

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-535789

(P2008-535789A)

(43) 公表日 平成20年9月4日(2008.9.4)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 B 41/02	(2006.01)	C 0 7 B	41/02	4 H 0 0 6
C 0 8 G 18/64	(2006.01)	C 0 8 G	18/64	4 H 0 3 9
C 0 8 G 18/10	(2006.01)	C 0 8 G	18/10	4 J 0 3 4
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2007-558287 (P2007-558287)	(71) 出願人	507293343
(86) (22) 出願日	平成18年3月3日 (2006.3.3)		サウス ダコタ ソイビーン プロセッサ
(85) 翻訳文提出日	平成19年10月29日 (2007.10.29)		ーズ, エルエルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/007724		アメリカ合衆国 サウス ダコタ州 57
(87) 国際公開番号	W02006/094227		071-0500 ヴォルガ ビー. オー
(87) 国際公開日	平成18年9月8日 (2006.9.8)		. ボックス 500 カスピアン アヴェ
(31) 優先権主張番号	60/658,230		ニュー 100
(32) 優先日	平成17年3月3日 (2005.3.3)	(74) 代理人	100061284
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 斎藤 侑
		(74) 代理人	100088052
			弁理士 伊藤 文彦
		(72) 発明者	ガイガー, エリック ジェイ.
			アメリカ合衆国 サウス ダコタ州 57
			006 ブルッキングズ トレイルリッジ
			ロード 115
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化プロセスを利用して植物油から得られる新規ポリオール

(57) 【要約】

本発明は、有機金属触媒の存在下で植物油と酸化剤を反応させることによる、植物油由来の高ヒドロキシル官能性ポリオールの製造方法を提供する。また本発明は、該プロセスにより得られる植物油由来高官能性ポリオールも提供する。更に、ルイス塩基触媒の存在下で植物油由来ポリオールとエポキシド成分を反応させることによる、植物油由来ポリオールの酸価を低下させる方法を提供する。更に、植物油由来高官能性ポリオール及び/又は植物油由来低酸価ポリオールを用いて製造したウレタン生成物も提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

植物油由来ポリオールの製造方法であって、酸化触媒の存在下で植物油と酸化剤を反応させて水酸基価約 56 mg KOH / g (植物油由来ポリオール) 超を有する植物油由来ポリオールを生成することを含む方法。

【請求項 2】

酸化触媒は有機金属触媒であり、植物油由来ポリオールは水酸基価約 56 mg KOH / g (植物油由来ポリオール) ~ 約 220 mg KOH / g (植物油由来ポリオール) を有し、有機金属触媒の存在下での植物油と酸化剤との反応は約 95 ~ 約 150 の温度で生じる、請求項 1 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

10

【請求項 3】

前記温度は約 95 ~ 約 110 であり、植物油由来ポリオールは水酸基価約 112 mg KOH / g (植物油由来ポリオール) ~ 約 220 mg KOH / g (植物油由来ポリオール) を有する、請求項 2 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

【請求項 4】

植物油は大豆油、菜種油、パーム油、サフラワー油、ヒマワリ油、コーン油、亜麻仁油、トール油、桐油、キャノーラ油及び綿実油から成る群から選択される植物油であり、酸化剤は過酸化水素及び空気から成る群から選択される酸化剤であり、酸化触媒はテトラアミド大環状リガンド触媒である、請求項 1 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

【請求項 5】

酸化触媒は鉄テトラアミド大環状リガンド触媒であり、該テトラアミド大環状リガンド触媒の存在量が約 0.2 ppm ~ 約 200 ppm である、請求項 4 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

20

【請求項 6】

テトラアミド大環状リガンド触媒の存在量が約 0.2 ppm ~ 約 2.0 ppm である、請求項 5 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

【請求項 7】

酸化触媒はテトラアミド大環状リガンド触媒である、請求項 1 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

【請求項 8】

酸化剤は空気であり、該空気は植物油の使用体積に対して約 300 立方フィート / 分の流量で植物油に導入される、請求項 4 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

30

【請求項 9】

酸化剤は過酸化水素の約 35 % ~ 約 50 % 溶液である、請求項 4 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

【請求項 10】

過酸化水素溶液としての過酸化水素は反応混合物の約 10 重量 % ~ 約 50 重量 % である、請求項 9 に記載の植物油由来ポリオールの製造方法。

【請求項 11】

植物油由来ポリオールであって、植物油由来ポリオールを生成するための酸化触媒の存在下で反応混合物を生成するための植物油と酸化剤との反応生成物であり、植物油由来ポリオールは水酸基価約 56 mg KOH / g (植物油由来ポリオール) 超を有する植物油由来ポリオール。

40

【請求項 12】

植物油由来ポリオールは水酸基価約 112 mg KOH / g (植物油由来ポリオール) ~ 約 220 mg KOH / g (植物油由来ポリオール) を有する、請求項 11 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 13】

植物油は大豆油、菜種油、パーム油、サフラワー油、ヒマワリ油、コーン油、亜麻仁油、トール油、桐油、キャノーラ油及び綿実油から成る群から選択される植物油であり、酸

50

化剤は有機過酸化物、過酸化水素及び空気から成る群から選択される酸化剤であり、酸化触媒はテトラアミド大環状リガンド触媒である、請求項 1 1 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 1 4】

酸化触媒は鉄テトラアミド大環状リガンド触媒であり、植物油は精製脱色大豆油である、請求項 1 3 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 1 5】

テトラアミド大環状リガンド触媒の存在量が約 0 . 2 p p m ~ 約 2 0 0 p p m である、請求項 1 3 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 1 6】

テトラアミド大環状リガンド触媒の存在量が約 0 . 2 p p m ~ 約 2 . 0 p p m である、請求項 1 5 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 1 7】

テトラアミド大環状リガンド触媒の存在量が約 0 . 2 p p m であり、酸化剤は空気であり、該空気は油の使用体積に対して約 3 0 0 立方フィート / 分の流量で植物油に導入される、請求項 1 6 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 1 8】

酸化剤は過酸化水素の約 3 5 % ~ 約 5 0 % 溶液である、請求項 1 3 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 1 9】

過酸化水素溶液としての過酸化水素は反応混合物の約 1 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 % である、請求項 1 8 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 2 0】

植物油は精製脱色大豆油であり、酸化剤は過酸化水素の 3 5 % ~ 5 0 % 溶液であり、酸化触媒は約 0 . 2 p p m ~ 約 2 0 0 p p m 鉄テトラアミド大環状リガンド触媒である、請求項 1 3 に記載の植物油由来ポリオール。

【請求項 2 1】

植物油由来ポリオールの酸価を低下させる方法であって、有機金属触媒の存在下で植物油と酸化剤を反応させて生成した植物油由来ポリオールと、ルイス塩基触媒存在下、エポキシド成分とで植物油由来低酸価ポリオールを生成することを含み、植物油由来低酸価ポリオールは前記生成した植物油由来ポリオールの酸価よりも低い酸価を有する方法。

【請求項 2 2】

ルイス塩基触媒の存在下で植物油由来ポリオールとエポキシド成分を反応させて得た植物油由来低酸価ポリオールは酸価約 1 . 0 m g K O H / g (ポリオール) ~ 約 3 . 0 m g K O H / g (ポリオール) を有する、請求項 2 1 に記載の植物油由来ポリオールの酸価を低下させる方法。

【請求項 2 3】

有機金属触媒はテトラアミド大環状リガンドである、請求項 2 1 に記載の植物油由来ポリオールの酸価を低下させる方法。

【請求項 2 4】

エポキシド成分はネオデカン酸 2 , 3 - エポキシプロピルエステル、ポリグリコールジエポキシド、グリシジルエステル、グリシジリエポキシエーテル及びそれらの混合物から成る群から選択されるエポキシド成分である、請求項 2 1 に記載のポリオールの酸価を低下させる方法。

【請求項 2 5】

エポキシド成分はネオデカン酸 2 , 3 - エポキシプロピルエステルである、請求項 2 4 に記載のポリオールの酸価を低下させる方法。

【請求項 2 6】

エポキシド成分は、植物油由来ポリオールに存在する酸性基の化学量論モル量の約 9 0 % ~ 約 5 0 0 % である、請求項 2 4 に記載のポリオールの酸価を低下させる方法。

10

20

30

40

50

【請求項 27】

ルイス塩基触媒は第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリフェニルホスフィン、モノ脂肪族アミン類、ジ脂肪族アミン類、トリ脂肪族アミン類、アルカノールアミン類、ピリジン類、ピペリジン類、芳香族アミン類、アンモニア、ウレア類、キノリン類、イミダゾール類、イミダゾリン類、他のヘテロ環窒素化合物、有機金属化合物、金属カルボニル類、ホスフィン錯体、ホスファイト錯体及びそれらの混合物から成る群から選択されるルイス塩基触媒である、請求項 21 に記載のポリオールを酸価を低下させる方法。

