

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7528088号
(P7528088)

(45)発行日 令和6年8月5日(2024.8.5)

(24)登録日 令和6年7月26日(2024.7.26)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 7 C	29/141 (2006.01)	C 0 7 C	29/141	
C 0 7 C	31/20 (2006.01)	C 0 7 C	31/20	Z
C 0 7 C	29/149 (2006.01)	C 0 7 C	29/149	
請求項の数 14 (全68頁)				
(21)出願番号	特願2021-535492(P2021-535492)	(73)特許権者	521084002	
(86)(22)出願日	令和1年8月29日(2019.8.29)		チェッカースポット, インコーポレイ	
(65)公表番号	特表2021-536501(P2021-536501 A)		テッド	
(43)公表日	令和3年12月27日(2021.12.27)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 5	
(86)国際出願番号	PCT/US2019/048751		0 1, アラメダ, マリーナ ビレッジ	
(87)国際公開番号	WO2020/047216	(74)代理人	100078282	
(87)国際公開日	令和2年3月5日(2020.3.5)		弁理士 山本 秀策	
審査請求日	令和4年8月26日(2022.8.26)	(74)代理人	100113413	
(31)優先権主張番号	62/725,214		弁理士 森下 夏樹	
(32)優先日	平成30年8月30日(2018.8.30)	(74)代理人	100181674	
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 飯田 貴敏	
		(74)代理人	100181641	
			弁理士 石川 大輔	
		(74)代理人	230113332	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヒドロホルミル化されたトリグリセリドおよびその使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヒドロホルミル化されたポリオールを製造する方法であって、

(a) トリアシルグリセロール (TAG) 種を含む微生物油を取得することであって、前記微生物油が、1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸プロファイルを有し、前記微生物油の前記脂肪酸プロファイルが、炎イオン化検出器を取り付けたガスクロマトグラフィー (GC-FID) によって決定したときに、少なくとも65領域%の18:1脂肪酸および最大10領域%の飽和脂肪酸を含む、取得すること；ならびに

(b) 前記1またはそれを超える不飽和脂肪酸をヒドロホルミル化および水素化することにより、前記ヒドロホルミル化されたポリオールを生成することであって、前記ヒドロホルミル化されたポリオールが、170～175のヒドロキシル価を有する、生成すること；

を含む、方法。

【請求項2】

前記微生物油が前記微生物油中に1%またはそれを超える量で存在する最大9つのTAG種を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記微生物油が前記微生物油の1%またはそれを超える量で存在する最大4つのTAG種を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 65% の不飽和脂肪酸種を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 80% の不飽和脂肪酸種を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記不飽和脂肪酸種が 18 : 1 脂肪酸である、請求項 4 または 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 TAG 種が 60% またはそれを超えるトリオレインを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記微生物油が、60% またはそれを超える 18 : 1 脂肪酸および 30% またはそれ未満の 1 またはそれを超える飽和脂肪酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記微生物油が、少なくとも 85% のオレアートおよび最大 5% のリノレアートを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記 18 : 1 脂肪酸がオレイン酸である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 60% の 18 : 1 脂肪酸と、最大 15% の、16 : 1 脂肪酸、18 : 2 脂肪酸、18 : 3 脂肪酸およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される 1 またはそれを超えるその他の不飽和脂肪酸とを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 60% の 18 : 1 脂肪酸、最大 10% の 18 : 2 脂肪酸および最大 20% の 16 : 0 脂肪酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 70% の 18 : 1 脂肪酸、最大 8% の 18 : 2 脂肪酸および最大 12% の 16 : 0 脂肪酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 80% の 18 : 1 脂肪酸、最大 8% の 18 : 2 脂肪酸および最大 5% の 16 : 0 脂肪酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

相互参照

本願は、2018 年 8 月 30 日に出願された米国仮出願第 62 / 725, 214 号の恩典を主張し、その内容全体が、参照により、本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

背景

ポリウレタンは、ポリオールなどのヒドロキシル官能基とイソシアナート部分との縮合によって生成することができる。ポリウレタンの化学構造は実際にはあまり反復的ではないため、ポリマークラスとして、ポリウレタンはプラスチックの中で非常に多様でユニークである。結果として、同じ一般的な物理的特性を有するポリウレタンが、劇的に異なる化学組成を有することがある。ポリウレタンはその多様な構造的組成のため、無数の形態で提供され、フィルム、コーティング、硬質および軟質発泡体、封止剤、接着剤およびエラストマーの製造に使用される。

【0003】

ほとんどのポリオールは通常、石油原料に由来する。しかし、地球の気候は温暖化を続けており、過去数千年にわたる化石燃料の利用の増加と気候の温暖化によってもたらされ

10

20

30

40

50

る差し迫った脅威との直接的な相関関係については疑いの余地がなく、現在の石油由来の燃料および化学物質をより持続的で、再生可能な材料に置き換える差し迫った必要性が存在する。ポリウレタンのポリオール成分は、新しい機能を備えた再生可能な代替品の機会を提供する。

【0004】

参照による援用

本明細書に記載されているすべての刊行物、特許および特許出願は、個々の刊行物、特許または特許出願が参照により組み込まれることが具体的かつ個別的に示されている場合と同程度に、参照により本明細書に組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0005】

本発明の新規の特徴は、添付の特許請求の範囲に具体的に記載されている。本発明の特徴および利点のより良い理解は、本発明の原理がその中において利用されている例示的な実施形態を説明する以下の詳細な説明および添付の図面を参照することによって得られるであろう。

【0006】

【図1】図1は、微生物油からのポリウレタン製品の製造の概略図を示している。

【0007】

【図2】図2は、藻油およびポリオールのGPC曲線を示している。

【0008】

【図3】図3は、藻油およびポリオールのFT-IRスペクトルを示している。

【0009】

【図4】図4は、ヒドロホルミル化に供された藻油に由来するポリオールのDSC曲線を示している。

【0010】

【図5】図5は、ポリオールのTGA曲線を示している。

【0011】

【図6】図6は、ポリオールを形成するための藻油のメチル化、ヒドロホルミル化および還元反応の概略図を示している。

【0012】

【図7】図7は、藻油(AO)、脂肪酸メチルエステル(M-AO)、および藻油のヒドロホルミル化され、水素化されたメチルエステル(HF-H-M-AO)のGPCスペクトルを示している。

【0013】

【図8】図8は、藻油(AO)、メチルエステル(M-AO)およびヒドロホルミル化され、水素化されたメチルエステル(HF-H-M-AO)のFT-IRスペクトルを示している。

【0014】

【図9】図9は、1,6-HDによって開始され、DBTDLによって触媒されるHFMEOAに基づくポリエステルジオールの合成および構造の概略図を示す。

【0015】

【図10】図10は、藻類HF-ポリオールM=2000および藻類HF-ポリオールM=1000のGPC曲線の重ね合わせを示している。

【0016】

【図11】図11は、1,6-HDによって開始されたHFMEOAのポリエステル化によって調製された両ポリエステルジオールのFT-IRスペクトルを示している。

【0017】

【図12】図12は、PUエラストマーを調製するための反応スキームを示している。

【0018】

【図13】図13は、藻油由来のポリオールを用いて調製されたエラストマー材料の物理

10

20

30

40

50

的外観を示している。

【0019】

【図14】図14は、1, 6-HDによって開始され、DBTDLまたはTi(IV)イソプロポキシドのいずれかによって触媒されるHFMEAに基づくポリエステルジオールの合成および構造を示している。

【0020】

【図15】図15は、両ポリエステルジオール（ジオール-1およびジオール-2）、HFMEAおよび1, 6-HDのGPC曲線を示している。

【0021】

【図16】図16は、ポリエステルジオール1および2のFT-IRスペクトルを示している。

10

【0022】

【図17】図17は、50%および60%のSSCエラストマー材料の注型を示している。

【0023】

【図18】図18は、注型樹脂の応力-ひずみ曲線を示している。

【0024】

【図19】図19は、注型樹脂のDSC曲線を示している。

【0025】

【図20】図20は、注型樹脂のTGA曲線を示している。

【0026】

20

【図21】図21Aおよび21Bは、MSによって確認されたTAGを有するTAG標準のLCクロマトグラムを示している。

【0027】

【図22】図22は、大豆油の液体クロマトグラフィー-質量分析(LC-MS)データ(実験データ対文献データ)を示している。

【0028】

【図23】図23は、大豆油(実験データ)および高オレイン酸藻油のLC-MSデータを示している。

【0029】

【図24】図24は、様々な圧力でのポリオールの水素化反応のGPC曲線を示している。

30

【0030】

【図25】図25は、様々な圧力および温度でのポリオールの水素化反応のGPC曲線を示している。

【0031】

【図26】図26は、1~2.5時間の水素化反応の進行についてのGPC曲線を示している。

【0032】

【図27】図27は、水素化反応の進行についてのFT-IRスペクトルを示している。

40

【0033】

【図28】図28は、63%のオレイン酸含有量を有する出発藻油および水素化されたポリオールのGPC曲線を示している。

【0034】

【図29】図29は、74%のオレイン酸含有量を有する出発藻油および水素化されたポリオールのGPC曲線を示している。

【0035】

【図30】図30は、75%のオレイン酸含有量を有する出発藻油および水素化されたポリオールのGPC曲線を示している。

【0036】

50

【図 3 1】図 3 1 は、85%のオレイン酸含有量を有する出発藻油およびヒドロホルミル化されたポリオールのGPC曲線を示している。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0037】

要旨

いくつかの局面において、本開示は、ヒドロホルミル化されたポリオールを製造する方法であって、(a) 少なくとも60%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸プロファイルを有するトリアシルグリセロール(TAG)種を含む微生物油を取得すること；ならびに(b) 1またはそれを超える不飽和脂肪酸をヒドロホルミル化および水素化することにより、ヒドロホルミル化されたポリオールを生成すること；を含む、方法を提供する。

10

【0038】

いくつかの局面において、本開示は、ヒドロホルミル化されたポリオールを製造する方法であって、(a) 微生物油中に1%またはそれを超える量で存在する最大9つのTAG種を含む微生物油を取得すること、ここで、1%またはそれを超える量で存在する最大9つのTAG種は1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸プロファイルを有し；ならびに(b) 1またはそれを超える不飽和脂肪酸をヒドロホルミル化および水素化することにより、ヒドロホルミル化されたポリオールを生成すること；を含む、方法を提供する。

20

【0039】

いくつかの実施形態において、微生物油は、最大9つのTAG種を含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、最大9つのTAG種から本質的になる。いくつかの実施形態において、微生物油は、最大4つのTAG種を含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、最大4つのTAG種から本質的になる。

【0040】

いくつかの実施形態において、微生物油は、最大2つのTAG種を含み、少なくとも約85%の全TAG種を含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、1つのTAG種からなり、少なくとも約85%の全TAG種を含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、1つのTAG種からなり、少なくとも約65%の全TAG種を含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、1つのTAG種からなり、少なくとも約88%の全TAG種を含む。

30

【0041】

いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも60%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも65%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも70%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも75%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも80%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも85%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも90%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも95%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。

40

【0042】

いくつかの実施形態において、不飽和脂肪酸種は、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ペトロセリン酸、エイコセン(ゴンドイン)酸、パウリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ネルボン酸、ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノールエライジン酸、 α -リノレン酸、ピノレン酸、ステアリドン酸、エイコサジエン酸、ミード酸、エイコサトリエン酸、ジホモ γ -リノレン酸、ポドカルピン酸、アラキドン酸、エイコサテトラエン酸、エイコサペンタエ

50

ン酸、ヘンエイコサペンタエン酸、ドコサジエン酸、アドレン酸、ドコサペンタエン酸（オズボンド酸）、ドコサヘキサエン酸、ドコサヘキサエン酸、テトラコサテトラエン酸およびテトラコサペンタエン酸からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、不飽和脂肪酸種は 18 : 1 脂肪酸である。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、65%~97%の 18 : 1 脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、85%~95%の 18 : 1 脂肪酸を含む。

【0043】

いくつかの実施形態において、TAG種は、60%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、60%~95%の第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、85%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、90%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、95%またはそれを超える第1のTAG種を含む。

10

【0044】

いくつかの実施形態において、第1のTAG種は、以下からなる群から選択される：OOO、LLL、LnLnLn、LLP、LPL、LnLnP、LnPLnおよびこれらの任意の位置異性体、ここで、Oはオレインであり、Lはリノレインであり、Lnはリノレニンであり、Pはパルミチンである。いくつかの実施形態において、第1のTAG種はトリオレイン（OOO）である。いくつかの実施形態において、TAG種は、60%またはそれを超えるトリオレインを含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、65%またはそれを超えるトリオレインを含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、70%またはそれを超えるトリオレインを含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、75%またはそれを超えるトリオレインを含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、80%またはそれを超えるトリオレインを含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、85%またはそれを超えるトリオレインを含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、90%またはそれを超えるトリオレインを含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、95%またはそれを超えるトリオレインを含む。

20

【0045】

いくつかの実施形態において、微生物油は、60%またはそれを超える18 : 1 脂肪酸と30%またはそれ未満の1またはそれを超える飽和脂肪酸とを含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、60%またはそれを超える18 : 1 脂肪酸と、30%またはそれ未満の1またはそれを超える飽和脂肪酸と、残余の少なくとも1つの不飽和脂肪酸とを含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、少なくとも85%のオレアートおよび最大5%のリノレアートを含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、少なくとも85%のオレアート、最大5%のリノレアートおよび最大1.8%のパルミタートを含む。いくつかの実施形態において、微生物油は、91%またはそれを超える18 : 1 脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、18 : 1 脂肪酸はオレイン酸である。

30

【0046】

いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも60%の18 : 1 脂肪酸と、最大15%の、16 : 1 脂肪酸、18 : 2 脂肪酸、18 : 3 脂肪酸およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される1またはそれを超えるその他の不飽和脂肪酸とを含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも60%の18 : 1 脂肪酸、最大10%の18 : 2 脂肪酸および最大20%の16 : 0 脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも70%の18 : 1 脂肪酸、最大8%の18 : 2 脂肪酸および最大12%の16 : 0 脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも80%の18 : 1 脂肪酸、最大8%の18 : 2 脂肪酸および最大5%の16 : 0 脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、1またはそれを超える不飽和脂肪酸は、複数の異なる不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、1またはそれを超える不飽和脂肪酸は、1つの不飽和脂肪酸種である。

40

50

【0047】

いくつかの実施形態において、微生物油は微細藻類からのものである。いくつかの実施形態において、微細藻類は、以下からなる群から選択される属の種である：*Chlorella*属の種、*Pseudochlorella*属の種、*Heterochlorella*属の種、*Prototheca*属の種、*Arthrospira*属の種、*Euglena*属の種、*Nannochloropsis*属の種、*Phaeodactylum*属の種、*Chlamydomonas*属の種、*Scenedesmus*属の種、*Ostreococcus*属の種、*Selenastrum*属の種、*Haematococcus*属の種、*Nitzschia*、*Dunaliella*、*Navicula*属の種、*Trebouxia*属の種、*Pseudotrebouxia*属の種、*Vavicula*属の種、*Bracteococcus*属の種、*Gomphonema*属の種、*Watanabea*属の種、*Botryococcus*属の種、*Tetraselmis*属の種および*Isochrysis*属の種。いくつかの実施形態において、微生物油は、*Prototheca*属の種からのものである。いくつかの実施形態において、微生物油は、*P. moriformis*からのものである。

10

【0048】

いくつかの実施形態において、微生物油は、油脂酵母からのものである。いくつかの実施形態において、油脂酵母は、以下からなる群から選択される属の種である：*Candida*属の種、*Cryptococcus*属の種、*Debaromyces*属の種、*Endomycopsis*属の種、*Geotrichum*属の種、*Hyphopichia*属の種、*Lipomyces*属の種、*Pichia*属の種、*Rodospiridium*属の種、*Rhodotorula*属の種、*Sporobolomyces*属の種、*Starmerella*属の種、*Torulaspora*属の種、*Trichosporon*属の種、*Wickerhamomyces*属の種、*Yarrowia*属の種および*Zygoascus*属の種。

20

【0049】

いくつかの実施形態において、微生物油は油脂細菌からのものである。いくつかの実施形態において、油脂細菌は、以下からなる群から選択される種である：*Flavimonas oryzihabitans*、*Pseudomonas aeruginosa*、*Morococcus*属の種、*Rhodobacter sphaeroides*、*Rhodococcus opacus*、*Rhodococcus erythropolis*、*Streptomyces jeddahensis*、*Ochrobactrum*属の種、*Arthrobacter*属の種、*Nocardia*属の種、*Mycobacteri*属の種、*Gordonia*属の種、*Catenisphaera*属の種および*Dietzia*属の種。

30

【0050】

いくつかの実施形態において、微生物油は、遺伝子改変された微生物に由来する。いくつかの実施形態において、遺伝子改変された微生物は、微細藻類、油脂酵母および油脂細菌からなる群から選択される微生物から遺伝子改変される。いくつかの実施形態において、遺伝子改変された微生物は、遺伝子改変された*Prototheca*属の種の株である。

40

【0051】

いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、約80℃～約120℃の温度で実施される。いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、約800psi～約1200psiの圧力で実施される。いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、約1000psiの圧力で実施される。いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、約90℃の温度で実施される。いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、約90℃の温度および約1000psiの圧力で実施される。いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、一酸化炭素気体および触媒の存在下で起こる。いくつかの実施形態において、触媒は、コバルトベースの触媒、ヒドリドテトラカルボニルコバルト、コバルトホスフィン触媒、様々な貴金属（例えば、パラジウム、ルテニウムおよび白金）が補

50

充されたコバルト、ロジウムベースの触媒、ロジウムホスフィン触媒、アセチルアセトナートジカルボニルロジウム (I) ($\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$)、ロジウム/シクロヘキシルジフェニルホスフィン (Rh/CHDPP) およびヒドロホルミル化に適した任意の遷移金属ベースの触媒からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、水素化は、ヒドロホルミル化されたポリオールを生成するための水素気体による還元を含む。

【0052】

いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化されたポリオールは、第一級-OHを含む。いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化されたポリオールは、90~182のヒドロキシル価を有する。いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化されたポリオールは、150~165のヒドロキシル価を有する。いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化されたポリオールは、170~175のヒドロキシル価を有する。

10

【0053】

いくつかの実施形態において、この方法は、(b)の前に、脂肪酸メチルエステルを生成するためにTAG種をメチル化することをさらに含み、脂肪酸メチルエステルは1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、この方法は、(b)の後に、ヒドロホルミル化されたポリオールメチルエステルを生成するためにヒドロホルミル化されたポリオールをメチル化することをさらに含み。いくつかの実施形態において、この方法は、(b)の前に、部分的に飽和した脂肪酸を生成するためにTAG種を水素化することをさらに含み。

【0054】

20

いくつかの実施形態において、水素化は、約90℃~約110℃の温度で実施される。いくつかの実施形態において、水素化は、約600psi~約1200psiの圧力で実施される。

【0055】

いくつかの実施形態において、この方法は、重合されたヒドロホルミル化されたポリオールのポリマーを生成するために、ヒドロホルミル化されたポリオールを重合することをさらに含み。

【0056】

いくつかの実施形態において、ポリマーは剛性 (rigid) である。いくつかの実施形態において、重合は、ポリマーを生成するために、所定量のイソシアナートをヒドロホルミル化されたポリオールと反応させることを含み、ポリマーは、少なくとも1つのイソシアナートを含むプレポリマーである。

30

【0057】

いくつかの実施形態において、ポリウレタンは樹脂である。いくつかの実施形態において、ポリウレタンは、約0.04MPa~約70MPaの引張強度および約2%~約300%の破断伸びを有する樹脂である。いくつかの実施形態において、ポリウレタンは発泡体である。いくつかの実施形態において、発泡体は硬質 (hard) 発泡体である。いくつかの実施形態において、硬質発泡体は、約15kg/m³~約50kg/m³の密度を有する。いくつかの実施形態において、硬質発泡体は、約20kg/m³~約200kg/m³の密度を有する。いくつかの実施形態において、硬質発泡体は、約15kg/m³、約16kg/m³、約17kg/m³、約18kg/m³、約19kg/m³、約20kg/m³、約25kg/m³、約30kg/m³、約35kg/m³、約40kg/m³、約45kg/m³、約50kg/m³、約55kg/m³、約60kg/m³、約65kg/m³、約70kg/m³、約75kg/m³、約80kg/m³、約85kg/m³、約90kg/m³、約95kg/m³、約100kg/m³、約105kg/m³、約110kg/m³、約115kg/m³、約120kg/m³、約125kg/m³、約130kg/m³、約135kg/m³、約140kg/m³、約145kg/m³、約150kg/m³、約155kg/m³、約160kg/m³、約165kg/m³、約170kg/m³、約175kg/m³、約180kg/m³、約185kg/m³、約190kg/m³、約195kg/m³または約200kg/m³の密度を有する。いくつかの実施形態に

40

50

において、硬質発泡体は、約60kPa～1500kPaの圧縮強度を有する。いくつかの実施形態において、硬質発泡体は、約200kPa～約1100kPaの圧縮強度を有する。いくつかの実施形態において、硬質発泡体は、約50kPa、約60kPa、約75kPa、約90kPa、約100kPa、約150kPa、約200kPa、約300kPa、約400kPa、約500kPa、約600kPa、約700kPa、約800kPa、約900kPa、約1000kPa、約1100kPa、約1200kPa、約1300kPa、約1400kPaまたは約1500kPaの圧縮強度を有する。

【0058】

いくつかの実施形態において、この方法は、硬質発泡体を含む製品を製造することをさらに含み、製品は、サーフボード、パドルボード、断熱クーラー、住宅断熱材、自動車部品、航空宇宙発泡体、船舶発泡体、海洋断熱材、構造発泡体、風車の羽根、看板（signage）、映画セットの展示物発泡体、フォームローラー、軽量航空機および軽量船舶からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、この方法は、硬質発泡体から製品を製造することをさらに含み、製品は、サーフボード、パドルボード、断熱クーラー、住宅断熱材、自動車部品、航空宇宙発泡体、船舶発泡体、海洋断熱材、構造発泡体、風車の羽根、看板、映画セットの展示物発泡体、フォームローラー、軽量航空機および軽量船舶からなる群から選択される。

【0059】

いくつかの実施形態において、この方法は、ポリウレタンエラストマーを生成するために、重合されたヒドロホルミル化されたポリオールをイソシアナートと反応させることをさらに含む。いくつかの実施形態において、この方法は、ポリウレタンエラストマーを生成するために、重合されたヒドロホルミル化されたポリオールを鎖延長剤およびイソシアナートと反応させることをさらに含む。いくつかの実施形態において、ポリウレタンエラストマーは、約20%～約70%の軟質セグメント濃度を含む。いくつかの実施形態において、重合は、ポリエステルを生成するために、ヒドロホルミル化されたポリオールを1，6-ヘキサンジオールと反応させることを含み、ポリウレタンエラストマーを製造することは、ポリエステルをイソシアナートおよび鎖延長剤と反応させることを含む。いくつかの実施形態において、鎖延長剤は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール（1，3-プロパンジオール）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、アルキルジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，2，6-ヘキサントリオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソソルビド、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、N，N，N'，N'-テトラキス、グリセロール、モノアシルグリセロール、ジアシルグリセロールおよびヒドロキノンビス（2-ヒドロキシエチル）（HQEE）からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、鎖延長剤は、1，4-ブタンジオールである。

