｄｉＰＥ）およびネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）；またはそれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも１つの分岐一級ポリオールである。

【００２４】

本発明によるエステルポリオールは、約２０～約４５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのヒドロキシル価（ＨＶ）を有してよい。

【００２５】

また、本発明の任意の態様によるエステルポリオールを含む、少なくとも１つのフォームも提供される。具体的には、本発明によるフォームは、少なくとも１つの石油ポリオールをさらに含んでよい。

【００２６】

別態様によれば、本発明によるエステルポリオールを用いて製造される、ポリウレタンコーティングが提供される。

【００２７】

別態様によれば、少なくとも１つのエステルポリオールを含む組成物が単一相から２以上の相に分離するのを減少させる方法が提供される。前記方法は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの分岐一級ポリオールでエステル化して、前記の少なくとも１つのエステルポリオールを製造するステップを含み、それにより、前記の少なくとも１つのエステルポリオールの相分離を減少させる。

【００２８】

特定の実施態様によれば、エステルポリオール組成物の相分離を減少させる方法は、単一液相を含む。

【００２９】
別の特定の実施態様によれば、エステルポリオール組成物の相分離を減少させる方法は、１よりも多い相に実質的に分離しないエステルポリオール組成物を生じる。
【００３０】
別の特定の実施態様によれば、エステルポリオール組成物の相分離を減少させる方法は、前記組成物を、約２０℃～約８０℃の温度に到達させるステップを含む。
【００３１】
本発明の別の態様では、本発明の方法により製造されるエステルポリオール類は、イソシアネートと反応してポリウレタンを形成してよい。本発明により製造されるエステルポリオール類は、２０～４５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇの範囲のヒドロキシル含有量を有し、様々な用途に適切な、様々な物理的および機械的特性を有する、ポリウレタン材料をもたらす。
【００３２】
本発明の別の態様では、少なくとも１つのエステルポリオールを製造する方法は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの一級ポリオールでエステル化して、エステルポリオールを製造するステップを含む。
【００３３】
本発明のさらなる態様では、エステルポリオールエステルを製造する方法は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの一級ポリオールでエステル化することによりエステルポリオールを製造するステップ、および、前記エステルポリオールを少なくとも１つのカルボン酸でさらにエステル化して、少なくとも１つのエステルポリオールエステルを製造するステップを含む。
【００３４】
本発明のさらなる別態様では、フォームを製造する方法は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの一級ポリオールでエステル化することにより、エステルポリオールを最初に製造するステップ、前記エステルポリオールを少なくとも１つのカルボン酸でさらにエステル化して、少なくとも１つのエステルポリオールエステルを製造するステップ、および、前記エステルポリオールエステルを、石油ポリオール、架橋剤、気泡開放添加剤、およびイソシアネート、またはそれらの混合物から選択される少なくとも１つの化合物と、さらに反応させるステップを含む。
【００３５】
本発明の実施態様では、エステルポリオールを製造する方法は、オゾン酸（単数または複数）を少なくとも２つの一級ポリオール類でエステル化するステップを含む。
【００３６】
本明細書に組み込まれて本明細書の一部分を成す添付の図は、本発明の態様を説明し、上述の本発明の一般的記述および後述の詳細な説明とともに、発明を説明するのに役立つ。
【図面の簡単な説明】
【００３７】
【図１】比較的高いヒドロキシル／カルボキシル比で、グリセリンとのオゾン酸のエステル化により形成されるエステルポリオール類の概略図である。
【図２】比較的低いヒドロキシル／カルボキシル比で、グリセリンとのオゾン酸のエステル化により形成されるエステルポリオール類の概略図である。
【図３】二官能／単官能比（ＤＭＲ）およびヒドロキシル／カルボキシル比（ＨＣＲ）の濃度に関して、ＴＭＰおよび分画されたＰＦＡＤオゾン酸から形成される、理想的な構造を示す。
【図４】フォーミュレーションスクリーニングのために製造された硬質フォームサンプルの写真である。
【図５】グリセロールでのフォーミュレーションスクリーニングのために製造された硬質フォームサンプルの写真である。

【図６】１２０℃で６０分間加熱後のフォーミュレーションスクリーニングのために製造された硬質フォームサンプルの写真である。
【発明を実施するための形態】
【００３８】
<定義>
本明細書中の全ての態様および実施態様で用いる場合、用語「含む」またはその変形は、用語「からなる」またはその変形で置き換えることができ、逆もまた同様である。
【００３９】
本発明の目的に関して、「ヒドロキシル価」（ＨＶ）は、エステルポリオールの単位重量あたりのヒドロキシル基の数の単位である。それは、全てのポリオールヒドロキシル基をアセチル化した後にアセチル化ヒドロキシル基を水酸化カリウムで滴定することにより得られる。それは、サンプルのグラムあたりの、水酸化カリウム（ｍｇ）の単位で表される。この水酸化カリウムの重量を、対応する水酸化カリウムモル数に変換することにより、サンプルのグラムあたりのヒドロキシル基モル数を提供する。
【００４０】
本発明の目的に関して、「酸価」（ＡＶ）は、サンプル中に単位重量あたり存在する酸基の数の単位である。それは、フェノールフタレインエンドポイントまでの、標準化された水酸化カリウム溶液での直接の滴定により得られ、水酸化カリウムのモルが滴定可能な酸基のモルに相当するサンプルのグラムあたりの水酸化カリウム（ｍｇ）で表される。
【００４１】
本発明の目的に関して、「相分離」は、組成物中のある成分が、単一相から２以上の相に分離するプロセスを指す。生じる２以上の相は、異なる濃度の化合物を有してよい。例えば、エステルポリオール類の液体組成物は、一部のエステルポリオール類が固体として沈殿してよく、液体状態のままのエステルポリオール類の量は減少する。これは液相と固相を生じさせ、それらの両方がエステルポリオール類を含んでよい。そのようなエステルポリオール類は、それから、コーティングおよびフォームのような、より有用な製品に加工するのにそれらを適切にする、さらなるプロセスのステップ、例えば、それらを加熱して固体エステルポリオール類を液体状態に戻すステップを必要としてよい。
【００４２】
本発明の目的に関して、石油ポリオール類は、石油資源由来のポリオール類である。ポリエーテルポリオール類およびポリエステルポリオール類は、世界的なポリオール類市場で消費される、２つの主な種類の石油ポリオール類である。ポリエーテルポリオールの例では、エチレングリコール、プロピレングリコールまたはグリセリンのようなイニシエーターがアルキレンオキシドと反応して、一級ヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールが生じる。ポリエーテルポリオール類の例は、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＥＧ）、ポリプロピレンオキシドグリコール（ＰＰＯ）およびポリブチレンオキシドグリコール（ＰＢＯ）を含む。ポリエステルポリオールの例では、１，６ヘキサンジオールなどのグリコールまたはグリセリンなどのポリオール類が、ジエステルまたはジアシドと反応して、一級ポリエステルポリオールを形成する。
【００４３】
本発明の目的に関して、イソシアネートは、官能基－Ｎ＝Ｃ＝Ｏを含む、有機化合物である。例えば、メチレンジフェニルジイソシアネート（ＭＤＩ）およびトルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）が、世界的なイソシアネート市場で消費されるイソシアネートの２つの主な種類である。市販されるイソシアネート、例えば、Ｍｏｎｄｕｒ　ＭＲＳ－２、Ｒｕｂｉｎａｔｅ　１６８０、およびＲｕｂｉｎａｔｅ　Ｍを用いてよい。１，６－ヘキサンジイソシアネート（ＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、１，５－ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、１，４－フェニレンジイソシアネート（ＰＤＩ）のような他のタイプのイソシアネートもまた、異なる用途で用いられる。
【００４４】
本発明の目的に関して、気泡開放添加剤は、ポリウレタン製造において、ポリウレタン

の寸法安定性を改善するために用いられる化学的試薬である。例示は、Ｌｕｍｕｌｓｅ ＰＯＥ ２６、Ｎｉａｘ Ｉ－６７０など、市販される気泡開放添加剤であるが、当業者に公知の任意の適切な気泡開放添加剤、例えば、安息香酸、サリチル酸、またはアジピン酸などの有機酸、これらの酸のアルカリ金属塩、およびシロキサン－オキシアルキレン共重合体でもある。

【００４５】

<発明の詳細な説明>

本発明は、エステルポリオール類の製造方法に関する。具体的には、本発明は、脂肪酸のオゾン分解の後に一級ポリオール類でエステル化して形成される、エステルポリオール類に関する。本発明で用いられる脂肪酸は、再生可能な資源、特に、パーム油およびパーム脂肪酸留出物（ＰＦＡＤ）などのパーム系材料に由来してよい。しかしながら、本発明は、パーム油および／またはＰＦＡＤの使用に制限されない。本発明によるエステルポリオール類は、様々な用途において、特にポリウレタンフォームおよび／またはコーティングの製造において、有用である。エステルポリオール中間体のヒドロキシル価に応じて、硬質～軟質のフォームを製造することができる。エステルポリオール類は、オゾン酸のエステル化により製造される。具体的には、供給原料、例えば、分画されたパーム脂肪酸留出物（ＰＦＡＤ）または高オレイン脂肪酸混合物が、オゾン分解反応を受けて、それらのそれぞれのオゾン酸を生じる。

【００４６】

特定の態様によれば、本発明は、相分離および沈殿に対する抵抗性が増加したエステルポリオール類を得るために、分岐一級ポリオール類をエステルポリオール類の構造内に取り込むことを求める。結果として、エステルポリオール類は、相分離が減少し、または相分離しなくなり、ポリウレタンおよび／または他の有用な材料に直接加工し得る。

【００４７】

したがって、少なくとも１つのエステルポリオールを製造する方法であって、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの分岐一級ポリオールでエステル化して、エステルポリオールを製造するステップを含む方法が提供される。

【００４８】

さらなる態様では、本発明は、エステルポリオールエステルを製造する方法を提供し、前記方法は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの分岐一級ポリオールでエステル化することによりエステルポリオールを製造するステップ、および、生じたエステルポリオールを少なくとも１つのカルボン酸でさらにエステル化して、少なくとも１つのエステルポリオールエステルを製造するステップを含む。

【００４９】

またさらなる態様では、本発明は、フォームを製造する方法を提供し、前記方法は、少なくとも１つのオゾン酸を少なくとも１つの分岐一級ポリオールでエステル化して、生じたエステルポリオールを少なくとも１つのカルボン酸でさらにエステル化することにより、エステルポリオールエステルを製造するステップ、および、生じたエステルポリオールエステルを、石油ポリオール、架橋剤、気泡開放添加剤、およびイソシアネート、またはそれらの混合物から選択される少なくとも１つの化合物とさらに反応させるステップを含む。

【００５０】

本発明の方法は、例えばＵＳ２，８１３，１１３および関連特許に記載の、酸化的オゾン分解プロセスにより製造されることが予想されるオゾン酸を利用する。具体的には、植物油および／または動物油に由来する脂肪酸を、全ての二重結合が切断されてカルボン酸基に転換されるように、はじめに酸化的切断に供する。植物油または動物油由来の不飽和脂肪酸の酸化的切断では、ジアシドおよびモノアシドの混合物（オゾン酸と称す）が生じる。パーム脂肪酸留出物（ＰＦＡＤ）を、出発原料または供給原料および脂肪酸源として用いてよい。トリグリセリド、例えばパーム油は、もう一つの脂肪酸源である。主に脂肪酸からなるがモノ－、ジ－、およびトリグリセリドも含むＰＦＡＤを加水分解して、脂肪

酸を生じることができる。トリグリセリドの例は、植物油および動物性脂肪を含む。具体的には、トリグリセリドは、大豆油、サフラワー油、亜麻仁油、コーン油、ヒマワリ油、オリーブ油、キャノーラ油、ゴマ油、綿実油、カラシ油、カメリナ油、ジャトロファ油、ピーナッツ油、ココナッツ油、ナタネ油、中国牛脂油、キリ油、ヒマシ油、藻類油、小麦胚芽油、大豆油、大麻油、魚油、豚脂　牛脂、ダック脂、バターなど、およびそれらの混合物から選択してよい。他の脂肪酸源は、分画されたパーム脂肪酸留出物、大豆油脂肪酸、パーム脂肪酸アルキルエステル、任意のバイオ系脂質のアルキルエステルなど、またはそれらの混合物または画分を含む。

