

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6075952号
(P6075952)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int. Cl.		F I	
C07C	67/00	(2006.01)	C07C 67/00
C07B	61/00	(2006.01)	C07B 61/00 300
C07C	67/08	(2006.01)	C07C 67/08
C07C	69/24	(2006.01)	C07C 69/24
C07C	69/30	(2006.01)	C07C 69/30

請求項の数 11 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-544625 (P2011-544625)	(73) 特許権者	504306714
(86) (22) 出願日	平成21年12月31日(2009.12.31)		バテル・メモリアル・インスティテュート
(65) 公表番号	特表2012-514047 (P2012-514047A)		BATTELLE MEMORIAL I
(43) 公表日	平成24年6月21日(2012.6.21)		NSTITUTE
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/069932		アメリカ合衆国 オハイオ州 43201
(87) 国際公開番号	W02010/078505		-2693 コロンブス キング アベニ
(87) 国際公開日	平成22年7月8日(2010.7.8)		ュー 505
審査請求日	平成24年10月2日(2012.10.2)		505 King Avenue, Co
審査番号	不服2015-13308 (P2015-13308/J1)		lumbus, OH 43201-26
審査請求日	平成27年7月13日(2015.7.13)		93 (US)
(31) 優先権主張番号	61/141, 879	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成20年12月31日(2008.12.31)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 最初の脂肪酸の酸化的開裂と次のエステル化反応によるエステルとポリオール製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バイオベース油から誘導された不飽和脂肪酸を、全ての炭素 - 炭素二重結合がカルボン酸基に転化されて酸化酸混合物を形成するように酸化的開裂する工程；及び、

当該酸化酸混合物をポリオールでエステル化してエステルポリオール混合物を形成させるか、又は酸化酸混合物をモノアルコールでエステル化してカルボン酸アルキルエステル混合物を形成してカルボン酸アルキルエステル混合物をポリオールとエステル交換する工程；を含み、

前記エステル反応前における、全ヒドロキシル基の濃度とカルボキシル基の濃度との比が 1.01 ~ 1.1 の範囲または 1.2 ~ 1.9 の範囲であり、

前記酸化酸混合物が一酸と二酸の混合物である、
ポリオールの製造方法。

【請求項 2】

前記エステルポリオール混合物を別のポリオールでエステル交換することをさらに含む、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記脂肪酸を酸化的オゾン分解によって酸化的開裂する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記脂肪酸を溶媒の非存在下で酸化開裂する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

10

20

前記脂肪酸を溶媒の存在下で酸化開裂する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

少なくとも 2 種の不飽和脂肪酸の混合物を酸化開裂して、酸化酸混合物を形成させる、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 7】

酸化酸混合物を触媒の存在下でエステル化する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

触媒が、硫酸、塩酸、臭化水素酸、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、第一スズ塩、第二スズ塩、又はこれらの組み合わせである、請求項 7 に記載の製造方法。

10

【請求項 9】

酸化酸混合物をポリオールでエステル化し、ここで当該ポリオールが、アルジトール、ソルビトール、1, 4 - ブタンジオール、グリセリン、モノアセチン、ジアセチン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジオール、プロパン - 1, 2 - ジオール、プロパン - 1, 3 - ジオール、エタン - 1, 2 - ジオール、単糖類、二糖類、又はこれらの混合物である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 10】

酸化酸混合物を溶媒の存在下でエステル化する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 11】

酸化酸混合物を溶媒の非存在下でエステル化する、請求項 1 に記載の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、「油からのポリオールの製造方法及びポリエステルとポリウレタンの製造におけるポリオールの使用」と題する、2007年10月25日付願の米国特許出願第11/912,546号（これは2006年4月26日付願の米国特許出願第2006/016022号のナショナル・ステージ・エントリーである）；「ポリオールプロセスにおいて使用される溶媒に対する溶解性を向上させるための第一ポリオールのプレエステル化」と題する、同じ日付で出願の米国仮特許出願第61/141,694号（代理人整理番号BAT0142MA）；「ポリオールプロセスにおける供給材料としての脂肪酸の使用」と題する、同じ日付で出願の米国仮特許出願第61/141,882号（代理人整理番号BAT0143MA）；及び「オゾン分解によるポリオールの無溶媒合成」と題する、同じ日付で出願の米国仮特許出願第61/141,865号（代理人整理番号BAT0144MA）；に関する（これら特許文献を参照により本明細書に含める）。

30

【技術分野】

【0002】

本発明は、オゾン分解法によって、植物油及び/又は動物油（例えば大豆油）を、実質的に定量的な収率にて高度に官能化されたアルコールに転化させる方法を提供する。こうした官能化アルコールは、さらなる反応を施してポリエステルやポリウレタンを製造するのに有用である。本発明は、植物及び動物由来の油脂等の再生可能資源を利用することができるプロセスを提供する。

40

【背景技術】

【0003】

ポリオールは、ポリウレタンベースの塗料やフォームの製造のほかに、ポリエステル用途に対しても極めて有用である。主として不飽和脂肪酸から構成されている大豆油は、その多くの二重結合にヒドロキシル官能基を付加させることによってポリオールを製造するための潜在的な前駆体である。それぞれ、イソシアネートからの、及びカルボン酸、酸無水物、酸塩化物、もしくはエステルからの、ポリウレタン及びポリエステルの製造において向上したポリオール反応性を達成するために、このヒドロキシル官能基は、第二級よりも

50

第一級であるのが望ましい。実行可能な解決策 (a v i a b l e s o l u t i o n) を必要とする大豆油の1つの欠点は、その脂肪酸の約16%が飽和しており、そのため簡単にはヒドロキシル化を受けにくいという事実である。

【0004】

文献中に説明されている1つのタイプの大豆油変性法は、ヒドロホルミル化を行って、その二重結合に水素とホルミル基を付加させ、次いでこれらのホルミル基をヒドロキシメチル基に還元する、という方法である。この方法は、第一級ヒドロキシル基をもたらす一方で、両方の工程において高価な遷移金属触媒が必要とされ、元の二重結合1つ当たり1つのヒドロキシル基しか導入されない、という欠点を含む。エポキシ化してから水素化することによって、あるいは二重結合の直接水和によって大豆油をモノヒドロキシル化すると(一般には、望ましくないトリグリセリド加水分解を伴う)、元の二重結合1つ当たり1つの第二級ヒドロキシル基が生成する。大豆油の二重結合に2つのヒドロキシル基を付加させること(ジヒドロキシル化)は、第一級ヒドロキシル基よりも第二級ヒドロキシル基を生成するとともに、遷移金属触媒または化学量論量の高価な試剤(例えば過マンガン酸塩)を必要とする。

10

【0005】

文献には、単純なアルコールと三フッ化ホウ素触媒を使用してアルケンを低温オゾン分解し、次いで還流してエステルを生成させることが開示されている。J. Neumeister, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 17, p. 939 (1978) 及び J. L. Sebedio, *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 35, p. 21 (1984) を参照。上記の低温オゾン分解に対する可能なメカニズムを図1に示す。これらの文献によれば、アルコールとブレンステッド酸もしくはルイス酸の存在下にて比較的低温でモルオゾニドが生成すること、そしてアルデヒドを、そのアセタールに転化することによって捕捉することができ、酸化カルボニルを、アルコキシヒドロペルオキシドに転化することによって捕捉することができること、が示されている。オゾンの存在下において、アルデヒドアセタールは、比較的低い温度にて対応するヒドロトリオキシドに転化される。次いで反応温度を一般的な還流温度に上昇させると、ヒドロトリオキシドは、酸素と1当量の元のアルコールが消失することにより分断されてエステルを形成する。高温において、そして三フッ化ホウ素等の酸の存在下において、アルコキシヒドロペルオキシドが水を除去し、これにより実質的に定量的な収率でエステルが形成される。この全プロセスにより、それぞれのオレフィン性炭素がエステル基のカルボニル炭素に転化され、したがってそれぞれの二重結合から2つのエステル基が生成する。

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許出願第11/912,546号

【特許文献2】米国特許出願第2006/016022号

【特許文献3】米国仮特許出願第61/141,694号

【特許文献4】米国仮特許出願第61/141,882号

【特許文献5】米国仮特許出願第61/141,865号

40

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】J. Neumeister, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 17, p. 939 (1978)

【非特許文献2】J. L. Sebedio, *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 35, p. 21 (1984)

【発明の概要】

【0008】

エステルポリオール (an e s t e r p o l y o l) を製造する方法を説明する。

50

本発明の方法は、バイオベース油 (a b i o b a s e d o i l) 由来の不飽和脂肪酸を、実質的に全ての炭素二重結合がカルボン酸基に転化されるように酸化的開裂すること；及び、第二ポリオールが形成されるよう、カルボン酸と第一ポリオールとを、あるいはカルボン酸アルキルエステルが形成されるよう、カルボン酸とモノアルコールとをエステル化すること；を含む。第二ポリオール又はカルボン酸アルキルエステルは、必要に応じてアミド化又はエステル交換することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】図 1 は、アルコールと三フッ化ホウ素触媒の存在下での、一般的な二重結合の二段階オゾン分解に含まれる反応を示す概略図である。

10

【図 2】図 2 は、ポリオールと三フッ化ホウ素触媒の存在下での、一般的な二重結合の二段階オゾン分解に含まれる反応を示す概略図である。

【図 3】図 3 は、理想化された大豆油分子を、グリセリンと三フッ化ホウ素の存在下でのオゾン分解とトリグリセリドエステル交換によってエステルアルコールに転化するプロセスに含まれる工程と特定の生成物を示す概略図であり、個々の脂肪酸の相対的比率を示す。主要なプロセスとそれぞれの脂肪酸からの生成物を示す。

【図 4】図 4 は、理想化された大豆油分子を、メタノールと三フッ化ホウ素の存在下でのオゾン分解とトリグリセリドエステル交換によって中間体としての開裂メチルエステルに転化するプロセスに含まれる工程を示す概略図である。主要なプロセスとそれぞれの脂肪酸からの中間体を示す。

20

【図 5】図 5 は、中間体開裂メチルエステルから出発して（最初のオゾン分解とトリグリセリドエステル交換の後）、次にジエタノールアミンと反応させて最終的なアミドアルコール生成物を得るアミド化プロセスと生成物を示す概略図である。

【図 6】図 6 は、先ずアルキルエステルを調製し、次いでグリセリンもしくは任意のポリオールとのエステル交換によって植物油エステルアルコールを製造する方法を示す概略流れ図である。

【図 7】図 7 は、トリグリセリド骨格においてトリグリセリド脂肪酸のアミド化を行って脂肪酸アミドアルコールを生成させるプロセスを示す概略図である。

【図 8】図 8 は、トリグリセリド骨格において脂肪酸のエステル交換を行って脂肪酸エステルアルコールを生成させるプロセスを示す概略図である。

30

【図 9】図 9 は、大豆油エステルポリオールと混合ポリオール中の主要なアゼライン酸 (C₉) 成分を示す。

【図 10】図 10 は、本発明の方法を使用して製造することができる種々のアゼライン酸アミドポリオールと複合アミドポリオールの例を示す。

【図 11】図 11 は、本発明の方法を使用して製造することができる種々の複合大豆エステルとアミドポリオールの例を示す。

【図 12】図 12 は、種々の脂肪酸の酸化的開裂によって形成される酸化酸 (o x i d a t i o n a c i d) を示す概略図である。

【図 13】図 13 は、大豆酸成分 (s o y a c i d c o m p o n e n t s) を酸化的開裂によって転化して酸化酸を形成させ、次いでグリセリンの存在下にて、比較的高いヒドロキシ/カルボキシル比でエステル化するプロセスに含まれる工程と特定の生成物を示す概略図である。

40

【図 14】図 14 は、脂肪酸から誘導される酸化酸とグリセリンとの、比較的低いヒドロキシ/カルボキシル比でのエステル化の工程と、該エステル化から形成される特定の生成物を示す概略図であり、単官能酸によるキャッピングとグリセリンが関与する架橋を示す。

【図 15 A】図 15 A - B は、脂肪酸を酸化的開裂して酸化酸を形成させ、次いでメタノールでエステル化し、次いで比較的高いグリセリン/カルボキシル比及び比較的低いグリセリン/カルボキシル比にてグリセリンとエステル交換させるプロセスを示す概略図である。

50

【図15B】図15A - Bは、脂肪酸を酸化的開裂して酸化酸を形成させ、次いでメタノールでエステル化し、次いで比較的高いグリセリン/カルボキシル比及び比較的低いグリセリン/カルボキシル比にてグリセリンとエステル交換させるプロセスを示す概略図である。

【図16】図16は、脂肪酸メチルエステルを酸化的開裂し、次いでメタノールでエステル化し、比較的高いグリセリン/カルボキシル比及び比較的低いグリセリン/カルボキシル比にてグリセリンとエステル交換させるプロセスを示す概略図である。

【図17】図17は、典型的な脂肪酸成分を酸化的開裂して酸化酸を形成させ、次いでメタノールでエステル化し、次いでジエタノールアミンでアミド化するプロセスを示す概略図である。

【図18】図18は、先ず大豆油または脂肪酸をジエタノールアミンでアミド化し、次いで酸化的開裂し、そして低いヒドロキシ/カルボキシル比にてグリセリンでエステル化するプロセスを示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

大まかに言えば、バイオベース油、油誘導体、又は変性油をオゾン分解及びエステル交換して、高度に官能化されたエステル、エステルアルコール、アミド、及びアミドアルコールを生成させる方法が説明されている。バイオベース油とは、少なくとも1種の脂肪酸が少なくとも1つの二重結合を有する、少なくとも1つのトリグリセリド骨格を有する植物油又は動物脂肪を意味する。バイオベース油誘導体とは、ヒドロホルミル化大豆油や水素化エポキシ化大豆油等の、脂肪酸の誘導体化が脂肪酸骨格に沿って行われているバイオベース油の誘導体を意味する。バイオベース変性油 (bio based modified oils) とは、トリグリセリド骨格における脂肪酸のエステル交換もしくはアミド化によって変性されたバイオベース油を意味する。

【0011】

エステルを製造するための1つの広範な方法は、バイオベース油、油誘導体、もしくは変性油とオゾン及びアルコールとを約 - 80 ~ 約 80 の温度で反応させて中間体生成物を生成させること；及び、中間体生成物を還流するか、あるいは還流温度より低い温度でさらに反応させること；を含み、ここでエステルは、中間体生成物から二重結合部位にて生成され、脂肪酸の実質的に全てが、グリセリド部位にてエステル交換されてエステルになる。エステルは、必要に応じてアミド化することができる。

【0012】

アミドを製造するための他の広範な方法は、バイオベース油又は油誘導体を、脂肪酸の実質的に全てがグリセリド部位にてアミド化されるようにアミド化すること；アミド化されたバイオベース油又は油誘導体とオゾン及びアルコールとを約 - 80 ~ 約 80 の温度で反応させて中間体生成物を生成させること；及び、中間体生成物を還流するか、あるいは還流温度より低い温度でさらに反応させること；を含み、ここで中間体生成物から二重結合部位にてエステルが生成され、これにより複合エステル/アミドがもたらされる。

【0013】

オレフィンのオゾン分解は通常、中温～高温にて行い、これにより最初に形成されたモルオゾニドが転位してオゾニドになり、次いでこのオゾニドを種々の生成物に転化させる。特定の理論で拘束されるつもりはないが、この転位のメカニズムは、アルデヒド、及び再結合してオゾニドを形成する不安定な酸化カルボニルへの解離を含む、と現時点では考えられている。本明細書における開示は、図2に示すように、オゾニドを全く生成しないか、あるいはオゾニドを実質的に生成しないでエステルアルコール生成物をもたらす脂肪酸の低温オゾン分解を提供する。このプロセスにグリセリンのようなポリオールを用いると、エステル官能基を生成させるのに主として1つのヒドロキシル基が使用され、残りのアルコール基は、生じるエステルグリセリド中にペンダントとして残存する、ということが見出された。“第一ポリオール”とは、種々のプロセスにおける反応物として使用することができる2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオールを意味する。例えば、第一ポ