【0060】

いくつかの実施形態において、この方法は、（i）ヒドロホルミル化されたポリオールを1，6-ヘキサンジオールおよび触媒と反応させることによってポリエステルを生成すること；（ii）ポリエステルを用量設定された量のイソシアナートと反応させることによってプレポリマーを生成すること；ならびに（iii）プレポリマーを鎖延長剤と反応させることによってポリウレタンエラストマーを生成すること；

によってポリウレタンエラストマーを製造することを含む。いくつかの実施形態において、プレポリマーは、末端水酸基プレポリマーである。

【0061】

いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化されたポリオールの重合は、ヒドロホルミル化されたポリオールのエステル交換を含む。いくつかの実施形態において、ヒドロ

10

20

30

40

50

ホルミル化されたポリオールを重合することは、ポリエステルジオールを生成するために、ヒドロホルミル化されたポリオールの鎖延長剤および触媒でのエステル交換を含む。いくつかの実施形態において、鎖延長剤は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール（１，３－プロパンジオール）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、アルキルジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソソルビド、グリセロール、モノアシルグリセロール、ジアシルグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、N，N，N'，N'－テトラキス、イソソルビドおよびヒドロキノンビス（２－ヒドロキシエチル）（HQEE）からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、触媒は、アミン触媒、スズ触媒およびビスマス触媒からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、触媒はチタンイソプロポキシドである。

【００６２】

いくつかの実施形態において、この方法は、ポリウレタン接着剤を生成するために、重合されたヒドロホルミル化されたポリオールをイソシアナートと反応させることをさらに含む。いくつかの実施形態において、触媒は反応において使用されない。

【００６３】

いくつかの局面において、本開示は、少なくとも１つのウレタン基を含むポリマーを製造する方法であって、５０％またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸を含む微生物油に由来する少なくとも１つのヒドロホルミル化されたポリオールと少なくとも１つのイソシアナートを反応させ、それにより前記ポリマーを生成することを含む、方法を提供する。

【００６４】

いくつかの局面において、本開示は、微生物油からポリウレタンを製造するための方法であって、（a）微生物の集団を培養すること、前記微生物はトリグリセリドを含む油を生産することができ、前記トリグリセリドは、５０％またはそれを超える１またはそれを超える不飽和脂肪酸を含み；（b）微生物油を生成するために、前記微生物から前記油を取得すること；（c）脂肪酸メチルエステルを生成するために、前記微生物油の前記トリグリセリドをメチル化すること；（d）ヒドロホルミル化されたポリオールを生成するために、前記脂肪酸メチルエステルをヒドロホルミル化および水素化すること；（e）ポリウレタンを生成するために、前記ヒドロホルミル化されたポリオールをイソシアナートと反応させること；を含む、方法を提供する。

【００６５】

いくつかの局面において、本開示は、：（a）ヒドロホルミル化されたポリオールと、（b）少なくとも６０％の１またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸プロファイルを有する最大９つのTAG種と；を含む油組成物を提供する。

【００６６】

いくつかの実施形態において、油は最大９つのTAG種を有する。いくつかの実施形態において、油は最大４つのTAG種を有する。いくつかの実施形態において、油は最大２つのTAG種を有する。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、６３％またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、６５％またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、７０％またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、７５％またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、８０％またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、８５％またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファ

10

20

30

40

50

イルは、90%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、95%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む。いくつかの実施形態において、不飽和脂肪酸種は、16:1脂肪酸、16:2脂肪酸、16:3脂肪酸、18:1脂肪酸、18:2脂肪酸、18:3脂肪酸、18:4脂肪酸、20:1脂肪酸、20:2脂肪酸、20:3脂肪酸、22:1脂肪酸、22:2脂肪酸、22:3脂肪酸、24:1脂肪酸、24:2脂肪酸および24:3脂肪酸からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、不飽和脂肪酸種は18:1脂肪酸である。

【0067】

いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、63%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、65%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、70%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、75%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、80%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、85%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、90%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、95%またはそれを超える第1のTAG種を含む。

【0068】

いくつかの実施形態において、不飽和脂肪酸種は、16:1脂肪酸、16:2脂肪酸、16:3脂肪酸、18:1脂肪酸、18:2脂肪酸、18:3脂肪酸、18:4脂肪酸、20:1脂肪酸、20:2脂肪酸、20:3脂肪酸、22:1脂肪酸、22:2脂肪酸、22:3脂肪酸、24:1脂肪酸、24:2脂肪酸および24:3脂肪酸からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、不飽和脂肪酸種は18:1脂肪酸である。

【0069】

いくつかの実施形態において、TAG種は、60%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、65%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、70%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、75%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、80%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、85%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、90%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、TAG種は、95%またはそれを超える第1のTAG種を含む。いくつかの実施形態において、第1のTAG種は、以下からなる群から選択される：OOO、LLL、LnLnLn、LLP、LPL、LnLnP、LnPLnおよびこれらの任意の位置異性体、ここで、Oはオレインであり、Lはリノレインであり、Lnはリノレニンであり、Pはパルミチンである。いくつかの実施形態において、第1のTAG種はトリオレイン（OOO）である。

【0070】

いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、1またはそれを超える不飽和脂肪酸および1またはそれを超える飽和脂肪酸を含み、脂肪酸プロファイル中の1またはそれを超える不飽和脂肪酸の少なくとも60%またはそれより多くは18:1脂肪酸であり、脂肪酸プロファイル中の脂肪酸の最大30%は、1またはそれを超える飽和脂肪酸である。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、1またはそれを超える不飽和脂肪酸および1またはそれを超える飽和脂肪酸を含み、脂肪酸プロファイル中の1またはそれを超える不飽和脂肪酸の少なくとも60%またはそれより多くは18:1脂肪酸であり、脂肪酸プロファイル中の脂肪酸の最大30%は1またはそれを超える飽和脂肪酸であり、残余は少なくとも1つの不飽和脂肪酸である。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも85%のオレアートおよび最大5%のリノレアートを含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも85%のオレアート、

最大5%のリノレアートおよび最大1.8%のパルミタートを含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、91%またはそれを超えるオレアートまたは18:1の脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも60%の18:1脂肪酸と、最大15%の、16:1脂肪酸、18:2脂肪酸、18:3脂肪酸またはこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される1またはそれを超えるその他の不飽和脂肪酸とを含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも60%の18:1脂肪酸、最大10%の18:2脂肪酸および最大20%の16:0脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも70%の18:1脂肪酸、最大8%の18:2脂肪酸および最大12%の16:0脂肪酸を含む。いくつかの実施形態において、脂肪酸プロファイルは、少なくとも80%の18:1脂肪酸、最大8%の18:2脂肪酸および最大5%の16:0脂肪酸を含む。

10

【0071】

いくつかの実施形態において、油は微生物油である。いくつかの実施形態において、微生物油は微細藻類に由来する。いくつかの実施形態において、微細藻類は、以下からなる群から選択される属の種である：*Chlorella*属の種、*Pseudochlorella*属の種、*Heterochlorella*属の種、*Prototheca*属の種、*Arthrospira*属の種、*Euglena*属の種、*Nannochloropsis*属の種、*Phaeodactylum*属の種、*Chlamydomonas*属の種、*Scenedesmus*属の種、*Ostreococcus*属の種、*Selenastrum*属の種、*Haematococcus*属の種、*Nitzschia*、*Dunaliella*、*Navicula*属の種、*Trebouxia*属の種、*Pseudotrebouxia*属の種、*Vavicula*属の種、*Bracteococcus*属の種、*Gomphonema*属の種、*Watanabea*属の種、*Botryococcus*属の種、*Tetraselmis*属の種および*Isochrysis*属の種。いくつかの実施形態において、微生物油は微細藻類に由来し、微細藻類は*Prototheca*属の種である。いくつかの実施形態において、微生物油は微細藻類に由来し、微細藻類は*P. moriformis*である。

20

【0072】

いくつかの実施形態において、微生物油は、油脂酵母に由来する。いくつかの実施形態において、油脂酵母は、以下からなる群から選択される属の種である：*Candida*属の種、*Cryptococcus*属の種、*Debaromyces*属の種、*Endomycopsis*属の種、*Geotrichum*属の種、*Hyphopichia*属の種、*Lipomyces*属の種、*Pichia*属の種、*Rodospiridium*属の種、*Rhodotorula*属の種、*Sporobolomyces*属の種、*Starmarella*属の種、*Torulaspora*属の種、*Trichosporon*属の種、*Wickerhamomyces*属の種、*Yarrowia*属の種および*Zygoascus*属の種。

30

【0073】

いくつかの実施形態において、微生物油は油脂細菌からのものである。いくつかの実施形態において、油脂細菌は、以下からなる群から選択される種である：*Flavimonas oryzihabitans*、*Pseudomonas aeruginosa*、*Morococcus*属の種、*Rhodobacter sphaeroides*、*Rhodococcus opacus*、*Rhodococcus erythropolis*、*Streptomyces jeddahensis*、*Ochrobactrum*属の種、*Arthrobacter*属の種、*Nocardia*属の種、*Mycobacteri*属の種、*Gordonia*属の種、*Catenisphaera*属の種および*Dietzia*属の種。

40

【0074】

いくつかの実施形態において、微生物油は、遺伝子改変された微生物に由来する。いくつかの実施形態において、遺伝子改変された微生物は、微細藻類、油脂酵母および油脂細

50

菌からなる群から選択される微生物から遺伝子改変される。いくつかの実施形態において、遺伝子改変された微生物は、遺伝子改変された *Protheca* 属の種の株である。

【0075】

いくつかの局面において、本開示は、それぞれが第一級ヒドロキシル基を含むヒドロホルミル化されたポリオールを含み、ヒドロホルミル化されたポリオールが微生物油に由来する組成物であって、前記微生物油は、少なくとも60%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸と最大9つのTAG種とを含む、組成物を提供する。

【0076】

いくつかの実施形態において、1またはそれを超える不飽和脂肪酸は、60%またはそれを超える18:1脂肪酸を含む。

【0077】

いくつかの局面において、本開示は、ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む組成物を提供する。

【0078】

いくつかの局面において、本開示は、ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む硬質発泡体組成物であって、前記硬質発泡体が、約15 kg/m³～約50 kg/m³の密度を有する、硬質発泡体組成物を提供する。

【0079】

いくつかの局面において、本開示は、ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む硬質発泡体組成物であって、前記硬質発泡体が、約60 kPa～約1500 kPaの圧縮強度を有する、硬質発泡体組成物を提供する。

【0080】

いくつかの局面において、本開示は、ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含むエラストマー組成物であって、前記エラストマーが、約20%～約70%の軟質セグメント濃度を含む、エラストマー組成物を提供する。

【0081】

いくつかの局面において、本開示は、ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む樹脂組成物であって、前記樹脂が0.04 MPaまたはそれを超える引張強度および20%またはそれを超える破断伸びを有する、樹脂組成物を提供する。

【0082】

いくつかの局面において、本開示は、ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む接着剤組成物を提供する。

【0083】

いくつかの実施形態において、1またはそれを超える不飽和脂肪酸は、60%またはそれを超える18:1脂肪酸を有する。いくつかの実施形態において、1またはそれを超える不飽和脂肪酸は、60%～95%またはそれを超える18:1脂肪酸を有する。いくつかの実施形態において、最大9つのTAG種は9つのTAG種である。いくつかの実施形態において、最大9つのTAG種は4つのTAG種である。いくつかの実施形態において、最大9つのTAG種のTAG種はトリオレインである。いくつかの実施形態において、

10

20

30

40

50

微生物油は、60%またはそれを超える1またはそれを超える不飽和脂肪酸および最大9つのTAG種を含む。

【発明を実施するための形態】

【0084】

詳細な説明

本開示は、高い不飽和脂肪酸含有量および低いトリアシルグリセロールまたは「TAG」多様性（例えば、微生物油中の異なるTAG種の数）を有する微生物油中に存在する脂肪酸のヒドロホルミル化および水素化によってポリオールを生成する方法に関する。

【0085】

本開示は、ヒドロホルミル化されたポリオールを使用して、発泡体、エラストマー、接着剤、樹脂および注型ウレタンを含むがこれらに限定されないポリウレタン材料を作製するための用途にも関する。

【0086】

本明細書で使用される場合、「ヒドロホルミル化された」または「ヒドロホルミル化」という用語は、特に明記しない限り、アルデヒドを生成するためのヒドロホルミル化（ $C=C$ 二重結合を横切る）、これに続く、アルコールを生成するための（得られるアルデヒドの）水素化という逐次的化学反応を指す。

【0087】

本明細書で使用される場合、「トリアシルグリセロール」、「トリグリセリド」または「TAG」という用語は、グリセロールと3つの飽和および／または不飽和脂肪酸との間のエステルを指す。一般に、TAGを含む脂肪酸は、少なくとも8個の炭素原子〜最大24個またはそれを超える炭素の鎖長を有する。

【0088】

本明細書で使用される場合、「微生物油」という用語は、微生物、例えば、酵母、微細藻類および細菌を含むがこれらに限定されない、油性の（oleaginous）単細胞真核生物または原核生物の微生物から抽出された油を指す。

【0089】

本明細書で使用される場合、「ポリオール」、「バイオポリオール」、「天然油ポリオール」または「NOP」という用語は、ヒドロキシル官能基を含むトリグリセロールまたは脂肪酸アルコールを指す。

【0090】

本明細書で使用される場合、「ポリウレタン」、「PU」または「ウレタン」という用語は、ポリオールとイソシアナート部分との間に形成されるカルバマート（ウレタン）結合から構成されるポリマーのクラスを指す。

【0091】

本明細書で使用される場合、「TAG純度」、「分子純度」または「油純度」という用語は、絶対ベースで、または特定の閾値を超える量で存在する、油組成物を構成する分子種数を指す。油中のTAG種数が少ないほど、オイルの「純度」はより高くなる。いくつかの実施形態において、純粋な油は、最大9つのTAG種および60%またはそれを超える（60% of more）トリオレインを含む油であり得る。いくつかの実施形態において、純粋な油は、特定の閾値を超える量でその油中に存在する最大4つのTAG種（例えば、微量の他のTAGを除外する）および90%またはそれを超える単一のTAG種、例えばトリオレインを含み得る。

【0092】

別段の定義がなければ、本明細書において使用される全ての技術用語および科学用語は、当業者によって一般的に理解されているものと同じ意味を有する。本教示の実施または試験において、本明細書に記載されているものと同様のまたは等価な任意の方法および材料を使用することもできるが、本明細書では、いくつかの例示的な方法および材料が記載されている。

ポリオールの製造

10

20

30

40

50

【0093】

油脂微生物によって生産される微生物油は、生産効率の改善、およびポリオールを生成するためのヒドロホルミル化化学の改善された制御のために強化されたTAG組成物を含むがこれらに限定されない多くの利点を有する。微生物油のこれらの特性により、より大きなTAG不均一性（したがって、より低い純度）および／または多様性を有する油（油糧種子油または植物由来の油など）と比較して、ヒドロキシル基（-OH）官能性の程度がより高くなる。したがって、微生物油に由来するヒドロホルミル化されたポリオールは、多様性または不均一性がより大きなTAGプロファイルを有する油中に存在し得るヒドロキシル化されていない脂肪酸などの分子不純物によってポリマーの物理的特性が損なわれ得る事例においてなど、ポリマーを生成する上で好ましいことがあり得る。

10

【0094】

微生物油に由来するヒドロホルミル化されたポリオールは、ポリウレタン材料を製造するために特に有用であり得る。例えば、微生物油は、比較的低いTAG多様性、低い脂肪酸多様性を含み得、微生物油中に存在する脂肪酸の大部分は、不飽和脂肪酸であり得る。飽和脂肪酸に対する不飽和脂肪酸の比率が高いほど、二重結合における化学反応性が増大する。そのような混合物のヒドロホルミル化は、イソシアナートとの架橋反応に参与することができるヒドロホルミル化された脂肪酸の割合を高めるので、低いTAG多様性と高い不飽和脂肪酸の割合を有する微生物油は、ポリウレタンの製造において特に望ましい。不飽和脂肪酸とは異なり、飽和脂肪酸はC=C二重結合を含有しておらず、イソシアナートとの架橋反応に参与することができない。したがって、微生物油からの不飽和脂肪酸のヒドロホルミル化から生成されたポリオールは、優れた特性を有するポリウレタン材料を生成し得る。

20

【0095】

天然源から天然油ポリオール（NOP）を製造する過程では、トリグリセリド油の化学的変換を介してヒドロキシル官能基を導入することができる。この変換には、脂肪酸のアシル部分上に二重結合、例えば、オレフィン基が存在する必要がある。これは、例えば、以下を含むいくつかの異なる化学を使用して達成することができる。

【0096】

i) 過酸化水素および酸触媒の存在下でのエポキシ化、続いて水、水素、メタノール、エタノールまたは他のポリオールなどの試薬による開環。これらの化学は第二級ヒドロキシル部分をもたらすため、例えば、イソシアナートまたはメチルエステルとの反応性がより低い。

30

【0097】

ii) 分子状酸素によるオゾン分解によりオゾニドが形成され、これは、さらに酸化すると二重結合の箇所が開裂して、二酸、カルボン酸を形成し、水素で還元するとアルデヒドが形成される。例えば、オレイン酸のオゾン分解と還元により、それぞれ、アザレイン酸（azaleic acid）、ペラルゴン酸、およびペラルゴンアルデヒドが生成される。

【0098】

iii) ロジウムまたはコバルト触媒を使用してオレフィン基においてアルデヒドを形成した後、水素の存在下でアルデヒドをアルコールに還元する、合成ガス（syngas）によるヒドロホルミル化。

40

【0099】

典型的には有機溶媒中で実施されるが、これらの化学の持続可能性を改善するために、水系を利用する過程が開発されている。上記の化学のうち、ヒドロホルミル化のみが脂肪酸の長さを保ち、第一級-OH部分を形成する。第一級-OH官能基は、第二級-OH部分と比較して反応性が高いため、非常に望ましい。さらに、エポキシ化と開環、オゾン分解、またはヒドロホルミル化／還元を通じてヒドロキシル官能基を有する部位へと変換される二重結合を有するオレフィン脂肪酸のみが、その後の下流の化学、すなわち、ウレタン結合を形成するためのイソシアナート部分との反応またはポリエステルを形成するため

50

のメチルエステルとの反応に参与することができる。他のすべての脂肪酸、すなわち、 $C=C$ 二重結合を含有しない完全飽和脂肪酸は、イソシアナートとの架橋反応に参与することができない。したがって、飽和脂肪酸は、飽和脂肪酸から製造されるポリマーの構造的完全性を損ない、その性能を低下させる。

【0100】

トリグリセリド油の複雑さと物理的特性は、脂肪酸プロファイルとトリアシルグリセロール（TAG）プロファイルによって評価することができる。脂肪酸プロファイルは、単に脂肪酸組成の尺度である。脂肪酸プロファイルは、油をエステル交換に供して脂肪酸メチルエステルを生成し、続いて、炎イオン化検出器を取り付けたガスクロマトグラフィー（GC-FID）によって脂肪酸の種類を定量することによって決定することができる。

脂肪酸はトリグリセリド分子中のグリセロール骨格に沿って3つの位置に配列されているので、TAG分子の可能な異なる位置異性体の数は、油を構成する脂肪酸種の数 $\times 3$ によって規定される。

10

【0101】

例えば、大豆油は6つの脂肪酸から構成されている。したがって、理論的には、大豆油は、最大 216 すなわち (6^3) のTAG位置異性体を含有することができる。大豆油は、各TAG種がさまざまなレベルの不飽和脂肪酸を有する複雑で不均一な材料であるので、大豆油中のTAG位置異性体の実際数は実質的により少なくなる（約37）。同様に、ヒドロホルミル化／還元によって生成された大豆油由来のポリオールは非常に不均一であり、このポリオールから製造された最終ポリマーの物理的特性に悪影響を及ぼす。したがって、飽和脂肪酸が非常に少なく、不飽和脂肪酸の特定の種が多い油は、トリグリセリド油の中に含有される事実上すべての脂肪酸がイソシアナート部分との架橋に参与することができるので、NOPを生成するのに最も適している。

20

【0102】

さらに、特定の種の一価不飽和または多価不飽和脂肪酸の濃度を天然油中における濃度から有意に増加させることができるように脂肪酸プロファイルを調整することができれば、得られる油中に存在するTAG種の多様性が総体的に減少するであろう。正味の効果は、より多数のヒドロキシル化された脂肪酸およびより高い割合のすべてのTAG種がウレタン化学に参与できることである。例えば、ピーナッツ油の2つの栽培品種、N-3101とH4110では、それぞれ、オレイン酸含有量が46%から80%に増加し、一価不飽和脂肪酸と多価不飽和脂肪酸の合計が77%から84%にわずかに増加した。この2つの栽培品種に由来する得られた油のTAGプロファイルによると、すべてのTAG種の約95%が栽培品種H4110のわずか8つの位置異性体と栽培品種N-3101の23の位置異性体で占められている。したがって、単一の種が有意に富化されたトリグリセリドは、その後の化学的操作および材料への組み込みのためのより均質な基質をもたらす。

30

【0103】

本明細書で提供されるのは、ヒドロホルミル化および水素化を介して油を高度に均質なポリオールに変換するための方法である。ヒドロホルミル化されたポリオールは、イソシアナートと反応して、高い均質性を有するポリマーを生成し得る。図1は、高純度油（例えば、60%またはそれを超える1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む1または複数の微生物油、油中に1%またはそれを超える量で存在する最大9つのTAG種を含む1または複数の油など）がヒドロホルミル化および水素化されて、ヒドロホルミル化されたポリオールを生成するこの過程の模式的な概略図を提供する。ヒドロホルミル化されたポリオールは、（例えば、イソシアナートおよび鎖延長剤と反応させることによって）ポリウレタン配合物に対する出発物質として使用することができる。いくつかの実施形態において、高純度油は、ポリマー生成物の所望の特性に応じて、ヒドロホルミル化および水素化の前または後に処理工程を経ることができる。例えば、ポリエステル製品を製造するためのメチル化された微生物油を製造するために、微生物油は、ヒドロホルミル化および水素化の前または後にメチル化することができる。

40

【0104】

50

N O Pを使用して調製されたポリウレタンの物理的特性は、分子不純物によって損なわれる可能性がある。これは、天然油ポリオール（N O P）がポリエステルジオール中の成分として使用されるエラストマー用途に特に当てはまる。本開示中で開示されるポリオールとは異なり、不純物の結果として、より低い純度の油に由来する官能化されていない脂肪酸メチルエステルは、ポリマーネットワークの形成に関与することができない。さらに、本明細書に開示されるポリオールの高い反応性（例えば、ポリオールのヒドロキシル価および第一級-OH官能性によって例示される）は、注型ウレタンおよび3D印刷用途、ならびに熱可塑性ポリウレタン（T P U）中の成分において特に有用であり得る。これらのポリオールの分子純度は、あらゆるタイプのポリウレタン用途、例えば、布地（t e x t i l e s）および表面のコーティング、包装、繊維および工業用途における接着剤、ならびに硬質および軟質発泡体およびエラストマー用途に有利であり得る。

10

微生物油

微生物

【0105】

本開示で使用される微生物油は、微生物に由来する新規トリグリセリドを含み得る。微生物油は、油脂微生物を使用して生産され得る。

【0106】

油脂微生物は、乾燥細胞重量ベースで20%を超える油含有量を有する微生物の種を指すことができる。これらの微生物は、第一級ヒドロキシル（-OH）官能基を有する高度に純粋なN O Pを生成するのに他に類を見ないほど適している。油脂微生物は、合成生物学的アプローチを通じた遺伝子組み換えと改良が非常に容易であることも証明されている。

