



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월03일  
(11) 등록번호 10-1701756  
(24) 등록일자 2017년01월25일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C07C 67/03 (2006.01) C07C 231/02 (2006.01)<br/>C07C 67/333 (2006.01) C07C 67/40 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7017776</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2009년12월31일<br/>심사청구일자 2014년12월29일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년07월28일</p> <p>(65) 공개번호 10-2011-0111441</p> <p>(43) 공개일자 2011년10월11일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/069932</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/078505<br/>국제공개일자 2010년07월08일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>61/141,879 2008년12월31일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>JP2001072642 A*<br/>KR1020080023290 A*<br/>US20060194974 A1*<br/>*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자<br/>바텔리 메모리얼 인스티튜트<br/>미국, 오하이오 43201-2696, 컬럼부스, 킹 애버뉴 505</p> <p>(72) 발명자<br/>베넥 허맨 폴<br/>미국 오하이오주 43220 콜럼버스 란스미어 레인 920<br/>가바크 다니엘 비.<br/>미국 오하이오주 43004 블랙리크 시더 런 드라이브 656</p> <p>(74) 대리인<br/>장훈</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김지은

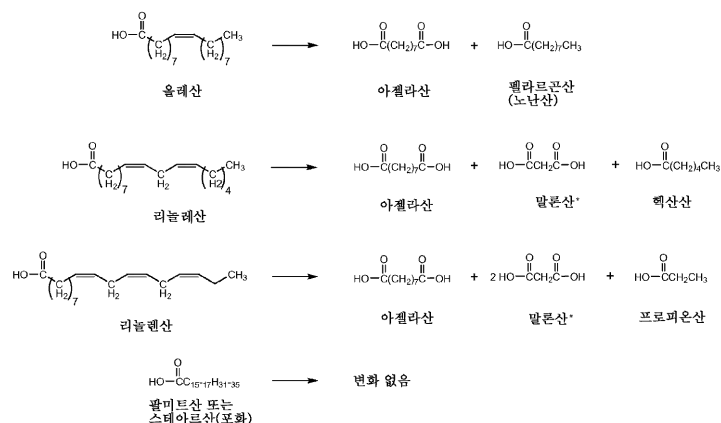
(54) 발명의 명칭 지방산의 초기 산화성 개열 및 후속 에스테르화 반응에 의한 에스테르 및 폴리올의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 생물유래 오일로부터 유도된 불포화 지방산을 고관능화 에스테르, 에스테르 폴리올, 아마이드 및 아마이드 폴리올로 전환시키는 방법에 관한 것이다. 상기 생성물을 사용하여 폴리우레탄 및 폴리에스테르 필름 및 발포체를 제조할 수 있다.

대표도

지방산의 산화성 개열에 의해 형성된 특정 산화 산



\* 반응 온도가 약 90°C를 초과하는 경우 말론산이 탈카복실화되어 아세트산 및 이산화탄소를 형성할 것이다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

생물유래 오일(biobased oil)로부터 유도된 불포화 지방산을 산화적으로 개열(cleaving)시켜 모든 탄소-탄소 이중결합을 카복실산 그룹으로 전환시켜 산화 산의 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 산화 산의 혼합물을 폴리올로 에스테르화하여 에스테르 폴리올의 혼합물을 형성하거나, 상기 산화 산의 혼합물을 모노알콜로 에스테르화하여 카복실산 알킬 에스테르의 혼합물을 형성하고 상기 카복실산 알킬 에스테르의 혼합물을 아민 알콜로 아미드화하거나, 상기 산화 산의 혼합물을 모노알콜로 에스테르화하여 카복실산 알킬 에스테르의 혼합물을 형성하고 상기 카복실산 알킬 에스테르의 혼합물을 폴리올로 에스테르교환하는 단계

를 포함하고,

상기 불포화 지방산은 지방산 에스테르 알콜을 포함하는 지방산 에스테르 및 지방산 아미드 알콜을 포함하는 지방산 아미드를 포함하는 지방산의 유도체가 제외되고,

상기 에스테르화하기 전에 카복실 그룹의 농도에 대한 총 하이드록실 그룹의 농도의 몰비가 1.01 내지 1.1의 범위 또는 1.2 내지 1.9의 범위이며,

상기 산화 산의 혼합물은 이산 및 모노산의 혼합물인, 폴리올의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 에스테르 폴리올의 혼합물을 아미드화하는 단계를 추가로 포함하는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 에스테르 폴리올의 혼합물을 아민 알콜로 아미드화하는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 에스테르 폴리올의 혼합물을 또 다른 폴리올로 에스테르교환하는 단계를 추가로 포함하는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 지방산이 산화성 오존분해에 의해 산화적으로 개열되는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 지방산이 용매의 부재하에 산화적으로 개열되는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 지방산이 용매의 존재하에 산화적으로 개열되는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 둘 이상의 상이한 불포화 지방산의 혼합물을 산화적으로 개열시켜 산화 산의 혼합물을 형성하는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 산화 산의 혼합물이 촉매의 존재하에 에스테르화되는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 촉매가 황산, 염산, 브롬화수소산, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 차아인산나트륨, 차아인산 칼슘, 제1 주석염, 제2 주석염, 또는 이들의 배합물인, 폴리올의 제조방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 산화 산의 혼합물이 폴리올로 에스테르화되고, 상기 폴리올이 알디톨, 소르비톨, 1,4-부탄디올, 글리세린, 모노아세틴, 디아세틴, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 2-메틸프로판-1,3-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 에탄-1,2-디올, 단당류, 이당류, 또는 이들의 혼합물인, 폴리올의 제조방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 상기 산화 산의 혼합물이 용매의 존재하에 에스테르화되는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 상기 산화 산의 혼합물이 용매의 부재하에 에스테르화되는, 폴리올의 제조방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본원은, 각각 본원에 참조로 인용되는, 발명의 명칭이 "오일로부터 폴리올의 제조방법, 및 폴리에스테르 및 폴리우레탄의 제조방법에서 이들의 용도"이고 2007년 10월 25일자로 출원된 미국 특허원 제11/912,546호(이는 2006년 4월 26일자로 출원된 US 2006/016022의 국내 단계 도입이다); 발명의 명칭이 "폴리올 방법에서 사용된 용매 중의 용해도를 개선시키기 위한 1급 폴리올의 예비에스테르화반응"이고 상기 출원과 동일자로 출원된 미국 가특허원 제61/141,694호(대리인 일람 번호 BAT 0142 MA); 발명의 명칭이 "폴리올 방법에서 공급 물질로서의 지방산의 용도"이고 상기 출원과 동일자로 출원된 미국 가특허원 제61/141,882호(대리인 일람 번호 BAT 0143 MA); 및 발명의 명칭이 "오존분해에 의한 폴리올의 무용매 제조"이고 상기 출원과 동일자로 출원된 미국 가특허원 제 61/141,865호(대리인 일람 번호 BAT 0144 MA)에 관한 것이다.

**발명의 내용**

[0002] 본 발명은 식물성 오일 및/또는 동물성 오일(예: 대두 오일)을 오존분해 방법에 의해 필수적으로 정량적 수율로 고관능화 알콜로 전환시키는 방법을 제공한다. 상기 관능화 알콜은 폴리에스테르 및 폴리우레탄을 제조하기 위

한 추가의 반응에 유용하다. 본 발명은 식물 및 동물로부터 유도된 오일 및 지방과 같은 재생 가능한 자원을 이용할 수 있는 방법을 제공한다.

[0003] 폴리올은 폴리우레탄계 피복물 및 발포체의 제조 뿐만 아니라 폴리에스테르 용도에도 매우 유용하다. 주로 불포화 지방산으로 구성되는 대두 오일은 이의 무수한 이중결합에 하이드록실 관능기를 첨가함으로써 폴리올을 제조하기 위한 잠재적 전구체이다. 각각 이소시아네이트 및 카복실산, 무수물, 산 클로라이드 또는 에스테르로부터 폴리우레탄 및 폴리에스테르의 제조시 폴리올 반응성을 증진시키려면 이러한 하이드록실 관능기는 2급이 아니라 1급인 것이 바람직하다. 실행 가능한 해결책을 필요로 하는 대두 오일의 한 가지 단점은 이의 지방산의 약 16%가 포화 상태이므로 용이하게 하이드록실화되지 않는다는 사실이다.

[0004] 문헌에 기재된 대두 오일 개질의 한 유형은 이의 이중결합에 수소 및 포밀 그룹을 부가하기 위한 하이드로포밀 화반응에 이어서 이들 포밀 그룹을 하이드록시메틸 그룹으로 환원시키는 반응을 사용한다. 이러한 접근법이 1급 하이드록실 그룹을 생성시키기는 하지만, 고가의 전이금속 촉매가 상기 두 단계 모두에서 필요하고 원래의 이중결합 하나당 하나의 하이드록실 그룹만이 도입된다는 사실이 단점에 포함된다. 에폭사이드화에 의한 대두 오일의 모노하이드록실화에 이은 수소첨가반응 또는 직접 이중결합 수화반응(전형적으로 바람직하지 않은 트리글리세라이드 가수분해 수반)은 원래의 이중결합 하나당 1개의 2급 하이드록실 그룹을 생성시킨다. 대두 오일의 이중결합에 대한 2개의 하이드록실 그룹의 첨가(디하이드록실화반응)은 전이금속 촉매를 필요로 하거나 1급 하이드록실 그룹보다는 2급 하이드록실 그룹을 생성시키면서 과망간산염과 같은 고가의 시약의 화학양론적 사용을 필요로 한다.

[0005] 단순한 알콜 및 삼불화붕소 촉매를 사용한 알켄의 저온 오존분해에 이은 에스테르를 생성시키기 위한 환류가 문헌에 기재되어 있다[참조: J. Neumeister, et al., Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 17, p. 939, (1978) and J.L. Sebedio, et al., Chemistry and Physics of Lipids, Vol. 35, p. 21 (1984)]. 위에서 논의된 저온 오존분해에 대한 가능한 메카니즘을 도 1에 도시하였다. 이들은, 몰로조나이드가 알콜 및 브린스테드 또는 루이스 산의 존재하에 비교적 저온에서 생성된다는 점과 상기 알데히드가 이의 아세탈로의 전환에 의해 포획될 수 있고 상기 카보닐 옥사이드가 알콕시 하이드로퍼옥사이드로의 전환에 의해 포획될 수 있다는 점을 보여준다. 오존의 존재하에, 상기 알데히드 아세탈은 비교적 저온에서 상응하는 하이드로트리옥사이드로 전환된다. 상기 반응 온도가 일반적인 환류 온도로 상승한다면, 상기 하이드로트리옥사이드는 분해되어 산소 및 1당량의 원래 알콜의 소실에 의해 에스테르를 형성한다. 승온에서, 삼불화붕소와 같은 산의 존재하에, 상기 알콕시 하이드로퍼옥사이드는 물이 제거되어 필수적으로 정량적인 수율로 에스테르를 형성할 수 있다. 이러한 전반적인 방법은 각각의 올레핀성 탄소를 에스테르 그룹의 카보닐 탄소로 전환시켜 2개의 에스테르 그룹이 각각의 이중결합으로부터 생성되도록 한다.

[0006] 에스테르 폴리올의 제조방법이 기술된다. 상기 방법은 생물유래 오일(biobased oil)로부터 유도된 불포화 지방산을 산화성 개열시켜 실질적으로 모든 탄소 이중결합을 카복실산 그룹으로 전환시키는 단계; 및 상기 카복실산을 1급 폴리올로 에스테르화시켜 2급 폴리올을 형성하거나 모노알콜로 에스테르화시켜 카복실산 알킬 에스테르를 형성하는 단계를 포함한다. 상기 2급 폴리올 또는 상기 카복실산 알킬 에스테르는 임의로 아미드화되거나 에스테르교환될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0007] 도 1은 알콜 및 삼불화붕소 촉매의 존재하에 개괄적으로 나타낸 이중결합의 2단계 오존분해에 포함되는 반응들을 묘사하는 도식이다.

도 2는 폴리올 및 삼불화붕소 촉매의 존재하에 개괄적으로 나타낸 이중결합의 2단계 오존분해에 포함되는 반응들을 묘사하는 도식이다.

도 3은 지시된 상대 비율의 개별적인 지방산들을 사용하여 글리세린 및 삼불화붕소의 존재하에 오존분해 및 트리글리세라이드 에스테르교환에 의해 이상적 대두 오일 분자를 에스테르 알콜로 전환시키는 반응에 포함되는 단계들과 특정 생성물들을 묘사하는 도식이다. 주요 공정들 및 각각의 지방산으로부터의 생성물들을 나타낸다.

도 4는 메탄올 및 삼불화붕소의 존재하에 오존분해 및 트리글리세라이드 에스테르교환에 의해 이상적 대두 오일 분자를 중간체로서의 개열된 메틸 에스테르로 전환시키는 반응에 포함되는 단계들을 묘사하는 도식이다. 주요 공정들 및 각각의 지방산으로부터의 중간체들을 나타낸다.

도 5는 (초기 오존분해 및 트리글리세라이드 에스테르교환 후) 중간체인 개열된 메틸 에스테르로부터 출발한 다

음, 디에탄올아민과 반응하여 최종 아미드 알콜 생성물을 생성시키는 아미드화 방법 및 생성물들을 묘사하는 도식이다.

도 6은 알킬 에스테르의 초기 제조 이후 글리세린 또는 임의의 폴리올과의 에스테르교환반응에 의해 식물성 오일 에스테르 알콜을 제조하는 방법을 나타내는 도식적 흐름도이다.

도 7은 트리글리세라이드 주쇄에서 트리글리세라이드 지방산을 아미드화하여 지방산 아미드 알콜을 생성시키는 것을 묘사하는 도식이다.

도 8은 트리글리세라이드 주쇄에서 지방산을 에스테르교환하여 지방산 에스테르 알콜을 생성시키는 것을 묘사하는 도식이다.

도 9는 대두 오일 에스테르 폴리올 및 혼합 폴리올에서 주요 아젤라산(C<sub>9</sub>) 성분들을 나타낸다.

도 10은 본 발명의 방법을 사용하여 제조할 수 있는 다양한 아젤라산 아미드 폴리올 및 혼성 아미드 폴리올의 예를 나타낸다.

도 11은 본 발명의 방법을 사용하여 제조할 수 있는 다양한 혼성 대두 에스테르 및 아미드 폴리올의 예를 나타낸다.

도 12는 다양한 지방산의 산화성 개열에 의해 형성된 산화 산을 묘사하는 도식이다.

도 13은 대두 산 성분들을 산화성 개열에 의해 전환시켜 산화 산을 형성한 다음, 글리세린의 존재하에 비교적 높은 하이드록실/카복실 비에서 에스테르화시키는 방법에 포함되는 단계들과 특정 생성물들을 묘사하는 도식이다.

도 14는, 단계들 및 1관능성 산에 의한 캡핑 및 글리세린이 참여하는 가교결합을 나타내는, 낮은 하이드록실/카복실 비에서 지방산 유도된 산화 산을 글리세린로 에스테르화시키는 반응으로부터 형성된 특정 생성물들을 묘사하는 도식이다.

도 15a 및 도 15b는 지방산의 산화성 개열에 의해 산화 산을 형성한 다음, 메탄올로 에스테르화시키고 비교적 높고 낮은 하이드록실/카복실 비에서 글리세린로 에스테르교환시키는 것을 묘사하는 도식이다.

도 16은 지방산 메틸 에스테르를 산화성 개열한 다음, 메탄올로 에스테르화시키고 높고 낮은 하이드록실/카복실 비에서 글리세린로 에스테르교환시키는 것을 묘사하는 도식이다.

도 17은 전형적인 지방산 성분들의 산화성 개열에 의해 산화 산을 형성한 다음, 메탄올로 에스테르화시키고 디에탄올아민으로 아미드화시키는 것을 묘사하는 도식이다.

도 18은 대두 오일 또는 지방산을 디에탄올아민으로 초기 아미드화시킨 다음, 산화성 개열시키고 낮은 하이드록실/카복실 비로 글리세린로 에스테르화시키는 것을 묘사하는 도식이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0008] 대체로, 생물유래 오일, 오일 유도체, 또는 개질된 오일을 오존분해 및 에스테르교환하여 고관능화 에스테르, 에스테르 알콜, 아미드, 및 아미드 알콜을 생성시키는 방법이 기술된다. 생물유래 오일이란, 하나 이상의 트리글리세라이드 주쇄를 갖는 식물성 오일 또는 동물성 지방을 의미하며, 여기서 하나 이상의 지방산은 하나 이상의 이중결합을 갖는다. 생물유래 오일 유도체란, 하이드로포밀화 대두 오일, 수소화 에폭사이드화 대두 오일 등과 같은 생물유래 오일의 유도체를 의미하며, 여기서 지방산 유도체화는 지방산 주쇄를 따라 일어난다. 개질된 생물유래 오일이란, 트리글리세라이드 주쇄에서 지방산의 에스테르교환 또는 아미드화에 의해 개질된 생물유래 오일을 의미한다.

[0009] 에스테르를 제조하는 한 가지 광범위한 방법은 생물유래 오일, 오일 유도체, 또는 개질된 오일을 -80℃ 내지 약 80℃의 온도에서 오존 및 알콜과 반응시켜 중간체 생성물을 생성시키는 단계; 및 상기 중간체 생성물을 환류시키거나 환류 온도보다 낮은 온도에서 추가로 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서 에스테르는 이중결합 위치에서 중간체 생성물로부터 생성되며 실질적으로 모든 지방산은 글리세라이드 위치에서 에스테르로 에스테르교환된다. 상기 에스테르는, 필요한 경우, 임의로 아미드화될 수 있다.

[0010] 아미드를 제조하기 위한 또 다른 넓은 방법은 생물유래 오일, 또는 오일 유도체를 아미드화하여 실질적으로 모든 지방산을 글리세라이드 위치에서 아미드화하는 단계; 상기 아미드화 생물유래 오일, 또는 오일 유도체를 약

-80℃ 내지 약 80℃의 온도에서 오존 및 알콜과 반응하여 중간체 생성물을 생성하는 단계; 상기 중간체 생성물을 환류시키거나 환류 온도보다 낮은 온도에서 추가로 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서, 에스테르는 이중결합 위치에서 중간체 생성물로부터 생성되어 혼성 에스테르/아미드를 생성시킨다.

