



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0140367
(43) 공개일자 2015년12월15일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 307/24 (2006.01) C07D 307/12 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07D 307/24 (2013.01)
C07D 307/12 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7032031</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년04월11일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년11월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/057411</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/167108
국제공개일자 2014년10월16일</p> <p>(30) 우선권주장
13163577.3 2013년04월12일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트비히스펜</p> <p>(72) 발명자
바그너, 요헨
독일 66957 루페르츠바일러 암 호엔 부쉬 16
브라이츠하이델, 보리스
독일 67165 발트제 괴테스트라체 72
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
양영준, 이귀동</p> |
|--|---|

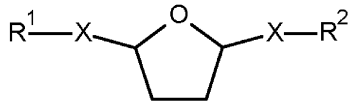
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 테트라히드로푸란 유도체 및 가소제로서의 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 테트라히드로푸란 유도체, 상기 테트라히드로푸란 유도체를 함유하는 가소제 조성물, 열가소성 중합체 또는 엘라스토머 및 상기 테트라히드로푸란 유도체를 함유하는 성형 물질에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 테트라히드로푸란 유도체의 제조 방법, 및 상기 테트라히드로푸란 유도체의 용도에 관한 것이다.

<화학식 I>



상기 식에서, X는 $-(C=O)-O-$, $-(CH_2)_n-O-$, 또는 $-(CH_2)_n-O-(C=O)-$ 를 나타내고, 여기서 *는 테트라히드로푸란 고리에 결합하는 지점을 나타내고, n은 값 0, 1 또는 2를 갖고; R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₄-C₅ 알킬 및 C₅-C₆ 시클로알킬로부터 선택되고, 상기 시클로알킬 기는 비치환되거나 또는 적어도 하나의 C₁-C₁₀ 알킬 기에 의해 치환될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/12 (2013.01)

(72) 발명자

본, 마틴 알렉산더

독일 68161 만하임 엠7 2

블랑크, 베노이트

독일 68535 에딘겐-네카르하우젠 그라프-본-오베른
도르프-스트라쎄 23

킨들러, 알로이스

독일 67269 그뤼슈타트 로센베크 3

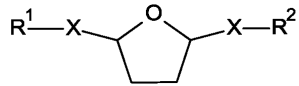
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물.

<화학식 I>



상기 식에서,

X는 $-(C=O)-O-$, $-(CH_2)_n-O-$ 또는 $-(CH_2)_n-O-(C=O)-$ 이고, 여기서 *는 테트라히드로푸란 고리의 연결 지점이 고, n은 값 0, 1 또는 2를 가지며;

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 C_4-C_5 -알킬 및 C_5-C_6 -시클로알킬로부터 선택되고, 여기서 시클로알킬 모이어티는 비치환되거나 또는 적어도 하나의 C_1-C_{10} -알킬 모이어티에 의한 치환을 가질 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 비분지형 또는 분지형 C_4 -알킬 모이어티인 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 n-부틸 또는 이소부틸인 화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 기 X 둘 다가 $-(C=O)-O-$ 인 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 및 화학식 I의 화합물과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함하는 가소제 조성물.

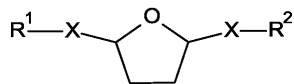
청구항 6

제5항에 있어서, 화합물 (I)과 상이한 가소제가 디알킬 프탈레이트, 알킬 아르알킬 프탈레이트, 디알킬 테레프탈레이트, 트리알킬 트리멜리테이트, 디알킬 아디페이트, 알킬 벤조에이트, 글리콜의 디벤조산 에스테르, 히드록시벤조산 에스테르, 포화된 모노- 및 디카르복실산의 에스테르, 불포화 디카르복실산의 에스테르, 방향족 술폰산의 아마이드 및 에스테르, 알킬술폰산 에스테르, 글리세롤 에스테르, 이소소르비드 에스테르, 인산 에스테르, 시트르산 트리에스테르, 알킬피롤리돈 유도체, 2,5-푸란디카르복실산 에스테르, 트리글리세리드 및 포화 또는 불포화 지방산에 기초한 에폭시화된 식물성 오일, 지방족 및/또는 방향족 폴리카르복실산과 적어도 2개의 알콜로부터 유도된 폴리에스테르로부터 선택된 것인 가소제 조성물.

청구항 7

적어도 하나의 중합체 및 하기 화학식 I의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성형 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서, X , n , R^1 및 R^2 는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같다.

청구항 8

제7항에 있어서, 화학식 I의 화합물과 상이한 적어도 하나의 가소제, 바람직하게는 제6항에 정의된 바와 같은 가소제로부터 선택된 것을 또한 포함하는 성형 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 중합체가

- C_2 - C_{10} -모노올레핀, 1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔, 비닐 알콜 및 그의 C_2 - C_{10} -알킬 에스테르, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, C_1 - C_{10} -알콜의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 비닐방향족, (메트)아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 및 α , β -에틸렌계 불포화 모노- 및 디카르복실산으로부터 선택된 적어도 하나의 공중합 단량체를 포함하는 단독- 및 공중합체,

- 비닐 아세탈의 단독- 및 공중합체,

- 폴리비닐 에스테르,

- 폴리카르보네이트,

- 폴리에스테르,

- 폴리에테르,

- 폴리에테르 케톤,

- 열가소성 폴리우레탄,

- 폴리술퍼드,

- 폴리술폰,

- 폴리에테르 술폰,

- 셀룰로스 알킬 에스테르, 및

이들의 혼합물

로부터 선택된 열가소성 중합체인 성형 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 열가소성 중합체가 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 비닐 아세테이트의 단독- 및 공중합체, 스티렌의 단독- 및 공중합체, 폴리아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 또는 폴리술퍼드로부터 선택된 것인 성형 조성물.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 열가소성 중합체가 폴리비닐 클로라이드 (PVC)인 성형 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 및 임의로 화학식 I의 화합물과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함하며, 총 가소제 함량이 1.0 내지 400 phr인 성형 조성물.

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서, 폴리비닐 클로라이드와 상이한 적어도 하나의 열가소성 중합체, 화학식 I의 적어도 하나의 화합물, 및 임의로 화학식 I의 화합물과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함하며, 총 가소제 함량이 0.5 내지 300 phr인 성형 조성물.

청구항 14

제7항 또는 제8항에 있어서, 중합체가 엘라스토머, 바람직하게는 천연 고무, 합성 고무 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 성형 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 및 임의로 화학식 I의 화합물과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함하며, 총 가소제 함량이 1.0 내지 60 phr인 성형 조성물.

청구항 16

a) 임의로 2,5-푸란디카르복실산 또는 그의 무수물 또는 아실 할라이드를 촉매의 존재 하에 C₁-C₃-알칸올과 반응시켜 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트를 얻고,

b1) 2,5-푸란디카르복실산 또는 그의 무수물 또는 아실 할라이드, 또는 단계 a)에서 수득한 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트를 적어도 하나의 촉매의 존재 하에 적어도 하나의 알콜 R¹-OH, 및 R¹ 및 R²가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 알콜 R²-OH와 반응시켜 하기 화학식 I.1a의 화합물을 얻고,

c1) 단계 b1)에서 수득한 화합물 (I.1a)를 적어도 하나의 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하여 수소화시켜 하기 화학식 I.1의 화합물을 얻거나,

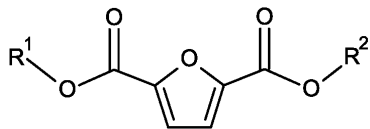
또는

b2) 2,5-푸란디카르복실산 또는 단계 a)에서 수득한 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트를 적어도 하나의 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하여 수소화시켜 하기 화학식 I.1b의 화합물을 얻고,

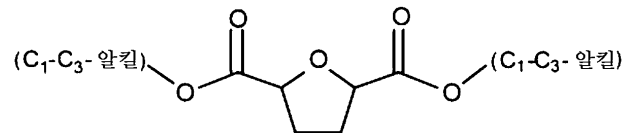
c2) 단계 b2)에서 수득한 화합물 (I.1b)를 촉매의 존재 하에 적어도 하나의 알콜 R¹-OH, 및 R¹ 및 R²가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 알콜 R²-OH와 반응시켜 하기 화학식 I.1의 화합물을 얻는 것인

하기 화학식 I.1의 화합물의 제조 방법.

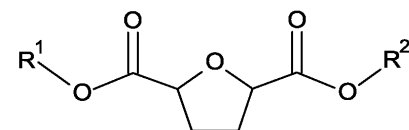
<화학식 I.1a>



<화학식 I.1b>



<화학식 I.1>



상기 식에서, R¹ 및 R²는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같다.

청구항 17

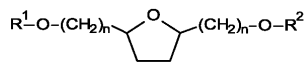
a) 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 ($n = 1$) 또는 2,5-디(히드록시에틸)테트라히드로푸란 ($n = 2$)에 대하여, 염기의 존재 하에 적어도 하나의 알킬화 시약 R^1-Z , 및 R^1 및 R^2 가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 알킬화 시약 R^2-Z (여기서, Z는 이탈기임)를 사용하여 반응을 수행하여 하기 화학식 I.2의 화합물을 얻거나,

또는

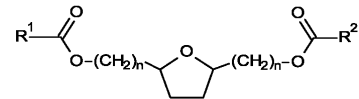
b) 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 ($n = 1$) 또는 2,5-디(히드록시에틸)테트라히드로푸란 ($n = 2$)에 대하여, 적어도 하나의 3급 아민의 존재 하에 적어도 하나의 아실 할라이드 $R^1-(C=O)X$, 및 R^1 및 R^2 가 상이한 경우 적어도 하나의 아실 할라이드 $R^2-(C=O)X$ (여기서, X는 Br 또는 Cl임)를 사용하여 반응을 수행하여 하기 화학식 I.3의 화합물을 얻는 것인

하기 화학식 I.2 또는 I.3의 화합물의 제조 방법.

<화학식 I.2>



<화학식 I.3>



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같고, n은 값 1 또는 2를 갖는다.

청구항 18

제17항에 있어서, 이탈기 Z가 Br, Cl, 및 토실, 메실 또는 트리플릴 기로부터 선택된 모이어티인 방법.

청구항 19

열가소성 중합체 및 엘라스토머를 위한 가소제로서의, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 또는 제5항 또는 제6항에 정의된 바와 같은 가소제 조성물의 용도.

청구항 20

폴리비닐 클로라이드를 포함하거나 또는 폴리비닐 클로라이드로 구성된 열가소성 중합체를 위한 가소제로서의, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 또는 제5항 또는 제6항에 정의된 바와 같은 가소제 조성물의 용도.

청구항 21

천연 및/또는 합성 고무를 포함하거나 또는 천연 및/또는 합성 고무로 구성된 엘라스토머를 위한 가소제로서의, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 또는 제5항 또는 제6항에 정의된 바와 같은 가소제 조성물의 용도.

청구항 22

플라스티졸에서의 가소제로서의, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 또는 제5항 또는 제6항에 정의된 바와 같은 가소제 조성물의 용도.

청구항 23

열가소성 중합체의 겔화에 필요한 온도를 감소시키기 위한 및/또는 겔화 속도를 증가시키기 위한 가소제로서의, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 적어도 하나의 화합물의 용도.

청구항 24

성형물 및 포일, 예를 들어 전기 장치의 하우징, 컴퓨터 하우징, 툴링(tooling), 파이핑(piping), 케이블, 호스, 와이어 피복물(wire sheathing), 윈도우 프로파일, 차량-구성 부품, 타이어, 가구, 쿠션 발포체 및 매트리스 발포체, 타폴린(tarpaulin), 가스킷, 복합 포일, 기록 디스크, 합성 피혁, 패키징 용기, 접착제-테이프 포일, 또는 코팅의 제조를 위한, 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 성형 조성물의 용도.

청구항 25

사람들 또는 식품과 직접 접촉하는 성형물 및 포일의 제조를 위한, 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 성형 조성물의 용도.

청구항 26

제25항에 있어서, 사람들 또는 식품과 직접 접촉하는 성형물 및 포일이 의료 제품, 위생 제품, 식품 또는 음료용 패키징, 인테리어 부문용 제품, 장난감 및 육아 물품, 스포츠 및 레저 제품, 의류, 및 또한 텍스타일용 섬유인 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 테트라히드로푸란 유도체, 상기 테트라히드로푸란 유도체를 포함하는 가소제 조성물, 열가소성 중합체 및 이러한 유형의 테트라히드로푸란 유도체를 포함하는 성형 조성물, 상기 테트라히드로푸란 유도체의 제조 방법, 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱에 보다 연성, 가요성 및/또는 신장성을 제공하기 위해, 가소제로서 공지된 것을 첨가함으로써 많은 플라스틱에서 목적하는 가공 성질 또는 목적하는 성능 특성이 달성된다. 보다 낮은 가공 온도 및 보다 낮은 사용 온도에서 목적하는 탄성 성질을 얻기 위해, 일반적으로 가소제는 플라스틱의 열가소성 영역을 보다 낮은 온도로 이동하는 역할을 한다.

[0003] 폴리비닐 클로라이드 (PVC)의 생산량은 어느 플라스틱보다도 가장 높은 것 중 하나이다. 이 물질은 다양하게 사용되기 때문에, 오늘날 일상생활에서 사용되는 광범위하게 다양한 제품에서 발견된다. 따라서 PVC는 매우 큰 경제적 중요성을 갖는다. PVC는 본질적으로, 약 80°C까지 경질 및 취성이며 열 안정화제 및 기타 첨가제를 첨가함으로써 강성 PVC (PVC-U) 형태로 사용되는 플라스틱이다. 가요성 PVC (PVC-P)는 적당한 가소제를 첨가하여야만 수득되며, 강성 PVC가 부적합한 많은 용품에 사용될 수 있다.

[0004] 통상적으로 가소제가 사용되는 그 밖의 중요한 열가소성 중합체의 예는 폴리비닐 부티랄 (PVB), 스티렌의 단독- 및 공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리술퍼드, 및 열가소성 폴리우레탄 (PU)이다.

[0005] PVC 및 그 밖의 플라스틱의 가소화를 위해 판매되는 많은 상이한 화합물들이 있다. 종래 여러 화학 구조의 알콕을 갖는 프탈산 디에스테르는 PVC와 우수한 상용성 및 유리한 성능 특성을 갖기 때문에 종종 가소제로서 사용되어 왔으며, 예로는 디에틸헥실 프탈레이트 (DEHP), 디이소노닐 프탈레이트 (DINP) 및 디이소데실 프탈레이트 (DIDP)가 있다. 단쇄 프탈레이트, 예를 들어 디부틸 프탈레이트 (DBP), 디이소부틸 프탈레이트 (DIBP), 벤질 부틸 프탈레이트 (BBP) 또는 디이소헥틸 프탈레이트 (DIHP)는 또한, 예를 들어 플라스틱으로서 공지된 것의 제조 시 겔화 조제 ("고속 퓨저(fuser)")로서 사용된다. 또한, 동일한 목적을 위해 단쇄 프탈레이트와 함께, 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트와 같은 디벤조산 에스테르를 사용하는 것이 가능하다. 알킬술폰산의 페닐 에스테르는 우수한 겔화 성질을 갖는 또 다른 부류의 가소제이며, 예를 들면 메사몰(Mesamol)® TP-LXS 51067로서 혼합물의 형태로 판매된다.

[0006] 먼저 플라스틱졸은 액체 가소제 중의 미세 분쇄 플라스틱의 현탁액이다. 여기서 가소제 중의 중합체의 용매화 속도는 주위 온도에서 매우 느리다. 중합체는 비교적 고온으로 가열 시에만 눈에 띄게 가소제에 용매화된다. 여기서 단리된 개별적인 중합체 응집체는 팽윤 및 융합하여 3차원의 고점도 겔이 얻어진다. 이 절차를 겔화라고 지칭하며, 겔화점 또는 용매화 온도라고 지칭되는 특정의 최소 온도에서 시작된다. 겔화 단계는 가역적이지 않다.

[0007] 플라스틱졸은 액체 형태를 취하기 때문에, 이들은 매우 광범위하게 다양한 물질, 예를 들어 텍스타일, 유리 부

직포 등의 코팅에 빈번히 사용된다. 상기 코팅은 빈번히 복수의 부층(sublayer)으로 구성되어 있다.

