



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0077212  
(43) 공개일자 2017년07월05일

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/><i>C08G 63/181</i> (2006.01) <i>C08G 63/78</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/><i>C08G 63/181</i> (2013.01)<br/><i>C08G 63/78</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7014759</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년10월30일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년05월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/075235</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/066791<br/>국제공개일자 2016년05월06일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>14191153.7 2014년10월30일<br/>유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>바스프 에스이<br/>독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:<br/>67056)</p> <p>(72) 발명자<br/>코헨 캐슬린<br/>독일 68163 만하임 빈텍슈트라쎄 44<br/>므농 신두<br/>중국 200135 푸둥 당샹 로드 1599 빌딩 31 룸 902</p> <p>(74) 대리인<br/>김진희, 김태홍</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 획득될 수 있는 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

1 이상의 디카르복실산(DC) 및/또는 1 이상의 디카르복실산 무수물(DCA) 및 또한 푸란디카르복실산을 1 이상의 적어도 이작용성 알콜(A)과 반응시켜 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 방법으로서,

- 제1 단계(1)에서, 반응물의 축합에 의해 생성될 수 있는 물의 총량을 기준으로 적어도 80 중량%의 축합수가 제거될 때까지 100~300℃의 범위의 온도에서 축합수를 제거하면서, 디카르복실산(DC) 및 디카르복실산 무수물(DCA)을 적어도 이작용성 알콜(A)과 반응시키고, 축합수의 양은 반응 용기로부터 증류에 의해 제거되는 물에 의해 측정되며,

- 제2 단계(2a)에서, 반응 혼합물이 50~150℃의 범위의 온도에 도달한 후, 푸란디카르복실산을 첨가하고, 이 후

- 다음 단계(2b)에서, 1 mg KOH/g 이하, 바람직하게는 0.8 mg KOH/g 이하의 산가가 도달될 때까지 150~300℃의 범위의 온도에서 반응 혼합물을 더 반응시키며,

상기 공정 단계들 중 어디에서도 추가의 유기 용매를 사용하지 않는 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (2b)에서의 반응은 0.7 mg KOH/g 이하, 바람직하게는 0.3 mg KOH/g 이하의 산가까지 수행되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 단계(1)에서의 온도는 150~250℃의 범위, 바람직하게는 160~220℃의 범위, 특히 바람직하게는 170~190℃의 범위인 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (2a)에서의 온도는 80~120℃의 범위, 바람직하게는 90~110℃의 범위인 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (2b)에서의 온도는 160~280℃의 범위, 바람직하게는 170~240℃의 범위, 특히 바람직하게는 190~210℃의 범위인 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 디카르복실산(DC) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, 지방족 및 방향족 디카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 디카르복실산(DC) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, 아디프산으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 디카르복실산 무수물(DCA) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, 지방족 및 방향족 디카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 디카르복실산 무수물(DCA) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는,

방향족 디카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 디카르복실산 무수물(DCA) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, 프탈산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 지방산이 사용되지 않는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 모노카르복실산이 사용되지 않는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 디카르복실산(DC)은 푸란디카르복실산이 아닌 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, 지방족 및 방향족 이작용성 알콜로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, 지방족 이작용성 알콜로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, 디에틸렌 글리콜(DEG), 메틸 에틸 글리콜(MEG), 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸 글리콜, 트리 메틸올프로판, 폴리에테르 폴리올로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, DEG, MEG, 폴리에테르 폴리올로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, DEG로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 생성물의 OH가는 50~300 mg KOH/g, 바람직하게는 150~300 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 160~300 mg KOH/g의 범위인 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 생성물이 25℃에서 액체인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 생성물의 75℃에서의 점도가 40000 mPas 이하, 바람직하게는 15000 mPas 이하이고, 상기 점도는 DIN EN ISO 3219(1994년 10월 1일 판)에 따라 25℃에서 50 1/s의 전단 속도에서 스펀들 CC 25 DIN(스펀들 직경: 12.5 mm; 측정 실린더의 내경: 13.56 mm)을 이용하여 Rheotec RC 20 회전 점도