- [0011] 올레핀의 오존분해는 전형적으로 중간 온도 내지 승온에서 수행되어, 초기 형성된 몰로조나이드가 오조나이드로 재배열된 다음, 다양한 생성물로 전환된다. 이론에 결부시키려는 것은 아니지만, 본 발명에 이르러, 이러한 재배열의 메카니즘은 알데히드 및 불안정한 카보닐 옥사이드로 해리되고 재조합되어 오조나이드를 형성하는 단계를 포함하는 것으로 사료된다. 본 발명은 도 2에 도시한 바와 같이 지방산을 저온 오존분해하여 오조나이드가 전혀 없이 또는 오조나이드가 거의 없이 에스테르 알콜 생성물을 생성시키는 방법을 기재한다. 글리세린과 같은 폴리올이 상기 방법에서 사용된다면, 주로 하나의 하이드록실 그룹은 에스테르 관능기를 생성시키는데 사용될 것이고, 나머지 알콜 그룹은 에스테르 글리세라이드를 생성하는 데 있어서 펜던트로 남을 것이라는 점이 발견되었다. "1급 폴리올"은 다양한 방법에서 반응물로서 사용될 수 있는 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 폴리올을 의미한다. 예를 들면, 상기 1급 폴리올은 2급 폴리올을 생성시키는 데 있어서 지방산 성분들에 대한 에스테르 결합 형성시 이의 하이드록실 그룹을 하나 이상 사용하는 오존분해 방법에서 반응물로 사용될 수 있거나, 산화 산의 에스테르화에서 반응물로서 사용될 수 있다.
- [0012] 한 가지 기본적인 방법은 생물유래 오일, 오일 유도체, 또는 개질된 오일을 통합된 오존분해 및 에스테르교환반응으로 에스테르를 생성시키는 단계를 포함한다. 도 1에 나타난 바와 같이, 모노알콜이 사용되는 경우, 상기 방법은 에스테르를 생성시킨다. 도 2에 나타난 바와 같이, 폴리올이 사용되는 경우, 에스테르 알콜이 제조된다.
- [0013] 상기 방법은 전형적으로 오존분해 촉매의 사용을 포함한다. 상기 오존분해 촉매는 일반적으로 루이스산 또는 브룬스테드산이다. 적합한 촉매는 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소, 주석 할라이드(예: 주석 클로라이드), 알루미늄 할라이드(예: 염화알루미늄), 제올라이트(고체 산), 분자 체(고체 산), 황산, 인산, 붕산, 아세트산, 및 할로겐화수소산(예: 염산)을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 상기 오존분해 촉매는 실라본드(SiliaBond) 프로필설포산, 또는 앰버라이트(Amberlite)<sup>®</sup> IR-120(설포산 또는 카복실산 그룹에 공유결합된 그물구조형 또는 겔형 수지 또는 실리카)과 같은 수지 결합된 산 촉매일 수 있다. 고체 산 또는 수지 결합된 산 촉매의 한 가지 이점은 상기 촉매가 간단한 여과에 의해 상기 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다는 점이다.
- [0014] 상기 방법은 일반적으로 약 -80℃ 내지 약 80℃, 전형적으로 약 0℃ 내지 약 40℃, 또는 약 10℃ 내지 약 20℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0015] 상기 방법은 필요한 경우 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 적합한 용매는 에스테르 용매, 케톤 용매, 염소화 용매, 아미드 용매, 또는 이들의 배합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 적합한 용매의 예는 에틸 아세테이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 및 N-메틸피롤리디논을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0016] 상기 알콜이 1급 폴리올인 경우, 에스테르 알콜이 생성된다. 적합한 폴리올은 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 또는 프로필렌 글리콜, 알디톨(예: 소르비톨), 알도스(예: 글루코스), 케토스(예: 프럭토스), 환원된 케토스, 및 이당류(예: 수크로스)를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0017] 상기 알콜이 모노알콜인 경우, 상기 방법은 상업적인 방법에서 실시하기에는 너무 느리게 진행할 수 있으며, 반응시간 연장은 오존에 의한 상기 모노알콜의 바람직하지 않은 산화를 유도할 수 있다. 그러므로, 산화제를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 적합한 산화제는 과산화수소, 옥손(Oxone)<sup>®</sup>(칼륨 퍼옥시모노설페이트), 카로의 산(Caro's acid) 또는 이들의 배합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0018] 오존 및 알콜과 반응하기 전에 에스테르로 에스테르교환되거나 지방산 글리세라이드 위치에서 아미드화되는 개질된 오일을 사용하면, 아젤레이트 디에스테르의 한쪽 말단 상의 에스테르가 다른쪽 말단 상의 에스테르와 상이한 혼성 C<sub>9</sub> 또는 아젤레이트 에스테르(상기 반응 혼합물 중의 주요 성분)가 생성되거나, 아미드가 아젤레이트의 한쪽 말단에 배치되고 에스테르가 다른 쪽 말단 상에 있는 혼성 아미드 에스테르가 생성된다. 혼성 에스테르 조성물을 생성시키려면, 오존분해에 사용되는 알콜은 지방산 글리세라이드 위치에서 에스테르를 에스테르교환하는 데 사용되는 알콜과 상이하다.
- [0019] 상기 방법에 의해 생성된 에스테르는 임의로 아미드화되어 아미드를 형성할 수 있다. 에스테르를 아미드화하여 아미드를 형성하는 한 가지 방법은 아민 알콜을 에스테르와 반응시켜 아미드를 형성시키는 방법이다. 상기 아

미드화 방법은 에스테르/아민 알콜 혼합물을 가열시키는 단계, 에스테르/아민 알콜 혼합물을 증류시키는 단계, 및/또는 상기 반응을 종결시키기 위해 에스테르/아민 알콜 혼합물을 환류시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 아민 알콜이 에탄올아민인 경우 필수적이지는 않지만, 비교적 짧은 반응 시간으로 인해, 또는 상기 반응이 적합한 시간 동안 수행되는 경우, 아미드화 촉매가 사용될 수 있다. 적합한 촉매는 삼불화붕소, 나트륨 메톡사이드, 요오드화나트륨, 시안화나트륨, 또는 이들의 배합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0020] 아미드를 제조하기 위한 또 다른 넓은 방법은, 도 7에 나타낸 바와 같이 생물유래 오일, 또는 오일 유도체를 아미드화하여 실질적으로 모든 지방산을 트리글리세라이드 위치에서 아미드화하는 단계를 포함한다. 이어서, 상기 아미드화 생물유래 오일, 또는 오일 유도체를 오존 및 알콜과 반응시켜 이중결합 위치에서 에스테르를 생성시켰다. 상기 방법은 혼성 에스테르/아미드를 생성시킨다.

[0021] 상기 혼성 에스테르/아미드 중의 에스테르는 임의로 아미드화될 수 있다. 제2 아미드화 방법에서 사용된 것과 상이한 아민 알콜을 초기 아미드화 방법에 사용하는 경우, 분자의 한쪽 말단 상의 아미드 관능기가 다른 말단 상의 아미드 관능기와 상이한 C<sub>9</sub> 또는 아젤라산 혼성 디아미드(상기 반응 혼합물 중의 주요 성분)가 생성될 것이다.

[0022] **에스테르 폴리올**

[0023] 하기 섹션은 도 3에 나타낸 바와 같이 글리세린 및 삼불화붕소의 존재하에 오존분해에 의해 대두 오일로부터 고 관능화 글리세라이드 알콜(또는 글리세라이드 폴리올)의 제조를 논의한다. 글리세린은 메틸 소이에이트(바이오 디젤)의 제조에서 부산물로서 고용적으로 제조되도록 계획되므로 에스테르 폴리올을 제조하기 위한 1급 폴리올 후보이다. 기타 1급 폴리올 후보는 프로필렌 글리콜(디올), 트리메틸올프로판(트리올) 및 펜타에리트리톨(테트라올), 알디톨(예: 소르비톨) 및 기타 알도스 및 케토스(예: 글루코스 및 프럭토스), 및 이당류(예: 수크로스)를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0024] 대체로, 대두 오일의 오존분해는 전형적으로, 본원에 기재된 바와 같은 용매 중에서 -80°C 내지 약 80°C(바람직 하게는 약 0°C 내지 약 40°C)에서 (반응성 이중결합의 수 + 트리글리세라이드 위치의 수에 비해) 촉매량의 삼불화붕소 또는 황산(예: 0.06 내지 0.25당량), 및 글리세린(예: 0.04 내지 4당량의 글리세린)과 같은 촉매의 존재하에 수행된다.

[0025] 분자 체 및 황산마그네슘과 같은 탈수제는 화학적 선례를 기준으로 하여 환류 단계 동안 생성물인 에스테르 가수분해를 감소시킴으로써 에스테르 생성물을 안정화할 것이다.

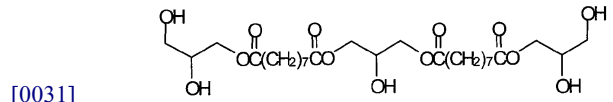
[0026] 오존분해의 종결은 외부의 요오드화칼륨/전분 시험 용액에 의해 지시되며, 상기 반응 혼합물은 동일한 반응 용기에서 전형적으로 1시간 이상 동안 환류시켰다. 삼불화붕소 또는 황산은 탄산나트륨, 탄산칼륨, 중탄산나트륨 또는 중탄산칼륨으로 처리하여 제거하고, 상기 생성된 에틸 아세테이트 용액을 물로 세척하여 글리세린을 제거하였다.

[0027] 삼불화붕소 또는 황산을 촉매로서 사용하는 한 가지 이점은, 삼불화붕소 또는 황산이 또한 효과적인 에스테르교환 촉매로서 작용하여 글리세린이 또한 원래의 지방산 트리글리세라이드 주쇄의 위치에서 에스테르교환 반응을 겪으면서, 상기 원래의 글리세린을 지방산으로부터 부분적으로 또는 완전히 변위시킨다는 점이다. 이론에 결부시키려는 것은 아니지만, 이러한 에스테르교환 방법이 상기 환류 단계 동안 일어나고, 이후 비교적 저온에서 오존분해가 일어나는 것으로 여겨진다. 기타 루이스산 및 브뢴스테드산은 또한 에스테르교환 촉매(본원에 열거된 목록 참조)로서 작용할 수 있다.

[0028] 통합된 양성자 NMR 및 IR 분광분석법으로, 과량의 1급 폴리올이 도 3에 지시한 바와 같이 사용되는 경우, 개별적인 지방산의 상대 비율을 나타낸 이상적 대두 오일 분자로 출발하는 주요 과정 및 생성물이 주로 1-모노글리세라이드임이 확인되었다. 그러나, 일부 2-모노글리세라이드 및 디글리세라이드가 또한 생성되었다. 디글리세라이드 관능기가 2급 폴리올에서 바람직한 경우, 비교적 적은 양의 1급 폴리올이 사용된다. 도 3은 이상적 대두 오일 분자에 대한 전형적인 반응을 설명한다. 도 3은 또한 모노글리세라이드 그룹이 각각의 원래 올레핀성 탄소원자에 부착되고 원래의 지방산 카복실 그룹이 또한 주로 모노글리세라이드 그룹으로 에스테르교환되어 주로 1-모노글리세라이드, 2-모노글리세라이드 및 디글리세라이드의 혼합물을 생성시킴을 보여준다. 따라서, 상기 불포화 지방산 그룹은 글리세린에 의해 다양하게 유도체화될 뿐만 아니라, 16% 포화된 지방산은 이들의 카복실산 위치에서 에스테르교환에 의해 주로 모노글리세라이드로 전환된다.

[0029] 글리세린(예: 4당량)은 이중결합 위치에서 주로 모노글리세라이드를 생성시키기 위해 사용되고, 펜던트 생성물 알콜 그룹을 오존분해 중간체와 추가로 반응시킴으로써 디글리세라이드 및 트리글리세라이드의 형성을 최소화하였다. 그러나, 디글리세라이드는 비교적 낮은 1급 폴리올 농도에서 보다 우세해질 것이며, 디글리세라이드는 이용가능한 하이드록실 그룹을 가지므로 여전히 폴리올로서 작용할 수 있다. 디글리세라이드에 대한 한 가지 전형적인 구조는 하기 화학식 I로서 나타낸다.

[0030] 화학식 I



[0032] 이는, 글리세린의 농도가 높을수록, 일단 글리세린 분자의 하이드록실 그룹(우선적으로 1급 하이드록실 그룹)이 알데히드 또는 카보닐 옥사이드 중간체와 반응하면 상기 분자에서 나머지 하이드록실 그룹이 이러한 형태의 반응에 연관되지 않을 가능성이 더 높아지기 때문이다.

[0033] 1-모노글리세라이드는 폴리우레탄 및 폴리에스테르를 제조하기 위한 1급 하이드록실 그룹과 2급 하이드록실 그룹의 1:1 조합을 갖는다. 반응성이 더 높은 1급 하이드록실 그룹과 반응성이 더 낮은 2급 하이드록실 그룹의 조합이 급속한 초기 경화와 신속한 초기 점도 확립에 이어서 비교적 느린 최종 경화를 유도할 수 있다. 그러나, 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨과 같이 거의 독점적으로 1급 하이드록실 그룹으로 구성된 출발 폴리올을 사용하는 경우, 실질적으로 모든 펜던트 하이드록실 그룹이 특성상 필수적으로 1급이고 거의 동일한 초기 반응성을 가질 것이다.

[0034] 상기 나타낸 대두 오일 모노글리세라이드를 제조하기 위한 이론적 중량은 대두 오일의 출발 중량의 약 2배이고, 상기 관찰된 수율은 이러한 인자에 근접하였다. 따라서, 이러한 변형을 위한 재료 비용은 대두 오일 및 글리세린의 파운드 비용당 평균에 근접한다.

[0035] 수득된 글리세라이드 알콜은 무색투명하고 낮거나 중간 정도로 낮은 점도를 갖는다. 에틸 아세테이트가 용매로서 사용되는 경우, 하이드록실가는 글리세린 대 대두 오일 또는 예비에스테르화 글리세린 출발 물질의 비에 따라 약 90 내지 약 400의 범위이고, 산가는 약 2 내지 약 12의 범위이며, 글리세린 함량은 2회의 물 또는 탄산칼슘 세척으로 < 1%로 감소되었다.

[0036] 에틸 아세테이트와 같은 에스테르 용매가 사용되는 경우, 일반적으로 식물성 오일(또는 동물 지방) 글리세라이드 알콜(예: 도 3에 나타낸 대두 오일), 또는 에스테르 알콜의 제조에서 부작용 가능성이 있으며, 이는 용매 에스테르와의 생성물에서 유리 하이드록실 그룹이 에스테르교환반응하여 에스테르-캡핑된 하이드록실 그룹을 형성하는 단계를 포함한다. 에틸 아세테이트가 사용되는 경우, 아세테이트 에스테르는 하이드록실 위치에서 형성되어 일부 하이드록실 그룹을 캡핑시켜, 이들은 발포체 및 피복물을 생성하기 위한 추가의 반응에서 더 이상 이용 가능하지 않다. 에스테르 캡핑 양이 증가하는 경우, 상기 하이드록실가가 감소되고, 이에 따라 하이드록실가를 감소시키고 조절하기 위한 수단을 제공한다. 에스테르 캡핑은 또한, 물 세척에 의한 폴리올 생성물의 정제 동안, 생성물 에스테르 알콜의 수용성이 상응하게 감소되어 상기 수성층에서 폴리올 생성물 손실을 더 낮추기 때문에 바람직하다.

[0037] 에스테르 캡핑 반응을 조절하여 상기 에스테르 알콜의 하이드록실가를 조절하는 몇 가지 방법이 이용 가능하다.

[0038] (도 4에 도시된) 식물성 오일 메틸 에스테르 혼합물, 또는 임의의 식물성 오일 알킬 에스테르 혼합물을 글리세린, 또는 임의의 기타 폴리올(예: 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨)과 반응시켜 도 3에 도시된 바와 동일한 생성물 조성물을 형성함으로써 일반적으로 식물성 오일 글리세라이드 알콜, 또는 에스테르 알콜을 제조하거나, 에스테르가 에스테르교환 단계에서 용매로서 사용되지 않는 경우 관련 에스테르 알콜을 제조하기 위한 또 다른 접근법을 설명하는 한 가지 방법도 도 6에 도시되어 있다. 또한, 도 4의 혼합물(알킬 에스테르)을 폴리올로 에스테르교환하는 데 있어서 에스테르가 용매로서 사용되는 경우, (도 3에 나타낸 바와 같이) 상기 트리글리세라이드 주쇄에서 지방산의 에스테르교환에 비해 더 짧은 반응 시간이 예측되므로, 하이드록실 그룹의 에스테르 캡핑이 감소된다. 상기 방법은 그 자체로도 장점이 있지만, 도 3에 나타낸 순서 이외의 추가 단계를 포함한다.

[0039] 일반적으로 에스테르 캡핑을 조절하는 또 다른 방법은 에스테르가 아닌 용매(예: NMP(1-메틸-2-피롤리디논) 및 DMF(N,N-디메틸 포름아미드)와 같은 아미드; 케톤; 또는 염소화 용매)를 사용하는 것이며, 생성물 또는 반응물



하이드록실 그룹과의 에스테르교환 반응에 도입될 수 없다. 대안적으로, 알킬(메틸, 에틸 등) 피발레이트(알킬 2,2-디메틸프로피오네이트) 및 알킬 2-메틸프로피오네이트(이소부티레이트)와 같은 "장애된 에스테르"가 사용될 수 있다. 이러한 유형의 장애된 에스테르는 식물성 오일 및 글리세린에 대한 또 다른 재사용 용매로서 잘 사용할 수 있는 한편, (에틸 아세테이트가 그러하듯이) 에스테르교환 반응을 일으키는 경향이 입체 장애로 인해 현저하게 지연될 수 있다. 이소부티레이트 및 피발레이트의 용도는 요구되는 최대 하이드록실가를 제공하기 위해 에스테르 캐핑 없이 에스테르의 우수한 가용화 특성을 제공한다.