【００５１】

ＵＳ２，８１３，１１３に規定される脂肪酸の酸化的オゾン分解は、それぞれの脂肪酸において二重結合を元々含む２つの炭素原子それぞれに、カルボン酸官能基の発生をもたらすことが知られている。したがって、それぞれのタイプの脂肪酸のオゾン分解から生じる個々のオゾン酸の例を予想することができる。この知識は、特定のパーセンテージのジアシドアゼライン酸、および、任意の脂肪酸供給原料組成物の酸化的オゾン分解により生じる全てのモノアシドを、計算および予測するのに役立つ。したがって、計算された量のジアシド（アゼライン酸）と、任意の供給原料の酸化的オゾン分解から予想されるモノアシドを混合することにより、異なるオゾン酸組成物をシミュレートすることができる。我々は、これらの混合物を、模擬的オゾン酸と称す。本発明の態様では、模擬的な二官能および単官能のオゾン酸の混合物を用いて、ポリウレタン用途での評価のためのエステルポリオール類を製造した。エステルポリオール類を製造するのに用いられる、ある特定の模擬的オゾン酸混合物は、パーム系脂肪酸の酸化的オゾン分解により得られることが予想される混合物であった。

【００５２】

一部の望ましい供給原料は、固体エステルポリオール類の形成につながる高濃度の飽和脂肪酸を有する。これは、立体障害型の一級ポリオール類または分岐一級ポリオール類、例えば、１，２－プロパンジオールまたは２－メチル－１，３プロパンジオールの混合により軽減されることが見いだされた。一般に、脂肪酸全組成物の混合物から製造されるエステルポリオール類は、分画された脂肪酸組成物の混合物よりも、かなり多くの分岐した代替の一級ポリオール類、例えば２－メチル－１，３－プロパンジオール（Ｍｅ－ＰＧと省略される）を、相分離を減少または防止するために必要とした。

【００５３】

本発明では、エステルポリオール類は、それらは分岐一級ポリオール類を取り込むことができるので、独特の構造を有する。分岐一級ポリオール類は、特に炭化水素鎖において、相分離を阻害および／または減少させるのに効果的である。パーム供給原料は相分離を生じさせる大量の飽和脂肪酸を含むので、一級ポリオール類はパーム供給原料からポリオール類を製造する際に重要である。具体的には、本発明による分岐一級ポリオールは、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ペンタエリスリトール（ＰＥ）；ジペンタエリスリトール　ｄｉＰＥ）およびネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）；またはそれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも１つの分岐一級ポリオールである。より具体的には、本発明による分岐一級ポリオール類は、２－メチル－１，３プロパンジオール、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）およびネオペンチルグリコール、またはそれらの混合物のうちの少なくとも１つを含む。

【００５４】

本発明によるエステルポリオール類の構造中に分岐一級ポリオール類を取り込んだポリオール類は、潜在的に問題のある量の高レベルの飽和脂肪酸（例えばパルミチン酸）にかかわらず、要求される性能特性を維持しながら、ポリウレタンフォームおよび／またはコーティングにおいて高いバイオベース含有量を得た。本発明では、ポリオールエステル類は、ポリエステル鎖の最密充填の妨げとなる分岐構造も有することができ、したがって、結晶化を阻害する。さらに、本発明は、エステル化に用いられるカルボン酸および一級ポ

リオールの量が、エステルポリオールの粘度、分子量、および、架橋に影響を及ぼすことを示す。本発明のエステルポリオール類から形成されるフォームおよびポリウレタンコーティングは、良好な物理的特性、例えば、密度、熱伝導率、抗張力、および破断点伸びを有する。

【００５５】

本発明で提案する方法および方法論は、様々なカルボン酸による一級ポリオール類のエステル化に由来するエステルポリオール類からなる、独特のクラスの中間体を製造することである。エステルポリオール類の独特の構造に起因して、中間体の粘度、ヒドロキシル価、および、分子量を調節することができる。この因子は、広範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有するポリオール類の開発を可能にする。エステルポリオール類の特性を調節することにより、フォームおよび／またはポリウレタンコーティングの機能性を、仕様使用に適合するように調節することができる。

【００５６】

さらに、本発明は、エステル化に用いられるカルボン酸および一級ポリオール類の量が、エステルポリオールの粘度、分子量、および架橋に影響を及ぼすことを示す。本発明はまた、過剰の一級ポリオール類の、オゾン酸によるエステル化において、カルボキシル基に対するヒドロキシルのパラメータを改変して、エステルポリオール類を形成することは、エステルポリオールのヒドロキシル価（ＨＶ）、粘度および構造の改変をもたらすことを示す。本発明の別態様は、直鎖または分岐のいずれかの構造を有するエステルポリオールの形成である。これらの因子は、広範囲の特性を有するポリオール類に由来するフォームの開発を可能にする。

【００５７】

ポリオール加工の多用途性は、様々な特性および特徴に及ぶバイオポリオール類を開発することが可能である点で、および、異なる用途での使用を可能にする点で、重要な特徴である。例えば、硬質フォームポリオール類は、典型的に、２５０～４５０　ＫＯＨ／ｇの範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する。軟質フォームポリオール類は、典型的に、２０～１５０　ＫＯＨ／ｇの範囲、特に５０～１５０　ＫＯＨ／ｇの範囲の、ヒドロキシル価（ＨＶ）を有し、および、コーティングポリオール類は、典型的に、１５０～２５０の範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する。これらの特徴は、注入する化合物を選択して、それらの二官能単官能比（ＤＭＲ）およびヒドロキシル／カルボキシル比（ＨＣＲ）を図３に示されるように調節することにより達成することができる。

【００５８】

全てのポリオール類において、ヒドロキシル官能基の存在およびＨＣＲの選択は、ポリオール製造物の過剰なヒドロキシル含有量またはヒドロキシル価（ＨＶ）の原因となる。これは、ポリオール合成において、一級ポリオールの相対量、および、カルボン酸基を含む化合物（ジアシドおよびモノアシドの両方）の量により達成される。したがって、一級ポリオールの量が高くなればなるほど、結果としてのポリオール製造物のヒドロキシル価（ＨＶ）は高くなる。以下の実施例では、分画されたパーム脂肪酸留出物（ＰＦＡＤ）、および分画された高オレイン脂肪酸の混合物の、酸化的オゾン分解から予想される模擬的オゾン酸を、分岐一級ポリオール類の２－メチル－１，３プロパンジオールおよびトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）でエステル化して、エステルポリオール類を製造した。

【００５９】

図１は、脂肪酸源、例えば、植物油または動物性脂肪の酸化的切断を示し、リノール酸、オレイン酸、リノレン酸、および飽和脂肪酸を含む。酸化的オゾン分解の生成物は、オゾン酸であるアゼライン酸（１，９－ノナン二酸（１，９－ｎｏｎａｄｉｏｉｃ酸））、ヘキサン酸、ペラルゴン酸（ノナン酸）、プロパン酸、および、元の飽和脂肪酸であるパルミチン酸およびステアリン酸である。パルミチン酸およびステアリン酸は、酸化的オゾン分解の間に変化しない。切断は、いくつかの同じオゾン酸が異なる脂肪酸から生じるように、脂肪酸の二重結合部位で起きる。例えば、リノール酸は、アゼライン酸およびヘキサン酸を生じ、一方で、オレイン酸は、アゼライン酸およびペラルゴン酸を生じる。マロ

ン酸（C_3ジアシド）は、リノール酸およびリノレン酸の両方から形成され、酸化的オゾン分解の第二段階で用いられる温度で、酢酸（示さず）および二酸化炭素に分解する。しかしながら、オゾン酸の商業生産で用いられる精製プロセスは、酢酸除去に容易に適応することができるので、酢酸は、図１または図２に示さない。

【００６０】

このオゾン酸の混合物が、オゾン酸濃度と比較して、比較的高いグリセリン濃度の下で、グリセリンによりエステル化される場合、主なグリセリド生成物は、示されるモノグリセリドのタイプである。これらのモノグリセリドは、エステルポリオール類として知られる。本質的に、モノグリセリドは、図２に示されるジグリセリドおよびトリグリセリドよりも高いヒドロキシル価（ＨＶ）を有する。高いＨＶエステルポリオールの構造は、ポリウレタン硬質フォームを含む用途に用いられる。モノグリセリド由来のエステルポリオール類は、図２と比較すると、ポリオール類の構造の制限されたタイプを表す。しかしながら、図２に示される少量のポリオールエステル構造を、オゾン酸濃度に対して高いグリセリンの条件下で形成することができる。図１および図２に見られるそれらのエステルポリオール類の相対的濃度は、特に、オゾン酸濃度に対するグリセリンに依存する。図１および図２に関して、分子モデリングが、オゾン酸濃度に対して異なる比率のグリセリンで形成される、エステルポリオール構造の相対的濃度を予測するのに用いられる。

【００６１】

図２は、オゾン酸に対して相対的に低いグリセリンの比率の下での、グリセリンでの酸化的オゾン分解による、脂肪酸からのオゾン酸生成を示す。このオゾン酸の混合物が、比較的低いグリセリン濃度の下で、グリセリンでエステル化される場合、主なグリセリド生成物（エステルポリオール類）は、示されるように、ジグリセリドおよびトリグリセリドである。エステルポリオール類は、図１に示される構造と比較して拡張した分子量を有し、また、単官能カルボン酸（パルミチン酸、ステアリン酸、ヘキサン酸、ペラルゴン酸、およびプロピオン酸）は、グリセリドヒドロキシル基の一部をキャップする機能がある。図２のエステルポリオールの別の特徴は、図２の下のエステルポリオール分岐構造に示されるように、二官能アゼライン酸の部分を介した架橋である。

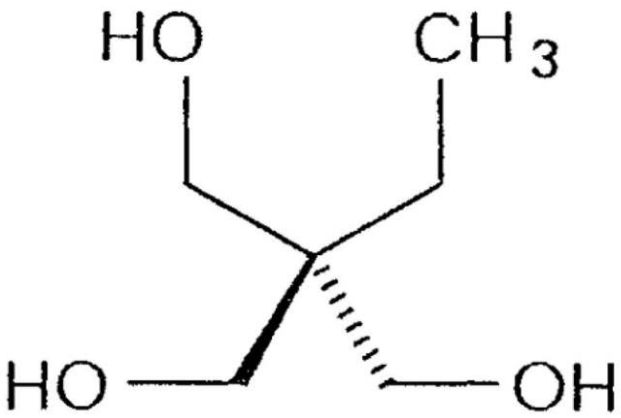
【００６２】

図２のエステルポリオール類は、通常、より低いヒドロキシル価（ＨＶ）を有し、これがそれらにポリウレタン軟質フォームおよびコーティングに有用なポリオール類としての資格を与える。オゾン酸濃度に対して変動するグリセリンで得られる構造の範囲および相対的濃度は、分子モデリングにより予想することができる。

【００６３】

本発明では、エステルポリオール類は、それらの分岐一級ポリオール類の取り込みに起因した、さらなる独特な構造的態様を有する。パーム供給原料は、相分離を引き起こす飽和脂肪酸を大量に含むので、分岐一級ポリオール類は、炭化水素鎖（特にパーム供給原料由来）における相分離を減少および／または阻害するのに効果的である。分岐一級ポリオールの例は、以下に示すトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）である。

【化４】



【００６４】

分岐一級ポリオール類は、１，２－プロパンジオール；２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）；ペンタエリスリトール（ＰＥ）；およびジペンタエリスリトール（ｄｉＰＥ）から選択してよい。

【００６５】

特に、エステルポリオールは、繰り返しの基（ＲＣＯ$_2$Ｒ’）を有してよく、ここで、Ｒは、パルミテート、ステアレート、ヘキサノエート、ペラルゴネート、プロピオネート、およびアゼレート（図１および図２に示すように、オゾン酸に由来するジエステルとして）を表す。Ｒ’は、一級ポリオール構造に由来する。

【００６６】

ある実施態様では、エステルポリオール類は直鎖構造であってよい。別の実施態様では、ポリオールエステルは分岐構造であってよい。両方とも、少なくとも１つの分岐ポリオールを取り込んでよい。分岐ポリオールエステル類の構造は、炭化水素鎖の最密充填を妨げ、結晶化を阻害する。

【００６７】

全てのポリオール類において、ヒドロキシル官能基の存在およびヒドロキシル／カルボキシル比（ＨＣＲ）の選択は、ポリオール製造物の過剰なヒドロキシル含有量またはヒドロキシル価（ＨＶ）の原因となる。これは、ポリオール合成において、一級ポリオールの相対量および、カルボン酸基を含む化合物（ジアシドおよびモノアシドの両方）の量により達成される。したがって、一級ポリオールの量が多くなればなるほど、結果としてのポリオール製造物のヒドロキシル価（ＨＶ）は高くなる。様々な特性および特徴に及ぶバイオポリオール類を開発することが可能である点で、および、異なる用途での使用を可能にする点で、ポリオール加工の多用途性は重要な特性である。例えば、硬質フォームポリオール類は典型的に、２５０～４５０　ＫＯＨ／ｇの範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有し、また、いくらかの架橋も有して硬度を与える。軟質フォームポリオール類は典型的に、５０～１５０　ＫＯＨ／ｇの範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する。コーティングポリオール類は典型的に、１５０～２５０の範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する。