10

20

30

40

50

リオールは、第二ポリオールを生成させるべく脂肪酸成分とのエステル結合を形成させる際に、そのヒドロキシル基の少なくとも1つを使用するオゾン分解プロセスにおける反応物として、あるいは酸化酸のエステル化プロセスにおける反応物として使用することができる。

【0014】

1つの基本的な方法は、バイオベース油、油誘導体、又は変性油に対しオゾン分解とエステル交換を組み合わせて行ってエステルを生成させることを含む。図1に示すように、モノアルコールを使用すると、エステルが製造される。図2に示すように、ポリオールを使用すると、エステルアルコールが製造される。

【0015】

本方法は通常、オゾン分解触媒を使用することを含む。オゾン分解触媒は一般に、ルイス酸又はブレンステッド酸である。好適な触媒としては、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、ハロゲン化スズ（例えば塩化スズ）、ハロゲン化アルミニウム（例えば塩化アルミニウム）、ゼオライト（固体酸）、モレキュラーシーブ（固体酸）、硫酸、リン酸、ホウ酸、酢酸、及びハロゲン化水素酸（例えば塩酸）などがあるが、これらに限定されない。オゾン分解触媒は樹脂結合酸触媒〔例えば、シラボンド（Silabond）プロピルスルホン酸やアンバーライト（Amberlite）（登録商標）IR-120（スルホン酸基やカルボン酸基に共有結合した巨大網状又はゲル状の樹脂もしくはシリカ）〕であってよい。固体酸触媒又は樹脂結合酸触媒の1つの利点は、反応混合物から簡単な濾過によって取り除くことができるという点である。

【0016】

本方法は一般に、約 - 80 ~ 約 80 、典型的には約 0 ~ 約 40 、あるいは約 10 ~ 約 20 の範囲の温度で行われる。

本方法は、必要に応じて溶媒の存在下で行うことができる。好適な溶媒としては、エステル溶媒、ケトン溶媒、塩素化溶媒、アミド溶媒、又はこれらの組み合わせがあるが、これらに限定されない。好適な溶媒の例としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、クロロホルム、塩化メチレン、及びN-メチルピロリジノンなどがあるが、これらに限定されない。

【0017】

アルコールが第一ポリオールである場合は、エステルアルコールが製造される。好適なポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、プロピレングリコール、アルジトール（例えばソルビトール）、アルドース（例えばグルコース）、ケトース（例えばフルクトース）、還元ケトース、及び二糖類（例えばスクロース）などがあるが、これらに限定されない。

【0018】

アルコールがモノアルコールである場合は、プロセスがあまりにもゆっくりと進行するので、商業的なプロセスとしては実際的ではなく、反応時間が長いことから、オゾンによるモノアルコールの望ましくない酸化が起こることがある。したがって、酸化剤を組み込むのが望ましい場合がある。好適な酸化剤としては、過酸化水素、オキソン（Oxone）（登録商標）（ペルオキシモノ硫酸カリウム）、カロ酸、又はこれらの組み合わせなどがあるが、これらに限定されない。

【0019】

オゾン及びアルコールと反応させる前に脂肪酸グリセリド部位においてエステルにエステル交換されたか、あるいはアミド化された変性油を使用することにより、アゼレートエステル的一端上のエステルが他端上のエステルと異なる複合C₉エステル又はアゼレートエステル（反応混合物中の主成分）の製造が、あるいはアミドがアゼレート的一端上に位置していて、エステルが他端上に位置している複合アミドエステルの製造が可能となる。複合エステル組成物を製造するためには、オゾン分解において使用されるアルコールが、脂肪酸グリセリド部位にてエステルをエステル交換するのに使用されるアルコールとは異なる。

10

20

30

40

50

【0020】

本方法によって製造されるエステルは、必要に応じてアミド化してアミドにすることができる。エステルをアミド化してアミドを形成させる1つの方法は、アミンアルコールとエステルとを反応させてアミドを形成させるという方法である。アミド化プロセスは、反応を完全に進行させるために、エステル/アミンアルコール混合物を加熱すること、エステル/アミンアルコール混合物を蒸留すること、及び/又はエステル/アミンアルコール混合物を還流することを含んでよい。アミド化触媒を使用することができるが、アミンアルコールがエタノールアミンである場合は、その比較的短い反応時間ゆえにアミド化触媒は不必要であり、あるいは反応を適切な時間にわたって進行させることができる場合もアミド化触媒は不必要である。好適な触媒としては、三フッ化ホウ素、ナトリウムメトキシド、ヨウ化ナトリウム、シアン化ナトリウム、又はこれらの組み合わせがあるが、これらに限定されない。

10

【0021】

アミドを製造するための他の広範な方法は、図7に示すように、バイオベース油又は油誘導体を、脂肪酸の実質的に全てがトリグリセリド部位にてアミド化されるようにアミド化することを含む。次いで、アミド化されたバイオベース油又は油誘導体をオゾン及びアルコールと反応させて、二重結合部位においてエステルを生成させる。この方法により、複合エステル/アミドを製造することができる。

【0022】

複合エステル/アミド中のエステルは、必要に応じてアミド化することができる。最初のアミド化プロセスに対して、次のアミド化プロセスにおいて使用するのと異なるアミンアルコールを使用する場合は、分子の一端上のアミド官能基が他端上のアミド官能基とは異なるC₉酸又はアゼライン酸複合ジアミド(反応混合物中の主成分)が製造される。

20

【0023】

エステルポリオール

以下のセクションでは、図3に示すような、グリセリンと三フッ化ホウ素の存在下でのオゾン分解による、大豆油からの高度に官能化されたグリセリドアルコール(又はグリセリドポリオール)の製造について説明する。グリセリンは、大豆油脂肪酸メチル(バイオディーゼル)の製造における副生物として高収量で得られると予測されるので、エステルポリオール製造のための有力な第一ポリオールである。他の有力な第一ポリオールとしては、プロピレングリコール(ジオール)、トリメチロールプロパン(トリオール)、ペンタエリスリトール(テトラオール)、アルジトール(例えばソルビトールや他のアルドース)、ケトース(例えばグルコースやフルクトース)、及び二糖類(例えばスクロース)などがあるが、これらに限定されない。

30

【0024】

概略的に言えば、大豆油のオゾン分解は通常、触媒〔例えば、触媒量の三フッ化ホウ素又は硫酸(例えば0.06~0.25当量)〕とグリセリン(例えば0.4~4当量のグリセリン)(反応性二重結合とトリグリセリド部位の数と比較して)の存在下において、約-80~約80(好ましくは約0~約40)の温度にて本明細書に開示したような溶媒中で行う。

40

【0025】

モレキュラーシーブや硫酸マグネシウム等の脱水剤は、化学的慣例に基づいた還流段階時における生成物エステルの加水分解を減少させることによってエステル生成物を安定化させると考えられる。

【0026】

オゾン分解の完了は、外部のヨウ化カリウム/澱粉試験溶液によって示され、反応混合物は通常、同じ反応容器中にて1時間以上還流した。三フッ化ホウ素又は硫酸を、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、又は重炭酸カリウムによる処理によって除去し、得られた酢酸エチル溶液を水で洗浄してグリセリンを除去した。

【0027】

50

三フッ化ホウ素や硫酸を触媒として使用することの1つの利点は、それが効果的なエステル交換触媒としても機能し、したがって脂肪酸からの元のグリセリンに部分的もしくは完全に置き換わりながら、グリセリンがさらに、元の脂肪酸トリグリセリド骨格の部位においてエステル交換反応を受けることである。特定の理論で拘束されるつもりはないが、このエステル交換反応プロセスは、低温オゾン分解の後の還流段階時に起こると考えられる。他のルイス酸及びブレンステッド酸も、エステル交換触媒として機能することができる（本明細書における他の箇所のリストを参照）。

【0028】

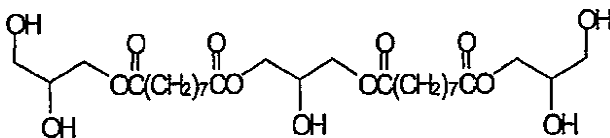
図3に示すように、プロトンNMRとIR分光分析との組み合わせにより、個々の脂肪酸の相対割合を示す理想化された大豆油分子から出発する主要なプロセスと生成物が、過剰の第一ポリオールを使用した場合は主として1-モノグリセリドである、ということが確認された。しかしながら、幾らかの2-モノグリセリドとジグリセリドも生成する。第二ポリオール中にジグリセリド官能基が要求される場合は、より少ない量の第一ポリオールを使用する。図3は、理想化された大豆油分子に対する代表的な反応を示す。図3はさらに、モノグリセリド基が、それぞれ元のオレフィン性炭素原子に結合するようになり、元の脂肪酸カルボン酸基がさらに、主としてモノグリセリド基にエステル交換されて、主として1-モノグリセリド、2-モノグリセリド、及びジグリセリドを含む混合物を生成することも示している。したがって、グリセリンによって多重誘導化された不飽和脂肪酸基だけでなく、16%の飽和脂肪酸も、それらのカルボン酸部位でのエステル交換によって主としてモノグリセリドに転化される。

【0029】

二重結合部位において主としてモノグリセリドを生成させるために、そしてペンダント生成物のアルコール基とオゾン分解中間体とのさらなる反応によるジグリセリドとトリグリセリドの形成をできるだけ抑えるためにグリセリン（例えば4当量）を使用した。しかしながら、より低い第一ポリオール濃度ではジグリセリドがより優勢となり、ジグリセリドはさらに、利用可能なヒドロキシル基を有しているのでポリオールとしても機能する。ジグリセリドに対する1つの代表的な構造を下記の式Iに示す。

【0030】

【化1】



【0031】

グリセリンの濃度が高くなるほど、グリセリン分子のヒドロキシル基（優先的に第1級ヒドロキシル基）がアルデヒド中間体又は酸化カルボニル中間体のいずれかといったん反応すると、当該分子中の残りのヒドロキシル基はこれらのタイプの反応に関与しなくなるという可能性が益々高くなるので、上記のことが言える。

【0032】

1-モノグリセリドは、ポリウレタンとポリエステル製造に対して第1級ヒドロキシル基と第2級ヒドロキシル基の1:1の組み合わせを有する。より反応性の高い第1級ヒドロキシル基とより反応性の低い第2級ヒドロキシル基とを組み合わせることで、急速な初期硬化と速やかな粘度上昇の後によりゆっくりとした最終硬化をもたらすことができる。しかしながら、実質的に第1級ヒドロキシル基だけを含むポリオールを（例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール）出発ポリオールとして使用する場合、実質的に全てのペンダントヒドロキシル基は、必然的に性質が第1級となり、ほぼ同等の初期反応性を有する。

【0033】

上記した大豆油モノグリセリド製造のための理論重量は、大豆油の出発重量の約2倍であり、観察された収量はこのファクターに近かった。したがって、こうした変換のための

10

20

30

40

50

材料コストは、大豆油とグリセリンの1ポンド当たりのコストの平均値に近い。

【0034】

得られたグリセリドアルコールは無色透明であり、低粘度～中程度に低い粘度を有していた。酢酸エチルを溶媒として使用すると、ヒドロキシル価は、グリセリンと大豆油もしくはプレエステル化グリセリン出発物質との比に応じて約90～約400の範囲であり、酸価は約2～約12の範囲であり、グリセリン含量は、2回の水洗浄もしくは炭酸カリウム水溶液洗浄により1%未満に減少した。

【0035】

酢酸エチル等のエステル溶媒を使用すると、植物油（もしくは獣脂）グリセリドアルコール（例えば図3に示す大豆油）の製造において、あるいはエステルアルコールの製造において、一般には、これらの生成物中の遊離ヒドロキシル基と溶媒エステルとのエステル交換が起きてエステルキャップドヒドロキシル基を形成する反応を含む副反応が起こる可能性がある。酢酸エチルを使用すると、ヒドロキシル部位においてアセテートエステルが形成され、これにより一部のヒドロキシル基がキャップされて、したがってフォームや塗料を製造するためのさらなる反応に対してもはや利用できなくなる。エステルキャッピングの量が増大すると、ヒドロキシル価が減少し、したがってヒドロキシル価を減少及び調節するための手段がもたらされる。エステルキャッピングはさらに、水洗浄によるポリオール生成物の精製時に、エステルアルコール生成物の水溶解性がこれに対応して低下し、したがって水性相におけるポリオール生成物の損失が少なくなるので、望ましい。

【0036】

エステルキャッピング反応を制御するのに、したがってエステルアルコールのヒドロキシル価を制御するのに幾つかの方法を利用することができる。

1つの方法を図6に示す。図6は、植物油メチルエステル混合物（図4に示す）もしくは任意の植物油アルキルエステル混合物と、グリセリンもしくは他の任意のポリオール（例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール）とを反応させて（エステル交換）、図3に示すものと同じ生成物組成を、あるいはエステル交換工程においてエステルが溶媒として使用されない場合には関連するエステルアルコールを形成することによって、植物油グリセリドアルコールを、又は一般にはエステルアルコールを製造するための他の方法を示す。さらに、図4の混合物（アルキルエステル）をポリオールでエステル交換する際の溶媒としてエステルを使用する場合は、（図3に示すように）トリグリセリド骨格における脂肪酸のエステル交換と比較して反応時間がより短くなり、したがってヒドロキシル基のエステルキャッピングが減少することが期待される。この方法は、それ自体で利点を有しているが、図3に示すシーケンスよりも1つ余分な工程を含む。

【0037】

エステルキャッピングを制御する他の方法は一般に、エステルではない溶媒〔例えば、NMP（1-メチル-2-ピロリジノン）やDMF（N,N-ジメチルホルムアミド）等のアミド〕、ケトン、又は塩素化溶媒を使用する方法、及び、生成物や反応物のヒドロキシル基とのエステル交換反応中に入り込むことのできない溶媒を使用する方法である。これとは別に、アルキル（メチルやエチル等）ピバレート（アルキル2,2-ジメチルプロピオネート）やアルキル2-メチルプロピオネート（イソブチレート）等の“ヒンダードエステル”も使用することができる。このタイプのヒンダードエステルは、植物油やグリセリンに対する再利用可能な代替溶媒として良好に機能するはずであると同時に、エステル交換反応中に入り込む傾向（酢酸エチルがそうであるように）は、立体障害のためにより妨げられるはずである。イソブチレートやピバレートを使用することにより、エステルキャッピングを行わなくてもエステルの良好な可溶化がもたらされ、所望する最大ヒドロキシル価が得られる。

【0038】

エステルキャッピングを制御する他の方法は、還流時間を変えるという方法である。還流時間を増大させると、エステルをオゾン分解溶媒として使用した場合はエステルキャッピングの量が増大する。

10

20

30

40

50

【0039】

ポリオール官能基のエステルキャッピングはさらに、先ずトリグリセリド骨格をエステル交換し（図8に示すように、また実施例2に記載のように）、次いで実施例3に記載のようにオゾン分解を行うことによって制御することができ、この結果、エステルを溶媒として使用した場合の反応時間はより短くなる。

【0040】

グリセリンを除去するために、酢酸エチル溶液中の生成物の水洗浄又は炭酸カリウム水溶液洗浄を行った。これら生成物の多くが高いヒドロキシル含量を有しているため、水の分配では、エステルポリオール収量の極度の損失がもたらされる。適切な量の溶解塩（塩化ナトリウムや炭酸カリウム等）を含有する水を使用することで、水洗浄で現在観察される生成物損失が減少すると考えられる。実証されていないが、使用したグリセリンはおそらく、簡単な蒸留によって水洗浄液から分離することができる。