[0040] 에스테르 캐핑을 조절하기 위한 또 다른 방식은 환류 시간을 변경하는 것이다. 환류 시간 증가는 에스테르가 오존분해 용매로서 사용되는 경우 에스테르 캐핑량을 증가시킨다.

[0041] 폴리올 관능기의 에스테르 캐핑은 또한 도 8에 도시되고 실시예 2에 기술한 바와 같이 트리글리세라이드 주쇄를 우선 에스테르교환시킨 다음, 실시예 3에 기술된 바와 같이 오존분해를 수행하여, 에스테르가 용매로서 사용되는 경우 반응시간을 더 단축시킴으로써 조절될 수 있다.

[0042] 에틸 아세테이트 용액 중에서 상기 생성물의 물 또는 탄산칼륨 용액 세척을 사용하여 글리세린을 제거하였다. 이들 생성물 중의 다수의 높은 하이드록실 함량으로 인해, 물 분배는 에스테르 폴리올 수율을 극도로 손실시킨다. 적정량의 용해된 염(염화나트륨, 탄산칼륨 등)을 함유하는 물을 사용하면 수 세척시 현재 관찰되는 생성물 손실을 감소시키는 것으로 예측된다. 설명되지는 않았지만, 사용된 글리세린은 추정컨대 단순한 증류에 의해 수 세척으로부터 분리될 수 있다.

[0043] 수 분배 없이 상기 비-수지 결합된 산 촉매 삼불화붕소를 효과적으로 제거하기 위해, 앰버리스트(Amberlyst)<sup>R</sup> A-21 및 앰버리스트<sup>R</sup> A-26(아민 그룹 또는 4급 수산화암모늄에 공유결합된 실리카의 그물구조형 또는 겔형 수지)과 같은 염기성 수지가 사용되었다. 수지로부터 삼불화붕소를 방출시키기 위한 열처리에 의해 또는 하이드록사이드 이온을 사용한 화학적 처리에 의해 재사용되는 잠재적 촉매로 인해, 이들 수지를 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 탄산나트륨을 사용하여 삼불화붕소 촉매를 제거하고 또한 분해시켰다.

[0044] 본 발명은 모든 말단이 알콜 또는 폴리올 그룹으로 관능화된 성분들의 독특한 혼합물을 제조한다. 이들 혼합물이 폴리이소시아네이트와 반응하여 폴리우레탄을 형성하는 경우, 폴리우레탄 성분의 생성된 혼합물이 서로 가스화되어 혼합 폴리우레탄에 대해 매우 낮은 유리 전이 온도가 측정되는 것으로 판명된다. 상기 유리 전이 온도는 기타 생물학적 기재의 폴리올의 하이드록실가만을 기준으로 하여 예측되는 온도보다 약 100°C 더 낮고, 이들 중의 어느 것도 글리세라이드 주쇄에서 에스테르교환되거나 아마이드화되지 않는다. 또한, 이들 개별된 지방산으로부터 유도된 폴리올은 이들 비분해 생물학적 기재의 폴리올에 비해 점도가 더 낮고 분자 운동성이 더 높아서, 폴리이소시아네이트와의 반응과 중합체 매트릭스 내로의 분자상 혼입이 더 효율적이 된다. 이러한 효과는 본 발명의 폴리올로부터 유도된 폴리우레탄에서 명백하며, N,N-디메틸아세트아미드와 같은 극성 용매로 추출되는 경우 기타 생물학적 기재의 폴리올에 비해 훨씬 더 적은 추출물을 제공한다.

[0045] **아미드 알콜**

[0046] 하기 섹션은 대두 오일을 메탄올 및 삼불화붕소의 존재하에 오존분해한 다음, 아민 알콜로 아미드화함으로써 대두 오일로부터 고관능화 아미드 알콜을 제조하는 방법을 논의한다. 이제 도 4 및 도 5를 참조한다.

[0047] 대두 오일의 오존분해는 반응성 용매로서의 메탄올 중에서 20 내지 40°C에서 촉매량의 삼불화붕소(예: 모든 반응 위치에 대해 0.25당량)의 존재하에 수행되었다. 현저하게 더 낮은 농도의 삼불화붕소 또는 기타 루이스산 또는 브뢴스테드산이 상기 오존분해 단계에서 사용될 수 있는 것으로 기대된다(다른 경우에 특정한 촉매 목록 참조). 오존분해의 종결은 외부의 요오드화칼륨/전분 시험 용액에 의해 지시되었다. 이어서, 상기 반응 혼합물은 전형적으로 동일한 반응 용기에서 전형적으로 1시간 동안 환류되었다. 미리 언급된 바와 같이, 삼불화붕소는 중간체 메톡시 하이드로퍼옥사이드의 탈수 및 알데히드의 아세탈로의 전환에서 촉매로서 작용할 뿐만 아니라, 트리글리세라이드 주쇄에서 원래의 지방산 에스테르 위치에 메틸 에스테르의 혼합물을 생성하기 위해 효과적인 에스테르교환 촉매로도 작용하면서 상기 트리글리세라이드로부터 글리세린을 변위시킨다. 기타 루이스산 및 브뢴스테드산이 이러한 목적에 맞게 사용될 수 있는 것으로 기대된다. 따라서, 불포화 지방산 그룹의 모든 이중결합 탄소원자가 메탄올에 의해 메틸 에스테르로 전환될 뿐만 아니라 상기 16% 포화된 지방산은 이들의 카복실산 위치에서 에스테르교환에 의해 메틸 에스테르로 전환된다. 통합된 양성자 NMR 및 IR 분광분석법과 GC 분석으로, 개별적인 지방산의 상대 비율을 나타낸 이상적 대두 오일 분자로 출발하는 주요 과정 및 생성물이 주

로 도 4에 지시한 바와 같음을 지시한다.

- [0048] 메틸 에스테르 혼합물의 아미드화는 상기 아민 알콜, 즉 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, N-메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민 및 에탄올아민으로 수행되었다. 이들 반응은 전형적으로 1.2 내지 1.5당량의 아민을 사용하며, 메탄올 용매의 주변압 증류에 의해 거의 종결되며, 상기 메탄올은 아미드화 동안 또는 단지 환류하에 가열하는 동안, 또는 보다 낮은 온도에서 방출된다. 이들 아미드화 반응은 삼불화붕소 또는 나트륨 메톡사이드에 의해 촉매되며, 상기 촉매는 상기 반응이 각각 강염기 수지 앰버리스트<sup>®</sup> A-26 또는 강산 수지 앰버라이트<sup>®</sup> IR-120으로 처리되어 종결된 후 제거되었다. 삼불화붕소의 제거는 구리 와이어 상의 화염 시험에 의해 모니터되며, 이때 삼불화붕소는 녹색 화염을 제공한다. 아민 알콜과의 아미드화반응 후, 아민 알콜은 전형적으로 70 내지 125℃ 범위의 온도 및 0.02 내지 0.5Torr 범위의 압력에서 쿠겔로르(Kugelrohr) 단경로 증류 장치를 사용하는 단경로 증류에 의해 제거하였다.
- [0049] 통합된 양성자 NMR 및 IR 분광분석법으로, 상기 개열된 메틸 에스테르로 출발하여 초기 오존분해에 이어서 디에탄올아민과 같은 아민 알콜과 반응시키는 주요 아미드화 방법 및 생성물은 주로 도 5에서 후술되는 바와 같음이 지시된다. 따라서, 대두 오일의 불포화 지방산 그룹이 이들의 올레핀성 위치 뿐만 아니라 지방산 트리글리세라이드 위치에서도 아미드 알콜 또는 아미드 폴리올로 다양하게 전환될 뿐만 아니라, 상기 16% 포화된 지방산이 또한 이들의 지방산 위치에서 아미드 알콜 또는 아미드 폴리올로 전환된다.
- [0050] 삼불화붕소 촉매는 삼불화붕소와 아민과의 강한 착물 형성으로 인해 디에탄올아민의 증류 동안 공증류에 의해 재사용될 수 있다.
- [0051] 확인된 한 가지 문제는, 용매 및 반응물 둘 다로서 사용되는 메탄올과 같은 모노알콜이 오존에 의해 산화되어 산화된 생성물(예: 메탄올이 사용되는 경우 포르메이트 에스테르로 추가로 산화되는 포름산)이 수득된다는 것이다. 이러한 문제를 최소화하기 위해 평가되는 방법들은 다음과 같이 열거된다:
- [0052] (1). 약 -78℃(드라이 아이스 온도) 내지 약 20℃ 범위의 감소된 온도에서 오존분해 수행;
- [0053] (2). 메탄올에 비해 덜 산화되는 경향이 있는 알콜, 예를 들면, 1급 알콜(에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올 등), 2급 알콜(2-프로판올, 2-하이드록시부탄 등), 또는 3급 알콜(예: 3급-부탄올)과의 오존분해 반응 수행;
- [0054] (3). 대안의 오존 비반응성 공용매(에스테르, 케톤, 3급 아미드, 케톤, 염소화 용매)를 사용하는 오존분해 반응 수행(여기서, 시약으로서 사용된 임의의 모노알콜은 훨씬 더 낮은 농도로 존재하여 오존을 사용한 산화에 대해 훨씬 덜 효과적으로 종결될 것이다).
- [0055] 상기 삼불화붕소 촉매는 아민과의 삼불화붕소의 강한 착물 형성으로 인해 디에탄올아민의 증류 동안 공증류에 의해 재사용될 수 있다.
- [0056] 본원의 모든 실시예는 본 발명의 전형적인 양상을 예시할 뿐이며 본 발명을 어떠한 방식으로든 제한하고자 하지 않는다.
- [0057] **실시예 1**
- [0058] 당해 실시예는 도 3에 나타낸 바와 같은 글리세라이드 알콜 또는 주로 대두 오일 모노글리세라이드(또한, 도 9에서의 A, B, C와 같은 생성물 포함)의 제조방법을 나타낸다.
- [0059] 글리세라이드 알콜을 제조하기 위한 모든 단계는 아르곤 블랭킷하에 수행되었다. 대두 오일의 오존분해는 우선 20.29g의 대두 오일(0.02306몰;  $0.02036 \times 12 = 0.2767$ 몰 이중결합 + 트리글리세라이드 반응성 위치) 및 101.34g의 글리세롤(1.10몰; 4배 몰 과량)을 500mL 들이 3구 환저 플라스크에 칭량함으로써 수행되었다. 자기 교반기, 에틸 아세테이트(300mL) 및 삼불화붕소 디에틸 에테레이트(8.65mL)를 상기 환저 플라스크에 첨가하였다. 열전쌍, 살포 튜브 및 응축기(전분 용액(1%) 중의 요오드화칼륨(1중량%)를 함유하는 버블러에 부착된 기체 유입구를 가짐)를 상기 환저 플라스크에 부착하였다. 상기 환저 플라스크를 자기 교반 플레이트 상의 빙수욕 내에 넣어 내부 온도를 10 내지 20℃에서 유지시키고, 상기 반응이 요오드-전분 용액 중의 청색의 출현에 의해 종결되는 것으로 지시될 때까지 2시간 동안 오존을 상기 혼합물 내로 살포 튜브를 통해 버블링시켰다. 상기 살포 튜브 및 빙수욕을 제거하고, 가열 맨틀을 사용하여 상기 혼합물을 1시간 동안 환류시켰다.
- [0060] 실온으로 냉각시킨 후, 탄산나트륨(33g)을 첨가하여 상기 삼불화붕소를 중화시켰다. 상기 혼합물을 밤새 교반

한 다음, 증류수(150mL)를 첨가하고, 상기 혼합물을 다시 잘 교반하였다. 상기 에틸 아세테이트 층을 분리 깔대기에서 제거하고 3분 동안 증류수(100mL)와 재혼합하였다. 상기 에틸 아세테이트 층을 500mL 엘렌메이어(Erlenmeyer) 플라스크 내에 넣고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 일단 건조되면, 상기 용액을 조약한 프리트화 부호너 깔대기를 사용하여 여과하고, 상기 용매를 회전식 증발기(약 2Torr에서 60℃)에서 제거하였다. 상기 생성물의 최종 중량은 41.20g이고, 이는 84.2%의 수율에 상응하는데, 상기 이론적 수율은 모노글리세라이드의 독점적인 형성을 기준으로 한다. 상기 산가 및 하이드록실가는 각각 3.8 및 293.1이다. 양성자 NMR 분광분석법은 복잡한 스펙트럼을 제공하지만, 주요 부분은 진정한 1-모노글리세라이드 에스테르에 대한 비교를 근거로 하여 비스(2,3-디하이드록시-1-프로필)아젤레이트의 스펙트럼에 부합되었다.

**[0061] 실시예 2**

[0062] 당해 실시예는 도 8에 도시한 바와 같이 프로필렌 글리콜 또는 글리세린로 에스테르교환된 대두 오일의 제조방법을 나타낸다.

[0063] 대두 오일을 프로필렌 글리콜(1몰 대두 오일/6몰 프로필렌 글리콜) 및 탄산리튬(1.5중량%의 대두 오일)을 함유하는 플라스크에 첨가하고, 상기 플라스크를 185℃에서 14시간 동안 가열하였다. 상기 생성물을 고온 증류수로 세정하고 건조시켰다. 양성자 NMR 분광분석법은 1-프로필렌 글리콜 모노에스테르의 존재와 모노-, 디- 또는 트리글리세라이드의 부재를 지시하였다.

[0064] 글리세린과 반응하는 경우, 상기 반응을 220℃에서 100시간 동안 수행하여 소정량의 모노글리세라이드를 최대화하여 70% 모노글리세라이드, 29% 디글리세라이드 및 미량의 트리글리세라이드(글리세릴 소이에이트)를 함유하는 조성물을 제공할 때 1몰 대두 오일/20몰 글리세린의 작용 비를 사용하였다.

**[0065] 실시예 3**

[0066] 당해 실시예는 도 9의 D와 같이 혼합된 에스테르 알콜의 제조방법을 나타낸다.

[0067] 대두 오일은 실시예 2에 특정한 바와 같이 초기에 글리세린로 에스테르교환하여 글리세릴 소이에이트를 제조하였다. 50.0g의 글리세릴 소이에이트를 클로로포름(500mL) 중의 130g의 프로필렌 글리콜, 삼불화붕소 에테레이트(13.4mL)의 존재하에 오존과 반응시켰다. 상기 반응으로부터의 유출 기체를 1% 요오드화칼륨/전분 오존-지시 용액 내로 통과시키고 상기 오존분해 용액을 1시간 동안 환류시킴으로써 종결된 것으로 지시될 때까지 주변 온도에서 오존분해를 수행하였다. 상기 혼합물을 20시간 동안 60g의 탄산나트륨과 함께 교반하고 여과하였다. 상기 생성된 용액을 회전식 증발기 상에서 초기에 증발시키고, 단경로 증류 장치(쿠겔로르 장치)를 사용하여 80℃ 및 0.25Torr에서 과량의 프로필렌 글리콜을 진공 증류시켰다. 상기 최종 생성물은 상기 생성물 혼합물에서 아젤레이트 잔기에 대해 웬던트 글리세린 및 프로필렌 글리콜 하이드록실 그룹을 갖는 혼성 에스테르 알콜이다.

**[0068] 실시예 4**

[0069] 당해 실시예는 대두 오존분해를 촉매하기 위한 수지-결합된 산의 용도를 나타낸다.

[0070] 글리세린으로 예비에스테르교환되는 20g의 대두 오일을, 64g의 글리세린, 34g의 실라본드(SiliaBond) 프로필설펜산(실리사이클 인코포레이티드(Silicycle, Inc.)에 의해 제조된 실리카 결합된 산) 및 300mL의 아세톤의 존재하에 오존과 반응시켰다. 오존 처리를 15 내지 20℃에서 수행한 다음, 1시간 동안 환류시켰다. 상기 수지 결합된 산을 여과시키고, 생성물을 진공 증류에 의해 정제하였다. 상기 생성된 생성물 조성물은 약 83%의 모노글리세라이드와 잔여량의 디글리세라이드를 포함하였다. 상기 수율은 약 88%이며, 여기서, 상기 이론적 수율은 모노글리세라이드의 독점 형성을 기준으로 한다.

**[0071] 실시예 5**

[0072] 당해 실시예는 메탄올-에스테르교환된(개질된) 대두 오일(소이클리어(Soyclear)<sup>R</sup>)로 지칭되는 시판 제품 또는 보다 일반적으로 명명되는 메틸 소이에이트)로 출발하여 아미드 알콜(도 10에서의 A, B, C, D와 같은 아미드 폴리

올)을 제조하는 방법을 나타낸다.