20

【0107】

実際に、これらの改良は、高等植物の油糧種子において達成可能な改良と比較して大幅に加速された時間スケールで行うことができる。油脂微生物は、短時間で大量のトリグリセリド油を生成するのに極めて有用である。わずか48時間で、約30~40%の油（乾燥細胞重量）というかなりの油生産を得ることができるのに対して、典型的な生産では、70~80%の油（乾燥細胞重量）を達成するのに120時間またはそれより長時間を要する。

【0108】

さらに、これらの微生物は単糖を使用して従属栄養的に増殖させることができるので、これらのトリグリセリド油の生産は、油糧種子作物からのトリグリセリド油生産に対して地理、気候および季節によって課される従来の制約とは無縁であり得る。

30

【0109】

油脂微生物を操作または改変して、所望の脂肪酸プロファイルおよび位置または立体特異的プロファイルを有するトリグリセリド油を生産するために、組換えDNA技術を使用することができる。発現レベルおよび生合成活性を増加または減少させるために、例えば、ステアロイル-ACPデサチュラーゼ、デルター12脂肪酸デサチュラーゼ、アシル-ACPチオエステラーゼ、ケトアシル-ACPシンターゼおよびリゾホスファチジン酸アシルトランスフェラーゼをコードするものを含む脂肪酸生合成遺伝子を操作することができる。これらの遺伝子操作された微生物は、酸化および熱安定性が強化された油またはさまざまな化学過程のための持続可能な原料源として使用するための油を生産することができる。油の脂肪酸プロファイルは、中鎖プロファイルが富むようにすることができ、または油は、特定の飽和含有量を有するトリグリセリドが富むようにすることができる。国際公開第2010/063031号、国際公開第2010/120923号、国際公開第2012/061647号、国際公開第2012/106560号、国際公開第2013/082186号、国際公開第2013/158938号、国際公開第2014/176515号、国際公開第2015/051319、Linら、(2013) Bioengineering, 4:292-304およびShi and Zhao, (2017) Front. Microbiol., 8:2185はそれぞれ、油生産のための微生物の遺伝子工学技術を開示しており、参照により全体が本明細書に組み込まれる。

40

50

【0110】

微細藻類のうち、*Chlorella*属の種、*Pseudochlorella*属の種、*Heterochlorella*属の種、*Prototheca*属の種、*Arthrospira*属の種、*Euglena*属の種、*Nannochloropsis*属の種、*Phaeodactylum*属の種、*Chlamydomonas*属の種、*Scenedesmus*属の種、*Ostreococcus*属の種、*Selenastrum*属の種、*Haematococcus*属の種、*Nitzschia*、*Dunaliella*、*Navicula*属の種、*Trebouxia*属の種、*Pseudotrebouxia*属の種、*Vavicula*属の種、*Bracteococcus*属の種、*Gomphonema*属の種、*Watanabea*属の種、*Botryococcus*属の種、*Tetraselmis*属の種および*Isochrysis*属の種を含むがこれらに限定されないいくつかの属および種が、ポリオールに変換することができるトリグリセリド油を生産するのに特に適している。

10

【0111】

油脂酵母のうち、*Candida*属の種、*Cryptococcus*属の種、*Debaryomyces*属の種、*Endomycopsis*属の種、*Geotrichum*属の種、*Hyphopichia*属の種、*Lipomyces*属の種、*Pichia*属の種、*Rodospiridium*属の種、*Rhodotorula*属の種、*Sporobolomyces*属の種、*Starmerella*属の種、*Torulaspora*属の種、*Trichosporon*属の種、*Wickerhamomyces*属の種、*Yarrowia*属の種および*Zygoascus*属の種を含むがこれらに限定されないいくつかの属が、ポリオールに変換することができるトリグリセリド油を生産するのに特に適している。

20

【0112】

油脂細菌のうち、*Flavimonas oryzae*、*Pseudomonas aeruginosa*、*Morococcus*属の種、*Rhodobacter sphaeroides*、*Rhodococcus opacus*、*Rhodococcus erythropolis*、*Streptomyces jeddahensis*、*Ochrobactrum*属の種、*Arthrobacter*属の種、*Nocardia*属の種、*Mycobacteria*属の種、*Gordonia*属の種、*Catenisphaera*属の種および*Dietzia*属の種を含むがこれらに限定されない、ポリオールに変換することができるトリグリセリド油を生産するのに特に適しているいくつかの属および種が存在する。

30

油脂微生物の増殖および微生物油の抽出

【0113】

油脂微生物は、バイオリアクターまたは発酵槽中で培養され得る。例えば、従属栄養性の油脂微生物は、糖を含有する栄養ブロス上で培養することができる。

【0114】

油脂微生物は、トリアシルグリセリドまたはトリアシルグリセロールを含み、細胞の貯蔵体中に貯蔵され得る微生物油を生産する。未加工の油は、細胞を破壊し、油を単離することによって微生物から取得され得る。国際公開第2008/151149号、国際公開第2010/06032号、国際公開第2011/150410号、国際公開第2012/061647号および国際公開第2012/106560号はそれぞれ、従属栄養培養および油単離技術を開示し、参照により全体が本明細書に組み込まれる。例えば、微生物油は、細胞を用意または培養し、乾燥させ、圧搾することによって取得され得る。生産された微生物油は、参照により全体が本明細書に組み込まれる国際公開第2010/120939号に記載されているように、脱酸、脱色および脱臭(RBD)され得る。微生物油は、未加工油組成物中の他の脂肪酸またはトリグリセリドに関して、1またはそれを超える脂肪酸またはトリグリセリドをさらに富化することなく取得することができる。

40

微生物油含有量

【0115】

50

微生物油は、そのトリアシルグリセロール（「TAG」）プロファイルによって特徴付けられ得る。TAGプロファイルは、さまざまなTAGの相対量、それ故、微生物油中に存在する脂肪酸（各TAG分子はグリセロールと3つの脂肪酸のトリエステルである）の相対量を示す。本明細書に開示されるように、高レベルの不飽和脂肪酸を含むおよび／または低いTAG多様性を有するTAGプロファイルを有する微生物油からの脂肪酸は、ヒドロホルミル化されたポリオールを生産するために、ヒドロホルミル化および水素化され得る。

【0116】

微生物油は、微生物油中の他の脂肪酸と比較して、高い割合の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含むTAGプロファイルを有し得る。微生物油は、60%またはそれを超える1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含むTAGプロファイルを有し得る。

10

【0117】

微生物油は、微生物油中の1またはそれを超える飽和脂肪酸と比較して、高い割合の1またはそれを超える不飽和脂肪酸を含むTAGプロファイルを有し得る。微生物油は、低いTAG多様性、例えば、例えば油糧種子由来の油におけるよりも少ないTAG種を含むTAGプロファイルを有し得る。TAGまたは脂肪酸が豊富な微生物油は、より少ない種類のTAG種またはより少ない量の異なるTAG種を含み得る。

【0118】

高純度／高均一性／低多様性および高不飽和脂肪酸含有量のTAGプロファイルを有する微生物に由来する油は、ポリウレタン製造での使用に特に有利である。高度に純粋な油は、生成物の収率を向上させ、得られるポリウレタンの物理的特性に悪影響を与える夾雑物質の可能性を低減する。高度に不飽和の油は、ヒドロホルミル化および水素化中に形成される第一級アルコール基の数を増やすことを可能にし、それによって、その後の重合反応中の官能性、反応性および架橋を増加させる。架橋の量と種類は、得られるポリマーの安定性、耐久性および剛性に影響を与える。

20

【0119】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載された油組成物は、全TAG種の1%またはそれを超える量で存在する最大9つ、最大8つ、最大7つ、最大6つ、最大5つ、最大4つ、最大3つ、最大2つまたは1つのTAG種を含む。

【0120】

いくつかの実施形態において、微生物油は、全TAG種の約85%もしくはそれを超える、約86%もしくはそれを超える、約87%もしくはそれを超える、約88%もしくはそれを超える、約89%もしくはそれを超える、約90%もしくはそれを超える、約91%もしくはそれを超える、約92%もしくはそれを超える、約93%もしくはそれを超える、約94%もしくはそれを超える、約95%もしくはそれを超える、約96%もしくはそれを超える、約97%もしくはそれを超える、約98%もしくはそれを超える、または約99%もしくはそれを超える量で存在する1つのTAG種を含む。

30

【0121】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油組成物は、全TAG種の約85%もしくはそれを超える、約86%もしくはそれを超える、約87%もしくはそれを超える、約88%もしくはそれを超える、約89%もしくはそれを超える、約90%もしくはそれを超える、約91%もしくはそれを超える、約92%もしくはそれを超える、約93%もしくはそれを超える、約94%もしくはそれを超える、約95%もしくはそれを超える、約96%もしくはそれを超える、約97%もしくはそれを超える、約98%もしくはそれを超える、または約99%もしくはそれを超える量で存在する2つのTAG種を含む。

40

【0122】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油組成物は、全TAG種の約85%もしくはそれを超える、約86%もしくはそれを超える、約87%もしくはそれを超える、約88%もしくはそれを超える、約89%もしくはそれを超える、約90%もし

50

くはそれを超える、約 91%もしくはそれを超える、約 92%もしくはそれを超える、約 93%もしくはそれを超える、約 94%もしくはそれを超える、約 95%もしくはそれを超える、約 96%もしくはそれを超える、約 97%もしくはそれを超える、約 98%もしくはそれを超える、または約 99%もしくはそれを超える量で存在する 3 つの TAG 種を含む。

【0123】

TAG 種の非限定的な例には、OOO、LLL、LnLnLn、LLP、LPL、LnLnP、LnPLn およびこれらの任意の位置異性体が含まれ、ここで、O はオレインであり、L はリノレインであり、Ln はリノレニンであり、および P はパルミチンである。いくつかの実施形態において、微生物油中の主要な TAG 種は、OOO、LLL、LnLnLn、LLP、LPL、LnLnP、LnPLn またはこれらの任意の位置異性体である。

10

【0124】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油中の主な TAG 種は、OOO またはトリオレインである。いくつかの実施形態において、微生物油は、少なくとも約 60%、少なくとも約 61%、少なくとも約 62%、少なくとも約 63%、少なくとも約 64%、少なくとも約 65%、少なくとも約 66%、少なくとも約 67%、少なくとも約 68%、少なくとも約 69%、少なくとも約 70%、少なくとも (least) 約 71%、少なくとも約 72%、少なくとも約 73%、少なくとも約 74%、少なくとも約 75%、少なくとも約 76%、少なくとも約 77%、少なくとも約 78%、少なくとも約 79%、少なくとも約 80%、少なくとも約 81%、少なくとも約 82%、少なくとも約 83%、少なくとも約 84%、少なくとも約 85%、少なくとも約 86%、少なくとも約 87%、少なくとも約 88%、少なくとも約 89%、少なくとも約 90%、少なくとも約 91%、少なくとも約 92%、少なくとも約 93%、少なくとも約 94%、少なくとも約 95%、少なくとも約 96%、少なくとも約 97%、少なくとも約 98% または少なくとも約 99% のトリオレインを含む。

20

【0125】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、少なくとも約 60%、少なくとも約 61%、少なくとも約 62%、少なくとも約 63%、少なくとも約 64%、少なくとも約 65%、少なくとも約 66%、少なくとも約 67%、少なくとも約 68%、少なくとも約 69%、少なくとも約 70%、少なくとも (least) 約 71%、少なくとも約 72%、少なくとも約 73%、少なくとも約 74%、少なくとも約 75%、少なくとも約 76%、少なくとも約 77%、少なくとも約 78%、少なくとも約 79%、少なくとも約 80%、少なくとも約 81%、少なくとも約 82%、少なくとも約 83%、少なくとも約 84%、少なくとも約 85%、少なくとも約 86%、少なくとも約 87%、少なくとも約 88%、少なくとも約 89%、少なくとも約 90%、少なくとも約 91%、少なくとも約 92%、少なくとも約 93%、少なくとも約 94%、少なくとも約 95%、少なくとも約 96%、少なくとも約 97%、少なくとも約 98% または少なくとも約 99% の不飽和脂肪酸種の任意の 1 つまたは組み合わせを含む。不飽和脂肪酸種の非限定的な例には、16:1 脂肪酸、16:2 脂肪酸、16:3 脂肪酸、18:1 脂肪酸、18:2 脂肪酸、18:3 脂肪酸、18:4 脂肪酸、20:1 脂肪酸、20:2 脂肪酸、20:3 脂肪酸、22:1 脂肪酸、22:2 脂肪酸、22:3 脂肪酸、24:1 脂肪酸、24:2 脂肪酸および 24:3 脂肪酸が含まれる。

30

40

【0126】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、最大約 1%、最大約 2%、最大約 3%、最大約 4%、最大約 5%、最大約 6%、最大約 7%、最大約 8%、最大約 9%、最大約 10%、最大約 11%、最小 (least) 約 12%、最大約 13%、最大約 14%、最大約 15%、最大約 16%、最大約 17%、最大約 18%、最大約 19%、最大約 20%、最大約 21%、最大約 22%、最大約 23%、最大約 24%、最大約 25%、最大約 26%、最大約 27%、最大約 28%、最大約 29%

50

、最大約 30 %、最大約 31 %、最大約 32 %、最大約 33 %、最大約 34 % または最大約 35 % の飽和脂肪酸種の任意の 1 つまたは組み合わせを含む。飽和脂肪酸種の非限定的な例には、16 : 0 脂肪酸、18 : 0 脂肪酸、20 : 0 脂肪酸、22 : 0 脂肪酸、22 : 0 脂肪酸または脂肪酸 24 : 0 が含まれる。

【0127】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、約 60 %、約 61 %、約 62 %、約 63 %、約 64 %、約 65 %、約 66 %、約 67 %、約 68 %、約 69 %、約 70 %、最小約 71 %、約 72 %、約 73 %、約 74 %、約 75 %、約 76 %、約 77 %、約 78 %、約 79 %、約 80 %、約 81 %、約 82 %、約 83 %、約 84 %、約 85 %、約 86 %、約 87 %、約 88 %、約 89 %、約 90 %、約 91 %、約 92 %、約 93 %、約 94 %、約 95 %、約 96 %、約 97 %、約 98 % または約 99 % の不飽和脂肪酸種の任意の 1 つまたは組み合わせを含む。不飽和脂肪酸種の非限定的な例には、16 : 1 脂肪酸、16 : 2 脂肪酸、16 : 3 脂肪酸、18 : 1 脂肪酸、18 : 2 脂肪酸、18 : 3 脂肪酸、18 : 4 脂肪酸、20 : 1 脂肪酸、20 : 2 脂肪酸、20 : 3 脂肪酸、22 : 1 脂肪酸、22 : 2 脂肪酸、22 : 3 脂肪酸、24 : 1 脂肪酸、24 : 2 脂肪酸および 24 : 3 脂肪酸が含まれる。

【0128】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、少なくとも約 60 %、少なくとも約 61 %、少なくとも約 62 %、少なくとも約 63 %、少なくとも約 64 %、少なくとも約 65 %、少なくとも約 66 %、少なくとも約 67 %、少なくとも約 68 %、少なくとも約 69 %、少なくとも約 70 %、少なくとも (least) 約 71 %、少なくとも約 72 %、少なくとも約 73 %、少なくとも約 74 %、少なくとも約 75 %、少なくとも約 76 %、少なくとも約 77 %、少なくとも約 78 %、少なくとも約 79 %、少なくとも約 80 %、少なくとも約 81 %、少なくとも約 82 %、少なくとも約 83 %、少なくとも約 84 %、少なくとも約 85 %、少なくとも約 86 %、少なくとも約 87 %、少なくとも約 88 %、少なくとも約 89 %、少なくとも約 90 %、少なくとも約 91 %、少なくとも約 92 %、少なくとも約 93 %、少なくとも約 94 %、少なくとも約 95 %、少なくとも約 96 %、少なくとも約 97 %、少なくとも約 98 % または少なくとも約 99 % の不飽和脂肪酸種の任意の 1 つまたは組み合わせを含む。不飽和脂肪酸種の非限定的な例には、表 1 に列記されたものが含まれる。

【0129】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、約 60 %、約 61 %、約 62 %、約 63 %、約 64 %、約 65 %、約 66 %、約 67 %、約 68 %、約 69 %、約 70 %、約 71 %、約 72 %、約 73 %、約 74 %、約 75 %、約 76 %、約 77 %、約 78 %、約 79 %、約 80 %、約 81 %、約 82 %、約 83 %、約 84 %、約 85 %、約 86 %、約 87 %、約 88 %、約 89 %、約 90 %、約 91 %、約 92 %、約 93 %、約 94 %、約 95 %、約 96 %、約 97 %、約 98 % または約 99 % の不飽和脂肪酸種の任意の 1 つまたは組み合わせを含む。不飽和脂肪酸種の非限定的な例には、表 1 に列記されたものが含まれる。

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

一不飽和脂肪酸	脂質番号	多価不飽和脂肪酸	脂質番号
ミリストレイン酸	C14:1	ヘキサデカトリエン酸(HTA)	C16:3
パルミトレイン酸	C16:1	リノール酸	C18:2
サピエン酸	C16:1	リノールエライジン酸	C18:2
オレイン酸	C18:1	α -リノレン酸	C18:3
エライジン酸	C18:1	ピノレン酸	C18:3
バクセン酸	C18:1	ステアリドン酸	C18:4
ペトロセリン酸	C18:1	エイコサジエン酸	C20:2
エイコセン(ゴンドイン)酸	C20:1	ミード酸	C20:3
パウリン酸	C20:1	エイコサトリエン酸(ETE)	C20:3
ガドレイン酸	C20:1	ジホモ- γ -リノレン酸(DGLA)	C20:3
エルカ酸	C22:1	ポドカルピン酸	C20:3
ブラシジン酸	C22:1	アラキドン酸(AA)	C20:4
ネルボン酸	C24:1	エイコサテトラエン酸(ETA)	C20:4
		エイコサペンタエン酸(EPA)	C20:5
		ヘンエイコサペンタエン酸(HPA)	C21:5
		ドコサジエン酸	C22:2
		アドレン酸(AdA)	C22:4
		ドコサペンタエン酸(オズボンド酸)	C22:5
		ドコサヘキサエン酸(DPA)	C22:5
		ドコサヘキサエン酸(DHA)	C22:6
		テトラコサテトラエン酸	C24:4
		テトラコサペンタエン酸	C24:5

【0130】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、少なくとも約60%、少なくとも約61%、少なくとも約62%、少なくとも約63%、少なくとも約64%、少なくとも約65%、少なくとも約66%、少なくとも約67%、少なくとも約68%、少なくとも約69%、少なくとも約70%、少なくとも（least）約71%、少なくとも約72%、少なくとも約73%、少なくとも約74%、少なくとも約75%、少なくとも約76%、少なくとも約77%、少なくとも約78%、少なくとも約79%、少なくとも約80%、少なくとも約81%、少なくとも約82%、少なくとも約83%、少なくとも約84%、少なくとも約85%、少なくとも約86%、少なくとも約87%、少なくとも約88%、少なくとも約89%、少なくとも約90%、少なくとも約91%、少なくとも約92%、少なくとも約93%、少なくとも約94%、少なくとも約95%、少なくとも約96%、少なくとも約97%、少なくとも約98%または少なくとも約99%の18:1脂肪酸を含む。

【0131】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、約60%、約61%、約62%、約63%、約64%、約65%、約66%、約67%、約68%、約69%、約70%、約71%、約72%、約73%、約74%、約75%、約76%、約77%、約78%、約79%、約80%、約81%、約82%、約83%、約84%、約85%、約86%、約87%、約88%、約89%、約90%、約91%、約92%、約93%、約94%、約95%、約96%、約97%、約98%または約99

％の 18 : 1 脂肪酸を含む。

【0132】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、少なくとも約 60 %、少なくとも約 61 %、少なくとも約 62 %、少なくとも約 63 %、少なくとも約 64 %、少なくとも約 65 %、少なくとも約 66 %、少なくとも約 67 %、少なくとも約 68 %、少なくとも約 69 %、少なくとも約 70 %、少なくとも (least) 約 71 %、少なくとも約 72 %、少なくとも約 73 %、少なくとも約 74 %、少なくとも約 75 %、少なくとも約 76 %、少なくとも約 77 %、少なくとも約 78 %、少なくとも約 79 %、少なくとも約 80 %、少なくとも約 81 %、少なくとも約 82 %、少なくとも約 83 %、少なくとも約 84 %、少なくとも約 85 %、少なくとも約 86 %、少なくとも約 87 %、少なくとも約 88 %、少なくとも約 89 %、少なくとも約 90 %、少なくとも約 91 %、少なくとも約 92 %、少なくとも約 93 %、少なくとも約 94 %、少なくとも約 95 %、少なくとも約 96 %、少なくとも約 97 %、少なくとも約 98 % または少なくとも約 99 % のオレイン酸またはオレアートを含む。

10

【0133】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、約 60 %、約 61 %、約 62 %、約 63 %、約 64 %、約 65 %、約 66 %、約 67 %、約 68 %、約 69 %、約 70 %、約 71 %、約 72 %、約 73 %、約 74 %、約 75 %、約 76 %、約 77 %、約 78 %、約 79 %、約 80 %、約 81 %、約 82 %、約 83 %、約 84 %、約 85 %、約 86 %、約 87 %、約 88 %、約 89 %、約 90 %、約 91 %、約 92 %、約 93 %、約 94 %、約 95 %、約 96 %、約 97 %、約 98 % または約 99 % のオレイン酸またはオレアートを含む。

20

【0134】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油の脂肪酸プロファイルは、最大約 1 %、最大約 2 %、最大約 3 %、最大約 4 %、最大約 5 %、最大約 6 %、最大約 7 %、最大約 8 %、最大約 9 %、最大約 10 %、最大約 11 %、最小 (least) 約 12 %、最大約 13 %、最大約 14 %、最大約 15 %、最大約 16 %、最大約 17 %、最大約 18 %、最大約 19 %、最大約 20 %、最大約 21 %、最大約 22 %、最大約 23 %、最大約 24 %、最大約 25 %、最大約 26 %、最大約 27 %、最大約 28 %、最大約 29 %、最大約 30 %、最大約 31 %、最大約 32 %、最大約 33 %、最大約 34 % または最大約 35 % の、16 : 0 脂肪酸、18 : 0 脂肪酸、20 : 0 脂肪酸、22 : 0 脂肪酸および 24 : 0 脂肪酸からなる群から選択される飽和脂肪酸種の任意の 1 つまたは組み合わせを含む。

30

【0135】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油は、60 % またはそれを超える 18 : 1 脂肪酸と 30 % またはそれ未満の 1 またはそれを超える飽和脂肪酸とを含む。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油は、少なくとも 85 % のオレアートおよび最大 5 % のリノレアートを含む。

【0136】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油は、60 % またはそれを超える 18 : 1 脂肪酸と、30 % またはそれ未満の 1 またはそれを超える飽和脂肪酸と、残余の少なくとも 1 つの不飽和脂肪酸とを含む。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油は、少なくとも 85 % のオレアートと、最大 5 % のリノレアートと、最大 1.8 % のパルミタートとを含む。

40

【0137】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油は、少なくとも 60 % の 18 : 1 脂肪酸と、最大 15 % の、16 : 1 脂肪酸、18 : 2 脂肪酸、18 : 3 脂肪酸およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される 1 またはそれを超えるその他の不飽和脂肪酸とを含む。