10

【0041】

水分配を行うことなく非樹脂結合酸触媒三フッ化ホウ素を効果的に除去するために、アンバーリスト（Amberlyst）（登録商標）A-21やアンバーリストA-26（アミン基又は第四級水酸化アンモニウムに共有結合したシリカの巨大網状もしくはゲル状樹脂）等の塩基性樹脂を使用した。これらの樹脂を使用するとさらに、いずれかの樹脂から三フッ化ホウ素を解離させるべく熱処理を行うことによって、あるいは水酸化イオンで化学処理することによって触媒を再利用できる可能性があるため有利である。三フッ化ホウ素触媒を取り除き、そしてさらに分解するために、炭酸ナトリウムを使用した。

20

【0042】

本発明により、全ての末端がアルコール基又はポリオール基で官能化された成分のユニークな混合物を製造することが可能となる。これらの混合物とポリイソシアネートとを反応させてポリウレタンを形成させると、得られるポリウレタン成分混合物が互いに可塑性を果たし、したがって混合ポリウレタンに対して極めて低いガラス転移温度が測定された、ということが実証されている。このガラス転移温度は、グリセリド骨格においてエステル交換又はアミド化されていない他のバイオベースポリオールのヒドロキシル価のみに基づいて予測されるものよりも約100低い。さらに、これらの開裂脂肪酸から誘導されたポリオールは、非開裂のバイオベースポリオールと比較してより低い粘度とより高い分子運動性を有しており、したがってポリイソシアネートとのより効率的な反応、及びポリマーマトリックス中への分子の組み込みがもたらされる。この効果は、本発明のポリオールから誘導されるポリウレタンにおいて明確に示され、該ポリウレタンは、N,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒で抽出すると、他のバイオベースポリオールと比較して抽出可能物質が大幅に少ない。

30

【0043】

アミドアルコール

以下のセクションでは、メタノールと三フッ化ホウ素の存在下でのオゾン分解と、それに続くアミンアルコールでのアミド化による、大豆油からの高度に官能化されたアミドアルコールの製造について説明する。図4と図5を参照されたい。

【0044】

大豆油のオゾン分解は、触媒量（例えば、全反応部位に対して0.25当量）の三フッ化ホウ素の存在下にて20～40で、反応性溶媒としてのメタノール中で行った。このオゾン分解工程においては、かなり低い濃度の三フッ化ホウ素又は他のルイス酸もしくはブレンステッド酸（本明細書の他の箇所に明記の触媒リストを参照）を使用することができると考えられる。オゾン分解の完了は、外部のヨウ化カリウム/澱粉試験溶液によって示された。次いでこの反応混合物を、同じ反応容器中にて通常は1時間還流した。前述したように、三フッ化ホウ素は、中間体メトキシヒドロペロオキシドの脱水、及びアルデヒドのアセタールへの転化における触媒として機能するほかに、トリグリセリドからグリセリンを外しつつ、トリグリセリド骨格での元の脂肪酸エステル部位におけるメチルエステルの混合物を生成させるための効果的なエステル交換触媒としても機能する。他のルイス

40

50

酸やブレンステッド酸も、この目的のために使用できると考えられる。したがって、メタノールによってメチルエステルに転化された不飽和脂肪酸基の全ての二重結合炭素原子だけでなく、16%の飽和脂肪酸も、それらのカルボン酸部位でのエステル交換によってメチルエステルに転化される。プロトンNMR分光分析とIR分光分析の組み合わせ及びGC分析から、個々の脂肪酸の相対割合を示す理想化された大豆油分子から出発するという主要プロセスと主要生成物が、主として図4に示すようなものであることがわかる。

【0045】

メチルエステル混合物のアミド化は、アミンアルコール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、及びエタノールアミンを使用して行った。これらの反応は通常、1.2~1.5当量のアミンを使用し、メタノール溶媒とアミド化時に放出されるメタノールの周囲圧力での蒸留、あるいは単に還流下での加熱もしくはより低い温度での加熱によって、ほぼ完全に進行させた。これらのアミド化反応は、三フッ化ホウ素又はナトリウムメトキシドによって触媒され、これらの触媒を、反応が完了した後に、それぞれ、強塩基性樹脂アンバーリストA-26又は強酸性樹脂アンバーライトIR-20による処理によって除去した。三フッ化ホウ素の除去は、三フッ化ホウ素が存在すれば緑色炎が生じる、という銅線上で炎色試験によってモニターした。アミンアルコールによるアミド化反応の後、一般には70~125の範囲の温度及び0.02~0.5トルの範囲の圧力でクーゲルロール短経路蒸留装置(a Kugelrohr short path distillation apparatus)を使用する短経路蒸留によってアミンアルコールを除去した。

【0046】

プロトンNMR分光分析とIR分光分析とを組み合わせることで、初期オゾン分解後の開裂メチルエステルから出発して、次いでアミンアルコール(例えばジエタノールアミン)と反応させるという主要アミド化プロセスと主要生成物が、主として図5に示すようなものであることがわかる。したがって、オレフィン部位と脂肪酸トリグリセリド部位においてアミドアルコール又はアミドポリオールに多重転化された大豆油の不飽和脂肪酸基だけでなく、16%の飽和脂肪酸も、脂肪酸部位においてアミドアルコール又はアミドポリオールに転化される。

【0047】

三フッ化ホウ素触媒は、三フッ化ホウ素とアミンとの強固な錯体形成のために、ジエタノールアミンの蒸留時における共蒸留によって再使用することができる。

確認されている1つの問題点は、溶媒且つ反応物として使用されるモノアルコール(例えばメタノール)が、オゾンによって酸化生成物(例えばギ酸であり、メタノールが使用される場合には、これはさらに酸化されてギ酸エステルになる)に酸化されることである。この問題点を最小限に抑えると評価されている方法を以下に記載する:(1)オゾン分解を、約-78(ドライアイスの温度)~約20の範囲の低温にて行う;(2)オゾン分解反応を、メタノールよりも酸化されにくいアルコール(例えば、エタノール、1-プロパノール、及び1-ブタノール等の第一アルコール;2-プロパノール及び2-ヒドロキシブタン等の第二アルコール;あるいはtert-ブタノール等の第三アルコール)を使用して行う;(3)オゾン分解反応を、かわりのオゾン非反応性共溶媒(エステル、ケトン、第三アミド、塩素化溶媒)を使用して行う。ここで試剤として使用される任意のモノアルコールはかなり低い濃度で存在し、したがってオゾンによる酸化に対して、はるかに効果的ではない形で競争する。

【0048】

三フッ化ホウ素触媒は、三フッ化ホウ素とアミンとの強固な錯体形成のために、ジエタノールアミンの蒸留時における共蒸留によって再使用することができる。

以下の実施例はいずれも、本発明の代表的な態様を単に例示しているだけであり、これらの実施例によって本発明が限定されることはない。

【実施例】

【0049】

参考例 1

本例は、図 3 に示すように、グリセリドアルコール又は主として大豆油モノグリセリド（さらに、図 9 の A、B、C に記載のような生成物も含む）を製造するための手順を説明する。

【 0 0 5 0 】

グリセリドアルコールを製造するための工程は全て、アルゴンの雰囲気下で行った。先ず、20.29 g の大豆油（0.02306 モル； $0.02036 \times 12 = 0.2767$ モルの二重結合部位とトリグリセリド反応性部位）と 101.34 g のグリセロール（1.10 モル；4 倍モル過剰）を 500 ml の三口丸底フラスコ中に秤量することによって、大豆油のオゾン分解を行った。丸底フラスコに、電磁スターラー、酢酸エチル（300 ml）、及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート（8.65 ml）を加えた。丸底フラスコに、熱電対、スパージ管、及び凝縮器（1% 澱粉溶液中に 1 重量% のヨウ化カリウムを混合して得られる溶液を収容するバブラーに接続されたガス入口を有する）を取り付けた。丸底フラスコを電磁攪拌プレート上の氷水浴中に配置して、内部温度を 10 ~ 20

10

【 0 0 5 1 】

室温に冷却した後、炭酸ナトリウム（33 g）を加えて三フッ化ホウ素を中和した。本混合物を一晩攪拌した後、蒸留水（150 ml）を加え、混合物を再び十分に攪拌した。分液漏斗にて酢酸エチル相を取り出し、蒸留水（100 ml）と 3 分再混合した。酢酸エチル相を 500 ml の三角フラスコ中に入れ、硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後、粗フリットブフナー漏斗を使用して溶液を濾過し、ロータリーエバポレーター（約 2 トルにて 60 ）にて溶媒を除去した。この生成物の最終重量は 41.20 g であり、この量は、理論収率がモノグリセリドの独占的な形成を基準とした場合の 84.2% の収率に相当した。酸価とヒドロキシル価は、それぞれ 3.8 及び 293.1 であった。プロトン NMR 分光分析により複雑なスペクトルが得られたが、主要部分は、基準とする 1 - モノグリセリドエステルとの比較に基づいてビス（2, 3 - ジヒドロキシ - 1 - プロピル）アゼラートのスペクトルと合致していた。

20

【 0 0 5 2 】

参考例 2

本例は、図 8 に示すように、プロピレングリコール又はグリセリンでエステル交換された大豆油の製造を説明する。

【 0 0 5 3 】

プロピレングリコール（プロピレングリコール 6 モル当たり大豆油 1 モル）と炭酸リチウム（大豆油の 1.5 重量%）を含むフラスコに大豆油を加え、フラスコを 185 で 14 時間加熱した。生成物を高温の蒸留水ですすぎ洗いし、乾燥した。プロトン NMR 分光分析により、1 - プロピレングリコールモノエステルが存在すること、及びモノグリセリドとジグリセリドとトリグリセリドが存在しないことが分かった。

【 0 0 5 4 】

グリセリンと反応させるとき、反応を 220 で 100 時間行う場合は、グリセリン 20 モル当たり大豆油 1 モルの運転比（*working ratio*）を使用してモノグリセリドの量をできるだけ多くし、これにより 70% のモノグリセリド、29% のジグリセリド、及び微量のトリグリセリド（大豆油脂肪酸グリセリル）を含有する組成物を得た。

40

【 0 0 5 5 】

参考例 3

本例は、図 9 D に示すように、混合エステルアルコールの製造を説明する。

先ず、大豆油を、参考例 2 に記載のようにグリセリンでエステル交換して、大豆油脂肪酸グリセリルを生成させた。50.0 g の大豆油脂肪酸グリセリルとオゾンとを、クロロホ

50

ルム (5 0 0 m l) 中にて、 1 3 0 g のプロピレングリコールと三フッ化ホウ素エーテラート (1 3 . 4 m l) の存在下で反応させた。反応系からの流出ガスを 1 % ヨウ化カリウム / 澱粉のオゾン指示液中に通すことによって、反応が完了したことが示されるまでオゾン分解を周囲温度で行い、オゾン分解溶液を 1 時間還流した。本混合物を 6 0 g の炭酸ナトリウムと共に 2 0 時間攪拌し、濾過した。先ず、得られた溶液から溶媒をロータリーエバポレーターにより蒸発除去し、短経路蒸留装置 (ケーゲルロール装置) を使用して、過剰のプロピレングリコールを 8 0 及び 0 . 2 5 トルにて真空蒸留した。最終生成物は、生成物混合物中のアゼレート部分に対してペンダントグリセリンとペンダントプロピレングリコールヒドロキシル基を有する複合エステルアルコールである。

【 0 0 5 6 】

10

参考例 4

本例は、大豆油のオゾン分解を触媒するよう樹脂結合酸を使用することを説明する。

【 0 0 5 7 】

あらかじめグリセリンでエステル交換させた 2 0 g の大豆油とオゾンとを、 6 4 g のグリセリン、 3 4 g のシラボンド (S i l a B o n d) プロピルスルホン酸 [シリサイクル社 (S i l i c y c l e , I n c .) 製造のシリカ結合酸]、及び 3 0 0 m l のアセトンの存在下で反応させた。オゾン処理を 1 5 ~ 2 0 で行い、次いで 1 時間還流した。樹脂結合酸を濾過し、真空蒸留によって生成物を精製した。得られた生成物組成物は、約 8 3 % のモノグリセリドを含み、残りはジグリセリドであった。収率は、理論収率をモノグリセリドの独占的な形成を基準とした場合に、約 8 8 % であった。

20

【 0 0 5 8 】

参考例 5

本例は、メタノールでエステル交換された (変性された) 大豆油 [ソイクリア (S o y c l e a r) (登録商標)、あるいはより一般的には大豆油脂肪酸メチルと呼ばれる市販製品] から出発してアミドアルコール (図 1 0 の A、B、C、D に示されているようなアミドポリオール) を製造する手順を説明する。

【 0 0 5 9 】

触媒 (例えば三フッ化ホウ素) の存在下にて、モノアルコール (例えばメタノール) を使用する大豆油のオゾン分解時にモノアルコール誘導エステル中間体を製造する上での問題点は、これらの中間体非環式アセタールのヒドロトリオキシドへの、さらには所望のエステルへの酸化が極めて遅いことである。このことは、ガスクロマトグラフィーを含む種々の機器による方法を使用して大豆油反応生成物の組成を測定することによって示された。この遅い工程はさらに、モデルのアルデヒドを、モノアルコールと三フッ化ホウ素の存在下にてオゾン分解条件にかける際にも観察される。

30

【 0 0 6 0 】

オゾン分解を高温で行うことで、この反応を完全に進行させることができるが、長い反応時間が必要とされるために、アルコールの酸化及びオゾンの損失という大きな問題が生じる。反応を低温で行うと、酸化反応はゆっくりと進み、完了までは進行しなかった。

【 0 0 6 1 】

過酸化水素を効果的に使用して、アルデヒド / アセタール混合物を所望のカルボン酸エステルに転化させるという、別の酸化方法が開発された。特定の理論で拘束されるつもりはないが、(1) 過酸化水素によってアセタールが中間体に酸化され、これがエステルに再配列されるということ、あるいは (2) アルデヒドが過酸化水素によってカルボン酸に酸化され、次いでこのカルボン酸が所望のエステルにエステル化されるということが起こりうる。

40

【 0 0 6 2 】

アミドアルコールを製造するための工程は全て、アルゴンの雰囲気下で行った。

アミドアルコールを製造する際の第 1 の工程は、メタノールでエステル交換された大豆油のメチルエステルを製造することである。ソイクリア (1 5 1 . 5 0 g ; 0 . 1 7 1 4 モル ; 0 . 1 7 1 4 × 9 = 1 . 5 4 モルの二重結合反応部位) を 1 0 0 0 m l の三口丸

50

底フラスコ中に秤量した。丸底フラスコに、電磁スターラー、メタノール（500 ml；12.34 モル）、及び6.52 mlの99%硫酸（0.122 モル）を加えた。丸底フラスコに、熱電対、スパージ管、及び凝縮器（1%澱粉溶液中に1重量%のヨウ化カリウムを混合して得られる溶液を収容するバブラーに接続されたガス入口を有する）を取り付けた。フラスコを電磁攪拌プレート上の水浴中に配置して温度を20 に保持し、スパージ管を通してオゾン混合物中に20時間吹き込み（この時点で、全ての二重結合を開裂するのに必要な理論量に近い量のオゾンが加えられている）、その後、ヨウ素-澱粉溶液が青色に変わった。スパージ管と水浴を取り外し、フラスコを加熱マントルに配置し、混合物を1時間還流した。還流後、混合物に50%過酸化水素（95 ml）を加えてから、3時間還流した（混合物を1時間以上還流しても、変化は認められなかった）。次いで混合物を、塩化メチレンと水で分配した。塩化メチレン相をさらに、該混合物が中性になって且つ過酸化指示ストリップによる応答がなくなるまで、（未反応の過酸化水素を減らすために）10%重炭酸ナトリウムと10%亜硫酸ナトリウムで洗浄した。次いで溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した。生成物を短経路蒸留によって精製して、140.3 gの無色透明液体を得た。この収量は、過剰のメタノールを最初に蒸留するか、あるいは全水性相を塩化メチレンで連続的に抽出することによって向上させることができるであろう。