【００６８】

また、これらの特徴は、注入する化合物を選択して、それらの二官能単官能比（ＤＭＲ）およびヒドロキシル／カルボキシル比（ＨＣＲ）を調節することによっても達成可能である。二官能／単官能比（ＤＭＲ）は、オゾン酸またはオゾン酸混合物における、モノアシドに対するジアシドのモル量の比である。より高い二官能／単官能比（ＤＭＲ）の使用は、エステルポリオール粘度の増加および揮発度の減少をもたらす。反対に、二官能／単官能比（ＤＭＲ）の減少は、エステルポリオール成分分子量の減少をもたらし、エステルポリオール類の、粘度減少および揮発度増加をもたらす。

【００６９】

図３は、一級ポリオール類とのオゾン酸のエステル化反応により形成される、最適な構造を示す。二官能／単官能酸の比（ＤＭＲ）およびヒドロキシル／カルボキシル比（ＨＣＲ）の、２つの比率は、エステルポリオール類の構造を決定づける。これらの特有の比率の組み合わせは、鍵となるパラメータを確立し、したがって用い得る用途の領域を確立する。大まかには、３つの主な重要な用途分野、例えば、潤滑油素材、ポリウレタン硬質フォーム、および／または軟質フォームを、図３に示すように、２軸のプロット上に表すことができる。

【００７０】

二官能／単官能酸の比（ＤＭＲ）は、ポリオールエステルの製造において重要な制御パラメータであると考えられる。それは一般に、不飽和脂肪酸のオゾン分解により、主なジアシド（アゼライン酸であるように形成される）とともに直接生じる、供給原料の潜在的な二官能カルボン酸成分により制約される。分画されたＰＦＡＤの脂肪酸組成物の最大理論ＤＭＲは、０．７１である。比較のために、大豆油脂肪酸のＤＭＲは、不飽和レベルの増加に起因して、１．５１の値を有する。ＰＦＡＤの、二官能／単官能酸の比（ＤＭＲ）は、図３に示すように、追加のモノアシドを、潤滑油素材に適合するポリオールの組成範囲に近づけることにより、下方調節することができる。増加した量のアゼライン酸の存在は、より高い鎖伸長構造を形成しやすい。

【００７１】

全てのポリオール類において、ヒドロキシル官能基の存在およびヒドロキシル／カルボキシル比（ＨＣＲ）の選択は、ポリオール製造物の過剰なヒドロキシル含有量またはヒドロキシル価（ＨＶ）の原因となる。これは、ポリオール合成において、一級ポリオールの相対量、および、カルボン酸基を含む化合物（ジアシドおよびモノアシドの両方）の量により達成される。したがって、一級ポリオールの量が多ければ多いほど、結果としてのポリオール製造物のヒドロキシル価（ＨＶ）は高くなる。

【００７２】

与えられる供給原料に関する二官能／単官能酸の比（ＤＭＲ）およびヒドロキシル／カルボキシル比（ＨＣＲ）、一級ポリオールの選択、および、追加のモノアシドを組み合わせて用いて、様々な構造およびヒドロキシル価（ＨＶ）を有する様々なポリオール類を製造することができる。

【００７３】

全てのポリオール類において、ヒドロキシル官能性の存在およびヒドロキシル／カルボキシル比（ＨＣＲ）の選択は、ポリオール製造物のヒドロキシル価（ＨＶ）の原因となる。これは、ポリオール合成に用いられる一級ポリオール、および、カルボン酸基（ジアシドおよびモノアシドの両方）の量により達成される。したがって、一級ポリオールの量が多くなればなるほど、結果としての製造物のヒドロキシル価（ＨＶ）は高くなる。

【００７４】

表Ａは、分画されたＰＦＡＤ（その後、模擬的な酸化的オゾン分解に供されて、個々に計算された重量％（％ｗｔ）とともに示されるオゾン酸の混合物が製造された）の脂肪酸および重量％を列挙する。

【００７５】

【表１】

表Ａ

分画されたＰＦＡＤ	％ｗｔ	オゾン酸	％ｗｔ
オレイン酸	６８．９８	アゼライン酸	４６．８６
リノール酸	１２．８５	酢酸	３．２７
リノレン酸	２．７６	ヘキサン酸	４．４２
パルミチン酸	１１．１１	ノナン酸	３２．０７
ステアリン酸	３．１９	プロピオン酸	０．６１
ミリスチン酸	０．１６	パルミチン酸	９．２２
アラキジン酸	０．８６	ステアリン酸	２．６５
ベヘン酸	０．０８	ミリスチン酸	０．１３
合計	９９．９９	アラキジン酸	０．７１
		ベヘン酸	０．０７
		合計	１００．００

【００７６】

表Ｂは、高オレイン大豆油（その後、模擬的な酸化的オゾン分解に供されて、それらの重量％（％ｗｔ）とともに示されるオゾン酸の混合物が製造される）から予想される脂肪酸および脂肪酸重量％を示す。

【００７７】

【表２】

表Ｂ

高オレイン脂肪酸の混合物	％ｗｔ	オゾン酸	％ｗｔ
オレイン酸	７５．６４	アゼライン酸	４９．３８
リノール酸	１１．３５	酢酸	２．２２
リノレン酸	０．５９	ヘキサン酸	３．８９
パルミチン酸	４．４１	ノナン酸	３５．０９
ステアリン酸	２．８３	プロピオン酸	０．１３
ミリスチン酸	０．４３	パルミチン酸	３．６５
ラウリン酸	４．５３	ステアリン酸	２．３４
アラキジン酸	０．２２	ミリスチン酸	０．３６
合計	１００．００	ラウリン酸	３．７５
		アラキジン酸	０．１８
		合計	１００．００

【００７８】

硬質ポリウレタンフォームを処方するのに用いられる、エステルポリオール類の標的ヒドロキシル価（ＨＶ）の範囲は、２５０～４５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。したがって、分子あたり多数のヒドロキシル基を有する一級ポリオール類、例えば、グリセリンおよびソルビトールが取り込まれて、ヒドロキシル価および架橋の潜在性が増大した。様々なフォーム用途のためのエステルポリオール類を製造するための処方を決定する基礎となる計

算は、ヒドロキシル／カルボン酸（ＯＨ：ＣＯＯＨ）比である。

【００７９】

本発明の別態様によれば、以下の一連のステップを含む、「硬質」フォームを製造する方法もまた提供される：

少なくとも１つのオゾン酸混合物を反応させるステップ、ここで、前記オゾン酸（単数または複数）の混合物は、少なくとも１つのヒドロキシル基および少なくとも１つのカルボキシル基を有し、（少なくとも１つのヒドロキシル基）／（少なくとも１つのカルボキシル基）の比は、ヒドロキシル／カルボキシル比であり；

前記オゾン酸（単数または複数）の混合物を、少なくとも１つの一級ポリオールでエステル化して、発明に係るエステルポリオールを製造するステップ；

前記エステルポリオールを、少なくとも１つのカルボン酸でエステル化して、少なくとも１つのエステルポリオールエステルを製造するステップ；および、

前記エステルポリオールエステルを、少なくとも１つの石油ポリオール、少なくとも１つの架橋剤、気泡開放添加剤、および、少なくとも１つのイソシアネートと反応させて、フォームを製造するステップ。

【００８０】

本発明の別態様によれば、以下の一連のステップを含む、「軟質」フォームを製造する方法もまた提供される：

少なくとも１つのオゾン酸を反応させるステップ、前記オゾン酸（単数または複数）は、少なくとも１つのヒドロキシル基および少なくとも１つのカルボキシル基を有し、（少なくとも１つのヒドロキシル基）／（少なくとも１つのカルボキシル基）の比は、ヒドロキシル／カルボキシル比であり；

前記オゾン酸（単数または複数）を、少なくとも１つの一級ポリオールでエステル化して、本発明に係るエステルポリオールを製造するステップ；

前記エステルポリオールを、少なくとも１つのカルボン酸でエステル化して、少なくとも１つのエステルポリオールエステルを製造するステップ；および、

前記エステルポリオールエステルを、少なくとも１つの石油ポリオール、少なくとも１つの気泡開放添加剤、および少なくとも１つのイソシアネートと反応させて、フォームを製造する。

【００８１】

したがって、エステルポリオールもまた提供され、ここで、前記エステルポリオールは、

少なくとも１つのオゾン酸；および、

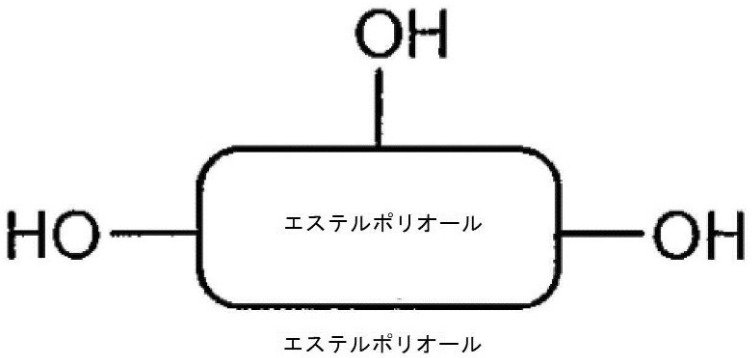
少なくとも１つの分岐一級ポリオール

の反応製造物を含む。

【００８２】

本発明によるエステルポリオールエステルは、以下の構造を含む。

【化５】



エステルポリオール

【００８３】

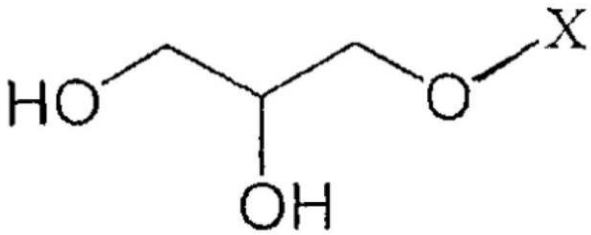
分岐一級ポリオールは、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；ト

リメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ペンタエリスリトール（ＰＥ）；ジペンタエリスリトール　ｄｉＰＥ）；ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）；およびそれらの混合物から選択してよい。具体的には、分岐一級ポリオール（単数または複数）は、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）およびそれらの混合物から選択してよい。より具体的には、分岐一級ポリオールは、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）を含んでよい。より具体的には、前記の少なくとも１つの分岐一級ポリオールは、少なくとも２つの分岐一級ポリオール類、例えば、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）およびトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）の混合物の添加を含む。

【００８４】

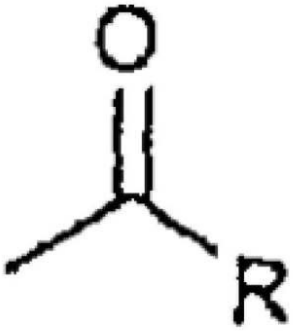
本発明によるエステルポリオールは、以下の式を有する１つまたは複数のエステルポリオールであってよい：

【化６】



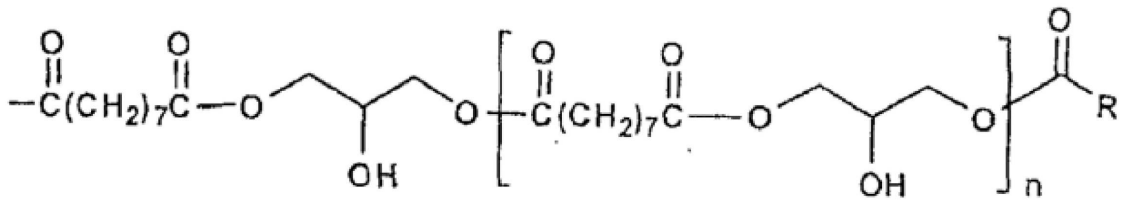
ここでＸは、

【化７】



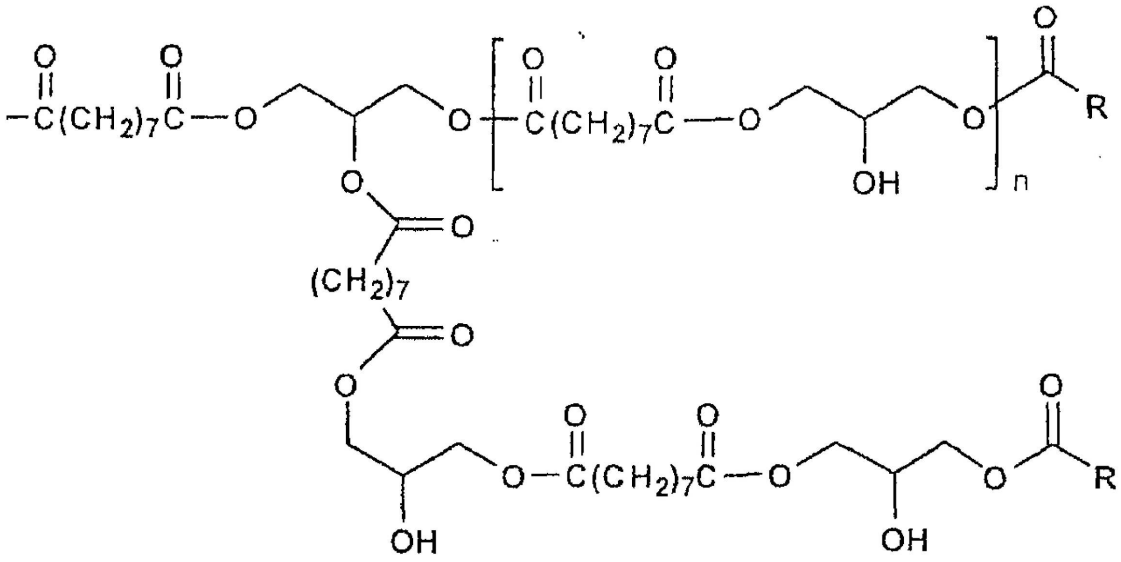
；

【化８】



；または、

【化９】



であり；および、

Ｒは、パルミチン酸モノエステル、ステアリン酸モノエステル、ヘキサン酸モノエステル、ペラルゴン酸モノエステル、プロピオン酸モノエステル、およびアゼライン酸ジエステルから選択され、ここで、ｎは１～３である。