【請求項 28】

ルイス塩基触媒はジブチルスズオキシド、モノブチルスズクロリド、N, N, N', N' - テトラメチルウレア又はそれらの混合物である、請求項 27 に記載のポリオールを酸価を低下させる方法。

10

【請求項 29】

ルイス塩基触媒はエポキシド成分に対し約 0.1 重量% ~ 約 0.3 重量% である、請求項 21 に記載のポリオールを酸価を低下させる方法。

【請求項 30】

植物油由来低酸価ポリオールの含水量は約 0.10 重量% である、請求項 21 に記載のポリオールを酸価を低下させる方法。

【請求項 31】

植物油由来ポリオールとエポキシドとの反応混合物を攪拌及び窒素スパージする段階を更に含む、請求項 21 に記載のポリオールを酸価を低下させる方法。

20

【請求項 32】

ルイス塩基触媒の存在下で植物油由来ポリオールとエポキシド成分を約 15 分 ~ 約 40 時間反応させる、請求項 21 に記載のポリオールを酸価を低下させる方法。

【請求項 33】

ルイス塩基触媒の存在下で植物油由来ポリオールとエポキシド成分を約 30 分 ~ 約 2 時間反応させる、請求項 32 に記載のポリオールを酸価を低下させる方法。

【請求項 34】

A サイドと B サイドとの反応生成物であるウレタン材料であって、A サイドはイソシアネート及びプレポリマーイソシアネートから成る群から選択される少なくとも一種のイソシアネート成分であり、B サイドはテトラアミド大環状リガンド触媒の存在下で植物油と酸化性化合物を反応させて生成した少なくとも一種の酸化植物油ポリオールである、ウレタン材料。

30

【請求項 35】

酸化植物油を更にエポキシド成分と反応させて低酸価の酸化植物油ポリオールを生成する、請求項 34 に記載のウレタン材料。

【請求項 36】

酸化性化合物と反応させる植物油は吹込み大豆油、吹込み菜種油、吹込み綿実油、吹込みパーム油、大豆油、菜種油、綿実油、パーム油、精製脱色大豆油、精製脱色吹込み大豆油、サフラワー油、ヒマワリ油、亜麻仁油、トール油、キャノーラ油及び桐油から成る群から選択される少なくとも一種の植物油である、請求項 34 に記載のウレタン材料。

40

【請求項 37】

B サイドは活性水素含有化合物、B サイド触媒、発泡剤、界面活性剤、接着促進剤、カップリング剤、離型剤及びモレキュラーシーブの一種以上を更に含む、請求項 34 に記載のウレタン材料。

【請求項 38】

活性水素含有化合物は多官能性アルコール、架橋剤及び鎖延長剤から成る群から選択される活性水素含有化合物である、請求項 37 に記載のウレタン材料。

【請求項 39】

多官能性アルコールはグリセリン、スクロース及びそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも一種の多官能性アルコールである、請求項 38 に記載のウレタン材料。

50

【請求項 40】

架橋剤はトリオール又はそれより高官能なポリオールである、請求項 38 に記載のウレタン材料。

【請求項 41】

鎖延長剤は 1, 4 - ブタンジオール、ジアルキル置換メチレンジアニリン、ジエチルトルエンジアミン、置換トルエンジアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール及びそれらの混合物から成る群から選択される鎖延長剤である、請求項 38 に記載のウレタン材料。

【請求項 42】

A サイドはメチレンビスジフェニルジイソシアネートを含む、請求項 34 に記載のウレタン材料。 10

【請求項 43】

B サイド触媒は第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリフェニルホスフィン、モノ脂肪族アミン類、ジ脂肪族アミン類、トリ脂肪族アミン類、アルカノールアミン類、ピリジン類、ピペリジン類、芳香族アミン類、アンモニア、ウレア類、キノリン類、イミダゾール類、イミダゾリン類、ヘテロ環窒素化合物、有機金属化合物、金属カルボニル類、ホスフィン錯体、ホスファイト錯体、カルボン酸のジアルキルスズ塩及びそれらの混合物から成る群から選択される触媒である、請求項 37 に記載のウレタン材料。

【請求項 44】

発泡剤は空気、水、メチルイソブチルケトン、アセトン、塩化メチレン、脂肪族炭化水素、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン及びそれらの混合物から成る群から選択される発泡剤である、請求項 37 に記載のウレタン材料。 20

【請求項 45】

界面活性剤はシリコーン界面活性剤である、請求項 37 に記載のウレタン材料。

【請求項 46】

接着促進剤はアミノアルコキシシラン類、ビニルアルコキシシラン類及びそれらの混合物から成る群から選択される接着促進剤である、請求項 37 に記載のウレタン材料。

【請求項 47】

カップリング剤はメタクリルアミド官能性シランである、請求項 37 に記載のウレタン材料。 30

【請求項 48】

離型剤は有機リン酸エステルである、請求項 37 に記載のウレタン材料。

【請求項 49】

モレキュラーシーブはゼオライトである、請求項 37 に記載のウレタン材料。

【請求項 50】

B サイドは石油由来ポリオールを更に含み、該石油由来ポリオールはグリセロールのプロピレンオキシド付加体、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びそれらの混合物から成る群から選択される石油由来ポリオールである、請求項 34 に記載のウレタン材料。

【請求項 51】

B サイドは植物油由来ポリオールを更に含む、請求項 34 に記載のウレタン材料。 40

【請求項 52】

植物油由来ポリオールはひまし油である、請求項 51 に記載のウレタン材料。

【請求項 53】

B サイドは植物油由来ポリオールを更に含む、請求項 50 に記載のウレタン材料。

【請求項 54】

植物油由来ポリオールはひまし油である、請求項 53 に記載のウレタン材料。

【請求項 55】

B サイドは少なくとも二種の酸化植物油ポリオールを含む、請求項 34 に記載のウレタン材料。 50

【請求項 5 6】

B サイドは、吹込みを行ったときに吹込みを行わない同一の植物油に比べて高ヒドロキシ官能性を有する吹込み植物油を更に含む、請求項 3 4 に記載のウレタン材料。

【請求項 5 7】

イソシアネート反応性基を有する化合物を含む A サイドと、植物油由来ポリオール、石油由来ポリオール、ひまし油、鎖延長剤、多官能性アルコール、離型化合物、モレキュラーシープ、カップリング剤及び有機金属触媒を含む B サイドとの反応生成物であるウレタン材料。

【請求項 5 8】

イソシアネート反応性基を有する化合物はメチレンビスジフェニルジイソシアネートであり、有機金属触媒は有機金属酸化触媒であり、B サイドは二種の植物油由来ポリオールの組合せ物を約 2 6 重量%と、ポリエーテルポリオールを約 3 5 重量%と、ひまし油を約 2 3 重量%と、鎖延長剤を約 5 重量%と、多官能性アルコールを約 5 重量%と、離型化合物を約 3 重量%と、モレキュラーシープを約 2 重量%と、カップリング剤を約 1 重量%と、有機金属酸化触媒を約 0 . 4 重量%とを含む、請求項 5 7 に記載のウレタン材料。

10

【請求項 5 9】

B サイドは吹込み大豆油ポリオールを約 2 6 重量%と、プロポキシ化グリセロールを約 3 5 重量%と、ひまし油を約 2 3 重量%と、1 , 4 - ブタンジオールを約 5 重量%と、グリセリンを約 5 重量%と、有機リン酸エステルを約 3 重量%と、ゼオライトを約 2 重量%と、メタクリルアミド官能性シランを約 1 重量%と、有機金属酸化触媒を約 0 . 4 重量%とを含む、請求項 5 8 に記載のウレタン材料。

20

【請求項 6 0】

イソシアネート反応性基を有する化合物を含む A サイドと、植物油由来ポリオール、石油由来ポリオール、ひまし油、多官能性アルコール、モレキュラーシープ、カップリング剤及び有機金属触媒を含む B サイドとの反応生成物であるウレタン材料。

【請求項 6 1】

イソシアネート反応性基を有する化合物はメチレンビスジフェニルジイソシアネートであり、有機金属触媒は有機金属酸化触媒であり、B サイドは植物油由来ポリオールを約 2 5 重量%と、ポリエーテルポリオールを約 3 5 重量%と、ひまし油を約 2 6 重量%と、多官能性アルコールを約 1 0 重量%と、モレキュラーシープを約 2 重量%と、カップリング剤を約 1 重量%と、有機金属酸化触媒を約 0 . 6 重量%とを含む、請求項 6 0 に記載のウレタン材料。

30

【請求項 6 2】

B サイドは吹込み大豆油ポリオールを約 2 5 重量%と、プロポキシ化グリセロールを約 3 5 重量%と、ひまし油を約 2 6 重量%と、グリセリンを約 1 0 重量%と、ゼオライトを約 2 重量%と、メタクリルアミド官能性シランを約 1 重量%と、有機金属酸化触媒を約 0 . 6 重量%とを含む、請求項 6 1 に記載のウレタン材料。