10

【0063】

アミドアルコールを製造する際に含まれる第2の工程は、上記にて製造されたメタノールエステル交換大豆油のメチルエステルと2-(エチルアミノ)エタノール(N-エチルエタノールアミン)との反応を含む。メタノールエステル交換大豆油のメチルエステル（135.20 g；0.116 モル又は1.395 モルの全反応部位）、ナトリウムメトキシド（15.38 g；0.285 モル）、及びメチルアルコール（50 ml）を含む丸底フラスコに2-(エチルアミノ)エタノール（137.01 g；1.54 モル）を加えた。短経路蒸留装置を取り付け、メタノールを除去するために混合物を100 に加熱した。反応は、約 1735 cm^{-1} でのIRエステルピークの減少によってモニターし、3時間後に完了した。

20

【0064】

室温に冷却した後、油をメタノール中に溶解し、500 mlのアンバーライトIR-120と共に1時間攪拌してナトリウムメトキシドを中和した。溶液を濾過してから、100 mlのアンバーリストA-26樹脂（水酸化物形態）と共に攪拌した。混合物を濾過してから、樹脂をメタノールで十分に洗浄した。大部分の溶媒を、ロータリーエバポレーターにより減圧にて除去し、得られた油をクーゲルロールシステム上に配置して、残留している過剰の2-(エチルアミノ)エタノールと溶媒を30 の温度及び0.04~0.2 トルの圧力で除去した。

30

【0065】

生成物の最終重量は181.15 gであり、収率は約85%であった。ヒドロキシル価は351.5であった。1620 cm^{-1} でのIRピークは、アミド構造の存在を示している。プロトンNMR分光分析によれば、トリグリセリドの形跡は認められなかった。3.3~3.6 ppmの領域におけるNMRピークは、-ヒドロキシメチルアミド官能基の存在を示しており、これらのアミド構造と矛盾しないアミド束縛回転に特徴的である。

40

【0066】

この一般的なプロセスから得られたアミドアルコール生成物又はアミドポリオール生成物は、透明のオレンジ色であり、中程度の粘度を有していた。ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、及びエタノールアミン等のアミンアルコールを使用して類似の反応を行った。

【0067】

参考例6

本例は、メタノールエステル交換大豆油のメチルエステルを製造するための低温法を説明する。

50

【0068】

ソイクリア(10.0g; 0.01モル; 0.10モルの二重結合反応性部位)を500mlの三口丸底フラスコ中に秤量した。丸底フラスコに、電磁スターラー、メタノール(150ml)、塩化メチレン(150ml)、及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート(3.25ml; 0.03モル)を加えた。丸底フラスコに、熱電対、スパージ管、及び凝縮器(1重量%澱粉溶液中に1重量%のヨウ化カリウムを混合して得られる溶液を含むバブラーに接続されたガス入口を有する)を取り付けた。フラスコを、電磁攪拌プレート上のドライアイス-アセトン浴中に配置して、温度を-68に保持した。スパージ管を介してオゾン混合物中に1時間加えたところ、溶液が青色に変わった。次いでスパージ管とドライアイス-アセトン浴を取り外し、溶液を室温に自然加温した。室温になつてからサンプルを採取して調べたところ、全ての二重結合が消費されたことが分かった。この時点で、溶液に50%の過酸化水素(10ml)を加え、フラスコを加熱マントルに配置し、混合物を2時間還流した。サンプリングにより、所望の生成物であることが分かった。次いで混合物を、塩化メチレン-水による分配によって処理した。このとき混合物が中性になって且つ過酸化指示ストリップによる応答がなくなるまで、塩化メチレン相を、10%重炭酸ナトリウムと10%亜硫酸ナトリウムで洗浄した(未反応の過酸化水素を減少させるために)。次いで溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した。生成物を短経路蒸留によって精製し、適度な収量が得られた。

10

【0069】

参考例7

本例は、メタノールエステル交換大豆油のメチルエステルを製造するための手順を説明する(図4に示す)。

20

【0070】

500mlの三口丸底フラスコ中に、大豆油(128.0g; 0.15モル; 1.74モルの二重結合反応性部位とトリグリセリド反応性部位)を秤量した。フラスコに、電磁スターラー、メタノール(266ml)、及び99%硫酸(3.0ml; 0.06モル)を加えた。丸底フラスコに、熱電対と凝縮器を取り付けた。フラスコの下に加熱マントルと攪拌プレート配置し、混合物を3時間還流した(この間に、不均一混合物が均一になった)。次いで加熱マントルを水浴に置き換えて、温度を約20に保持した。スパージ管をフラスコに取り付け、1重量%澱粉溶液中に1重量%のヨウ化カリウムを混合して得られる溶液を含むバブラーを有するガス入口を凝縮器に取り付けた。スパージ管を介して、オゾン混合物中に14時間加えた。次いで水浴を加熱マントルに置き換えて、温度を45に上昇させた。7時間後にオゾンの供給を停止し、溶液を5時間還流した。次いでオゾンの供給を再開し、45にて13時間以上、混合物中に吹き込んだ。次いで混合物を2時間還流した。サンプリングにより、反応が99.3%完了したことが分かった。次いで混合物を、塩化メチレン-水による分配によって処理した。このとき混合物が中性になって且つ過酸化指示ストリップによる応答がなくなるまで、塩化メチレン相を、10%重炭酸ナトリウムと5%亜硫酸ナトリウムで洗浄した(未反応の過酸化水素を減少させるために)。次いで溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した。生成物を短経路蒸留によって精製して、146.3gの透明淡黄色液体を得た。メタノールを最初に蒸留するか、あるいは全水性相を塩化メチレンで連続的に抽出すれば、この収量を向上させることができるであろう。

30

40

【0071】

参考例8

本例は、触媒を使用しない脂肪酸開裂メチルエステルのアミド化を説明する。

25.64g(2当量)のエタノールアミンと5mlのメタノールに、メタノールエステル交換大豆油のメチルエステル(20.0g; 参考例5の第1工程に記載の、メタノール中での大豆油脂肪酸メチルのオゾン分解の生成物)を加えた。混合物を、短経路蒸留装置を取り付けたフラスコ中にて、周囲圧力で一晚120に加熱した。したがって反応時間は16時間弱であった。赤外スペクトルにおける1730cm⁻¹でのエステルピークの

50

消失によって、反応が完了したことが示された。過剰のエタノールアミンを真空蒸留によって除去した。

【0072】

参考例 9

本例は、図7に示すように、トリグリセリド骨格部位における脂肪酸のアミド化を説明する。

【0073】

エステル骨格アミド化は、ルイス酸やブレンステッド酸を使用するだけでなく、ナトリウムメトキシド等の塩基を使用することができる。

10.50gのナトリウムメトキシドを触媒として使用して、100.0gの大豆油と200mlのメタノール中に溶解した286.0gのジエタノールアミン(2当量)とを反応させた。反応混合物を100で3時間加熱した後に反応が完了し、この間にメタノールを短経路蒸留によって採取した。反応混合物を酢酸エチル/水による分配によって精製して、所望の生成物を約98%の収率で得た。プロトンNMR分光分析により、純度が約98%であって、残りがメチルエステルであることが示された。

【0074】

さらに、この反応はメタノールを使用せずに行うことができるが、メタノールを使用することで、溶解性が増大し、反応時間が短くなる。

この反応は、触媒を使用せずに行うことができるが、反応がより遅くなり、広範囲のアミンが生成する。

【0075】

参考例 10

本例は、トリグリセリド骨格にてアミド化された脂肪酸(大豆アミド)を使用して複合大豆アミド/エステル物質(例えば、図11に示すような物質)を製造することを説明する。

【0076】

大豆アミド(参考例9に記載のようにトリグリセリド骨格にてアミド化された脂肪酸)は、アゼレート成分に関して一連のアミド/エステル複合体に転化させることができる。500gのプロピレングリコールの存在下にて、溶媒としての1リットルのクロロホルムと51.65mlの三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを使用して、大豆油ジエタノールアミド(200.0g;参考例9から)を15~25で26時間オゾン化した。オゾン処理の後、溶液を1.5時間還流した。反応混合物を、炭酸ナトリウム(166.5g)の水(300ml)溶液と共に3時間攪拌することによって中和した。これらの溶液を、1350mlの水を含む6リットルの分液漏斗中に入れた。クロロホルム相を取り出し、水相を1325mlの酢酸エチルで再抽出した。酢酸エチル相とクロロホルム相を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥してから濾過した。ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去し、クーゲルロール短経路蒸留装置上に、30、0.17トルにて2.5時間配置した。このプロセスにより、289.25gの物質が81%の収率で得られた。得られた物質のヒドロキシル価は343.6であった。本混合物の化学構造を示すとすると、得られたアゼレート成分(主成分)だけが、一端上にジエタノールアミド官能基を、そして他端上にプロピレングリコールのエステルを有するであろう(この生成物は、異なるアミドでさらにアミド化して複合アミド系(例えば、図10Eの物質)を生成させることができるであろう)。

【0077】

参考例 11

本例は、大豆油誘導体をアミド化してヒドロキシル価を増大させることを説明する。

【0078】

ヒドロホルミル化大豆油や水素化エポキシ化大豆油等の油誘導体にアミド化を施して、ヒドロキシル価と反応性を高めることができる。

参考例 9におけるエステルのアミド化に関して記載のアミド化法と精製法に基づき、6.

10

20

30

40

50

55 g のナトリウムメトキシドと 280 ml のメタノールを使用して、水素化エポキシ化大豆油 (257.0 g) を 131 g のジエタノールアミンでアミド化した。生成物を、酢酸エチル/水の分配によって精製した。ジエタノールアミンを使用した場合、収率は 91% であり、生成物の理論ヒドロキシル価は 498 であった。

【0079】

この生成物は、脂肪酸鎖に沿って、第一級ヒドロキシル基 (ジエタノールアミド構造からの) と第二級ヒドロキシル基の両方を有する。

参考例 12

本例は、大豆油モノアルコールエステル (エチルエステルとメチルエステル) をグリセリンによってエステル交換して、主として大豆油モノグリセリドを形成させることを説明する (図 6 に示す)。

10

【0080】

30.0 g のグリセリン、エタノール (30 ml)、及び 99% 硫酸 (0.34 ml) に 8 g の大豆エチルエステル (エタノール中での大豆油のオゾン分解と還流の生成物であり、図 4 に示す物質に類似した個々の構造を有する) を加えた。混合物を、短経路蒸留装置中にて 120 で 6.5 時間加熱した。NMR 分光分析を使用して反応混合物を分析し、約 54% がグリセリド生成物であって、残りがエチルエステル出発物質であることが分かった。三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート (0.1 ml) を加え、溶液を 120 で 5 時間加熱した。反応混合物の NMR 分光分析により、約 72% の全グリセリド生成物が存在し、残部がエチルエステル出発物質であることが分かった。

20

【0081】

別の実験では、96.8 g のグリセリン、メタノール (50 ml)、及び 7.15 g のナトリウムメトキシドに 30.0 g の大豆メチルエステル (図 4 に示すように、硫酸を触媒として使用する、メタノール中での大豆油のオゾン分解と還流の生成物) を加えた。反応混合物を、短経路蒸留装置中にて 100 で 15.5 時間加熱し、2 時間で 130 に昇温した (加熱の最終 2 分間は減圧を施しながら)。反応混合物の NMR 分光分析により、55% の全グリセリド生成物が存在し、残部がメチルエステル出発物質であることが分かった。

【0082】

コーティング

ポリウレタンコーティングとポリエステルコーティングは、本発明のエステルアルコール、エステルポリオール、アミドアルコール、及びアミドポリオールを使用し、これらをポリイソシアネート、ポリ酸、又はポリエステルと反応させることによって作製することができる。

30

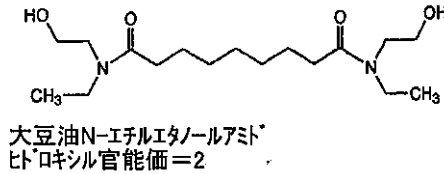
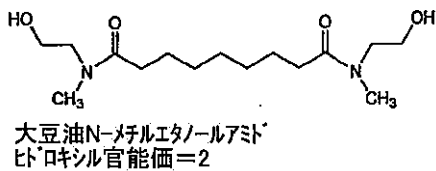
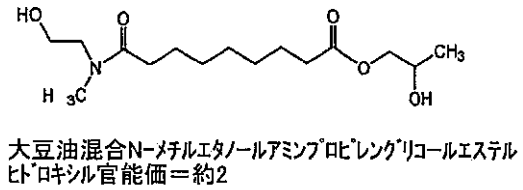
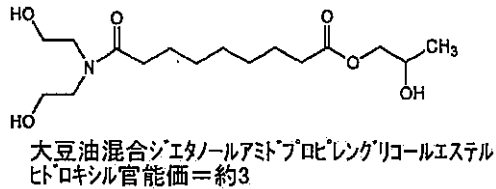
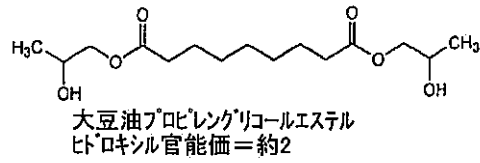
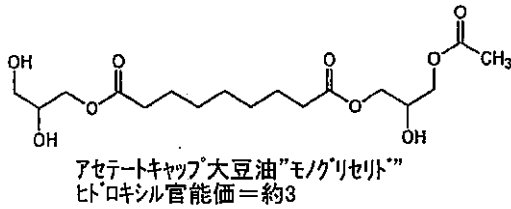
【0083】

特定のジイソシアネートとトリイソシアネート並びにこれらの混合物と、さまざまなポリオールとを反応させて種々のコーティングを作製した。これらのコーティングを、可撓性 (円錐マンドレル屈曲)、耐薬品性 (二重 MEK 摩耗)、接着性 (クロスハッチ接着性)、耐衝撃性 (80 ポンドの重量による直接衝撃と間接衝撃)、硬度 (鉛筆硬度スケールによって測定)、及び光沢 (60° に設定した鏡面光沢度計で測定) に関して試験した。下記の構造は、製造及び試験した選択されたエステル、アミド、およびエステル/アミド複合アルコールのアゼレート成分であり、これらに対応したヒドロキシル価を併記する。

40

【0084】

【化2】



【0085】

下記の市販イソシアネート（市販名、略号、及びイソシアネート官能価を併記）をコーティング作業において使用した：ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート（MDI、二官能性）；Isonate 143L（カルボジイミド変性MDI、<90では三官能性、>90では二官能性）；Isobond 1088（ポリメリックMDI誘導体）；Bayhydur 302（Bayh. 302、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネートの三量体、三官能性）；及び2,4-トルエンジイソシアネート（TDI、二官能性）。

【0086】

先ず、0.5%のジブチル錫ジラウレートを使用してコーティングを120で20分硬化させたが、163で20分硬化させることで、より高性能のコーティングが得られることがわかったので、より高い温度での硬化を採用した。一般的な用途のコーティングに対して必要とされる最小鉛筆硬度はHBであり、高い硬度が必要な多くの用途において使用するのに、2Hの硬度の硬さで十分である。コーティングにおいては高い光沢が重視され、90~100°の60°光沢測定値が“極めて良好である”と見なされ、100°に近い60°光沢測定値が“Aクラス”仕上げのために必要な測定値に対応する。