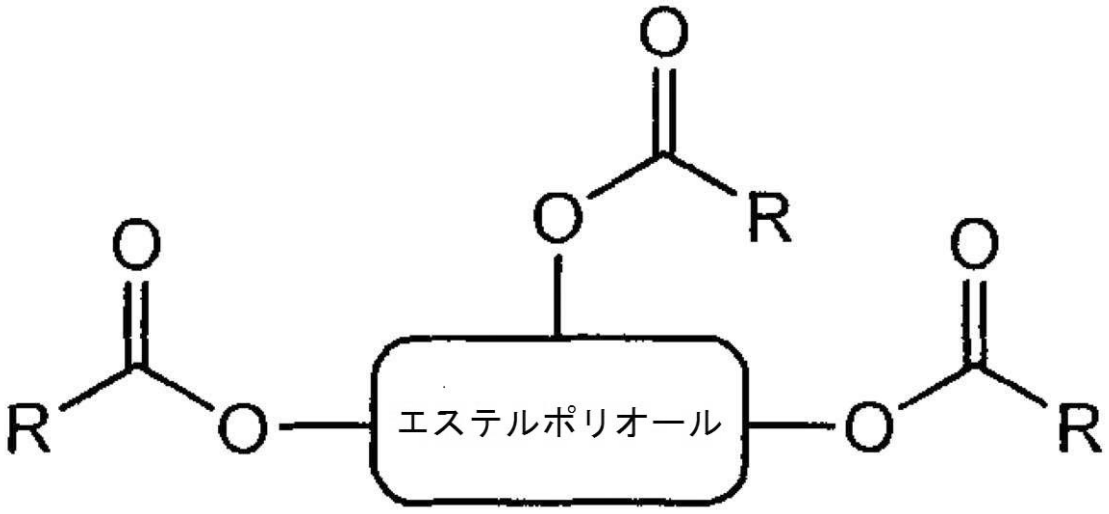
【００８５】

本発明によるエステルポリオールは、約２０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）～約４５０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）のヒドロキシル価（ＨＶ）を有してよい。

【００８６】

別態様によれば、本発明の任意の方法により得ることのできる、または得られる、エステルポリオールエステルもまた、提供される。本発明の任意の態様によるエステルポリオールエステルは、以下の構造を含む：

【化１０】



【００８７】

本発明の任意の方法により得られる、または得ることのできる、フォームもまた提供される。具体的には、本発明によるエステルポリオールおよび／またはエステルポリオールエステルから製造されるフォームが提供される。

【００８８】

具体的には、

少なくとも１つのオゾン酸；および、
少なくとも１つの分岐一級ポリオール
の反応製造物を含むフォームが提供される。
【００８９】
フォームは、硬質または軟質フォームであってよい。
【００９０】
本発明によるフォームは、約７．７５（ｐｓｉ）から約３６．９（ｐｓｉ）まで測定される抗張力を有してよい。具体的には、約９．７（ｐｓｉ）～約３６．９（ｐｓｉ）である。具体的には、約９．７（ｐｓｉ）～約１３．５（ｐｓｉ）である。より具体的には、約９．７（ｐｓｉ）～約１１．５５（ｐｓｉ）である。さらにより具体的には、約７．７５（ｐｓｉ）～約１１．５５（ｐｓｉ）である。
【００９１】
本発明の任意の態様によるフォームは、約１０％～１００％の量での本発明の任意の態様によるエステルポリオールを含んでよく、石油ポリオールは約９０％～約０％の量である。具体的には、エステルポリオールは約１０％の量であり、石油ポリオール成分は約９０％の量である。あるいは、エステルポリオールは約２０％の量であり、石油ポリオール成分は約８０％の量である。あるいは、エステルポリオールは約１００％の量であり、石油ポリオール成分は約０％の量である。あるいは、エステルポリオールは約５０％の量であり、石油ポリオール成分は約５０％の量である。あるいは、エステルポリオールは約９０％の量であり、石油ポリオール成分は１０％の量である。
【００９２】
本発明のフォームの製造では、ポリオールは、約２０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）～約４５０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）のヒドロキシル価（ＨＶ）を有してよい、特に、約２５０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）～約４００（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）である。あるいは、エステルポリオールは、約５０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）～約１５０（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）の範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する。
【００９３】
本発明のフォームは、約２．１（ｐｃｆ）～２．６（ｐｃｆ）のフリーライズ密度を有してよい。特に、約２．１（ｐｃｆ）～約２．３（ｐｃｆ）である。あるいは、約２．３（ｐｃｆ）～約２．６（ｐｃｆ）である。
【００９４】
本発明の任意の態様によるフォームは、約２．４（ｐｃｆ）～約２．５（ｐｃｆ）の密度を有してよい。
【００９５】
本発明の任意の態様によるフォームは、約０．１４８～約０．１５４の熱伝導率（Ｋ－因子）を有してよい。
【００９６】
本発明の任意の態様によるフォームは、約５．５０％～６．２５％の最大負荷を有してよい。
【００９７】
本発明の任意の態様によるフォームは、約７８．３％～約１１８．５％で測定される破断点伸びを有してよい。
【００９８】
本発明の任意の態様によるフォームは、約２３．１～５９．０％の弾力性を有してよい。
【００９９】
本発明の任意の態様によるフォームは、約２３．１％～約５９．０％の反発パーセンテージを有するボール弾性（１６ｍｍ）を有してよい。
【０１００】
本発明の任意の態様によるフォームは、石油ポリオール、架橋剤、気泡開放添加剤、お

よびイソシアネート、またはそれらの混合物から選択される、少なくとも１つの化合物を含んでよい。具体的には、フォームは、少なくとも１つの気泡開放添加剤および少なくとも１つのイソシアネートを含んでよい。

【０１０１】

本発明の任意の態様によるフォームは、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ペンタエリスリトール（ＰＥ）；ジペンタエリスリトール　ｄｉＰＥ）；ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）から選択される少なくとも１つの分岐一級ポリオール；および少なくとも１つのイソシアネート、またはそれらの混合物を含む、少なくとも１つの架橋剤を含んでよい。具体的には、フォームは、２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）；トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）；ジ－トリメチロールプロパン（Ｄｉ－ＴＭＰ）；ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）およびそれらの混合物から選択される、少なくとも１つの分岐一級ポリオール（単数または複数）を含んでよい。前記の少なくとも１つの分岐一級ポリオールは、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）を含んでよい。本発明のフォームは、少なくとも２つの分岐一級ポリオール類、例えば２－メチル－１，３－プロパンジオール（２－ＭｅＰＧ）およびトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）を含んでよい。

【０１０２】

本発明の別態様によれば、本発明の任意の態様によるエステルポリオールを用いて製造されるポリウレタンコーティングもまた、提供される。

【０１０３】

本発明の別態様によれば、少なくとも１つのエステルポリオールを含む組成物が単一相から２以上の相に分離するのを減少する方法が提供され、前記方法は、少なくとも１つのオゾン酸を、少なくとも１つの分岐一級ポリオールでエステル化して、前記の少なくとも１つのエステルポリオールを製造するステップを含み、それにより、前記の少なくとも１つのエステルポリオールの相分離を減少させる。具体的には、組成物は、単一液相内に存在してよい。特定の態様によれば、前記の少なくとも１つのエステルポリオールは、１よりも多い相に実質的に分離しない。さらに、本発明の方法は、組成物を、約２０℃～約８０℃の範囲の温度に到達させるステップも含む。

【０１０４】

ここで、本発明を一般的に記載したが、説明する目的で提供されて本発明を限定することを意図しない以下の実施例を参照することにより、同じものが、より容易に理解されるであろう。

【実施例】

【０１０５】

（実施例１）パームベースの硬質フォームポリオールの製造

パームベースの硬質フォームポリオールを製造するために、８０．３６ｇのアゼライン酸、３．６９ｇの酢酸、６．４６ｇのヘキサン酸、５８．２９ｇのノナン酸、０．２２ｇのプロピオン酸、６．０６ｇのパルミチン酸、４．１５ｇのステアリン酸、０．６ｇのミリスチン酸、６．２３ｇのラウリン酸、６９．０３ｇのグリセリン、４１．２２ｇのソルビトール、および０．１７ｇのシュウ酸錫（ＩＩ）を、５００ｍｌの三口丸底フラスコ内に計量した。混合物を、高架式撹拌器を用いて撹拌して、１８０℃まで加熱して全ての成分を確実に溶解させて、ホモジナイズした。それから、温度を２１５℃～２２０℃に上げて、反応の間中、副生水を回収した。反応を、酸価（ＡＶ）の測定によりモニターして、ＡＶが３ｍｇ　ＫＯＨ／ｇよりも下に到達したときに完了とみなした。結果としてのポリオール（５３１４４－０９－１０と称す）は、３７８．８ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのヒドロキシル価（ＨＶ）および１．０４ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＡＶを有した。最終生成物は透明の液体であった。

【０１０６】

<硬質フォームポリオール類>

パームベースのポリウレタン硬質フォームサンプルの製造

表Ｃは、硬質ポリウレタンサンプルを製造するのに用いられる典型的な成分を示す。また、比較のために、同一のフォーミュレーションを用いて、従来のスクロースベースのポリオールＪｅｆｆｏｌ　ＳＧ－３６０を用いてポリウレタンフォームサンプルを製造する。１０５のイソシアネートインデックスで、バイオベースのポリオール５３１４４－０９－１０を唯一のポリオールとして、および、架橋剤としての１０％グリセリンを添加しておよび添加しないで５０％置換したＪｅｆｆｏｌ　ＳＧ　３６０ポリオールとして、フォームを製造した。Ｅｎｏｖａｔｅ　３０００（ＨＦＣ－２４５ｆａ）と水を組み合わせて、発泡剤として用いた。

【０１０７】

形成特性を調整するために、表Ｄに示すように、パームベースのポリオール５３１４４－０９－１０に基づくフォーミュレーションでは、スクロースベースのポリオールＪｅｆｆｏｌ　ＳＧ－３６０に基づく参照フォーミュレーションと比較して、Ｄａｂｃｏ　３３ＬＶの量を減少させて、Ｎｉａｘ　Ａ１の量を増加させた。Ｄａｂｃｏ　３３ＬＶは、「発泡」および「ゲル化」触媒の両方として働く。添加剤Ｎｉａｘ　Ａ１は、非常に強い「発泡」触媒である。

【０１０８】

【表３】

表Ｃ：硬質フォームフォーミュレーション成分

	材料
名称	タイプ
ポリオール類	
５２９２６－３７－１５	ヒドロキシル価＝４００；酸性度値＝０．９
５２９２６－３３－１４	ヒドロキシル価＝５２０；酸性度値＝　－
５２９２６－３５－２６	ヒドロキシル価＝４０６；酸性度値＝２．１
Ｊｅｆｆｏｌ　ＳＧ－３６０（比較）	スクロース／グリセリンベースのポリオール；ヒドロキシル価＝３６０（Ｅｑ．ｗｔ．＝１５３．７）
架橋剤	
Ｓｕｐｅｒｏｌ　Ｖ　グリセリン	１，２，３－プロパントリオール；（Ｅｑ．ｗｔ＝３０．６７）
界面活性剤	
Ｄａｂｃｏ　ＤＣ　１９３	ポリシロキサン
触媒	
Ｄａｂｃｏ　３３ＬＶ	ジプロピレングリコール中、３３％トリエチレンジアミン
Ｄａｂｃｏ　Ｔ－１２	ジブチル錫ジラウレート
Ｎｉａｘ　Ａ１	ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル
イソシアネート	
Ｒｕｂｉｎａｔｅ　Ｍ	ポリマーＭＤＩ；官能性＝２．７；Ｅｑ．ｗｔ＝１３５．０５