- [0008] 따라서, 플라스틱질의 산업적 가공 시에 종종 사용되는 질차에서, 플라스틱질 층을 형성하고, 이어서 플라스틱, 특히 PVC와 가소제를 용매화 온도 초과에서 초기 겔화시켜, 겔화된, 부분 겔화된, 및 비(非)겔화된 중합체 입자의 혼합물로 구성된 고체 층을 생성한다. 이어서, 상기 초기 겔화된 층에 다음 부층을 형성하고, 최종 층이 형성되면 전체 구조물을 그의 완전체로 가공하여 비교적 고온으로 가열함으로써 완전 겔화된 플라스틱 생성물을 얻는다.
- [0009] 플라스틱질의 제조와 함께, 또 다른 가능성은 가소제와 중합체의 건조 분쇄 혼합물의 제조이다. 그런 다음, 이들 건조 블렌드, 특히 PVC에 기초한 것들을 승온에서 예를 들면 압출에 의해 추가로 가공하여 펠릿을 얻거나, 또는 통상의 형상화 공정, 예컨대 사출 성형, 압출, 또는 캘린더링을 통해 가공하여 완전 겔화된 플라스틱 생성물을 얻을 수 있다.
- [0010] 특히 PVC 플라스틱질의 제조 및 가공 시에, 예를 들어 PVC 코팅의 생성을 위해, 무엇보다도 겔화 조제로서 이용 가능한 최소의 겔화점 및 저점도를 갖는 가소제를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 플라스틱질의 높은 저장 안정성도 바람직하다 (즉, 비(非)겔화된 플라스틱질은 주위 온도에서 시간이 흐름에 따라 점도 상승이 나타나지 않거나 또는 단지 약간 나타나도록 의도됨). 가능한 한, 이러한 성질은 다른 점도-감소 첨가제 및/또는 용매를 사용할 필요 없이 급속-겔화 성질을 갖는 적합한 가소제를 첨가하여 달성되도록 의도된다.
- [0011] 목적하는 성질을 달성하기 위한 또 다른 공지된 방법은 가소제의 혼합물을 사용하는 것, 예를 들어 우수한 열가소성 성질을 제공하지만 불량한 겔화 효과를 갖는 적어도 하나의 가소제를 적어도 하나의 겔화 조제와 조합하여 사용하는 것이다.
- [0012] 도입부에서 언급된 프탈레이트 가소제를 대체해야 할 필요성이 있는데, 이는 프탈레이트 가소제가 독물학적 문제가 전적으로 없는 것은 아니기 때문이다. 이는 구체적으로 장난감, 식품 패키징, 또는 의료 물품과 같은 민감한 용품 부문에 적용된다.
- [0013] 다양한 플라스틱, 구체적으로 PVC를 위한 다양한 대체 가소제가 선행 기술에 공지되어 있다.
- [0014] 선행 기술에 공지되어 있고 프탈레이트의 대안으로서 사용될 수 있는 가소제 부류는 WO 99/32427에 기재된 시클로헥산폴리카르복실산에 기초한다. 이들의 비수소화된 방향족 유사체와 달리, 이들 화합물은 독물학적 문제를 일으키지 않고, 심지어 민감한 용품 부문에서조차 사용될 수 있다. 상응하는 저급 알킬 에스테르는 일반적으로 급속-겔화 성질을 갖는다.
- [0015] WO 00/78704에는 합성 물질에서 가소제로서 사용되는 소정의 디알킬시클로헥산-1,3- 및 1,4-디카르복실산 에스테르가 기재되어 있다.
- [0016] US 7,973,194 B1에는 PVC를 위한 급속-겔화 가소제로서 디벤질 시클로헥산-1,4-디카르복실레이트, 벤질 부틸 시클로헥산-1,4-디카르복실레이트, 및 디부틸 시클로헥산-1,4-디카르복실레이트를 사용하는 것이 교시되어 있다.
- [0017] 몇몇의 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드رو푸란의 디에테르 유도체는 이미 공지된 물질이다. WO 2009/141166에는 화학식: $R''-TF-CH_2-O-R$ (여기서, TF는 2,5-이치환된 테트라히드رو푸란 고리이고, R은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌 기이고, R''은 메틸 기, 히드록시메틸 기, 또는 알돌 축합 생성물을 나타내거나, 또는 화학식: $-CH_2-O-R'$ (여기서, R'은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌 기임)의 알콕시메틸 기를 나타냄)의 고리-수소화된 알킬푸르푸릴 에테르로 구성된 연료 조성물이 기재되어 있다. 구체적으로는 모이어터 R 및 R'로서 단지 메틸 및 에틸이 사용된다. 상기 문헌에는 이들 화합물은 신규한 물질이라고 청구되어 있고 이들의 제조 방법도 기재되어 있으나, 이들을 가소제로서가 아닌 단지 연료 또는 연료 첨가제로서 사용하는 것만이 교시되어 있다.
- [0018] 2,5-푸란디카르복실산 (FDCA)의 에스테르는 또 다른 가소제 부류이다.
- [0019] WO 2012/113608에는 2,5-푸란디카르복실산의 C₅-디알킬 에스테르 및 가소제로서의 그의 용도가 기재되어 있다. 이들 단쇄 에스테르는 구체적으로 플라스틱질의 제조에 또한 적합하다.
- [0020] WO 2012/113609에는 2,5-푸란디카르복실산의 C₇-디알킬 에스테르 및 가소제로서의 그의 용도가 기재되어 있다.
- [0021] WO 2011/023490에는 2,5-푸란디카르복실산의 C₉-디알킬 에스테르 및 가소제로서의 그의 용도가 기재되어 있다.

[0022] WO 2011/023491에는 2,5-푸란디카르복실산의 C₁₀-디알킬 에스테르 및 가소제로서의 그의 용도가 기재되어 있다.

[0023] 알. 디. 샌더슨(R. D. Sanderson) 등 (J. Appl. Pol. Sci., 1994, vol. 53, 1785-1793)에는 2,5-푸란디카르복실산의 에스테르의 합성 및 플라스틱, 특히 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 폴리락트산 (PLA), 폴리히드록시부티르산 (PHB) 또는 폴리알킬 메타크릴레이트 (PAMA)를 위한 가소제로서의 그의 용도가 기재되어 있다. 구체적으로, 2,5-푸란디카르복실산의 디(2-에틸헥실), 디(2-옥틸), 디헥실, 및 디부틸 에스테르가 기재되어 있고, 이들의 가소화 성질은 동력학적 열 분석에 의해 특징지어 진다.

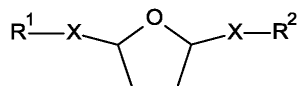
[0024] US 3,259,636에는 수소, 2,5-푸란디카르복실산 및 알콜을 귀금속 촉매의 존재 하에 원-팟(one-pot) 반응으로 반응시키는, 시스-2,5-테트라히드로푸란디카르복실산의 에스테르의 제조 방법이 기재되어 있다. 여기에는 또한 6 개 이상의 탄소 원자를 갖는 알콜의 에스테르는 수지 조성물 중의 가소제로서 적합함이 개시되어 있다.

[0025] 본 발명의 목적은 열가소성 중합체 및 엘라스토머를 위한 가소제로서 또는 그에서 유리하게 사용될 수 있는 신규한 화합물을 제공하는 것이다. 이들은 독물학적 문제가 없고 바람직하게는 적어도 어느 정도 재생가능한 원료로부터 유도되는 용이하게 입수가능한 출발 물질로부터 제조될 수 있도록 의도된다. 이들은 우수한 겔화 성질을 갖고/갖거나 비겔화된 상태에서 저점도를 나타내어, 플라스틱졸을 제공하는데 특히 적합하도록 의도된다. 따라서, 상기 신규한 화합물은 오늘날 주로 사용되는 표준 석유화학 기초의 가소제를 적어도 동등하게 대체할 수 있도록 의도된다.

발명의 내용

[0026] 놀랍게도, 상기 목적은 하기 화학식 I의 테트라히드로푸란 유도체를 통해 달성된다:

[0027] <화학식 I>



[0028] 상기 식에서,

[0029] X는 $-(C=O)-O-$, $-(CH_2)_n-O-$ 또는 $-(CH_2)_n-O-(C=O)-$ 이고, 여기서 *는 테트라히드로푸란 고리의 연결 지점이고, n은 값 0, 1 또는 2를 가지며;

[0030] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₄-C₅-알킬 및 C₅-C₆-시클로알킬로부터 선택되고, 여기서 시클로알킬 모이어티는 비치환되거나 또는 적어도 하나의 C₁-C₁₀-알킬 모이어티에 의한 치환을 가질 수 있다.

[0031] 본 발명은 추가로, 상기 및 이하 정의되는 바와 같은 바와 같은 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 및 화학식 I의 화합물과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함하는 가소제 조성물을 제공한다.

[0032] 본 발명은 추가로, 화학식 I의 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0033] 본 발명은 추가로, 열가소성 중합체, 특히 폴리비닐 클로라이드 (PVC)를 위한 가소제로서 또는 그에서의 화학식 I의 화합물의 용도를 제공한다.

[0034] 본 발명은 추가로, 적어도 하나의 열가소성 중합체 및 상기 및 이하 정의되는 바와 같은 바와 같은 화학식 I의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성형 조성물을 제공한다.

[0035] 본 발명은 추가로, 성형물 및 포일의 제조를 위한 상기 성형 조성물의 용도를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명의 화합물 (I)은 하기의 이점을 나타낸다:

[0037] - 이들의 물리적 성질로 인해, 본 발명의 화합물 (I)은 열가소성 중합체, 특히 PVC를 위한 가소제로서 또는 가소제 조성물의 성분으로서 적용하기에 매우 우수한 적합성을 가짐.

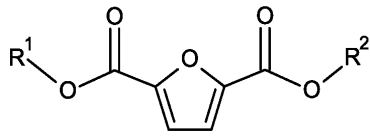
[0038] - 이들의 DIN 53408에 따른 낮은 용매화 온도로 인해, 본 발명의 화합물 (I)은 겔화 조제로서 매우 우수한 적합성을 가짐. 따라서 이들은 열가소성 중합체의 겔화에 필요한 온도의 감소 및/또는 겔화 속도의 증가에 적합함.

- [0040] - 본 발명의 화학식 I의 화합물은 광범위하게 다양한 여러 가스제와의 매우 우수한 상용성을 특징으로 함. 구체적으로 이들은 겔화 성능의 개선을 위한 통상의 가스제와의 조합에 적합함.
- [0041] - 본 발명의 화합물 (I)은 플라스틱졸의 제조에 유리하게 적합함.
- [0042] - 본 발명의 화합물 (I)은 민감한 용품 부문, 예를 들어 의료 제품, 식품 패키징, 예를 들어 주택 및 차량의 인테리어 부문용 제품, 및 장난감, 육아 물품 등을 위한 성형물 및 포일의 제조에 사용하기에 적합함.
- [0043] - 본 발명의 화합물 (I)은 용이하게 입수가능한 출발 물질을 사용하여 제조될 수 있음. 본 발명의 특별한 경제적 및 환경적 이점은 본 발명의 화합물 (I)의 제조 시에, 대량으로 이용가능한 석유화학 원료뿐만 아니라 재생 가능한 원료의 사용 가능성으로부터 유래함. 따라서 예로써, 셀룰로스 및 전분과 같은 천연 탄수화물로부터 푸란 고리를 위한 출발 물질을 수득하는 것이 가능한 반면, 촉매의 도입에 사용될 수 있는 알콜은 큰 산업적 규모의 공정으로부터 이용가능함. 따라서, 한편으로는 "지속가능한(sustainable)" 물질 요건을 따르는 것이 가능하면서 다른 한편으로는 비용-효과적 제조를 가능케 함.
- [0044] - 본 발명의 화합물 (I)의 제조 방법은 간단하고 효율적이어서, 이들은 어려움 없이 큰 산업적 규모로 제공될 수 있음.
- [0045] 상기한 바와 같이, 본 발명자들은 놀랍게도 화학식 I의 화합물, 특히 테트라히드로푸란디카르복실산의 C₄-C₅-디알킬 에스테르는 매우 낮은 용매화 온도, 및 플라스틱졸, 특히 PVC 플라스틱졸의 제조 시 탁월한 겔화 성질을 가짐 (이들의 용매화 온도는 상응하는 2,5-푸란디카르복실산 또는 프탈산의 디알킬 에스테르의 용매화 온도보다 현저히 낮고, 적어도 동등한 급속-겔화 성질을 가짐)을 발견하였다. 이는 예상되지 못했던 것이었는데, 이는 예를 들면 일반적으로 디이소노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트와 같은 고리-수소화된 프탈레이트가 그의 비수소화된 형태보다 더 높은 용매화 온도를 갖기 때문이다 (예로써, DIN 53408에 따른 디이소노닐 1,2-시클로헥산디카르복실레이트의 용매화 온도 (151°C)는 디이소노닐 프탈레이트의 용매화 온도 (132°C)보다 더 높음).
- [0046] 본 발명의 목적상, 표현 겔화 조제란 DIN 53408에 따른 용매화 온도가 120°C 미만인 가스제를 의미한다. 특히 이러한 유형의 겔화 조제는 플라스틱졸을 제조하는데 사용된다.
- [0047] 본 발명의 화학식 I.1의 화합물은 순수한 시스-이성질체 또는 순수한 트랜스-이성질체 또는 시스/트랜스-이성질체 혼합물의 형태를 취할 수 있다. 순수한 이성질체 및 임의의 목적하는 조성의 이성질체 혼합물은 가스제로서 동등하게 적합하다.
- [0048] 본 발명의 목적상, 표현 "C₁-C₁₀-알킬"은 직쇄 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬 기를 포함한다. 이들은 바람직하게는 직쇄 또는 분지형 C₁-C₈-알킬 기이다. 이들 중에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, n-헥실, 2-헥실, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 1,1-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1-에틸-2-메틸프로필, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 2-에틸펜틸, 1-프로필부틸, n-옥틸 등이 있다. 특히 바람직하게는 이들은 직쇄 또는 분지형 C₁-C₅-알킬 기이다.
- [0049] 표현 "C₄-C₅-알킬"은 직쇄 및 분지형 C₄-C₅-알킬 기를 포함한다. C₄-C₅-알킬은 n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 및 1-에틸프로필로부터 선택되는 것이 바람직하다. C₄-C₅-알킬이 n-부틸, 이소부틸, 또는 n-펜틸인 것이 특히 바람직하다.
- [0050] 표현 "C₅-C₆-시클로알킬"은 본 발명의 목적상 5 내지 6개, 특히 6개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 탄화수소를 포함한다. 이들 중에는 시클로펜틸 및 시클로헥실이다.
- [0051] 치환된 C₅-C₆-시클로알킬 기는 그의 고리 크기가 허용하는 한 하나 이상 (예를 들어 1, 2, 3, 4 또는 5개)의 C₁-C₁₀-알킬 치환기를 가질 수 있다. C₅-C₆-시클로알킬 기의 예는 2- 및 3-메틸시클로펜틸, 2- 및 3-에틸시클로펜틸, 2-, 3- 및 4-메틸시클로헥실, 2-, 3- 및 4-에틸시클로헥실, 2-, 3- 및 4-프로필시클로헥실, 2-, 3- 및 4-이소프로필시클로헥실, 2-, 3- 및 4-부틸시클로헥실, 2-, 3- 및 4-sec-부틸시클로헥실, 및 2-, 3- 및 4-tert-부틸시클로헥실이다.