【0138】

50

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油は、少なくとも60%の18:1脂肪酸と、最大10%の18:2脂肪酸と、最大20%の16:0脂肪酸とを含む。
【0139】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油は、少なくとも70%の18:1脂肪酸と、最大8%の18:2脂肪酸と、最大12%の16:0脂肪酸とを含む。
【0140】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている油は、少なくとも80%の18:1脂肪酸と、最大8%の18:2脂肪酸と、最大5%の16:0脂肪酸とを含む。

ヒドロホルミル化

【0141】

ヒドロホルミル化は、アルケンをアルデヒドに変換するための化学的過程であり、炭素-炭素二重結合上にホルミル (CHO) 基と水素原子の付加をもたらす。ヒドロホルミル化の過程は、約40℃~200℃の温度で一酸化炭素と水素 (合成ガス) の高い圧力を必要とする。ヒドロホルミル化反応には、通常、遷移金属触媒も必要である。

【0142】

いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、約40℃、約50℃、約60℃、約70℃、約80℃、約90℃、約100℃、約110℃、約120℃、約130℃、約140℃、約150℃、約160℃、約170℃、約180℃、約190℃、約200℃、約210℃、約220℃、約230℃、約240℃または約250℃で実施することができる。

【0143】

いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、約500psi、約600psi、約700psi、約800psi、約900psi、約1000psi、約1100psi、約1200psi、約1300psi、約1400psiまたは約1500psiで実施することができる。

【0144】

いくつかの実施形態において、ヒドロホルミル化は、約1時間、約1.5時間、約2時間、約2.5時間、約3時間、約3.5時間、約4時間、約4.5時間、約5時間、約5.5時間または約6時間実施することができる。

【0145】

ヒドロホルミル化反応は、例えば、コバルトベースの触媒、ヒドリドテトラカルボニルコバルト、コバルトホスフィン触媒、様々な貴金属 (例えば、パラジウム、ルテニウムおよび白金) が補充されたコバルト、ロジウムベースの触媒、ロジウムホスフィン触媒、アセチルアセトナートジカルボニルロジウム (I) ($Rh(CO)_2acac$)、ロジウム/シクロヘキシルジフェニルホスフィン ($Rh/CHDPP$) またはヒドロホルミル化に適した任意の遷移金属ベースの触媒を含む様々な触媒を用いて実施することができる。

水素化

【0146】

水素化とは、 H_2 を使用して、オレフィン基またはアルデヒド基をそれぞれアルカンまたはアルコールに還元することである。不飽和脂肪酸は水素化されて飽和脂肪酸を生成することができる。不飽和脂肪酸のヒドロホルミル化とそれに続く水素化を使用して、ポリオールを作製することができる。水素化反応は、ニッケル、パラジウムおよび白金などのさまざまな種類の金属触媒を使用して行われる。

【0147】

いくつかの実施形態において、水素化は、約40℃、約50℃、約60℃、約70℃、約80℃、約90℃、約100℃、約110℃、約120℃、約130℃、約140℃、約150℃、約160℃、約170℃、約180℃、約190℃、約200℃、約210℃、約220℃、約230℃、約240℃または約250℃で実施することができる。

【0148】

いくつかの実施形態において、水素化は、約500psi、約600psi、約700

10

20

30

40

50

psi、約800psi、約900psi、約1000psi、約1100psi、約1200psi、約1300psi、約1400psiまたは約1500psiで実施することができる。

【0149】

いくつかの実施形態において、水素化は、約1時間、約1.5時間、約2時間、約2.5時間、約3時間、約3.5時間、約4時間、約4.5時間、約5時間、約5.5時間または約6時間実施することができる。

【0150】

水素化は、例えば、ラネーニッケル（スポンジニッケル）、漆原ニッケル、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウムおよびルテニウムなどのさまざまな触媒を使用して行うことができる。

10

脂肪酸メチルエステル

【0151】

トリグリセリドと同様、トリグリセリドの脂肪酸メチルエステル（FAME）は、ヒドロホルミル化および水素化を受けて、他のポリオール誘導体を生成することができる。トリグリセリドの脂肪酸メチルエステルへのエステル交換は、メタノールおよびカリウムメトキシドと反応させることによって行うことができる。次に、得られたFAMEは、ヒドロホルミル化および水素化を受けて、ヒドロホルミル化され、水素化された脂肪酸メチルポリエステルを生成することができる。ポリエステルはエラストマーの製造に有用である。

ポリオール

20

【0152】

TAGと脂肪酸のヒドロホルミル化および水素化により、ポリウレタン製造における主成分であるポリオールが生成される。ポリオール誘導体は、ヒドロホルミル化および水素化、ヒドロホルミル化および水素化とこれらに続くメチル化、またはメチル化とこれらに続くヒドロホルミル化および水素化によって生成され得る。TAGまたは脂肪酸のメチル化は、脂肪酸メチルエステルを生成する。ヒドロホルミル化されたポリオールのメチル化は、ヒドロホルミル化されたポリオールメチルエステルを生成する。

【0153】

いくつかの実施形態において、油は、脂肪酸飽和レベルを変化させるために、ヒドロホルミル化および水素化の前に水素化を受け得、部分的に飽和したTAGおよび／または脂肪酸をもたらす。いくつかの実施形態において、油は、脂肪酸飽和レベルを変化させるために、メチル化の前に水素化を受け得る。

30

【0154】

高度に不飽和の油に由来するポリオールは、より低い飽和レベルを有する油に由来するポリオールと比較して、高いヒドロキシル価を有する。高いヒドロキシル価は、幅広いポリウレタン材料を製造するために、ポリオールの多用途性を増大させる。本明細書に記載された方法から製造されたポリオールは、90～190、140～190、100～180、150～165、150～160、170～175、175～182、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、178、179、180、181、182、183、184、185、186、187、188、189または190のヒドロキシル価を有することができる。

40

ポリウレタンの生産

【0155】

ポリウレタンは、カルバマート／ウレタン基（ -NHCO_2 ）を含有する分子骨格を有する線状ポリマーである。ポリウレタンは、触媒、熱、リンカーまたは鎖延長剤およびその他の添加剤の存在下でポリオールをイソシアナートと反応させることによって生産される。添加剤には、界面活性剤（例えば、シリコン界面活性剤）、乳化剤、安定剤、特性改質剤、性能添加剤（performance additives）、硬化剤、離型剤お

50

よび着色剤（例えば、カラーペースト）が含まれ得る。添加剤は、ポリウレタンの特定の物理的および機能的特性を実現するだけでなく、加工、樹脂の安定性、サイクル時間および全体的な収率を向上させるために使用することができる。米国特許第4374209号は、ポリウレタン合成の方法を開示しており、参照により全体が本明細書に組み込まれる。
【0156】

ポリウレタンポリマーの物理的特性の幅広い変動は、出発材料の種類、例えば、出発ポリオール、イソシアナートおよび鎖延長剤を変化させることによって達成することができる。鎖延長剤は、典型的には、ヒドロキシルアミン、グリコールまたはジアミンなどの、重合を促進する低分子量化合物である。鎖延長剤は、PUの機械的応答（剛性および可撓性）に大きく影響を及ぼす。例えば、少なくとも1つの成分が室温より低いガラス転移温度を有するポリウレタンエラストマーは、交互する可撓性（軟質）セグメントと比較的剛性および／または可動性の（硬質）セグメントからなる。相分離が重合中および重合後に発生し、硬質セグメントの会合によって形成された剛性介在物を含有する軟質セグメントのエラストマートリックスを生成する。鎖延長剤の非限定的な例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール（1，3-プロパンジオール）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、様々な長さのアルキルジオール（ $\text{HO}-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ 、式中、 p は1より大きい整数である）、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，2，6-ヘキサントリオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソソルビド、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、 N ， N ， N' ， N' -テトラキス、グリセロール、モノアシルグリセロール、ジアシルグリセロールおよびヒドロキノンビス（2-ヒドロキシエチル）（HQEE）が含まれる。

【0157】

メチレンジフェニルジイソシアナート（MDI）、トルエンジイソシアナート（TDI）、ヘキサメチレンジイソシアナート（HDI）、イソホロンジイソシアナート（IPDI）およびイソシアン酸メチル（MIC）は、ポリウレタンの製造において使用される一般的なイソシアナートである。イソシアナートのさらなる非限定的な例には、Rubinate（登録商標）9225、Rubinate（登録商標）44およびRubinate（登録商標）Mが含まれる。Rubinate（登録商標）9225は、ウレトンイミン（uretonomine）で変性された純粋なMDIである。Rubinate（登録商標）9225は純粋なMDIに由来し、安定性を向上させ、物理的特性を最大化するために適度な量の2，4'異性体で調整されている。Rubinate（登録商標）9225はプレポリマーの前駆体として使用することができる。Rubinate（登録商標）44は、38℃の融点を有する純粋な（>98%）4，4' MDIであり、室温で固体である。Rubinate（登録商標）Mイソシアナートは、標準的なポリマー性MDIである。

【0158】

ポリオールとイソシアナートを重合してポリウレタンを形成するために使用される触媒には、例えば、スズ触媒、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTDL）、二酢酸ジブチルスズ（DBTDA）、トリエチレンジアミン（TEDAまたはDABCO）、ジメチルシクロヘキシルアミン（DMCHA）、ジメチルエタノールアミン（DMEA）、およびビス-（2-ジメチルアミノエチル）エーテル（A-99）、チタン（IV）イソプロポキシド、カルボン酸スズ、ビスマスベースの触媒、カルボン酸ビスマス、カルボン酸亜鉛、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸ニッケル、カルボン酸金属塩、アミンおよびアミン触媒（例えば、JEFFCAT（登録商標）触媒（例えば、JEFFCAT（登録商標）ZF-22））が含まれる。触媒の選択は、ウレタン（ポリオール+イソシアナート、またはゲル）形成、尿素（水+イソシアナート、または「ブロー」）形成およびイソシアナ-

ト三量体化反応の3つの反応のバランスをとることに依存し得るいくつかの実施形態において、重合のために触媒は必要とされない。例えば、重合反応を加速するために、熱を使用することができる。

ポリウレタン製品

【0159】

微生物油から生成されたものを含む、本明細書に記載のヒドロホルミル化されたポリオールから生産されたポリウレタンは、植物油糧種子作物に由来するものなどの従来の油から生産されたポリウレタン材料よりも改善された安定性、耐久性、疎水性および剛性を有し得る。

【0160】

ポリウレタンは、例えば、剛性発泡体、硬質発泡体、スプレー発泡体、可撓性発泡体、接着剤、封止剤、繊維、エラストマー、注型ウレタン、コーティング、表面仕上げ、インク、塗料、合成皮革、潤滑剤および機能液、ならびにパーソナルケア製品を含むさまざまな製品の製造のために使用することができる。

【0161】

剛性発泡体および硬質発泡体は、例えば、サーフボード、パドルボード、断熱クーラー、住宅断熱材、自動車部品、航空宇宙発泡体、船舶発泡体、海洋断熱材、構造発泡体、風車の羽根、看板、映画セットの展示物発泡体、フォームローラー、軽量航空機、軽量船舶、その他の娯楽機器またはその他の屋外用機器を含む製品において使用することができる。

【0162】

スプレー発泡体は、例えば、断熱クーラー、家庭用および工業用建物の断熱材、海洋断熱材、パイプ断熱材、飛行機格納庫断熱材、鉱業および運送用の梱包などの製品において使用することができる。

【0163】

本明細書に記載されている方法によって製造された発泡体は、約 15 kg/m^3 ～約 50 kg/m^3 、約 20 kg/m^3 ～約 200 kg/m^3 、約 15 kg/m^3 、約 16 kg/m^3 、約 17 kg/m^3 、約 18 kg/m^3 、約 19 kg/m^3 、約 20 kg/m^3 、約 25 kg/m^3 、約 30 kg/m^3 、約 35 kg/m^3 、約 40 kg/m^3 、約 45 kg/m^3 、約 50 kg/m^3 、約 55 kg/m^3 、約 60 kg/m^3 、約 65 kg/m^3 、約 70 kg/m^3 、約 75 kg/m^3 、約 80 kg/m^3 、約 85 kg/m^3 、約 90 kg/m^3 、約 95 kg/m^3 、約 100 kg/m^3 、約 105 kg/m^3 、約 110 kg/m^3 、約 115 kg/m^3 、約 120 kg/m^3 、約 125 kg/m^3 、約 130 kg/m^3 、約 135 kg/m^3 、約 140 kg/m^3 、約 145 kg/m^3 、約 150 kg/m^3 、約 155 kg/m^3 、約 160 kg/m^3 、約 165 kg/m^3 、約 170 kg/m^3 、約 175 kg/m^3 、約 180 kg/m^3 、約 185 kg/m^3 、約 190 kg/m^3 、約 195 kg/m^3 または約 200 kg/m^3 の密度を有し得る。

【0164】

本明細書に記載されている方法によって製造された発泡体は、約 50 kPa ～ 1500 kPa 、約 200 kPa ～約 1100 kPa 、約 50 kPa 、約 60 kPa 、約 75 kPa 、約 90 kPa 、約 100 kPa 、約 150 kPa 、約 200 kPa 、約 300 kPa 、約 400 kPa 、約 500 kPa 、約 600 kPa 、約 700 kPa 、約 800 kPa 、約 900 kPa 、約 1000 kPa 、約 1100 kPa 、約 1200 kPa 、約 1300 kPa 、約 1400 kPa 、約 1500 kPa またはそれを超える圧縮強度を有し得る。

【0165】

可撓性発泡体は、例えば、マットレス、寝具、ペット用寝具、枕、シートクッション、自動車用クッションおよび床、カーペット下敷き、ライフジャケット、救命胴衣、敷きパッド (sleeping pad)、体操用マット、ヨガ用マット、リュックサック、ボルダリング用クラッシュパッド、身体用パッド、音響用途、フィルター、ウェットスーツ、包装、保護用の容器挿入物、フォームローラー、靴底、清掃用スポンジ、医療用スポン

10

20

30

40

50

ジ、荷物および包みの詰め物、ショルダーストラップならびにウエストストラップなどの製品において使用することができる。

【0166】

圧縮永久歪み抵抗は、特定の時間と温度下において圧縮荷重が解放された後に、発泡体が元の厚さに戻る能力である。材料の圧縮永久歪みは、加えられた力が除去されたときに残存する恒久的な変形である。本明細書に記載されている方法によって製造された可撓性発泡体は、約5%～約30%、約6%～約22%、約5%、約6%、約7%、約8%、約9%、約10%、約11%、約12%、約13%、約14%、約15%、約16%、約17%、約18%、約19%、約20%、約21%、約22%、約23%、約24%、約25%、約26%、約27%、約28%、約29%または約30%の圧縮永久歪み抵抗を有し得る。

10

【0167】

接着剤は、例えば、布地、不織布、金属、合成繊維、天然繊維、プラスチック、木材、コンクリート、セラミック、プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック、ゴム、カーペット、紙、段ボール、ビニール、カーペットの裏地、クライミングスキン、ジャケット、テント、包み(packs)、手袋、靴、ゴーグルならびにその他の屋外用機器および衣類などの材料を接着するためなどの製品において使用することができる。

【0168】

封止剤は、例えば、アスファルト、セメント、コンクリート、セラミック、タイヤ、木材、金属、ガラス、真空系、ボートの船体または骨用などの製品において使用することができる。

20

【0169】

エラストマーは、例えば、ハイドレーションブラッダー、可撓性液体貯蔵容器、水筒、リュックサック、ダッフルバッグ、荷物、ギアボックス、海洋ファブリック、水泳用ゴーグル、ガセット、ワイヤーおよびケーブルのコーティング、チューブ、ハンドルグリップおよび履物（例えば、ハイキングブーツ、アプローチシューズ、トレイルランニングシューズ、ロッククライミングシューズおよび運動靴）などの製品において使用することができる。

【0170】

軟質セグメント濃度(SSC)は、エラストマーの硬質セグメントと軟質セグメントの比率の尺度である。本明細書に記載されている方法によって製造されたエラストマーは、約20%～約90%、約20%～約80%、約20%～約70%、約10%、約15%、約20%、約25%、約30%、約35%、約40%、約45%、約50%、約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、約85%または約90%のSSCを有し得る。

30

【0171】

注型ウレタンは、例えば、車輪（例えば、スケートボード、ローラーブレードおよびローラースケート用）、車輪およびキャスター（例えば、カートおよび家具用）、ローラーコンベヤ、スポーツゴーグル用のフレーム（例えば、ダートバイク、オートバイおよびウィンタースポーツ用）および樹脂（例えば、試作用）などの製品において使用することができる。

40

【0172】

本明細書に記載されている方法によって製造された樹脂は、約0.04MPa～約70MPa、約0.04MPa～約80MPa、約0.04MPa、約0.05MPa、約0.10MPa、約0.15MPa、約0.20MPa、約0.25MPa、約0.30MPa、約0.35MPa、約0.40MPa、約0.45MPa、約0.50MPa、約0.55MPa、約0.60MPa、約0.65MPa、約0.70MPa、約0.75MPa、約0.80MPa、約0.85MPa、約0.90MPa、約0.95MPa、約1MPa、約2MPa、約3MPa、約4MPa、約5MPa、約6MPa、約7MPa、約8MPa、約9MPa、約10MPa、約11MPa、約12MPa、約13MP

50

a、約14MPa、約15MPa、約16MPa、約17MPa、約18MPa、約19MPa、約20MPa、約21MPa、約22MPa、約23MPa、約24MPa、約25MPa、約26MPa、約27MPa、約28MPa、約29MPa、約30MPa、約31MPa、約32MPa、約33MPa、約34MPa、約35MPa、約36MPa、約37MPa、約38MPa、約39MPa、約40MPa、約41MPa、約42MPa、約43MPa、約44MPa、約45MPa、約46MPa、約47MPa、約48MPa、約49MPa、約50MPa、約51MPa、約52MPa、約53MPa、約54MPa、約55MPa、約56MPa、約57MPa、約58MPa、約59MPa、約60MPa、約61MPa、約62MPa、約63MPa、約64MPa、約65MPa、約66MPa、約67MPa、約68MPa、約69MPa、約70MPa、約71MPa、約72MPa、約73MPa、約74MPa、約75MPa、約76MPa、約77MPa、約78MPa、約79MPa、約80MPaまたはそれを越える引張強度を有し得る。

10

【0173】

本明細書に記載されている方法によって製造された樹脂は、約1%～約300%、約2%～約300%、約1%、約2%、約3%、約4%、約5%、約6%、約7%、約8%、約9%、約10%、約15%、約20%、約25%、約30%、約35%、約40%、約45%、約50%、約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、約85%、約90%、約95%、約100%、約105%、約110%、約115%、約120%、約125%、約130%、約135%、約140%、約145%、約150%、約155%、約160%、約165%、約170%、約175%、約180%、約185%、約190%、約195%、約205%、約210%、約215%、約220%、約225%、約230%、約235%、約240%、約245%、約250%、約255%、約260%、約265%、約270%、約275%、約280%、約285%、約290%、約295%、約300%またはそれを越える破断伸びを有し得る。

20

【0174】

コーティング、表面仕上げ、インクおよび塗料は、例えば、織物、布地、不織布、皮革、合成皮革、木材、ナイロン、金属、天然繊維、合成繊維、セラミック、プラスチック、再生プラスチック、コンクリート、難燃性衣類、紙、新聞、石材および電子機器などの表面用の表面仕上げ、インクおよび塗料などの製品において使用することができる。インクには、例えば、印刷用インク、トナー、インクジェット印刷、保存用インク(preservation ink)および布地用インクが含まれ得る。仕上げには、例えば、スケートボード、サーフボード、パドルボード、カイトボード、スノーシューズ、帆船および衣類、例えば、ジャケット、レインジャケット、スキージャケット、レインペイント、防水長靴(wader)、靴下、下着、テント、天蓋(canopies)、包みおよび荷物に対して使用される仕上げが含まれ得る。

30

【0175】

合成皮革製品、例えば、履き物(例えば、登山靴、ハイキングブーツ、アプローチシューズ、スノーシューズ、サイクリングシューズ、クリート靴、ランニングシューズ、ドレスシューズ)、衣類または衣服(例えば、ジャケットおよびズボン)、自動車および航空宇宙インテリア、船舶の座席およびインテリア、家庭用家具、オフィス用家具、バッグ、ハンドバッグ、財布、電話カバー、電子機器のケース、時計のバンド、ベルト、自転車のシート、リュックサック、手袋ならびにスポーツ用具(例えば、野球のグローブ、フットボールのボール、サッカーボール、体操器具およびバイク用スーツ)を含む。

40

【0176】

潤滑剤および機能液は、例えば、金属加工、機械加工液、切削液、金属プレス加工、金属成形、伸線、炉の鎖(oven chain)の潤滑、グリースおよび油圧液用などの製品において使用することができる。

【0177】

パーソナルケア製品には、例えば、リップクリーム、リップグロス、ローション、日焼

50

け止め、皮膚軟化剤、シャンプーおよびコンディショナーが含まれ得る。

【実施例】

【0178】

【実施例1】藻油からのヒドロホルミル化され、水素化されたポリオールの合成およびその性質決定。

【0179】

本実施例では、藻油（91%オレアート、5%リノレアート、1.8%パルミタートおよび1.12%その他、88g $I_2/100g$ のヨウ素価（IV））からのヒドロホルミル化され、水素化されたポリオールの合成について説明する。ポリオールは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）、示差走査熱量測定（DSC）および熱重量分析（TGA）によって性質決定された。2Lの圧力反応器に、450gの藻油、0.45gのRh（アセチルアセトナートジカルボニルロジウム（I））としておよび2.48gのトリフェニルホスフィン（TPP）リガンドを充填した。容器に4x100psigの合成ガスを流し、次いで、90℃に加熱した。合成ガスの圧力を1000psigで6時間維持した後、容器を室温まで冷却し、合成ガスを排出した。反応器を開き、225mLのイソプロパノールと45gのラネーニッケルを入れ、再び閉じた。次に、混合物に4x100psigの水素を流し、続いて110℃に加熱した。水素圧を1000psigで5時間維持し、反応器を冷却し、開いて、さらに100mLのイソプロパノールで希釈した。反応器の内容物をセライト（登録商標）で濾過して、ラネーニッケルおよびRh触媒を除去した。真空下で溶媒を除去した後、480グラムの粘稠な液体が得られた。

【0180】

得られたポリオールのヒドロキシル価は、ASTM法E1899によって、173mg KOH/g（理論的には175mg KOH/g）であると決定された。ポリオールは、25℃で2.6Pa・sの粘度を有した。したがって、油のポリオールへの変換は定量的であった。

【0181】

ポリオール生成物および藻油基質のGPC分析は、ポリオールピークが左にシフトすることを示し、これは、藻油基質と比較して分子量（MW）が増加したことを示した（図2）。さらに、GPCはポリオールの単一の狭いピークを示し、すべての藻油出発材料がポリオールに変換されたことを確認した。

【0182】

FT-IRを使用して、試料の化学的構成を評価した。藻油中に存在した3005 cm^{-1} および1650 cm^{-1} におけるシグナル（C=C結合を示す）は、ポリオール中には存在しなかった。3000~3700 cm^{-1} に幅広いピークが出現したのは、ポリオール中に形成されたヒドロキシル基のO-H伸縮振動によるものであった（図3）。

【0183】

ポリオールの熱特性を評価するために、DSCを使用した。DSC曲線は、-46℃で融点（ T_m ）を示し、56℃でシグナルを示した。56℃での信号は、ヒドロホルミル化を受けなかったが水素化反応の間に還元された完全に水素化されたオレイン酸部分の融解に起因する可能性がある（図4）。