계에 의해 측정되는 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

## 청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 푸란디카르복실산의 비율이 전체 회분을 기준으로 5~45 중량%, 바람직하게는 20~40 중량%인 것인 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

## 청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조할 수 있는 폴리에스테르 폴리올.

## 청구항 24

제23항에 있어서, 산가가 1 mg KOH/g 이하, 바람직하게는 0.8 mg KOH/g 이하이고, OH가는 50~300 mg KOH/g의 범위, 바람직하게는 150~300 mg KOH/g의 범위, 특히 바람직하게는 160~300 mg KOH/g의 범위인 것인 폴리에스테르 폴리올.

## 청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 폴리에스테르 폴리올이 25℃에서 액체이고/액체이거나, 폴리에스테르 폴리올의 75℃에서의 점도가 40000 mPas 이하, 바람직하게는 15000 mPas 이하이며, 상기 점도는 DIN EN ISO 3219(1994년 10월 1일 판)에 따라 25℃에서 50 1/s의 전단 속도에서 스피들 CC 25 DIN(스피들 직경: 12.5 mm; 측정 실린더의 내경: 13.56 mm)을 이용하여 Rheotec RC 20 회전 점도계에 의해 측정되는 것인 폴리에스테르 폴리올.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법 및 또한 상기 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 폴리에스테르 폴리올(폴리에스테르 알콜 또는 PESOL이라고도 일컬어짐)은 여러 공업 분야에서 사용되지만 특히 폴리우레탄(PU) 발포체(foam)의 제조에 사용된다.

[0003] PU 발포체, 예를 들어 경질 PU 발포체의 제조를 위한 PESOL의 용도에서, PESOL은 산가가 비교적 낮은 것이 바람직하다. 통상적으로는 2 mg KOH/g 이하 또는 바람직하게는 1 mg KOH/g 이하의 산가가 요구된다.

[0004] 이것은 PESOL의 산가가 지나치게 높으면 PU 발포체의 가수분해를 유도할 수 있기 때문이다.

[0005] 또한, 현재 폴리우레탄과 같은 플라스틱에 대한 기준으로서 석유계 원료에 대한 대안이 조사되고 있다. 화석 자원의 공급 제한으로 인하여, 바이오계(재생가능성) 원료가 점점 주목되고 있다.

[0006] 폴리머의 합성에 바이오계 원료를 사용하는 것은 화학 공업의 떠오르는 트렌드이다. 이들 바이오 재생가능성 원료는 일반적으로 탄수화물 또는 천연 오일로부터 제조될 수 있다. 글루코오스의 5-히드록시메틸푸르푸랄(HMF)로의 전환은, 더 반응되어 다수의 유도체를 생성할 수 있는, 예를 들어 푸란디카르복실산 및 테트라히드로비스히드록시메틸푸란(THF디올)을 생성할 수 있는 기반 화학물질을 제공한다.

[0007] 따라서, 푸란디카르복실산은 바이오계(재생가능성) 소스로부터 얻어질 수 있는 화합물이다.

[0008] 푸란디카르복실산을, PESOL의 제조에서, 추후 더 가공되어 PU 발포체, 특히 경질 PU 발포체를 생성할 수 있는 바이오계 원료로서 사용할 수 있는 것이 또한 요망된다.

[0009] 푸란디카르복실산의 폴리에스테르 폴리알콜(PESOL)로의 전환은 이미 문헌으로부터 공지되어 있고 다수의 특허, 예를 들어 W02012/005648호, W02012/005647호, W02012/005645호, W02013/109834호에 개시되어 있다. 이들 특허에서, 푸란디카르복실산(FDCA)계 생성물은 대부분 단일 단계 공정으로 또는 크실렌과 같은 엔트레이터를 사용하여 제조되었다. 그러나, 1.5 mg KOH/g 초과인 산가를 갖는 생성물만이 여기서 수득될 수 있었다.