- [0052] 화학식 I의 화합물에서 기 X의 정의가 동일한 것이 바람직하다.
- [0053] 바람직한 제1 실시양태에서, 화학식 I의 화합물에서 기 X 둘 다가 $*(C=O)-O-$ 이다.
- [0054] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 화합물에서 기 X 둘 다가 $*(CH_2)-O-(C=O)-$ 이다.
- [0055] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 화합물에서 기 X 둘 다가 $*(CH_2)_n-O-$ (여기서, n은 0, 1 또는 2임)이다. n이 2인 것이 특히 바람직하다.
- [0056] 화학식 I의 화합물에서 모이어티 R¹ 및 R²가 서로 독립적으로 비분지형 또는 분지형 C₄-알킬 모이어티인 것이 바람직하다.
- [0057] 화학식 I의 화합물에서 모이어티 R¹ 및 R²가 서로 독립적으로 n-부틸 또는 이소부틸인 것이 특히 바람직하다.
- [0058] 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 화합물에서 모이어티 R¹ 및 R²의 정의는 동일하다.
- [0059] 바람직한 화학식 I의 화합물은
- [0060] 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트,
- [0061] 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란의 디-n-부틸 에테르,
- [0062] 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 디-n-부타노에이트,
- [0063] 디(이소부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트,
- [0064] 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란의 디이소부틸 에테르,
- [0065] 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 디이소부타노에이트, 및
- [0066] 상기한 화합물들의 2종 이상의 혼합물
- [0067]로부터 선택된 것들이다.
- [0068] 특히 바람직한 화학식 I의 화합물은 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트이다.
- [0069] 화학식 I의 화합물의 제조
- [0070] 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산의 디에스테르의 제조
- [0071] 본 발명은 추가로,
- [0072] a) 임의로 2,5-푸란디카르복실산 또는 그의 무수물 또는 아실 할라이드를 촉매의 존재 하에 C₁-C₃-알칸올과 반응시켜 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트를 얻고,
- [0073] b1) 2,5-푸란디카르복실산 또는 그의 무수물 또는 아실 할라이드, 또는 단계 a)에서 수득한 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트를 적어도 하나의 촉매의 존재 하에 적어도 하나의 알콜 R¹-OH, 및 R¹ 및 R²가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 알콜 R²-OH와 반응시켜 하기 화학식 I.1a의 화합물을 얻고,
- [0074] c1) 단계 b1)에서 수득한 화합물 (I.1a)를 적어도 하나의 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하여 수소화시켜 화학식 I.1의 화합물을 얻거나,
- [0075] 또는
- [0076] b2) 2,5-푸란디카르복실산 또는 단계 a)에서 수득한 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트를 적어도 하나의 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하여 수소화시켜 하기 화학식 I.1b의 화합물을 얻고,
- [0077] c2) 단계 b2)에서 수득한 화합물 (I.1b)를 촉매의 존재 하에 적어도 하나의 알콜 R¹-OH, 및 R¹ 및 R²가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 알콜 R²-OH와 반응시켜 화학식 I.1의 화합물을 얻는, 하기 화학식 I.1의 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0078]

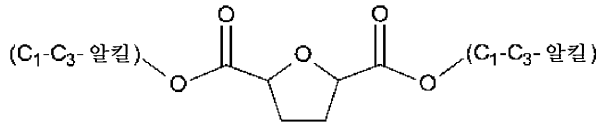
<화학식 I.1a>



[0079]

[0080]

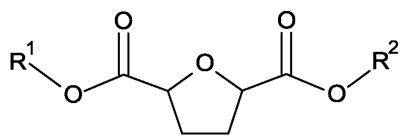
<화학식 I.1b>



[0081]

[0082]

<화학식 I.1>



[0083]

[0084]

상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀-알킬 및 C₅-C₆-시클로알킬로부터 선택되고, 여기서 시클로알킬 모이어티는 비치환되거나 또는 적어도 하나의 C₁-C₁₀-알킬 모이어티에 의한 치환을 가질 수 있다.

[0085]

모이어티 R¹ 및 R²의 적합한 및 바람직한 실시양태에 관하여, 상기 제공된 정보 전체를 참고할 수 있다.

[0086]

본 발명의 방법은 2가지 상이한 경로 (이하, 변법 1 및 변법 2라 지칭함)에 의해 화학식 I.1의 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산 에스테르의 제조를 가능케 한다.

[0087]

단계 a)에서 사용하기에 적합한 C₁-C₃-알칸올의 예는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 및 이들의 혼합물이다.

[0088]

본 발명의 방법의 변법 1에서, 2,5-푸란디카르복실산 또는 단계 a)에서 수득한 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트를 적어도 하나의 알콜 R¹-OH, 및 R¹ 및 R²가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 알콜 R²-OH와 에스테르화 또는 에스테르교환시켜 화학식 I.1a의 화합물을 얻고, 이어서 이를 수소화시켜 화학식 I.1의 화합물을 얻는다 (단계 c1).

[0089]

변법 2에서, 2,5-푸란디카르복실산 또는 단계 a)에서 수득한 2,5-디(C₁-C₃-알킬) 푸란디카르복실레이트를 먼저 수소화시켜 각각 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산 또는 화학식 I.1b의 화합물을 얻고 (단계 b2), 이어서 수소화 생성물을 적어도 하나의 알콜 R¹-OH, 및 R¹ 및 R²가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 알콜 R²-OH와 반응시켜 화학식 I.1의 화합물을 얻는다 (단계 c2).

[0090]

에스테르화

[0091]

2,5-푸란디카르복실산 (FDCA) 또는 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산을 상응하는 화학식 I.1, (I.1a) 및 (I.1b)의 에스테르 화합물로 전환시키는데 관련 기술분야의 숙련자에게 공지된 통상의 공정이 사용될 수 있다.

이들 중에는 각각 C₁-C₃-알칸올 또는 알콜 R¹-OH 및 R²-OH로부터 선택된 적어도 하나의 알콜 성분과 FDCA 또는 그의 적합한 유도체와의 반응이 있다. 적합한 유도체의 예는 아실 할라이드 및 무수물이다. 바람직한 아실 할라이드는 아실 클로라이드이다. 사용될 수 있는 에스테르화 촉매는 이러한 목적을 위해 통상적으로 사용되는 촉매, 예를 들어 황산 및 인산과 같은 광산; 메탄술폰산 및 p-톨루엔술폰산과 같은 유기 술폰산; 양쪽이온성 촉매, 특히 티타늄 화합물, 주석(IV) 화합물, 또는 지르코늄 화합물, 예를 들어 테트라알콕시티타늄 화합물, 예를 들어 테트라부톡시티타늄, 및 주석(IV) 산화물이다. 반응 동안 생성되는 물은 통상의 수단에 의해, 예를 들어 증류에 의해 제거될 수 있다. WO 02/038531에는 a) 산 성분 또는 그의 무수물 및 알콜 성분으로 본질적으로 이루어진 혼합물을 반응 구역에서 에스테르화 촉매의 존재 하에 비점으로 가열하고, b) 알콜 및 물을 포함하는 증기를 분획하여 알콜-풍부 분획물 및 물-풍부 분획물을 얻고, c) 알콜-풍부 분획물을 반응 구역으로 복귀시키

고, 물-풍부 분획물을 공정으로부터 배출시키는, 에스테르의 제조 방법이 기재되어 있다. 사용된 에스테르화 촉매는 상기한 촉매이다. 유효량의 에스테르화 촉매가 사용되며, 통상적으로 산 성분 (또는 무수물) 및 알콜 성분 전체를 기준으로 0.05 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 범위이다. 에스테르화 공정의 수행에 대한 기타 상세한 설명은 예를 들면 US 6,310,235, US 5,324,853, DE-A 2612355 (Derwent Abstract No. DW 77-72638 Y) 또는 DE-A 1945359 (Derwent Abstract No. DW 73-27151 U)에서 발견된다. 언급된 문헌의 전문이 본원에 참고로 포함된다.

- [0092] 바람직할 한 실시양태에서, FDCA 또는 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산의 에스테르화는 상기 기재된 알콜 성분의 존재 하에 유기산 또는 광산, 특히 진한 황산에 의해 수행된다. 여기서 알콜 성분의 사용량은 유리하게는 FDCA 또는 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산 또는 유도체를 기준으로 화학양론적 양의 적어도 2배이다.
- [0093] 에스테르화는 일반적으로 주위 압력에서 또는 감압 또는 승압에서 실시할 수 있다. 에스테르화는 주위 압력 또는 감압에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0094] 에스테르화는 임의의 부가 용매의 부재 하에 또는 유기 용매의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0095] 에스테르화가 용매의 존재 하에 수행되는 경우, 이는 바람직하게는 반응 조건 하에 불활성인 유기 용매이다. 예로써, 이들 중에는 지방족 탄화수소, 할로겐화된 지방족 탄화수소, 및 방향족 및 치환된 방향족 탄화수소 및 에테르가 있다. 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 리그로인, 페트롤 에테르, 시클로헥산, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디부틸 에테르, THF, 디옥산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0096] 에스테르화는 통상적으로 50 내지 250℃의 온도 범위에서 수행된다.
- [0097] 에스테르화 촉매가 유기산 또는 광산으로부터 선택되는 경우, 에스테르화는 전형적으로 50 내지 160℃의 온도 범위에서 수행된다.
- [0098] 에스테르화 촉매가 양쪽이온성 촉매로부터 선택되는 경우, 에스테르화는 전형적으로 100 내지 250℃의 온도 범위에서 수행된다.
- [0099] 에스테르화는 불활성 가스의 부재 또는 존재 하에 실시할 수 있다. 표현 불활성 가스란 일반적으로, 주요 반응 조건 하에 반응에 참여하는 출발 물질, 시약 또는 용매와, 또는 생성된 생성물과 어떠한 반응도 하지 않는 가스를 의미한다. 에스테르화는 임의의 불활성 가스를 첨가하지 않고 실시하는 것이 바람직하다.
- [0100] 에스테르교환:
- [0101] 단계 b1) 및 c2)에 기재된 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트 및 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트 각각을 반응시켜 상응하는 에스테르 화합물 (I.1a) 및 (I.1) 각각을 얻는데 관련 기술분야의 숙련자에게 공지된 통상의 공정이 사용될 수 있다. 이들 중에는 적합한 에스테르교환 촉매 존재 하의 디(C₁-C₃)-알킬 에스테르와 적어도 하나의 C₄-C₅-알칸올 또는 C₅-C₆-시클로알칸올 또는 이들의 혼합물과의 반응이 있다.
- [0102] 사용될 수 있는 에스테르교환 촉매는 통상적으로 에스테르교환 반응에 사용되는 통상의 촉매이고, 이들은 또한 주로 에스테르화 반응에도 사용된다. 예로써, 이들 중에는 황산 및 인산과 같은 광산; 메탄술폰산 및 p-톨루엔술폰산과 같은 유기 술폰산; 및 주석(IV) 촉매의 군 (예를 들어, 디알킬주석 디카르복실레이트, 예컨대 디부틸주석 디아세테이트, 트리알킬주석 알콕시드, 모노알킬주석 화합물, 예컨대 모노부틸주석 디옥시드, 주석 염, 예컨대 주석 아세트산염, 또는 주석 산화물), 티타늄 촉매의 군 (단량체 및 중합체 티타네이트 및 티타늄 킬레이트, 예를 들어 테트라에틸 오르토티타네이트, 테트라프로필 오르토티타네이트, 테트라부틸 오르토티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트), 지르코늄 촉매의 군 (지르코네이트 및 지르코늄 킬레이트, 예를 들어 테트라프로필 지르코네이트, 테트라부틸 지르코네이트, 트리에탄올아민 지르코네이트)으로부터의 특정 금속 촉매; 및 리튬 촉매, 예컨대 리튬 염, 리튬 알콕시화물; 및 알루미늄(III) 아세틸아세토네이트, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트, 철(III) 아세틸아세토네이트, 코발트(II) 아세틸아세토네이트, 니켈(II) 아세틸아세토네이트, 및 아연(II) 아세틸아세토네이트가 있다.
- [0103] 에스테르교환 촉매의 사용량은 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%이다. 반응 혼합물은 바람직하게는 반응 혼합물의 비점으로 가열하고, 따라서 반응 온도는 반응물에 따라 20℃ 내지 200℃이다.
- [0104] 에스테르교환은 주위 압력에서 또는 감압 또는 승압에서 실시할 수 있다. 에스테르교환은 0.001 내지 200 bar, 특히 0.01 내지 5 bar의 압력에서 수행하는 것이 바람직하다. 에스테르교환 반응의 평형을 이동시키기 위해,

바람직하게는 에스테르교환 동안 제거되는 비교적 저비점의 알콜은 증류에 의해 연속적으로 제거한다. 이러한 목적을 위해 필요한 증류 칼럼은 일반적으로 에스테르교환 반응기에의 직접 연결부를 갖고, 상기 칼럼은 에스테르교환 반응기에 직접 부착되는 것이 바람직하다. 복수의 에스테르교환 반응기가 직렬로 사용되는 경우, 상기 각각의 반응기가 증류 칼럼을 가질 수 있거나, 또는 증발된 알콜 혼합물이 바람직하게는 하나 이상의 수집 라인을 통해 에스테르교환 반응기 캐스케이드의 최종 탱크로부터 증류 칼럼 내로 도입될 수 있다. 상기 증류에서 재생된 비교적 고비점의 알콜은 바람직하게는 에스테르교환으로 복귀시킨다.

[0105] 양쪽이온성 촉매가 사용되는 경우, 이는 일반적으로 가수분해 및 형성된 금속 산화물의 후속 제거 (예를 들어, 여과)에 의해 분리해 낸다. 바람직하게는, 반응이 실시된 후, 촉매는 물을 사용한 세척에 의해 가수분해시키고, 침전된 금속 산화물은 여과에 의해 제거한다. 목적하는 경우, 여과액은 생성물의 단리 및/또는 정제를 위해 추가로 마무리 처리될 수 있다. 생성물은 바람직하게는 증류에 의해 단리된다.

[0106] 단계 1b) 및 2c)의 바람직한 한 실시양태에서, 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-푸란디카르복실레이트 및 디(C₁-C₃-알킬) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트 각각의 에스테르교환은 알콜 성분 및 적어도 하나의 티타늄(IV) 알콜레이트의 존재 하에 실시한다. 바람직한 티타늄(IV) 알콜레이트는 테트라프로폭시티타늄, 테트라부톡시티타늄, 및 이들의 혼합물이다. 알콜 성분의 사용량은 사용된 디(C₁-C₃-알킬) 에스테르를 기준으로 화학양론적 양의 적어도 2배인 것이 바람직하다.

[0107] 에스테르교환은 부가 유기 용매의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다. 에스테르교환은 불활성 유기 용매의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하다. 적합한 유기 용매는 에스테르화에 대해 상기 언급한 것들이다. 이들 중에는 구체적으로 톨루엔 및 THF가 있다.

[0108] 에스테르교환은 바람직하게는 50 내지 200°C의 온도 범위에서 수행한다.

[0109] 에스테르교환은 불활성 가스의 부재 또는 존재 하에 실시할 수 있다. 표현 불활성 가스란 일반적으로, 주요 반응 조건 하에 반응에 참여하는 출발 물질, 시약 또는 용매와, 또는 생성된 생성물과 어떠한 반응도 하지 않는 가스를 의미한다. 에스테르교환은 임의의 불활성 가스를 첨가하지 않고 실시하는 것이 바람직하다.

[0110] 수소화

[0111] 본 발명의 단계 c1) 및 b2)에서 수행되는 푸란 고리의 이중결합의 수소화를 위해 많은 공정 및 촉매가 관련 기술분야의 숙련자에게 이용가능하고, 예로써 이들은 또한 방향족 폴리카르복실산 (예컨대, 프탈레이트, 이소프탈레이트 및 테레프탈레이트)의 에스테르의 수소화에도 사용된다. 예를 들면, WO 99/032427에 기재된 고리-수소화 공정이 적합하다. 이는 바이모달 기공 분산을 갖는 메조다공성 알루미늄 산화물 지지 물질 상에 침착된, 적어도 하나의 주기율표 VIII족 전이 금속, 예를 들어 플래티늄, 로듐, 팔라듐, 코발트, 니켈 또는 루테튬, 바람직하게는 루테튬을 단독으로 또는 적어도 하나의 주기율표 I 또는 VII족 전이 금속, 예를 들어 구리 또는 루테튬과 함께 포함하는 촉매에 의한 20 내지 300 bar의 압력 및 50 내지 250°C에서의 수소화를 포함한다. WO 02/100536에 기재된 고리-수소화 공정이 또한 적합하다. 이는 지지체로서의 무정형 이산화규소 상의 루테튬 촉매를 사용한 수소화를 포함한다. 그 밖의 적합한 공정은 다음 문헌에 기재되어 있다: EP-A 1266882 - 키젤거 촉매 상의 니켈/마그네슘 산화물의 용도(Use of a nickel/magnesium oxide on kieselguhr catalyst), WO 03/029181 - 이산화규소 촉매 상의 니켈/아연의 용도(Use of a nickel/zinc on silicon dioxide catalyst), WO 03/029168 - Al₂O₃ 촉매 상의 팔라듐/ZnO 및 α-Al₂O₃ 촉매 상의 루테튬/ZnO의 용도(Use of a palladium/ZnO on Al₂O₃ catalyst and of a ruthenium/ZnO on α-Al₂O₃ catalyst), 또는 WO 04/09526 - 이산화티타늄 촉매 상의 루테튬의 용도(Use of a ruthenium on titanium dioxide catalyst). 그 밖의 적합한 촉매는 또한 란니(Raney) 촉매, 바람직하게는 란니 니켈이다. 이미 언급된 것들과 함께 기타 적합한 지지 물질은 예를 들면 이산화지르코늄 (ZrO₂), 술페이트화된 이산화지르코늄, 텅스텐 카바이드 (WC), 이산화티타늄 (TiO₂), 술페이트화된 탄소, 활성탄, 인산알루미늄, 알루미늄오실리케이트, 또는 포스페이트화된 산화알루미늄, 또는 이들의 조합이다.