【0184】

藻類ポリオールの熱安定性は、TGAを介して評価した。図5に示されているデータは、346℃の温度でのわずか5%の重量低下によって証明されるように、ポリオールが優れた熱安定性を有することを示した。

【0185】

【実施例2】メチル化、ヒドロホルミル化および水素化された脂肪酸の藻油からの調製。

【0186】

未変化の藻類トリグリセリド油と同様に、このような油に由来する脂肪酸およびメチルエステルはヒドロホルミル化することができる。本実施例では、メチル化およびヒドロホ

10

20

30

40

50

ルミル化された脂肪酸は、図6に示されるように、2つの工程で調製された。脂肪酸メチルエステルを生成するために、合成は、藻油（91%オレアート、5%リノレアート、1.8%パルミタートおよび1.12%その他、88g $I_2/100g$ のヨウ素価（IV））のメチル化を含み、その後、メチルエステルのヒドロホルミル化および水素化を行ってポリオールを形成する。AO、藻油；M-AO、メチル化された藻油；HF-H-M-AO、メチル化およびヒドロホルミル化された脂肪酸。

【0187】

藻油の脂肪酸メチルエステルの生成は以下のように行った。藻油（100g、トリオレインと仮定して約0.115mol）、メタノール（165g、約5.16mol、油に対して約45倍モル過剰）およびカリウムメトキシド（1g、油に対して1%wt/wt）を、復水器を取り付けた500mLフラスコ中に混ぜ合わせた。混合物を還流条件下（70℃）で3時間激しく攪拌した。次に、混合物を約50℃に冷却し、Amberlite IR120H樹脂を添加して反応を中和した。次に、混合物を50℃で1時間攪拌した。Amberlite IR120H樹脂を濾別し、回転蒸発によって溶媒を除去した。分液漏斗によってグリセロールを除去し、次いで、10mLの水で洗浄した。有機相中の残留溶媒と水を、70℃で2時間の高真空下での回転蒸発によって除去した。

【0188】

得られた脂肪酸メチルエステルのヒドロホルミル化を以下のように行った。500mLの反応器に、メチル化された藻油（100g）と触媒（0.1gのRh(CO)₂acacおよび0.55gのTPP）を加えた。反応器に合成ガスを4x100psigで流し、90℃に加熱し、合成ガスの圧力を1000psiに6時間維持した。反応器を室温に冷却し、合成ガスを放出した後、反応器を開き、50gのイソプロパノールおよび10gのラネーニッケルを加えた。次に、混合物に水素を4x100psigで流し、1000psiで5時間、110℃に加熱した。次に、反応器を室温に冷却し、開けた。混合物をさらに100mLのイソプロパノールで希釈し、Celite（登録商標）でろ過してNiおよびRh触媒を除去した。残留溶媒は、60℃で低圧下での回転蒸発、続いて70℃で2時間の高真空によって除去した。得られたポリオールは、ヒドロキシル価（OH#）、FT-IRおよびGPCによって性質決定した。ヒドロキシル価は、ASTM法E1899によって評価され、158mg KOH/gであると決定され、これは、脂肪酸メチルエステルのポリオールへの約90%の変換率であった。藻油、脂肪酸メチルエステルおよびヒドロホルミル化され、水素化された脂肪酸メチルエステルのGPC分析が図7に示されている。藻油（トリグリセリド）は、約32.5分で単一のピークとして溶出した。予想通り、脂肪酸メチルエステル（M-AO；赤い曲線）の溶出プロファイルは、グリセロール骨格からの切断による分子量の大幅な減少により右にシフトしたが、ヒドロホルミル化され、水素化された生成物（HF-H-M-AO）は、対応する分子量の増加により、わずかに早く溶出した。

【0189】

藻油および藻油に由来する脂肪酸メチルエステルのFT-IR分析はいずれも、3005cm⁻¹および1640cm⁻¹にC=C結合を示すピークを示しているが、ヒドロホルミル化後に消失した（図8）。ヒドロホルミル化され、水素化された脂肪酸メチルエステルには、強く広いOHピークが3300cm⁻¹に観察された。

【0190】

【実施例3】オレイン酸のヒドロホルミル化され、水素化されたメチルエステルからのポリエステルジオールの合成。

【0191】

オレイン酸のヒドロホルミル化され、水素化されたメチルエステル（HFMEA；91%オレアート、5%リノレアート、1.8%パルミタートおよび1.12%その他から構成される藻油に由来；88g $I_2/100g$ のヨウ素価（IV））を、実施例2に概説されているように調製した。ポリウレタン（PU）エラストマー材料中の軟質セグメントとして、1,6-ヘキサンジオール（1,6-HD）を使用した。ポリエステルジオー

ルは、開始剤として1, 6-HD、触媒として0.14% DBTDLを使用してHFMEAをポリエステル化することによって調製した。この反応は、図9に概略的に示されている。

【0192】

PUエラストマー用の軟質セグメントを作製するためのHFMEAと1, 6-HDの比率は、開発されているジオールの望ましい分子量に大きく依存する。本実施例では、エラストマーPU中で軟質セグメントとしての役割を果たすために、1000および2000のジオール分子量を合成した。

【0193】

例として、 $MW = 2000$ に対する原材料含有量は、次の式を使用して計算された。この式は、1モルの1, 6-HDと反応して所望の分子量の軟質セグメントを得るために必要とされるHFMEAのモル数を決定するために使用することができる。 $M_{\text{ポリオール}}$ 、ポリエステルの所望の分子量； $M_{1,6HD}$ 、1, 6ヘキサンジオールの分子量（118.1 g/mol）； M_{HFMEA} 、HFMEAの分子量（328.3 g/mol）； M_{CH_3OH} 、メタノールの分子量（32 g/mol）； n 、所望の $M_{\text{ポリオール}}$ を得るために必要とされるHFMEA（またはメタノール）のモル数。

【0194】

$$M_{\text{ポリオール}} = M_{1,6HD} + n (M_{HFMEA} - M_{CH_3OH})$$

【0195】

2000のMWを有する所望のポリオールについて、HFMEAのモル数とメタノールのモル数を次のように計算した。

【0196】

$$2000 = 118.1 + n (328.3 - 32)$$

【0197】

$$n = 6.351 \text{ mol の HFMEA または mol の メタノール}$$

【0198】

したがって、1, 6-HDの各モルに対して、2085 gのHFMEAおよび203.2 gのメタノールが必要であった。

【0199】

1000の分子量を有する所望のポリオールの場合、HFMEAのモル数は次のように計算された。

【0200】

$$1000 = 118.1 + n (328.3 - 32)$$

【0201】

$$n = 2.976 \text{ mol の HFMEA または mol の メタノール}$$

【0202】

したがって、1, 6-HDの各モルに対して、977 gのHFMEAおよび95.2 gのメタノールが必要であった。

【0203】

上記の計算に基づいて、ポリエステルポリオールの2つの製剤（2000および1000の分子量）を調製した。2000MWのポリエステルポリオールについては、52.12 gのHFMEA、2.95 gの1, 6-HDおよび0.08 g（0.14%）のDBTDL触媒が使用された。1000MWのポリエステルポリオールには、44.00 gのHFMEA、5.5 gの1, 6-HDおよび0.07 gのDBTDL（0.14%触媒）を使用した。両方の合成のために、Dean-Stark Trapをポリエステル化反応器として使用した。反応器に、HFMEA、1, 6-HDおよびDBTDLを加えた。反応器は、最初、窒素スパージをしながら160℃に加熱された。メタノールの連続除去を通じて、ポリエステル化の平衡はポリエステルポリオールの形成にシフトした。次に、温度を次のように段階的に上昇させた。160℃1時間、180℃に3時間上昇、200℃に3時間上昇、最後に210℃に3時間上昇。得られたポリオールは、OH価、粘

10

20

30

40

50

度、酸価、MW（OH#に基づいて計算）、GPCおよびFT-IRによって性質決定した。ヒドロキシル価、粘度、酸価、およびMWデータを表2に示す。

【表2】

表2

特性	藻類HF-ポリオール(M=2000)	藻類HF-ポリオール(M=1000)
ヒドロキシル価(mgKOH/g)	44.2	88.2
粘度@25°C(Pa·s)	7.79	2.60
酸価(mgKOH/g)	0.2	0.32
MW(g/mol)	2540	1270

10

【0204】

図10は、MW2000（左のピーク；黒い線）およびMW1000（右のピーク；青い線）の藻類ポリオールに対する2つのGPC曲線の重ね合わせを示している。予想通り、各ポリオールスペクトルは、部分反応に起因する一連のより小さなMWピークを示した。

【0205】

図11は、1,6ヘキサンジオールによって開始されたHFMEAのポリエステル化によって調製された両ポリエステルジオール（ポリオール-1270およびポリオール-2540）のFT-IRスペクトルを示している。3400~3500 cm⁻¹のヒドロキシル基の吸収帯が観察される。3009 cm⁻¹での二重結合の吸収は観察されない。約1750 cm⁻¹におけるエステル結合からのカルボニル基の存在、約1100 cm⁻¹におけるC-O結合も観察される。

20

【0206】

【実施例4】ポリエステルジオール、イソシアナートRubinate（登録商標）9225（モノマーMDI）およびブタンジオール（1,4-BD）からのポリウレタンエラストマーの調製。

【0207】

本実施例では、プレポリマー技術を使用してPUエラストマーを調製した。この方法を使用して、実施例3のように調製されたポリエステルジオールを、計算された量のイソシアナートと反応させて、「準プレポリマー」を得た。準プレポリマーは、末端イソシアナート基を有するポリオールと遊離のメチレンジフェニルジイソシアナート（MDI）を含有する。続いて、準プレポリマーを鎖延長剤（1,4-BD）と反応させて、図12に示されているように、最終ポリマーを得た。

30

【0208】

PUエラストマー材料は、「硬質」セグメントと「軟質」セグメントから構成されている。硬質セグメントと軟質セグメントの比率は、軟質セグメント含有量（SSC）と呼ばれる。本実施例では、約2000の分子量を有するポリオールを使用した70%のSSCを有するPUエラストマーを調製した。約1000のMWを有するポリオールを使用した50%のSSCを有する第2のPUエラストマーも調製した。ポリエステルジオールは、実施例3に概説されているように調製した。配合成分を表3に示す。ポリオールは、ヒドロホルミル化された脂肪酸メチルエステル、1,4-BD（MW=90、EW=45）および純粋なMDI（MW=250、EW=125）から誘導された。ポリオールは、それぞれ、2450および1350のMW、44（AHF-44）および88（AHF-88）のOH#を有していた。

40

50

【表 3】

表3

試料	ポリオール(g)	MDI(g)	1, 4-BD(g)
AHF-44-70%SSC	15	4. 4	1. 1
AHF-88-50%SSC	18	13. 5	3. 6

【0209】

各製剤について、ポリオールを125mLの三角フラスコ中に入れ、70℃に加熱し、数分間低真空下に保った。次に、攪拌しながら1, 4-BDを注入し、1, 4-BDが完全に組み込まれるまで混合物を70℃でインキュベートした。次に、2分間攪拌を続けながら、MDIを混合物中に注入し、予め110℃に加熱された型の中に移した。50%および70%のSSC注型ウレタンの画像が図13に示されている。試料を一晩硬化し、室温で24時間、試験前に後硬化した。試料は、ASTM D638-03を使用した引張特性の評価およびShore A硬度計を使用したショア硬さの評価を含む、熱的試験(DSC)および機械的試験にかけられた。結果を表4に示す。T_g、ガラス転移温度；T_m、融解温度。

【表 4】

表4

PUエラストマー	密度(g/cm ³)	T _g (°C)	T _m (°C)	引張強度(MPa)	伸び(%)	ヤング率(MPa)	ショアA硬さ
AHF-88-50%SSC	1. 03	-52	210	6. 143	64	33	50
AHF-44-70%SSC	1. 03	-62	190	2. 417	85	3. 2	89

【0210】

【実施例5】ヘキサジオールおよびチタンイソプロポキシドを触媒として用いるエステル交換によるポリエステルポリオールの重合。

【0211】

図14は、HFMEAを1, 6-HDおよびTi(IV)イソプロポキシドと反応させた重合反応の概略図を示している。HFMEAは、実施例2に概説されるように、5×100gのバッチで調製された。各バッチのOH価、粘度、%変換および%収率を表5に示す。^a変換率は、実験的および理論的なOH#： $(OH\#_{exp}/OH\#_{th}) \times 100\%$ から計算された。OH#_{th}は174mgKOH/gである。^b収率は、実験的および理論的な生成物重量(110.8g)から計算された： $(Weight_{exp}/110.8) \times 100\%$ 。

【表 5】

表5

HF-H-M-AO	OH# (mgKOH/g)	粘度 (mPa·S)	変換 ^a (%)	体重 (g)	収率 ^b (%)
1	174	54	100	97	87. 5
2	170		97. 7	103	92. 9
3	167		96. 0	102	92. 0
4	170		97. 7	103	92. 9
5	169		97. 1	104	93. 8

【0212】

1000の平均分子量を有するポリエステルジオールを調製するために、2つの別々の反応（ジオールー1およびジオールー2）を調製した。各反応について、HFMEA（100g、0.30mol）、1,6-HD（12.5g、0.106mol）およびチタンイソプロポキシド（0.563g、または0.5重量%のHFMEA+1,6-HD）を、Dean-Stark Trapと復水器を取り付けた500mLフラスコ中に加えた。各混合物を激しく攪拌し、窒素スパージをしながら150℃で2時間加熱した。次に、温度を180℃に上昇させ、この過程をさらに3時間続けた。次に、温度をさらに3時間、200℃にさらに上昇させた。各混合物を室温まで冷却した。各混合物をクロロホルム中に溶解し、活性炭で1時間脱色した。Celite（登録商標）上でのろ過によって活性炭を除去した後、70℃で2時間、高真空下での回転蒸発により残留溶媒を除去した。この反応により、94gの淡褐色の透明な生成物が約91%の収率で得られた〔メタノール（CH₃OH）の分子量は32.08である；ジオールの理論重量：113.06-32.04×0.3=103.45g；ジオールの収率：94.0/103.45×100%=90.9%〕。2つのポリエステルジオールは、OH#、酸価（AV）、粘度、OH価当量およびMWを測定することによってさらに性質決定された（表6）。2つのポリエステルジオールの化学構造は、GPC（図15）およびFT-IR（図16）によってさらに評価された。

【表6】

表6

ポリエステルジオール	OH# (mgKOH/g)	AV (mgKOH/g)	粘度 (Pa·S)	OH#当量 (=56100/OH#)	Mw (=2×OH当量)
ジオールー1	96	0.5	1.4	584	1168
ジオールー2	93	0.6	1.4	603	1206
組み合わせ	92	0.3	1.5	610	1220

【0213】

GPCスペクトルでは、2つのより高分子量のポリエステルジオール（ジオールー1およびジオールー2）とより低分子量の部分生成物が最初に溶出した。より低分子量の出発物質である1,6-HDとHFMEAは後で溶出した。

【0214】

FT-IRでは、3400~3500cm⁻¹におけるヒドロキシル基の強い吸収帯が観察された。3009cm⁻¹での二重結合の吸収は観察されなかった。エステル結合のカルボニル基に起因する約1750cm⁻¹における吸収帯も観察された。

【0215】

【実施例6】ポリエステルジオール、イソシアナートRubinate（登録商標）9225および1,4-BDからのポリウレタンエラストマーの調製。

【0216】

50~60%の目標SSC含有量を有するエラストマーPUを調製するために、実施例5からプールされた藻油ポリオール（AOP）およびRubinate（登録商標）9225を、1,4-BDと同様に調合した。2つの調合物が表7に示されている。

10

20

30

40

50

【表 7】

表7

試料	AOP (g)	AOP (当量)	1, 4-BD (g)	1, 4-BD (当量)	Rubinate(登録商標) 9225 (g)
JH-AOP-50%SSC	10. 29	0. 0169	2. 01	0. 0447	8. 36
JH-AOP-60%SSC	12. 34	0. 0203	1. 35	0. 030	6. 84

【0 2 1 7】

ポリエステルジオールを125mL三角フラスコの中に入れ、70～80℃に加熱し、低真空下で数分間保持して空気を除去した。1, 4-BDを強く攪拌しながら混合物中に注入し、攪拌しながら70℃で混合物を加熱し続けた。Rubinate(登録商標)9225を混合物中に注入し、混合物を約2分間攪拌した後、120℃に予め加熱した型の中に移した。次に、120℃で試料一晚硬化させ、室温で24時間後硬化させ、引張強度(ASTM D68-03)および硬度(表8)などの熱特性(DSC)および機械的特性に関して試験した。図17は、50%および60%のSSCの注型ウレタンの画像を示している。表9は、70%のSSC含有量を有するエラストマーPUと比較した、50%および60%のSSC含有量を有するエラストマーPUのガラス転移温度(T_g)および硬質セグメント融点(T_m)を示している。

【表 8】

表8

試料	引張強度(MPa _a)	伸び(%)	降伏応力(MPa _a)	ヤング率(MPa)	ショアA硬さ
JH-AOP-50%SSC	8. 0	179	7. 4	11	89
JH-AOP-60%SSC	9. 7	117	9. 4	31	87

【表 9】

表9

試料	T_g (°C)	硬質セグメント T_m (°C)
JH-AOP-50%SSC	-42	185
JH-AOP-60%SSC	-41	157
MI-AOP-70%SSC	-40	60

【0 2 1 8】

【実施例7】ヒドロホルミル化され、水素化された高オレイン酸藻油ならびにRubinate(登録商標)44(R44、Huntsman; 純粋なMDI)、Rubinate(登録商標)9225(R9225、Huntsman; ウレトンイミン修飾されたモノマーMDI)およびRubinate(登録商標)M(RM、Huntsman; 標準的なポリマー性粗製MDI)を含む3つの異なるイソシアナートからのポリウレタン注型樹脂の調製。

【0 2 1 9】

本実施例では、触媒は使用されなかった。1%のDBTDLを用いると、反応のゲル化点はわずか10秒であった。DBTDLを10分の1に減らすと、ゲル化点がちょうど52秒に増加し、ほとんどの用途に対する可使用時間にはなお全く十分ではなかったが、ゲル化点を最適化するために、触媒の充填方法および種類を変更することができる。すべての注型ウレタン反応は同じ条件下で実施された。室温で10分間ポリオールを真空にし、真空から取り出した後、イソシアナートを加えた。ポリオール-イソシアナート混合物を十

分に混合し、2分間真空に戻した後、オープン内において110℃で一晩加熱されたステンレス鋼の型の中に移した。樹脂の配合および特性を表10に列記する。^aイソシアナート指数は1.02である。^bガラス転移温度。^c5%重量低下の温度。

【表10】

表10

フィルム	HF-AO-ポリオール (g)	イソシアナート ^a (g)	破断時の引張強度(MPa)	破断伸び(%)	T _g ^b (°C)	T _{5%} ^c (°C)
注型-1	13	R44, 4.96	3.45±0.52	84.9±11.9	-1.6	338
注型-2	13	R9225, 5.28	6.17±0.12	94.9±2.2	3.8	342
注型-3	13	RM, 5.36	11.9±1.2	68.7±1.4	15.4	345

【0220】

注型ウレタンの特性は、使用されるイソシアナートの種類に関連している。引張強度（図18）、ガラス転移温度（図19）、および5%の重量低下での温度（図20）は、イソシアナートの官能性の増加とともに増加した。T_g値が室温より下であったので、ポリマーはゴム状の状態であった。室温で、ポリマーは高い伸びおよび低下した強度を示した。しかしながら、ポリマーは、エラストマーとして使用するために高い強度を有し、接着剤として使用するために強くて丈夫であろう。これらのポリオールはヒマシ油と同様のヒドロキシル価を有するので、これらのポリオールは、二重結合を有さない（すなわち、より高い酸化安定性）というさらなる利点を備えた、ヒマシ油の興味深い代替品となる可能性を秘めている。

【0221】

【実施例8】ヒドロホルミル化され、水素化された高オレイン酸藻油（実施例1）からのポリウレタン硬質発泡体の調製。

【0222】

藻類ポリオール（ポリオール）、グリセロール（GLY）、B8871（TEGOST AB（登録商標）界面活性剤、Evonik）、ZF-22（JEFFCAT（登録商標）アミン触媒、Huntsman）、DBTDL（ジラウリン酸ジブチルスズ、Evonik）、DMEA（Jeffcatアミン触媒、Huntsman）、水（発泡剤として）およびイソシアナート（Rubinate（登録商標）M；RM）から構成される配合物中のヒドロホルミル化され、水素化された高オレイン酸藻油から、異なる密度を有する剛性発泡体を作製した。対応するクリーム時間、立ち上がり時間およびタックフリー時間を有するさまざまな配合物を表11に示す。

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表11

発泡体－ 2－1	ポリオール (g)	GLY (g)	B8871 (g)	ZF－22 (g)		水 (g)	RM (g)	合計 (g)	混合時間 (秒)	クリーム時間 (秒)	立ち上がり時間 (秒)	タック(tackle)フリー時間 (秒)
	90pph	10pph	2pph	0.5pph		3pph						
	18	2	0.4	0.1		0.6	27.6	48.7	8	42	170	307
発泡体－ 2－2	ポリオール (g)	GLY (g)	B8871 (g)	ZF－22 (g)	DBTDL (g)	水 (g)	RM (g)	合計				
	90pph	10pph	2pph	0.5pph	0.2pph	3pph						
	18	2	0.4	0.1	0.04	0.6	27.6	48.7	8	—	20	
発泡体－ 2－3	ポリオール (g)	GLY (g)	B8871 (g)	ZF－22 (g)		水 (g)	RM (g)	合計				
	90pph	10pph	2pph	1pph		3pph						
	18	2	0.4	0.2		0.6	27.6	48.8	8	12	60	132
発泡体－ 2－4	ポリオール (g)	GLY (g)	B8871 (g)	DMEA (g)		水 (g)	RM (g)	合計				
	90pph	10pph	2pph	1pph		3pph						
	9	1	0.2	0.1		0.3	13.8	24.4	8	50	92	152
発泡体－ 1	ポリオール (g)	GLY (g)	B8871 (g)	ZF－22 (g)		水 (g)	RM (g)	合計				
	90pph	10pph	2pph	1pph		1pph						
	27	3	0.6	0.3		0.3	31.5	62.7	8	11	60	147
発泡体－ 3	ポリオール (g)	GLY (g)	B8871 (g)	ZF－22 (g)		水 (g)	RM (g)	合計				
	90pph	10pph	2pph	1pph		6pph						
	9	1	0.2	0.1		0.6	18.7	29.6	8	7	65	132

10

20

30

【0 2 2 3】

触媒充填、触媒の種類、水およびイソシアナートを変化させながら、総ポリオール（グリセロール＋藻類ポリオール）および界面活性剤（pph）を一定に保つことにより、さまざまな密度の硬質発泡体を製造した。表11に示すように、0.5pphのZF－22を含む発泡体（発泡体－2－1）は、タックフリー時間（307秒）が長すぎた。しかしながら、0.2pphのDBTDLを添加した場合（発泡体－2－2）、反応が速すぎてクリーム時間を観察することができず、発泡体のセル構造が不良であった。ZF－22の含有量を0.5pphから1pph（発泡体－2－3）に増やすと、処理時間が改善された。発泡体の特性が表12に列記されている。圧縮強度は発泡体の密度と直接関連していた。