- [0073] 대두 오일을 삼불화붕소와 같은 촉매의 존재하에 메탄올과 같은 모노-알콜로 오존분해하는 동안 모노알콜-유도된 에스테르 중간체를 제조하는 데 있어서 문제점은 이들 중간체 아크릴성 아세탈을 목적하는 에스테르에 대한 하이드로트리옥사이드로 산화시키는 반응이 매우 느리다는 점이다. 이는 기체 크로마토그래피를 포함하는 다양한 기기 방법을 사용하여 대두 오일 반응 생성물의 조성을 측정함으로써 나타내었다. 이러한 느린 단계는 또한 모델 알데히드가 모노-알콜 및 삼불화붕소의 존재하에 오존분해 조건으로 수행되는 경우 관찰된다.
- [0074] 고온에서 오존분해 수행을 사용하여 상기 반응을 종결시킬 수 있지만, 현저한 문제는 오랜 반응시간이 요구됨으로 인한 알콜 산화 및 오존 손실로부터 야기된다. 반응이 저온에서 수행되는 경우, 상기 산화반응은 서서히 진행되고 완료까지 진행되지 않는다.
- [0075] 과산화수소를 효과적으로 사용하여 알데히드/아세탈 혼합물을 목적하는 카복실산 에스테르로 전환시키는 대안의 산화방법이 개발되었다. 이론에 결부시키려는 것은 아니지만, (1) 상기 과산화수소가 아세탈을 산화시켜 중간체를 제공하고 상기 중간체가 상기 에스테르로 재배열되거나 (2) 상기 알데히드가 과산화수소에 의해 카복실산으로 산화된 다음, 상기 카복실산이 목적하는 에스테르로 에스테르화되는 것이 가능하다.
- [0076] 아마이드 알콜을 제조하는 모든 단계는 아르곤 블랭킷하에 수행되었다.
- [0077] 아마이드 알콜을 제조하는 데 있어서 제1 단계는 메탄올 에스테르교환된 대두 오일의 메틸 에스테르를 제조하는 것이다. 소이클리어<sup>R</sup>(151.50g; 0.1714몰;  $0.1714 \times 9 = 1.54$ 몰 이중결합 반응성 위치)를 1000mL 들이 3구 환저 플라스크에 칭량하였다. 자기 교반기, 메탄올(500mL; 12.34몰) 및 6.52mL의 99% 황산(0.122몰)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 열전쌍, 살포 튜브 및 응축기(1중량% 전분 용액 중의 1중량% 요오드화칼륨을 함유하는 버블러에 부착된 기체 유입구를 가짐)를 상기 환저 플라스크에 부착하였다. 상기 플라스크를 자기 교반 플레이트 상의 수욕 내에 넣어 온도를 20°C에서 유지시키고, 오존을 살포 튜브를 통해 상기 혼합물에 20시간 동안 첨가하고(이때, 모든 이중결합을 개열하는 데 요구되는 오존의 이론적 양에 근접한 양이 첨가된다), 이후 요오드-전분 용액이 청색으로 변했다. 상기 살포 튜브 및 빙수욕을 제거하고, 가열 맨틀을 상기 플라스크 아래에 두고, 상기 혼합물을 1시간 동안 환류시켰다. 환류 후, 50% 과산화수소(95mL)를 상기 혼합물에 첨가한 다음, 3시간 동안 환류시켰다(혼합물을 1시간 이상 환류시켰지만, 어떠한 변화도 없었다). 이어서, 상기 혼합물을 메틸렌 클로라이드 및 물에 분배하였다. 상기 메틸렌 클로라이드 층은 또한 상기 혼합물이 둘 다 중성이 되고 피옥사이드 지시 스트립과의 반응이 없을 때까지 (미반응 과산화수소를 환원시키기 위해) 10% 중탄산나트륨 및 10% 아황산나트륨으로 세척하였다. 이어서, 상기 용액을 황산마그네슘으로 건조시키고 여과하였다. 상기 생성물을 단경로 증류에 의해 정제하여 140.3g의 무색투명한 액체를 수득하였다. 이러한 수율은 과량의 메탄올의 초기 증류에 의해 개선되거나 모든 수성층을 메틸렌 클로라이드로 연속적으로 추출함으로써 개선될 수 있다.
- [0078] 아마이드 알콜을 제조하는 데 있어서 수반된 제2 단계는 상기 제조된 메탄올 에스테르교환된 대두 오일의 메틸 에스테르와 2-(에틸아미노) 에탄올 (N-에틸에탄올아민)의 반응을 포함한다. 2-(에틸아미노)에탄올(137.01g; 1.54몰)을 메탄올 에스테르교환된 대두 오일의 메틸 에스테르(135.20g; 0.116몰 또는 1.395몰의 총 반응 위치), 나트륨 메톡사이드(15.38g; 0.285몰) 및 메틸 알콜(50ml)을 함유하는 환저 플라스크에 첨가하였다. 단경로 증류 장치를 부착하고, 상기 혼합물을 100°C로 가열하여 메탄올을 제거하였다. 상기 반응은 약  $1735\text{cm}^{-1}$ 에서 IR 에스테르 피크의 감소에 의해 모니터링되며, 3시간 후 종결되었다.
- [0079] 실온으로 냉각시킨 후, 상기 오일을 메탄올에 용해시키고 500mL의 앰버라이트<sup>R</sup> IR-120와 함께 1시간 동안 교반하여 나트륨 메톡사이드를 중화시켰다. 상기 용액을 여과시킨 다음, 100mL의 앰버리스트 A-26<sup>R</sup> 수지(하이드록사이드 형태)와 함께 교반하였다. 상기 혼합물을 여과하고, 상기 수지를 메탄올로 철저히 세척하였다. 이어서, 벌크 용매를 회전식 증발기 상에서 진공하에 제거하고, 상기 생성된 오일을 쿠겔로르 시스템 상에 두어 잔여 과량의 2-(에틸아미노)에탄올 및 용매를 30°C의 온도 및 0.04 내지 0.2Torr의 압력에서 제거하였다.
- [0080] 상기 생성물의 최종 중량은 181.85g이며, 약 85%의 수율이다. 상기 하이드록실가는 351.5이었다.  $1620\text{cm}^{-1}$ 에서의 IR 피크는 아마이드 구조를 지시한다. 양성자 NMR 분광분석법은 트리글리세라이드의 증거를 전혀 나타내지 않는다. 3.3-3.6 ppm 영역에서의 NMR 피크는 베타-하이드록시메틸 아마이드 관능기를 지시하며, 이들 아마이드 구조와 일치하는 아마이드 장애된 회전을 특징으로 한다.
- [0081] 이러한 일반적인 방법으로부터 수득한 아마이드 알콜 또는 아마이드 폴리올 생성물은 투명한 오렌지 색상이고 중간

정도의 점도를 갖는다. 유사한 반응이 수행되며, 사용된 아민 알콜은 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, N-메틸에탄올아민, 및 에탄올아민이었다.

[0082] **실시예 6**

[0083] 당해 실시예는 메탄올 에스테르교환된 대두 오일의 메틸 에스테르를 제조하기 위한 저온 과정을 나타낸다.

[0084] 소이클리어<sup>R</sup>(10.0g; 0.01몰; 0.10몰 이중결합 반응성 위치)를 500mL 들이 3구 환저 플라스크에 칭량하였다. 자기 교반기, 메탄올(150mL), 메틸렌 클로라이드(150mL) 및 삼불화붕소 디에틸 에테레이트(3.25mL; 0.03몰)를 상기 플라스크에 첨가하였다. 열전쌍, 살포 튜브 및 응축기(1중량% 전분 용액 중의 1중량% 요오드화칼륨을 함유하는 버블러에 부착된 기체 유입구를 가짐)를 상기 환저 플라스크에 부착하였다. 상기 플라스크는 자기 교반 플레이트 상의 드라이아이스 아세톤욕 내에 넣어 온도를 -68℃로 유지하였다. 오존을 1시간 동안 혼합물 내로 살포 튜브를 통해 첨가하면, 상기 용액이 청색으로 변하였다. 이어서, 상기 살포 튜브 및 욕을 제거하고, 상기 용액을 실온으로 가온하였다. 일단 실온에서, 모든 이중결합이 소모된 것으로 나타난 샘플을 수집하였다. 이 지점에서, 50% 과산화수소(10mL)를 용액에 첨가하고, 가열 맨틀을 플라스크 아래에 놓고, 상기 혼합물을 2시간 동안 환류시켰다. 샘플 수집은 목적하는 생성물인 것으로 밝혀졌다. 이어서, 상기 혼합물을 메틸렌 클로라이드-물 분배로 처리하며, 여기서 상기 메틸렌 클로라이드는 상기 혼합물이 둘 다 중성이고 퍼옥사이드 지시 스트립과 전혀 반응이 없을 때까지 (미반응 과산화수소를 환원시키기 위해) 10% 중탄산나트륨 및 10% 아황산나트륨으로 세척하였다. 이어서, 상기 용액을 황산마그네슘으로 건조시키고 여과시켰다. 상기 생성물을 단경로 증류에 의해 정제하여 중간 정도의 수율로 수득하였다.

[0085] **실시예 7**

[0086] 당해 실시예는 (도 4에 도시된) 메탄올 에스테르교환된 대두 오일의 메틸 에스테르를 제조하기 위한 과정을 나타낸다.

[0087] 대두 오일(128.0g; 0.15몰; 1.74몰 이중결합 반응성 위치 + 트리글리세라이드 반응성 위치)을 500mL 들이 3구 환저 플라스크에 칭량하였다. 자기 교반기, 메탄올(266mL) 및 99% 황산(3.0mL; 0.06몰)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 열전쌍 및 응축기를 상기 환저 플라스크에 부착하였다. 가열 맨틀 및 교반 플레이트를 플라스크 아래에 놓고, 상기 혼합물을 3시간 동안 환류시킨다(이때 상기 불균질 혼합물이 균질하게 되었다). 이어서, 상기 가열 맨틀을 수욕으로 대체하여 온도를 약 20℃로 유지시켰다. 살포 튜브를 상기 플라스크에 접촉시키고, 1중량% 전분 용액 중의 1중량% 요오드화칼륨을 함유하는 버블러를 갖는 기체 유입구를 상기 응축기에 부착하였다. 오존을 14시간 동안 상기 혼합물 내로 살포 튜브를 통해 첨가하였다. 이어서, 상기 수욕을 가열 맨틀로 대체하고, 상기 온도를 45℃로 상승시켰다. 오존은 7시간 후 중지되고, 상기 용액을 5시간 동안 환류시켰다. 이어서, 오존을 재개시키고 45℃에서 13시간 이상 동안 상기 혼합물 내로 살포하였다. 이어서, 상기 혼합물을 2시간 이상 동안 환류시켰다. 샘플링은 반응 99.3% 종결을 나타낸다. 이어서, 상기 혼합물을 메틸렌 클로라이드-물 분배로 처리하며, 여기서 상기 메틸렌 클로라이드는 상기 혼합물이 둘 다 중성이고 퍼옥사이드 지시 스트립과 전혀 반응이 없을 때까지 (미반응 과산화수소를 환원시키기 위해) 10% 중탄산나트륨 및 5% 아황산나트륨으로 세척하였다. 이어서, 상기 용액을 황산마그네슘으로 건조시키고 여과시켰다. 상기 생성물을 단경로 증류에 의해 정제하여 146.3g의 투명한 담황색 액체를 수득하였다. 상기 메탄올을 초기에 증류시키거나 모든 수성층을 메틸렌 클로라이드로 연속적으로 추출하면 상기 수율이 개선될 수 있다.

[0088] **실시예 8**

[0089] 당해 실시예는 촉매를 사용하지 않으면서 지방산-개열된 메틸 에스테르를 아미드화하는 방법을 설명한다.

[0090] 메탄올 에스테르교환 대두 오일의 메틸 에스테르(20.0g; 실시예 5의 제1 단계에 기술된 메탄올 중의 메틸 소이에이트의 오존분해 생성물)를 25.64g(2당량)의 에탄올아민 및 5mL의 메탄올에 첨가하였다. 상기 혼합물을, 주위 압력에서 밤새 단경로 증류 장치에 부착시킨 플라스크 중에서 120℃로 가열하였다. 따라서, 상기 반응 시간은 다소 16시간 미만이다. 상기 반응은 이의 적외선 스펙트럼에서 1730cm<sup>-1</sup>에서의 상기 에스테르 피크의 손실에 의해 종결되는 것으로 나타났다. 과량의 에탄올아민은 진공 증류에 의해 제거되었다.

- [0091] **실시예 9**
- [0092] 당해 실시예는 도 7에 도시된 바와 같이 트리글리세라이드 주쇄 위치에서 지방산의 아미드화를 나타낸다.
- [0093] 에스테르의 주쇄 아미드화는 루이스산 및 브뢴스테드산을 사용해서 수행할 뿐만 아니라 나트륨 메톡사이드와 같은 염기를 사용해서도 수행할 수 있다.
- [0094] 100.0g의 대두 오일을, 촉매로서의 10.50g의 나트륨 메톡사이드를 사용하여, 200ml의 메탄올에 용해된 286.0g의 디에탄올아민(2당량)과 반응시켰다. 상기 반응은 상기 반응 혼합물을 100℃에서 3시간 동안 가열한 후 종결되며, 그 동안 메탄올은 단경로 증류에 의해 수집되었다. 상기 반응 혼합물을 에틸 아세테이트/물 분배에 의해 정제하여 목적하는 생성물을 약 98% 수율로 생성시켰다. 양성자 NMR 분광분석법은 약 98% 순도를 지시하며, 나머지는 메틸 에스테르였다.
- [0095] 상기 반응은 또한 무용매로 수행될 수 있지만, 메탄올을 사용하면 용해도가 증진되고 반응시간이 단축된다.
- [0096] 상기 반응은 촉매 없이 수행될 수 있지만 느려지며, 광범위한 아민을 사용하여 수행할 수 있다. 실시예 8을 참조한다.
- [0097] **실시예 10**
- [0098] 당해 실시예는 도 11에서 나타낸 바와 같은 혼성 대두 아미드/에스테르 물질을 생성하기 위한 트리글리세라이드 주쇄에서 아미드화된 지방산(대두 아미드)의 용도를 나타낸다.
- [0099] 대두 아미드(실시예 9에 기술된 바와 같은 트리글리세라이드 주쇄에서 아미드화된 지방산)는 아젤레이트 성분에 대해 아미드/에스테르 혼성물의 어레이로 전환될 수 있다. 대두 오일 디에탄올아미드(200.0g; 실시예 9로부터)는 용매로서의 1L의 클로로포름과 51.65mL의 삼불화붕소 디에틸 에테레이트를 사용하여 500g의 프로필렌 글리콜의 존재하에 15 내지 25℃에서 26시간 동안 오존화하였다. 오존 처리 후, 상기 용액을 1.5시간 동안 환류시켰다. 상기 반응 혼합물을 300mL의 물 중의 166.5g의 탄산나트륨과 함께 3시간 동안 교반함으로써 상기 혼합물을 중화시켰다. 이들 용액을 1350mL의 물을 함유하는 6L 들이 분리 깔대기 내에 넣었다. 상기 클로로포름 층을 제거하고, 상기 수층을 1325mL의 에틸 아세테이트로 재추출하였다. 상기 에틸 아세테이트 및 클로로포름 층들을 합하고 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 여과하였다. 용매를 회전식 증발기 상에서 제거하고, 0.17Torr에서 30℃에서 2.5시간 동안 쿠겔로르 단경로 증류 장치 상에 놓았다. 상기 방법으로 81% 수율을 구상하는 289.25g의 물질을 수득하였다. 상기 물질에 대해 수득된 하이드록실가는 343.6이었다.
- [0100] 상기 혼합물의 화학 구조를 설명하기 위해, 오직 상기 생성된 아젤레이트 성분(주요 성분)은 한쪽 말단에 디에탄올아미드 관능기를 갖고 다른 말단에는 프로필렌 글리콜의 에스테르를 가질 것이다. (이후, 상기 생성물은 상이한 아미드로 추가로 아미드화되어 도 10의 E에서의 시스템과 같은 혼성 아미드 시스템을 생성시킬 수 있다)
- [0101] **실시예 11**
- [0102] 당해 실시예는 하이드록실가를 증가시키기 위해 대두 오일 유도체를 아미드화하는 방법을 나타낸다.
- [0103] 아미드화는 하이드록실가 및 반응성을 증가시키기 위해 하이드로포밀화 대두 오일 및 수소화 에폭사이드화 대두 오일과 같은 오일 유도체에 적용될 수 있다.
- [0104] 수소화 에폭사이드화 대두 오일(257.0g)은 실시예 9에서의 에스테르의 아미드화에 대해 기술된 아미드화 및 정제 방법을 사용하여 6.55g의 나트륨 메톡사이드 및 280mL의 메탄올을 사용하여 131g의 디에탄올아민으로 아미드화하였다. 상기 생성물을 에틸 아세테이트/물 분배에 의해 정제하였다. 디에탄올아민이 사용된 경우, 상기 수율은 91%이고, 상기 생성물은 이론적 하이드록실가가 498이었다.
- [0105] 상기 생성물은 상기 지방산 쇄를 따라 1급 하이드록실 그룹(상기 디에탄올아미드 구조로부터)과 2급 하이드록실 그룹을 둘 다 갖는다.

[0106] **실시예 12**

[0107] 당해 실시예는 대두 오일 모노-알콜 에스테르(에틸 및 메틸 에스테르)를 글리세린로 에스테르교환하여 주로 대두 오일 모노글리세라이드를 형성하는 방법(도 6에 설명됨)을 나타낸다.

[0108] 8g의 대두 에틸 에스테르(도 4에 나타낸 바와 유사한 개별적인 구조를 갖는, 에탄올 중의 대두 오일을 오존분해 및 환류시켜 수득한 생성물)를 30.0g의 글리세린, 에탄올(30mL) 및 99% 황산(0.34mL)에 첨가하였다. 상기 혼합물을 단경로 증류 장치에서 6.5시간 동안 120℃로 가열하였다. 상기 반응을 NMR 분광분석법을 사용하며 분석하면, 약 54%의 글리세라이드 생성물과 잔여량의 에틸 에스테르 출발 물질이 확인되었다. 삼불화붕소 디에틸 에테레이트(0.1mL)를 첨가하고, 상기 용액을 5시간 동안 120℃로 가열하였다. 상기 반응을 NMR 분광분석법에 의해 분석하면, 약 72% 총 글리세라이드 생성물과 잔여량의 에틸 에스테르 출발 물질의 존재가 지시된다.

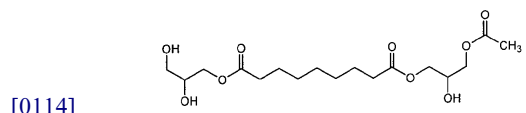
[0109] 또 다른 실험에서, 30.0g의 대두 메틸 에스테르(도 4에 도시된 바와 같이 촉매로서 황산을 사용하여 메탄올 중의 대두 오일을 오존분해 및 환류시켜 수득한 생성물)를 96.8g의 글리세린, 메탄올(50mL), 및 7.15g의 나트륨 메톡사이드에 첨가하였다(도 6에 도시됨). 상기 혼합물을 단경로 증류 장치에서 15.5시간 동안 100℃로 가열하고, 상기 온도를 2시간 동안 130℃로 상승시키면서 상기 가열의 최종 2분 동안 진공을 적용하였다. 상기 반응을 NMR 분광분석법에 의해 분석하면, 55% 총 글리세라이드 생성물과 잔여량의 메틸 에스테르 출발 물질의 존재가 지시된다.