【０１０９】

全ての硬質フォームは、標準的な実験用の高トルクミキサーを用いて製造した。ポリオール成分およびイソシアネート成分を、１０秒間混合した。その後、クリーム時間の前に、混合物を開放したケーキボックス内に移した。クリーム時間、ゲル時間、立ち上がり時間、および不粘着時間を含むフォーミング特性を、全てのフォームに対して測定した。Ｊｅｆｆｏｌ　ＳＧ－３６０およびポリオール　５３１４４－０９－１０を用いた両方のフォームの性能を、表Ｄに要約する。

【０１１０】

バイオポリオールは、同様の、反応特性時間（クリーム、ゲル、および立ち上がり）、

および、石油ポリオールの５０％および１００％置換レベルの両方での密度を示した。

【０１１１】

室条件で１週間熟成した後、フォームを切断して、ＡＳＴＭ　Ｄ　１６２２－０３による密度、および、１２０℃で６０分間熟成することによる見かけ上の寸法安定性（フォームの寸法安定性をスクリーニングするためのインハウスの方法）に関して試験した。グリセリン無しのバイオポリオールフォーム寸法安定性は、満足のいくものであった。

【０１１２】

【表４】

表Ｄ：０%、５０%および１００%置換でのポリウレタン硬質フォームに関する処方の例、およびそれらの性能特性

バイオベースのポリオール５３１４４－０９－１０[a]に基づく硬質ポリウレタンフォームの処方および特性						
成分	等量	１００%従来のポリオール	５０%置換	１００%置換	グリセリンを添加して、５０%置換	グリセリンを添加して、１００%置換
ポリオール系						
Jeffol SG-360	153.7	100	50	0	45	0
53144-09-10	148.1	0	50	100	45	90
Ｓｕｐｅｒｏｌ Ｖ グリセリン（架橋剤）	30.67	0	0	0	10	10
水	9	2	2	2	2	2
Ｄａｂｃｏ ＤＣ１９３（界面活性剤）	748	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Ｄａｂｃｏ ３３ＬＶ（アミン触媒）	105	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6
Niax A-1	233.7	0.2	0.4	0.5	0.4	0.5
イソシアネート系						
Ｒｕｂｉｎａｔｅ Ｍ（ポリマーＭＤＩ）	134.6	125.31	126.6	128.4	163.3	164.9
イソシアネートインデックス		105	105	105	105	105
フリーライズフォームの反応特性						
混合時間（秒）		10	10	10	10	10
クリーム時間（秒）		16	19	25	22	40
ゲル時間（秒）		110	123	135	160	180
立ち上がり時間（秒）		187	180	215	230	240
不粘着時間（秒）		220	210	200	215	230
スクリーニングのフォームの特性[a]						
フリーライズ密度（ｐｃｆ）		2.2	2.1	2.3	2.2	2.2
１２０℃で３０分間での見かけ上の寸法安定性		硬い；変形なし；収縮なし	硬い；変形なし；収縮なし	硬い；変形なし；収縮なし	硬い；変形なし；収縮なし	硬い；変形なし；収縮なし
Ｋ－因子の測定のために生成したフォームの特性[b]						
密度（ｐｃｆ）		2.4 ±0.03	2.5 ± 0.09	2.4 ± 0.05	-	-
熱伝導率（Ｋ－因子）		0.148 ± 0.002	0.153 ± 0.008	0.154 ± 0.017	-	-

[a]合計５０ｇのポリオールを、各スクリーニング実験で用いた。Ｋ－因子試験のためのフォームは、３”×１８”×１２１／４”サイズのペーパーボックスを用いて、合計２５０ｇのポリオールで製造した。

【０１１３】

本発明でのエステルポリオール中間体の利点は、最高で１００％までの石油ポリオールを、同一の性能レベルで、置換することができることである。表Ｄに示すように、本発明の高ヒドロキシルバイオポリオール類は、硬質フォームのフォーミュレーションにおいて、石油ポリオール成分を置換することができる。比較のポリオールであるＪｅｆｆｏｌ　ＳＧ－３６０のヒドロキシル価は３６５であり、ポリオール５３１４４－０９－１０については３７８．８である。Ｊｅｆｆｏｌ　ＳＧ－３６０は、本発明のフォームを処方する場合、比較例として用いられる。石油ポリオールを置換するのに用いたポリオール５３１４４－０９－１０の量は、４５％～１００％の範囲である。これは、バイオポリオール単独、または、フォームの機械的剛性を増大させる役割のグリセリン少量との組み合わせのいずれかで、達成された。

【０１１４】

グリセリンは、バイオベースでもあるので許容できる添加剤とみなされるが、より多い量で用いると脆性で砕けやすいフォームを生じ得る。行なわれた試験は、追加のグリセリンを全く必要とせず、ポリオール開発全体における増加性の改善を示した。後に続く断熱試験もまた、パームベースのバイオポリオール類で処方された硬質フォームが、参照の石油フォームに匹敵して、したがって、断熱用途に適切であることを示した。

【０１１５】

断熱は、硬質ポリウレタンフォームに関する重要な用途であり、したがって、バイオベースのポリオール類が重大な特性の要求に見合うかどうかを決定することは本質的であった。この評価に用いた原料のリストを表Ｅに示す。

【０１１６】

【表５】

表Ｅ：断熱試験に関する硬質フォーム処方成分

	材料
名称	タイプ
ポリオール類	
５３１４４－０９－１０	ヒドロキシル価＝３７８．８； 酸性度値＝１．０４ パームベースのポリオール
Ｊｅｆｆｏｌ　ＳＧ－３６０	スクロース／グリセリンベースのポリオール； ヒドロキシル価＝３６５ （Ｅｑ．ｗｔ．＝１５３．７）
架橋剤	
Ｓｕｐｅｒｏｌ　Ｖ　グリセリン	１、２、３－プロパントリオール； （Ｅｑ．ｗｔ＝３０．６７）
界面活性剤	
Ｄａｂｃｏ　ＤＣ１９３	ポリシロキサン
触媒	
Ｄａｂｃｏ　３３ＬＶ	ジプロピレングリコール中、３３％トリエチレンジアミン
Ｄａｂｃｏ　Ｔ－１２	ジブチル錫ジラウレート
イソシアネート	
Ｒｕｂｉｎａｔｅ　Ｍ	ポリマーＭＤＩ；官能性＝２．７； Ｅｑ．ｗｔ＝１３４．６１

【０１１７】

Ｋ－因子測定のためのフォームは、フォーミング混合物を３"×１８"×１２$^{1}/_{4}$"の寸法のペーパーボックスに注入することにより、同じ手練りの方法を用いて製造した。室条件で１１日間熟成した後、Ｋ－因子測定のために、フォームを切断した。１２" ×１２" ×１"の寸法でサンプルを切断して２４時間後に、Ｋ－因子測定を行なった。測定は、ＡＳＴＭ　Ｃ　５１８－０２により、Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｉｔｙ　Ａｎａｌｙｚｅｒ　ＡＮＡＣＯＮのＴＣＡ－１２モデルで行なった。アメリカ国立標準技術研究所（Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ　ｏｆ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）より提供される、標準的な参照材料１４５０ｃ（Ｆｉｂｒｏｕｓ　Ｇｌａｓｓ　Ｂｏａｒｄ）を、熱伝導率分析器のキャリブレーションのために用いた。

【０１１８】

Ｋ－因子測定のために、クールプレートの温度を華氏５０度に設定して、ホットプレートの温度を華氏１００度に設定した。また、フォームの特性を表Ｄに要約する。バイオベ

ースのポリオール５３１４４－０９－１０に基づくフォームの明らかな気泡構造は、参照フォームと同様であった（図４および図５）。全てのフォームは、標的の２　ｐｃｆよりもいくらか高い密度を示した。５０％および１００％バイオベースポリオール５３１４４－０９－１０に基づくフォームを含み、かつ、グリセロールなしで製造された、全てのフォームは、１２０℃で６０分間の曝露において、良好な寸法安定性を示した（図６）。

【０１１９】

熱伝導率測定を、グリセリンを全く含まずに製造したフォームについて行なった。パームベースを基礎とするポリオールに基づくフォームのＫ－因子は、参照フォームのものと同様で、断熱特性を標的にした硬質フォームの処方において、硬質フォームのための従来のスクロースベースのポリエーテルポリオールは、バイオベースのポリオール５３１４４－０９－１０と置き換えることができることを示した。

【０１２０】

参照フォームについて測定された結果である０．１４８　Ｂｔｕ－ｉｎ／ｈｒ－ｆｔ^2°ＦのＫ－因子、および、バイオベースのポリオールに基づくフォームについて測定された０．１５３－０．１５４　Ｂｔｕ－ｉｎ／ｈｒ－ｆｔ^2°Ｆは、同レベルのＨＦＣ－２４５ｆａで製造された同一の密度範囲を有するフォームについて報告される範囲内である。

【０１２１】

全てのフォームは、標的の２　ｐｃｆよりも、いくらか高い密度を示した。フォームは、実験用の手練り装置を用いて製造され、これはブレンド中の揮発性のＥｎｏｖａｔｅ　３０００の量を調節するのに最適ではなかった。

【０１２２】

グリセロール無しで製造された５０％および１００％バイオベースポリオール５３１４４－０９－１０に基づくフォームを含む、スクリーニング実験で製造された全てのフォームが、図４にＲＰ－１、Ｂ５０、およびＢ１００として示すように、１２０℃６０分間の曝露において、良好な寸法安定性を示した。

【０１２３】

図５は、グリセロールによる処方スクリーニングのために製造された硬質フォームサンプルの写真を示す。図５では、フォームサンプルは、ＲＰ－１（比較例）および実験サンプルＢ５０ＧおよびＢ１００Ｇと表示される。

【０１２４】

図６は、１２０℃で６０分間加熱後に、処方スクリーニングのために製造された硬質フォームサンプル（グリセロールを用いる、および用いない）の写真を示す。図６は、比較例ＲＰ－１および実験サンプルＢ５０、およびＢ１００、Ｂ５０Ｇ、およびＢ１００Ｇを示す。

【０１２５】

<軟質フォームポリオール>

これまでのところ、家具および寝具などの消費者製品用途に典型的な高反発フォームを製造するのに１００％のレベルで処方することのできるバイオベースのポリオール類は存在しない。大量の石油ポリオール、典型的に、ポリオールが過剰の７０重量％において、現在のところ、弾性などの決定的な性能特性を、現在の市販のバイオポリオール類で達成することが要求される。性能特性を維持しながら軟質フォームのバイオポリオール含有量を増加させる改善がされた。様々な組成物が、従来の石油ポリオールの処方と比較試験された。これらの最適化されていない処方および結果は、低いヒドロキシル価（ＨＶ）を有するパームベースのポリオール類とともに、バイオポリオール含有量の増加の可能性を示す。軟質フォームのためのエステルポリオール類中間体の製造方法は、硬質フォームと同様だが、異なるヒドロキシル：カルボキシル（ＯＨ／ＣＯＯＨ）比であり、１．０５～１．１５の間である。軟質フォームポリオール類は、典型的に、５０～１５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇの範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有する。オゾンに基づく方法により製造される最も低いＨＶポリオール類は、典型的に、軟質フォームのために用いられる。これらの軟質

フォーム候補で用いられる、ヒドロキシル／カルボキシル比が１．１０である減少された出発原料は、硬質フォームおよびコーティングポリオール類と比較して、より高い分子量のポリオール類も与えながら、さらにより低いヒドロキシル価を与えることが予想された。

【０１２６】

（実施例２）パームベースの軟質フォームポリオールの製造

パームベースの軟質ポリウレタンフォームポリオールを製造するために、３６１．６２ｇのアゼライン酸、１６．６２ｇの酢酸、２９．０７ｇのヘキサン酸、３３２．８８ｇのノナン酸、０．９９ｇのプロピオン酸、２７．２７ｇのパルミチン酸、１８．６６ｇのステアリン酸、２．７０ｇのミリスチン酸、２８．０５ｇのラウリン酸、１９５ｇのグリセリン、３５．０１ｇの２－メチル－１，３－プロパンジオール、および０．６３ｇのシュウ酸錫（ＩＩ）を、１Ｌの三口丸底フラスコ内に計量した。混合物を、高架式撹拌器を用いて撹拌して、１８０℃まで加熱して全ての成分を確実に溶解させて、ホモジナイズした。それから温度を２１０℃～２１５℃に上げて、反応のあいだ中、副生水を回収した。反応を、酸価（ＡＶ）によりモニターして、ＡＶが３ｍｇ　ＫＯＨ／ｇよりも下に到達したときに完了とみなした。結果としてのポリオール（５３０４５－１３－１０と称す）は、２３．２ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＨＶおよび０のＡＶを有した。最終製造物は透明の液体であった。