【請求項 6 3】

イソシアネート反応性基を有する化合物を含む A サイドと、植物油由来ポリオール、石油由来ポリオール、ひまし油、多官能性アルコール、モレキュラーシープ、カップリング剤及び有機金属触媒を含む B サイドとの反応生成物であるウレタン材料。

40

【請求項 6 4】

イソシアネート反応性基を有する化合物はメチレンビスジフェニルジイソシアネートであり、有機金属触媒は有機金属酸化触媒であり、B サイドは植物油由来ポリオールを約 2 6 重量%と、ポリエーテルポリオールを約 2 5 重量%と、ひまし油を約 2 6 重量%と、多官能性アルコールを約 5 重量%と、モレキュラーシープを約 2 重量%と、カップリング剤を約 1 重量%と、有機金属酸化触媒を約 0 . 6 重量%とを含む、請求項 6 3 に記載のウレタン材料。

【請求項 6 5】

B サイドは吹込み大豆油ポリオールを約 2 6 重量%と、ひまし油を約 2 6 重量%と、ブ

50

ロポキシル化グリセロールを約 15 重量%と、ポリエーテルポリオールを約 10 重量%と、グリセリンを約 5 重量%と、ゼオライトを約 2 重量%と、メタクリルアミド官能性シランを約 1 重量%と、有機金属酸化触媒を約 0.6 重量%とを含む、請求項 64 に記載のウレタン材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2005年3月3日出願の米国特許仮出願第60/658230号「酸化プロセスを利用して植物油から得られる新規ポリオール」に基づく優先権を主張するものであり、該特許出願の開示内容全体を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する。

10

【背景技術】

【0002】

ウレタンエラストマーやウレタンフォーム等のポリウレタン材料は、幅広い機械的特性を有し且つ比較的容易に加工や成形ができることから、各種の工業用途及び消費者用途に広く使用されている。

【0003】

ウレタンポリマーの製造は当該技術分野でよく知られている。ウレタンはイソシアネート基(NCO)と水酸基(OH)の反応により生成する。最も一般的なウレタン製造方法は、イソシアネートと石油由来のポリオールとの反応を経由し、これにより主鎖ウレタン基が生成する。ウレタン製造に使用される最も一般的な石油由来ポリオールは、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールである。ポリオールとは多価アルコール、即ち2以上の水酸基を有するアルコールである。

20

【0004】

エラストマーやフォーム等のウレタン製品の形成において、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール等の石油化学製品に由来するポリオールのみを使用することは様々な理由から不利である。結局、石油化学製品は石油に由来しており、従って再生不可能な資源である。石油由来ポリオールの製造には多大なエネルギーを必要とする。石油からポリオールを得るためには例えば、地面を掘削して石油を抽出しこれを精油所に輸送して精製し、更には別な処理を施す必要がある。こうした労力は、ポリオールのコストを上昇させると共にその製造が環境に及ぼす好ましくない影響も増大させる。また、石油由来ポリオールの価格は石油価格の変動に依存することから、ある程度予測が困難である。

30

【0005】

また、環境問題に対する一般消費者の意識が益々高まるにつれ、石油化学系製品は市場において明らかに不利となる。「より環境に優しい」製品に対する消費者の需要は増大し続けている。その結果、ウレタンポリマーの製造に用いられるポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールの全部又は少なくとも一部に代えて、用途がより多く、再生可能であり、低コストでより環境に優しい成分である植物油由来ポリオール等を使用することが非常に有利となる。

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

植物油由来ポリオールを使用してウレタン製品を製造する際に直面する困難性は、従来の植物油(例えば大豆油)由来ポリオール調製方法では、水酸基含有量が高いポリオールが製造されないという点である。従って、従来の植物油(例えば吹込み植物油)由来ポリオールよりも反応性水酸基を多数有する植物油系ポリオールの製造方法を開発することが有利となる。

【0007】

植物油由来ポリオールを使用してウレタン製品を製造する際に直面する他の困難性は、ポリオール(特に吹込み大豆油ポリオール)の残余酸価が所望の値よりも高いという点で

50

ある（通常、吹込み大豆油由来のポリオール、大豆油由来ポリオールの残余酸価は約 5 . 4 m g K O H / g ~ 約 7 . 4 m g K O H / g である）。一般に、ウレタンエラストマーとウレタンフォームの製造においては、植物油由来のポリオールに残存する酸がイソシアネート/アルコール反応を阻害することによりイソシアネート活性が妨げられる。また、ウレタンポリマーの製造においてアミンを触媒として使用する場合には、残存する酸がアミンを中和して触媒効率を低下させると考えられている。従ってポリオールの性能を損なうことなく、ポリオールに残存する酸を中和して反応性水酸基（OH）を生成する方法を開発することが有利となる。酸価が低い植物油由来ポリオールは次の理由から望ましい。即ち、酸価が低いとウレタンポリマー製造におけるポリオールの性能が向上し、ポリウレタン製造に要する触媒の量が少なくなり且つポリマーネットワークの生成が改善されることによりウレタンの物性が向上するからである。従って、植物油由来の酸価が低く且つ高官能性のポリオール（特に大豆油（通常、吹込み大豆油）由来のポリオール）及びこのような低酸価高官能性ポリオールの製造方法に対するニーズは非常に高い。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態は一般に、植物油由来の高ヒドロキシル官能性ポリオールを製造するための方法であって、有機金属触媒の存在下で植物油（通常、大豆油）と酸化剤を反応させる方法と、該プロセスにより得られる植物油由来の高官能性ポリオールとに関する。

【0009】

本発明の他の実施形態は一般に植物油由来の低酸価高官能性ポリオールに関し、更に、有機金属触媒（テトラアミド大環状リガンド）の存在下で植物油（通常、吹込み大豆油）と酸化剤を反応させることにより生成する植物油由来高官能性ポリオールを、ルイス塩基触媒の存在下でエポキシド成分と反応させることによって、該ポリオールの酸価を低下させる新規な方法に関する。

20

【0010】

更に、本発明は一般に（１）有機金属触媒の存在下で酸化剤と植物油を反応させることにより生成した、植物油（通常、精製脱色植物油）由来の高官能性ポリオール及び／又は（２）植物油由来の低酸価高官能性ポリオールの使用であって、フォームやエラストマー等のウレタン材料の製造におけるポリオール又はポリオール混合物のうちの一種及び／又はプレポリマーの一成分としての使用に関する。ポリオールはＢサイドの一成分とすることができ、このＢサイドは通常、イソシアネート又はプレポリマー（従来の石油由来のプレポリマー又は植物に少なくとも一部由来するポリオール（例えば植物油由来の低酸価ポリオール）を含むプレポリマー）を含むＡサイドと反応させることができる。

30

【0011】

本発明の他の実施形態は、イソシアネート及び／又はプレポリマー（例えば、上述したプレポリマー）を含むＡサイドと反応させることによってウレタン材料を生成するＢサイドの一成分として、高官能性であると共に通常低酸価でもある植物油由来ポリオールの使用を含む（Ｂサイドのポリオール成分として石油由来の他のポリオールも本発明の高官能性ポリオールと組合せて使用することができる）。ウレタン材料は、プレコートやカーペットの裏打ち材料、ビルディング用コンポジット材、インシュレーション、スプレーフォームインシュレーション、その他各種ウレタン用途、例えば衝撃混合式スプレーガンを必要とするウレタン用途、ウレタン/ウレアハイブリッドエラストマー、車両用ベッドライナー、軟質フォーム（家具用フォームや車両コンポーネントフォーム）、インテグラルスキンフォーム、硬質スプレーフォーム、現場注入型硬質フォーム（rigid pour-in-place foams）、コーティング、接着剤、シーラント、フィラメントワインディング、その他のウレタンコンポジット、フォーム、エラストマー、樹脂、反応射出成形（RIM）用途に使用できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本出願人は驚くべきことに、有機金属触媒（通常、TAML（商標）（テトラアミド大

50

環状リガンド)触媒)の存在下で植物油(最も典型的には大豆油)を酸化することにより植物油由来の高ヒドロキシル基官能性ポリオールが得られることを見出した。また、高官能性であると共に酸価が低い植物油由来ポリオールの製造方法も開発した。

【0013】

植物油系の高官能性ポリオールの製造方法は通常、有機金属(テトラアミド大環状リガンド)酸化触媒の存在下で植物油(典型的には大豆油、より典型的には精製脱色大豆油)と酸化剤を反応させることを含む。酸化反応は通常、約95 ~ 約150、より典型的には約95 ~ 約110、最も典型的には約95の高温で起こる。しかしながら現在の所、この酸化反応は約50以上の温度で生じさせることができると考えられている。この酸化プロセスによって、水酸基価が約56 mg KOH / g (ポリオール) ~ 約220 mg KOH / g (ポリオール)のポリオールが得られる。より典型的にはこの酸化プロセスによって、水酸基価が約112 mg KOH / g (ポリオール) ~ 約220 mg KOH / g (ポリオール)のポリオールが得られる。