[0110]

[0111] **피복물**

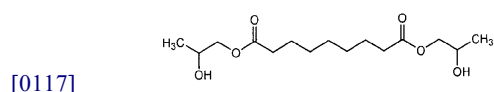
[0112] 폴리우레탄 및 폴리에스테르 피복물은 본 발명의 에스테르 알콜, 에스테르 폴리올, 아마이드 알콜 및 아마이드 폴리올을 사용하고 이들을 폴리이소시아네이트, 다중산(polyacid) 또는 폴리에스테르와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0113] 특정한 디이소시아네이트, 트라이이소시아네이트 또는 이들의 혼합물을 사용하는 다양한 폴리올을 갖는 다수의 피복물이 제조되었다. 이들 피복물은 가요성(원추형 맨드릴 벤드), 내약품성(이중 MEK 문지름), 점착성(크로스-헷치(cross-hatch) 점착성), 내충격성(80파운드 중량으로 직접 및 간접 충격), 경도(펜슬 경도 스케일에 의해 측정) 및 광택(60℃에서 설정된 정반사성 광택(specular gloss) 측정기로 측정)에 대해 시험되었다. 하기 구조들은 상응하는 하이드록실 관능기를 갖는 소정의 에스테르, 아마이드 및 에스테르/아마이드 혼성 알콜의 아젤레이트 성분이며, 이들은 제조되고 시험되었다.



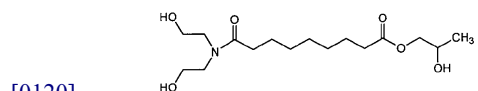
[0115] 아세테이트-캡핑된 대두 오일 "모노글리세라이드"

[0116] 하이드록실 관능기 약 3



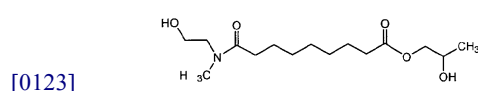
[0118] 대두 오일 프로필렌 글리콜 에스테르

[0119] 하이드록실 관능기 약 2



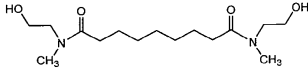
[0121] 대두 오일 혼합된 디에탄올아미드 프로필렌 글리콜 에스테르

[0122] 하이드록실 관능기 약 3



[0124] 대두 오일 혼합된 N-메틸에탄올아민 프로필렌 글리콜 에스테르

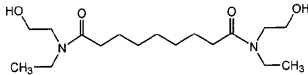
[0125] 하이드록실 관능기 약 2



[0126]

[0127] 대두 오일 N-메틸에탄올아미드

[0128] 하이드록실 관능기 2



[0129]

[0130] 대두 오일 N-에틸에탄올아미드

[0131] 하이드록실 관능기 2

[0132] 하기 시판 이소시아네이트(시판명, 약어 및 이소시아네이트 관능기 포함)를 상기 피복물 작업에서 사용하였다: 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI, 2관능성); 이소네이트 143L(카보다이미드로 개질된 MDI, < 90℃에서 3관능성이고 > 90℃에서 2관능성); 이소본드(Isobond) 1088(중합체성 MDI 유도체); 베이하이두르(Bayhydur) 302(Bayh. 302, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트의 삼량체, 3관능성); 및 2,4-톨루엔디이소시아네이트(TDI, 2관능성).

[0133] 피복물은 0.5% 디부틸틴 디라우레이트를 사용하여 20분 동안 120℃에서 초기에 경화되지만, 163℃에서 20분 동안의 경화가 보다 고성능 피복물을 제공하여 보다 고온에서의 경화가 채택됨이 명백해졌다. 범용 피복물에 대한 최소 펜슬 경도는 HB이고, 고경도가 요구되는 다수의 용도에서 사용하기에는 2H의 경도가 충분한 정도이다. 고풍택이 피복물에서 평가되며, 90 내지 100° 의 60° 광택 관독은 "매우 우수"한 것으로 간주되고, 100° 에 근접하는 60° 광택 관독은 "A급" 마감에 요구되는 것에 부합된다.

[0134] 실시예 13

[0135] 부분적으로 아세테이트-캡핑된 (및 비-캡핑된) 대두 오일 모노글리세라이드로부터의 피복물

[0136] 폴리우레탄 피복물은 표 1에 특정한 바와 같은 상이한 하이드록실가를 갖는 3개의 상이한 부분적으로 아세테이트-캡핑된 샘플로부터 제조되며, 이소시아네이트의 무수한 배합물들이 시험되었다.

[0137] 폴리올 배치 51056-66-28을 사용하는 경우, 대부분의 피복물은 베이하이두르 302와 MDI의 혼합물로부터 제조되며, 이들 이소시아네이트 혼합물 조성으로 하기에 표시되는 경우(0.68 내지 0.75로 표시) 상당히 우수한 피복물이 수득되는 것으로 측정된다. 가장 우수한 피복물 중의 2개는 F 및 H의 펜슬 정도 값이 수득되는 경우 90:10 비의 베이하이두르 302:MDI에서 수득되었다(제형 12-2105-4 및 12-2105-3). 51056-66-28이 50:50 비의 베이하이두르 302:MDI와 반응하는 경우 매우 우수한 피복물이 또한 수득된다. 이소시아네이트가 약 25%로 표시되는 경우 우수한 피복물이 수득될 수 있다는 사실은, 대략 3관능성 폴리올이 > 2 관능기를 갖는 이소시아네이트와 반응하는 경우 충분히 가교결합된 구조가 수립되어 우수한 피복 특성을 제공하면서 상기 폴리올 관능기의 일부가 미반응 상태로 남는다는 사실로부터 야기될 수 있다.

[0138] 51056-66-28에 비해 하이드록실가가 약간 더 낮은 폴리올 배치 51056-6-26은 이소시아네이트 인덱스가 0.9 내지 1.0인 베이하이두르 302, 이소본드 1088 및 이소네이트 143L의 혼합물과 주로 반응하였다. 확인될 수 있는 바와 같이, 일부 매우 우수한 피복물이 수득되며, 제형 2-0206-3 및 2-2606-1(10:90 비의 베이하이두르 302:이소본드 1088)이 수득된 가장 우수한 피복물 중의 2개이다.

[0139] 폴리올 51056-6-26의 샘플을 용매를 함유하지 않는 TDI 및 베이하이두르 302의 2:1 혼합물로 제형화하고, 점도는 상기 혼합물이 어떠한 유기 용매도 필요하지 않으면서 통상적인 사이펀 에어 건(siphon air gun)으로 표면에 잘 도포되도록 하는 점도이다. 상기 피복물은 모든 성능 시험을 통과하면서 잘 경화되고 60° 광택이 97° 이다. VOC를 전혀 함유하지 않는 이러한 폴리올/이소시아네이트 제형이 중요할 수 있는데, 그 이유는 유기 용매를 사용하지 않으면서 분무 피복물용 상기 혼합물을 제형하는 것이 매우 유용하지만 달성하기 어렵기 때문이다.

[0140] 폴리올 배치 51056-51-19은 상이한 후처리 과정으로 인해 폴리올 배치 51056-66-28 또는 51056-6-26에 비해 상당히 낮은 하이드록실가를 갖는다. 상기 폴리올은 베이하이두르 302 및 MDI의 혼합물과 주로 반응하였다. 제



형 2-2606-7(1.0로 표시된 90:10 베이하이두르 302:MDI)은 동일하지만 하기에 표시된 이소네이트 조성물(제형 12-2105-4)과 반응하는 경우 폴리오 51056-66-28에 비해 경도가 불량한 피복물을 제공한다.

[0141] 하이드록실가가 약 585인 캠퍼되지 않은 대두 오일 모노글리세라이드 (51290-11-32)를 사용하여 하나의 피복물을 수득하였다. 상기 피복물은 약 1.0의 인덱스를 사용하는 베이하이두르 302:MDI(제형 3-0106-1)의 50:50 비로 반응시킴으로써 제조하며 2H 펜슬 경도를 가지며 60° 광택이 99°였다. 이러한 피복물은 제조되는 전체에서 가장 우수한 피복물의 하나로 등급이 매겨졌다.

[0142] **실시예 14**

[0143] **대두 오일 프로필렌 글리콜 에스테르로부터의 피복물**

[0144] 대두 오일 프로필렌 글리콜 에스테르의 제조 및 성능 데이터는 표 2에 제시된다. 현저하게 더 적은 이소시아네이트 조성물은 표 1에 기술된 대두 오일 모노글리세라이드와 비교하여 평가되었다. 이들 프로필렌 글리콜 에스테르로 평가되는 이소시아네이트 조성물은 글리세라이드로 평가되는 가장 우수한 조성물에 상응하지 않는데, 그 이유는 표 1에서의 바람직한 데이터가 대두 오일 프로필렌 글리콜 에스테르를 사용한 시험이 개시된 후 수득되기 때문이다.

[0145] 피복물 제형 1-2306-5는 이소시아네이트 인덱스가 1.39인 90:10 비의 이소본드 1088:베이하이두르 302를 사용하는 가장 우수한 성능의 프로필렌 글리콜 에스테르/이소시아네이트 조성물 중의 하나이었다. 개선을 요하는 한 가지 시험 영역은 이의 펜슬 경도가 오직 HB라는 것이다. 이러한 이소시아네이트 조성물은 상기 2개의 고성능 글리세라이드 피복물, 제형 2-2606-1 및 2-2606-3과 동일하지만, 이들은 이소시아네이트 인덱스 값이 각각 1.0 및 0.90이었다. 이들 글리세라이드 함유 피복물이 보다 우수한 성능 특성을 갖는다는 사실은, 아마도 이러한 인덱스의 차이에 기인한다. 피복물 제형 1-2306-4는 이소본드 1088 및 베이하이두르 302(이소시아네이트 인덱스 1.39)로부터도 유도되지만 펜슬 경도가 또한 HB인 프로필렌 글리콜로부터 유도된 또 다른 비교적 고성능 피복물이다.

[0146] **실시예 15**

[0147] **하이드록시에틸아미드 성분들을 함유하는 대두 오일-유도된 피복물**

[0148] 이러한 폴리우레탄 유도체 부류의 제조 및 성능 데이터는 표 3에 제시된다.

[0149] **대두 오일 디에탄올아미드(주쇄)-프로필렌 글리콜 에스테르**

[0150] 100% 베이하이두르 302는 이소시아네이트 인덱스가 0.44에 비해 1.00(제형 1-2606-1에 비해 제형 2-2606-3)인 경우 폴리오 51056-95-28을 갖는 경도에서 우수한 피복물을 제공한다. 이소시아네이트 인덱스가 1.00인 100% 이소네이트 143L 및 이소본드 1088을 사용하면 베이하이두르 302를 사용하는 경우에 비해 불량한 피복물이 제공된다.

[0151] 폴리우레탄 조성물은 또한 2,4-TDI:베이하이두르 302의 2:1 조성물을 사용하여 폴리오 51056-95-28와 함께 제조되며, 10%의 고도로 분지된 폴리에스테르가 "경화"제로서 첨가되었다. 이러한 피복물은 모든 성능 시험을 통과하며 펜슬 경도가 5H이고 60° 광택이 115°였다. 이들 결과는, 상기 경화제를 매우 소량 사용하면 이들 하이드록시에틸아미드 함유 피복물 뿐만 아니라 글리세라이드계 및 프로필렌 글리콜계 피복물로부터 제조되는 폴리우레탄 피복물의 성능을 증진시킴을 강력하게 지시한다.

[0152] **대두 오일 N-메틸에탄올아미드(주쇄)-프로필렌 글리콜 에스테르**

[0153] 이소시아네이트 인덱스가 단지 0.57인 50:50 베이하이두르 302:MDI을 사용하면 이례적으로 60° 광택이 101°인 우수한 피복 결과를 제공하지만, 상기 피복물 펜슬 경도는 HB에 불과하다.

[0154] **N-메틸에탄올아민으로 완전히 아미드화된 대두 오일**

[0155] 이소시아네이트 인덱스가 0.73인 100% 이소네이트 143L을 사용하면 내약품성(MEK 문지름 기준)이 불량하고 펜슬

경도가 단지 HB인 점을 제외하고는 잘 검증된 피복층이 제공된다.

표 1

샘플 ID 계열 코드	경도 온도 (°C)	표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과				피복층 시험 결과				시험 방법 (ISO 15002)	시험 결과	시험 방법 (ISO 15002)	시험 결과	시험 방법 (ISO 15002)	시험 결과	
		MDI	이소시아이네이트 함량	이소부탄	BAH	완전 단열 필드	MAK 단계를 (100)	극한 수축	적정 수축 (80%)							약 수축 (80%)
51056-56-28/1-2105-10	75/120			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	58	-	-
51056-56-28/1-2105-10	75/120			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	-
51056-56-28/1-2105-12	75/120			90	90	P	P	P	P	P	P	P	P	HB	-	94.1
51056-56-28/1-2105-12	75/120			90	90	P	P	P	P	P	P	P	P	F	-	101.0
51056-56-28/1-2105-4	75/163			70	70	P	P	P	P	P	P	P	P	HB	-	89.0
51056-56-28/1-2105-14	75/120			30	30	P	P	P	P	P	P	P	P	HB	-	-
51056-56-28/1-2105-16	75/120			50	50	P	P	P	P	P	P	P	P	58	-	-
51056-56-28/1-2105-16	75/120			50	50	P	P	P	P	P	P	P	P	HB	-	-
51056-56-28/1-2105-7	75/163			50	50	P	P	P	P	P	P	P	P	F	-	90.2
51293-1-32/2-0105-1	100/163			50	50	P	P	P	P	P	P	P	P	HB	-	98.9
51056-51-18/1-1905-2	1.22/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	HB	-	-
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	82.6
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	76
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	79.9
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	97.7
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	98.7
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	-
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	94.0
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	95.2
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	95.6
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	97.0
51056-51-18/1-1905-2	1.0/163			100	100	P	P	P	P	P	P	P	P	48	-	-

(\*) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (C) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (D) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (E) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (F) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (G) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (H) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (I) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (J) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (K) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (L) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (M) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (N) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (O) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (P) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (Q) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (R) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (S) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (T) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (U) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (V) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (W) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (X) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (Y) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과  
 (Z) 표 1. 아레테이트-레필링 재료 오일 코팅도(리터/도)부터 제조된 폴리우레탄 피복층의 시험 결과

[0156]

표 2

샘플 LRB/ 세형 코드	NCO/H 비// 경화 온도(°C)	이소시아네이트 %			에스테르로부터 제조된 폴리우레탄 피복물의 시험 결과								
		MDI 143L	이소세이트 1088	BAYN. 3021	원충형 벤드	MEK 분지점 (100)	크리스- 점착성	직접 충격 (80 lb)	역 충격 (80 lb)	펜슬 경도	절삭후 일지 손가락 지문	60°광택	
51920-9-25/ 2-2706-7	1.00// 163		100		P	F ②5	P	P	P	B	없음		86.0
52190-9-25/ 1-2306-4	1.39// 163		50	50	P	(SI 호형)	P	P	P	HB	없음	95.6	
52190-9-25/ 1-2306-5	1.39// 163		90	10	P	(SI 호형)	P	P	P	HB	없음	-	
52190-9-25/ 1-2506-1	1.39// 163	100			P	(SI 호형)	F	F	F	5B	없음	-	
51920-9-25/ 2-2806-6	1.00// 163	100			P	②7	F	40%	P	5B	매우 약한	98.4	
52190-9-25/ 1-2506-2	1.39// 163		50	50	F	②5	F	P	P	5B	없음	-	
51920-9-25/ 2-2606-11	1.00// 163			100	필름은 시험을 수행하기에는 매우 점착성이다	②7	F	60%	F	F	5B	없음	-
51920-9-25/ 2-2606-12	1.00// 163	100			P	F ②5	P	P	P	5B	매우 약한	96.2	

(a) 필복물은 1.5 내지 2.0mm 두께(건조)이고 20분 후(충조점분율) 0.5mm 두께로 건조된 디라우레이트로 경화된다. (b) 52190-9-25의 하이드록실기: 201.  
(c) 펜슬 경도 스케일: (가장 연한) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, WH 내지 9H (가장 경한).

표 3

샘플 LRB/ 계형 코드	NCO/OH 비// 경화 온도(°C)	대두 오일 하이드록실아미드 유도체로부터 제조된 폴리우레탄 피복물들의 시험 결과				피복물 시험 결과				벤슬 정도 기각 치분	60°양백		
		MDI 이소시아네이트 %	이소네이트 143L	이소판드 1088	Bayh. 302	원추형 펜드	MIK 분지점 (100)	크로스- 결착성	직접 충격 (80 lb)			역 충격 (80 lb)	
51056-95-28/ 2-2706-5	1.00// 163	100				P	F ②15	(40%)	F	P	HB	없음	98
51056-95-28/ 1-2806-1	4.4// 163	12.2/105- 171과 비교				P	P	P	P	P	HB	배우 약간	
51056-95-28/ 2-2806-3	1.00// 163					P	P	F	P	P	F	없음	86.3
51056-95-28/ 2-2806-5	1.00// 163	100				F	F	(60%)	P	P	HB	없음	102.7
51056-95-28/ 2-2806-10	1.00// 163					F	F	(80%)	P	P	HB	없음	71.6
51056-95-28/ 2-2706-6	4.4// 163	50				P	F	(95%)	P	P	HB	없음	
51056-95-28/ 1-2706-2	4.4// 163	25				P	F	(90%)	P	P	HB	없음	
51056-95-28/ 1-2706-4	4.4// 163	37.5				P	F	(90%)	P	P	HB	없음	
51056-95-28/ 1-2706-5	4.4// 163	37.5				P	F	(90%)	P	P	HB	없음	
51056-73-31/ 12-1906-5	.57// 163	50				P	P	P	P	P	HB	없음	101.0
51056-73-31/ 1-0506-2	.63// 163	100				P	F	P	P	P	HB	없음	
51056-73-31/ 1-0506-4	.63// 163	10				P	F	P	P	P	HB	없음	
51056-79-33/ 1-1006-2	7.3// 163	100				P	F	P	P	P	HB	없음	
51056-79-33/ 1-1006-2	7.3// 163	10				P	F	P	P	P	HB	없음	

(a) 피복물은 1.5 내지 2.0mm 두께(건조)이고 20분 후(중성분화) 0.5% 다분리된 디라우레이트로 경화된다. (b) 하이드록실기: 51056-95-28(3.3), 51056-79-33(3.3), 51056-73-31(3.3), 51056-73-31(2.91). (c) 벤슬 정도 스케일: (기각 현상) 5B, 4B, 3B, 2B, 1B, F, H, 2H 내지 9H (기각 경질).