【０１２７】

<ポリウレタン軟質フォームサンプルの製造>

以下の表Ｆに示す成分を用いて軟質ポリウレタンフォームサンプルを製造した。比較のために、従来の石油ベースのポリオールＪｅｆｆｏｌ　Ｇ３１－２８も用いてポリウレタンフォームサンプルを製造した。フォームは、バイオベースのポリオールでＪｅｆｆｏｌ　Ｇ３１－２８を１０％、３０％および５０％置換して、９０のイソシアネートインデックスで製造した。用いられた他の成分は、水、気泡開放剤としてのＬｕｍｕｌｓｅ　ＰＯＥ　２６、界面活性剤としてのＴｅｇｏｓｔａｂ　Ｂ　４６９０、およびＤａｂｃｏ　３３ＬＶ、架橋剤としてのジエタノールアミンおよび発泡触媒としてのＮｉａｘ　Ａ－１であった。イソシアネート系は単一の系であり、Ｍｏｎｄｕｒ　ＭＲＳ－２を用いた。生じたフォームの処方および特性の両方を、表Ｆに要約する。

【０１２８】

【表６】

表Ｆ：軟質フォームの処方成分

	材料
名称	タイプ
ポリオール類	
５２９６２－２４－２９	ヒドロキシル価＝８２．３７ 酸性度値＝１．１０
５２９６２－２６－２１	ヒドロキシル価＝６４．７４ 酸性度値＝１．３８
ＪｅｆｆｏｌＧ３１－２８	ポリエーテルトリオール （Ｅｑ．ｗｔ．＝１９６１．５）
界面活性剤	
Ｔｅｇｏｓｔａｂ　Ｂ　４６９０	ポリエーテル／シリコーン油混合 Ｅｑ．Ｗｔ．＝１３３５．７
Ｔｅｇｏｓｔａｂ　Ｂ　４１１３	ポリエーテル／シリコーン油混合 Ｅｑ．Ｗｔ．＝１３０４．６
気泡開放剤	
Ｌｕｍｕｌｓｅ　ＰＯＥ　２６	Ｅｑ．Ｗｔ＝４１６．２
架橋剤	
ジエタノールアミン	９９％ジエタノールアミン； Ｅｑ．Ｗｔ．＝３５
触媒	
Ｄａｂｃｏ　３３ＬＶ	ジプロピレングリコール中、３３％トリエチレンジアミン
Ｄａｂｃｏ　Ｔ－１２	ジブチル錫ジラウレート
ＤＭＥＡ	ジメチルエタノールアミン
Ｎｉａｘ　Ａ１	ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル
イソシアネート	
Ｍｏｎｄｕｒ　ＭＲＳ－２	２，４’リッチのジフェニルメタンジイソシアネート （Ｆ＝２．２；Ｅｑ．ｗｔ．＝１３０．０３）
Ｒｕｂｉｎａｔｅ　１６８０	ウレトンイミン改変ＭＤＩ （Ｆ＝２．１２；Ｅｑ．ｗｔ．＝１４０．０）

【０１２９】

【表７】

パームベースのポリオール５３０４５－１３－１０に基づく軟質ポリウレタンフォームの処方および特性							
		１００％石油ベース	同等物のレシピ	気泡開放剤がより少ない量でのレシピ		気泡開放剤がより多い量でのレシピ	
成分	等量	０％置換	５０％置換	１０％置換	３０％置換	１０％置換	５０％置換
石油ベース Jeffol G31-28	1961.54	97	48.5	89.1	69.3	85.5	47.5
パームベースポリオール 53045-13-10	2418.10	0	48.5	9.9	29.7	9.5	47.5
置換（%）		0	**50**	**10**	**30**	**10**	**50**
水	9	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
Lumulse POE 26（気泡開放剤）	416.2	3	3	1	1	5	5
Niax I-670（気泡開放剤）	217.4	0	0	0	0	0	0
Tegostab B 4690（界面活性剤）	1335.7	1	1	1	1	1	1
Dabco 33LV（アミン触媒）	105	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ジエタノールアミン（架橋剤）	35.04	1	1	1	1	1	1
Niax A-1（発泡触媒）	233.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イソシアネート系							
Mondur MRS-2（ポリマーＭＤＩ）	130.03	57.81	57.26	57.26	57.03	58.15	57.72
イソシアネートインデックス		90	90	90	90	90	90
フォーム特性							
立ち上がり特性（秒）							
クリーム時間		9	16	15	15	15	20
ゲル時間		45	65	50	52	50	75
立ち上がり時間		80	80	85	80	70	100
弾性反発（%）		62	41	54	47	61	41
密度（ｐｃｆ）		2.78	2.75	2.48	2.56	2.78	2.57
抗張力（ｐｓｉ）		11.55	10.68	10.28	10.58	10.11	7.75
破断伸び（%）		**253.82**	**169.8**	**270.88**	**247.28**	**228.58**	**176.22**

表Ｇ：軟質フォームの処方および特性

【０１３０】

表Ｇに示すように、バイオベースポリオール（５３０４５－１３－１０）は、かろうじて、最大で５０％まで石油ベースポリオールを置換してもなお、高弾性フォーム用途に用いられる最低限の４０％の弾性特性を満たした。抗張力および破断伸びなど他の特性は、最大で３０％置換において、石油ベースポリオールと同等であった。５０％置換では、抗張力および破断伸びは、１００％石油ベースポリオールよりも低かった。

【０１３１】

<コーティングポリオール類>

コーティングポリオール類は、典型的に、１５０～２５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇの範囲のヒドロキシル価（ＨＶ）を有し、増大された硬度を与えるためのいくつかの架橋を有してよい。減少された出発原料のヒドロキシル／カルボキシル比（１．５８）は、硬質フォームポリオールと比較してより低いヒドロキシル価を与え、また、公知の重合原理に基づいて、より高い分子量を与えることが予想された。

【０１３２】
（実施例３）パームベースポリウレタンコーティングポリオールの製造
パームベースポリウレタンコーティングポリオールを製造するために、６２．９５ｇのアゼライン酸、３．５５ｇの酢酸、３０．２５ｇのヘキサン酸、４２．１３ｇのノナン酸、０．３３ｇのプロピオン酸、１３．６ｇのパルミチン酸、１．６ｇのステアリン酸、１．６ｇのミリスチン酸、６８．５ｇのトリメチロールプロパン（分岐一級ポリオール）、２５．５ｇの２－メチル－１，３－プロパンジオール、および、０．１５ｇのシュウ酸錫（ＩＩ）を、５００ｍＬの三口丸底フラスコ内に計量した。混合物を、高架式撹拌器を用いて撹拌して、１８０℃まで加熱して全ての成分を確実に溶解させて、ホモジナイズした。それから温度を２１０℃～２１５℃に上げて、反応のあいだ中、副生水を回収した。反応を、酸価（ＡＶ）によりモニターして、ＡＶが３ｍｇ　ＫＯＨ／ｇよりも下に到達したときに完了とみなした。生じたポリオール（５２７８１－３２－３０と称す）は、２０７ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＨＶおよび０．０のＡＶを有した。最終製造物は透明の液体であった。

【０１３３】
【表８】

表Ｈ：パームベースポリウレタンコーティングサンプルの特性

特性	値
酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）	０．０
ヒドロキシル価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）	２０７．０
分子量（ｇ／ｍｏｌ）	１０６５
粘度（４０℃でのｃＰｓ）	１６１．８
外観	透明の液体
硬度レベル（鉛筆試験）	Ｈ硬度

【０１３４】
本発明のポリウレタンフォームおよびコーティングは、イソシアネート、架橋剤、気泡開放添加剤、および／または、ポリオール成分の反応により形成される。ポリオール成分は、エステルポリオールおよび石油ポリオール成分を含む。エステルポリオールのヒドロキシル価（ＨＶ）は、生じたフォームまたはコーティングのエステルポリオール置換レベルを決定する。エステルポリオールは、ポリオール成分の約１０％～約１００％を含む。エステルポリオールのヒドロキシル価（ＨＶ）は、スタートのオゾン酸の二官能単官能比（ＤＭＲ）およびヒドロキシル：カルボキシル比（ＨＣＲ）の選択により、微調整することができる。

【０１３５】
（実施例４）グリセリン、ＴＭＰおよびＭｅ－ＰＧを用いた、全組成物ＰＦＡＤ模擬的オゾン酸からの、エステルポリオール類の製造
一連のエステルポリオール類を、一級ポリオール類グリセリン、ＴＭＰおよびＭｅ－ＰＧを用いて、ヒドロキシル／カルボキシル比を１．８５～１．１０に変動させながら、ＰＦＡＤ模擬的オゾン酸全組成物から製造した。表Ｉは、ポリオール組成物、および、有用な製品を製造するためのこれらのポリオール類の適用性を決定するために用いた物理的パラメータの値、例えば、ＨＶ、ＡＶ、ＣＯＴ、粘度、および、揮発（％）を示す。

【０１３６】

【表９】

表Ｉ：グリセリン、ＴＭＰおよびＭｅ－ＰＧを用いた、全組成物ＰＦＡＤ模擬的オソン酸の特性

ポリオール No. (LRB 52729)	PFAD模擬的オソン酸						グリセリン			Me－PGおよび（または）TMP					OH（合計モル）／CO±H（合計モル）
	グラム	ジアシド（モル）	モノ－（モル）	ジ：モノ	CO±H（合計モル）	オソン酸（重量%）	グラム	モル	OH基（モル）	グリセリン（重量%）	種類	グラム	モル	OH（モル）	重量%	OH（合計モル）	
2 (17-10)	96.73	0.1498	0.3300	32:68	0.6296	**67.92**	14.49	0.1573	0.4720	**10.17**	Me-PG IBAmh	31.20 10.45	0.3462	0.6924	**21.90**	1.1644	**1.85**
11 (55-30)	96.73	0.1498	0.3300	32:68	0.6296	**65.9**	0.00	0.00	0.00	**0.00**	Me-PG TMP	31.20 21.11	0.3472 0.1573	0.6924 0.4720	**20.90 14.20**	1.1644	**1.85**
11R (84-27)	同上	同上	同上	同上	同上	**65.00**	0.00	0.00	0.00	**0.00**	同上	同上	同上	同上	同上	同上	**1.85**
14 (73-27)	96.73	0.1498	0.3300	32:68	0.6296	**65.00**	0.00	0.00	0.00	**0.00**	TMP	52.08	0.3881	1.1644	**35.00**	1.1644	**1.85**
10 (51-23)	96.79	0.1498	0.3307	32:68	0.6296	**75.04**	10.258	0.1114	0.3342	**7.95**	Me-PG	21.93	0.2433	0.4866	**17.00**	0.8208	**1.30**
12 (63-20)	96.79	0.1498	0.3307	32:68	0.6296	**72.45**	0.00	0.00	0.00	**0.00**	Me-PG TMP	21.93 14.84	0.2434 0.1106	0.4687 0.3318	**16.43 11.12**	0.8185	**1.30**
15 (77-25)	96.79	0.1498	0.3307	32:68	0.6296	**72.56**	0.00	0.00	0.00	**0.00**	TMP	36.61	0.2783	0.8185	**27.44**	0.8185	**1.30**
13 (67-15)	96.79	0.1498	0.3307	32:68	0.6296	**75.64**	0.00	0.00	0.00	**0.00**	Me-PG TMP	18.49 12.56	0.2063 0.0936	0.4125 0.2808	**14.54 9.82**	0.6933	**1.10**