[0112] 수소화는 수소화가능한 기를 갖는 유기 화합물의 수소화를 위한 공지된 수소화 공정과 유사한 방법에 의해 실시할 수 있다. 이를 위해, 액상 또는 기상 형태, 바람직하게는 액상 형태의 유기 화합물을 수소의 존재 하에 촉매와 접촉시킨다. 예로써, 액상은 촉매의 유동층 상으로 보내질 수 있거나 (유동층 방법) 또는 촉매의 고정층 상으로 보내질 수 있다 (고정층 방법).

[0113] 본 발명의 방법에서, 수소화는 고정층 반응기에서 실시하는 것이 바람직하다.

- [0114] 수소화는 연속식 또는 회분식으로 실시하도록 설계될 수 있으며, 여기서 연속식 공정 설계가 바람직하다. 회분식 수소화는 상기 목적을 위해 통상적으로 사용되는 반응 장치, 예를 들어 교반 반응기를 사용할 수 있다. 본 발명의 수소화는 바닥(bottom) 방법 또는 살수층(trickle-bed) 방법으로 고정층 반응기에서 연속적으로 수행하는 것이 바람직하다. 여기서 수소는 수소화하고자 하는 출발 물질의 용액과 병류로 또는 향류로 촉매 상으로 보내질 수 있다.
- [0115] 유동층-촉매 수소화 및 고정층-촉매 수소화를 수행하기에 적합한 장치는 선행 기술에, 예를 들어 문헌(Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th edition, volume 13, pp. 135 ff.) 및 (P. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edn. on CD-ROM)로부터 공지되어 있다.
- [0116] 수소화는 일반적으로 수소 증압 하에 실시한다. 2 내지 500 bar, 특히 10 내지 300 bar 범위의 수소 압력이 바람직하다.
- [0117] 수소화는 수소화 조건 하에 불활성인 유기 용매의 존재 하에 실시하는 것이 바람직하다. 적합한 용매는 에스테르화에 대해 상기에서 정의된 것들이다. 구체적으로, 에테르, 예를 들어 THF, 또는 디알킬렌 글리콜, 또는 그의 모노- 또는 디에테르, 예를 들어 글라임이 사용된다.
- [0118] 수소화는 20 내지 350°C, 특히 바람직하게는 50 내지 300°C 범위의 온도에서 수행된다.
- [0119] 수소화에 사용되는 수소의 양은 일반적으로 푸란 고리의 완전한 수소화를 위해 이론적으로 필요한 수소의 화학양론적 양의 1 내지 15배이다.
- [0120] 단계 c1) 및 b2)의 바람직한 한 실시양태에서, 푸란 고리의 수소화는 불활성 용매의 존재 하에 산화알루미늄, 이산화지르코늄, 술페이트화된 이산화지르코늄, 산화아연 또는 이산화규소, 특히 이산화지르코늄 상에 침착된 플래티늄, 로듐, 팔라듐, 코발트, 니켈 또는 루테튬, 특히 플래티늄 및 팔라듐을 사용하여 150 내지 250°C의 온도에서 150 내지 300 bar의 수소 압력 하에 수행된다.
- [0121] 기재된 수소화 공정은 소정의 수소화 조건, 예를 들어 촉매 조성 또는 수소화 온도에 따라 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산 에스테르의 시스- 또는 트란스-이성질체를 형성하는 것이 바람직할 수 있다 (본질적으로 이성질체적으로 순수하거나 또는 다양한 비율의 시스- 및 트란스-이성질체를 갖는 혼합물인 시스- 또는 트란스-2,5-테트라히드로푸란디카르복실산 에스테르를 생성하는 것이 가능함). 여기서 표현 "본질적으로 이성질체적으로 순수한"이란 특정 이성질체의 함량이 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산 에스테르의 총 중량을 기준으로 적어도 95 중량%임을 의미한다.
- [0122] 따라서, 본 발명의 화학식 I.1의 화합물은 순수한 시스-이성질체의 형태를 취하거나 또는 순수한 트란스-이성질체의 형태를 취하거나 또는 시스/트란스-이성질체 혼합물의 형태를 취할 수 있다. 순수 이성질체 및 임의의 목적하는 조성의 이성질체 혼합물은 동등하게 가소제로서 적합하다.
- [0123] 단계 c1) 및 b2)의 특히 바람직한 한 실시양태에서, FDCA 및 단계 a) 및 b1)으로부터의 2,5-푸란디카르복실산의 에스테르 각각은 불활성 용매에 용해시키고, 불균질 Pd/Pt 촉매의 존재 하에 50 내지 300 bar의 수소 압력 및 100 내지 250°C에서 완전 수소화시킨다. 여기서 수소화는 바람직하게는 고정층 방법에 의해 연속적으로 실시하고, 수소는 향류로 촉매 상으로 안내된다. 본 실시양태에서, 용매로서 THF를 사용하는 것이 바람직하다. 본 실시양태에서, ZrO₂ 상의 Pd/Pt 촉매를 사용하는 것이 또한 바람직하다. 본 실시양태에 바람직한 반응 온도는 100 내지 200°C의 범위이다. 본 실시양태에서, 목적하는 테트라히드로푸란 유도체는 일반적으로, 형성된 시스/트란스-이성질체의 총량을 기준으로 적어도 90 중량%의 시스-이성질체의 비율로 수득된다.
- [0124] 본 발명의 방법의 특히 바람직한 한 실시양태는,
- [0125] a) 2,5-푸란디카르복실산을 진한 황산의 존재 하에 메탄올과 반응시켜 디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트를 얻고,
- [0126] 2b) 단계 a)에서 수득한 디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트를 ZrO₂ 상의 Pd/Pt 촉매의 존재 하에 수소를 사용하여 수소화시켜 디메틸 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트를 얻고,
- [0127] 2c) 단계 2b)에서 수득한 디메틸 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트를 적어도 하나의 티타늄(IV) 알콜레이

트의 존재 하에 적어도 하나의 알콜 R¹-OH와 반응시켜 화학식 I.1의 화합물을 얻는 것

[0128] 을 포함한다.

[0129] 각각의 C₄-C₆-디에테르 유도체 및 화학식 I.2 및 I.3 각각의 C₄-C₆-디에스테르 유도체의 제조

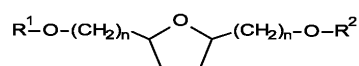
[0130] 본 발명은 추가로,

[0131] 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 (n = 1) 또는 2,5-디(히드록시에틸)테트라히드로푸란 (n = 2)에 대하여, 염기의 존재 하에 적어도 하나의 알킬화 시약 R¹-Z, 및 R¹ 및 R²가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 알킬화 시약 R²-Z (여기서, Z는 이탈기임)를 사용하여 반응을 수행하여 화학식 I.2의 화합물을 얻거나,

[0132] 또는

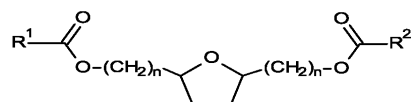
[0133] 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 (n = 1) 또는 2,5-디(히드록시에틸)테트라히드로푸란 (n = 2)에 대하여, 적어도 하나의 3급 아민의 존재 하에 적어도 하나의 아실 할라이드 R¹-(C=O)X, 및 R¹ 및 R²가 상이한 경우 또한 적어도 하나의 아실 할라이드 R²-(C=O)X (여기서, X는 Br 또는 Cl임)를 사용하여 반응을 수행하여 화학식 I.3의 화합물을 얻는, 하기 화학식 I.2 또는 I.3의 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0134] <화학식 I.2>



[0135]

[0136] <화학식 I.3>



[0137]

[0138] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₄-C₅-알킬 및 C₅-C₆-시클로알킬로부터 선택되고, 여기서 시클로알킬 모이어티는 비치환되거나 또는 적어도 하나의 C₁-C₁₀-알킬 모이어티에 의한 치환을 가질 수 있고, n은 값 1 또는 2를 갖는다.

[0139] 알킬화는 일반적으로 반응 조건 하에 불활성인 유기 용매의 존재 하에 수행된다. 적합한 용매는 에스테르화에 대해 상기에서 언급한 것들이다. 용매로서 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소가 바람직하다.

[0140] 이탈기 Z는 바람직하게는 Br, Cl, 및 토실, 메실 및 트리플릴 기로부터 선택된 모이어티이다.

[0141] 이탈기 Z가 Br인 것이 특히 바람직하다.

[0142] 알킬화 시약 R¹-Z 및 R²-Z는 상업적으로 입수가가능하거나, 또는 관련 기술분야의 숙련자에게 친숙한 적합한 반응 또는 절차를 통해 상응하는 알콜로부터 제조될 수 있다. 예로써, 바람직하게는 본 방법에 사용되는 알킬 브로마이드 R¹-Br 및 R₂-Br 각각은 적절한 알콜 R¹-OH 및 R²-OH 각각으로부터 브롬화수소 (HBr)를 사용하여 공지된 방식에 의해 큰 산업적 규모로 제조될 수 있다.

[0143] 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 적합한 염기는 광물 염기 및/또는 유기 강염기이다. 예로써, 이들 중에는 무기 염기 또는 염기-포머(former), 예를 들어 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 수산화물, 수소화물, 아마이드, 산화물 및 탄산염이 있다. 이들 중에는 LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, LiH, NaH, 나트륨 아마이드 (NaNH₂), 리튬 디이소프로필아미드 (LDA), Na₂O, K₂CO₃, Na₂CO₃ 및 Cs₂CO₃; 및 유기금속 화합물, 예컨대 n-BuLi, 또는 tert-BuLi이 있다. NaOH, KOH, K₂CO₃ 및 Na₂CO₃가 바람직하다.

[0144] 여기서 염기의 사용량은 바람직하게는 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 및 2,5-디(히드록시에틸)테트라히드로푸란 각각을 기준으로 적어도 2배의 화학양론적 과량이다. 적어도 4배의 화학양론적 과량의 염기를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0145] 알킬화는 유기 용매의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다. 반응은 일반적으로 불활성 유기 용매, 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄, 리그로인, 석유 에테르, 시클로헥산, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디부틸 에테르, THF, 디옥산, 또는 이들의 혼합물의 존재 하에 수행된다.
- [0146] 알킬화는 일반적으로 주위 압력, 감압 또는 승압에서 실시할 수 있다. 알킬화는 주위 압력에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0147] 알킬화는 30 내지 200℃, 바람직하게는 50 내지 150℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0148] 알킬화는 불활성 가스의 부재 또는 존재 하에 실시할 수 있다. 알킬화는 불활성 가스를 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0149] 알킬화의 구체적인 한 실시양태에서, 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 또는 2,5-디(히드록시에틸)테트라히드로푸란은 불활성 유기 용매 중에서 적어도 4배 과량의 염기의 존재 하에 적어도 하나의 알킬 브로마이드 R^1 -Br 및 R^2 -Br 각각을 사용하여 화학식 I.2의 디에테르 화합물로 전환시킨다. 모이어티 R^1 및 R^2 와 관련하여, 상기한 설명을 참고할 수 있다. 염기로서, 알칼리 금속 수산화물, 특히 KOH를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0150] 본 발명의 화학식 I.3의 에스테르 화합물을 제조하기 위해, 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 또는 2,5-디(히드록시에틸)테트라히드로푸란을 적어도 하나의 3급 아민의 존재 하에 적어도 하나의 아실 할라이드 R^1 -(C=O)X, 및 R^1 및 R^2 가 상이한 경우 적어도 하나의 아실 할라이드 R^2 -(C=O)X (여기서, X는 Br 또는 Cl임)와 반응시켜 화학식 I.3의 화합물을 얻는 것이 바람직하다.
- [0151] 또한, FDCA 및 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산 각각의 에스테르화와 관련하여 상기 기재된 바와 같이, 본 방법과 함께 관련 기술분야의 숙련자에게 이용가능한 다른 친숙한 에스테르화 방법이 존재한다.
- [0152] 통상적으로 화학식 I.3의 에스테르 화합물은 관련 기술분야의 숙련자에게 친숙한 임의의 3급 아민을 사용하여 제조될 수 있다. 적합한 3급 아민의 예는 다음과 같다:
- [0153] - 트리알킬아민의 군: 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 디에틸이소프로필아민, 디이소프로필에틸아민 등;
- [0154] - N-시클로알킬-N,N-디알킬아민의 군: 디메틸시클로헥실아민 및 디에틸시클로헥실아민;
- [0155] - N,N-디알킬아닐린의 군: 디메틸아닐린 및 디에틸아닐린;
- [0156] - 피리딘 및 퀴놀린 염기의 군: 피리딘, α -, β - 및 γ -피콜린, 퀴놀린 및 4-(디메틸아미노)피리딘 (DMAP).
- [0157] 바람직한 3급 아민은 트리알킬아민 및 피리딘 염기, 특히 트리에틸아민 및 4-(디메틸아미노)피리딘 (DMAP), 및 이들의 혼합물이다.
- [0158] 에스테르화는 주위 압력에서 또는 감압 또는 승압에서 실시할 수 있다. 에스테르화를 주위 압력에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0159] 에스테르화는 유기 용매의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다. 에스테르화를 상기 정의된 바와 같은 바와 같은 불활성 유기 용매의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0160] 에스테르화는 통상적으로 50 내지 200℃의 온도 범위에서 수행된다.
- [0161] 에스테르화는 불활성 가스의 부재 또는 존재 하에 실시할 수 있다.
- [0162] 바람직한 한 실시양태에서, 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란을 트리에틸아민 및/또는 DMAP 및 불활성 유기 용매의 존재 하에 아실 클로라이드 R^1 -(C=O)Cl과 반응시켜 화학식 I.3의 화합물을 얻는다.
- [0163] 화학식 I의 화합물의 제조를 위한 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서는 에스테르교환, 에스테르화 또는 알킬화를 위한 출발 물질로서 C_4 - C_5 -알칸올 및 C_5 - C_6 -시클로알칸올이 사용된다.
- [0164] 바람직한 C_4 - C_5 -알칸올은 직쇄 또는 분지형 화합물일 수 있거나, 또는 직쇄 및 분지형 부탄올 및 펜탄올 각각으로 구성된 혼합물로 이루어질 수 있다. 이들 중에는 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 2-메틸-2-프로판

을, 1-펜탄올, 및 2-메틸부탄올, 및 이들의 혼합물이 있다. 1-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 및 1-펜탄올이 바람직하다.

[0165] C₅-C₆-시클로알칸올은 시클로펜탄올 및 시클로헥산올, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것들이다. 시클로헥산올이 바람직하다.

[0166] 치환된 C₅-C₆-시클로알칸올은 그의 고리 크기가 허용하는 한 하나 이상 (예를 들어, 1, 2, 3, 4 또는 5개)의 C₁-C₁₀-알킬 치환기를 가질 수 있다. C₅-C₆-시클로알칸올의 예는 2- 및 3-메틸시클로펜탄올, 2- 및 3-에틸시클로펜탄올, 2-, 3- 및 4-메틸시클로헥산올, 2-, 3- 및 4-에틸시클로헥산올, 2-, 3- 및 4-프로필시클로헥산올, 2-, 3- 및 4-이소프로필시클로헥산올, 2-, 3- 및 4-부틸시클로헥산올, 2-, 3- 및 4-sec-부틸시클로헥산올, 및 2-, 3- 및 4-tert-부틸시클로헥산올이다.