[0010] 이렇게, 이전에 공지된, 앞에서 언급한, 푸란디카르복실산을 사용하여 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 단일 단계 용매계 공정은, PU 발포체의 제조를 위한 수득된 폴리에스테르 폴리올의 용도를 저해하는 비교적 높은 산가

(일반적으로 1.5 mg KOH/g 초과)를 갖는 생성물을 제공한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명의 과제는, 바람직하게는 1 mg KOH/g 미만 또는 더 바람직하게는 0.8 mg KOH/g 미만의 매우 낮은 산가를 갖는 생성물을 제공하는, 푸란디카르복실산을 이용한 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 공정 경제의 이유에서, 추가의 유기 용매, 특히 크실렌과 같은 고비등 유기 용매의 사용은 가능한 한 생략되어야 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 놀랍게도 이 과제는, 1 이상의 디카르복실산 또는 이의 무수물을 먼저 비교적 고온에서 1 이상의 디올과 반응시키고 반응수를 대부분 제거하고, 그 이후에서야 푸란디카르복실산을 저온에서 첨가하고 다시 온도를 증가시킨 후 반응 혼합물과 반응시키는 2단계 무용매 합성 방법에 의해 달성될 수 있었다.
- [0013] 따라서, 본 발명은 1 이상의 디카르복실산(DC) 및/또는 1 이상의 디카르복실산 무수물(DCA) 및 또한 푸란디카르복실산과 1 이상의 적어도 이작용성 알콜(A)을 반응시킴으로써 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 방법을 제공하며, 여기서
- [0014] · 제1 단계(1)에서는, 적어도 80 중량%의 축합수가 제거될 때까지 100~300℃의 범위의 온도에서 축합수를 제거하면서, 디카르복실산(DC) 및 디카르복실산 무수물(DCA)을 적어도 이작용성 알콜(A)과 반응시키고,
- [0015] · 제2 단계(2a)에서는, 반응 혼합물이 50~150℃의 범위의 온도에 도달한 후, 푸란디카르복실산을 첨가하고, 이후
- [0016] · 다음 단계(2b)에서는, 1 mg KOH/g 이하, 바람직하게는 0.8 mg KOH/g 이하의 산가가 도달될 때까지 150~300℃의 범위의 온도에서 반응 혼합물을 더 반응시키며,
- [0017] 상기 공정 단계들 중 어디에서도 추가의 유기 용매가 사용되지 않는다.
- [0018] 적어도 80 중량%의 축합수가 제거된다는 표현은 반응물의 축합에 의해 생성될 수 있는 물의 총량을 기준으로 한다. 축합수의 양은 반응 용기로부터 증류에 의해 제거되는 물에 의해 측정된다.
- [0019] 본 발명에 따르면, 추가의 유기 용매가 반응 단계의 어디에서도 사용되지 않는다는 표현은, 용매인 것으로 고려될 수 있는 반응물은 별도로 하고, 용매가 사용되지 않음을 의미한다.
- [0020] 본 발명은 나아가 본 발명의 방법에 의해 제조가능한 폴리에스테르 폴리올을 제공하며, 또한, 1 이상의 적어도 이작용성 이소시아네이트 및 임의로 1 이상의 발포제와의 반응에 의한 폴리우레탄 발포체, 바람직하게는 경질 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한, 본 발명의 또는 본 발명 방법에 의해 제조가능한 폴리에스테르 폴리올의 용도를 제공한다.
- [0021] 본 발명의 맥락에서, 용어 "이작용성 알콜"은 2개의 유리 (즉, 반응성) 알콜 작용기를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0022] 본 발명 방법의 한 실시양태에서, 단계 (2b)에서의 반응은 0.7 mg KOH/g 이하, 바람직하게는 0.3 mg KOH/g 이하의 산가까지 수행된다.
- [0023] 산가를 측정하기 위하여, 반응 혼합물의 샘플은 일반적으로 본 발명의 공정 동안 2~3 시간마다 채취된다.
- [0024] 본 발명 방법의 추가의 실시양태에서, 제1 단계(1)에서의 온도는 150~250℃의 범위, 바람직하게는 160~220℃의 범위, 특히 바람직하게는 170~190℃의 범위내이다.
- [0025] 본 발명 방법의 한 실시양태에서, 단계 (2a)에서의 온도는 80~120℃의 범위, 바람직하게는 90~110℃의 범위내이다.
- [0026] 본 발명 방법의 추가의 실시양태에서, 단계 (2b)에서의 온도는 160~280℃의 범위, 바람직하게는 170~240℃의 범위, 특히 바람직하게는 190~210℃의 범위내이다.
- [0027] 본 발명 방법의 한 실시양태에서, 디카르복실산(DC) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는, 지방족 및 방향족 디카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택된다.