ポリオール No. (LRB 52729)	物理的状態			HV/AV	結晶化開始温度（℃）	粘度（cP）	TGA		GPC	コメント
	開始	2/9/09					第一Der.ピーク（℃）	250℃ 90分間での重量損失		
2 (17-10)	目に見える固体	目に見える固体								
11 (55-30)	透明の液体	透明の液体		204/ 0.0	6.26	67.9	130-10% 320-30% 440-60%	53%	878/ 537/ 195	Me－PGを同一に維持しながら、No．2におけるグリセリンのTMPによる正確なモル置換。それぞれTDIおよびHDIでの<５Bおよび２Bコーティング。
11R (84-27)	透明の液体	透明の液体		257/ 0.28	5.31	69.9		61%	Sh/857/ 526/Sh	５２７２９－５５－３０の繰り返し反応。TDIでの５Bコーティング、および、HDIでの１Hコーティング。
14 (73-27)	透明の液体	混濁 1／7 粘度が高い 1／11		224/ 0.83	4.87	300.3		28%	Sh/934/ 573/254	No．１２でのMe－PGおよびTMPと、同じ合計OHが、TMPにより与えられた。
10 (51-21)	目に見える固体	目に見える固体		93.5/ 0.28						No．２と同じグリセリン／Me－PGの比。
12 (63-20)	透明の液体	透明の液体		83.1/ 0.0	5.84	66.5		33%		Me－PGを同一に維持しながら、No．１０におけるグリセリンのTMPでの正確なモル置換。それぞれTDIおよびHDIでの<５Bおよび５Bコーティング。
15 (77-25)	透明の液体	透明の液体		84.8/ 0.83	4.96	33.5			1732/ Sh（低い））	No．１２でのMe－PGおよびTMPと、同じ合計OHが、TMPにより与えられた。<それぞれTDIおよびHDIでの５Bおよび５Bコーティング。
15R 92-31f	透明の液体	透明の液体		99.2/ 0.0	4.35	333		10.5	1775.Sh.	軟質フォーム候補としてTroyに送られる。
13 (67-15)	透明の液体	透明の液体		30.5/ 0.0	4.68	85.9		26%	1036/ 928	GPCは、分子量<９２８で多くのショルダーを示し、２５０℃での比較的高い重量損失を説明する。軟質フォーム候補。

【０１３７】

<ポリオール類２、１１および１４>

表Ｉに示すように、ポリオール類２、１１および１４は、全て、１．８５のヒドロキシル／カルボキシル比を取り込んだ。グリセリンとＭｅ－ＰＧの混合物を一級ポリオール類として用いるポリオール２が、主に固体のポリオールを製造したことは、有益である。しかしながら、ＴＭＰでのグリセリンの正確なモルの置換をすること以外ポリオール１０と

ほぼ同一のポリオール１１および１１Ｒ（ラージスケールでの、その繰り返しの製造）は、いかなる固体も沈殿しない液体であった。しかしながら、Ｍｅ－ＰＧ成分以外はポリオール１１と同様のポリオール１４は、等しいモル量のＴＭＰで置換されて、最終的には固体を沈殿させる、混濁した粘度の高い材料であった。以下は、これらのポリオール特性から得られる結論である：

・ＴＭＰは、全パーム組成物のポリオール類における、相均一性の維持において、グリセリンよりも著しくさらに良い（分画されたＰＦＡＤ組成物由来のポリオール類で以前に見られたとおり）。

・ポリオール相均一性の維持において、ＴＭＰとＭｅ－ＰＧの混合物は、ＴＭＰ単独よりも良い。

【０１３８】

<ポリオール類１０、１２および１５>

表Ｉに示すように、ポリオール類１０、１２および１５は全て、１．３０のヒドロキシル／カルボキシル比を取り込んだ。グリセリンおよびＭｅ－ＰＧを一級ポリオール類として用いたポリオール１０が、本質的には固体であったことが分かる。しかしながら、ＴＭＰでのグリセリンの正確なモルの置換を行なうこと以外、ポリオール１０と同一のポリオール１２は、まだ固体に発展していない液体であった。ポリオール１５および１５Ｒ（その繰り返しのラージスケール製造）は、Ｍｅ－ＰＧが正確なモル量のＴＭＰで置換されること以外、ポリオール１２と同一であり、初めは、その相均一性を時間とともに維持した液体であった。これらの結果の意味することは、より低いヒドロキシル／カルボキシル比では、ＴＭＰでのＭｅ－ＰＧの全体的な置換に対する相均一性の依存性は、より高いヒドロキシル／カルボキシル比の場合ほど感受性はないことである。これは、より高い比では、ポリオール分子量はより小さいため、完全な飽和が、十分な量の可溶化置換基に結合しない（または全く結合しない）可能性がより高いという事実に起因し得る。

【０１３９】

１Ｈ硬度で良好な光沢度を有することが知られているヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）を用いて、ポリウレタンコーティングを、ポリオール１１から製造した。これは、このポリオールをトルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）で硬化した場合に５Ｂ硬度のみ得られるのと対照的である。

【０１４０】

（実施例５）供給原料（牛脂）を用いた硬質フォームポリオール類

プロセスの拡張性および製造物の一貫性を確認するために、１８Ｌのスケールの反応容器のランを行なって、牛脂ベースの脂肪酸を供給原料として用いることによる硬質フォームポリオール類の合成をした。供給原料および他の成分の量を計量し（表１００に示すとおり）、１８Ｌのガラス反応容器に注入した。混合物を、高架式撹拌器を用いて撹拌して、１８０℃まで加熱して全ての成分を確実に溶解させて、ホモジナイズした。それから温度を２１０℃～２２０℃の間に上げて、反応の間中、水を除去した。酸価（ＡＶ）の減少により反応をモニターした。反応が終わるにつれて、ＡＶの減少率の低下が見られた。残りの水および酸の除去を促進するために、不活性ガス散布を各反応の中に導入した。反応を止めて、ＡＶが３ｍｇ　ＫＯＨ／ｇまたはそれよりも下に到達したときに完了とみなした。結果としてのポリオール類は、表２００に示すように以下の特性を有する。

【０１４１】

【表１０】

表１００：牛脂ベースの供給原料を用いた、硬質ポリオール類に対する１８Ｌラン

反応物質	標的質量（ｇ）	実際の質量（ｇ）		
		ラン １	ラン ２	ラン ３
アゼライン酸（牛脂ベース）	5411.71	5411.64	5413.94	5412.88
ノナン酸（牛脂ベース）	5844.01	5844.36	5845.00	5848.03
グリセリン	4892.42	4908.23	4894.64	4892.89
ソルビトール	2886.42	2895.81	2887.29	2888.44
シュウ酸錫（ＩＩ）（触媒）	33.61	34.06	34.08	36.00

【０１４２】

【表１１】

表２００：１８Ｌベンチスケールのランから生じたポリオールの特性

反応	ラン１	ラン２	ラン３
酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）	2.02	2.20	0.49
ヒドロキシル価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）	443.40	401.40	420.30
グリセリン　モル(%)	10.47	10.42	9.34
モノグリセリド　モル（%）	39.05	38.78	38.84
ジグリセリド　モル（%）	41.40	42.39	42.74
ソルビトール　モル（%）	9.09	8.41	9.08
１ｏ／２ｏＯＨ	1.04	1.06	1.03

【０１４３】

１８リットルのラン１、２、および３で生じたポリオールから製造されたフォームは、硬質フォームの製造において満足のいくものであった。実験外で行なった非依存性分析は、フォーム製品が、断熱特性に関して、硬質フォームの処方に適していることを示した。同様のフォーム処方を用いて、石油ベースのポリオールに対する比較を行なった。硬質フォームの性能の主な特性の概要を以下の表３００に示す。

【０１４４】

【表１２】

表３００－硬質ラン１、硬質ラン２および硬質ラン３を用いた、ＰＵフォームの性能

ポリオール類	密度（ｋｇ／m^3）	見かけ上の寸法安定性（１２０℃で３０分間加熱後）	備考
ＳＧ　３６０	３２．２０	１２０℃で硬い、変形なし	石油ベース／参照
ラン１	３２．８４	１２０℃で硬い、変形なし	１８Ｌ牛脂ベース
ラン２	３２．６８	１２０℃で硬い、変形なし	１８Ｌ牛脂ベース
ラン３	３２．２０	１２０℃で硬い、変形なし	１８Ｌ牛脂ベース

【０１４５】

（実施例６）パームベースの供給原料を用いたラン

パームベースのアゼライン酸およびノナン酸を、それらそれぞれの用途に関して表４００に示す特定量で、５００ｍｌ四口丸底フラスコ内に計量した。混合物を、高架式撹拌器を用いて撹拌して、１８０℃まで加熱して全ての成分を確実に溶解させて、ホモジナイズした。それから温度を２１０℃～２２０℃の間に上げて、反応の間中、水を除去した。酸価（ＡＶ）の減少により反応をモニターした。反応が終わるにつれて、ＡＶの減少率が低下した。残りの水および酸の除去を促進するため、不活性ガス散布を反応の中に導入した。反応を止めて、ＡＶが３ｍｇ　ＫＯＨ／ｇまたはそれよりも下に到達したときに完了とみなした。結果としてのポリオール類は、表５００に示すように以下の特性を有する。

【表１３】

表４００－実際のパームベース供給原料を用いた、ポリエステルポリオール類ラボスケール合成のための組成物（／重量）

製造物	硬質	軟質	ケース
	wt(g)	wt (g)	wt (g)
アゼライン酸	69.78	84.3	74.65
ペラルゴン酸	74.65	107.95	78.3
グリセリン	66.28	48.95	-
ソルビトール	39.33	-	-
２－メチルー１，３－プロパンジオール	-	88	27.58
TMP	-	-	69.48
酸化錫（ＩＩ）	0.075	0.075	0.075

【０１４６】

【表１４】

表５００：３つの全ての用途（硬質、軟質およびコーティング）に関するラボスケールパームベースポリエステルポリオール類の特性

特性	試験方法	硬質ポリオール類	軟質ポリオール類	コーティングポリオール類
酸価（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ）	ASTM D 4662-08	0.7	0.9	0.52
ヒドロキシル価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）	ASTM D 4274-05	405	53.3	208
水分（％）	ASTM D 4672-00	0.026	0.021	0.022
２５．０℃での粘度（ｃｐｓ）	ASTM D 4878-08	2448	1116	650
MW	GPC	881	4749	1292
官能性	-	6.4	4.5	4.8
色	ガードナー	6.3	5.8	3.9
５０／５０（重量）の酢酸エチル中での溶解度	-	-	-	可溶
５０／５０酢酸エチル溶液の粘度	-	-	-	２３℃で５ｃＰｓ

【０１４７】

以下の表６００～１０００は、実施例６のプロセスから得られた製品の特性を示す。

【０１４８】

<最終製品の処方および分析>

１）パームベース硬質フォームの処方および特性

【表１５】

表６００．パームベース硬質ポリオール類に基づく硬質ＰＵフォームの処方およびフォーミング特性。唯一の発泡剤として水を用いて製造した。

名称	等量	**１００%石油**	**５０%置換**	**１００%置換**
ポリオール系				
Poly-G 74-376 （石油ベース）	150.4	100	50	0
硬質、パームベース	135.2	-	50	100
水	9	4.5	4.5	4.5
界面活性剤	748	2.5	2.5	2.5
触媒	105	1.8	1.8	1.8
発泡剤触媒	233.7	0.1	0.1	0.1
ポリマーＭＤＩ	135.5	168.75	174.08	179.4
イソシアネートインデックス		105	105	105
フリーライズの反応特性				
混合時間（秒）		10	10	10
クリーム時間（秒）		13	23	33
ゲル時間（秒）		70	61	67
立ち上がり時間（秒）		110	104	101
不粘着時間（秒）		132	88	80
特性				
フリーライズ密度（ｋｇ／m^3）		32.36	34.44	35.08
１２０℃で３０分間加熱後の見かけ上の寸法安定性		１２０℃で硬い　変形なし	１２０℃で硬い　変形なし	１２０℃で硬い　変形なし

【０１４９】

２）パームベース軟質フォームの処方および特性

【表１６】

表７００：軟質パームベースポリオール類のフリーライズ軟質フォームの処方およびフォーミング特性

処方	等量	**１００％石油ベース**	**１０%置換**	**２０%置換**	**３０%置換**	**５０%置換**	**７５%置換**
Poly-G 85-29 （石油ベースポリオール類）	2054.95	97	87.3	77.6	67.9	48.5	24.25
軟質パームベースポリオール類	1157.18	0	9.7	19.4	29.1	48.5	72.75
水	9	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
気泡開放剤	416.2	3	3	3	3	3	3
界面活性剤	1335.7	1	1	1	1	1	1
触媒	105	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1
鎖伸長	35.04	1	1	1	1	1	1
発泡剤触媒	233.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イソシアネート系							
２，４’－リッチのジフェニルメタンジイソシアネート	128.83	57.02	57.44	57.87	58.29	59.14	60.42
イソシアネートインデックス		90	90	90	90	**90**	**90**
反応特性							
混合時間（秒）		7	7	7	7	7	7
クリーム時間（秒）		12	12	11	12	16	17
ゲル時間（秒）		44	45	52	56	60	-
立ち上がり時間（秒）		74	74	86	86	87	-
硬化後の時間および温度		８０℃で３０分	８０℃で３０分	８０℃で３０分	８０℃で３０分	８０℃で３０分	８０℃で３０分
特性							
フリーライズ密度（ｐｃｆ）		2.47	2.56	2.45	2.42	2.47	-
気泡構造		均一	均一	均一	均一	均一	崩壊