[0158]

[0159]

폴리우레탄 발포체는 본 발명의 에스테르 알콜, 에스테르 폴리올, 아미드 알콜 및 아미드 폴리올을 사용하여 이들을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 제조할 수 있다. 본 발명의 방법은 다양한 하이드록실 관능가를 갖게 하여 상기 생성물을 다양한 용도에 사용할 수 있게 한다. 예를 들면, 관능성이 높을수록 보다 경질인 발포체가 수득되고(보다 많은 가교결합), 관능성이 낮을수록 보다 유연한 발포체가 수득된다(보다 적은 가교결합).

[0160]

상술한 바와 같이, 생물학적 기체의 폴리올은 글리세린, 프로필렌 글리콜, 단당류 또는 단당류 유도체(예: 소르비톨)와 같은 "1급 폴리올"의 존재하에 대두 오일과 같은 식물성 오일(또는 동물성 지방)의 오존분해로부터 제조될 수 있다. 상기 방법의 주변 온도 단계에 이어서 일반적으로 환류 단계를 수행하여 전체 반응을 종결한다. 이론에 결부시키려는 것은 아니지만, 상기 방법의 메카니즘은 중간체 몰로조나이드를 알데히드 및 카보닐 옥사이드로 해리시키고 이들을 1급 폴리올로 포획하여 각각 아세탈 및 알콕시 하이드로퍼옥사이드 중간체를 생성시키는 단계를 포함하는 것으로 여겨진다. 상기 방법은 식물성 오일(또는 동물 지방) 중의 이중결합의 개별로부터 유도된 하이드록실화 생성물의 혼합물을 생성시켜 중간체(카보닐 옥사이드 및 알데히드)를 생성시키며, 이들 중간체는 글리세린 또는 기타 1급 폴리올과 반응하여 원래 이중결합의 탄소원자에서 주로 모노글리세라이드 및 디글리세라이드를 생성시킨다.

- [0161] 1급 폴리올이 글리세린인 경우, 상기 아세탈 및 알콕시 하이드로퍼옥사이드는 오존에 의해 에스테르 글리세라이드 폴리올로 전환된다. 글리세린과 같은 1급 폴리올이 비교적 고농도로 사용되는 경우, 글리세린의 하이드록실 그룹 중의 단 하나가 포획되어 1-모노글리세라이드가 주로 형성된다. 그러나, 글리세린이 비교적 저농도로 사용되는 경우, 이들 1-모노글리세라이드는 특정한 반응성 중간체와 추가로 반응하고 디글리세라이드 구조로 전환될 것이다.
- [0162] 상기 환류 단계 동안 일어나는 또 다른 방법은 트리글리세라이드 주쇄를 지방산 위치에서 1급 폴리올에 의해 에스테르교환하는 방법이다. 아세테이트 에스테르 용매가 사용되는 경우, "아세테이트 캡핑"은 또한 에스테르교환으로 인해 알콜 위치에서 랜덤 방식으로 일어난다. 글리세린이 1급 폴리올인 경우 에틸 아세테이트 중의 대두 오일의 오존분해 동안 이들 모든 방법으로부터 생성되는 생성물들을 도 2에 나타내었다.
- [0163] 상기 방법의 특징은 상기 식물성 오일, 식물성 오일 유도체, 1급 폴리올 또는 유도체화 폴리올을 공-가용화하여 이들 반응성 중간체가 1급 폴리올에 의해 효과적으로 포획될 수 있도록 하는 것이 요구된다. 그러나, 현저한 화재 및 폭발 위험 뿐만 아니라 오존/산소가 이들 유기 용매를 통과하는 경우 부과되는 비용을 경감시키는 데 요구되는 광범위한 엔지니어링 제어를 피하기 위해 무용매 시스템을 고안하는 것이 유리할 것이다,

[0164] **산화 산으로부터의 폴리올**

[0165] 생물유래 오일(예: 동물 지방 또는 식물성 오일)로부터 유도된 지방산이 초기에 산화적으로 개열시켜 원래 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 지방산 중의 실질적으로 모든 탄소원자들이 카복실산 그룹으로 전환되는, 폴리우레탄 및 폴리에스테르 용도에 유용한 폴리올을 제조하기 위한 또 다른 방법이 개발되었다. 용어 "지방산"은 지방산 에스테르(지방산 에스테르 알콜 포함) 및 지방산 아마이드(지방산 아마이드 알콜 포함)를 포함하지만 이로 제한되는 않는 지방산의 유도체를 포함한다. 동물 지방 또는 식물성 오일(예: 대두 오일)로부터 유도된 지방산의 산화성 개열에서, 이산 및 모노산(일명 "산화 산")의 혼합물이 초기에 생성된다. 이들 산은 2관능성 산인 아젤라산 및 말론산과 1관능성 산인 프로피온산, 헥산산, 펠라르곤산(노난산), 팔미트산 및 스테아르산을 포함한다. 도 12는 전형적인 동물 지방 및 식물성 오일에서 발견되는 특정한 불포화 지방산의 산화성 개열로부터 형성될 수 있는 개별적인 2관능성 및 1관능성 "산화 산"을 나타낸다. 동물 지방 및 식물성 오일이 다양한 양의 포화 지방산을 함유하여 상기 혼합물 중에 하나 이상의 포화 지방산이 있을 수 있음을 주목해야 한다. 상기 포화 지방산은 도 12에서 지시한 바와 같이 산화적으로 개열되지 않을 것이다.

[0166] 이들 산 혼합물들은 상이한 접근법을 사용하여 폴리올로 전환될 수 있다. 한 가지 접근법은 이들 산화 산 혼합물을 글리세린과 같은 "1급 폴리올", 기타 1급 폴리올, 또는 1급 폴리올의 혼합물로 에스테르화하는 것이다. 상기 에스테르화 접근법에 의해 "2급 폴리올"을 제조하는 데 있어서 중요한 변수는 총 카복실 그룹의 농도에 대한 총 하이드록실 그룹의 농도의 비이다. 용어 "2급 폴리올"은 또한 이의 형성시 1급 폴리올을 혼입시킨 "생성물 폴리올"을 의미하는 것일 수 있다. 폴리올을 다중산 및 모노산의 혼합물로 에스테르화하는 반응을 지배하는 중합 원리를 기준으로 하여, 총 카복실 그룹에 대한 총 카복실 그룹의 농도 비가 비교적 높으면 1급 폴리올이 주로 모노에스테르화된 2급 폴리올이 유도될 것이며, 분자량이 비교적 낮고, 상기 2급 폴리올이 도 13에 도시한 바와 같이 비교적 높은 하이드록실가를 갖는다. 역으로, 총 카복실 그룹에 대한 총 하이드록실 그룹의 농도 비가 비교적 낮으면(2급 폴리올을 생성시키기 위해 카복실산 그룹에 비해 과량의 하이드록실 그룹 유지), 상기 1급 폴리올이 주로 디에스테르화되고 분자량이 현저하게 더 높아진 2급 폴리올 혼합물이 유도될 수 있으며, 상기 2급 폴리올은 도 14에 도시된 바와 같이 더 낮은 하이드록실가를 갖는다. 도 14는 또한 1관능성 카복실산으로 캡핑시킴으로써 에스테르 폴리올 분자량을 제한하는 것과, 쇠 가교결합이 3관능성 1급 폴리올 글리세린의 존재로 인해 작동함을 설명한다. 용매는 이들 에스테르화 반응 동안 사용되거나 사용되지 않을 수 있다. 전형적인 지방산으로부터 유도된 산화 산에 존재하는 1관능성 산은, 비교적 높은 폴리올 분자량을 유리하게 하는 농도 비로 제조하는 2급 폴리올의 분자량을 제한하는 쇠 종결 산으로서 작용함을 확인할 수 있다. 따라서, 다양한 지방산 공급원으로부터 제조된 산화 산을 1급 폴리올로 에스테르화하는 반응은 매우 다양하며 다양한 분자량 및 하이드록실가를 갖는 다양한 2급 폴리올을 생성할 수 있다.

[0167] 불포화 지방산의 산화성 개열을 수행하기 위한 한 가지 경제적인 산업적 접근법은 용매 없이 이들을 초기에 산화적으로 오존분해하는 단계를 포함하며, 여기서 중간체인 오존화 생성물(오조나이드)는 미국 특허 제2,813,113호 및 미국 특허 공보 제2007/0276165호에 기술된 바와 같이 고온 공기, 산소 또는 이들의 혼합물을 사용하여 카복실산으로 추가로 산화된다. 대안적으로, 지방산의 산화성 오존분해는 또한 용매 중에서 수행될 수 있다[참조: "Ozonolysis of Unsaturated Fatty Acids, R.G. Ackman, M. E. Retson, L. R. Gallay, and F.A.

Vandenheuvel, Canadian Journal of Chemistry, 1961, 39, 1956-1963]. 불포화 산으로부터 산화 산을 제조하기 위한 대안의 방법은 하기 산화제를 사용한 산화를 포함한다: 과망간산염, 크라운 에테르의 존재하의 과망간산칼륨, 디크로메이트 염, 나트륨 페리오데이트와 루테늄 테트록사이드의 혼합물, 및 페리오드산과 과망간산염의 혼합물[참조: Advanced Organic Chemistry, M.B. Smith and J. March, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, 2001, pages 1525-1526].

- [0168] 적합한 후보 "1급 폴리올"은 소르비톨(글루시톨), 및 글리세린(프로판-1,2,3 -트리올)과 같은 알디톨; 펜타에리트리톨[2,2-비스(하이드록시메틸)프로판-1,3-디올]; 트리메틸올프로판[2-에틸-2-(하이드록시메틸)프로판-1,3-디올]; 네오헨틸 글리콜 (2,2-디메틸프로판-1,3-디올); 2-메틸프로판-1,3-디올; 1,4-부탄디올; 모노아세틴; 디아세틸; 프로판-1,2-디올; 프로판-1,3-디올; 에탄-1,2-디올; 단당류 및 이당류; 및 이의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0169] 다양한 브린스테드산 및 루이스산 촉매가 이들 에스테르화반응에 사용될 수 있으며, 황산, 염산, 하이드로브롬산, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 차아인산나트륨, 차아인산칼슘, 제1 주석염 및 제2 주석염[이들의 클로라이드(일반적으로, 할라이드) 포함], 옥사이드, 카복실레이트 및 유기 개질된 주석 중(예: 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 및 일반적으로 디알킬틴 디카복실레이트 촉매)을 포함하지만 이로 제한되지는 않는다.
- [0170] 상기 접근법의 한 변형은 동물 지방 및 식물성 오일로부터 유도된 산화 산을 모노올(예: 메탄올)로 에스테르화한 다음, 상기 산화 산 알킬 에스테르를 비교적 높거나 비교적 낮은 1급 폴리올 농도의 조건하에 1급 폴리올로 에스테르교환시켜, 상기 산화 산을 동일한 농도 변형을 사용하여 1급 폴리올과 직접 에스테르화시킨 경우 제조되는 것과 유사한 2급 폴리올을 획득하였다. 이러한 접근법은 도 15a-b에 나타내었다.
- [0171] 도 12에 나타난 접근법에 대한 변형은 알킬 에스테르 또는 특정하게는 지방산의 메틸 에스테르(바이오디젤)의 직접 오존분해를 초기에 수행하는 것이다. 상기 방법은, 지방산의 메틸 에스테르가 일반적으로 상응하는 지방산보다 용점이 더 낮으며 따라서 액상으로 보다 용이하게 유지될 수 있어 물질을 산화적으로 개열하기 전에 용이하게 이송시킨다는 사실을 이용한다. 주요 아젤레이트(C<sub>9</sub>) 에스테르/알콜 및 2관능성 및 1관능성 산화 산을 모노-올로 에스테르화하여, 2관능성 및 1관능성 에스테르의 도시된 혼합물을 생성한다. 이러한 단계에서 도 16에 나타난 바와 같은 글리세린과 같은 1급 폴리올을 높거나 낮은 비로 사용함으로써 분자량이 비교적 낮거나 높은 2급 폴리올을 전환시키기 위한 옵션이 존재한다.
- [0172] 개별적인 이산을 글리세린과 같은 1급 폴리올로 에스테르화하여 에스테르 폴리올을 제조할 수 있음을 익히 공지되어 있다. 그러나, 본 발명자들이 아는 한, 어느 한 개별적인 이산을 비교적 높은 1급 폴리올 농도 또는 비교적 낮은 1급 폴리올 농도의 조건하에 에스테르화하여 유도되는 단쇄 2급 폴리올은 폴리우레탄 용도에 사용된 적이 없다. 추가로, 본 발명자들은 고성능 폴리우레탄 발포체 및 피복물을 생성시키는 2급 폴리올을 제조하는 데 있어서 동물 지방 또는 식물성 오일로부터 유도된 지방산으로부터 생성되는 개별 산화 산들의 혼합물을 분별할 필요가 없음을 밝혀내었다. 이들 용도에 맞는 유도된 산화 산들을 분별시킬 필요가 없다는 것은 본 발명의 경제적 및 기술적 이점이 상당함을 나타낸다. 또한, 상기 산화 산 혼합물에서 모노산의 존재는 2급 폴리올의 분자량을 조절하여 2급 폴리올 점도에서 바람직한 제한을 제공하는 방식을 제공한다.
- [0173] 본 발명은, 2006년 4월 26일에 출원되고 발명의 명칭이 "오일로부터 폴리올을 제조하는 방법, 및 폴리에스테르 및 폴리우레탄의 제조에서 상기 폴리올의 용도"인 WO 2007/027223(미국 특허원 제2006/016022호)에 기술된, 1급 폴리올의 존재하에 지방산을 용매계 오존분해하는 방법에 비해 하나 이상의 특정 이점 또는 특이점을 제공할 수 있다. 한 가지 이점은, 본 발명에 의해 생성된 2급 폴리올이 일반적으로 저농도 1급 폴리올 조건하에 용매계 오존분해에 의해 생성된 2급 폴리올에 비해 분자량이 더 높다는 점이다. 또한, 필요한 경우, 생성물 이산 및 모노산은 증류에 의해 분별될 수 있다. 이는 상기 이산을 2관능성 1급 폴리올로 에스테르화시킴으로써 모노산의 존재에 의해 야기된 쇠 종결 효과를 피하면서 고분자량 폴리에스테르 디올을 형성시킬 것이다. 이는 유리한 폴리올 가요성 발포체 용도를 제공할 수 있는 말단 하이드록실 그룹 사이의 분리가 증가된 2급 폴리올을 형성시킬 것이다. 또 다른 이점은 산화성 오존분해가 용매계 오존분해에서 이중결합 1몰당 2몰의 오존을 필요로 하는데 반해 이중결합 몰당 단지 1몰의 오존을 필요로 한다는 점이다. 또 다른 이점은, 무용매 산화성 오존분해가 현재 산업적으로 수행되고, 오존과 산소의 혼합물을 가염성 용매를 통과하는 경우에 비해 상기 방법이 훨씬 덜 위험하다는 점이다.
- [0174] 본 발명의 또 다른 변형은, 산화성 개열로부터 수득된 산화산 혼합물을 초기에 메탄올과 같은 모노-올로 에스테

르화하여 이들의 산화 산 알킬 에스테르를 형성한 다음, 2관능성 및 1관능성 알킬 에스테르의 혼합물을 도 17에 도시한 바와 같은 아민 알콜로 아미드화하는 방법을 포함한다. 이러한 방식에서, 상기 생성된 폴리올 혼합물은 독점적으로 고반응성 1급 알콜 관능기로 이루어질 것이다. 2관능성 및 1관능성 알킬 에스테르의 동일한 혼합물을 수득하는 대안의 방법은 도 16에 도시한 바와 같은 지방산의 알킬 에스테르로 출발하는 것이다.

[0175] 또 다른 변형은 이산, 및 모노 산과 배합하는 주요 성분으로서 다양한 하이드록시아미드 산(특히 베타-하이드록시에틸아미드산)을 제조하기 위한 지방산 아미드 알콜의 산화성 개열을 포함한다. 베타-하이드록시에틸아미드 관능성의 가치는, 이들이 정상 1급 하이드록실 그룹에 비해 에스테르화반응에서 반응성이 약 30배 이상인 1급 하이드록실 그룹을 제공한다는 점이다. 따라서, 베타-하이드록시에틸아미드 산에서의 이들 하이드록실 그룹은 도 18에 도시한 바와 같이 하이드록시아미드산, 이산 및 모노산을 글리세린과 같은 1급 폴리올과 총괄적으로 에스테르화하는 동안 상기 대표적인 반응 혼합물을 카복실산과 총괄적으로 에스테르화하는 속도를 가속화시킬 것이다. 이러한 접근법은 대두 오일과 같은 식물성 오일(또는 동물 지방)을 디에탄올아민 또는 N-알킬 에탄올아민과 같은 알칸올아민으로 초기에 아미드화한 다음, 지방산 아미드 알콜의 혼합물을 오존분해하여 아미드 알콜 및 예측되는 이산 및 모노산을 생성시키는 방법을 포함한다.