- [0028] 본 발명 방법의 추가의 실시양태에서는, 단 하나의 디카르복실산(DC)이 사용된다. 이 디카르복실산(DC)은 바람직하게는 아디프산이다.
- [0029] 본 발명 방법의 한 실시양태에서, 디카르복실산 무수물(DCA) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는 지방족 및 방향족 디카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0030] 본 발명 방법의 추가의 실시양태에서, 디카르복실산 무수물(DCA) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는 방향족 디카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0031] 본 발명 방법의 바람직한 실시양태에서는, 단 하나의 디카르복실산 무수물(DCA)이 사용된다. 이 디카르복실산 무수물은 특히 바람직하게는 프탈산 무수물이다.
- [0032] 본 발명 방법의 바람직한 실시양태에서는, 지방산이 사용되지 않는다.
- [0033] 본 발명 방법의 추가의 바람직한 실시양태에서는, 모노카르복실산이 사용되지 않는다.
- [0034] 본 발명 방법의 바람직한 실시양태에서, 디카르복실산은 푸란디카르복실산이 아니다.
- [0035] 본 발명 방법의 한 실시양태에서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는 지방족 및 방향족 이작용성 알콜로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0036] 본 발명 방법의 추가의 실시양태에서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는 지방족 이작용성 알콜로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0037] 본 발명 방법의 바람직한 실시양태에서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는 디에틸렌 글리콜(DEG), 메틸 에틸 글리콜(MEG), 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 폴리에테르 폴리올로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0038] 본 발명 방법의 추가의 바람직한 실시양태에서는, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는 DEG, MEG, 폴리에테르 폴리올로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0039] 본 발명 방법의 한 실시양태에서, 이작용성 알콜(A) 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두는 DEG로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0040] 본 발명 방법의 한 실시양태에서, 푸란디카르복실산의 비율은 전체 회분(batch)을 기준으로 5~45 중량%, 바람직하게는 20~40 중량%이다.
- [0041] 수득되는 PESOL 생성물의 OH가는 일반적으로 50~300 mg KOH/g의 범위내이다. 바람직한 생성물은 150~300 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 160~300 mg KOH/g의 범위 내의 OH가를 가진다.
- [0042] 본 발명 방법으로 수득되는 생성물은 일반적으로 25℃에서 액체이다. "액체"는 특히 25℃에서의 점도가 1~40000 mPas임을 의미한다.
- [0043] 일반적으로, 본 발명에 따른 생성물은 75℃에서의 점도가 40000 mPas 이하, 바람직하게는 15000 mPas 이하이다.
- [0044] 상기 언급한 바와 같이, 본 발명 방법에 의해 제조가능한 폴리에스테르 폴리올이 또한 본 발명에 의해 제공된다.
- [0045] 이 폴리에스테르 폴리올의 산가는 1 mg KOH/g 이하, 바람직하게는 0.8 mg KOH/g 이하이다. 또한, 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 50~300 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 150~300 mg KOH/g, 매우 특히 바람직하게는 160~300 mg KOH/g의 범위의 OH가를 가진다.
- [0046] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 25℃에서 액체이고/액체이거나 75℃에서의 점도가 40000 mPas 이하, 특히 바람직하게는 15000 mPas 이하이다.
- [0047] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은, 푸란디카르복실산에서 유래하는 빌딩 블록을 포함하는 PESOL이다. 푸란디카르복실산에서 유도되는 단위의 비율은 바람직하게는 PESOL의 총 중량을 기준으로 5~45 중량%, 바람직하게는 20~40 중량%이다.
- [0048] 따라서, 본 발명은 또한, 바람직한 실시양태에서, PESOL의 총 중량을 기준으로 푸란디카르복실산으로부터 유도된 단위를 5~45 중량%, 바람직하게는 20~40 중량% 포함하고, 1 mg KOH/g 이하, 바람직하게는 0.8 mg KOH/g 이하의 산가, 및 50~300 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 150~300 mg KOH/g, 매우 특히 바람직하게는 160~300