[0167] 화학식 I의 화합물의 제조에 바람직한 방법을 위한 출발 물질로서 필요한 푸란-2,5-디카르복실산 (FDCA, CAS No. 3238-40-2)은 상업적으로 구입할 수 있거나, 또는 문헌으로부터 공지된 합성 경로에 의해 제조될 수 있다 (합성에 대한 가능성은 인터넷 상에 공개된 표제 "5-히드록시메틸푸르푸랄 및 그의 유도체의 합성, 화학적 성질 및 적용(Synthesis, Chemistry and Application of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives)"의 레브코브스키(Lewkowski) 등에 의한 간행물 (Lewkowski et al., ARKIVOC 2001 (i), pp. 17-54, ISSN 1424-6376)에서 발견됨). 이들 합성 대부분에 공통되는 특징은 탄수화물, 특히 글루코스 및 프룩토스, 바람직하게는 프룩토스를 산-촉매화 반응시켜 5-히드록시메틸푸르푸랄 (5-HMF)을 얻고, 이를 2-상(two-phase) 방법과 같은 기술적 공정을 사용하여 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다는 것이다. 예로써, 레쉬코프(Leshkov) 등의 문헌(Science 2006, vol. 312, pp. 1933-1937), 및 장(Zhang) 등의 문헌(Angewandte Chemie 2008, vol. 120, pp. 9485-9488)에 합리적인 결과가 기재되어 있다. 이어서, 예로써, 크리스텐센(Christensen)의 문헌(ChemSusChem 2007, vol. 1, pp. 75-78)에 언급된 바와 같이, 추가의 단계에서 5-HMF를 FDCA로 산화시킬 수 있다.

[0168] 마찬가지로, 2,5-비스(히드록시메틸)테트라히드로푸란 (CAS No. 104-80-3)은 구입할 수 있거나 또는 합성될 수 있다. 기재된 합성은 5-HMF로부터 출발하고, 이를 환원시켜 직접 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란을 얻거나 또는 2,5-비스(히드록시메틸)푸란 (2,5-BHF)을 거쳐 두 단계로 환원시킬 수 있다 (Lewkowski et al., ARKIVOC 2001 (i), pp. 17-54, ISSN 1424-6376).

[0169] 2,5-비스(히드록시메틸)테트라히드로푸란은 메틸 2,5-푸란디아세테이트의 환원을 통해 수득될 수 있다. 메틸 2,5-푸란디아세테이트는 2,5-비스(히드록시메틸)푸란 (2,5-BHF)으로부터 관련 기술분야의 숙련자에게 친숙한 적합한 반응을 통해, 예를 들어 라우(Rau) 등의 문헌(Liebigs Ann. Chem., vol. 1984 (8. 1984), pp. 1504-1512, ISSN 0947-3440)에 기재된 방법과 유사한 방법에 의해 합성될 수 있다. 여기서, 2,5-비스(클로로메틸)푸란은 2,5-BHF로부터 티오닐 클로라이드와의 반응을 통해 제조하고, [18]-크라운-6의 존재 하에 벤젠 중의 KCN에의 노출을 통해 반응시켜 2,5-비스(시아노메틸)푸란을 얻는다. 그런 다음, 2,5-비스(시아노메틸)푸란을 가수분해시켜 2,5-푸란디아세테산을 얻고 메탄올을 사용하여 에스테르화시켜 디메틸 에스테르를 얻을 수 있거나, 또는 메탄올을 사용한 알콜분해 (피너(pinner) 반응)를 통해 직접 메틸 2,5-푸란디아세테이트로 전환시킬 수 있다. 이어서, 메틸 2,5-푸란디아세테이트는 먼저 디메틸 테트라히드로-2,5-푸란디아세테이트로 수소화 (단계 b2) 및 c1) 각각과 유사한 방법에 의해)시킬 수 있거나, 또는 직접 2,5-비스(히드록시메틸)테트라히드로푸란으로 환원시킬 수 있다.

[0170] 마찬가지로, 메틸 2,5-푸란디아세테이트는 케른(Kern) 등의 문헌(Liebigs Ann. Chem., vol. 1985 (6. 1985), pp. 1168-1174, ISSN 0947-3440)에 기재된 방법과 유사한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0171] 가소제 조성물

[0172] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 광범위하게 다양한 가소제와 매우 우수한 상용성을 특징으로 한다. 구체적으로 이들은 겔화 성능을 개선시키기 위해, 여전히 개선이 요구되는 겔화 성질을 갖는 다른 가소제와의 조합에 적합하다 (열가소성 중합체의 겔화에 필요한 온도의 저하를 가능케 하고/하거나 가소제 조성물의 겔화 속도를 증가시킬 수 있음).

[0173] 적용을 위해 필요한 특이적 또는 복잡한 요건 (예를 들어 높은 저온 복원력, 추출 또는 이동에 대한 높은 내성, 또는 매우 낮은 가소제 휘발성)이 존재하는 경우, 열가소성 중합체의 가소화를 위한 가소제 조성물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 특히 이는 가요성-PVC 적용의 경우 그러하다.

[0174] 따라서 본 발명은 또한, 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 및 화합물 (I)과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포

함하는 가스제 조성물을 제공한다.

[0175] 가스제 조성물의 제조에 적합한 및 바람직한 화학식 I의 화합물과 관련하여, 상기 기재한 적합한 및 바람직한 화학식 I의 화합물 전체를 참고할 수 있다. 본 발명의 가스제 조성물은 R¹ 및 R²가 서로 독립적으로 비분지형 또는 분지형 C₄-알킬, 특히 n-부틸 또는 이소부틸인 화학식 I의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로 가스제 조성물의 제조에 적합한 화학식 I의 화합물은 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트이다.

[0176] 화학식 I의 화합물과 상이한 추가의 가스제는 디알킬 프탈레이트, 알킬 아르알킬 프탈레이트, 디알킬 테레프탈레이트, 트리알킬 트리멜리테이트, 디알킬 아디페이트, 알킬 벤조에이트, 글리콜의 디벤조산 에스테르, 히드록시벤조산 에스테르, 포화된 모노- 및 디카르복실산의 에스테르, 불포화 디카르복실산의 에스테르, 방향족 술폰산의 아미드 및 에스테르, 알킬술폰산 에스테르, 글리세롤 에스테르, 이소소르비드 에스테르, 인산 에스테르, 시트르산 트리에스테르, 알킬피롤리돈 유도체, 2,5-푸란디카르복실산 에스테르, 트리글리세리드 및 포화 또는 불포화 지방산에 기초한 에폭시화된 식물성 오일, 지방족 및 방향족 폴리카르복실산과 다가 알콜로부터 유도된 폴리에스테르로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0177] 바람직한 디알킬 프탈레이트는 서로 독립적으로 알킬쇄에 4 내지 13개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 13개의 탄소 원자를 갖는다. 바람직한 알킬 아르알킬 프탈레이트의 예는 벤질 부틸 프탈레이트이다. 디알킬 테레프탈레이트는 서로 독립적으로 각각의 경우 알킬쇄에 4 내지 13개의 탄소 원자, 특히 7 내지 11개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 디알킬 테레프탈레이트는 예를 들어 디(n-부틸)테레프탈산 디알킬 에스테르, 디(2-에틸헥실)테레프탈산 디알킬 에스테르, 디(이소노닐)테레프탈산 디알킬 에스테르, 또는 디(2-프로필헵틸)테레프탈산 디알킬 에스테르이다. 트리알킬 트리멜리테이트는 서로 독립적으로 각각의 경우 알킬쇄에 4 내지 13개의 탄소 원자, 특히 7 내지 11개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는 포화된 모노- 및 디카르복실산의 에스테르는 아세트산, 부티르산, 발레르산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 락트산, 말산 또는 타르타르산의 에스테르이다. 디알킬 아디페이트는 서로 독립적으로 각각의 경우 알킬쇄에 4 내지 13개의 탄소 원자, 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는 불포화 디카르복실산의 에스테르는 말레산 및 푸마르산의 에스테르이다. 알킬 벤조에이트는 서로 독립적으로 각각의 경우 알킬쇄에 7 내지 13개의 탄소 원자, 특히 9 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 벤조산 알킬 에스테르는 예를 들어 이소노닐 벤조에이트, 이소데실 벤조에이트, 또는 2-프로필헵틸 벤조에이트이다. 바람직한 글리콜의 디벤조산 에스테르는 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트 및 디부틸렌 글리콜 디벤조에이트이다. 바람직한 알킬술폰산 에스테르는 바람직하게는 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 모이어티를 갖는다. 예로써, 이들 중에는 펜타데실술폰산의 페닐 및 크레실 에스테르가 있다. 바람직한 이소소르비드 에스테르는 이소소르비드 디에스테르, 바람직하게는 서로 독립적으로 각각의 경우 C₈-C₁₃-카르복실산으로 에스테르화된 이소소르비드 디에스테르이다. 바람직한 인산 에스테르는 트리-2-에틸헥실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 이소데실 디페닐 포스페이트, 비스(2-에틸헥실) 페닐 포스페이트, 및 2-에틸헥실 디페닐 포스페이트이다. 시트르산 트리에스테르의 OH 기는 유리(free) 또는 카르복실화된 형태, 바람직하게는 아세틸화된 형태로 존재할 수 있다. 시트르산 트리에스테르의 알킬 모이어티는 서로 독립적으로 4 내지 8개의 탄소 원자, 특히 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 4 내지 18개의 탄소 원자의 알킬 모이어티를 갖는 알킬피롤리돈 유도체가 바람직하다. 바람직한 디알킬 2,5-푸란디카르복실레이트는 서로 독립적으로 각각의 경우 알킬쇄에 4 내지 13개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 13개의 탄소 원자를 갖는다. 에폭시화된 식물성 오일은 바람직하게는, 예를 들어 미국 폴리원(PolyOne)으로부터 상표명 리플렉스(reflex)TM로 입수가능한 에폭시화 대두유 유래의 에폭시화 지방산이다. 바람직하게는 지방족 및 방향족 폴리카르복실산으로부터 유도된 폴리에스테르는 아디프산과 다가 알콜의 폴리에스테르, 특히 알킬렌 모이어티에 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 디알킬렌 글리콜 폴리아디페이트이다.

[0178] 상기한 경우 모두, 알킬 모이어티는 각각의 경우 선형 또는 분지형일 수 있고, 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있다. 도입부의 적합한 및 바람직한 알킬 모이어티와 관련한 일반 설명을 참고할 수 있다.

[0179] 특히 바람직한 한 실시양태에서, 본 발명의 가스제 조성물은 화합물 (I)과 상이하고 측쇄에 4 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 디알킬 아디페이트로부터 선택된 적어도 하나의 가스제를 포함한다.

[0180] 또 다른 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 가스제 조성물은 적어도 하나의 2,5-푸란디카르복실산의 C₅-

C₁₁-디알킬 에스테르를 포함한다. 2,5-푸란디카르복실산의 C₇-C₁₀-디알킬 에스테르가 특히 바람직하다.

[0181] 적합한 및 바람직한 2,5-푸란디카르복실산의 디알킬 에스테르는 WO 2012/113608 (C₅-디알킬 에스테르), WO 2012/113609 (C₇-디알킬 에스테르), WO 2011/023490 (C₉-디알킬 에스테르), 및 WO 2011/023491 (C₁₀-디알킬 에스테르)에 기재되어 있다. 2,5-푸란디카르복실산의 디헥실, 디(2-에틸헥실) 및 디(2-옥틸) 에스테르 및 그의 제법은 알. 디. 샌더슨 등의 문헌(J. Appl. Pol. Sci., 1994, vol. 53, 1785-1793)에 기재되어 있다. 상기 문헌들의 전체 개시내용은 여기에 참고로 포함된다.

[0182] 특히 바람직한 2,5-푸란디카르복실산의 디알킬 에스테르는 WO 2011/023490에 개시된 2,5-푸란디카르복실산의 이성질체 노닐 에스테르이다. 여기서 이성질체 노닐 모이어티는 바람직하게는 WO 2011/023490의 제6면 제32행 내지 제10면 제15행에 기재된 이성질체 노난올의 혼합물로부터 유도된다.

[0183] 성형 조성물

[0184] 본 발명은 추가로, 적어도 하나의 열가소성 중합체 및 화학식 I의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성형 조성물을 제공한다.

[0185] 사용될 수 있는 열가소성 중합체는 임의의 열가소적으로 가공가능한 중합체이다. 특히, 이들 열가소성 중합체는 다음으로부터 선택된 것들이다:

[0186] - C₂-C₁₀-모노올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌, 1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔, 비닐 알콜 및 그의 C₂-C₁₀-알킬 에스테르, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 분지형 및 비분지형 C₁-C₁₀-알콜의 알콜 성분을 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 비닐방향족, 예컨대 폴리스티렌, (메트)아크릴로니트릴, α, β-에틸렌계 불포화 모노- 및 디카르복실산, 및 말레산 무수물로부터 선택된 적어도 하나의 공중합 단량체를 포함하는 단독- 및 공중합체;

[0187] - 비닐 아세탈의 단독- 및 공중합체;

[0188] - 폴리비닐 에스테르;

[0189] - 폴리카르보네이트 (PC);

[0190] - 폴리에스테르, 예컨대 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리히드록시알카노에이트 (PHA), 폴리부틸렌 숙시네이트 (PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 (PBSA);

[0191] - 폴리에테르;

[0192] - 폴리에테르 케톤;

[0193] - 열가소성 폴리우레탄 (TPU);

[0194] - 폴리술퍼드;

[0195] - 폴리술폰; 및

[0196] 이들의 혼합물.

[0197] 예로써, C₄-C₈-알콜, 특히 부탄올, 헥산올, 옥탄올 및 2-에틸헥산올의 군으로부터의 동일하거나 또는 상이한 알콜 모이어티를 갖는 폴리아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 메틸 메타크릴레이트-부틸 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 (EPDM), 폴리스티렌 (PS), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 (ASA), 스티렌-부타디엔-메틸 메타크릴레이트 공중합체 (SBMMA), 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 스티렌-메타크릴산 공중합체 (SMA), 폴리옥시메틸렌 (POM), 폴리비닐 알콜 (PVAL), 폴리비닐 아세테이트 (PVA), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 폴리카프로락톤 (PCL), 폴리히드록시부티르산 (PHB), 폴리히드록시발레르산 (PHV), 폴리락트산 (PLA), 에틸셀룰로스 (EC), 셀룰로스 아세테이트 (CA), 셀룰로스 프로피오네이트 (CP), 및 셀룰로스 아세테이트/부티레이트 (CAB)를 언급할 수 있다.

[0198] 바람직하게는 본 발명의 성형 조성물에 포함되는 적어도 하나의 열가소성 중합체는 폴리비닐 클로라이드 (PVC),

폴리비닐 부티랄 (PVB), 비닐 아세테이트의 단독중합체 및 공중합체, 스티렌의 단독- 및 공중합체, 폴리아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 또는 폴리술피드이다.