40

50

【表 1 2】

表12

発泡体	密度 (kg/m ³)	圧縮強度 (kPa)
発泡体-2-1	56	303
発泡体-2-2	89	503
発泡体-2-3	68	399
発泡体-2-4	61	361
発泡体-1	122	1080
発泡体-3	42	248

10

【0 2 2 4】

【実施例 9】ヒドロホルミル化され、水素化された高オレイン酸藻油（実施例 1）および Rubinate（登録商標）9225（R9225、Huntsman、ウレトニミン修飾されたモノマーMDI）からのポリウレタン接着剤の調製。

【0 2 2 5】

本実施例では、触媒は使用しなかった。PUの接着性を評価するための基板としてオークとアルミニウムを使用した。6gのヒドロホルミル化され、水素化された藻類ポリオール（OH# = 169mg KOH/g、EW = 330）を2.47gのRubinate（登録商標）9225（NCO = 31.5%、EW = 133.3、官能性2.06）と合わせ、よく混合し、基板の1平方インチの領域に広げた。次に、接着剤が塗布された領域に沿って別の基板を重ね合わせた。2つの基板を一緒に留めて、80℃で12時間硬化させた。高温での硬化は必要なかったが、反応を加速させ、試験前の待機時間を短縮した。ASTM規格D2339-引張荷重による剪断での2枚重ね木材構造における接着剤の強度特性の標準試験方法およびD1002-引張荷重による単純重ね合わせ継ぎ手接着で接着された金属検体（金属対金属）の見かけの剪断強度の標準試験方法に従って、得られた接着剤を試験した。接着剤の特性を表13に列記する木材および金属の破壊はいずれも、凝集破壊であった。木材およびアルミニウムの重ね剪断強度は、それぞれ2.5MPaおよび1.4MPaであった。

20

30

【表 1 3】

表13

基板	重ね剪断強度(MPa)	破壊
オーク	2.5±0.5	凝集
アルミニウム	1.4±0.3	凝集

【0 2 2 6】

【実施例 10】藻油のトリアシルグリセロール（TAG）組成の分析。

【0 2 2 7】

トリグリセリド油中に存在するTAGの多様性を評価するために、LC/TOF-MS（液体クロマトグラフィー／飛行時間型質量分析）によって試料を分析した。分画はC18カラム（Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.2μm、2.0X200mm）で行い、続いてAPCI（Atmospheric Pressure Chemical Ionization）源を備えたAgilent TOF LC-MSで個々のピークを調べた。図21に示されているように、NuChek参照標準51A（A）および54A（B）は、LCカラム上で、優れたベースラインピーク分解能ならびにTAG種および保持時間の一致を示した（PPPとSSSは、2つの標準間にお

40

50

いて共通した)。

【0228】

NuChekからのLC TAG標準を、Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.2 μ m、2.0 X 200mmカラムにかけて、APCIイオン化源を搭載したAgilent TOF LC-MS上でのMSによって確認した。図21A中のTAG標準は、等しい質量量のトリカプリン、トリラウリン、トリミリスチン、トリパルミチンおよびトリステアリン（それぞれ、CaCaCa、LaLaLa、MMM、PPPおよびSSS）から構成された。図21B中のTAG標準は、等しい質量量のトリパルミチン、トリパルミトレイン、トリオレイン、トリステアリンおよびトリリノレイン（それぞれ、PPP、PoPoPo、SSS、OOOおよびLLL）から構成された。

10

【0229】

藻油と比較して、大豆油はより多様なTAG集団を有する。表14は、大豆油、中オレイン酸藻油および高オレイン酸藻油の脂肪酸プロファイルを示し、GC/FIDによって測定されたさまざまな種類の脂肪酸メチルエステル（FAME）を示している。中オレイン酸藻油および高オレイン酸藻油のTAGプロファイルを表15に示す。

【0230】

図22に示されている大豆TAGプロファイル（Essential Wholesale、左の棒）は、NuChek標準に関して説明されているとおりに生成された。このTAGプロファイルを、文献中で生成されたTAGプロファイル（文献、右の棒）と比較し、結果間に優れた一致が存在した。文献値は、W. E. Neff and W. C. Byrdwell, Soybean Oil Triacylglycerol Analysis by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, JAOCs, Vol. 72, no. 10 (1995) から取得した。Ln、リノレン酸；L、リノール酸；P、パルミタート；O、オレイン酸；S、ステアレート。

20

【表14】

表14

大豆油										
FAME	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C20:2	C24:0
面積%	11.08	0.11	4.06	22.89	52.05	6.87	0.41	0.28	0.38	0.11
中オレイン酸藻油(65%オレイン酸含有量)										
FAME	C14:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0			
面積%	0.92	18.91	4.22	65.48	8.80	0.14	0.52			
高オレイン酸藻油(88%オレイン酸含有量)										
FAME	C14:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0			
面積%	0.42	2.06	0.90	88.34	6.08	0.34	0.10			

30

40

50

【表 15】

表15

TAG	中オレイン酸藻油(65%)	高オレイン酸藻油(88%)
LLL	—	0.9
OLL	—	1.2
LOL	1.8	—
PLL	0.8	—
OOL	8.3	6.5
POL	4.5	—
OOM+POL	1.0	—
PPL	0.9	—
OOO	37.9	86.2
OOP	24.6	2.9
POP	9.7	—
OOS	8.1	1.3
OOG	—	1.0
POS	2.5	—
合計	100.0	100.0

10

【0231】

20

図23は、大豆油（図22から；Essential Wholesale）と高オレイン酸藻油（実施例1～9から）との間の比較を示す。大豆油は16のTAG種を有し、1%超のTAGを含んでいたのに対して、高オレイン酸藻油は4つのTAG種のみを有し、トリオレイン（OOO）が全TAG種の86%超を占めていた。

【0232】

TAGは、Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.2μ、2.0×200mmカラムで分離され、APCIイオン化源を備えたAgilent TOF LC-MS上でのMSによって確認された。G、ゴンドイン酸；Ln、リノレン酸；L、リノール酸；P、パルミタート；O、オレイン酸；S、ステアラート。

【0233】

30

【実施例11】GPCおよびOH#によって評価された、ヒドロホルミル化および水素化反応中のポリオールの物理的特性に対する水素化圧力の影響。

【0234】

触媒の種類および充填に関する反応条件は、実施例1に記載された条件と同一であった。表16に列記されているように、得られたポリオールに対する影響について、600、800、900（標準操作圧力）および1200psiの水素化圧力を評価した。この実験からのすべてのポリオールは、本質的に同一のOH#（171～173mg KOH/g；理論値は175であった）を有していた。

40

50

【表 16】

表16

実行	高オレイン 酸藻油	ヒドロホルミル化			水素化			OH#
		圧力	温度	時間	圧力	温度	時間	
ポリオール ー1	100g	1000psi	90℃	3. 5時間	600psi	110℃	2. 5時間	173
ポリオール ー2					800psi			171
ポリオール ー3					900psi			173
ポリオール ー4					1200psi			172

10

【0235】

MWに差が存在するかを評価するために、4つのポリオールに対してGPCを実行した。図24に示されているように、保持時間はそれぞれについて本質的に同じであったので、ポリオール間でMWに有意な差は存在しなかった。これらのデータは、表16に示されているOH#データと相まって、幅広い範囲の水素化圧力が本質的に区別できない生成物を生成し得ることを示している。

20

【0236】

【実施例12】GPCおよびOH#によって評価された、さまざまな温度および圧力レジームでのヒドロホルミル化および水素化反応中のポリオールの物理的特性に対する水素化圧力の影響。

【0237】

水素化工程中の3つの温度／圧力レジームを使用して、ポリオールのOH#およびMWに対する影響を評価した。100℃および90℃の2つのより低い温度レジームとともに標準圧力（900psi）および温度（110℃）を比較した。表17に記載されているように、両温度は1000psiの操作圧力で実行された。この場合も、この実験のポリオールは、GPCによって評価された場合に、本質的に同一のOH#（170～173mg KOH/g、理論値175と比較）および同様のクロマトグラフィー挙動を有し（図25）、広い範囲の水素化温度が、それぞれ同等の官能性およびMWを有するポリオールをもたらすことを示している。

30

【表 17】

表17

実行	高オレイン 酸藻油	ヒドロホルミル化			水素化			OH#
		圧力	温度	時間	圧力	温度	時間	
ポリオール ー3	100g	1000psi	90℃	3. 5時間	900psi	110℃	2. 5時間	173
ポリオール ー5					1000psi	100℃		172
ポリオール ー6						90℃		170

40

【0238】

【実施例13】GPCおよびOH#によって評価された、1000psiおよび100℃でのヒドロホルミル化および水素化反応中のポリオールの物理的特性に対する水素化圧力の影響。

【0239】

50

表 18 に記載されているように、ポリオール-5 を生成するために使用された反応条件下（1000psi、100℃）で、水素化時間の影響を評価した。1～2.5 時間の範囲の時間経過にわたって、容器から試料を取り出した。この場合も、ポリオールの OH#（表 18 中の 171 対 172）または MW（図 26）に実質的な差は観察されなかった。
【表 18】

表18

実行	高オレイン 酸藻油	ヒドロホルミル化			水素化			OH#
		圧力	温度	時間	圧力	温度	時間	
ポリオール-5 -1	100g	1000psi	90℃	3.5時間	1000psi	100℃	1時間	171
ポリオール-5 -2							1.5時間	174
ポリオール-5 -3							2時間	172
ポリオール-5 -4							2.5時間	172

10

【0240】

【実施例 14】GPC および OH# によって評価された、さまざまな時間で異なる基質を使用したヒドロホルミル化および水素化反応中のポリオールの物理的特性に対する水素化圧力の影響。

20

【0241】

これらの実験では、ヒドロホルミル化および水素化反応における触媒および溶媒（例えば、イソプロピルアルコール、IPA）に対する油の相対レベルは一定に保った。ヒドロホルミル化および水素化の圧力は、1000psi で一定に保った。ヒドロホルミル化および水素化の温度も、それぞれ 90℃ および 100℃ で一定に保った。表 19 に記載されているように、5 時間および 6 時間のヒドロホルミル化時間、続いて 2～5 時間の水素化により、同等の OH#（158～163）を有するポリオールが得られた。ヒドロホルミル化時間の短縮（2 時間および 4 時間）により、OH# が有意に低下した。

30

【表 19】

表19

実行	ヒドロホルミル化(HF)		水素化(H)		OH#
	条件	時間(h)	条件	時間(h)	mgKOH/g
1	1000psi、90℃ 、油:Rh:TPP= 1000:1:182	5	1000psi、100℃ 、油:Ni:IPA=10 :1:4	1	154
2				2. 5	160
				3	163
		1		122	
		2		159	
		3		159	
3		4		158	
		5		158	
		1		105	
4		2		99	
		3		97	
		1		142	
		2		144	
		3		142	

40

50

【0242】

【実施例15】FT-IRによるヒドロホルミル化反応の進行。

【0243】

FT-IRを使用して、ヒドロホルミル化反応を評価した。ヒドロホルミル化のための反応条件（触媒充填、圧力および温度）は、実施例14に記載された条件と同一であった。ヒドロホルミル化反応時間が増加するにつれて、図27に示されているように、 3005 cm^{-1} における $\text{C}=\text{C}=\text{H}$ 信号は減少し、 2700 cm^{-1} におけるアルデヒド信号は増加した。これらのデータは、ヒドロホルミル化反応が一般に約5時間で完了することを示している。より短い反応時間（＜5時間）では、特に 2700 cm^{-1} におけるアルデヒドピークがより目立たなくなっていることによって示されるように、ヒドロホルミル化された生成物の発生はより目立たなくなる。

10

【0244】

【実施例16】63%のオレイン酸含有量を有する藻油に由来するポリオールの生成および特性評価。

【0245】

ヒドロホルミル化は、実施例1に記載されているように、*P. moriformis* 微細藻類に由来する藻油を使用して実施した。この藻油の脂肪酸プロファイルを表20に示す。得られたポリオールは、OH#および粘度によって特性評価された（表21）。

【表20】

表20

脂肪酸	藻油中の%含有量
C14:0	1.00
C16:0	19.05
C16:1	0.35
C18:0	5.08
C18:1	63.52
C18:2	9.28
C18:3	0.27

20

【表21】

表21

ポリオール	OH# (mgKOH/g)	25°Cでの粘度 (Pa·S)
方法	IUPAC2.24 1	レオメータ
HF-H-AO-63%-1	141	1.4

30

【0246】

ポリオールをさらに特性評価し、ポリオールの分子量と出発藻油の分子量を比較するために、GPCを実施した。ヒドロホルミル化されたポリオール（青い曲線；左）は、天然の藻油トリグリセリド（黒い曲線；右）よりも早く溶出し、これは、ポリオールの分子量の増加と一致している（図28）。

【0247】

【実施例17】74%のオレイン酸含有量を有する藻油に由来するポリオールの生成および特性評価。

【0248】

40

50

ヒドロホルミル化は、実施例 1 に記載されているように、*P. moriformis* 微細藻類に由来する藻油を使用して実施した。この藻油の脂肪酸プロファイルを表 2 2 に示す。得られたポリオールは、OH #、粘度および G P C によって特性評価された。

【表 2 2】

表22

脂肪酸	藻油中の%含有量
C14:0	0. 64
C16:0	12. 18
C16:1	0. 38
C18:0	3. 55
C18:1	74. 31
C18:2	7. 66
C18:3	0. 11

10

【0 2 4 9】

最終的なポリオールの特性を表 2 3 に列記する。藻類ポリオールと出発油の G P C の軌跡を図 2 9 に示す。ヒドロホルミル化されたポリオール（赤い曲線；左）は、天然の藻油トリグリセリド（黒い曲線；右）よりも早く溶出し、これは、ポリオールの分子量の増加と一致している。

20

【表 2 3】

表23

特性	OH# (mgKOH/g)	25°Cでの粘度 (Pa・S)
方法	IUPAC2. 24 1	レオメータ
ポリオール	152	1. 79

【0 2 5 0】

30

【実施例 1 8】 7 5 % のオレイン酸含有量を有する藻油に由来するポリオールの生成および特性評価。

【0 2 5 1】

ヒドロホルミル化は、実施例 1 に記載されているように、*P. moriformis* 微細藻類に由来する藻油を使用して実施した。この藻油の脂肪酸プロファイルを表 2 4 に示す。得られたポリオールは、OH #、粘度および G P C によって特性評価された。

【表 2 4】

表24

脂肪酸	藻油中の%含有量
C14:0	0. 69
C16:0	11. 48
C16:1	0. 38
C18:0	3. 37
C18:1	75. 11
C18:2	7. 69
C18:3	0. 11

40

【0 2 5 2】

最終的なポリオールの特性を表 2 5 に列記する。藻類ポリオールと出発油の G P C の軌

50

跡を図30に示す。ヒドロホルミル化されたポリオール（赤い曲線；左）は、天然の藻油トリグリセリド（黒い曲線；右）よりも早く溶出し、これは、ポリオールの分子量の増加と一致している。

【表25】

表25

特性	OH# (mgKOH/g)	25℃での粘度 (Pa・S)
方法	IUPAC2. 241	レオメータ
ポリオール	155	1. 6

10

【0253】

【実施例19】85%のオレイン酸含有量を有する藻油に由来するポリオールの生成および特性評価。

【0254】

ヒドロホルミル化は、実施例1に記載されているように、*P. moriformis* 微細藻類に由来する藻油を使用して実施した。この藻油の脂肪酸プロファイルを表26に示す。得られたポリオールは、OH#、粘度およびGPCによって特性評価された。

【表26】

表26:

脂肪酸	藻油中の%含有量
C14:0	0. 44
C16:0	4. 32
C16:1	0. 15
C18:0	1. 75
C18:1	84. 76
C18:2	6. 90
C18:3	0. 10

20

30

【0255】

最終的なポリオールの特性を表27に列記する。藻類ポリオールと出発油のGPC曲線を図31に示す。ヒドロホルミル化されたポリオール（赤い曲線；左）は、天然の藻油トリグリセリド（黒い曲線；右）よりも早く溶出し、これは、ポリオールの分子量の増加と一致している。

【表27】

表27:

	OH# (mgKOH/g)	25℃での粘度 (Pa・S)
方法	IUPAC2. 241	レオメータ
ポリオール	157. 4	1. 926

40

【0256】

本発明の好ましい実施形態が本明細書に示され、説明されてきたが、このような実施形態は例として提供されているに過ぎないことは当業者には明らかであろう。当業者は、今や、本発明から逸脱することなく、多数の変形、変更および置換に想到するであろう。本明細書に記載されている本発明の実施形態に対する様々な代替手段が、本発明を実施する

50

際に使用され得ることが理解されるべきである。以下の特許請求の範囲が本発明の範囲を定義し、これらの特許請求の範囲内の方法および構造ならびにそれらの均等物が本発明の範囲によって包含されることが意図される。

本発明は、例えば、以下の項目を提供する。

(項目 1)

ヒドロホルミル化されたポリオールを製造する方法であって、

(a) 少なくとも 60 % の 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸プロファイル
を有するトリアシルグリセロール (TAG) 種を含む微生物油を取得すること；ならびに

(b) 前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸をヒドロホルミル化および水素化することにより、前記ヒドロホルミル化されたポリオールを生成すること；

を含む、方法。

10

(項目 2)

ヒドロホルミル化されたポリオールを製造する方法であって、

(a) 微生物油中に 1 % またはそれを超える量で存在する最大 9 つの TAG 種を含む微生物油を取得すること、ここで、1 % またはそれを超える量で存在する前記最大 9 つの TAG 種は 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸プロファイル
を有し；ならびに

(b) 前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸をヒドロホルミル化および水素化することにより、前記ヒドロホルミル化されたポリオールを生成すること；

を含む、方法。

20

(項目 3)

前記微生物油が最大 9 つの TAG 種を含む、項目 1 に記載の方法。

(項目 4)

前記微生物油が最大 9 つの TAG 種から本質的になる、項目 1 に記載の方法。

(項目 5)

前記微生物油が最大 4 つの TAG 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 6)

前記微生物油が最大 4 つの TAG 種から本質的になる、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 7)

前記微生物油が、最大 2 つの TAG 種を含み、少なくとも約 85 % の全 TAG 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

30

(項目 8)

前記微生物油が、1 つの TAG 種からなり、少なくとも約 85 % の全 TAG 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 9)

前記微生物油が、1 つの TAG 種からなり、少なくとも約 65 % の全 TAG 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 10)

前記微生物油が、1 つの TAG 種からなり、少なくとも約 88 % の全 TAG 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 11)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 60 % の前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む、項目 2 に記載の方法。

40

(項目 12)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 65 % の不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 13)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 70 % の不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 14)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 75 % の不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 または 2

50

に記載の方法。

(項目 1 5)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 8 0 % の不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 1 6)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 8 5 % の不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 1 7)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 9 0 % の不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 1 8)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 9 5 % の不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 1 9)

前記不飽和脂肪酸種が、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ペトロセリン酸、エイコセン（ゴンドイン）酸、パウリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ネルボン酸、ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノールエライジン酸、 α -リノレン酸、ピノレン酸、ステアリドン酸、エイコサジエン酸、ミード酸、エイコサトリエン酸、ジホモ- γ -リノレン酸、ポドカルピン酸、アラキドン酸、エイコサテトラエン酸、エイコサペンタエン酸、ヘンエイコサペンタエン酸、ドコサジエン酸、アドレン酸、ドコサペンタエン酸（オズボンド酸）、ドコサヘキサエン酸、ドコサヘキサエン酸、テトラコサテトラエン酸およびテトラコサペンタエン酸からなる群から選択される、項目 1 2 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 2 0)

前記不飽和脂肪酸種が 1 8 : 1 脂肪酸である、項目 1 2 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 2 1)

前記脂肪酸プロファイルが、6 5 % ~ 9 7 % の 1 8 : 1 脂肪酸を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 2 2)

前記脂肪酸プロファイルが、8 5 % ~ 9 5 % の 1 8 : 1 脂肪酸を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 2 3)

前記 T A G 種が、6 0 % またはそれを超える第 1 の T A G 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 2 4)

前記 T A G 種が、6 0 % ~ 9 5 % の第 1 の T A G 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 2 5)

前記 T A G 種が、8 5 % またはそれを超える第 1 の T A G 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 2 6)

前記 T A G 種が、9 0 % またはそれを超える第 1 の T A G 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 2 7)

前記 T A G 種が、9 5 % またはそれを超える第 1 の T A G 種を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 2 8)

前記第 1 の T A G 種が、O O O、L L L、L n L n L n、L L P、L P L、L n L n P、L n P L n およびこれらの任意の位置異性体からなる群から選択され、式中、O はオレインであり、L はリノレインであり、L n はリノレニンであり、P はパルミチンである、項

10

20

30

40

50

目 2 3 ～ 2 7 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 2 9)

前記第 1 の T A G 種がトリオレイン (O O O) である、項目 2 3 ～ 2 7 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 3 0)

前記 T A G 種が 6 0 % またはそれを超えるトリオレインを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 1)

前記 T A G 種が 6 5 % またはそれを超えるトリオレインを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 2)

前記 T A G 種が 7 0 % またはそれを超えるトリオレインを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 3)

前記 T A G 種が 7 5 % またはそれを超えるトリオレインを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 4)

前記 T A G 種が 8 0 % またはそれを超えるトリオレインを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 5)

前記 T A G 種が 8 5 % またはそれを超えるトリオレインを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 6)

前記 T A G 種が 9 0 % またはそれを超えるトリオレインを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 7)

前記 T A G 種が 9 5 % またはそれを超えるトリオレインを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 8)

前記微生物油が、6 0 % またはそれを超える 1 8 : 1 脂肪酸および 3 0 % またはそれ未満の 1 またはそれを超える飽和脂肪酸を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 3 9)

前記微生物油が、6 0 % またはそれを超える 1 8 : 1 脂肪酸と、3 0 % またはそれ未満の 1 またはそれを超える飽和脂肪酸と、残余の少なくとも 1 つの不飽和脂肪酸とを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 4 0)

前記微生物油が、少なくとも 8 5 % のオレアートおよび最大 5 % のリノレアートを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 4 1)

前記微生物油が、少なくとも 8 5 % のオレアート、最大 5 % のリノレアートおよび最大 1 . 8 % のパルミタートを含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 4 2)

前記微生物油が、9 1 % またはそれを超える 1 8 : 1 脂肪酸を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 4 3)

前記 1 8 : 1 脂肪酸がオレイン酸である、項目 4 2 に記載の方法。

(項目 4 4)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 6 0 % の 1 8 : 1 脂肪酸と、最大 1 5 % の、1 6 : 1 脂肪酸、1 8 : 2 脂肪酸、1 8 : 3 脂肪酸およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される 1 またはそれを超えるその他の不飽和脂肪酸とを含む、項目 1 または 2

10

20

30

40

50

に記載の方法。

(項目 4 5)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 60% の 18 : 1 脂肪酸、最大 10% の 18 : 2 脂肪酸および最大 20% の 16 : 0 脂肪酸を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 4 6)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 70% の 18 : 1 脂肪酸、最大 8% の 18 : 2 脂肪酸および最大 12% の 16 : 0 脂肪酸を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 4 7)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 80% の 18 : 1 脂肪酸、最大 8% の 18 : 2 脂肪酸および最大 5% の 16 : 0 脂肪酸を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 4 8)

前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸が、複数の異なる不飽和脂肪酸を含む、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 4 9)

前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸が 1 つの不飽和脂肪酸種である、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 5 0)

前記微生物油が微細藻類由来である、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 5 1)