mg KOH/g의 OH가를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 제공하며, 상기 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 25℃에서 액체이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 이제 본 발명을 이하의 실시예들에 의해 예시한다. 여기서, 실시예들은 오직 예시를 목적으로 하는 것이고 어떤 식으로든 본 발명 및 청구범위의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0050] 방법:
- [0051] 점도 측정:
- [0052] 달리 명시하지 않는 한, 폴리올의 점도는 25℃에서 DIN EN ISO 3219(1994년 10월 1일 판)에 따라 50 1/s의 전단 속도에서 스피ndl CC 25 DIN(스핀들 직경: 12.5 mm; 측정 실린더의 내경: 13.56 mm)을 이용하는 Rheotec RC 20 회전 점도계에 의해 측정하였다.
- [0053] 히드록실가의 측정:
- [0054] 히드록실가는 프탈산 무수물 방법 DIN 53240(1971년 12월 1일 판)에 의해 측정되었고 mg KOH/g으로 기록되어 있다.
- [0055] 산가의 측정:
- [0056] 산가는 DIN EN 1241(1998년 5월 1일 판)에 따라 측정되었고 mg KOH/g으로 기록되어 있다.
- [0057] 실시예
- [0058] 실시예 1)
- [0059] 먼저 619.7 g의 아디프산 및 563.6 g의 2-메틸-1,3-프로판디올을, 온도계, 질소 유입구, 교반기 및 히팅 맨틀이 제공된 2000 ml 둥근 바닥 플라스크에 도입한다. 생성된 반응수를 증류에 의해 혼합물로부터 연속적으로 제거한다. 105 g의 증류물이 수거된 후, 혼합물을 100℃로 냉각하고 220.5 g의 푸란디카르복실산을 첨가한다. 혼합물을 이후 산가가 <1.0 mg KOH/g인 생성물이 얻어질 때까지 200℃에서 더 축합한다(산가를 측정하기 위하여 2~3 시간마다 반응 혼합물의 샘플을 채취하였다). 총 반응 시간은 19 시간이었다.
- [0060] 수득된 폴리머는 이하의 특성을 가진다:
- [0061] 산가: 0.163 mg KOH/g
- [0062] 히드록실가: 60.23 mg KOH/g
- [0063] 75℃에서의 점도: 2352 mPas
- [0064] 실시예 2)
- [0065] 573.6 g의 프탈산 무수물 및 1531.3 g의 디에틸렌 글리콜을, 온도계, 질소 유입구, 교반기 및 히팅 맨틀이 제공된 3000 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 180℃로 가열하고, 생성된 증류물을 증류에 의해 연속적으로 제거한다(30 g의 증류물). 이후, 혼합물을 100℃로 냉각하고 604.5 g의 푸란디카르복실산을 첨가한다. 혼합물을 이후 산가가 <1.0 mg KOH/g인 생성물이 생성될 때까지 200℃에서 더 축합한다(산가를 측정하기 위하여 2~3 시간마다 반응 혼합물의 샘플을 채취하였다). 총 반응 시간은 12 시간이었다.
- [0066] 수득된 폴리머는 이하의 특성을 가진다:
- [0067] 산가: 0.69 mg KOH/g
- [0068] 히드록실가: 293.3 mg KOH/g
- [0069] 25℃에서의 점도: 10100 mPas
- [0070] 실시예 3)
- [0071] 189.6 g의 아디프산 및 297.5 g의 1,4-시클로헥산디메탄올(이성질체의 혼합물)을, 온도계, 질소 유입구, 교반기 및 히팅 맨틀이 제공된 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 180℃로 가열한다. 여기서, 42.4 g(90.6 중량%)의 수성 증류물을 증류에 의해 제거한다. 이후, 혼합물을 100℃로 냉각하고 67.5 g의 푸란디카르복실산을