- [0199] 본 발명은 추가로, 적어도 하나의 엘라스토머 및 화학식 I의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성형 조성물을 제공한다.
- [0200] 바람직하게는 본 발명의 성형 조성물에 포함되는 엘라스토머는 적어도 하나의 천연 고무 (NR), 합성 경로에 의해 제조된 적어도 하나의 고무, 또는 이들의 혼합물이다. 합성 경로에 의해 제조된 바람직한 고무의 예는 폴리이소프렌 고무 (IR), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 부타디엔 고무 (BR), 니트릴-부타디엔 고무 (NBR), 및 클로로프렌 고무 (CR)이다.
- [0201] 황으로 가황될 수 있는 고무 또는 고무 혼합물이 바람직하다.
- [0202] 본 발명의 목적상, 성형 조성물 중의 엘라스토머의 함량 (중량%)은 20 내지 99%, 바람직하게는 45 내지 95%, 특히 바람직하게는 50 내지 90%, 특히 55 내지 85%이다.
- [0203] 본 발명의 성형 조성물은 적어도 하나의 엘라스토머 및 화학식 I의 적어도 하나의 테트라히드로푸란 유도체와 함께, 화합물 (I)과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함할 수 있다.
- [0204] 화합물 (I)과 상이한 적합한 가소제는 상기에서 이미 정의된 바와 같은 유형의 것들이다.
- [0205] 본 발명의 목적상, 적어도 하나의 엘라스토머를 포함하는 성형 조성물은 상기 구성성분 이외에 다른 적합한 첨가제를 포함할 수 있다. 예로써, 상기 물질은 강화 충전제, 예컨대 카본 블랙 또는 이산화규소, 기타 충전제, 메틸렌 공여체, 예컨대 헥사메틸렌테트라아민 (HMT), 메틸렌 수용체, 예컨대 카르다놀(Cardanol) (캐슈넛에서 유래)로 개질된 페놀계 수지, 가황제 또는 가교제, 가황 촉진제 또는 가교 촉진제, 활성화제, 다양한 유형의 오일, 향산화제, 및 예로써 타이어 조성물 및 그 밖의 고무 조성물에 혼합될 수 있는 기타 다양한 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0206] 구체적으로, 본 발명의 성형 조성물에 포함되는 적어도 하나의 열가소성 중합체는 폴리비닐 클로라이드 (PVC)이다.
- [0207] 폴리비닐 클로라이드는 비닐 클로라이드의 단독중합을 통해 수득된다. 본 발명에 사용되는 폴리비닐 클로라이드 (PVC)는 예를 들면 현탁 중합, 마이크로현탁 중합, 유화 중합 또는 벌크 중합을 통해 제조될 수 있다. 비닐 클로라이드의 중합을 통한 PVC의 제조 및 가소화된 PVC의 제조 및 조성물은 예로써 문헌("Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch" [Plastics Handbook], vol. 2/1: Polyvinylchlorid [Polyvinyl chloride], 2nd edn., Carl Hanser Verlag, Munich)에 기재되어 있다.
- [0208] PVC의 물질량을 특징짓고 DIN 53726에 따라 결정되는 K 값은 본 발명에서 가소화된 PVC의 경우 일반적으로 57 내지 90, 바람직하게는 61 내지 85, 특히 64 내지 75이다.
- [0209] 본 발명의 목적상, 혼합물 중의 PVC의 함량은 20 내지 99 중량%, 바람직하게는 45 내지 95 중량%, 특히 바람직하게는 50 내지 90 중량%, 특히 55 내지 85 중량%이다.
- [0210] 화합물 (I)과 상이한 적어도 하나의 가소제는 적어도 하나의 열가소성 중합체 및 화학식 I의 적어도 하나의 테트라히드로푸란 유도체와 함께 본 발명의 성형 조성물에 포함될 수 있다.
- [0211] 본 발명의 성형 조성물에서 화합물 (I)과 상이한 추가의 적어도 하나의 가소제의 비율은 성형 조성물에 존재하는 가소제의 총량을 기준으로 10 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 85 중량%, 특히 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%이다.
- [0212] 화합물 (I)과 상이한 적합한 가소제는 상기에서 이미 정의된 바와 같은 유형의 것들이다.
- [0213] 본 발명의 성형 조성물에 포함되는 적어도 하나의 추가의 가소제는 측쇄에 4 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 디알킬 아디페이트 및 측쇄에 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2,5-푸란디카르복실산 에스테르로부터 선택되는 것이 특히 바람직하고, 여기서 에스테르 기는 동일하거나 또는 상이한 수의 탄소 원자를 가질 수 있다.
- [0214] 가소제의 사용량은 성형 조성물에 포함되는 열가소성 중합체 또는 열가소성 중합체 혼합물의 선택에 따라 상이하다. 성형 조성물 중의 총 가소제 함량은 일반적으로 0.5 내지 300 phr (수지 100 당 부 = 중합체 100 중량부 당 중량부), 바람직하게는 0.5 내지 130 phr, 특히 바람직하게는 1 내지 35 phr이다.
- [0215] 본 발명의 성형 조성물 중의 열가소성 중합체가 폴리비닐 클로라이드이고, 사용되는 가소제가 적어도 하나의 본

발명의 테트라히드로푸란디카르복실산의 (C₇-C₁₂)-디알킬 에스테르만을 포함하는 경우, 성형 조성물 중의 총 가소제 함량은 5 내지 300 phr, 바람직하게는 10 내지 100 phr, 특히 바람직하게는 30 내지 70 phr이다.

[0216] 본 발명의 성형 조성물 중의 열가소성 중합체가 폴리비닐 클로라이드이고, 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 및 화합물 (I)과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함하는 가소제 혼합물이 사용되는 경우, 성형 조성물 중의 총 가소제 함량은 1 내지 400 phr, 바람직하게는 5 내지 130 phr, 특히 바람직하게는 10 내지 100 phr, 특히 15 내지 85 phr이다.

[0217] 본 발명의 성형 조성물 중의 중합체가 고무인 경우, 성형 조성물 중의 총 가소제 함량은 1 내지 60 phr, 바람직하게는 1 내지 40 phr, 특히 바람직하게는 2 내지 30 phr이다.

[0218] 성형 조성물 첨가제

[0219] 본 발명의 목적상, 적어도 하나의 열가소성 중합체를 포함하는 성형 조성물은 다른 적합한 첨가제를 포함할 수 있다. 예로써, 상기 물질은 안정화제, 윤활제, 충전제, 안료, 난연제, 광 안정화제, 발포제, 중합체 가공 조제, 충격 보강제, 광학 증백제, 대전방지제 또는 생안정화제(biostabilizer)를 포함할 수 있다.

[0220] 몇몇 적합한 첨가제는 하기에 보다 상세히 기재되어 있다. 그러나, 열거된 예는 본 발명의 성형 조성물의 어떠한 제한도 나타내는 것이 아니며, 단지 예시를 위한 것이다. 함량과 관련한 모든 데이터는 전체 성형 조성물을 기준으로 하는 중량%이다.

[0221] 사용될 수 있는 안정화제는 고체 및 액체 형태의 임의의 통상적인 PVC 안정화제, 예를 들어 통상의 Ca/Zn, Ba/Zn, Pb 또는 Sn 안정화제, 및 산-결합 필로실리케이트, 예컨대 히드로탈사이트이다.

[0222] 본 발명의 성형 조성물은 안정화제 함량이 0.05 내지 7%, 바람직하게는 0.1 내지 5%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 4%, 특히 0.5 내지 3%일 수 있다.

[0223] 윤활제는 PVC 파스틸 사이에서 효과적이도록 그리고 혼합, 소성화 및 변형 동안 마찰력을 방해하도록 의도된다.

[0224] 본 발명의 성형 조성물은 윤활제로서, 플라스틱의 가공에 통상적으로 사용되는 임의의 윤활제를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 것들의 예는 탄화수소, 예컨대 오일, 파라핀, 및 PE 왁스, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방 알콜, 케톤, 카르복실산, 예컨대 지방산 및 몬탄산, 산화된 PE 왁스, 카르복실산의 금속 염, 카르복스아미드, 및 예를 들어 다음의 알콜: 에탄올, 지방 알콜, 글리세롤, 에탄디올 및 펜타에리트리톨 및 산 성분으로서 장쇄 카르복실산을 갖는 카르복실산 에스테르이다.

[0225] 본 발명의 성형 조성물은 윤활제 함량이 0.01 내지 10%, 바람직하게는 0.05 내지 5%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 3%, 특히 0.2 내지 2%일 수 있다.

[0226] 충전제는 주로 가소화된 PVC의 압축 강도, 인장 강도 및 굴곡 강도, 및 경도 및 열 내성에 대해 유리한 영향을 미친다.

[0227] 본 발명의 목적상, 상기 성형 조성물은 또한 충전제, 예컨대 카본 블랙 및 다른 유기 충전제, 예컨대 천연 탄산 칼슘, 예를 들어 백악, 석회석, 및 대리석, 백운석, 실리케이트, 실리카, 모래, 규조토, 알루미늄 실리케이트, 예컨대 고령토, 운모, 및 장석, 및 합성 탄산칼슘을 포함할 수 있다. 충전제로서 다음을 사용하는 것이 바람직하다: 탄산칼슘, 백악, 백운석, 고령토, 실리케이트, 활석 분말, 또는 카본 블랙.

[0228] 본 발명의 성형 조성물은 충전제 함량이 0.01 내지 80%, 바람직하게는 0.1 내지 60%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 50%, 특히 1 내지 40%일 수 있다.

[0229] 또한, 본 발명의 성형 조성물은 생성된 생성물이 다양한 가능한 용도에 적절하도록 적합화시키기 위해 안료를 포함할 수 있다.

[0230] 본 발명의 목적상, 무기 안료 또는 유기 안료를 사용하는 것이 가능하다. 사용될 수 있는 무기 안료의 예는 카드뮴 안료, 예컨대 CdS, 코발트 안료, 예컨대 CoO/Al₂O₃, 및 크롬 안료, 예컨대 Cr₂O₃이다. 사용될 수 있는 유기 안료의 예는 모노아조 안료, 축합 아조 안료, 아조메틴 안료, 안트라퀴논 안료, 퀴나크리돈, 프탈로시아닌 안료, 디옥사진 안료, 및 아닐린 안료이다.

[0231] 본 발명의 성형 조성물은 안료 함량이 0.01 내지 10%, 바람직하게는 0.05 내지 5%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 3%, 특히 0.5 내지 2%일 수 있다.

- [0232] 가연성의 감소 및 연소 동안의 연무 발생의 감소를 위해, 본 발명의 성형 조성물은 또한 난연제를 포함할 수 있다.
- [0233] 사용될 수 있는 난연제의 예는 삼산화안티모니, 포스페이트 에스테르, 클로로파라핀, 수산화알루미늄, 붕소 화합물, 삼산화물리브데늄, 페로센, 탄산칼슘, 및 탄산마그네슘이다.
- [0234] 본 발명의 성형 조성물은 난연제 함량이 0.01 내지 10%, 바람직하게는 0.1 내지 8%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 5%, 특히 0.5 내지 2%일 수 있다.
- [0235] 상기 성형 조성물은 또한, 본 발명의 성형 조성물로부터 제조된 물품을 광 영향으로 인한 표면 손상으로부터 보호하기 위해 광 안정화제를 포함할 수 있다.
- [0236] 본 발명의 목적상, 예를 들면 히드록시벤조페논 또는 히드록시페닐벤조트리아졸을 사용하는 것이 가능하다.
- [0237] 본 발명의 성형 조성물은 광 안정화제 함량이 0.01 내지 7%, 바람직하게는 0.1 내지 5%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 4%, 특히 0.5 내지 3%일 수 있다.
- [0238] 플라스티졸 적용
- [0239] 이미 기재한 바와 같이, 본 발명의 화합물의 우수한 겔화 성질은 이들을 특히 플라스티졸의 제조에 적합하도록 한다.
- [0240] 플라스티졸은 다양한 플라스틱으로부터 제조될 수 있다. 바람직한 한 실시양태에서, 본 발명의 플라스티졸은 PVC 플라스티졸이다.
- [0241] 본 발명의 플라스티졸은 적어도 하나의 플라스틱 및 화학식 I의 적어도 하나의 테트라히드로푸란 유도체뿐만 아니라, 임의로 화합물 (I)과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함할 수 있다.
- [0242] 플라스티졸 중의 화합물 (I)과 상이한 추가의 적어도 하나의 가소제의 분율은 플라스티졸에 존재하는 가소제의 총량을 기준으로 10 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 85 중량%, 특히 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%이다.
- [0243] 가소제로서 적어도 하나의 본 발명의 테트라히드로푸란디카르복실산의 (C₇-C₁₂)-디알킬 에스테르만을 포함하는 PVC 플라스티졸의 경우, 총 가소제 분율은 관례적으로 5 내지 300 phr, 바람직하게는 10 내지 100 phr이다.
- [0244] 가소제로서 화학식 I의 적어도 하나의 화합물 및 화합물 (I)과 상이한 적어도 하나의 가소제를 포함하는 PVC 플라스티졸의 경우, 총 가소제 분율은 관례적으로 5 내지 400 phr, 바람직하게는 50 내지 200 phr이다.
- [0245] 플라스티졸은 통상적으로 주위 온도에서 다양한 공정, 예컨대 도포 공정, 캐스팅 공정, 예컨대 슬러쉬 성형 공정 또는 회전 성형 공정, 딥-코팅 공정, 분무 공정 등을 통해 완성 제품의 형태로 전환된다. 이어서, 가열을 통해 겔화를 실시하는 결과, 냉각에 의해 비교적 높거나 또는 비교적 낮은 가요성을 갖는 균질 제품이 얻어진다.
- [0246] PVC 플라스티졸은 특히 PVC 포일의 제조, 무이음매(seamless) 중공 물체의 제조, 글러브의 제조, 및 텍스타일 부문 (예를 들어, 텍스타일 코팅)에 사용하기에 적합하다.
- [0247] 성형 조성물 적용
- [0248] 본 발명의 성형 조성물은 바람직하게는 성형물 및 포일의 제조에 사용된다. 이들 중에는 특히 튜링; 장치; 파이프; 케이블; 호스, 예를 들어 플라스틱 호스, 물 호스, 및 관주 호스, 산업적 고무 호스, 또는 화학물질 호스; 와이어 피복물; 윈도우 프로파일; 차량-구성 부품, 예를 들어 차체 구성요소, 엔진용 진동 댐퍼; 타이어; 가구, 예를 들어 의자, 테이블 또는 선반; 쿠션 발포체 및 매트리스 발포체; 타폴린, 예를 들어 화물차 타폴린 또는 텐트 타폴린; 가스킷; 복합 포일, 예컨대 적층 안전 유리, 특히 차량 윈도우 및 윈도우 관유리용 포일; 기록 디스크; 합성 피혁; 패키징 용기; 접착제-테이프 포일, 코팅, 컴퓨터 하우징, 및 전기 장치, 예를 들어 주방 기계의 하우징이 있다.
- [0249] 본 발명의 성형 조성물은 또한 사람들 또는 식품과 직접 접촉하는 성형물 및 포일의 제조에 적합하다. 이들은 주로 의료 제품, 위생 제품, 식품 또는 음료용 패키징, 인테리어 부문용 제품, 장난감 및 육아 물품, 스포츠 및 레저 제품, 의류, 및 또한 텍스타일용 섬유 등이다.
- [0250] 예로써, 본 발명의 성형 조성물로부터 제조될 수 있는 의료 제품은 장내 영양 및 혈액투석용 튜브, 흡입 튜브,

주입 튜브, 주입 백, 혈액 백, 카테터, 기관 튜브, 글러브, 흡입 마스크, 또는 일회용 주사기이다.