【表１７】

表８００：軟質パームベースポリオールに基づくフリーライズフォームの特性

軟質パームベースポリオール（%）	０（１００%石油ベース）	**10**	**20**	**30**	**50**
密度（ｋｇ／ｍ３）	2.47	2.56	2.45	2.42	2.47
弾性（ボール（１６ｍｍ）の反発）（%）	57.2 ± 0.9	53.6 ± 0.6	47.8 ± 0.7	42.9 ± 1.7	37.3 ± 1.4
抗張力（ｐｓｉ）	11.67 ± 0.48	11.03 ± 1.65	10.75 ± 0.79	11.08 ± 1.04	10.03 ± 0.95
破断伸び（%）	136 ± 7	118 ± 11	134 ± 9	130 ± 14	115 ± 9
ヒステリシス（%）	35.3 ± 0.9	36.0 ± 0.4	41.3 ± 0.9	43.0 ± 0.9	47.7 ± 0.5
圧縮力たわみ（ｋＰａ） ２５%での、たわみ ５０%での、たわみ ６５%での、たわみ	 2.21 ± 0.14 3.79 ± 0.21 6.83 ± 0.41	 2.14 ± 0.07 3.72 ± 0.07 6.62 ± 0.07	 2.48 ± 0.28 4.14 ± 0.48 7.24 ± 1.10	 2.28 ± 0.28 3.79 ± 0.34 6.76 ± 0.55	 2.48 ± 0.34 4.27 ± 0.76 7.72 ± 1.38
圧縮強度率 ５０%たわみ／２５%たわみ ６５%たわみ／２５%たわみ	 1.71 3.09	 1.74 3.09	 1.67 2.92	 1.66 2.96	 1.72 3.11
気泡構造	均一	均一	均一	均一	均一

【０１５０】

【表１８】

表９００：異なるイソシアネートインデックスでの、パームベースコーティングポリオール類に基づくコーティングの特性

コーティング名	**処方１**	**処方１**
ポリオール系（ｇ*）		
パームベースコーティングポリオール	12.48	12.48
触媒	0.006	0.006
溶媒	25.0	21.67
イソシアネート	12.1	13.31
イソシアネートインデックス	**1.00**	**1.10**
２２００ＲＰＭでの混合時間（秒）	20	20
コーティング溶液		
外観	透明	透明
固体含有率（%）	43	50
フィルム特性		
抗張力（ｐｓｉ）	485 ± 11	765 ± 47
破断伸び（%）	98 ± 11	103 ± 4
衝撃試験（ＡＳＴＭ　Ｄ２７９４）	-	亀裂なし;
鉛筆硬度（ＡＳＴＭ　３３６３）	-	HB
癒着試験（ＡＳＴＭ　３３５９、メソッドＢ）	-	（５Ａ）剥離または除去なし
癒着試験（ＡＳＴＭ　３３５９、メソッドＢ（湿度曝露（／ＡＳＴＭ　Ｄ２２４７）後））	-	５Ａ）剥離または除去なし
溶媒抵抗性試験		
ＭＥＫ重量増加／減少（%）	-	51.3
トルエン重量増加／減少（%）	-	47.9
0.1N NaOH, pH 13,　重量増加／減少（%）	-	1.5
0.1N HCl,pH 1,　重量増加／減少（%）	-	-0.2
重量増加／減少（%）（湿度曝露（／ＡＳＴＭ　Ｄ２２４７）後）	-	ごくわずか
コメント	良好なコーティング；良好な硬化；	良好なコーティング；良好な硬化。

【表１９】

表１０００：異なるイソシアネートインデックスでの、パームベースコーティングポリオールに基づくコーティング溶液の特性

ポリオール系（ｇ）	**処方１**	**処方２**
パームベースコーティングポリオール	12.48	12.48
触媒	0.006	0.006
溶媒	25.0	21.67
イソシアネート	12.1	13.31
イソシアネートインデックス	**1.00**	**1.10**
２２００ＲＰＭでの混合時間（秒）	20	20
コーティング溶液		
固体含有率（%）	43	50
外観	透明	透明
１０分後の粘度（ｃｐｓ）	３１．２℃で１０ｃｐｓ	２９℃で１５ｃｐｓ
３０分後の粘度（ｃｐｓ）	２６℃で５３ｃｐｓ	２８℃で１７０ｃｐｓ
２４時間後のフィルム特性	良好なコーティング；良好な硬化	良好なコーティング良好な硬化

【０１５１】

本明細書において特許請求の範囲に記載される要旨は、任意のデメリットを解決する実施態様または上述のもののような環境でのみ実施する実施態様に限定されない。むしろ、この背景は、本明細書に記載の一部の実施態様が実施され得る、例示的な技術分野を説明するためにのみ提供される。本明細書に記載の書誌参照は、参考文献一覧の形で便宜上載せられ、実施例の終わりに追加される。そのような書誌参照の全内容は、本明細書中に参照により援用される。

［参考文献］

1. WO2007027223
2. U.S. Pre-Grant Publication No. 2005/0112267
3. U.S Patent No. 7,125,950
4. US Patent Application No. US 2006/0194974
5. US 2,813,113

【図１】

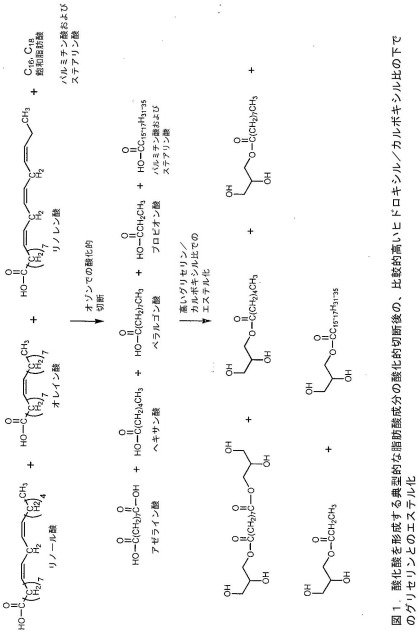


図１．酸化酸を形成する典型的な脂肪酸成分の酸化的切断後の、比較的高いヒドロキシル／カルボキシル比の下でのグリセリンとのエステル化

【図２】

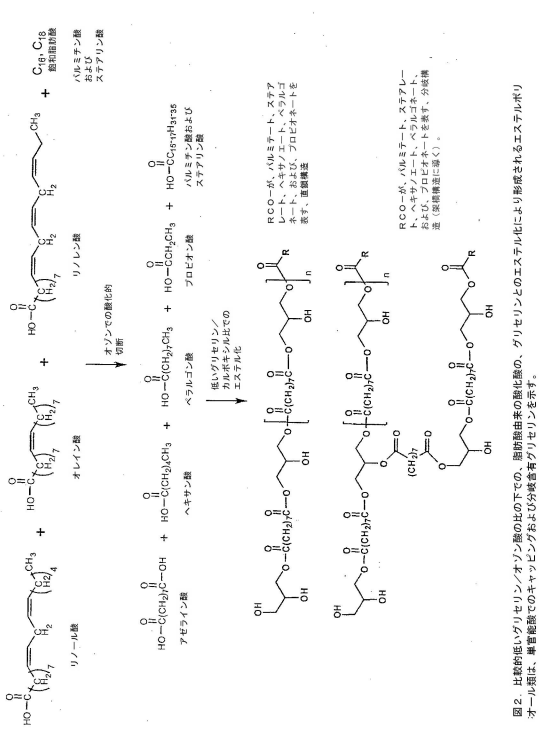
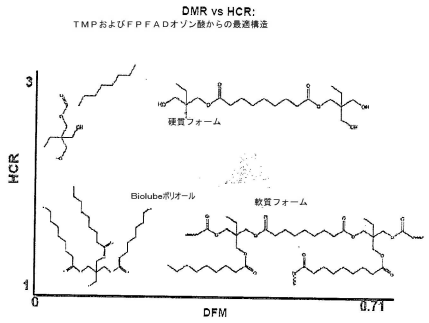


図２．比較的低いグリセリン／オゾン酸の比の下での、脂肪酸基末の酸化酸の、グリセリンとのエステル化により形成されるエステルポリオール類は、単官能酸でのキャッピングおよび分岐含有グリセリンを示す。

【図３】



【図４】

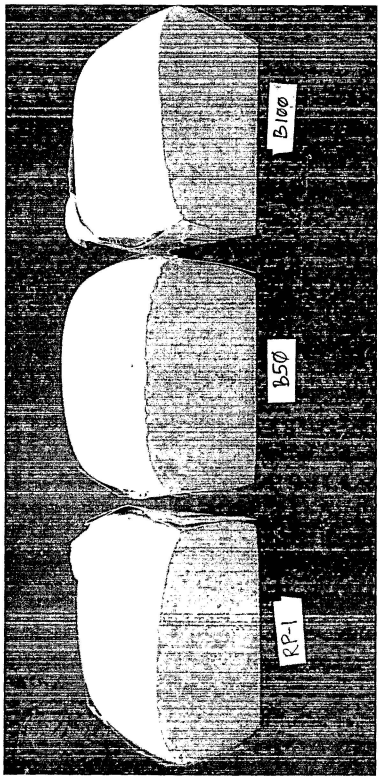


図４．処方スクリーニングのために製造された硬質フォームサンプルの写真

【図５】

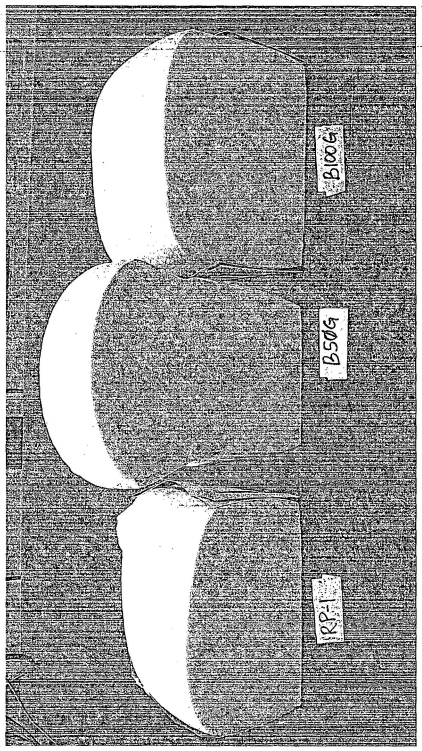
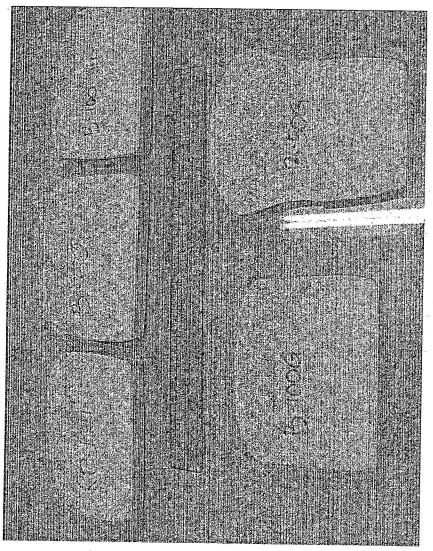


図５．グリセロールを用いた処方スクリーニングのために製造された錠剤フォームサンプルの写真

【図６】



１２０℃で６０分間加熱後の処方スクリーニングのために製造された錠剤フォームサンプルの写真

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C08G 101:00

(74)代理人 100179394
弁理士 瀬田 あや子
(74)代理人 100185384
弁理士 伊波 興一朗
(74)代理人 100137811
弁理士 原 秀貢人
(72)発明者 ガーバーク ダニエル ビー.
アメリカ合衆国 ４３００４ オハイオ州 ブラックリック シダー ラン ドライブ ６５６
(72)発明者 ベネッケ ハーマン ポール
アメリカ合衆国 ４３２２０ オハイオ州 コロンバス ランズメア レーン ９２０

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 国際公開第２０１０／０７８５０５（WO, Ａ１）
特表２００８－５３９２６３（ＪＰ, Ａ）
国際公開第２００６／０９３８７４（WO, Ａ１）
特表２０１０－５２３７９７（ＪＰ, Ａ）
米国特許第０３０４８６０８（ＵＳ, Ａ）
特開２００１－０７２６４２（ＪＰ, Ａ）
国際公開第２００４／０８７８４７（WO, Ａ１）
J-L SEBEDIO, COMPARISON OF THE REACTION PRODUCTS OF OLEIC ACID OZONIZED IN BC13-, HC1- AND BF3-MEOH MEDIA, CHEMISTRY AND PHYSICS OF LIPIDS, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHERS IRELAND LTD., １９８４年 １月 １日, V35, P21-28

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ６７／０８
Ｃ０７Ｃ ６９／４８
Ｃ０８Ｇ １８／３２
Ｃ０７Ｂ ６１／００
Ｃ０８Ｇ １０１／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）