[0176] 산화 산으로부터 에스테르 폴리올을 제조하기 위한 일반적인 접근법

[0177] 하기 실시예에서, 모사된 2관능성 및 1관능성 산화 산의 혼합물을 사용하여 발포체 및 피복물 용도에서 시험하기 위한 에스테르 폴리올을 제조하였다. 에스테르 폴리올을 제조하는 데 사용되는 한 가지 특정한 모사된 산화 산 혼합물은 대두 오일의 산화성 오존분해로부터 생성되는 것으로 예측되는 혼합물이다. 표 4에 나타난 바와 같이, 이들 특정한 조성물은, 정상 대두 오일을 포함하는 개별적인 지방산의 몰수를 우선 측정하고, 각각의 개별 지방산으로부터 수득되는 특정 오존 산의 몰 수를 계산하며, 산화성 오존분해가 상기 대두 오일 조성물에 대해 수행되는 경우 수득되는 개별적인 오존 산의 총 중량%를 측정함으로써, 계산되었다. 다양한 발포체 및 피복물을 제조하는 데 사용되는 폴리올을 수득하기 위한 실제적인 산화 산 혼합물을 사용하여 유사한 결과를 수득하였다.

표 4

대두 오일의 조성 및 산화성 오존분해 생성물					
	중량%	분자량	몰	몰%	
<b>구성 산</b>					
올레산	22.7	282.46	0.0804	22.41	
리놀레산	52.9	280.45	0.1886	52.59	
리놀렌산	8	278.43	0.0287	8.01	
팔미테이트	10.7	256.42	0.0417	11.63	
스테아레이트	4.5	284.48	0.0158	4.41	
아라키드산	0.6	312.53	0.0019	0.54	
베헨산	0.5	340.58	0.0015	0.41	
		총 =	0.3587	100.00	
<b>1몰 SBO</b>					
아젤레이트	0.8301	32.99	188.22	62.09	41.60
말로네이트	0.6861	27.27	104.06	28.38	19.01
헥사노에이트	0.5259	20.90	116.16	24.28	16.27
노나노에이트	0.2241	8.91	158.24	14.09	9.44
프로피오네이트	0.0801	3.18	74.08	2.36	1.58
팔미테이트	0.1163	4.62	256.42	11.86	7.94
스테아레이트	0.0441	1.75	284.48	4.99	3.34
아라키데이트	0.0054	0.21	312.53	0.66	0.45
베헤네이트	0.0041	0.16	340.58	0.55	0.37
	총 =	2.5162	100.00	149.26	100.00

[0178]

[0179] 실시예 16

[0180] 하이드록실가가 높은 에스테르 폴리올(전형적으로 경질 발포체 용도)

[0181] 정상 지방산 분포 대두 오일(223.73g; 2.4046몰 카복실산)로부터 모사된 (상술한 바와 같은) 오존 산을 환저 플라스크에서 글리세린(88.58g; 0.9619몰의 글리세린; 2.8857몰의 OH), 소르비톨(87.61g; 0.4809몰의 소르비톨;

2.8854몰의 OH), 트리아세틴(52.50g; 0.2406몰의 트리아세틴) 및 차아인산칼슘(11.31g)과 혼합하였다. 상기 조성물의 카복실산에 대한 하이드록실의 비는 2.40이다. 상기 혼합물은 1.5시간 동안 자기 교반을 사용하여 140℃의 내부 온도로 초기에 가열하면서 바레트(Barrett) 튜브 중의 에스테르화 동안 생성된 물을 수집하였다. 상기 에스테르화를 거의 종결시키기 위해, 이후 상기 혼합물을 대기압하에 5시간 동안 190℃로 가열한 다음, 압력을 3시간에 걸쳐서 190℃에서 45Torr로 낮추고 11시간 동안 유지하였다. 상기 생성된 오일을 1L의 아세토니트릴에 용해시키고 황산마그네슘으로 건조시키며 셀라이트를 함유하는 조약한 프릿화 필터를 통해 여과시키며, 상기 용매를 60℃에서 2.5시간 동안 90Torr를 적용함으로써 제거하였다. 최종 중량 365.20g의 폴리올을 수득하고, 이의 수율은 89.3%이었다. 폴리올 분석 결과, 하이드록실가(HV)가 376이고 산가(AV)가 2.1이며 주요 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 피크(MP)는 917에서 나타나고 25℃에서의 점도는 1160cP인 것으로 밝혀졌다.

[0182] 실시예 17

[0183] 하이드록실가가 중간인 에스테르 폴리올(전형적으로 피복물 용도)

[0184] 이소부티르산 무수물(26.07g; 0.1648몰; 0.3296몰 당량의 카복실산)을 환저 플라스크에서 글리세린(71.18g; 0.7729몰의 글리세린; 2.3187몰의 OH) 및 차아인산칼슘(7.70g)과 혼합하였다. 상기 혼합물을 기계적 교반을 사용하여 1시간 동안 140℃의 내부 온도가 되게 하였다. 정상 지방산 분포 대두 오일로부터 (상술한 바와 같이) 모사된 오존 산을 사용하면서 이의 잠재적인 탈카복실화도(184.15g; 1.6861몰의 카복실산)로 인해 말론산을 제외하고, 2-메틸-1,3-프로판디올(29.75g; 0.3301몰의 프로판디올; 0.6602몰의 OH)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 조성물의 카복실산에 대한 하이드록실의 비는 1.48이다. 단경로 증류 장치를 사용하여, 상기 혼합물을 1시간 동안 140℃의 내부 온도로 가열하면서 에스테르화반응의 물을 수집하였다. 상기 에스테르화를 거의 종결시키기 위해, 이후 상기 혼합물을 대기압하에 5시간 동안 180℃로 가열하였다. 상기 압력은 180℃에서 흡입기 진공을 사용하여 저하시키고 4시간 동안 유지한 다음, 190℃에서 1시간 동안 흡입기 진공에 의해 저하시켰다. 상기 생성된 오일은 0.45μm 나일론 멤브레인 필터를 통해 가온 여과시켜 촉매를 제거하였다. 최종 중량 204.01g의 폴리올을 수득하는데, 이송 및 여과하는 동안 일부가 손실되었다. 폴리올 분석 결과, 하이드록실가(HV)가 186이고 산가(AV)가 2.9이며 주요 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 피크(MP)는 1447에서 나타나고 25℃에서의 점도는 529cP인 것으로 밝혀졌다.

[0185] 실시예 18

[0186] 하이드록실가가 낮은 에스테르 폴리올(전형적으로 가요성 발포체 용도)

[0187] 이소부티르산 무수물(12.55g; 0.0793몰; 0.1586몰의 카복실산)을 환저 플라스크에서 글리세린(55.90g; 0.6070몰의 글리세린; 1.8210몰의 OH) 및 차아인산칼슘(6.56g)과 혼합하였다. 상기 혼합물을 기계적 교반을 사용하여 1시간 동안 140℃의 내부 온도가 되게 하였다. 정상 지방산 분포로부터 (상술한 바와 같이) 모사된 오존 산을 사용하면서 이의 잠재적인 탈카복실화도(184.34g; 1.7004몰의 카복실산)로 인해 말론산을 제외하고, 2-메틸-1,3-프로판디올(9.81g; 0.1088몰의 프로판디올; 0.2176몰의 OH)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 조성물의 카복실산에 대한 하이드록실의 비는 1.10이다. 단경로 증류 장치를 사용하여, 상기 혼합물을 1시간 동안 140℃의 내부 온도로 가열하면서 에스테르화반응의 물을 수집하였다. 상기 에스테르화를 거의 종결시키기 위해, 이후 상기 혼합물을 대기압하에 5시간 동안 180℃로 가열하였다. 상기 압력은 180℃에서 흡입기 진공을 사용하여 저하시키고 4시간 동안 유지한 다음, 190℃에서 1시간 동안과 195℃에서 4시간 동안 흡입기 진공에 의해 저하시켰다. 상기 생성된 오일은 250mL 에틸 아세테이트에 용해시키고 0.45μm 나일론 멤브레인 필터를 통해 여과시켜 촉매를 제거하였다. 60℃에서 90Torr의 진공을 적용함으로써 용매를 제거하여 최종 중량 194.98g의 폴리올을 수득하는데, 이송 및 여과하는 동안 일부가 손실되었다. 폴리올 분석 결과, 하이드록실가(HV)가 73.2이고 산가(AV)가 0.63이며 주요 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 피크(MP)는 > 8500에서 나타나고 25℃에서의 점도는 2252cP인 것으로 밝혀졌다.

[0188] 표 5는 세 가지 하이드록실/산 비에 대해 수득한 전형적인 에스테르 폴리올 하이드록실 및 GPC 분자량을 예시한다.



표 5

전형적인 폴리올 특성			
OH/산 비	>1-1.1	1.2-1.9	>2.0
하이드록실가	20-170	170-290	290+
분자량	>2500	1100-2500	100-1100

[0189]

[0190] 실시예 19

[0191] 폴리우레탄 용도에서의 에스테르 폴리올 성능

[0192] 표 6에 제시된 데이터는, 실시예 16의 하이드록실가가 높은 폴리올이 시판 폴리올(제폴(Jeffol) SG 360)로부터 제형화된 경질 폴리우레탄 발포체와 유사한 특성을 갖는 고품질 폴리우레탄 경질 발포체를 제공함을 보여준다. 경질 발포체는 주로 단열 용도로 사용된다.

표 6

경질 발포체 폴리올	시판 폴리올로부터의 발포체	실시예 6의 폴리올로부터의 발포체
제폴 SG 360	20	0
경질 발포체 폴리올(실시예 16)	0	16
글리세린	0	4
폴리올%(실시예 6)	0	100
이소시아네이트 인덱스	1.05	1.05
자유-상승 밀도(pcf)	2.50	2.40
코멘트	120°C에서 수축 없음	120°C에서 수축 없음
항복점에서의 압축 강도(psi)	27.8±5.1	25.2±1.8
항복점에서의 압축 변형(psi)	3.5±0.2	3.5±0.3

[0193]

[0194] 표 7에 제공된 데이터는, 실시예 18의 하이드록실가가 낮은 폴리올의 성능 데이터가 시판 가요성 발포체 폴리올(폴리 G 85-29)로부터 제조된 폴리우레탄 가요성 발포체와 비교하여 폴리우레탄 가요성 발포체를 제조하는데 사용됨을 보여준다. 이들 2개의 폴리올이 유사한 특성을 갖는 한편, 본 발명의 폴리올은 시판 가요성 발포체 폴리올로부터 수득한 가요성 발포체에 비해 탄성이 더 낮음을 확인할 수 있고, 이는 상기 폴리올이 점탄성(기억) 발포체 용도에서 잠재적 용도를 가짐을 나타낸다.

표 7

경질 발포체 폴리올	시판 폴리올로부터의 발포체	실시예 6의 폴리올로부터의 발포체
제폴 SG 360	20	0
경질 발포체 폴리올(실시예 16)	0	16
글리세린	0	4
폴리올%(실시예 6)	0	100
이소시아네이트 인덱스	1.05	1.05
자유-상승 밀도(pcf)	2.50	2.40
코멘트	120°C에서 수축 없음	120°C에서 수축 없음
항복점에서의 압축 강도(psi)	27.8±5.1	25.2±1.8
항복점에서의 압축 변형(psi)	3.5±0.2	3.5±0.3

[0195]

[0196] 표 8에 제시된 데이터는, 실시예 17의 하이드록실가가 중간인 폴리올이 목적하는 피복 특성을 갖는 배합물을 제

공하는 고품질 폴리우레탄 피복물을 제공함을 보여준다.

표 8

피복물 결과	피복물 1	피복물 2	피복물 3
피복 폴리올(실시예 17)	2.5	2.55	2.07
폴리올%(실시예 17)	100	100	100
디부틸틴 디라우레이트	0.02	0.02	0.02
톨로네이트 HDT-LV2	1.62	1.8	0.5
테스모듀르 L67BA	0	0	2.4
NCO:OH	1.1	1.20	1.10
펜슬 경도	B	HB	2H
20°:60° 광택	93.5:105.2	89.5:113.4	99.1:117.8
메틸 에틸 케톤 이중 문지름	50+	38	50+
모든 피복물은 180℃에서 30분 동안 가열하고 강철 상에서 2mil 두께이었다.			

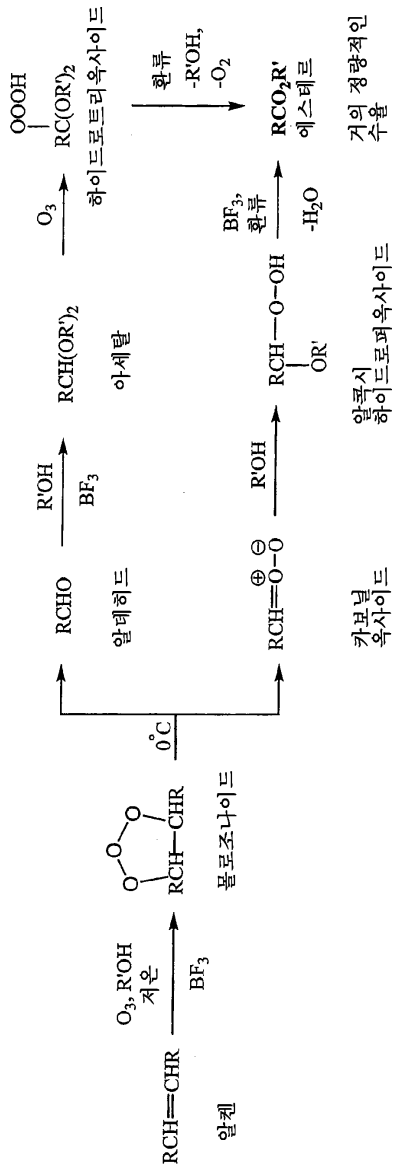
[0197]

[0198]

본원에 기술된 본 발명의 형태는 현재 바람직한 양태를 구성하지만, 기타 다수의 양태도 가능하다. 본 발명의 모든 가능한 상응하는 형태 또는 영향을 본원에서 언급하려는 것은 아니다. 본원에서 사용된 용어들은 제한하려는 것이 아니라 단지 설명하기 위한 것이고 다양한 변화가 본 발명의 범위의 취지를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있음이 이해되어야 한다.

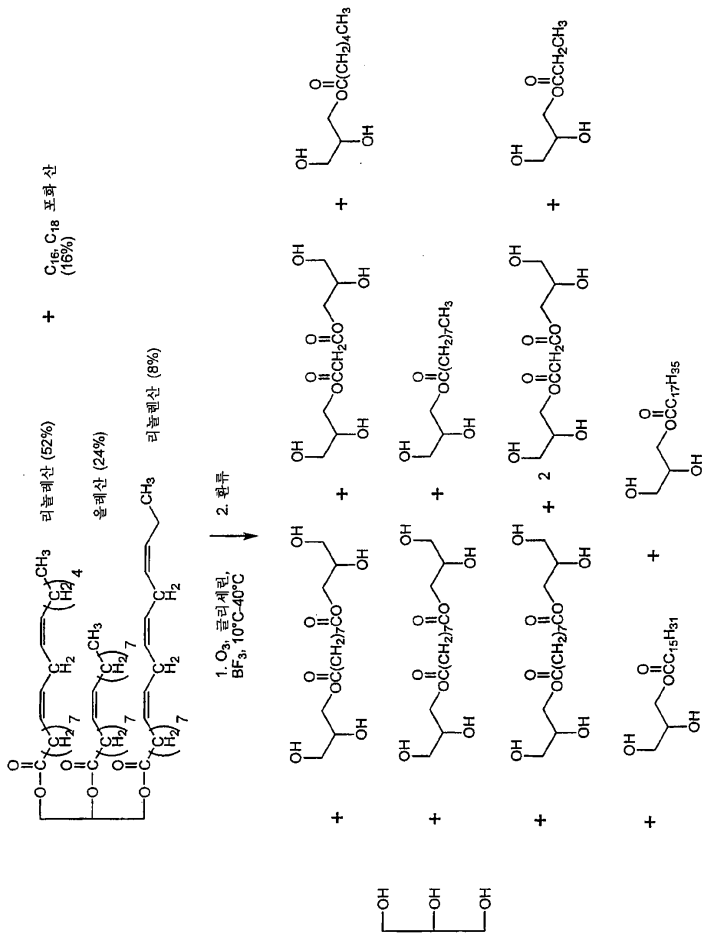
도면

도면1





도면3





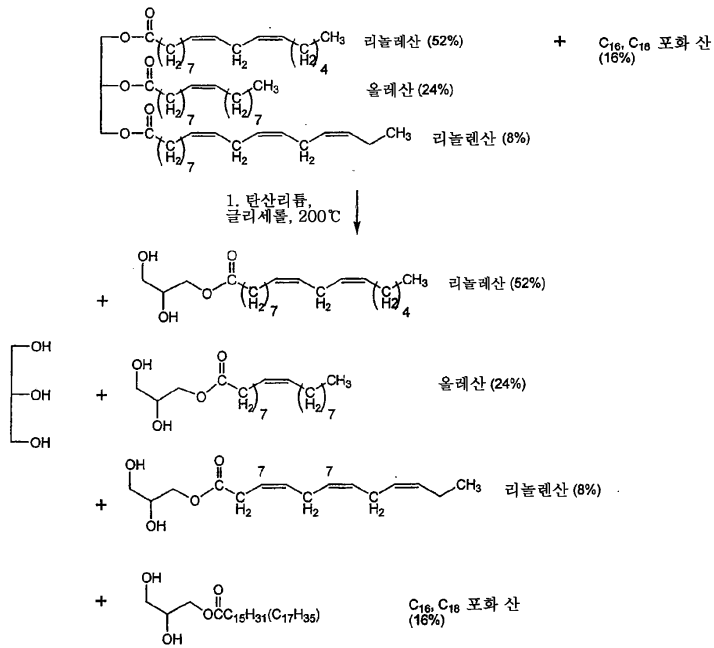






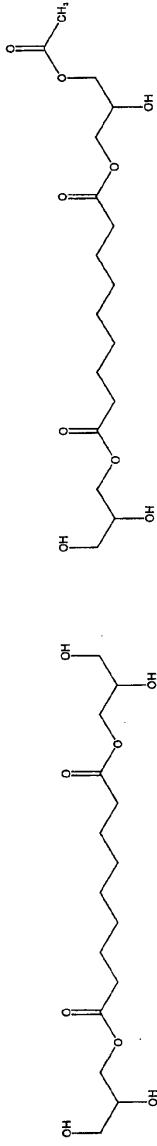
도면8

대두 오일의 에스테르교환반응



도면9

대두 오일 에스테르 폴리올 및 혼합 폴리올 중의 주요 아젤라산 (C<sub>9</sub>) 성분들

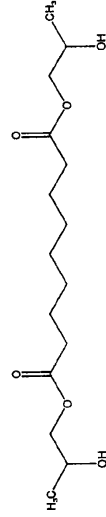


아젤라산 비스(1-모노아크릴레이트)  
관능기 = 4

A

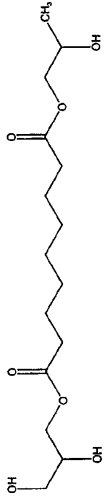
아세트레이트-캡핑된 아젤라산 비스(1-모노아크릴레이트)  
관능기 = 3