- [0251] 본 발명의 성형 조성물로부터 제조될 수 있는 식품 또는 음료용 패키징은 예를 들면 신선도-유지 포일, 식품-또는-음료 호스, 식수 호스, 식품 또는 음료의 저장 또는 동결을 위한 용기, 리드(lid) 가스킷, 밀폐 캡, 크라운 코르크, 또는 와인용 합성 코르크이다.
- [0252] 본 발명의 성형 조성물로부터 제조될 수 있는 인테리어 부문용 제품은 예를 들면 적어도 하나의 발포 층으로 이루어진 복수의 층을 포함하는 구성 또는 균일한 구성을 가질 수 있는 바닥피복물, 예컨대 바닥피복물, 스포츠 플로어(floor), 또는 고급 비닐 타일 (LVT), 합성 피혁, 벽피복물, 또는 건물의 발포 또는 비발포 벽지이거나, 또는 차량의 클래딩 또는 콘솔 커버이다.
- [0253] 본 발명의 성형 조성물로부터 제조될 수 있는 장난감 및 육아 물품은 예를 들면 인형, 팽창가능한 장난감, 예컨대 볼, 장난감 피규어(figure), 모델링 점토, 수영 보조물, 유아차 커버, 유아용-체인징 매트(changing mat), 침대 워머(warmer), 티딩 링(teething ring), 또는 병(bottle)이다.
- [0254] 본 발명의 성형 조성물로부터 제조될 수 있는 스포츠 및 레저 제품은 예를 들면 체조 볼, 운동 매트, 좌석 쿠션, 마사지 볼 및 마사지 롤, 신발 및 신발 밑창, 볼, 에어 매트리스, 및 음용 병이다.
- [0255] 본 발명의 성형 조성물로부터 제조될 수 있는 의류는 예를 들면 라텍스 의복, 보호 의류, 레인(rain) 재킷, 또는 고무 부츠이다.
- [0256] 비(非)-PVC 적용:
- [0257] 본 발명은 또한 다음으로부터 선택된 보조제로서 및/또는 그에서의 본 발명의 화합물의 용도를 포함한다: 캘린더링 보조제; 레올로지 보조제; 계면활성제 조성물, 예컨대 유동 조제 및 필름-성형 조제, 탈포제, 소포제, 습윤제, 유착제, 및 유화제; 윤활제, 예컨대 윤활 오일, 윤활 그리스(grease), 및 윤활 페이스트; 화학 반응용 켄처(quencher); 접착화제; 제약 제품; 접착제 중의 가소제; 충격 보강제 및 유동방지 첨가제.
- [0258] 하기에 기재된 도면 및 실시예는 본 발명에 대한 추가 설명을 제공한다. 이들 도면 및 실시예는 본 발명을 제한하는 것으로 이해되서는 안된다.
- [0259] 다음의 약어가 하기 실시예 및 도면에서 사용된다:
- [0260] 2,5-푸란디카르복실산의 경우 2,5-FDCA,
- [0261] 2,5-테트라히드로푸란디카르복실산의 경우 2,5-THFDCA,
- [0262] 4-디메틸아미노피리딘의 경우 DMAP,
- [0263] tert-부틸 메틸 에테르의 경우 TBME,
- [0264] 테트라히드로푸란의 경우 THF,
- [0265] 중합체 100 중량부 당 중량부의 경우 phr.
- [0266] 도면의 간단한 설명
- [0267] 도 1:
- [0268] 도 1은 상이한 양의 가소제 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르 (백색 음영 처리됨), 및 비교물로서 상업적으로 입수가 가능한 가소제 메사몰® TP-LXS 51067 (흑색)을 포함하는 가요성 PVC 시험 시편의 쇼어(Shore) A 경도를 막대 차트 형태로 나타낸 것이다. 쇼어 A 경도는 가요성 PVC 시험 시편의 가소제 함량 (phr 단위로 나타냄)에 대해 플롯팅하였다. 측정된 값들은 항상 15초 후에 결정하였다.
- [0269] 도 2:
- [0270] 도 2는 각각 50 및 70 phr의 본 발명의 가소제 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르 (백색 음영 처리됨), 및 비교물로서 상업적으로 입수가 가능한 가소제 메사몰® TP-LXS 51067 (흑색)을 포함하는 가요성 PVC 시험 시편의 쇼어 D 경도를 막대 차트 형태로 나타낸 것이다. 쇼어 D 경도는 가요성 PVC 시험 시편의 가소제 함량 (phr 단위로 나타냄)에 대해 플롯팅하였다. 측정된 값들은 항상 15초 후에 결정하였다.
- [0271] 도 3:
- [0272] 도 3은 각각 50 및 70 phr의 본 발명의 가소제 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르 (백색 음영 처리됨), 및 비교물로서

상업적으로 입수가 가능한 가소제 메사몰® TP-LXS 51067 (흑색)을 포함하는 가요성 PVC 시험 시편의 100% 모듈러스를 막대 차트 형태로 나타낸 것이다. 100% 모듈러스는 가요성 PVC 시험 시편의 가소제 함량 (phr 단위로 나타냄)에 대해 플롯팅하였다.

[0273]

도 4:

[0274]

도 4는 본 발명의 가소제 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르, 및 비교물로서 상업적으로 입수가 가능한 가소제 메사몰® TP-LXS 51067을 포함하는 가요성 PVC 포일의 저온 균열 온도를 막대 차트 형태로 나타낸 것이다. 상기 차트는 가소제 함량이 50 및 70 phr인 가요성 PVC 포일에 대한 저온 균열 온도 (°C)를 나타낸다.

[0275]

도 5:

[0276]

도 5는 본 발명의 가소제 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르, 및 비교물로서 상업적으로 입수가 가능한 가소제 메사몰® TP-LXS 51067을 포함하는 가요성 PVC 포일의 유리 전이 온도 (T_g)를 막대 차트 형태로 나타낸 것이다. 상기 차트는 가소제 함량이 50 및 70 phr인 가요성 PVC 포일에 대한 유리 전이 온도 (T_g)(°C)를 나타낸다.

[0277]

<실시예>

[0278]

I) 제조 실시예:

[0279]

실시예 1

[0280]

디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트로부터 에스테르교환 및 수소화를 통한 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트의 합성

[0281]

실시예 1.1:

[0282]

디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트 (= 단계 a)의 제조

[0283]

가열 재킷, 환류 응축기, 및 기계적 교반기가 구비된 10 L 유리 반응기에 초기 충전물로서 0.10 kg의 진한 황산과 함께 3.30 kg의 메탄올을 사용하였다. 이 혼합물에 1.6 kg의 2,5-푸란디카르복실산 (2,5-FDCA)을 격렬한 교반과 함께 서서히 첨가하였다. 그런 다음, 형성되는 고밀도의 백색 현탁액을 70°C로 가열 (환류)하였다. 반응 과정을 HPLC 분석에 의해 모니터링 한 결과, 약 20시간 후에 2,5-FDCA의 완전한 전환과 함께 투명한 용액이 수득되었다. 이어서, 반응 혼합물을 65°C로 냉각시키고, NaHCO₃ 포화 용액 및 고체 NaHCO₃를 사용하여 중화 (pH 7)시켰다. 중화 동안, 고밀도의 백색 현탁액이 다시 형성되었고, 10°C로 냉각시키고, 0.5시간 동안 더 교반한 다음, P2 소결 유리 프리트를 통해 여과하였다. 여과케이크를 차가운 물 1 L로 3회 세척한 결과, 약 2 kg의 습윤 고체가 수득되었다. 정제 및 재결정을 위해, 습윤 고체를 가열 재킷, 환류 응축기, 및 기계적 교반기가 구비된 10 L 유리 반응기 중의 6.00 kg의 2-부탄올에 첨가하였다. 상기 현탁액을 70°C로 가열한 결과, 투명한 용액이 수득되었다. 그런 다음, 1.00 kg의 물을 첨가하였고, 이에 의해 갈색을 띤 오렌지색 수성 상이 형성되었다. 경우에 따라서는 상 분리를 달성하기 위해 900 mL의 염화나트륨 포화 용액을 첨가할 필요가 있었다. 수성 상을 제거하였고, 유기 상을 교반하지 않고 20°C로 냉각한 결과, 생성물의 결정화가 시작 (통상적으로 약 35°C에서) 되었다. 이어서, 결정질 현탁액을 0°C로 냉각하고 밤새 교반하였다. 그런 다음, 상기 현탁액을 P2 소결 유리 프리트를 통해 여과하고, 여과케이크를 차가운 메탄올 1 L로 세척하였다. 고체 잔류물을 진공 하에 실온에서 건조시켰다. 목적하는 디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트를 50 내지 60%의 수율 및 99% 초과로 순도로 수득하였다. 최종 생성물의 정제 및 순도는 NMR 및 HPLC (HPLC 칼럼: 베리안 폴라리스(Varian Polaris) 3µ C18-A, 150 × 4.6 mm)에 의해 결정하였다.

[0284]

실시예 1.2:

[0285]

촉매적 수소화 (= 단계 b2)

[0286]

자기 커플링을 갖는 기계적 교반기, 열전쌍, 샘플링 튜브, 및 배플(baffle)이 구비된 파 인스트루먼트(Parr Instrument)의 질소-충전된 2.5 L 하스텔로이(Hastelloy) C 오토클레이브에 THF 중의 디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트의 20 중량% 용액을 충전하였다. 이어서, 120 g의 불균질 Pd/Pt 촉매 (ZrO₂ 상의 0.4 중량%의 Pd/0.4 중량%의 Pt, DE4429014와 유사한 방법에 의해 제조, 실시예 6)를 첨가하고, 오토클레이브를 수소로 3회 충전 및 통기시킴으로써 질소 분위기를 수소 분위기로 교체하였다. 최종 수소 압력을 200 bar로 증가시키고, 오토클레이브를 180°C로 가열하였다. GC 분석에 의해 반응 진행을 모니터링하였다. 완전한 전환 후 (통상적으로 40 내지 60시간 후), 오토클레이브를 냉각 및 통기시키고, 고체 촉매를 제거하기 위해 내용물을 여과하였다.

이어서, 여과액 중의 용매를 감압 하에 증류에 의해 제거하고, 보유된 조 생성물을 300 mL의 tert-부틸 메틸 에테르에 희석시키고, 분리 깔때기로 옮겼다. 유기 상을 NaHCO_3 포화 용액으로 2회 및 염화나트륨 포화 용액으로 1회 세척하였다. 그런 다음, 용매 및 그 밖의 휘발성 구성성분을 감압 하에 증류에 의해 제거하였다. 조 생성물을 분별 증류에 의해 정제한 결과, 디메틸 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트를 무색 내지 갈색을 띤 점성 액체의 형태로 수득하였다. 여기서 목적하는 디메틸 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트는 57%의 수율 및 98.2%의 순도로 수득되었다. 최종 생성물의 정체 및 순도는 NMR 및 GC-MS 분석 (GC 칼럼: 애질런트 (Agilent) J&W DB-5, 30 m \times 0.32 mm \times 1.0 μm)에 의해 결정하였다.

[0287] 실시예 1.3:

[0288] 디메틸 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트의 에스테르교환 (= 단계 c2)

[0289] 압력 균등화와 함께 적하 깔때기가 구비된 2 L 둥근 목 플라스크 중의 200 g의 n-헵탄에 204 g (1.08 mol, 1.0 당량)의 디메틸 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트를 용해시키고, 325 g (4.38 mol, 4.0 당량)의 n-부탄올, 및 혼합 티타늄(IV) 프로폭시드/부폭시드 복합체 (티타늄 3 mol%)를 첨가하였다. 혼합물을 교반과 함께 22시간 동안 환류 가열 (100 내지 126°C)하였다. GC 분석에 의해 반응 과정을 모니터링하였다. 완전한 전환 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 여과하고, 물 100 mL를 첨가하여 티타늄(IV) 알콕시드를 가수분해시켰다. 2-상 혼합물을 분리 깔때기로 옮기고, 수성 상을 제거하고, 유기 상을 염화나트륨 포화 용액으로 1회 세척하였다. 이어서, 용매 및 그 밖의 휘발성 구성성분을 감압 하에 증류에 의해 제거하였다. 조 생성물을 분별 증류에 의해 정제한 결과, 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트를 투명한 무색 액체의 형태로 72%의 수율 및 98.3%의 순도로 수득하였다. 최종 생성물의 정체 및 순도는 NMR 및 GC-MS 분석 (GC 칼럼: 애질런트 J&W DB-5, 30 m \times 0.32 mm \times 1.0 μm)에 의해 결정하였다.

[0290] 실시예 2

[0291] 직접 에스테르화 및 수소화를 통한 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트의 합성

[0292] 실시예 2.1:

[0293] 디(n-부틸) 2,5-푸란디카르복실레이트의 제조 (= 단계 b1)

[0294] 압력 균등화와 함께 딘-스타크(Dean-Stark) 물분리기 및 적하 깔때기가 구비된 2 L 둥근 목 플라스크 중의 500 g의 톨루엔에 초기 충전물로서 445 g (6.00 mol, 4.0 당량)의 n-부탄올을 사용하였다. 혼합물을 교반과 함께 환류 가열하고, 234 g (1.50 mol, 1.0 당량)의 2,5-푸란디카르복실산을 첨가하고, 이어서 11.5 g (0.12 mol, 8 mol%)의 99.9% 황산을 3 내지 4회에 걸쳐 첨가 (첨가할 때마다 반응이 느려짐)하였다. 딘-스타크 장치에 분리된 물의 양에 근거하여 반응 과정을 모니터링하였다. 완전한 전환 후, 시편을 반응 혼합물에서 꺼내고 GC로 분석하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 분리 깔때기로 옮기고, NaHCO_3 포화 용액으로 2회 세척하였다. 유기 상을 염화나트륨 포화 용액으로 세척하고, 무수 Na_2SO_4 로 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거하였다. 조 생성물을 분별 증류에 의해 정제하였다. 여기서 목적하는 디(n-부틸) 2,5-푸란디카르복실레이트가 80%의 수율 및 98.9%의 순도로 수득되었다. 최종 생성물의 정체 및 순도는 NMR 및 GC-MS 분석 (GC 칼럼: 애질런트 J&W DB-5, 30 m \times 0.32 mm \times 1.0 μm 또는 오하이오 벨리(Ohio Valley) OV-1701 60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)에 의해 결정하였다.

[0295] 촉매적 수소화 (= 단계 c1):

[0296] 자기 커플링을 갖는 기계적 교반기, 열전쌍, 샘플링 튜브, 및 배플이 구비된 파 인스트루먼트의 질소-충전된 2.5 L 하스텔로이 C 오토클레이브에 THF 중의 디(n-부틸) 2,5-푸란디카르복실레이트의 20 중량% 용액을 충전하였다. 이어서, 120 g의 불균질 Pd/Pt 촉매 (ZrO_2 상의 0.4 중량%의 Pd/0.4 중량%의 Pt, DE4429014와 유사한 방법에 의해 제조, 실시예 6)를 첨가하고, 초대기압에서 질소 분위기를 수소로 3회 교체하였다. 최종 수소 압력을 200 bar로 증가시키고, 오토클레이브를 180°C로 가열하였다. GC 분석에 의해 반응 진행을 모니터링하였다. 완전한 전환 후 (통상적으로 40 내지 60시간 후), 오토클레이브를 통기시키고, 고체 촉매를 제거하기 위해 내용물을 여과하였다. 이어서, 여과액 중의 용매를 감압 하에 증류에 의해 제거하고, 보유된 조 생성물을 300 mL의 TBME에 희석시키고, 분리 깔때기로 옮겼다. 유기 상을 NaHCO_3 포화 용액으로 2회 및 염화나트륨 포화 용액으로 1회 세척하였다. 그런 다음, 용매 및 그 밖의 휘발성 구성성분을 감압 하에 증류에 의해 제거하였다. 조 생성물을 분별 증류에 의해 정제한 결과, 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트가 무색 내지 갈색을 띤

점성 액체의 형태로 30%의 수율 및 97.9%의 순도로 수득되었다. 최종 생성물의 정체 및 순도는 NMR 및 GC-MS 분석 (GC 칼럼: 애질런트 J&W DB-5, 30 m × 0.32 mm × 1.0 μm)에 의해 결정하였다.

[0297] 실시예 3

[0298] 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란의 디-n-부틸 에테르의 합성

[0299] 기계적 교반기, 적하 깔때기, 온도계, 및 환류 응축기가 구비된 500 mL 4구 플라스크 중의 140 mL의 톨루엔에 10.6 g의 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 (80 mmol, 1.0 당량)을 용해시켰다. 이 혼합물에 22.4 g (400 mmol, 5.0 당량)의분말화된 KOH를 실온에서 연속적 교반과 함께 30분에 걸쳐 나누어 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 3 내지 4시간 동안 환류 교반하였다. 그런 다음, 60.0 g의 분자 체 (3Å)를 첨가하고, 혼합물을 1시간 동안 더 환류 교반한 결과, 크림색의 현탁액이 수득되었다. 혼합물을 90°C로 냉각시키고, 톨루엔 40 mL에 용해된 28.5 g (208 mmol, 2.6 당량)의 1-브로모부탄을 1.5시간에 걸쳐 적가하였다. 적하 깔때기를 20 mL의 톨루엔으로 세척하고, 세척 용액을 반응 혼합물과 합하였다. GC 분석에 의해 반응 과정을 모니터링하였다. 반응이 끝난 후 (통상적으로 40 내지 80시간), 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 유리 용기를 TBME로 세척하고, 반응 혼합물과 합하고, 생성된 백색 현탁액을 여과하였다. 여과에 의해 제거된 염 잔류물을 TBME로 세척하였다. 합한 유기 상을 염화나트륨 포화 용액, 염화암모늄 포화 용액, 및 또다시 염화나트륨 포화 용액으로 연속적으로 각각의 경우 1회 세척하고, 최종적으로 Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 그런 다음, 용매 및 그 밖의 휘발성 구성성분을 감압 하에 증류에 의해 제거하고, 잔류물을 고진공 하에 건조시켰다. 조 생성물을 분별 증류에 의해 정제한 결과, 2,5-디(히드록시메틸)테트라히드로푸란의 디-n-부틸 에테르가 투명한 무색 액체의 형태로 55%의 수율 및 98.7%의 순도로 수득되었다. 최종 생성물의 정체 및 순도는 NMR 및 GC-MS 분석 (GC 칼럼: 애질런트 J&W DB-5, 30 m × 0.32 mm × 1.0 μm)에 의해 결정하였다.