【0087】

参考例13

部分アセートキャップ（及び非キャップ）大豆油モノグリセリドからのコーティング表1に記載の種々のヒドロキシル価を有する3種の部分アセートキャップサンプルからポリウレタンコーティングを作製し、イソシアネートの多くの組み合わせを試験した。

【0088】

ポリオールバッチ51056-66-28を使用した場合は、ほとんどのコーティングをBayhydur 302とMDIとの混合物から作製し、これらのイソシアネート混合物組成物を使用して低めにインデックス設定すると（0.68~0.75のインデックス設定）、極めて良好なコーティングが得られるということが確認された。Bayhydur 302：MDIが90：10比であるときに最良のコーティングの2つが得られ、このときFとHの鉛筆硬度値が得られた（配合物12-2105-4と12-2105-3）。51056-66-28と50：50比のBayhydur 302：MDIとを反応させたときにも、極めて良好なコーティングが得られた。これらの良好なコーティングが、イソシアネートを約25%低めにインデックス設定したときに得られたという事実は、ほぼ三官能性のポリオールと2より大きい官能価を有するイソシアネートとを反応させると

10

20

30

40

50

、ポリオール官能基の一部が未反応のまま残存しつつ、良好なコーティング特性をもたらすに足る十分に架橋した構造が確立される、という事実由来する。

【0089】

ポリオールバッチ51056-6-26(51056-66-28より幾らか低いヒドロキシル価を有する)を主として、Bayhydur302とIsobond1088とIsonate143Lの混合物と0.9~1.0のイソシアネートインデックスで反応させた。表からわかるように、幾つかの極めて良好なコーティングが得られ、配合物2-0206-3と2-2606-1(10:90比のBayhydur302:Isobond1088)が得られた最良のコーティングの2つであった。

【0090】

ポリオール51056-6-26のサンプルを、溶媒を使用せずに、TDIとBayhydur302の2:1混合物と配合した。得られた混合物の粘度は、有機溶媒を全く必要とせずに普通のサイフォンエアガン(siphon air gun)で表面に適切に施せるような粘度であった。このコーティングは、全ての性能試験に合格しつつ適切に硬化し、97°の60°光沢を有していた。VOCを全く含有しないこのようなポリオール/イソシアネート配合物は重要である。なぜなら、有機溶媒を使用せずに噴霧コーティングするためのこのような混合物の配合物は高い有用性を有するが、達成するのが困難であるからである。

【0091】

ポリオールバッチ51056-51-19は、異なる最終処理手順のために、ポリオールバッチ51056-66-28や51056-6-26よりもかなり低いヒドロキシル価を有していた。このポリオールを、主として、Bayhydur302とMDIの混合物と反応させた。配合物2-2606-7(Bayhydur302:MDI=90:10、インデックス設定1.0)は、同じではあるが1.0より低くインデックス設定したイソシアネート組成物(配合物12-2105-4)と反応させたときのポリオール51056-66-28と比較して、硬度に関して劣ったコーティングをもたらした。

【0092】

あるコーティングは、約585のヒドロキシル価を有する非キャップ大豆油モノグリセリド(51290-11-32)を使用して得られた。このコーティングは、約1.0のインデックス設定を使用して、50:50比のBayhydur302:MDI(配合物3-0106-1)と反応させることによって作製し、2Hの鉛筆硬度及び99°の60°光沢を有していた。このコーティングを、作製された最良の全般的コーティングの1つとして評価した。

【0093】

参考例14

大豆油プロピレングリコールエステルからのコーティング

大豆油プロピレングリコールエステルの製造と性能データを表2に示す。表1に記載の大豆油モノグリセリドと比較して、大幅に数少ないイソシアネート組成物を評価した。これらのプロピレングリコールエステルを使用して評価したイソシアネート組成物は、グリセリドを使用して評価した最良のイソシアネート組成物には対応しなかった。これは、表1における好ましいデータが、大豆油プロピレングリコールエステルによる試験を開始した後得られたからである。

【0094】

コーティング配合物1-2306-5は、90:10比のIsobond1088:Bayhydur302を1.39のインデックス設定で使用して得られる、最良の性能のプロピレングリコールエステル/イソシアネート組成物の1つであった。改良を必要とする1つの検討領域(test area)は、その鉛筆硬度がHBしかないことであった。このイソシアネート組成物は、2つの高性能グリセリドコーティング(配合物2-2606-1及び2-2606-3)の場合と同じであるが、これらのコーティングでは、イソシアネートインデックス値が、それぞれ1.0と0.90であった。これらのグリセリド

10

20

30

40

50

含有コーティングがより良好な性能特性を有するという事実は、おそらくこのインデックス設定の相違によるものと思われる。コーティング配合物 1 - 2 3 0 6 - 4 は、I s o b o n d 1 0 8 8 と B a y h y d u r 3 0 2 から (1 . 3 9 のイソシアネートインデックス設定にて) 誘導された、プロピレングリコールから誘導の他の比較的高性能のコーティングであったが、その鉛筆硬度は、この場合も H B であった。

【 0 0 9 5 】

参考例 1 5

ヒドロキシエチルアミド成分を含有する大豆油誘導コーティング

この種類のポリウレタン誘導体の製造と性能データを表 3 に示す。

【 0 0 9 6 】

大豆油ジエタノールアミド (骨格) - プロピレングリコールエステル

1 0 0 % B a y h y d u r 3 0 2 とポリオール 5 1 0 5 6 - 9 5 - 2 8 とを、イソシアネートインデックス設定を 1 . 0 0 として反応させると、0 . 4 4 で反応させる場合と比較して (配合物 2 - 2 6 0 3 - 3 を 1 - 2 6 0 6 - 1 と比較して) 、硬度に関してより良好なコーティングが得られた。1 0 0 % I s o n a t e 1 4 3 L と I s o b o n d 1 0 8 8 を 1 . 0 0 のインデックス設定で使用すると、B a y h y d u r 3 0 2 を使用した場合と比較して劣ったコーティングが得られた。

【 0 0 9 7 】

ポリオール 5 1 0 5 6 - 9 5 - 2 8 と 2 , 4 - T D I : B a y h y d u r 3 0 2 の 2 : 1 組成物とを使用してポリウレタン組成物を作製し、1 0 % の高度分岐ポリエステルを “ 硬化 ” 剤として加えた。このコーティングは、全ての性能試験に合格し、5 H の鉛筆硬度および 1 1 5 ° の 6 0 ° 光沢を有した。ごく少量のこうした硬化剤を使用すると、これらのヒドロキシエチルアミド含有コーティングから作製されたポリウレタンコーティングの性能だけでなく、グリセリドベース及びプロピレングリコールベースのコーティングから作製されたポリウレタンコーティングの性能も大幅に向上する、ということを示している。

【 0 0 9 8 】

大豆油 N - メチルエタノールアミド (骨格) - プロピレングリコールエステル

5 0 : 5 0 の B a y h y d u r 3 0 2 : M D I をわずか 0 . 5 7 のイソシアネートインデックス設定にて使用すると、1 0 1 ° という並外れた 6 0 ° 光沢を有する良好なコーティング結果が得られたが、コーティングの鉛筆硬度は H B しかなかった。

【 0 0 9 9 】

N - メチルエタノールアミンで完全にアミド化された大豆油

1 0 0 % I s o n a t e 1 4 3 L を 0 . 7 3 のイソシアネートインデックス設定にて使用すると、耐薬品性 (M E K 摩耗に基づく) が不満足であること、及び H B の鉛筆硬度しかもたないこと以外は、良好な試験結果を示すコーティングが得られた。

【 0 1 0 0 】

10

20

30

表1 アセートキヤップ大豆油”モノグリセリド”から製造されたポリウレタンコーティング^(a)の試験結果

サンプルコード	NCO/OH比// 硬化温度(°C)	MDI	Isoband 143L	Bayh 302	円盤ント リ屈曲	MEK摩耗 (100) (僅か/多量)	クロスハッチ 接着性	直接衝撃 (80ポンド)	背面衝撃 (80ポンド)	鉛筆 硬度 ^(c)	アタラク 親指指紋	60°光沢	試験結果	
													Isoband 100B	Isoband 100S
51056-66-2B/	.75//			100	P	P	P	P	P	5B	-	-		
12-2105-10	120			100	P	P	P	P	P	4B	-	-		
51056-66-2B/	.75//			100	P	P	P	P	P	4B	-	-		
12-2106-2	163			90	P	P	P	P	P	HB	-	94.1		
51056-66-2B/	.75//	10		90	P	P	P	P	P	F	-	101.0		
12-2105-12	120			90	P	P	P	P	P	F	-	89.0		
51056-66-2B/	.68//	10		90	P	P	P	P	P	F	-	-		
12-2106-3	163			90	P	P	P	P	P	F	-	-		
51056-66-2B/	.75//	10		70	P	P	P	P	P	5B	-	-		
12-2105-4	163			70	P	P	P	P	P	5B	-	-		
51056-66-2B/	.75//	30		70	P	P	P	P	P	HB	-	-		
12-2105-14	120			70	P	P	P	P	P	HB	-	-		
51056-66-2B/	.75//	30		50	P	F	P	P	P	5B	-	-		
12-2105-6	163			50	P	F	P	P	P	5B	-	-		
51056-66-2B/	.75//	50		50	P	P	P	P	P	HB	-	-		
12-2105-16	120			50	P	P	P	P	P	HB	-	-		
51056-66-2B/	.68//	50		50	P	P	P	P	P	HB	-	-		
12-2105-7	163			50	P	P	P	P	P	F	-	90.2		
51056-66-2B/	.75//	50		50	P	P	P	P	P	F	-	-		
12-2105-8	163			50	P	P	P	P	P	F	-	-		
51290-11-32 ⁷⁾	1.00//	50		50	P	P	P	P	P	2H	-	98.9		
3-0106-1 ^{**}	163			50	P	P	P	P	P	2H	-	-		
51056-51-1B/	1.22//			100	P	P	P	P	P	HB	-	-		
1-1505-2	163			100	P	P	P	P	P	HB	-	-		
51056-51-1B/	1.0//			100	P	P	P	P	P	4B	-	82.6		
2-2606-2	163°C			90	P	P	P	P	P	4B	-	76		
51056-51-1B/	1.0//	10		90	P	P	P	P	P	4B	-	-		
2-2606-7	163°C			90	P	P	P	P	P	4B	-	-		
51056-51-1B/	0.90//	10		90	P	P	P	P	P	HB	-	79.9		
2-2706-3	163°C			90	P	P	P	P	P	HB	-	-		
51056-51-1B/	1.0//		100		P	F	F	P	P	HB	-	97.7		
2-2806-9	163°C				P	F	F	P	P	HB	-	-		
51056-51-1B/	1.0//	100			F	F	F	F	P	4B	-	98.7		
2-2806-9	163°C				F	F	F	P	P	4B	-	-		
51290-6-2B/	.90//			100	P	P	P	P	P	4B	-	-		
2-0206-1	163°C			100	P	P	P	P	P	4B	-	-		
51290-6-2B/	.90//			50	P	P	P	P	P	HB	-	94.0		
2-0206-2	163°C			50	P	P	P	P	P	HB	-	-		
51290-6-2B/	.90//			90	P	P	P	P	P	H	-	96.2		
2-0206-3	163°C			90	P	P	P	P	P	H	-	-		
51290-6-2B/	1.0//			90	P	P	P	P	P	2H	-	96.6		
2-2606-1	163°C			90	P	P	P	P	P	2H	-	-		
51290-6-2B/	.90//			50	P	P	P	P	P	HB	-	97.0		
2-0206-4	163°C			50	P	P	P	P	P	HB	-	-		
51290-6-2B/	.90//			90	P	F	F	P	P	HB	-	-		
2-0206-5	163°C			90	P	F	F	P	P	HB	-	-		

(a) コーティングの厚さは1.5~2.0mm(乾燥)で、0.5% (全組成物基準)のジブチル錫ジラウレートで20分硬化した。
 (b) ヒドロキシ価: 51056-66-2B (288), 51056-51-19 (215), 51920-6-26 (250)
 (c) 鉛筆硬度のスケール: (最も柔らかい) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H-9H (最も硬い)
 (d) 51290-11-32: 約585のヒドロキシ価を有する非キヤップのモノグリセリド
 (***) フェーズ2の工程にて製造された総合的に最良のコーティング4種

【表 2】

表2 大豆油”全プロピレングリコール”エステルから製造されたポリウレタンコーティング^(a)の試験結果

サンプルRB 配合物コード	NCO/OH比// 硬化温度(°C)		イソシアネート%		MDI	Bayh. 302i	円錐マッド レル屈曲	MEK摩耗 (100)	加工AVI接 着性	コーティング試験結果		鉛筆 硬度	フタータック 親指指紋	60°光沢
	Isonate 143L	isobond 1088	直接衝撃 (80ポンド)	背面衝撃 (80ポンド)										
51920-9-25/ 2-2706-7	1.00// 163	100					P	F @ 5	P	P	P	B	無	86.0
52190-9-25/ 1-2306-4	1.39// 163	50				50	P	P (僅かな曇り)	P	P	P	HB	無	95.6
52190-9-25/ 1-2306-5	1.39// 163	90				10	P	P (僅かな曇り)	P	P	P	HB	無	-
52190-9-25/ 1-2606-1	1.39// 163	100					P	F @ 7	F	F	F	5B	無	-
51920-9-25/ 2-2606-6	1.00// 163	100					P	F @ 5	P	P	P	5B	ごく僅か	98.4
52190-9-25/ 1-2506-2	1.39// 163	50					F	F @ 7	F	F	F	5B	無	-
51920-9-25/ 2-2606-11	1.00// 163					100								
51920-9-25/ 2-2606-12	1.00// 163				100		P	F @ 5	P	P	P	5B	ごく僅か	96.2

粘着性が高すぎでフィルムの試験を実施できなかった

(a) コーティングの厚さは1.5~2.0mm(乾燥)で、0.5%(全組成物基準)のジブチル錫ジラウレートで20分硬化した。
 (b) ヒドロキシル値:52190-9-25 (201)
 (c) 鉛筆硬度のスケール:(最も柔らかい)5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H-9H(最も硬い)

【 0 1 0 2 】

10

20

30

40

【 表 3 】

大豆油ヒドロキシエチルアミド誘導体から製造されたポリウレタンコーティング^(a)の試験結果

サンプルRB/ 配合物コー ド	NCO/OH比// 硬化温度(°C)	MDI	イソシアネート%		Isobond 1088	Bayh, 302	円盤マントレル 屈曲	MEK摩耗 (100)	ガラスハッチ 接着性	直接衝撃 (80ポンド)	背面衝撃 (80ポンド)	鉛筆硬度	アタクターク 親指指紋	60° 光沢
			143L	1088										
大豆油エタノールアミド(骨格)- α -ヒンゲリコロールエステル														
51056-95-28/ 2-2706-5	1.00// 163		100				P	F	F	F	P	HB	無	98
51056-95-28/ 1-2606-1	.44// 163	12-2105-17 と同等		100		100	P	P	P	P	P	HB	ごく僅か	
51056-95-28/ 2-2606-3	1.00// 163					100	P	P	P	P	P	F	無	86.3
51056-95-28/ 2-2606-10	1.00// 163	100					F	F	P	P	P	HB	無	102.7
51056-95-28/ 2-2706-6	1.00// 163			100			F	F	P	P	P	HB	無	71.6
51056-95-28/ 1-2706-2	.44// 163		50	50			P	F	P	P	P	HB	無	
51056-95-28/ 1-2706-4	.44// 163		25	25		50	P	P	P	P	P	5B	無	
51056-95-28/ 1-2706-5	.44// 163		37.5	37.5		25	P	F	P	P	P	4B	無	
大豆油N-アタクタールアミド(骨格)- α -ヒンゲリコロールエステル														
51056-73-31/ 12-1506-5	.57// 163	50				50	P	P	P	P	P	HB	無	101.0
51056-73-31/ 1-0506-2	.63// 163		100				P	F	P	P	P	5B	無	
51056-73-31/ 1-0506-4	.63// 163	10	90				P	F	P	P	P	5B	無	
N-アタクタールアミドで完全にアミド化されたSBOアタクタール														
51056-79-33/ 1-1006-1	.73// 163		100				P	F	P	P	P	HB	無	
51056-79-33/ 1-1006-2	.73// 163	10	90				P	F	P	P	P	HB	無	