B



아젤라산 비스(1-프로필렌 글리콜 에스테르)  
관능기 = 3

C

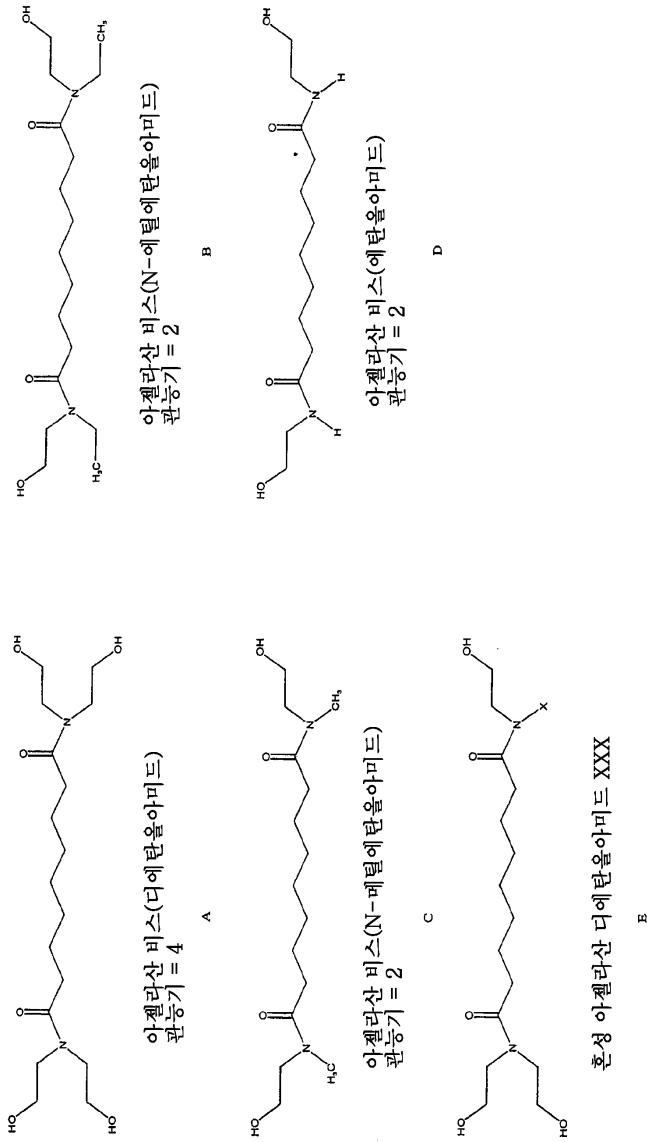


혼성 아젤라산 1-모노아크릴레이트 1-프로필렌 글리콜 에스테르  
관능기 = 3

D

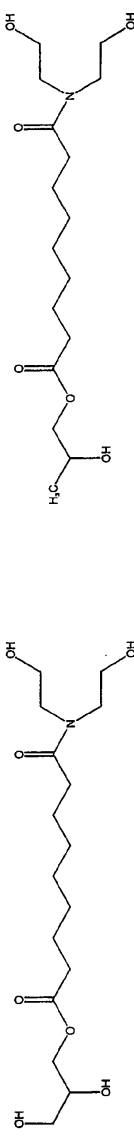
도면10

아젤라산 아미드 폴리올 및 혼성 아미드 폴리올



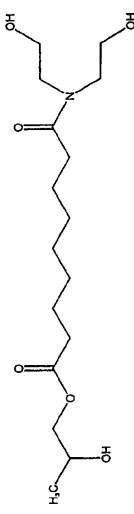
도면11

혼성 대두 에스테르 및 아마이드 폴리올



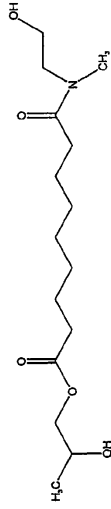
혼성 아젤라산 1-모노클리세라이드 디에탄올아מיד  
관용기 = 4

A



혼성 아젤라산 1-프로필렌 글리콜 에스테르 디에탄올아מיד  
관용기 = 3

B

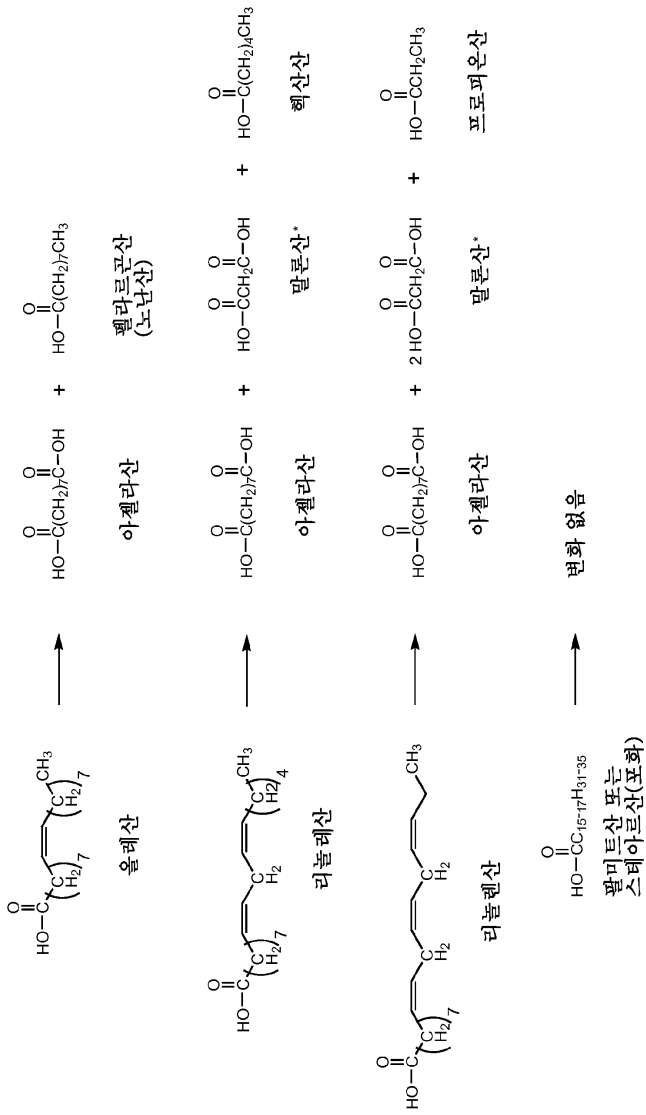


혼성 아젤라산 1-프로필렌 글리콜 N-메틸에탄올아מיד  
관용기 = 2

C

도면12

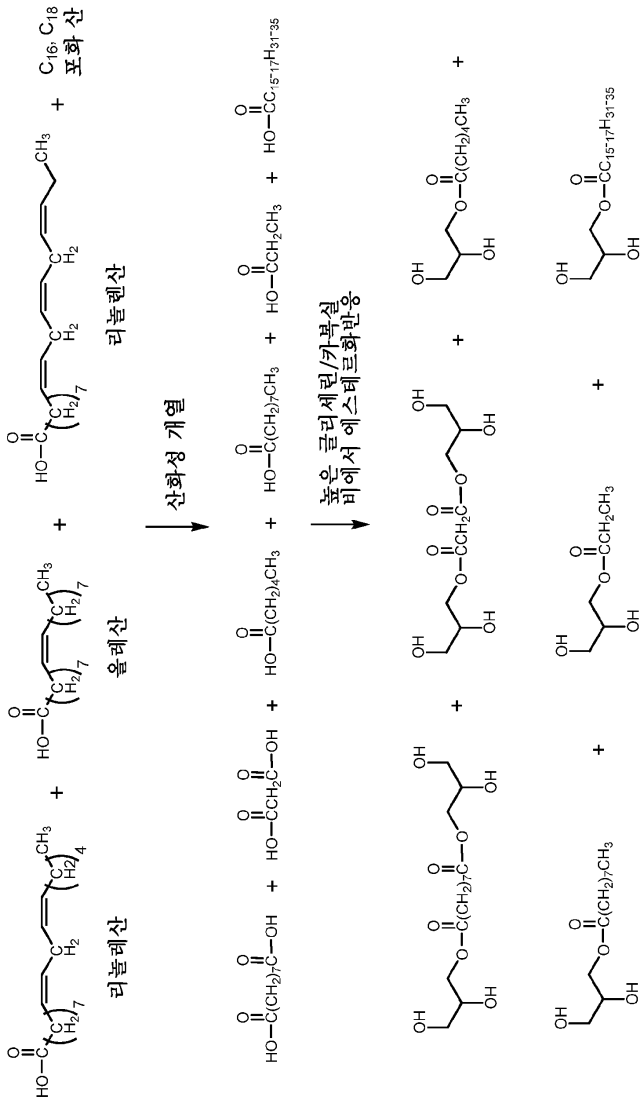
지방산의 산화성 개열에 의해 형성된 특정 산화 산



\* 반응 온도가 약 90°C를 초과하는 경우 말론산이 탈카복실화되어 아세트산 및 이산화탄소를 형성할 것이다.

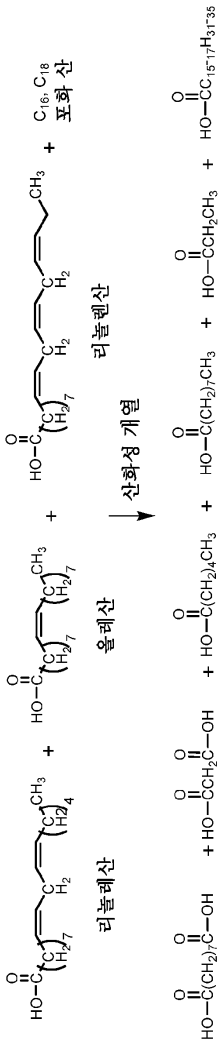
도면13

전형적인 지방산 성분들의 산화성 계열에 의해 산화 산을 형성한 다음, 글리세린을 사용하여 비교적 높은 하이드록실/카복실 비에서 에스테르화시킨

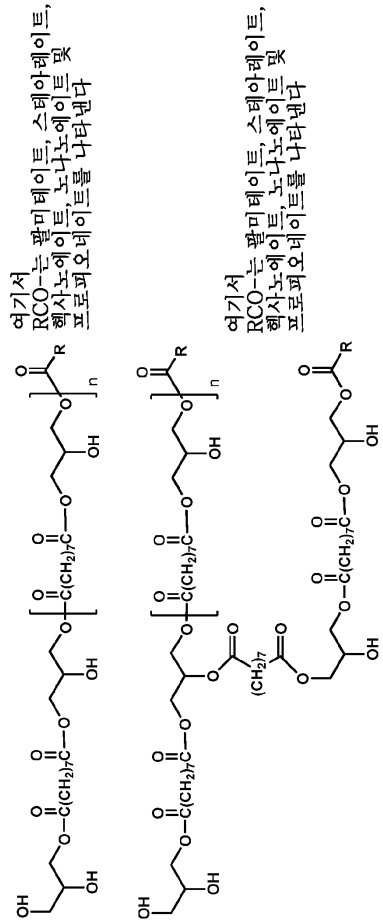


도면14

1관능성 산을 사용한 캡핑 및 글리세린이 참여하는 가교결합을 나타내는 비교적 낮은 하이드록실/카복실 비에서 지방산 유도된 산화 글리세린으로 에스테르화시키는 반응으로부터 형성된 생성물 풀리올

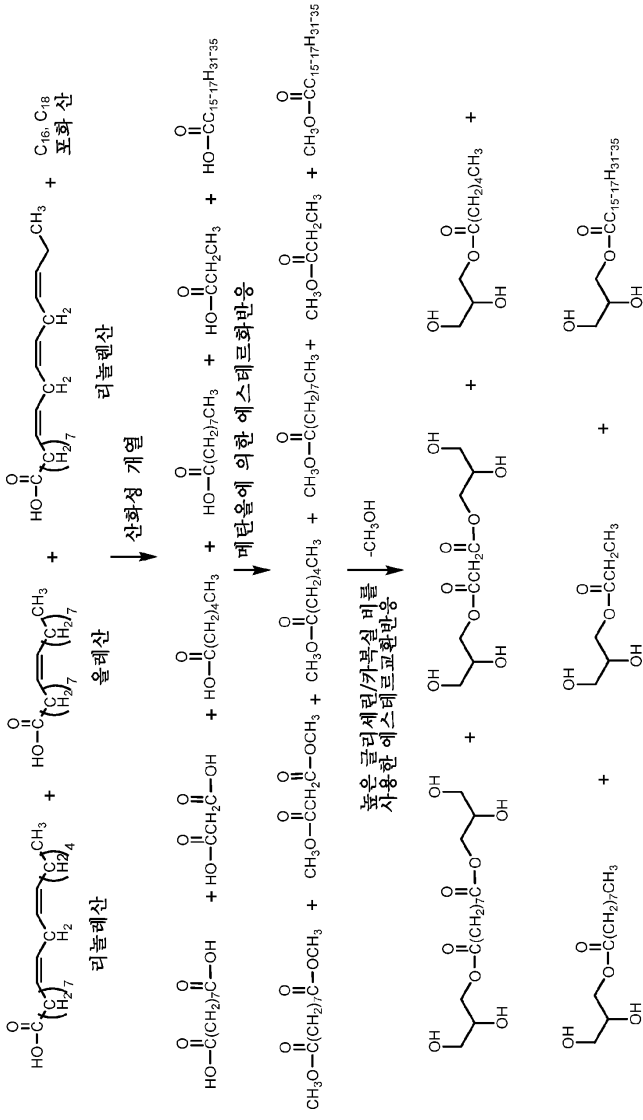


낮은 글리세린/카복실 비를 사용한 에스테르화반응



도면15a

지방산의 산화성 계열에 의해 산화 산을 형성한 다음, 메탄올로 에스테르화시키고 비교적 높은 하이드록실/카복실 비에서 글리세린으로 에스테르교환시킴



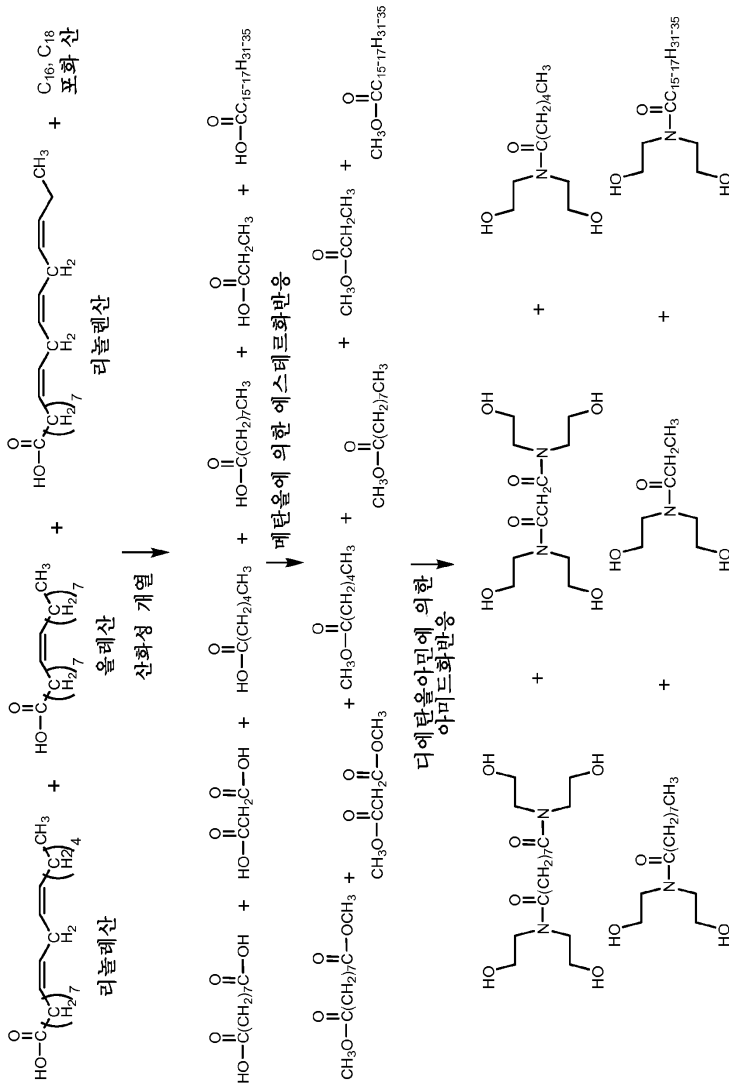






도면17

전형적인 지방산 성분들을 산화성 계열시켜 산화 산을 형성한 다음, 메탄올로 에스테르화시키고 디에탄올아민으로 아미드화시킴



도면18

트리글리세라이드 또는 지방산을 초기 아미드화시킨 다음, 산화성 계열시키고 낮은 하이드록실/카복실 비로 글리세린으로 에스테르화시킨