10

【0014】

酸化反応

本発明の一実施形態における酸化反応において、酸化剤は通常、電子受容体として作用し得る化学物質、即ち酸化還元反応において電子を獲得し酸化数が減少する物質である。通常、過酸化水素又は空気が用いられ、最も典型的には過酸化水素が用いられる。しかしながら現在の所、酸化剤としていずれの有機過酸化物を用いることができると考えられている。具体的には、空気を酸化剤とする場合は、油の使用体積に対して乾燥空気を約300立方フィート/分(CFM)の流量で導入することが好ましい。過酸化水素を酸化剤とする場合には、約35% ~ 約50%の過酸化水素溶液を使用することが好ましい。酸化剤の反応への寄与を最大とし且つ反応を完結させるためには、過酸化水素をより高濃度とすることが通常好ましい。過酸化水素溶液の使用量は、反応物の約10重量% ~ 約50%重量とすることが好ましい。

20

【0015】

本発明ポリオールは通常、植物油(通常、大豆油、菜種油、パーム油、サフラワー油、ヒマワリ油、コーン油、亜麻仁油、トール油、桐油、キャノーラ油、綿実油であり、より典型的には精製脱色大豆油であり、最も典型的には、米国特許第6476244号及び同第6759542号に開示のプロセスにより製造される精製脱色大豆油(これら特許の開示内容全体を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する))に少なくとも一部由来するポリオールである。

30

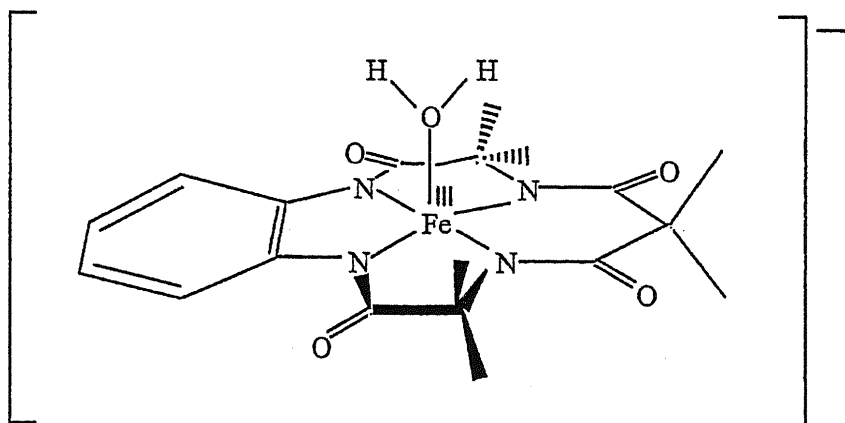
【0016】

本発明の植物油由来ポリオール(通常、大豆油由来ポリオール)は、有機金属触媒(通常、TAML(商標)(テトラアミド大環状リガンド)触媒、最も典型的にはFe-TAML(商標)(鉄テトラアミド大環状リガンド)触媒)の存在下で酸化される。テトラアミド大環状リガンドは、酸素成分をより速くより安全に作用せしめる環境を損なわない触媒である。具体的には、過酸化水素を酸化剤とする場合、通常の過酸化水素の分解により発生するフリーラジカルよりも選択性が高く且つ反応性が極めて高い活性過酸化物がテトラアミド大環状リガンド触媒により生成される。図1にテトラアミド大環状リガンド触媒の構造を示す。現在の所、無機金属テトラアミド大環状リガンド活性過酸化物錯体(通常、鉄テトラアミド大環状リガンドとの錯体)が大豆油の二重結合に会合して該植物油の利用可能なビニル部位に水酸基を生成すると考えられている。本発明の一実施形態における酸化反応において、反応中のテトラアミド大環状リガンド触媒の使用量は通常約0.2 ppm ~ 約200 ppmであり、約0.2 ~ 約2.0 ppmであることが好ましく、約0.2であることが最も好ましい。しかしながら現在の所、テトラアミド大環状リガンド触媒の量は0.01 ppm以上とすることができると考えられている。

40

【0017】

【化 1】



10

【0018】

本出願人らは驚くべきことに、植物油を吹込みプロセスで酸化して通常生成するポリオール（水酸基価：約 56 mg KOH / g（ポリオール）～約 80 mg KOH / g（ポリオール））に比べてヒドロキシル基官能性が高い（約 56 mg KOH / g（ポリオール）～約 220 mg KOH / g（ポリオール）、より典型的には 85 mg KOH / g（ポリオール）超）植物油由来ポリオールが、有機金属触媒（典型的にはテトラアミド大環状リガンド触媒であり、最も典型的には Fe - （テトラアミド大環状リガンド触媒））の存在下で植物油（最も典型的には大豆油）を酸化することにより得られることを見出した。

20

【0019】

次に実施例を挙げて、テトラアミド大環状リガンド触媒の存在下で植物油（通常、大豆油）を酸化することによる、植物油由来の高ヒドロキシル官能性ポリオールの生成について説明する。

【0020】

次に示す酸化反応の例にはいずれも、次の一般的実験手続と試料分析を用いた。攪拌モーターに接続された攪拌ブレード付攪拌シャフトを具備する多数口反応フラスコ中で、所定量の精製脱色大豆油を加熱した。フラスコの一の口にガラスビーズを充填した 300 mm ビグロウカラムを取付けて、該カラムを水冷式サイドアーム冷却器の下に設置し、蒸留物を回収できるようにすると共に必要に応じて反応終了時点で真空蒸留を行うことができるようにした。フラスコには温度プローブと窒素用インレットを設けた。大豆油を所望の反応温度（通常、約 95 ～ 約 130 の温度）まで加熱後、テトラアミド大環状リガンド触媒を添加した。空気酸化の実験においては、ステンレススチール製スパージャー管を用いて油の使用体積に対し 300 立方フィート / 分に相当する流量で乾燥空気を反応混合物に導入した。過酸化水素で酸化する実験においては、過酸化水素溶液を、各反応毎に特定した増加量で漸増させて添加した。

30

【0021】

反応混合物を攪拌しながらフラスコから定期的に試料を採取した。採取した反応混合物中の過酸化物の有無を調べるために、亜硫酸水素ナトリウムを試料に添加した。過酸化物が存在する場合には、過酸化物が亜硫酸水素塩と反応し発泡を伴う激しい発熱反応を起こし SO_2 を発生する。亜硫酸水素塩と過酸化物との反応が穏やかである場合でも、反応物を含むビーカーの上方に pH 試験紙を垂らすことにより検出可能である（pH 試験紙は酸性ガスにより赤変する）。亜硫酸水素塩は反応試料中の過酸化物の中和に有効であるが、亜硫酸水素塩の存在はヒドロキシル滴定を妨害した。従って可能な場合には、過酸化物を大量に添加する前に試料分析を行い、滴定に対する過酸化物や水分の影響を最小とした。油 / ポリオール画分の分析前に、大量の水を試料に添加して分相させた。

40

【0022】

これら反応の進行の追跡には滴定分析方法を用いた。分析方法はヒドロキシル滴定（ASTM D 4274 - 99、B）、酸価滴定（ASTM D 4662 - 03、A）及び粘

50

度測定 (ASTM D 4878 - 03、A) を含む。

【0023】

次の酸化反応は、油の使用体積に対して乾燥空気を300CFM（立方フィート/分）で用いて行った。

【0024】

【表1】

実験 No.	1	2	3
大豆油重量(g)	502.62	506.31	500
TAML®濃度 (ppm)	100	100	50
温度 (°C)	115	115	115
合計反応時間 (時間)	42	27	35
最終粘度 (cPs)	20636	2257	7693
最終酸価 (mg KOH/g 試料)	11.31	7.9	8.82
水酸基価最終補正值 (mg KOH/g 試料)	65.9	64.9	71.47

10

【0025】

次の酸化反応は過酸化水素を酸素成分として行った。

20

【0026】

【表2】

実験 No.	1	2	3	4	5	6
大豆油重量(g)	500	500	515.8	500	500	800
TAML®濃度 (ppm)	50	50	5	5	5	1
過酸化水素濃度(%)	50	50	35	50	50	50
過酸化水素重量(g)	338.56	388.56	496.6	347.6	347.6	556.2
温度 (°C)	110	110	110	110	130	110
合計反応時間 (時間)	20	96	140	81	--	64
最終酸価(mg KOH/g 試料)	1.13	24.21	--	3.86*	--	1.16*
水酸基価最終補正值	10.26	127.04	67.23	172.12*	--	143.3*