(a) コーティングの厚さは1.5~2.0mm(乾燥)で、0.5%(全組成物基準)のジブチル錫ジラケレートで20分硬化した。

(b) ヒドロキシ価:51056-95-28(343), 51056-73-31(313), 51056-79-33(291)

(c) 鉛筆硬度のスケール:(最も柔らかい)5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H-9H(最も硬い)

【 0 1 0 3 】

本発明のエステルアルコール、エステルポリオール、アミドアルコール、及びアミドポリオールを使用し、これらをポリイソシアネートと反応させることによってポリウレタンフォームを製造することができる。本発明の製造法により、生成物を種々の用途に適合さ

せることのできるある範囲のヒドロキシル官能価が可能となる。例えば、官能価がより高いとより硬質のフォーム（架橋度がより高い）が得られ、官能価がより低いとより軟質のフォーム（架橋度がより低い）が得られる。

【0104】

前述したように、バイオベースポリオールは、グリセリン、プロピレングリコール、単糖類、又は単糖類誘導体（例えばソルビトール）等の“第一ポリオール”の存在下での植物油もしくは動物性脂肪（例えば大豆油）のオゾン分解により製造することができる。このプロセスの周囲温度段階の後に、一般には還流段階が続き、これにより全体的な反応が完了する。特定の理論で拘束されるつもりはないが、このプロセスのメカニズムは、中間体モルオゾニドのアルデヒドと酸化カルボニルへの解離を含み、これらアルデヒドと酸化カルボニルが第一ポリオールによって捕捉されて、それぞれアセタール中間体とアルコキシヒドロペルオキシド中間体を生成する、と考えられる。このプロセスは、植物油（又は動物性脂肪）中の二重結合の開裂により誘導されるヒドロキシル化生成物の混合物を生成し、この混合物が中間体（酸化カルボニルとアルデヒド）を生成し、この中間体がグリセリンや他の第一ポリオールと反応して、主として、元の二重結合の炭素原子においてモノグリセリドとジグリセリドを生成する。

10

【0105】

第一ポリオールがグリセリンである場合、アセタールとアルコキシヒドロペルオキシドが、オゾンによってエステルグリセリドポリオールに転化される。グリセリン等の第一ポリオールが比較的高い濃度で使用されると、グリセリンのヒドロキシル基の1つだけが捕捉され、したがって主として1-モノグリセリドが形成される。しかしながら、グリセリンが比較的低い濃度で使用されると、これらの1-モノグリセリドが特定の反応性中間体とさらに反応し、ジグリセリド構造に転化される。

20

【0106】

還流段階時に生ずる他のプロセスは、トリグリセリド骨格の脂肪酸部位における、第一アルコールによるエステル交換である。アセテートエステル溶媒が使用されると、エステル交換により、アルコール部位において“アセテートキャッピング”もランダムに起こる。グリセリンが第一ポリオールであるときの、酢酸エチル中での大豆油のオゾン分解時にこれら全てのプロセスから生ずる生成物を図2に示す。

【0107】

このプロセスの特徴は、これらの反応性中間体を第一ポリオールによって効果的に捕捉できるように、植物油、植物油誘導体、第一ポリオール、又は誘導体化ポリオール（*derivatized polyols*）を共可溶化する（*co-solubilize*）ための適切な有機溶媒が必要とされる、という点である。しかしながら、相当の火災と爆発の危険性、ならびにオゾン/酸素をこれらの有機溶媒に通すときにかかるコストを軽減するのに必要とされる広範なエンジニアリング上の制御を避けるために、溶媒を使用しない系を考案するのが有利であろう。

30

【0108】

酸化酸からのポリオール

バイオベース油（例えば、動物性脂肪や植物油）から誘導される脂肪酸を、脂肪酸中の炭素-炭素二重結合をもとに構成する炭素原子の実質的に全てがカルボン酸基に転化されるように先ず酸化開裂に付す、というポリウレタン用途やポリエステル用途に対して有用なポリオールを製造するための他の方法が開発された。動物性脂肪や植物油（例えば大豆油）から誘導される脂肪酸の酸化開裂においては、二酸と一酸（“酸化酸”と呼ぶ）との混合物が最初に生成される。これらの酸は、二官能性酸であるアゼライン酸とマロン酸、ならびに、単官能性酸であるプロピオン酸、ヘキサノ酸、ペラルゴン酸（ノナン酸）、パルミチン酸、及びテアリン酸を含む。図12は、代表的な動物性脂肪や植物油において見られる特定の不飽和脂肪酸の酸化開裂により形成される、個々の二官能性及び単官能性の“酸化酸”を示している。留意しておかねばならないことは、動物性脂肪や植物油は種々の量の飽和脂肪酸を含有しており、したがって混合物中に1種以上の飽和脂肪酸が存在し

40

50

うるという点である。図 1 2 に示すように、飽和脂肪酸は酸化開裂を受けないであろう。

【 0 1 0 9 】

これらの酸混合物を、種々の方法を使用してポリオールに転化させることができる。1つの方法は、これらの酸化酸混合物を、グリセリン等の“第一ポリオール”、他の第一ポリオール、又は第一ポリオールの混合物でエステル化する、というものである。エステル化法によって“第二ポリオール”を製造する際の重要な変数は、全ヒドロキシ基の濃度と全カルボキシ基の濃度との比である。“第二ポリオール”という用語はさらに、それらの形成において第一アルコールを組み込んだ“生成物ポリオール”を意味すると見なすこともできる。ポリ酸と一酸との混合物によるポリオールのエステル化を制御する重合原理に基づくと、全ヒドロキシ基と全カルボキシ基との濃度比が比較的高い場合は、図 1 3 に示すように、主として第一ポリオールがモノエステル化され、分子量が比較的小さく、そして第二ポリオールが比較的高いヒドロキシ基を有する、という第二ポリオール混合物が得られる。これとは逆に、全ヒドロキシ基と全カルボキシ基との濃度比がより低い場合（第二ポリオールを生成させるために、カルボン酸基に比較して過剰のヒドロキシ基を保持しつつ）は、図 1 4 に示すように、主として第一ポリオールがジエステル化され、分子量がかなり高く、そして第二ポリオールがより低いヒドロキシ基を有する、という第二ポリオール混合物が得られる。図 1 4 はさらに、単官能性カルボン酸でキャッピングすることによってエステルポリオールの分子量が制限されること、及び三官能性の第一ポリオールであるグリセリンが存在することで鎖の架橋が起こること、を示している。これらのエステル化反応時に、溶媒を使用してもよいし、あるいは使用しなくてもよい。代表的な脂肪酸から誘導される酸化酸中に存在する単官能性酸は、より高いポリオール分子量になりやすい濃度比にて製造される第二ポリオールの分子量を制限する連鎖停止剤として機能する、ということがわかる。したがって、種々の脂肪酸源から得られる酸化酸の第一ポリオールによるエステル化は、極めて融通性があり、ある範囲の分子量とヒドロキシ基を有するある範囲の第二ポリオールを生成することができる。

【 0 1 1 0 】

不飽和脂肪酸の酸化開裂を果たすための1つの経済的・工業的方法は、最初に溶媒なしで酸化的オゾン分解を行うことを含み、このとき中間体であるオゾン化生成物（オゾンド）が、高温エア、酸素、又はこれらの混合物でさらに酸化されてカルボン酸になる（米国特許第 2, 8 1 3, 1 1 3 号及び米国特許出願第 2 0 0 7 / 0 2 7 6 1 6 5 号に記載）。これとは別に、脂肪酸の酸化的オゾン分解は溶媒中でも行うことができる（“不飽和脂肪酸のオゾン分解”，R. G. Ackman, M. E. Retson, L. R. Gallay, and F. A. Vandenhoevel, Canadian Journal of Chemistry, 1961, 39, 1956-1936）。不飽和酸から酸化酸を製造するための他の方法は、以下の酸化剤で酸化することを含む：過マンガン酸塩、クラウンエーテルの存在下での過マンガン酸カリウム、重クロム酸塩、過ヨウ素酸ナトリウムと四酸化ルテニウムとの混合物、及び過ヨウ素酸と過マンガン酸塩との混合物（Advanced Organic Chemistry, M. B. Smith and J. March, 第5版, ジョン・ウイリー&サンズ, 2001, pp. 1525-1526）。

【 0 1 1 1 】

好適で有望な“第一ポリオール”としては、アルジトール〔例えば、ソルビトール（グルシトール）やグリセリン（プロパン - 1, 2, 3 - トリオール）〕；ペンタエリスリトール〔2, 2 - ビス（ヒドロキシメチル）プロパン - 1, 3 - ジオール〕；トリメチロールプロパン〔2 - エチル - 2 - （ヒドロキシメチル）プロパン - 1, 3 - ジオール〕；ネオペンチルグリコール（2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール）；2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジオール；1, 4 - ブタンジオール；モノアセチン；ジアセチン；プロパン - 1, 2 - ジオール；プロパン - 1, 3 - ジオール；エタン - 1, 2 - ジオール；単糖類と二糖類；及びこれらの混合物；などがあるが、これらに限定されない。

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

50

これらのエステル化に対しては、硫酸、塩酸、臭化水素酸、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、第一錫塩と第二錫塩〔塩化物（そして一般にはハロゲン化物）を含む〕、酸化物、カルボン酸塩と有機変性錫化学種（例えば酸化ジブチル錫）、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、及び一般にはジアルキル錫ジカルボキシレートを含めた（これらに限定されない）ある範囲のプレンステッド酸触媒とルイス酸触媒を使用することができる。

【0113】

上記アプローチの変法は、動物性脂肪や植物油から誘導される酸化酸をメタノール等のモノオールでエステル化し、次いで酸化酸アルキルエステルを、比較的高い又は比較的低い第一ポリオール濃度の条件下にて第一ポリオールでエステル交換して、同じ濃度変化を使用して酸化酸を第一ポリオールで直接エステル化したときに得られるのと類似の第二ポリオールを得る、という方法である。このアプローチを図15A-Bに示す。

10

【0114】

図12に示すアプローチに対する変法は、先ず、脂肪酸のアルキルエステル（特にメチルエステル）（バイオディーゼル）の直接オゾン分解を行うという方法である。この方法は、脂肪酸のメチルエステルが、一般には、対応する脂肪酸より低い融点を有し、したがってより簡単に液体状態に保持して、酸化開裂を受ける前の物質移動を容易にすることができる、という事実を利用している。主要なアゼレート（C9）エステル/アルコールならびに二官能性及び単官能性の酸化酸をモノオールでエステル化すると、二官能性エステルと単官能性エステルとの記載の混合物が生成する。図16に示すように、この段階において、高い又は低い比の第一ポリオール（例えばグリセリン）を使用することによって、より低い又はより高い分子量の第二ポリオールに転化するということが起こりうる。

20

【0115】

よく知られているように、エステルポリオールは、個々の二酸を第一ポリオール（例えばグリセリン）でエステル化することにより製造することができる。しかしながら、我々の知る限りでは、比較的高い第一ポリオール濃度または比較的低い第一ポリオール濃度の条件下にて任意の個別の二酸をエステル化することにより誘導される短鎖の第二ポリオールは、ポリウレタンの用途に対しては使用されていない。さらに、高性能のポリウレタンフォームやポリウレタンコーティングをもたらす第二ポリオールを製造する際に、動物性脂肪や植物油から誘導される脂肪酸から得られる個々の酸化酸の混合物を分別する必要はない、ということを我々は実証した。誘導された酸化酸を、これらの用途のために分別する必要がないということは、本発明に関して相当の経済的・技術的な利点を示している。さらに、酸化酸混合物中における一酸の存在は、第二ポリオールの粘度に対して所望の制限をもたらすように第二ポリオールの分子量を制御する方法を提供する。

30

【0116】

本発明は、「油からポリオールを製造する方法、及びポリエステルとポリウレタンの製造におけるそれらの使用」と題して2006年4月26日付願のWO2007/027223（米国特許出願第2006/016022号）に記載の、第一ポリオールの存在下での脂肪酸の溶媒ベースオゾン分解を凌ぐ1つ以上の特定の利点もしくは差異を提供することができる。1つの利点は、本発明によって得られる第二ポリオールが、低い第一ポリオール濃度の条件下での溶媒ベースのオゾン分解によって得られる第二ポリオールより一般には高い分子量を有する、という点である。さらに、必要であれば、生成物である二酸と一酸を蒸留によって分別することができる。これにより、一酸の存在によって引き起こされる連鎖停止効果を避けつつ、二酸を二官能性の第一ポリオールでエステル化することによって、高分子量のポリエステルジオールを形成させることが可能となる。したがって、末端ヒドロキシル基間の隔離が増大した第二ポリオールが形成され、このためポリオールの有利な軟質フォーム用途をもたらすことができる。他の利点は、溶媒ベースのオゾン分解においては二重結合1モル当たり2モルのオゾンが必要とするのに対し、酸化的オゾン分解では、二重結合1モル当たり1モルだけのオゾンが必要とする、という点である。他の利点は、工業界では現在、溶媒なしの酸化的オゾン分解が行われていて、このプロセ

40

50

スでは、オゾンと酸素との混合物を可燃性溶媒に通すのに比較して危険性が大幅に緩和されている、という点である。

【0117】

この方法の他のバリエーションは、酸化開裂から得られる酸化酸混合物を、先ずメタノール等のモノオールでエステル化して酸化酸アルキルエステルを形成させ、次いで二官能性アルキルエステルと単官能性アルキルエステルとの混合物を、図17に示すようなアミンアルコールでアミド化することを含む。このように、得られるポリオール混合物は、高反応性の第一アルコール官能価のみで構成される。二官能性アルキルエステルと単官能性アルキルエステルとの同じ混合物を得るための他の方法は、図16に示すように、脂肪酸のアルキルエステルからスタートするという方法である。

10

【0118】

他のバリエーションは、脂肪酸アミドアルコールの酸化開裂を行って、ある範囲のヒドロキシアミド酸（特に ω -ヒドロキシエチルアミド酸）を、二酸と一酸との組み合わせにおける主要成分として製造することを含む。 ω -ヒドロキシエチルアミド官能価の重要性は、エステル化反応において、通常的第一ヒドロキシル基より約30倍高い反応性第一ヒドロキシル基をもたらし、という点である。したがって、 ω -ヒドロキシエチルアミド酸中のヒドロキシル基は、ヒドロキシアミド酸、二酸、及び一酸の、第一ポリオール（例えばグリセリン）による全体的なエステル化時において、カルボン酸を含む典型的な反応混合物の全体的なエステル化速度を促進する（図18に示す）。このアプローチは、大豆油等の植物油（又は動物性脂肪）をアルカノールアミン（例えば、ジエタノールアミンやN-アルキルエタノールアミン）で先ずアミド化し、次いでこの脂肪酸アミド混合物をオゾン分解して、アミドアルコール及び推定される二酸と一酸を生成させることを含む。