[0300] II) 롤 밀 상의 가스화된 PVC 포일 및 PVC 시험 시편의 제조:

[0301] II.a) 롤 밀 상의 PVC 포일의 제조:

[0302] 열가소성 가공 동안 본 발명의 가소제 및 비교 화합물의 가스화 성질을 평가하기 위해, 두께 0.5 mm의 가요성 PVC 포일을 제조하였다. 이들 포일은 가스화된 PVC의 롤링 및 압착을 통해 제조하였다.

[0303] 상이한 첨가제로 인한 영향을 제거하기 위해, 가스화된 PVC를 제조하는데 각각의 경우 하기 제형을 사용하였다:

첨가제	phr
솔빈(Solvin) 271 SP ¹⁾	100
가소제	각각 50 및 70
SLX 781 ²⁾ 시약	2

[0304] 1) 현탁 중합을 통해 제조된, 솔빈 게엠베하 앤드 캄파니 케이지(Solvin GmbH & Co. KG)로부터 상업적으로 입수 가능한 PVC (ISO 1628-2에 따른 K 값: 71)

[0305] 2) 레아겐스 도이칠란트 게엠베하(Reagens Deutschland GmbH)의 액체 Ba-Zn 안정화제

[0307] 실온에서 수동 혼합기를 사용하여 상기 성분들을 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 콜린(Collin) (150)으로부터의 스티프-가열된 실험실 혼합 장치에서 가스화시키고 가공하여 밀링된 시트를 얻었다. 회전 속도는 15 회전/분 (전방 롤) 및 12 회전/분 (후방 롤)이었고, 롤-밀링 시간은 5분이었다. 이로써 두께 0.55 mm의 밀링된 시트를 얻었다. 그런 다음, 냉각된 밀링된 시트를 400초 내로 220 bar의 압력 하에 400 P 콜린 프레스로 압착하여 두께 0.50 mm의 가요성 PVC 포일을 얻었다.

[0308] 롤 밀 및 프레스에 대한 각 조건은 하기 표에서 찾을 수 있다:

실시예 번호	생성물	가소제 함량 [phr]	롤-밀링 [°C]	압착 [°C]
1	2,5-THFDCA 디(n-부틸 에스테르)	50 / 70	160 / 160	160 / 160
비교1	메사폴® TP-LXS 51067 ³⁾	50 / 70	175 / 165	185 / 175

[0309] 3) 란세스 도이칠란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)의 페닐 알킬술포네이트 혼합물 (CAS No. 91082-17-

6)

[0311] 생성된 롤-밀링 및 압착된 포일로부터 시험에 필요한 시험 시편을 제조하였다.

[0312] II.b) 시험 시편의 제조:

[0313] 롤-밀링된 포일로부터 롤-밀링 온도보다 10°C 초과 온도에서 압착을 통해 치수 49 mm × 49 mm × 10 mm (길이 × 폭 × 두께)를 갖는 시험 시편을 제조하였다. 성능 시험을 위해, 상기 시험 시편을 23°C 및 50% 상대 습도에서 7일 동안 에이징하였다.

[0314] III) 성능 시험:

[0315] III.a) DIN 53408에 따른 용매화 온도의 결정:

[0316] PVC에서 본 발명의 가소제의 겔화 성능의 특성을 분석하기 위해, DIN 53408에 따라 용매화 온도를 결정하였다. DIN 53408에 따라, 19 g의 가소제 중의 1 g의 PVC의 슬러리의 액적을 가열가능한 스테이지(stage)가 구비된 현미경 하에 투과광으로 관찰하였다. 여기서 온도는 60°C에서 출발하여 1분 당 2°C씩 선형적으로 증가시켰다. 용매화 온도는 PVC 입자가 보이지 않게 되는 온도이다 (즉, 이들의 윤곽 및 콘트라스트를 인식하는 것이 불가능함). 용매화 온도가 낮을수록, PVC에 대한 관련 물질의 겔화 성능이 더 우수하다.

[0317] 하기 표에는 본 발명의 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트 가소제, 및 비교물로서의 메사몰® TP-LXS 5106, 및 디부틸 프탈레이트의 용매화 온도가 열거되어 있다.

실시에 번호	물질	DIN 53408에 따른 용매화 온도 [°C]
1	디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트	71
비교 1	메사몰® TP-LXS 51067 ³⁾	114
비교 2	디부틸 프탈레이트 ⁴⁾	100

[0318]

[0319] 3) 란세스 도이칠란트 게엠베하의 페닐 알킬술포네이트 혼합물 (CAS No. 91082-17-6)

[0320] 4) 디(n-부틸) 벤젠-1,2-디카르복실레이트 (CAS No. 84-74-2)

[0321] 상기 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 가소제가 가장 낮은 용매화 온도를 나타낸다.

[0322] III.b) 물리적 성질:

[0323] 하기 표에는 디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트 (실시에 1)의 가장 유의한 물리적 성질이 시장에서 사용되는 메사몰® TP-LXS 51067 가소제 (비교예 비교 1)와 비교하여 열거되어 있다.

가소제:	디(n-부틸) 2,5-테트라히드로푸란디카르복실레이트	메사몰® TP-LXS 51067
밀도 (20°C) [g/cm ³]	1.048	1.071
점도 (20°C) [mPa·s]	10	90

[0324]

[0325] DIN 53408에 따른 용매화 온도와 함께 가소제 적용에 대한 관련 물리적 성질은 구체적으로 밀도 및 점도이다. 상업적으로 입수가능하고 유리한 성질을 갖는 것으로 간주되는 가소제 메사몰® TP-LXS 51067과 비교하여, 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르는 필적하는 밀도와 함께, 현저하게 더 낮아 더욱 유리한 점도를 나타낸다.

[0326] III.c) 쇼어 경도 결정:

[0327] 힐데브란트(Hildebrand)의 DD-3 디지털 경도계를 사용하여 DIN EN ISO 868에 따라 쇼어 A 및 D 경도를 결정하였다. 실시예 II.c)에서처럼 시험 시편을 제조하였다. 도 1 및 도 2에 나타낸 값들은 각각의 경우 시험 시편 당 20회 측정값 (전방 쪽에서 10회 측정 및 반대 쪽에서 10회 측정)의 평균 값이다. 측정된 값은 항상 15초 후에

결정하였다.

[0328] 도 1 및 도 2의 차트로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르는 상업적으로 입수가 가능한 가소제 메사몰® TP-LXS 51067보다 현저하게 더 우수한 가소화 효과를 나타낸다.

[0329] III.d) 100% 모듈러스의 결정:

[0330] 쇼어 경도와 함께, 100% 모듈러스는 가소제의 가소화 효과 (즉, 가소제 효율)을 특징짓는 또 다른 성질이다.

[0331] 100% 모듈러스는 즈비크(Zwick)의 TMZ 2.5/TH1S 시험기를 사용하여 DIN EN ISO 527 파트 1 및 3에 따라 결정하였다. 치수 150 mm × 10 mm × 0.5 mm (길이 × 폭 × 두께)의 시험 시편은 DIN EN ISO 527 파트 3에 따른 유형 2에 상응하고, 롤링/압착된 포일로부터 홀 펀치에 의해 펀칭되어 진다. 시험 전에 시험 시편을 7일 동안 컨디셔닝한다. 컨디셔닝 및 인장 시험은 DIN EN ISO 291에 따라 23°C +/- 1.0°C 및 50% +/- 5 상대 습도에서 실시한다. 도 3에 플롯팅된 값들은 각각의 경우 10개의 개별 시험 시편의 시험으로부터의 평균 값들이다.

[0332] 도 3의 차트로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르는 상업적으로 입수가 가능한 가소제 메사몰® TP-LXS 51067보다 현저하게 더 우수한 가소화 효과를 나타낸다.

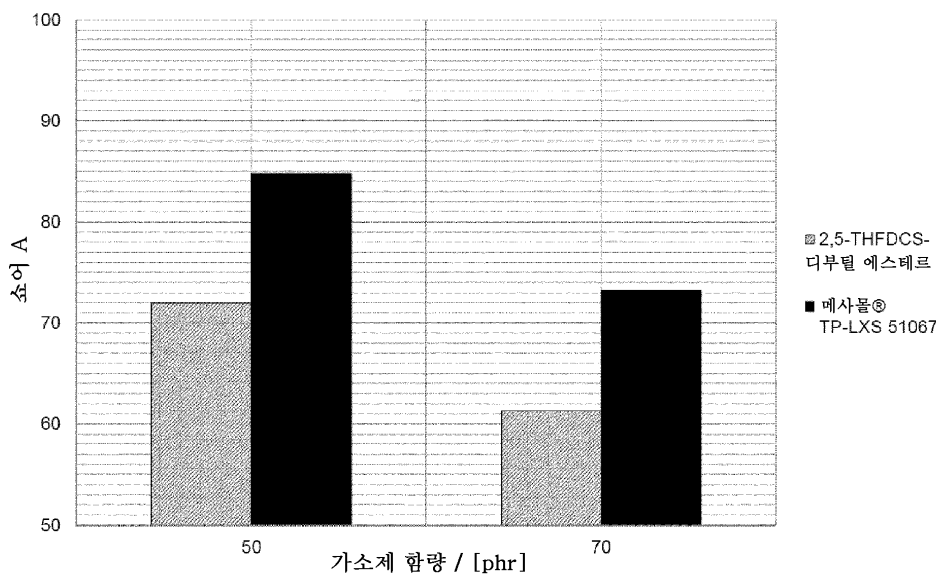
[0333] III.e) 저온 가요성의 결정:

[0334] 저온 가요성을 결정하기 위해, 상이한 농도의 각각의 시험하고자 하는 가소제를 포함한 PVC 포일을 사용하였다. 2가지 방법을 사용하였다. 첫번째로, 더 이상 통용되지 않는 표준 DIN 53372에 기초한 방법에 의해 저온 균열 온도를 결정하였고, 두번째로, 손실 모듈러스 "G"의 최대값으로부터 ISO 6721-7에 따라 DMA (동력학적 분석)에 의해 포일의 유리 전이 온도 T_g를 결정하였다. 도 4 및 5는 상기 2가지 시험 방법으로부터의 결과를 나타낸다.

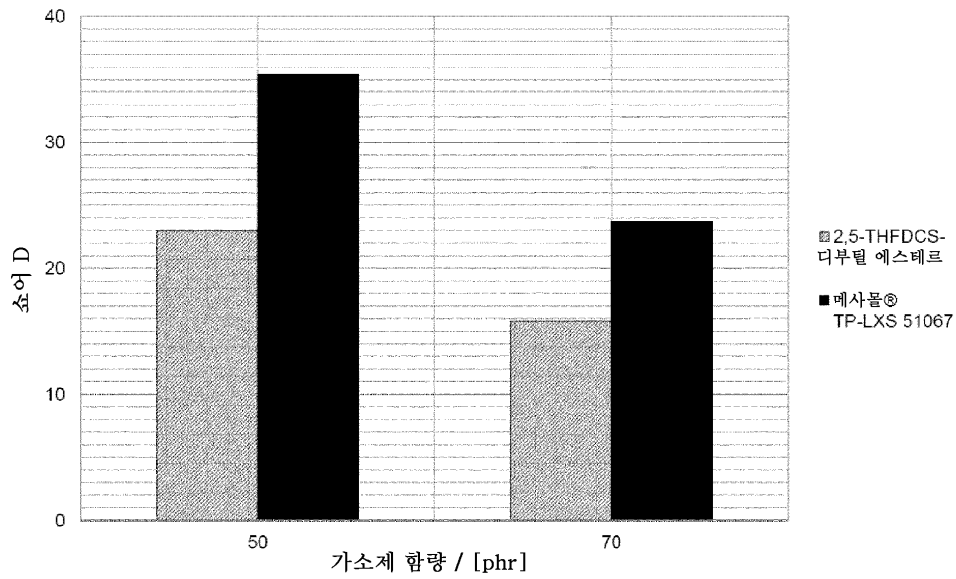
[0335] 도 4 및 5의 차트로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르를 포함하는 PVC 포일은 메사몰® TP-LXS 51067을 사용한 PVC 포일에 비해 보다 더 낮아서 더욱 유리한 저온 균열 온도를 나타낸다. 유리 전이 온도의 경우에도 마찬가지이다. 70 phr 가소제 함량에서 본 발명의 2,5-THFDCA 디부틸 에스테르의 유리 전이 온도에 대한 탁월한 값은 놀랍다.

도면

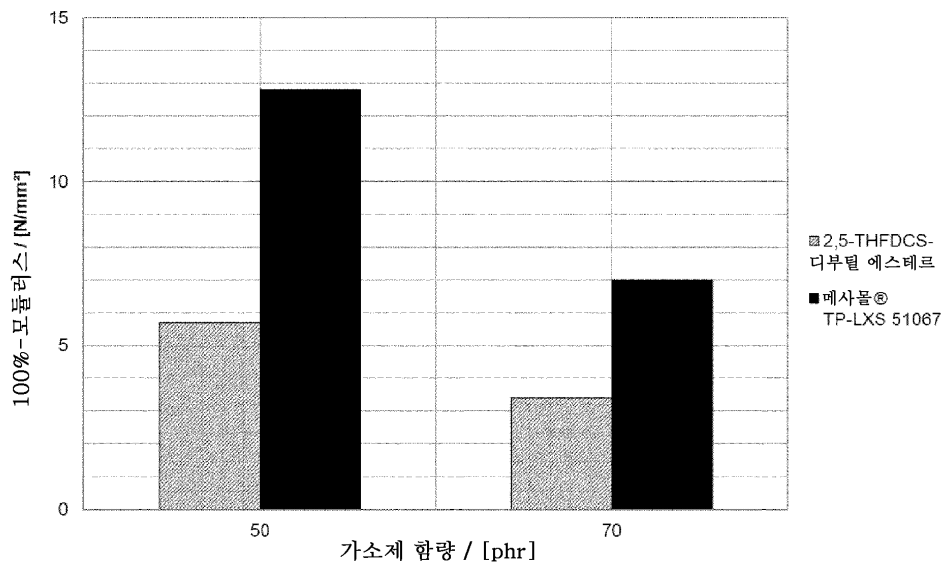
도면1



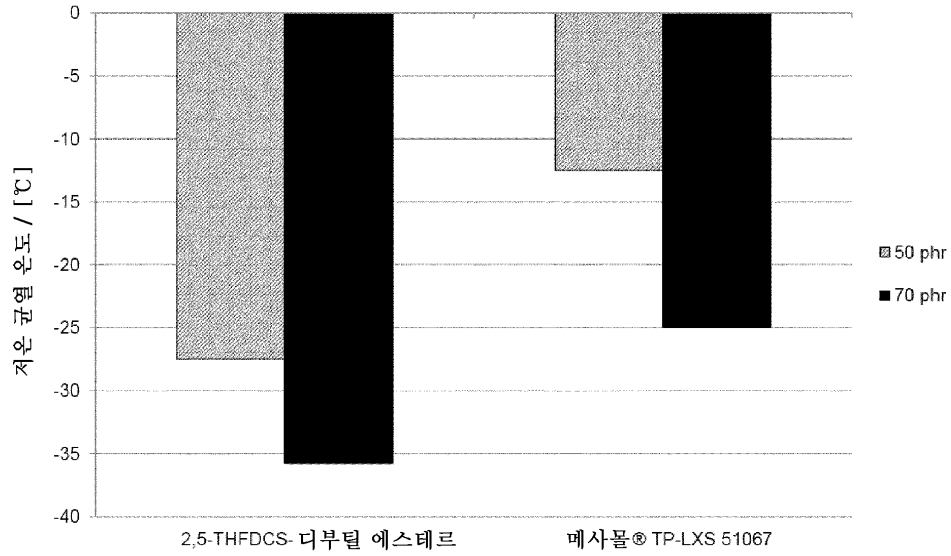
도면2



도면3



도면4



도면5