30

*得られた植物油由来ポリオールを、残存する酸を低下させる方法(後述)に付した後に測定した最終酸価及び水酸基価最終補正值

【0027】

残余酸価の低下

40

テトラアミド大環状リガンド触媒を用いた上述のプロセスにより植物油由来高官能性ポリオールを生成する際に生じ得る一問題点は、残余酸価の高いポリオールが生成し易いという点である。多くの場合、ポリオールの残余酸価が高いと、酸が触媒の作用を阻害してウレタン反応の速度が遅くなることから望ましくない。本出願人は、ウレタンを各種用途で使用する場合に、残余酸価が高く且つ官能性が高いポリオールは石油由来ポリオールの一部（又は全部）に代えて非常に好適に使用され、反応のポットライフが長くなる程、より良好な生成物が得られると共により高い加工柔軟性が提供されることを見出した。しかしながら多くのウレタン用途の場合、高い残余酸価は望ましくない。そこで、本出願人は高官能性ポリオールの残余酸価を低下させるプロセスを見出した。

【0028】

50

有機金属触媒（通常、T A M L（商標）触媒）の存在下で植物油（通常、大豆油）を酸化して得られる、本発明の一実施形態である植物油由来ポリオールを、更にエポキシド成分と反応させて該ポリオール中に残存する酸を低減させることができる。ここで、酸官能性ポリオールの「酸価」とは、ポリオール中に残存する酸の中和に必要な塩基（通常、水酸化ナトリウム（N a O H））の量の測定値である。現在の所、酸の残存は、トリグリセリドエステル結合の開裂による遊離脂肪酸の生成又はアルコールの酸化によるカルボン酸の生成に起因すると考えられている。酸価は次のようにして測定する。即ち、ポリオール試料を少量（典型的には1 g未満～約10 gであり、より典型的には約2～約10 g）フラスコに秤量する。次いで、溶媒（通常アセトン又はアセトン・イソプロピルアルコール（1：1）混合物）をフラスコに添加しポリオールを溶解させる。得られた溶液を水酸化ナトリウム（N a O H）の標準溶液で滴定し、m g K O H / g（試料）の単位で記録する。具体例として、吹込み大豆由来のポリオールの酸価は通常、約5．4 m g K O H / g～約7．4 m g K O H / gである。

10

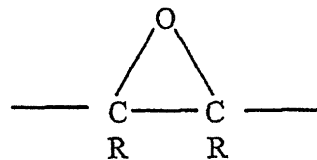
【0029】

植物油由来のポリオール又は吹込み大豆油由来のポリオール（これらは、テトラアミド大環状リガンド触媒を用いる反応（上述）を行ったポリオールでも行っていないポリオールでもよい）をエポキシド成分と反応させる。エポキシドは、酸素原子と他の2原子（通常、炭素）とにより生成される次式：

【0030】

【化2】

20



【0031】

（式中、RはH又は有機基を表す）の結合を特徴とする反応性基を含む有機基である。

【0032】

本発明の本実施形態においては、植物油由来のポリオールと反応させるエポキシドは如何なるものでもよい。通常、エポキシドとしてネオデカン酸2，3-エポキシプロピルエステルが使用される。使用可能な他のエポキシドとしては、ポリグリコールジエポキシド（例えばD．E．R．（商標）736（ダウケミカル（ミシガン州ミッドランド）の市販品））や、グリシジルエステル及びグリシジリエポキシエーテル（例えばC A R D U R A（商標）E10P（レゾリューションパフォーマンスプロダクツ（Resolution Performance Products）（テキサス州ヒューストン）の市販品））等を挙げることができる。或いは、本発明の本実施形態においてはエポキシドの混合物を用いることもできる。この反応におけるエポキシドの使用量は通常、植物油由来ポリオールに存在するカルボキシル基に由来する酸の化学量論モル量の約90％～約500％である。

30

【0033】

植物油由来のポリオールとエポキシドは通常、ルイス塩基触媒の存在下又はルイス塩基触媒の混合物の存在下で反応させる。本発明の本実施形態においては、植物油由来ポリオール（通常、吹込み大豆油ポリオール）中に残存する酸の中和に使用されるルイス塩基触媒は、当該技術分野で通常知られたルイス塩基触媒である。使用可能なルイス塩基触媒としては、第三アミン類（例えばD A B C O 3 3 - L V（商標）（組成：1，4-ジアザ-ビスクロ-オクタン（トリエチレンジアミン）33％+ジプロピレングリコール67％）、エア・プロダクツ・コーポレーション（Air Products Corporation）（ペンシルベニア州アレンタウン）から市販されているゲル状触媒）やD A B C O（商標）B L - 2 2（同じくエア・プロダクツ・コーポレーションから市販されている第三アミン）、P O L Y C A T（商標）41三量体化触媒（N，N'，N''-ジメチルアミノプロピルヘキサヒド

40

50

ロトリアジン) (エア・プロダクツ・コーポレーションの市販品)、エアプロダクツ (Air Products) D B U (商標) (1, 8 - ジアザビシクロ [5.4.0]) 等を挙げることができる。また、ジメチルエタノールアミン (D M E A) やトリフェニルホスフィン (T P P) もルイス塩基触媒として使用できる。本発明に使用できる他の触媒としては、アミン類、モノ脂肪族アミン類、ジ脂肪族アミン類、トリ脂肪族アミン類、アルカノールアミン類、ピリジン類、ピペリジン類、芳香族アミン類、アンモニア、ウレア類、キノリン類、イミダゾール類、イミダゾリン類及び他のヘテロ環窒素化合物等の化合物を挙げることができる。具体例としてアニリン、トリエチレンジアミン、イミダゾール、ピペリジン、ピロリジン、ジエタノールアミン等を挙げることができる。このようなルイス塩基触媒の他のクラスは、ジブチルスズオキシドやモノブチルスズクロリド、トリフェニルホスフィン等の有機金属化合物や非共有電子対を有する他の有機金属化合物 (例えば、金属カルボニル類やホスフィン又はホスファイト錯体 (鉄ペンタカルボニル等)) である。特に、有機スズルイス塩基触媒 (より典型的にはジブチルスズオキシドやモノブチルスズクロリド) や N - 置換テトラ (低級アルキル) ウレア類 (より典型的には N, N, N', N' - テトラメチルウレア) が好ましい。

10

20

30

40

50

【0034】

また、植物油由来の低酸価ポリオールを製造するためのルイス塩基触媒はウレタン調製の触媒でもあるため、ポリオール - エポキシド反応に必要な量よりも多量に使用することができる。しかしながら、ルイス塩基触媒が多過ぎると大量のルイス塩基触媒が、得られるポリオールの色や臭い、粘度を損なうことがあり好ましくない。本発明の一実施形態においてはルイス塩基触媒の使用量は通常、反応に使用されるエポキシドの含有量に対して約 0.1 重量% ~ 約 0.3 重量% とする。

【0035】

通常、ポリオール - エポキシド反応は高温で生じる。反応温度は典型的には約 110 ~ 約 160 であり、より典型的には約 130 ~ 約 150 である。また、ポリオール - エポキシド反応混合物を攪拌及び窒素スパージすることもできる。一般に、窒素スパージは液状反応物を窒素ガスでバブリングするプロセスである。窒素スパージは、該処理前に存在していた空気を窒素置換することにより、植物油由来のポリオールに含まれている空気中の水分との接触を低減する作用をする。

【0036】

本発明の本実施形態の方法により製造された、植物油由来の低酸価ポリオールは通常、大豆油に吹込んで製造した他のポリオールに比べ含水量が低い。この低含水量は現在の所、植物油由来低酸価ポリオールの製造におけるポリオール - エポキシド反応で使用するエポキシドの水に対する反応性に起因すると考えられている。一般に、エポキシドは酸と反応して植物油由来のポリオール中に残存する酸を低減させることができると共にアルコール (OH) と反応することもできる。OH はポリオール又は水に由来する。従って、エポキシドは水と反応することにより植物油 (通常、大豆油) 由来ポリオールの含水量を低下させる。通常、最大含水量 0.10 から約 20% ~ 約 30% 低減して含水量約 0.07 ~ 約 0.08 とすることができる。

【0037】

本発明の本実施形態の方法を用いることにより、大豆油由来ポリオールの酸価は、最初の値 (約 5.4 mg KOH / g (ポリオール) ~ 約 7.4 mg KOH / g (ポリオール)) から約 1.0 mg KOH / g (ポリオール) ~ 約 3.0 mg KOH / g (ポリオール) の範囲の値まで低下する。ポリオール - エポキシド反応の反応時間は典型的には約 15 分 ~ 約 40 時間であり、より典型的には約 30 分 ~ 約 2 時間である。ポリオール - エポキシド反応の反応時間は消化プロセスに要する時間であって、植物油由来ポリオール (通常、吹込み大豆油ポリオール若しくはその他の吹込み植物油ポリオール又は本明細書に記載の酸化プロセスにより製造された植物油由来ポリオール) の製造に要する反応時間は含まない。