前記微細藻類が、*Chlorella* 属の種、*Pseudochlorella* 属の種、*Heterochlorella* 属の種、*Prototheca* 属の種、*Arthrospira* 属の種、*Euglena* 属の種、*Nannochloropsis* 属の種、*Phaeodactylum* 属の種、*Chlamydomonas* 属の種、*Scenedesmus* 属の種、*Ostreococcus* 属の種、*Selenastrum* 属の種、*Haematococcus* 属の種、*Nitzschia*、*Dunaliella*、*Navicula* 属の種、*Trebouxia* 属の種、*Pseudotrebouxia* 属の種、*Vavicula* 属の種、*Bracteococcus* 属の種、*Gomphonema* 属の種、*Watanabea* 属の種、*Botryococcus* 属の種、*Tetraselmis* 属の種および *Isochrysis* 属の種からなる群から選択される属の種である、項目 5 0 に記載の方法。

(項目 5 2)

前記微生物油が微細藻類由来であり、前記微細藻類が *Prototheca* 属の種である、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 5 3)

前記微生物油が微細藻類由来であり、前記微細藻類が *P. moriformis* である、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 5 4)

前記微生物油が油脂酵母由来である、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 5 5)

前記油脂酵母が、*Candida* 属の種、*Cryptococcus* 属の種、*Debaryomyces* 属の種、*Endomycopsis* 属の種、*Geotrichum* 属の種、*Hyphopichia* 属の種、*Lipomyces* 属の種、*Pichia* 属の種、*Rhodospiridium* 属の種、*Rhodotorula* 属の種、*Sporobolomyces* 属の種、*Starmerella* 属の種、*Torulaspora* 属の種、*Trichosporon* 属の種、*Wickerhamomyces* 属の種、*Yarrowia* 属の種および *Zygoascus* 属の種からなる群から選択される属の種である、項目 5 4 に記載の方法。

(項目 5 6)

前記微生物油が油脂細菌由来である、項目 1 または 2 に記載の方法。

(項目 5 7)

10

20

30

40

50

前記油脂細菌が、Flavimonas oryzihabitans、Pseudomonas aeruginosa、Morococcus属の種、Rhodobacter sphaeroides、Rhodococcus opacus、Rhodococcus erythropolis、Streptomyces jeddahensis、Ochrobactrum属の種、Arthrobacter属の種、Nocardia属の種、Mycobacteria属の種、Gordonia属の種、Catenisphaera属の種およびDietzia属の種からなる群から選択される種である、項目56に記載の方法。

(項目58)

前記微生物油が、遺伝子改変された微生物に由来する、項目1または2に記載の方法。

(項目59)

前記遺伝子改変された微生物が、微細藻類、油脂酵母および油脂細菌からなる群から選択される微生物から遺伝子改変されている、項目58に記載の方法。

(項目60)

前記遺伝子改変された微生物が、遺伝子改変されたPrototheca属の種の株である、項目58に記載の方法。

(項目61)

ヒドロホルミル化が約80℃～約120℃の温度で行われる、項目1～60のいずれか一項に記載の方法。

(項目62)

ヒドロホルミル化が、約800psi～約1200psiの圧力で行われる、項目1～61のいずれか一項に記載の方法。

(項目63)

ヒドロホルミル化が約1000psiの圧力で行われる、項目1～62のいずれか一項に記載の方法。

(項目64)

ヒドロホルミル化が約90℃の温度で行われる、項目1～63のいずれか一項に記載の方法。

(項目65)

ヒドロホルミル化が、約90℃の温度および約1000psiの圧力で行われる、項目1～64のいずれか一項に記載の方法。

(項目66)

前記ヒドロホルミル化が一酸化炭素気体および触媒の存在下で起こる、項目1～65のいずれか一項に記載の方法。

(項目67)

前記触媒が、コバルトベースの触媒、ヒドリドテトラカルボニルコバルト、コバルトホスフィン触媒、様々な貴金属（例えば、パラジウム、ルテニウムおよび白金）が補充されたコバルト、ロジウムベースの触媒、ロジウムホスフィン触媒、アセチルアセトナートーシカルボニルロジウム(I) ($Rh(CO)_2acac$)、ロジウム／シクロヘキシルジフェニルホスフィン ($Rh/CHDPP$) およびヒドロホルミル化に適した任意の遷移金属ベースの触媒からなる群から選択される、項目66に記載の方法。

(項目68)

前記水素化が、前記ヒドロホルミル化されたポリオールを生成するための水素気体による還元を含む、項目1～67のいずれか一項に記載の方法。

(項目69)

前記ヒドロホルミル化されたポリオールが第一級-OHを含む、項目1～68のいずれか一項に記載の方法。

(項目70)

前記ヒドロホルミル化されたポリオールが90～182のヒドロキシル価を有する、項目1～69のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

(項目 7 1)

前記ヒドロホルミル化されたポリオールが 1 5 0 ～ 1 6 5 のヒドロキシル価を有する、項目 1 ～ 7 0 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 7 2)

前記ヒドロホルミル化されたポリオールが、1 7 0 ～ 1 7 5 のヒドロキシル価を有する、項目 1 ～ 7 1 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 7 3)

(b) の前に、脂肪酸メチルエステルを生成するために前記 T A G 種をメチル化することをさらに含み、前記脂肪酸メチルエステルは 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む、項目 1 ～ 7 2 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 7 4)

(b) の後に、ヒドロホルミル化されたポリオールメチルエステルを生成するために前記ヒドロホルミル化されたポリオールをメチル化することをさらに含む、項目 1 ～ 7 3 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 7 5)

(b) の前に、部分的に飽和した脂肪酸を生成するために前記 T A G 種を水素化することをさらに含む、項目 1 ～ 7 4 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 7 6)

水素化が約 9 0 °C ～ 約 1 1 0 °C の温度で行われる、項目 1 ～ 7 5 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 7 7)

水素化が、約 6 0 0 p s i ～ 約 1 2 0 0 p s i の圧力で行われる、項目 1 ～ 7 6 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 7 8)

重合されたヒドロホルミル化されたポリオールのポリマーを生成するために、前記ヒドロホルミル化されたポリオールを重合することをさらに含む、項目 1 ～ 7 7 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 7 9)

前記ポリマーが剛性である、項目 7 8 に記載の方法。

(項目 8 0)

前記重合が、前記ポリマーを生成するために、所定量のイソシアナートを前記ヒドロホルミル化されたポリオールと反応させることを含み、前記ポリマーが少なくとも 1 つのイソシアナートを含むプレポリマーである、項目 7 8 に記載の方法。

(項目 8 1)

前記ヒドロホルミル化されたポリオールをイソシアナートと反応させることによってポリウレタンを製造することをさらに含む、項目 1 ～ 7 3 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 8 2)

前記ポリウレタンが樹脂である、項目 8 1 に記載の方法。

(項目 8 3)

前記ポリウレタンが、約 0 . 0 4 M P a ～ 約 7 0 M P a の引張強度および約 2 % ～ 約 3 0 . 0 % の破断伸びを有する樹脂である、項目 8 1 に記載の方法。

(項目 8 4)

前記ポリウレタンが発泡体である、項目 8 1 に記載の方法。

(項目 8 5)

前記発泡体が硬質発泡体である、項目 8 4 に記載の方法。

(項目 8 6)

前記硬質発泡体が、約 1 5 k g / m ³ ～ 約 5 0 k g / m ³ の密度を有する、項目 8 5 に記載の方法。

(項目 8 7)

前記硬質発泡体が、約 2 0 k g / m ³ ～ 約 2 0 0 k g / m ³ の密度を有する、項目 8 5 に

10

20

30

40

50

記載の方法。

(項目 8 8)

前記硬質発泡体が、約 15 kg/m^3 、約 16 kg/m^3 、約 17 kg/m^3 、約 18 kg/m^3 、約 19 kg/m^3 、約 20 kg/m^3 、約 25 kg/m^3 、約 30 kg/m^3 、約 35 kg/m^3 、約 40 kg/m^3 、約 45 kg/m^3 、約 50 kg/m^3 、約 55 kg/m^3 、約 60 kg/m^3 、約 65 kg/m^3 、約 70 kg/m^3 、約 75 kg/m^3 、約 80 kg/m^3 、約 85 kg/m^3 、約 90 kg/m^3 、約 95 kg/m^3 、約 100 kg/m^3 、約 105 kg/m^3 、約 110 kg/m^3 、約 115 kg/m^3 、約 120 kg/m^3 、約 125 kg/m^3 、約 130 kg/m^3 、約 135 kg/m^3 、約 140 kg/m^3 、約 145 kg/m^3 、約 150 kg/m^3 、約 155 kg/m^3 、約 160 kg/m^3 、約 165 kg/m^3 、約 170 kg/m^3 、約 175 kg/m^3 、約 180 kg/m^3 、約 185 kg/m^3 、約 190 kg/m^3 、約 195 kg/m^3 または約 200 kg/m^3 の密度を有する、項目 8 5 に記載の方法。

10

(項目 8 9)

前記硬質発泡体が、約 60 kPa ～ 1500 kPa の圧縮強度を有する、項目 8 5 に記載の方法。

(項目 9 0)

前記硬質発泡体が、約 200 kPa ～ 約 1100 kPa の圧縮強度を有する、項目 8 5 に記載の方法。

(項目 9 1)

前記硬質発泡体が、約 50 kPa 、約 60 kPa 、約 75 kPa 、約 90 kPa 、約 100 kPa 、約 150 kPa 、約 200 kPa 、約 300 kPa 、約 400 kPa 、約 500 kPa 、約 600 kPa 、約 700 kPa 、約 800 kPa 、約 900 kPa 、約 1000 kPa 、約 1100 kPa 、約 1200 kPa 、約 1300 kPa 、約 1400 kPa または約 1500 kPa の圧縮強度を有する、項目 8 5 に記載の方法。

20

(項目 9 2)

前記硬質発泡体を含む製品を製造することをさらに含み、前記製品が、サーフボード、パドルボード、断熱クーラー、住宅断熱材、自動車部品、航空宇宙発泡体、船舶発泡体、海洋断熱材、構造発泡体、風車の羽根、看板、映画セットの展示物発泡体、フォームローラー、軽量航空機および軽量船舶からなる群から選択される、項目 8 5 ～ 8 9 のいずれか一項に記載の方法。

30

(項目 9 3)

前記硬質発泡体から製品を製造することをさらに含み、前記製品が、サーフボード、パドルボード、断熱クーラー、住宅断熱材、自動車部品、航空宇宙発泡体、船舶発泡体、海洋断熱材、構造発泡体、風車の羽根、看板、映画セットの展示物発泡体、フォームローラー、軽量航空機および軽量船舶からなる群から選択される、項目 8 5 ～ 8 9 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 9 4)

ポリウレタンエラストマーを生成するために、前記重合されたヒドロホルミル化されたポリオールをイソシアナートと反応させることをさらに含む、項目 7 8 に記載の方法。

40

(項目 9 5)

ポリウレタンエラストマーを生成するために、前記重合されたヒドロホルミル化されたポリオールを鎖延長剤およびイソシアナートと反応させることをさらに含む、項目 7 8 に記載の方法。

(項目 9 6)

前記ポリウレタンエラストマーが、約 20% ～ 約 70% の軟質セグメント濃度を含み、項目 9 5 に記載の方法。

(項目 9 7)

前記重合が、ポリエステルを生成するために、前記ヒドロホルミル化されたポリオールを 1, 6-ヘキサジオールと反応させることを含み、前記ポリウレタンエラストマーを製

50

造することは、前記ポリエステルをイソシアナートおよび鎖延長剤と反応させることを含む、項目 95 に記載の方法。

(項目 98)

前記鎖延長剤が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール（1，3－プロパンジオール）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、アルキルジオール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、1，6－ペンタンジオール、1，6－ヘキサジオール、1，2，6－ヘキサントリオール、1，4－シクロヘキサンジメタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソソルビド、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、N，N，N'，N'－テトラキス、グリセロール、モノアシルグリセロール、ジアシルグリセロールおよびヒドロキノンビス（2－ヒドロキシエチル）（HQEE）からなる群から選択される、項目 97 に記載の方法。

(項目 99)

前記鎖延長剤が 1，4－ブタンジオールである、項目 97 に記載の方法。

(項目 100)

(i) 前記ヒドロホルミル化されたポリオールを 1，6－ヘキサジオールおよび触媒と反応させることによってポリエステルを生成すること；

(ii) 前記ポリエステルを用量設定された量のイソシアナートと反応させることによってプレポリマーを生成すること；ならびに

(iii) 前記プレポリマーを鎖延長剤と反応させることによって前記ポリウレタンエラストマーを生成すること；

によってポリウレタンエラストマーを製造することをさらに含む、項目 1～73 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 101)

前記プレポリマーが末端水酸基プレポリマーである、項目 100 に記載の方法。

(項目 102)

前記ヒドロホルミル化されたポリオールを重合することが、前記ヒドロホルミル化されたポリオールのエステル交換を含む、項目 78 に記載の方法。

(項目 103)

前記ヒドロホルミル化されたポリオールを重合することが、ポリエステルジオールを生成するために、鎖延長剤および触媒での前記ヒドロホルミル化されたポリオールのエステル交換を含む、項目 78 に記載の方法。

(項目 104)

前記鎖延長剤が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール（1，3－プロパンジオール）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、アルキルジオール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、1，6－ペンタンジオール、1，6－ヘキサジオール、1，2，6－ヘキサントリオール、1，4－シクロヘキサンジメタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソソルビド、グリセロール、モノアシルグリセロール、ジアシルグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、N，N，N'，N'－テトラキス、イソソルビドおよびヒドロキノンビス（2－ヒドロキシエチル）（HQEE）からなる群から選択される、項目 100 に記載の方法。

(項目 105)

前記触媒が、アミン触媒、スズ触媒およびビスマス触媒からなる群から選択される、項目 103 に記載の方法。

(項目 106)

前記触媒がチタンイソプロポキシドである、項目 1 0 3 に記載の方法。

(項目 1 0 7)

ポリウレタン接着剤を生成するために、前記重合されたヒドロホルミル化されたポリオールをイソシアナートと反応させることをさらに含む、項目 7 8 に記載の方法。

(項目 1 0 8)

触媒が前記反応において使用されない、項目 1 0 7 に記載の方法。

(項目 1 0 9)

少なくとも 1 つのウレタン基を含むポリマーを製造する方法であって、50%またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸を含む微生物油に由来する少なくとも 1 つのヒドロホルミル化されたポリオールと少なくとも 1 つのイソシアナートを反応させ、それにより前記ポリマーを生成することを含む、方法。

(項目 1 1 0)

微生物油からポリウレタンを製造するための方法であって、

(a) 微生物の集団を培養することであって、前記微生物はトリグリセリドを含む油を生産することができ、前記トリグリセリドは、50%またはそれを超える 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸を含むこと；

(b) 微生物油を生成するために、前記微生物から前記油を取得すること；

(c) 脂肪酸メチルエステルを生成するために、前記微生物油の前記トリグリセリドをメチル化すること；

(d) ヒドロホルミル化されたポリオールを生成するために、前記脂肪酸メチルエステルをヒドロホルミル化および水素化すること；ならびに、

(e) 前記ポリウレタンを生成するために、前記ヒドロホルミル化されたポリオールをイソシアナートと反応させること；

を含む、方法。

(項目 1 1 1)

(a) ヒドロホルミル化されたポリオールと；

(b) 少なくとも 60%の 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸を含む脂肪酸プロファイルを含む最大 9 つの TAG 種と；

を含む油組成物。

(項目 1 1 2)

前記油が最大 9 つの TAG 種を有する、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 1 3)

前記油が最大 4 つの TAG 種を有する、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 1 4)

前記油が最大 2 つの TAG 種を有する、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 1 5)

前記脂肪酸プロファイルが、63%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 1 6)

前記脂肪酸プロファイルが、65%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 1 7)

前記脂肪酸プロファイルが、70%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 1 8)

前記脂肪酸プロファイルが、75%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 1 9)

前記脂肪酸プロファイルが、80%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

10

20

30

40

50

(項目 1 2 0)

前記脂肪酸プロファイルが、85%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 2 1)

前記脂肪酸プロファイルが、90%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 2 2)

前記脂肪酸プロファイルが、95%またはそれを超える不飽和脂肪酸種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 2 3)

前記不飽和脂肪酸種が、16:1 脂肪酸、16:2 脂肪酸、16:3 脂肪酸、18:1 脂肪酸、18:2 脂肪酸、18:3 脂肪酸、18:4 脂肪酸、20:1 脂肪酸、20:2 脂肪酸、20:3 脂肪酸、22:1 脂肪酸、22:2 脂肪酸、22:3 脂肪酸、24:1 脂肪酸、24:2 脂肪酸および 24:3 脂肪酸からなる群から選択される、項目 1 1 5 ~ 1 2 2 のいずれか一項に記載の油組成物。

(項目 1 2 4)

前記不飽和脂肪酸種が 18:1 脂肪酸である、項目 1 2 3 に記載の油組成物。

(項目 1 2 5)

前記 TAG 種が、60%またはそれを超える第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 2 6)

前記 TAG 種が、65%またはそれを超える第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 2 7)

前記 TAG 種が、70%またはそれを超える第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 2 8)

前記 TAG 種が、75%またはそれを超える第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 2 9)

前記 TAG 種が、80%またはそれを超える第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 3 0)

前記 TAG 種が、85%またはそれを超える第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 3 1)

前記 TAG 種が、90%またはそれを超える第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 3 2)

前記 TAG 種が、95%またはそれを超える第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 3 3)

前記 TAG 種が、60%~95%の第 1 の TAG 種を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 3 4)

前記第 1 の TAG 種が、OOO、LLL、LnLnLn、LLP、LPL、LnLnP、LnPLn およびこれらの任意の位置異性体からなる群から選択され、式中、O はオレインであり、L はリノレインであり、Ln はリノレニンであり、P はパルミチンである、項目 1 2 5 ~ 1 3 3 のいずれか一項に記載の油組成物。

(項目 1 3 5)

前記第 1 の TAG 種がトリオレイン (OOO) である、項目 1 2 5 ~ 1 3 3 のいずれか

10

20

30

40

50

に一項に記載の油組成物。

(項目 1 3 6)

前記脂肪酸プロファイルが、前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸および 1 またはそれを超える飽和脂肪酸を含み、前記脂肪酸プロファイル中の前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸の少なくとも 60% またはそれより多くは 18 : 1 脂肪酸であり、前記脂肪酸プロファイル中の脂肪酸の最大 30% は、前記 1 またはそれを超える飽和脂肪酸である、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 3 7)

前記脂肪酸プロファイルが、前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸および 1 またはそれを超える飽和脂肪酸を含み、前記脂肪酸プロファイル中の前記 1 またはそれを超える不飽和脂肪酸の少なくとも 60% またはそれより多くは 18 : 1 脂肪酸であり、前記脂肪酸プロファイル中の脂肪酸の最大 30% は、前記 1 またはそれを超える飽和脂肪酸であり、残余は少なくとも 1 つの不飽和脂肪酸である、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 3 8)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 85% のオレアートおよび最大 5% のリノレアートを含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 3 9)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 85% のオレアート、最大 5% のリノレアートおよび最大 1.8% のパルミタートを含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 4 0)

前記脂肪酸プロファイルが、91% またはそれを超えるオレアートまたは 18 : 1 の脂肪酸を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 4 1)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 60% の 18 : 1 脂肪酸と、最大 15% の、16 : 1 脂肪酸、18 : 2 脂肪酸、18 : 3 脂肪酸またはこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される 1 またはそれを超えるその他の不飽和脂肪酸とを含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 4 2)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 60% の 18 : 1 脂肪酸、最大 10% の 18 : 2 脂肪酸および最大 20% の 16 : 0 脂肪酸を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 4 3)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 70% の 18 : 1 脂肪酸、最大 8% の 18 : 2 脂肪酸および最大 12% の 16 : 0 脂肪酸を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 4 4)

前記脂肪酸プロファイルが、少なくとも 80% の 18 : 1 脂肪酸、最大 8% の 18 : 2 脂肪酸および最大 5% の 16 : 0 脂肪酸を含む、項目 1 1 1 に記載の油組成物。

(項目 1 4 5)

前記油が微生物油である、項目 1 1 1 ~ 1 4 4 のいずれか一項に記載の油組成物。

(項目 1 4 6)

前記微生物油が微細藻類に由来する、項目 1 4 5 に記載の油組成物。

(項目 1 4 7)

前記微細藻類が、*Chlorella* 属の種、*Pseudochlorella* 属の種、*Heterochlorella* 属の種、*Prototheca* 属の種、*Arthrospira* 属の種、*Euglena* 属の種、*Nannochloropsis* 属の種、*Phaeodactylum* 属の種、*Chlamydomonas* 属の種、*Scenedesmus* 属の種、*Ostreococcus* 属の種、*Selenastrum* 属の種、*Haematococcus* 属の種、*Nitzschia*、*Dunaliella*、*Navi-cula* 属の種、*Trebouxia* 属の種、*Pseudotrebouxia* 属の種、*Vavicula* 属の種、*Bracteococcus* 属の種、*Gomphonema* 属の種、*Watanabea* 属の種、*Botryococcus* 属の種、*Tetrasel*

10

20

30

40

50

mis属の種およびIsochrysis属の種からなる群から選択される属の種である、項目145に記載の油組成物。

(項目148)

前記微生物油が微細藻類に由来し、前記微細藻類がPrototheca属の種である、項目111に記載の油組成物。

(項目149)

前記微生物油が微細藻類に由来し、前記微細藻類がP. moriformisである、項目111に記載の油組成物。

(項目150)

前記微生物油が油脂酵母に由来する、項目111に記載の油組成物。

10

(項目151)

前記油脂酵母が、Candida属の種、Cryptococcus属の種、Debaromyces属の種、Endomycopsis属の種、Geotrichum属の種、Hyphopichia属の種、Lipomyces属の種、Pichia属の種、Rodosporidium属の種、Rhodotorula属の種、Sporobolomyces属の種、Starmerella属の種、Torulaspora属の種、Trichosporon属の種、Wickerhamomyces属の種、Yarrowia属の種およびZygoascus属の種からなる群から選択される属の種である、項目150に記載の油組成物。

(項目152)

20

前記微生物油が油脂細菌由来である、項目111に記載の油組成物。

(項目153)

前記油脂細菌が、Flavimonas oryzihabitans、Pseudomonas aeruginosa、Morococcus属の種、Rhodobacter sphaeroides、Rhodococcus opacus、Rhodococcus erythropolis、Streptomyces jeddahensis、Ochrobactrum属の種、Arthrobacter属の種、Nocardia属の種、Mycobacteria属の種、Gordonia属の種、Catenisphaera属の種およびDietzia属の種からなる群から選択される種である、項目152に記載の油組成物。

30

(項目154)

前記微生物油が、遺伝子改変された微生物に由来する、項目111に記載の油組成物。

(項目155)

前記遺伝子改変された微生物が、微細藻類、油脂酵母および油脂細菌からなる群から選択される微生物から遺伝子改変されている、項目154に記載の油組成物。

(項目156)

前記遺伝子改変された微生物が、遺伝子改変されたPrototheca属の種の株である、項目154に記載の油組成物。

(項目157)

それぞれが第一級ヒドロキシル基を含むヒドロホルミル化されたポリオールを含み、前記ヒドロホルミル化されたポリオールが微生物油に由来する組成物であって、前記微生物油は、少なくとも60%の1またはそれを超える不飽和脂肪酸と最大9つのTAG種とを含む、組成物。