20

【0119】

酸化酸からエステルポリオールを製造するための一般的なアプローチ

以下の実施例では、シミュレート化した二官能性酸化酸と単官能性酸化酸との混合物を使用して、フォーム用途及びコーティング用途において試験するためのエステルポリオールを製造した。エステルポリオールを製造するのに使用した1つの特定のシミュレート化酸化酸混合物は、大豆油の酸化オゾン分解により生成すると予測される混合物であった。表に示すように、この特定の組成は、先ず通常の大豆油を構成する個々の脂肪酸のモル数を決定し、個々の脂肪酸から得られる特定のオゾン酸（ozone acids）のモル数を算出し、そしてこの組成の大豆油に対して酸化オゾン分解を行った場合に得られるであろう個々のオゾン酸の全重量%を決定することによって算出した。ポリオールを得るための実際の酸化酸混合物を使用して類似の結果が得られ、これらのポリオールを使用して種々のフォームやコーティングを作製した。

30

【0120】

【表 4】

表4

大豆油の組成と酸化的オゾン分解生成物					
	% wt	MW	Moles	% Mol	
成分である酸					
オレイン酸	22.7	282.46	0.0804	22.41	
リノール酸	52.9	280.45	0.1886	52.59	
リノレン酸	8	278.43	0.0287	8.01	
パルチミン酸	10.7	256.42	0.0417	11.63	
ステアリン酸	4.5	284.48	0.0158	4.41	
アラキジン酸	0.6	312.53	0.0019	0.54	
ベヘン酸	0.5	340.58	0.0015	0.41	
		Total=	0.3587	100.00	
1 Mole SBO	Moles	% Mol	MW	Wt	% Wt
アゼレート	0.8301	32.99	188.22	62.09	41.60
マロネート	0.6861	27.27	104.06	28.38	19.01
ヘキサノエート	0.5259	20.90	116.16	24.28	16.27
ノノエート	0.2241	8.91	158.24	14.09	9.44
プロピオネート	0.0801	3.18	74.08	2.36	1.58
パルミテート	0.1163	4.62	256.42	11.86	7.94
ステアレート	0.0441	1.75	284.48	4.99	3.34
アラキデート	0.0054	0.21	312.53	0.66	0.45
ベヘネート	0.0041	0.16	340.58	0.55	0.37
Total=	2.5162	100.00		149.26	100.00

【 0 1 2 1 】

参考例 1 6

高ヒドロキシル価のエステルポリオール（代表的な硬質フォーム用ポリオール）

丸底フラスコ中にて、通常の脂肪酸配分の大豆油からのシミュレート化オゾン酸（上記）（223.73 g；2.4046モルのカルボン酸）を、グリセリン（88.58 g；グリセリン0.9619モルのグリセリン；2.8857モルのOH）、ソルビトール（87.61 g；0.4809モルのソルビトール；2.8854モルのOH）、トリアセチン（52.50 g；0.2406モルのトリアセチン）、及び次亜リン酸カルシウム（11.31 g）と混合した。この組成物のヒドロキシル対カルボン酸比は2.40である。先ず、電磁攪拌を1.5時間使用して、バレット管中でのエステル化時に生成する水を捕集しつつ、本混合物を140の内部温度に加熱した。エステル化をほぼ完全に進行させるために、混合物を、大気圧下にて190で5時間加熱し、次いで圧力を、190にて3時間にわたって45トルに低下させ、11時間保持した。得られた油状物を1リットルのアセトニトリル中に溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥し、セライトを含有する粗めのガラス濾過器を通して濾過し、90トルの圧力を60で2.5時間加えることによって溶媒を除去した。最終的に365.20 gのポリオールが得られ、収率は89.3%であった。ポリオールの分析により、ヒドロキシル価（HV）が376、酸価（AV）が2.1、主要なゲル透過クロマトグラフィー（GPC）のピーク（MP）が917、及び25での粘度が1160 cPであることがわかった。

【 0 1 2 2 】

実施例 1 7

中ヒドロキシル価のエステルポリオール（代表的なコーティング用ポリオール）

丸底フラスコ中にて、無水イソ酪酸（26.07 g；0.1648モル；0.3296モルの当量カルボン酸）を、グリセリン（71.18 g；0.7729モルのグリセリン；2.3187モルのOH）及び次亜リン酸カルシウム（7.70 g）と混合した。電磁

攪拌を1時間使用して、本混合物を140 の内部温度にした。通常の脂肪酸配分の大豆油からのシミュレート化オゾン酸(上記)(184.15g; 1.6861モルのカルボン酸)を使用し(このとき脱炭酸が起こりうることからマロン酸を除外した)、2-メチル-1,3-プロパンジオール(29.75g; 0.3301モルのプロパンジオール; 0.6602モルのOH)をフラスコに加えた。この組成物のヒドロキシル対カルボン酸比は1.48であった。短経路蒸留装置を使用して、エステル化の水を捕集しつつ、混合物を140 の内部温度にて1時間加熱した。エステル化をほぼ完全に進行させるために、混合物を、大気圧下にて180 で5時間加熱した。180 にてアスピレーター減圧を使用して圧力を低下させ、4時間保持してから、190 にてアスピレーター減圧を1時間行った。得られた油状物を、加温状態にて0.45 μ mのナイロン膜フィルターを通して触媒を除去した。最終的に204.01gのポリオールが得られ、このとき移し変えと濾過の間に幾らかの損失が起きた。ポリオールの分析により、ヒドロキシル価(HV)が186、酸価(AV)が2.9、主要なゲル透過クロマトグラフィー(GPC)のピーク(MP)が1447、及び25 での粘度が529cPであることがわかった。

10

【0123】

実施例18

低ヒドロキシル価のエステルポリオール(代表的な軟質フォーム用ポリオール)

丸底フラスコ中にて、無水イソ酪酸(12.55g; 0.0793モル; 0.1586モルのカルボン酸)を、グリセリン(55.90g; 0.6070モルのグリセリン; 1.8210モルのOH)及び次亜リン酸カルシウム(6.56g)と混合した。機械的攪拌を使用して、混合物を1時間で140 の内部温度にした。通常の脂肪酸配分の大豆油からのシミュレート化オゾン酸(上記)(185.34g; 1.7004モルのカルボン酸)を使用し(このとき脱炭酸が起こりうることからマロン酸を除外した)、2-メチル-1,3-プロパンジオール(9.81g; 0.1088モルのプロパンジオール; 0.2176モルのOH)をフラスコに加えた。この組成物のヒドロキシル対カルボン酸比は1.10であった。短経路蒸留装置を使用して、エステル化の水を捕集しつつ、混合物を140 の内部温度にて1時間加熱した。エステル化をほぼ完全に進行させるために、混合物を、大気圧下にて180 で5時間加熱した。180 にてアスピレーター減圧を使用して圧力を低下させ、4時間保持してから、アスピレーター減圧を190 にて1時間、及び195 にて4時間行った。得られた油状物を250mlの酢酸エチル中に溶解し、0.45ミクロンのナイロン膜フィルターを通して濾過して触媒を除去した。次いで60 にて90トルの減圧にすることによって溶媒を除去して、最終的に194.98gのポリオールが得られ、このとき移し変えと濾過の間に幾らかの損失が起きた。ポリオールの分析により、ヒドロキシル価(HV)が73.2、酸価(AV)が0.63、主要なゲル透過クロマトグラフィー(GPC)のピーク(MP)が>1447、及び25 での粘度が2252cPであることがわかった。

20

30

【0124】

表5は、代表的なエステルポリオールのヒドロキシル価、及び3つの範囲のヒドロキシル/酸比に対して得られたGPC分子量を示す。

【0125】

【表5】

40

表5

代表的なポリオール特性			
OH/酸比	>1-1.1	1.2-1.9	>2.0
ヒドロキシル価	20-170	170-290	290+
分子量MP	>2500	1100-2500	100-1100

【0126】

実施例19

ポリウレタン用途におけるエステルポリオールの性能

50

表6に記載のデータから、実施例16の高ヒドロキシル価ポリオールは、市販のポリオール〔ジェフォル(Jeffol)SG360〕を使用して作製された硬質ポリウレタンフォームと類似の特性を有する高品質の硬質ポリウレタンフォームをもたらす、ということがわかる。硬質フォームは、主として断熱用途に使用される。

【0127】

【表6】

表6

硬質フォーム用ポリオール	市販ポリオールからのフォーム	実施例16のポリオールからのフォーム
Jeffol SG 360	20	0
硬質フォーム用ポリオール(実施例16)	0	16
グリセリン	0	4
ポリオール%(実施例16)	0	100
イソシアネートインデックス	1.05	1.05
フリライズ密度, pcf	2.50	2.40
コメント	120°Cで収縮なし	120°Cで収縮なし
圧縮降伏強度 psi	27.8±5.1	25.2±1.8
圧縮降伏歪 , psi	3.5±0.2	3.5±0.3

10

20

【0128】

表7に記載のデータから、軟質ポリウレタンフォームを作製するのに使用される実施例18の低ヒドロキシル価ポリオールは、市販の軟質フォーム用ポリオール(ポリG85-29)を使用して作製される軟質ポリウレタンフォームと同等の性能の軟質ポリウレタンフォームをもたらす、ということがわかる。本発明のポリオールが、市販の軟質フォーム用ポリオールから得られる軟質フォームより低いレジリエンスをもたらす一方で、これら2つのポリオールはほぼ同等の特性を有しており、したがって本発明のポリオールは、粘弾性(記憶)フォーム用として潜在的用途を有することを示している、ということがわかる。

30

【0129】

【表7】

表7

軟質フォーム用ポリオール	市販ポリオールからのフォーム	実施例18のポリオールからのフォーム	実施例18のポリオールからのフォーム	実施例18のポリオールからのフォーム
Poly G 85-29	100	22.5	14.063	5.625
軟質フォーム用ポリオール(実施例18)	0	5.625	14.063	22.5
ポリオール%(実施例18)	0	20	50	80
イソシアネートインデックス	0.98	0.98	0.98	0.98
特性				
フリライズ密度, pcf	3.73	3.55	3.9	4.1
引張強度, psi	21.4±0.4	23.9±1.5	25.5±0.7	36.6±1.4
破断点伸, %	184.1±11.1	125.0±10.7	87.6±10.9	74.7±0.9
レジリエンス, 鋼球(25.4mm) 反撥弾性%	48.9±1.8	35.4±1.8	21.4±0.9	14.1±1.6

40

【0130】

50

表8に記載のデータは、実施例17の中ヒドロキシル価ポリオールが、望ましいコーティング特性の組み合わせを提供する高品質のポリウレタンコーティングをもたらす、ということを示している。

【0131】

【表8】

表8

コーティング結果	コーティング1	コーティング2	コーティング3
コーティング用ポリオール(実施例17)	2.5	2.55	2.07
ポリオール%(実施例17)	100	100	100
ジブチル錫ジラウレート	0.02	0.02	0.02
Tolonate HDT-LV2	1.62	1.8	0.5
Desmodur L67BA	0	0	2.4
NCO:OH	1.1	1.20	1.10
鉛筆硬度	B	HB	2H
20°:60° Gloss	93.5:105.2	89.5:113.4	99.1:117.8
二重メチルエチルケトン摩耗	50+	38	50+
総てのコーティングは180°Cで30分間加熱し、スチール上に2ミルの厚さであった。			

10

20

【0132】

本明細書に開示の本発明の形態は、現時点で好適な実施態様を構成しているが、他の多くの実施態様が可能である。本発明の可能で等価な形態もしくは効果の全てを本明細書に挙げることは意図していない。理解しておかねばならないことは、本明細書で使用されている用語は、単に説明のためのものであって限定しているのではないということ、そして本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更を行ってよいということである。