【0038】

植物油由来の新規ポリオールを用いたウレタン製品の調製

植物油由来の低酸価ポリオール（最も典型的には、上述の方法で製造された吹込み大豆油由来のポリオール）を用いて如何なるウレタン製品も調製することができる。更に、本発明の低酸価ポリオールは石油由来ポリオールの一部又は全部に代えて、例えば、反応射出成形プロセスや本明細書に記載の他のプロセスに使用することができる。一般に、本発明の一実施形態である低酸価ポリオールは、ウレタン反応におけるＢサイドの成分とすることができる。このＢサイドはプレポリマー（従来の石油由来プレポリマー又は植物油由来の低酸価ポリオール等の植物油に少なくとも一部由来するポリオール（例えば、米国特許第 6 6 2 4 2 4 4 号、同第 6 8 6 4 2 9 6 号、同第 6 8 8 1 7 6 3 号、同第 6 8 6 7 2 3 9 号（これら特許の開示内容全体を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する）に記載のポリオール）を含むプレポリマー）及び／又はイソシアネートを通常含むＡサイドと反応してポリウレタン生成物を生成する。

10

【 0 0 3 9 】

ポリウレタンは一段階プロセス又は二段階プロセスにより調製できる。一段階プロセスではＡサイド反応物とＢサイド反応物を合一する。Ａサイドは通常、イソシアネート、イソシアネートの混合物、プレポリマー又はプレポリマーとイソシアネートとの混合物を含む。ウレタンのＡサイドであるイソシアネート反応物は、当該技術分野で通常知られた多種の適切なイソシアネートから選択されたイソシアネートを含むことが好ましい。イソシアネートを種々選択することにより最終生成物に種々の性質を付与することができる。通常、ウレタンのＡサイド反応物は次のジイソシアネート類、即ち 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2 , 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート及び変性ジフェニルメタンジイソシアネートの一種以上を含む。通常、変性ジフェニルメタンジイソシアネートが使用される。また、異種イソシアネートの混合物も使用することができる。

20

【 0 0 4 0 】

また、反応のＡサイドはプレポリマーイソシアネート単独でもよいしプレポリマーイソシアネートと他のイソシアネートとの組合せでもよい。プレポリマーイソシアネートは通常、イソシアネート成分とポリオール成分との反応生成物であり、イソシアネート成分としてはジイソシアネートが好ましく、ある種のジフェニルメタンジイソシアネートが最も好ましい。ポリオール成分は、ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオール等として石油から得るか又は植物油から得ることができる。更に該成分は、石油由来のポリオールと植物油由来のポリオールとの組合せでもよい。本出願人らは驚くべきことに、植物油由来のポリオールが植物油由来低酸価ポリオールである場合には、石油由来ポリオールの使用量を低減できることを見出した。植物油由来のポリオールは、吹込み済み又は吹込みされていない、大豆油、菜種油、綿実油、パーム油、本明細書に記載のその他の植物油、又は反応部位を適切な数有する他の植物油から得ることができる。ポリオールの調製に使用される植物油としては大豆油、特に精製脱色大豆油が最も好ましい。得られたプレポリマー中には未反応のイソシアネート基が残る。しかしながら、該プロセスにより反応性Ａサイド材料の総重量は増大する。このプレポリマー反応により、イソシアネートの必要量が低下しＡサイド成分のコストが低減される。また該反応は、植物油（好ましくは大豆油）由来の廉価で環境に優しいポリオールを使用している。プレポリマージイソシアネート（Ａサイド）をＢ－サイドと反応させるためには、通常、イソシアネートを追加してイソシアネート量を十分な量まで増加する必要がある。

30

40

【 0 0 4 1 】

本発明の一実施形態におけるＡサイドには、イソシアネート（第一のイソシアネート）と、植物油に少なくとも一部由来する第一のポリオールと第二のイソシアネートとの反応生成物を含むプレポリマーとを任意に含有させることができ、また、種々のイソシアネート及びプレポリマーの組合せを任意に含有させることができる。適切なイソシアネートはいずれも本発明の目的に使用することができる。本発明の反応系に特に好適に使用されるポリイソシアネート成分の一例として R U B I N A T E（商標）M を挙げることができる。R U B I N A T E（商標）M は M D I（メチレンビスジフェニルジイソシアネート）で

50

あり、ハンツマンケミカルズ（Huntsman Chemicals）（ユタ州ソルトレークシティ）から市販されている。

【0042】

Bサイド材料は通常、少なくとも一種のポリオール（例えば、本発明の一実施形態における低酸価酸化大豆油ポリオール（上述））と、架橋剤及び／又は鎖延長剤と、任意に触媒とを含有する溶液である。ポリウレタンフォームを調製する場合には通常、発泡剤（化学的又は物理的発泡剤）も使用する。Bサイドへの触媒の添加は、反応速度の調節及び最終生成物の性質の変化のために行われる。

【0043】

植物油由来の低酸価ポリオールをBサイド調製物に単独で用いるか又は多官能性アルコールや架橋剤、鎖延長剤と共に用いることにより、ポリウレタンエラストマー及びウレタンフォームを調製することができる。或いは、従来の石油系ポリオールと植物油由来の低酸価ポリオールとのブレンドを単独で用いるか又は多官能性アルコールや架橋剤、鎖延長剤と共に用いることができる。

【0044】

本発明の一実施形態におけるウレタン反応のBサイド反応物は通常、植物油系ポリオールと活性水素含有多官能性化合物（通常、鎖延長剤及び／又は架橋剤）を含む。多官能性アルコールは潜在的な活性水素含有化合物である。触媒も通常Bサイドに含有される。使用可能な触媒としては、第三アミン類（例えばDABC033-LV（商標）（組成：1, 4-ジアザ-ビスクロ-オクタン（トリエチレンジアミン）33%+ジプロピレングリコール67%）、エア・プロダクツ・コーポレーション（Air Products Corporation）（ペンシルベニア州アレンタウン）から市販されているゲル状触媒）やDABC0（商標）BL-22（エア・プロダクツ・コーポレーションから市販されている第三アミン）、POLYCATT（商標）41三量体化触媒（N, N', N''-ジメチルアミノプロピルヘキサヒドロトリアジン）（エア・プロダクツ・コーポレーションの市販品）、エアプロダクツ（Air Products）DBU（商標）（1, 8-ジアザビスクロ[5.4.0]）等を挙げることができる。これらの触媒はまた、植物油由来低酸価ポリオールを生成するためのポリオール-エポキシド反応のルイス塩基触媒として用いることもできる。ポリオールの残余酸価を低下させるプロセスにおける触媒の使用量は通常、ポリオールの酸価を少なくとも実質的に低下させるのに十分な量とするが、過剰量の触媒を使用することもできる。ルイス塩基触媒の使用量は通常、実質的に過剰な量のルイス塩基触媒が残存しないように且つポリオールの残余酸価ができるだけ低下するような量に近づける必要がある。従って、ルイス塩基物質は過剰に使用することができるものの、大量の触媒が存在することによりウレタン製造に使用される植物油由来低酸価ポリオールの色や臭い、粘度への影響が始めることがあるため、通常、触媒の過剰使用は好ましくない。

【0045】

ウレタンフォーム材料等の製品を調製する場合、発泡剤は通常、本発明の一実施形態の反応におけるBサイドに含有される。本発明に有用な発泡剤としては、化学的発泡剤と物理的発泡剤のいずれをも挙げることができ、例えば空気や水、134A冷媒（ダウケミカル社（ミシガン州ミッドランド）の市販品）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセトン、塩化メチレン、ハイドロフルオロカーボン（HFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、環状脂肪族炭化水素類（シクロペンタン等）、脂肪族炭化水素（n-ペンタンやイソペンタン等）又はそれらの混合物を挙げることができる。カーペットに使用する場合には現在の所、空気（カーペット産業ではフロシング（frothing）とも称される）又は水を発泡剤として用いることが好ましい。特定の発泡剤が含有されるようにすると共に最終反応生成物の性質を所望のものとするために、他の反応物の濃度を調整することができる。これらの発泡剤によって反応物中に気泡が生成される。

【0046】

ウレタン反応のBサイド反応物に使用される架橋剤と鎖延長剤は、少なくとも二官能性（通常少なくともジオール）である。架橋剤と鎖延長剤としては通常、エチレングリコー

10

20

30

40

50

ルや 1, 4 - ブタンジオールを挙げることができるが、他のジオールやより高官能のアルコール（例えばグリセリン）も使用することができる。

【0047】

植物油由来の低酸価ポリオールを用いてウレタンフォームを調製する場合、B サイド反応物には更にシリコーン界面活性剤を任意に含有させることができる。シリコーン界面活性剤は液体の表面張力に作用して、生成する気泡のサイズや安定性に影響し、延いては最終フォーム製品の硬化したポイドセルのサイズに影響を及ぼす。これにより、フォームの密度がより均一となり、反発弾性が向上してより軟質なフォームが得られる。また、界面活性剤はセル開口剤として機能して、フォーム中により大きなセルを生成させることができる。