40

(項目158)

前記1またはそれを超える不飽和脂肪酸が、60%またはそれを超える18:1脂肪酸を含む、項目157に記載の組成物。

(項目159)

ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む組成物。

50

(項目 1 6 0)

ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む硬質発泡体組成物であって、前記硬質発泡体が、約15 kg/m³～約50 kg/m³の密度を有する、硬質発泡体組成物。

(項目 1 6 1)

ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む硬質発泡体組成物であって、前記硬質発泡体が、約60 kPa～約1500 kPaの圧縮強度を有する、硬質発泡体組成物。

10

(項目 1 6 2)

ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含むエラストマー組成物であって、前記エラストマーが、約20%～約70%の軟質セグメント濃度を含む、エラストマー組成物。

(項目 1 6 3)

ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む樹脂組成物であって、前記樹脂が0.04 MPaまたはそれを超える引張強度および20%またはそれを超える破断伸びを有する、樹脂組成物。

20

(項目 1 6 4)

ウレタンと、60%もしくはそれを超える1もしくはそれを超える不飽和脂肪酸および／または最大9つのTAG種を含む微生物油に由来する1またはそれを超えるヒドロホルミル化されたポリオールとを含む接着剤組成物。

(項目 1 6 5)

前記1またはそれを超える不飽和脂肪酸が、60%またはそれを超える18：1脂肪酸を有する、項目160～164のいずれか一項に記載の組成物。

(項目 1 6 6)

前記1またはそれを超える不飽和脂肪酸が、60%～95%またはそれを超える18：1脂肪酸を有する、項目160～164のいずれか一項に記載の組成物。

30

(項目 1 6 7)

前記最大9つのTAG種が9つのTAG種である、項目160～164のいずれか一項に記載の組成物。

(項目 1 6 8)

前記最大9つのTAG種が4つのTAG種である、項目160～164のいずれか一項に記載の組成物。

(項目 1 6 9)

前記最大9つのTAG種のTAG種がトリオレインである、項目167または168に記載の組成物。

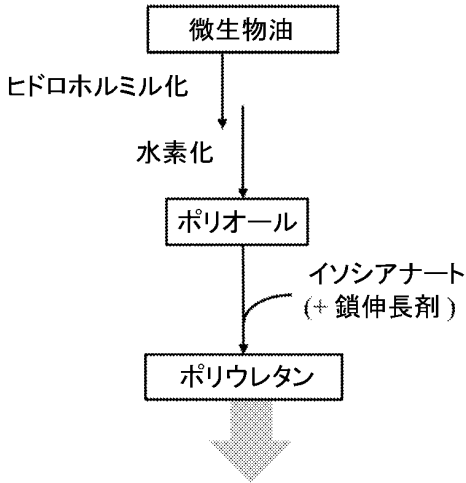
(項目 1 7 0)

前記微生物油が、60%またはそれを超える1またはそれを超える不飽和脂肪酸と最大9つのTAG種とを含む、項目160～164のいずれか一項に記載の組成物。

40

【図面】

【図 1】



- 発泡体: 硬性、可撓性、スプレー
- 接着剤
- 封止剤
- エラストマー
- 注型ウレタン
- コーティング、仕上げ、インク、塗料
- 合成皮革
- 潤滑剤および機能液
- パーソナルケア製品

FIG. 1

【図 2】

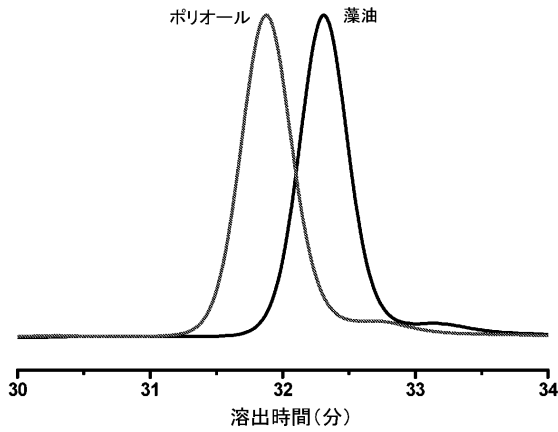


FIG. 2

【図 3】

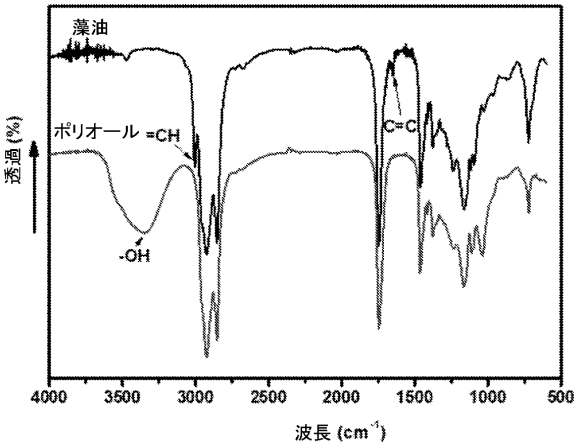


FIG. 3

【図 4】

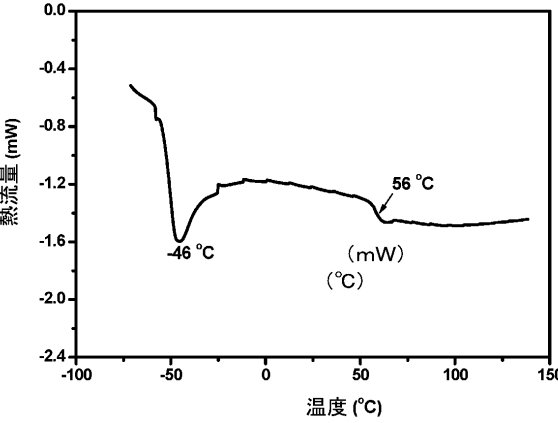


FIG. 4

10

20

30

40

50

【図 5】

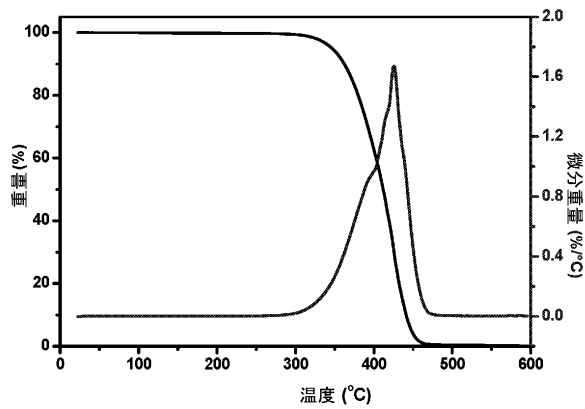


FIG. 5

【図 6】

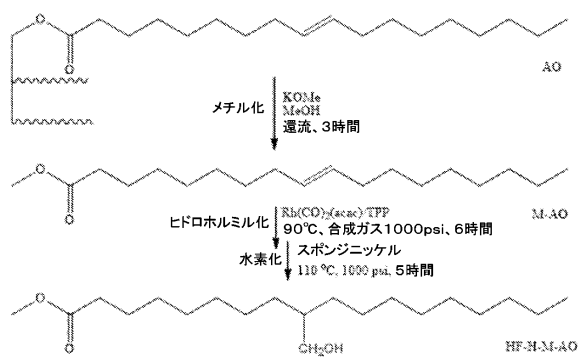


FIG. 6

【図 7】

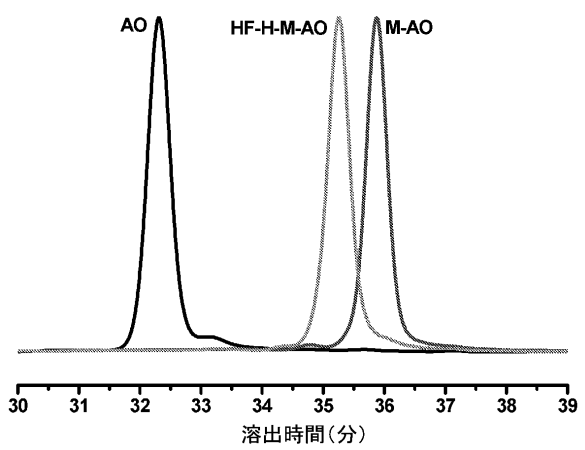


FIG. 7

【図 8】

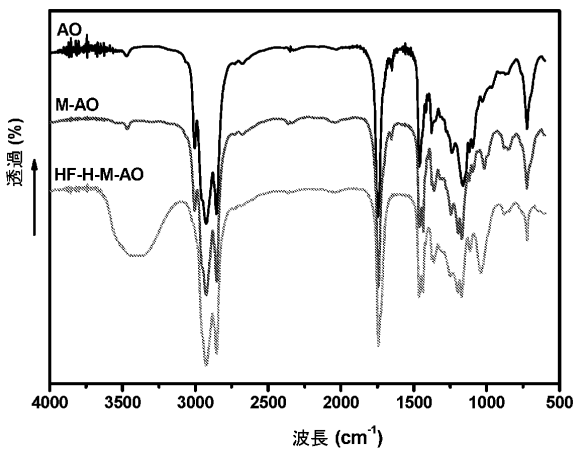


FIG. 8

10

20

30

40

50

【図 1 5】

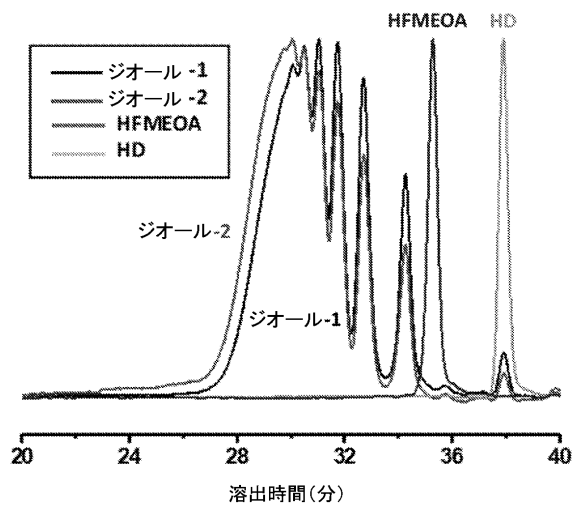


FIG. 15

【図 1 6】

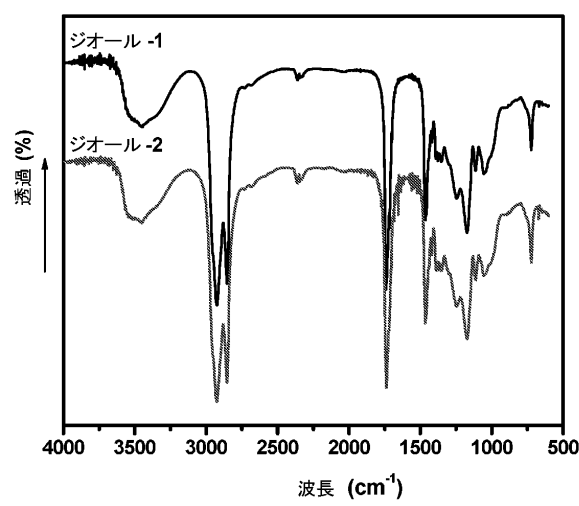


FIG. 16

【図 1 7】

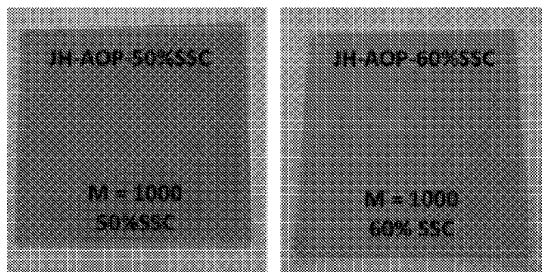


FIG. 17

【図 1 8】

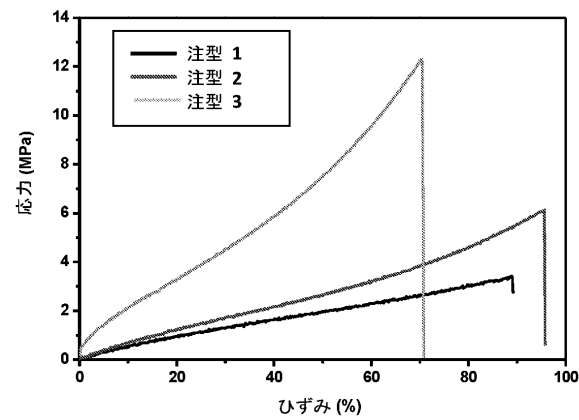


FIG. 18

10

20

30

40

50

【図 19】

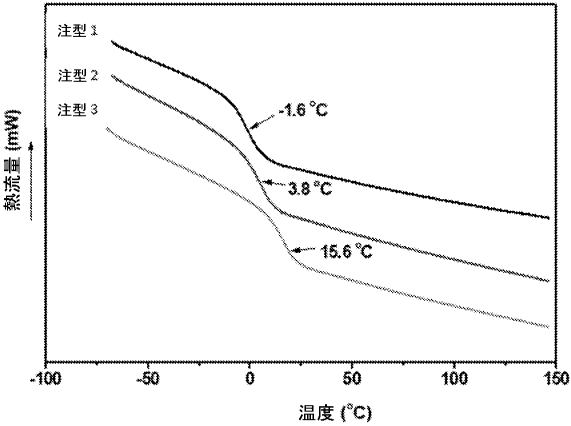


FIG. 19

【図 20】

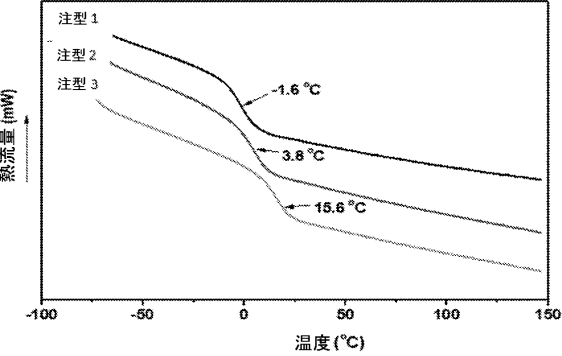


FIG. 20

【図 21】

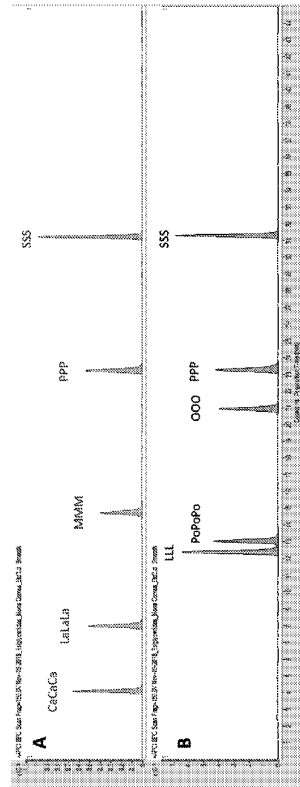


FIG. 21

【図 22】

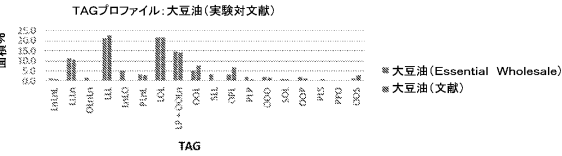


FIG. 22

10

20

30

40

50

【図 2 3】

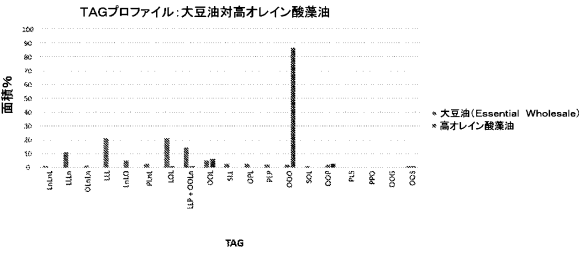


FIG. 23

【図 2 4】

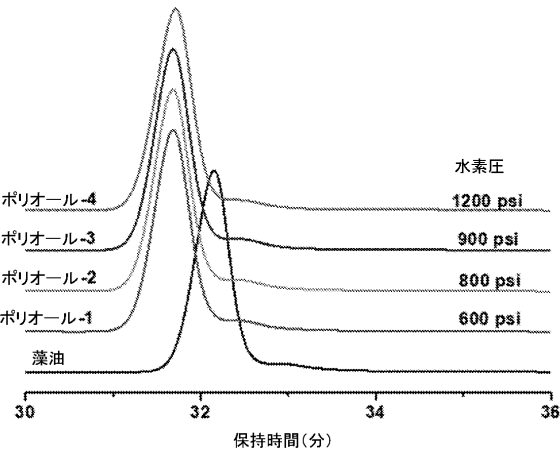


FIG. 24

【図 2 5】

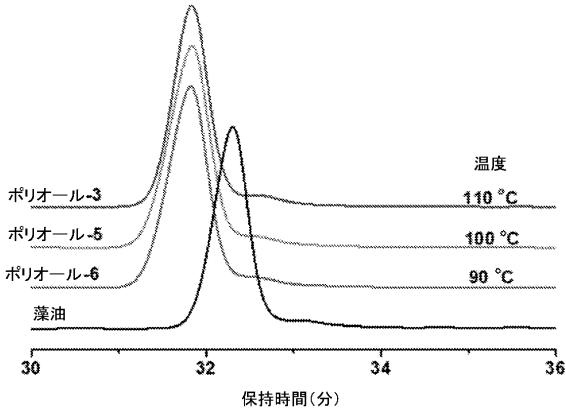


FIG. 25

【図 2 6】

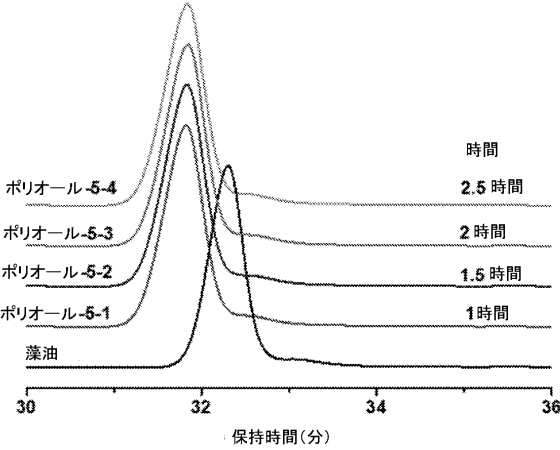


FIG. 26

【図 27】

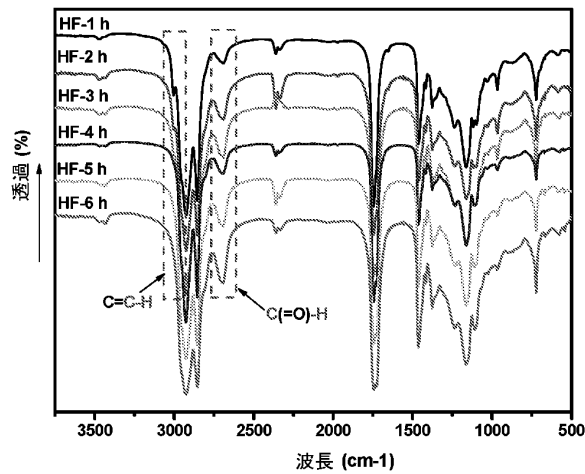


FIG. 27

【図 28】

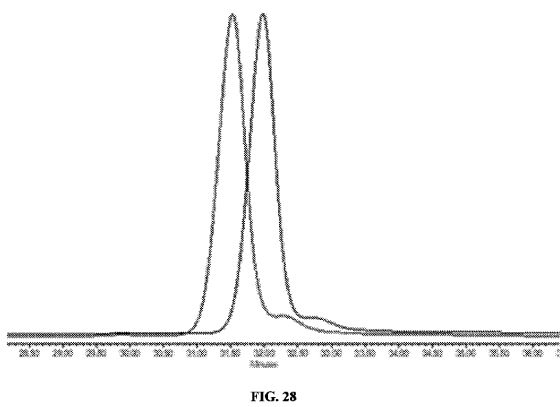


FIG. 28

【図 29】

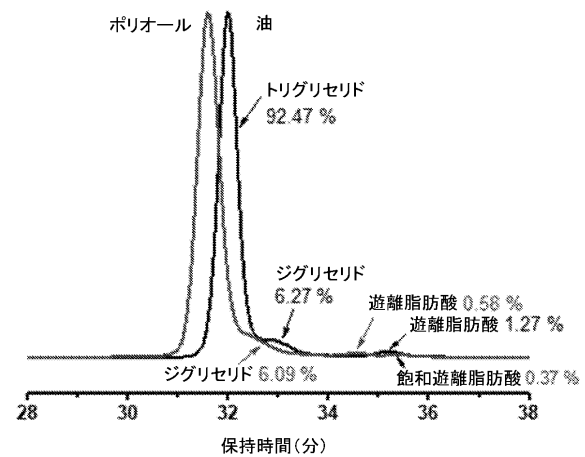


FIG. 29

【図 30】

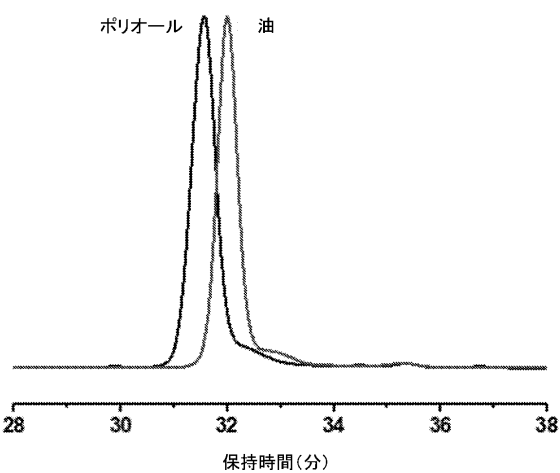


FIG. 30

10

20

30

40

50

【図 3 1】

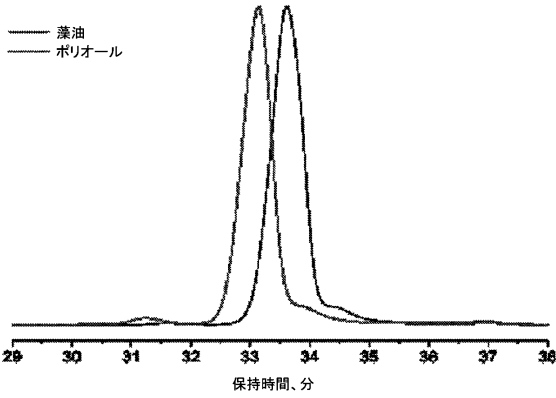


FIG. 31

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 弁護士 山本 健策
- (72)発明者 ペトロヴィッチ, ゾラン
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94710, バークレー, ヘインズ アベニュー 740, チ
ェッカーズポット, インコーポレイテッド 気付
- (72)発明者 ホン, ジアン
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94710, バークレー, ヘインズ アベニュー 740, チ
ェッカーズポット, インコーポレイテッド 気付
- (72)発明者 イオネスク, ミハイル
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94710, バークレー, ヘインズ アベニュー 740, チ
ェッカーズポット, インコーポレイテッド 気付
- 審査官 三須 大樹
- (56)参考文献 特表2015-521033 (JP, A)
特表2012-522102 (JP, A)
特表2018-509516 (JP, A)
特表2011-516634 (JP, A)
特表2014-500349 (JP, A)
Polyols and Polyurethanes from Crude Algal Oil, Journal of the American Oil Chemists' Soc
iety, 2013年, 90, p.1073-1078
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C
C08G
C09J