첨가한다. 혼합물을 이후 산가가 <1.0 mg KOH/g인 생성물이 생성될 때까지 200℃에서 더 축합한다(산가를 측정하기 위하여 2~3시간마다 반응 혼합물의 샘플을 채취하였다). 총 반응 시간은 9 시간이었다.

[0072] 수득된 폴리머는 이하의 특성을 가진다:

[0073] 산가: <0.1 mg KOH/g

[0074] 히드록실가: 68.5 mg KOH/g

[0075] 75℃에서의 점도: 37100 mPas

[0076] 실시예 4)

[0077] 상기 실시예들과 유사한 방식으로, 159.87 g의 아디프산, 57.11 g의 트리메틸올프로판 및 341.08 g의 네오펜틸 글리콜을 반응 용기에 넣고 물을 연속적으로 제거하면서 180℃에서 축합한다. 38.8 g(96 중량%)의 증류물을 제거한 후 혼합물을 100℃로 냉각하였다. 이 온도에 도달된 후, 170.8 g의 2,5-푸란디카르복실산을 첨가하고 혼합물을 다시 200℃로 가열한다. 생성물이 <1 mg KOH/g의 산가를 획득할 때까지 반응을 계속하였다(산가를 측정하기 위하여 2~3시간마다 반응 혼합물의 샘플을 채취하였다). OHN은 3시간 동안 180℃에서 반응된 6.8 g의 네오펜틸 글리콜의 첨가에 의해 설정되었다. 13 시간의 반응 시간 이내에 생성물이 얻어졌다.

[0078] 폴리에스테르 폴리올은 이하의 특성을 가졌다:

[0079] 산가: <0.2 mg KOH/g

[0080] OHN: 118 mg KOH/g

[0081] 75℃에서의 점도: 13030 mPas

### 표 1

[0082]

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| 산가              | <0.2 mg KOH/g |
| OH가             | 118 mg KOH/g  |
| Karl-Fischer    | 0.009 %       |
| 콘-플레이트 점도계, 75℃ | 13 030 mPa*s  |

[0083] 비교예 1

[0084] 163.6 g의 아디프산, 174.7 g의 2,5-푸란디카르복실산 및 58.4 g의 트리멜리트산을, 온도계, 질소 유입구, 교반기 및 히팅 맨틀이 제공된 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 120℃로 가열한다. 상기 온도에 도달되었을 때, 40 ppm의 티타늄 테트라부톡시드를 촉매로서 첨가한다. 이후 균질한 혼합물을 180℃로 더 가열하였고 생성된 축합수를 연속적으로 제거하였다. 증류 제거되는 물의 양이 감소된 후, 반응 온도를 200℃로 증가시키고 진공을 적용하였다. OHN을 설정하기 위하여 진공을 깨고 40.7 g의 네오펜틸 글리콜을 추가로 혼합물에 첨가하였다. 24 시간의 반응 시간 후에도, <1 mg KOH/g의 산가가 달성될 수 없었다(산가를 측정하기 위하여 2~3시간마다 반응 혼합물의 샘플을 채취하였다).

[0085] 수득된 생성물은 이하의 특성을 가졌다:

[0086] 산가: 6.8 mg KOH/g

[0087] OH가: 114.6 mg KOH/g

[0088] 콘-플레이트 점도계, 75℃: 36720 mPa\*s

[0089] 실험 데이터로부터, PESOL의 제조를 위한 2단계 무용매 공정이 단일 단계 공정에 비하여 현저히 더 낮은 생성물의 산가를 제공한다는 것이 분명하다.