10

【0048】

植物油由来のポリオール（例えば、植物油由来の低酸価ポリオール）を用いてポリウレタン製品（例えばエラストマーやフォーム）を調製することにより大幅なコスト節減が可能となる。これは、任意の公知方法でウレタン製品を生成する場合に、より高コストな石油系ポリオールの一部又は全部に代えて用いることができるためである。関連する加工コストが非常に高い石油系ポリオールに対して、植物油は豊富に存在し再生可能で且つ加工し易い有用品である。植物油等の環境に優しく再生可能な資源から得た商品は市場において非常に有利である。

【0049】

本発明の一実施形態により製造される植物油由来低酸価ポリオール（最も典型的には大豆油由来のポリオール）は、最終用途の幅を広げると共に現在の最終用途におけるポリオールの性能を向上させる。例えば、植物油由来の低酸価高官能性ポリオールを用いて現場注入型フォーム等の硬質ポリイソシアヌレートフォームや不連続金属パネル、積層型ボードストック及びバンストックフォームを製造することができる。既に述べたように残存する酸は、ウレタンやウレア及び／又はイソシアヌレートの各ポリマーを生成するためのイソシアネート／ヒドロキシル反応を阻害することにより、ポリオール系ポリウレタンの生成におけるイソシアネート活性を妨げると考えられている。また残存する酸は、触媒を中和することによりイソシアネートの反応性を阻害するとも考えられている。従ってポリオールの性能の向上はポリオールの酸残存量が低いことに直接起因しており、吹込み植物油由来のポリオール（通常、吹込み大豆油由来のポリオール）を含有する組成物においては、より速い反応性及び／又はポリウレタン製造に要する触媒の量の低減をもたらす。また現在の所、このような植物油由来ポリオールを含有するポリウレタン組成物の物性（例えば流動性や表面接着性、ウェットアウト、加工性）が向上すると考えられている。本発明の一実施形態である植物油由来低酸価ポリオールを用いることにより、K - 因子（材料の単位厚さ当たりの熱伝導性の測定値）が向上すると期待されている。また、ポリウレタン組成物に植物油由来ポリオールを使用することにより、これを用いて製造した最終製品全体に亘り密度分布が改善され且つ球状セルのサイズが一定となり、寸法安定性が向上する。

20

30

【0050】

上で簡単に述べたように、T A M L（商標）触媒の存在下で酸化剤と反応させて得た、本発明の一実施形態である植物油由来高官能性ポリオールは、ポリウレタンの引抜成形プロセスにおいて特に有用である。これは酸価が高い場合にはウレタンの反応速度が低下するためであるが、この性質は引抜成形を行う場合に非常に有利である。

40

【0051】

本発明の一実施形態におけるB サイドに含有される、植物油に少なくとも一部由来するポリオールは通常、吹込み植物油であり、最も典型的には吹込み大豆油、吹込み菜種油、吹込み綿実油、吹込みサフラワー油、吹込みパーム油又は吹込みキャノーラ油である。使用可能な植物油由来ポリオールの具体例としては、S O Y O L（商標）P 3 8 N ポリオールやS O Y O L（商標）R 2 - 0 5 2 ポリオール（いずれもウレタン・ソイ・システムズ・カンパニー（Urethane Soy Systems Company）（サウスダコタ州ボルガ）の市販品）等

50

を挙げることができる。これらのポリオールは未変性大豆油から製造される二官能と考えられるポリオールであって、水酸基価が $52 \sim 56 \text{ mg KOH/g}$ (ポリオール) (通常 54 mg KOH/g (ポリオール)) であり、酸価が $5.4 \sim 7.4 \text{ mg KOH/g}$ (ポリオール) (通常 6.4 mg KOH/g (ポリオール)) であり、粘度が $2500 \text{ cPs} \sim 4000 \text{ cPs}$ (通常 3000 cPs) であり、含水率が 0.10 重量%未満である。その他の例としてSOYOL (商標) R3-170ポリオールを挙げることができ、これもウレタン・ソイ・システムズ・カンパニーの市販品である。SOYOL (商標) R3-170ポリオールは未変性大豆油から製造される三官能と考えられるポリオールであって、水酸基価が $160 \text{ mg KOH/g} \sim 180 \text{ mg KOH/g}$ (通常 170 mg KOH/g) であり、酸価が $5.0 \text{ mg KOH/g} \sim 7.3 \text{ mg KOH/g}$ であり、粘度が $3000 \text{ cPs} \sim 6000 \text{ cPs}$ (25) であり、含水率が 0.10 重量%未満である。SOYOL (商標) R2-052Cポリオールは大豆油由来の低粘度ポリオールである (通常、粘度計による測定 (25) で $800 \text{ cPs} \sim 1200 \text{ cPs}$) 。

10

20

30

40

50

【0052】

植物油に少なくとも一部由来する (一種以上の) ポリオールを、石油由来ポリオールの一部又は全部に代えて引抜成形システムに用いることにより、最終ポリマーコンポジットにおいて再生可能な資源を提供する。上述したように、植物油に少なくとも一部由来するポリオールは通常、他のプロセスにより更に変性可能な吹込み植物油である。驚くべきことに、大豆油の吹込みプロセスにより脂肪酸が生成することが見出された。酸は通常、ウレタン材料の生成に使用するポリオール成分中において望ましくない。これは酸成分がウレタン反応を阻害し、その結果、該反応の速度を遅らせて最終ウレタン材料の生成に影響を及ぼすためである。しかしながら、スナップキュアウレタン化学を利用する連続プロセスの場合には反応速度が遅いことが望ましい。これにより加工が著しく向上し、従来のウレタン引抜材料よりも速い速度で材料を引抜くことができるようになるためである。

【0053】

本発明のBサイドには更に、石油由来のポリオール又はその他のポリオールを任意に含有させることができる。例えば、本発明に特に好ましく使用される二種のポリエーテルポリオールは、JEFFOL (商標) G30-650ポリオール及びJEFFOL (商標) G30-240ポリオールとして市販されている、グリセロールのプロピレンオキシド付加体である。JEFFOL (商標) G30-650は水酸基価約 650 mg KOH/g のプロポキシ化グリセロール (ハンツマン・ペトロケミカル・コーポレーション (Huntsman Petrochemical Corporation) (ユタ州ソルトレークシティ) の市販品) であり、JEFFOL (商標) G30-240は水酸基価約 240 mg KOH/g のプロポキシ化グリセロール (同じくハンツマン社の市販品) である。

【0054】

本発明の一実施形態のBサイドには更に、石油由来の第二のポリオール (例えば、スクロース系ポリエーテルポリオール) を任意に含有させることができる。この種のポリエーテルとして例えばMULTRANOL (商標) 9171を挙げることができ、これは分子量約 1020 のスクロース系ポリエーテルポリオールである。MULTRANOL (商標) 9171は、水酸基価の範囲が約 $330 \text{ mg KOH/g} \sim 350 \text{ mg KOH/g}$ であり、含水率が 0.10 重量%未満であり、酸価が 0.10 mg KOH/g (最大) 未満であり、粘度範囲が約 $7000 \text{ cPs} \sim 11000 \text{ cPs}$ (25) である。MULTRANOL (商標) 9171は通常、透明又は琥珀色の粘稠な液体であり、わずかに吸湿性があるため水分を吸収することもある。MULTRANOL (商標) 9171はバイエル社のポリマー部門 (ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエルロード100) から市販されている。

【0055】

本発明の一実施形態のBサイドには更に、活性水素を複数有する化合物 (例えば、第二の植物油ポリオール) を任意に含有させることができる。この種の化合物として例えばひまし油が挙げられる。ひまし油は如何なる等級のものも、種々のコマーシャルソースから

入手可能である。本発明の反応のBサイド中の成分として、活性水素を複数有する他の化合物であるポリエーテル類やグリコール類、ポリエステルポリオール類をひまし油に代えて用いることができ、また、ひまし油と混合して用いることもできる。

【0056】

本発明の一実施形態のBサイドには更に、接着促進剤やカップリング剤又はそれらのブレンドを任意に含有させることができる。Bサイドの成分として使用可能なカップリング剤としてS I L Q U E S T (商標) A - 1 8 7を挙げることができる。S I L Q U E S T (商標) A - 1 8 7は、グラスファイバーと粒状フィラーにより強化されるコンポジット製造用のカップリング剤である。該カップリング剤は100%活性メタクリルアミド官能性シランであり、樹脂や基材、補強材等の接着を促進するために幅広く使用できる。S I L Q U E S T (商標) A - 1 8 7はG E シリコーズ(コネチカット州ウィルトン)から市販されている。適切な他の接着促進剤としては、アミノアルコキシシラン類やビニルアルコキシシラン類等が挙げられる。