【 図 5 】

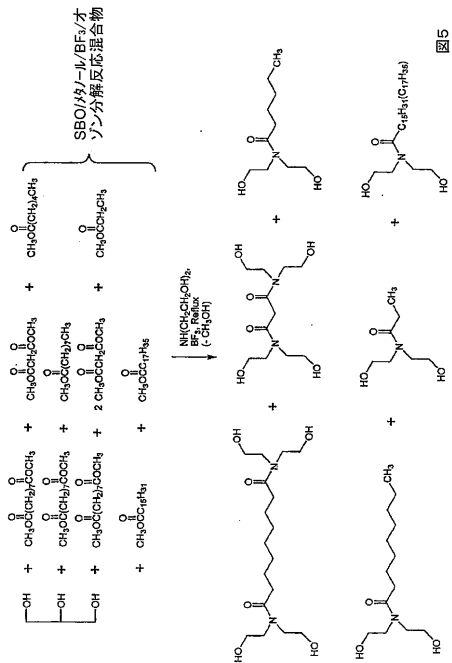


図5

【 図 6 】

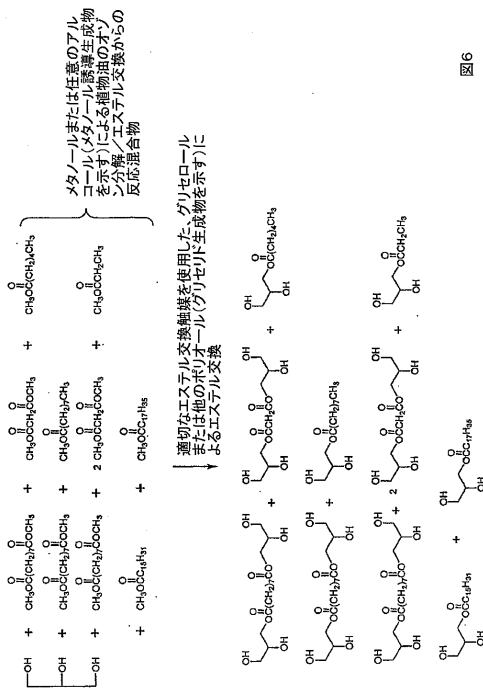


図6

【 図 7 】

大豆油の直接アミド化

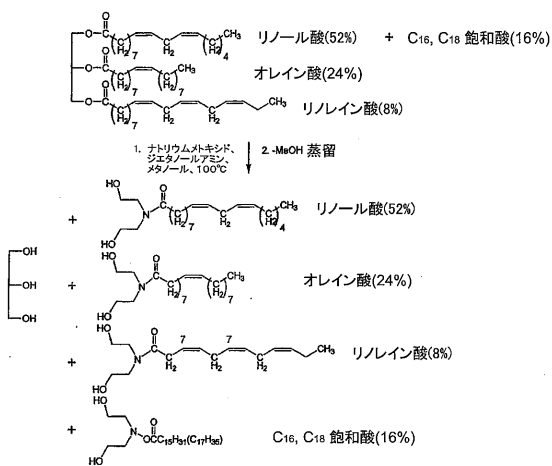


図7

【 図 8 】

大豆油のエステル交換

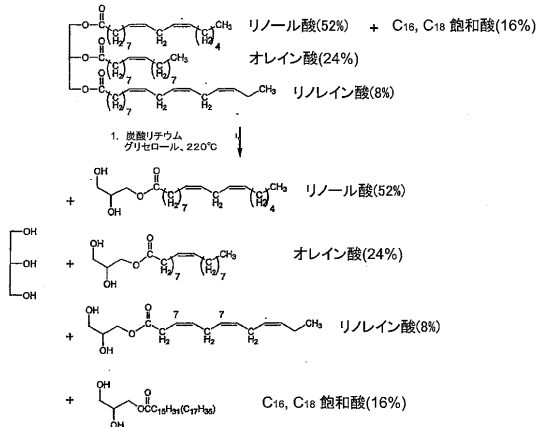


図8

【 図 9 】

大豆油エステルポリオールおよび混合ポリオール中の主要なアゼライン酸(G3)成分

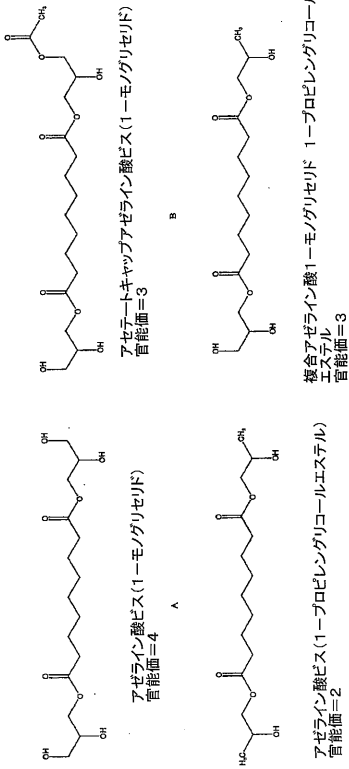


図9

【 図 1 1 】

混合大豆油エステルおよびアミドポリオール

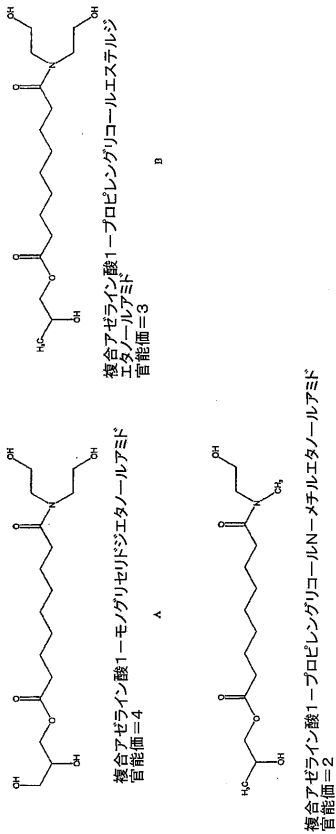


図11

【 図 1 0 】

アゼライン酸アミドポリオールおよび混合アミドポリオール

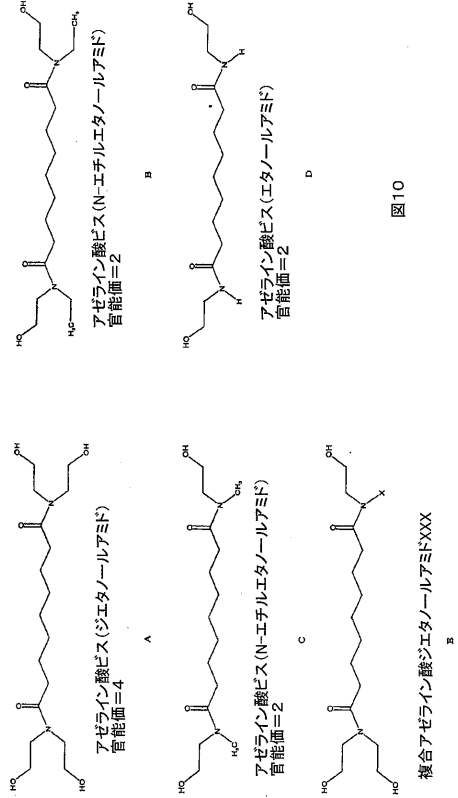
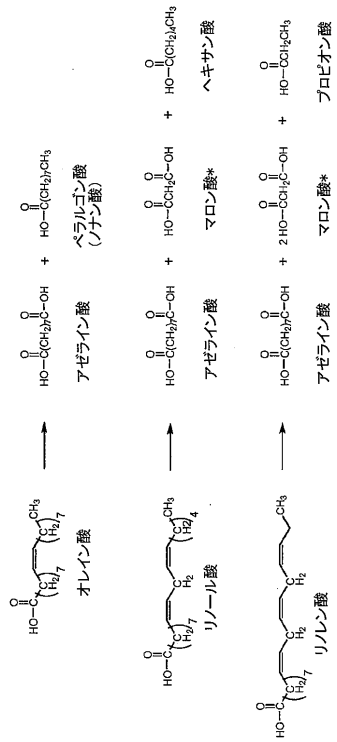


図10

【 図 1 2 】

図12 脂肪酸の酸化開裂によって生成される特定の酸化酸

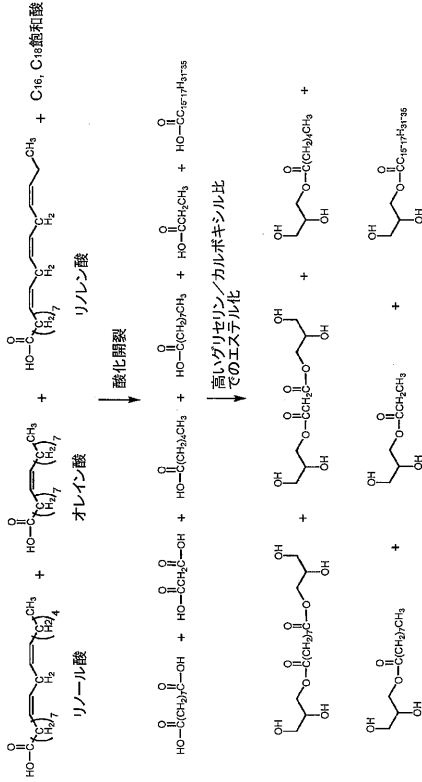


変化する
 $\text{HO-C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$
 ハリタミン酸またはステアリン酸(飽和)

* マロン酸は、脱炭酸して酢酸と二酸化炭素を生成する(反応温度が90℃を超える場合)

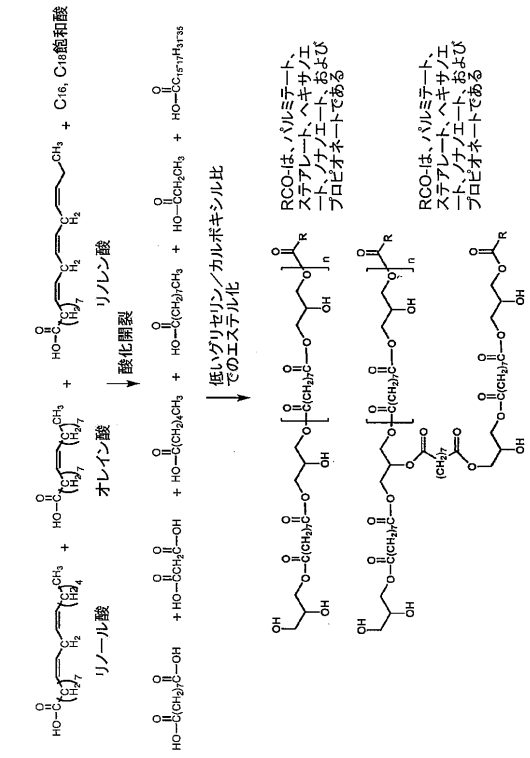
【 図 1 3 】

図 13 典型的な脂肪酸成分の酸化開裂による酸化酸の生成と、それに続く、比較的高いヒドロキシノルカルボキシルの高い比でのグリセリンによるエステル化



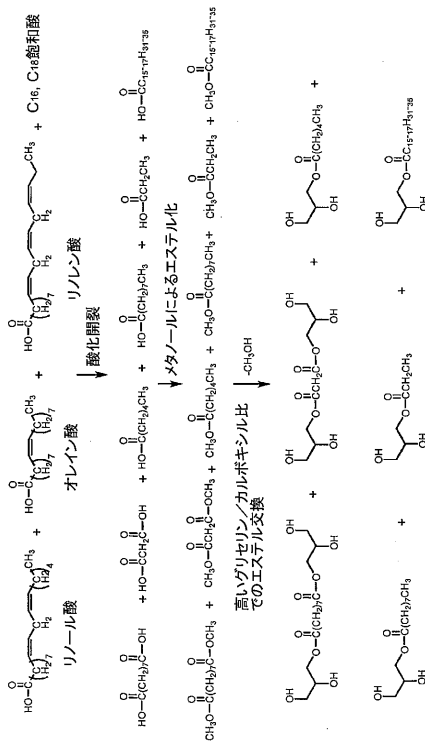
【 図 1 4 】

図 14 比較的低いヒドロキシノルカルボキシル比における、グリセリンによる脂肪酸酸化酸のエステル化から形成される生成物ポリオール(単糖性酸によるキャベジドグリセリンが関与する薬種を示す)



【 図 1 5 A 】

図 15A 脂肪酸の酸化開裂による酸化酸の生成と、それに続く、メタノールによるエステル化と比較的高いヒドロキシルノルカルボキシル比でのグリセリンによるエステル交換



【 図 1 5 B 】

図 15B 脂肪酸の酸化開裂による酸化酸の生成と、それに続く、メタノールによるエステル化と比較的高いヒドロキシルノルカルボキシル比でのグリセリンによるエステル交換

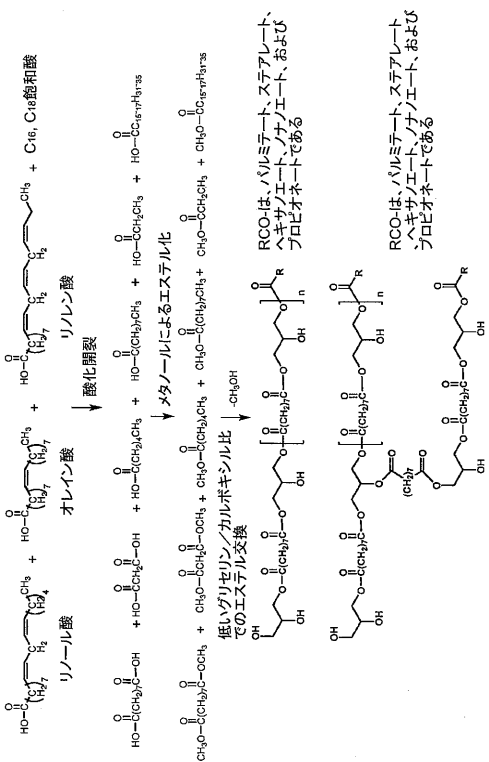


図18. トリグリセリドまたは脂肪酸の初期アミド化と、それに続く酸化開裂および低いヒドロキシノルカルボキシル/カルボキシル比でのグリセリンによるエステル化

【 図 1 8 】

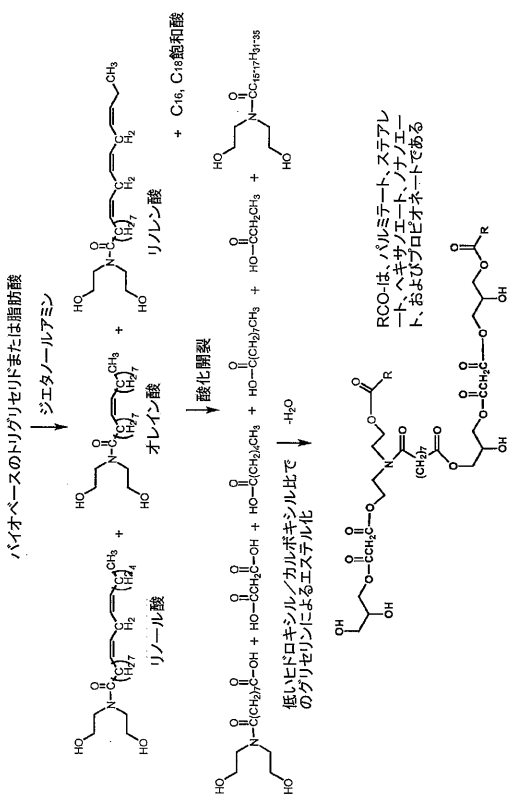


図16. 脂肪酸メチルエステルへの酸化開裂と、それに続くメタノールによるエステル化および高いヒドロキシノルカルボキシル比と低いヒドロキシノルカルボキシル比でのグリセリンによるエステル交換

【 図 1 6 】

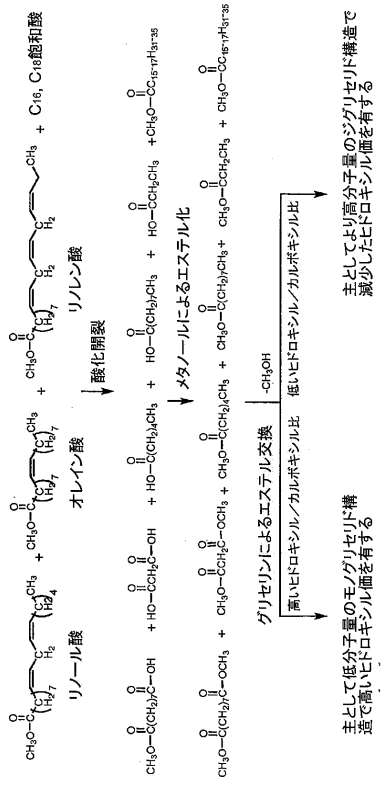
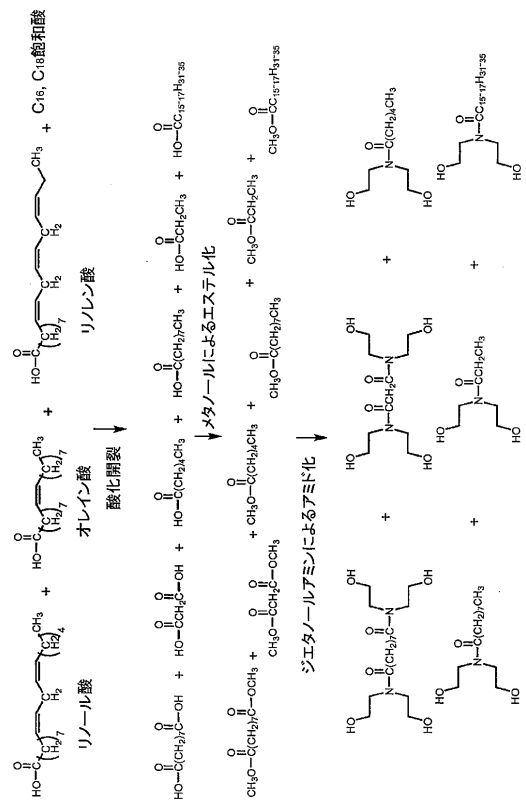


図17. 代表的な脂肪酸成分の酸化開裂による脂肪酸の生成と、それに続くメタノールによるエステル化およびジエタノールアミンによるアミド化

【 図 1 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 C 69/38 (2006.01) C 0 7 C 69/38
 C 0 7 C 69/48 (2006.01) C 0 7 C 69/48
 C 0 7 C 231/02 (2006.01) C 0 7 C 231/02
 C 0 7 C 233/18 (2006.01) C 0 7 C 233/18

(74)代理人 100101373

弁理士 竹内 茂雄

(74)代理人 100118902

弁理士 山本 修

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 ベネッケ, ハーマン・ポール

アメリカ合衆国オハイオ州43220, コロンバス, ランズミア・レイン 920

(72)発明者 ガーバーク, ダニエル・ビー

アメリカ合衆国オハイオ州43004, ブラックリック, シダー・ラン・ドライブ 656

合議体

審判長 井上 雅博

審判官 佐藤 健史

審判官 木村 敏康

(56)参考文献 特表2008-539263(JP,A)

米国特許出願公開第2006/0194974(US,A1)

特開2001-72642(JP,A)

特表2010-526796(JP,A)

国際公開第93/02991(WO,A1)

特開平3-232839(JP,A)

特公昭36-4717(JP,B2)

特開昭60-209543(JP,A)

特開平10-259295(JP,A)

特開2007-284520(JP,A)

米国特許出願公開第2007/0276165(US,A1)

J-L. SEBEDIO 他2名著、COMPARISON OF THE REACTION PRODUCTS OF OLEIC ACID OZONIZED IN BCl_3 -, HCl - AND BF_3 -MeOH MEDIA、Chemistry and Physics of Lipids、Elsevier Scientific Publishers Ireland Ltd、1984年 vol.35、第21~28頁

D.L. Sparks, Jr. 著、OXIDATION OF LIPIDS IN A SUPERCRITICAL-FLUID MEDIUM、Mississippi State University、2008年、第33~40、68、210~222頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C1/00-409/44