10

【0057】

本発明の一実施形態のBサイドには更に、触媒又は触媒の混合物を任意に含有させることができる。触媒は通常、ポリオール-イソシアネート樹脂の反応速度を上昇させたり、競合する反応間の反応次数を調整するために用いられる。使用可能な有機金属触媒はK - K A T (商標) 5 2 1 8であり、これはコンポジットパーツの製造において加速剤として使用される。K - K A T (商標) 5 2 1 8の触媒活性により芳香族イソシアネートとアルコールとの反応が加速される。K - K A T (商標) 5 2 1 8は従来のスズ触媒に代えて使用され、硬化反応に特異な変化をもたらす。K - K A T (商標) 5 2 1 8はキング・インダストリーズ(King Industries Inc.) (コネチカット州ノーウォーク)から市販されている。本発明に好適に使用される他の触媒としては、スズ触媒(通常、有機スズ触媒)やカルボン酸のジアルキルスズ塩、有機チタン触媒、及びそれらの混合物等を挙げることができる。

20

【0058】

本発明の一実施形態のBサイドには更に、末端の一級水酸基の存在により線状に延長させるのに適した鎖延長剤を任意に含有させることができる。本発明に好適に使用される鎖延長剤としては1, 4 - ブタンジオール(1, 4 B D O)が挙げられる。1, 4 B D Oは末端に一級水酸基を有し、疎水性且つ化学薬品耐性を有することから用途が広い化学中間体である。1, 4 B D Oの一般的な特性としては、例えば、沸点が228 (華氏442度) (@ 7 6 0 T O R R)であり、凝固点が19 ~ 20 であり、水酸基価が1245 m g K O H / gである。1, 4 - B D Oはリオンデル・ケミカル・カンパニー(Lyondell Chemical Company) (テキサス州ヒューストン、マッキニー通り(McKinney St.) 1221)から市販されている。Bサイドの成分として使用可能な他の好適な鎖延長剤としては、ジアルキル置換メチレンジアニリンやジエチルトルエンジアミン、置換トルエンジアミン類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、及びそれらの混合物等を挙げることができる。

30

【0059】

本発明の一実施形態のBサイドには更に、多官能性アルコールと架橋剤を任意に含有させることができる。この場合、架橋剤は最終ポリマーコンポジットの柔軟性や剛性又はその他の物性を調節するトリオール又はそれより高官能なポリオールである。本発明に好適に使用される多官能性アルコールはグリセリンやスクロースである。

40

【0060】

本発明の一実施形態のBサイドには更に、有機リン酸エステル等の離型化合物を任意に含有させることができる。この種の化合物は最終ポリマーコンポジットの内部離型(I M R)を促進する。T E C H - L U B E (商標) H P - 2 0 0 (テクニックプロダクツ(Technick Products) (ニュージャージー州ラーウェイ)の市販品)は、本発明において離型剤として好適に使用できる有機リン酸エステルである。離型化合物(通常、有機ホスフェート)は、モールドに接着したコンポジットを損傷することなく、引抜き硬化物が加熱

50

されたダイから離れるようにする。

【0061】

本発明の一実施形態のBサイドには更に、水分を吸着除去するモレキュラーシーブを任意に含有させることができる。本発明に好ましく使用されるモレキュラーシーブは、BAYLITH(商標)L-ペーストであり水のスカベンジャーとして機能する。該ペーストはひまし油を担体として用いている。BAYLITH(商標)L-ペーストはバイエル社(ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエルロード100)から市販されている。通常、BAYLITH(商標)はゼオライトと称されている。

【0062】

実施例1は本発明の一アスペクトに係り次の組成物を包含する。

10

【表3】

実施例1

Bサイド:

成分	重量%
吹込み大豆油ポリオール (SOYOL™R2-052)	10
吹込み大豆油ポリオール (SOYOL™R3-170)	16
プロポキシ化グリセロール (JEFFOL®G30-650)	35
ひまし油	23
カップリング剤 (SILQUEST®A-187)	1
有機金属触媒 (K-KAT®5218)	0.4
鎖延長剤 (1,4BDO)	5
多官能性アルコール (グリセリン)	5
有機リン酸エステル (TECHLUBE®HP-200)	3
モレキュラーシーブ (BAYLITH®L-ペースト)	2
合計:	100.4

20

Aサイド:

成分

特殊イソシアネート (RUBINATE®M)

30

【0063】

実施例2は本発明の他のアスペクトに係り次の組成物を包含する。

【表4】

実施例2

Bサイド:

成分	重量%
吹込み大豆油ポリオール (SOYOL™P38N)	25
プロポキシ化グリセロール (JEFFOL®G30-650)	35
ひまし油	26
カップリング剤 (SILQUEST®A-187)	1
有機金属触媒 (K-KAT®5218)	0.6
多官能性アルコール (グリセリン)	10
モレキュラーシーブ (BAYLITH®L-ペースト)	2
合計:	99.6

40

Aサイド:

成分

特殊イソシアネート (RUBINATE®M)

50

【 0 0 6 4 】

実施例 3 は本発明の他のアスペクトに係り次の組成物を包含する。

【表 5】

実施例 3B サイド :

<u>成分</u>	<u>重量%</u>	
吹込み大豆油ポリオール (SOYOL TM R 2-052C)	26	10
プロポキシ化グリセロール (JEFFOL [®] G 30-240)	15	
ポリエーテルポリオール (MULTRANOL [®] 9171)	10	
ひまし油	26	
カップリング剤 (SILQUEST [®] A-187)	1	
有機金属触媒 (K-KAT [®] 5218)	0.6	
多官能性アルコール (グリセリン)	19	
モレキュラーシーブ (BAYLITH [®] L-ペースト)	2	
合計	99.6	

A サイド :成分

特殊イソシアネート (RUBINATE [®] M 1.5 : 1)	20
---	----

【 0 0 6 5 】

上に述べた説明は、幾つかの好ましい実施形態についての説明に過ぎない。当業者及び本発明を実施又は使用する者は本発明の種々の変更について想到しうるのであろう。従って、上述の実施形態は単に本発明の説明のみを意図したものであり、均等論等の特許法の原理に従って解釈される添付の特許請求の範囲により定義される本発明の範囲を限定することを意図したものではない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 06/07724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(B): C08G 18/00 (2007.01) USPC: 528/44 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC: 528/44 IPC(B): C08G 18/00 (2007.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST: vegetable, soybean, linseed, oil, polyol, peroxide, organometallic, tetra amido macrocyclic,		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,376,171 A (BLOUNT) 08 March 1983 (08.03.1983) col 1, in 20-55; col 18, in 41-51; col 21, in 57-67	1-20
Y	US 6,562,901 B1 (ASAMI et al.) 13 May 2003 (13.05.2003) col 1, in 15-65; col 4, in 40-42; col 6, in 38-40	1-20
Y	US 6,100,394 A (COLLINS et al.) 08 August 2000 (08.08.2000) col 1, in 15-65; col 4, in 24-25	2-7, 8-10, 13-20
Y	US 2003/0105250 A1 (WHITEKER) 05 June 2003 (05.06.2003) para [0149], [0170]	5-8, 15-17, 20
Y	US 2003/0220446 A1 (FALER et al.) 27 November 2003 (27.11.2003) para [0101], [0230]	9-10, 18-20
Y	US 2002/0013396 A1 (BENECKE et al.) 31 January 2002 para [0083]	14, 20
Y	US 1,995,324 A (PENNIMAN) 26 March 1935 (26.03.1935) col 1, in 1-11; col 13, in 33-38	8, 17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 June 2007 (30.06.2007)		Date of mailing of the international search report 25 SEP 2007
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: <i>B. Han</i> Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-1774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

60800020049



22.1.2008

21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/07724

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Group 1: Claims 1-20 are directed to vegetable oil-derived polyols and methods for producing them. The methods involve reacting vegetable oil + oxidizing agent + oxidation catalyst.
Group 2: Claims 21-33 are directed to methods for decreasing the acidity of vegetable oil-derived polyols. The method involves reacting vegetable oil + oxidizing agent + organometallic catalyst with an epoxide component + a Lewis base catalyst.
Group 3: Claims 34-56 are directed to urethane materials comprising oxidized vegetable oil-derived polyols + isocyanate.
Group 4: Claims 57-85 are directed to urethane materials comprising oxidized vegetable oil-derived polyols + petrol-derived polyols + castor oil + chain extenders + multifunctional alcohols + isocyanate.

As these groups are not directed to a single inventive concept, they lack unity as required by PCT Rule 13.1.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-20

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

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

(72)発明者 ベッカー, ニコール エム.

アメリカ合衆国 サウス ダコタ州 5 7 3 5 0 ヒューロン アイオワ アヴェニュー 1 1 1
7

(72)発明者 アームブラスター, ローレンス エイ.

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 5 0 1 7 ビレッジヴィレ ヒッコリー グレード ロー
ド 4 9 1

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB84 AC41 BA19 BA46 BC10 BC34 BC40 BN10
4H039 CA60 CC90
4J034 BA08 CA03 CA05 CA12 CB02 CB07 CC03 CC12 CC33 CC52
CC61 DA01 DB03 DC50 EA11 HA01 HA07 HC12 HC52 HC64
HC67 HC71 JA01 KA01 KB02 KD11 KD12 KD17 MA17 NA03
QA02 QC01