



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0013176
(43) 공개일자 2024년01월30일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 65/26</i> (2006.01) <i>C08C 19/06</i> (2006.01)
 <i>C08C 19/40</i> (2006.01) <i>C08F 136/06</i> (2006.01)
 <i>C08G 59/02</i> (2006.01) <i>C08G 59/14</i> (2006.01)
 <i>C08G 59/34</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 65/2609</i> (2013.01)
 <i>C08C 19/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7044305
 (22) 출원일자(국제) 2023년05월16일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2023년12월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/063153
 (87) 국제공개번호 WO 2022/248266
 국제공개일자 2022년12월01일</p> <p>(30) 우선권주장
 21176122.6 2021년05월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 에보닉 오퍼레이션즈 게임베하
 독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎬 1-11</p> <p>(72) 발명자
 로베르트, 마티아스
 독일 45309 에센 드로스텐부쉬 93아
 오토, 사라
 독일 45128 에센 막스-레거-스트라쎬 16
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 이윤기</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 제조 방법 및 이러한 방법에 따라 제조될 수 있는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔에 관한 것이며, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다: a) 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)를 적어도 하나의 에폭시화 시약 (B)와 반응시켜 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 형성하는 단계; b) 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)와 반응시켜 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 형성하는 단계; c) 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)와 반응시켜 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 형성하는 단계; 및 d) 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 수소화하여 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 형성하는 단계.

(52) CPC특허분류

C08C 19/40 (2013.01)

C08F 136/06 (2013.01)

C08G 59/027 (2013.01)

C08G 59/1444 (2013.01)

C08G 59/34 (2013.01)

(72) 발명자

어반, 마이클

독일 45327 에센 볼스터바움 6

슈베르트, 프랑크

독일 47506 노이키르헨-블루인 비스푸르트스트라췌
2아

헤닝, 프라우케

독일 45259 에센 퀴니크지켄 15 베

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 하나 이상의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 제조 방법:

- a) 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)를 적어도 하나의 에폭시화 시약 (B)와 반응시켜 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 제공하는 단계;
- b) 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)와 반응시켜 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 제공하는 단계;
- c) 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)와 반응시켜 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 제공하는 단계;
- d) 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 수소화하여 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 두 단계 중 정확히 하나를 추가로 포함하는 방법:

- cc) 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 적어도 하나의 말단-캡핑 시약 (I)와 반응시켜 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 제공하는 단계;
- dd) 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 적어도 하나의 말단-캡핑 시약 (I)와 반응시켜 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공하는 단계.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)에서 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)의 이중 결합의 > 0% 내지 < 100%, 바람직하게는 > 0% 내지 70%, 더 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 2% 내지 40%, 더욱 더 바람직하게는 3% 내지 30%, 특히 바람직하게는 4% 내지 20%가 에폭시화되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 에폭시화 시약 (B)가, 바람직하게는 포름산 및 과산화수소로부터 계내 형성된 퍼포름산이거나 이를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)가 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 1관능성 알콜의 군, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1관능성 알콜의 군, 특히 바람직하게는 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올 및 이소부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 사용되는 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물이

a. 알킬렌 옥시드의 군,

바람직하게는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드의 군,

더 바람직하게는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 1-부틸렌 옥시드, 시스-2-부틸렌 옥시드, 트랜스-2-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드 및 스티렌 옥시드로 이루어진 군

및/또는

b. 글리시딜 화합물의 군,

바람직하게는 1관능성 글리시딜 화합물의 군,

더 바람직하게는 페닐 글리시딜 에테르, o-크레실 글리시딜 에테르, tert-부틸페닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, C₁₂/C₁₄ 지방 알콜 글리시딜 에테르 및 C₁₃/C₁₅ 지방 알콜 글리시딜 에테르로 이루어진 군

으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 d)에서, 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)의 이중 결합의 적어도 30%, 바람직하게는 적어도 60%, 더 바람직하게는 적어도 90%, 특히 바람직하게는 적어도 95%가 수소화되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

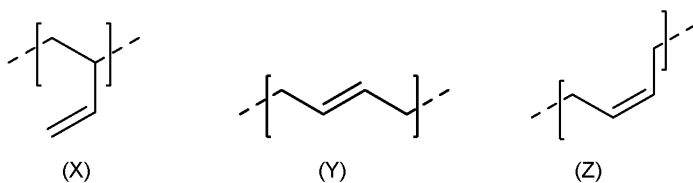
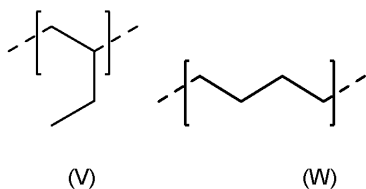
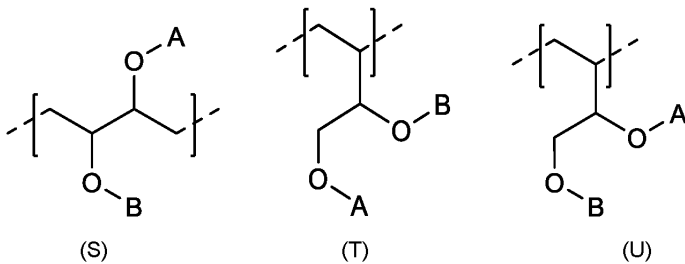
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)를, 적어도 하나의 수소화 촉매, 바람직하게는 니켈, 팔라듐, 로듐 및/또는 루테튬을 기재로 하는 수소화 촉매, 특히 라니 니켈, 활성탄 상 팔라듐 및 윌킨슨 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H).

청구항 10

하기 2가 라디칼 (S), (T) 및 (U)로 이루어진 군으로부터 선택된 단위 및 하기 2가 라디칼 (V) 및 (W)로 이루어진 군으로부터 선택된 단위 및 임의로 하기 2가 라디칼 (X), (Y) 및 (Z)로 이루어진 군으로부터 선택된 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는, 바람직하게는 제9항에 따른, 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H):



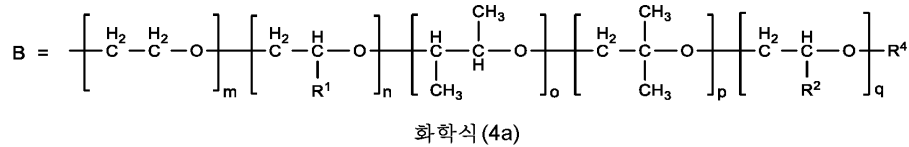
여기서

A는 각 경우에 독립적으로 1가 유기 라디칼 또는 수소 라디칼이고,

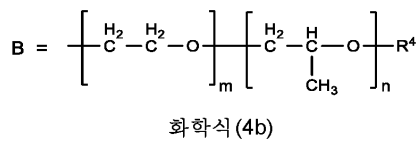
바람직하게는 각 경우에 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,

더 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;

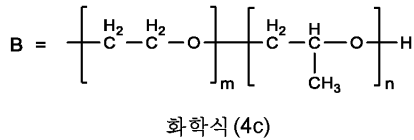
B는 각 경우에 독립적으로 하기 화학식 (4a)의 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,



바람직하게는 각 경우에 독립적으로 하기 화학식 (4b)의 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,



더 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 하기 화학식 (4c)의 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,



R¹은 각 경우에 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;

바람직하게는 각 경우에 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼이고;

더 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 메틸 라디칼, 에틸 라디칼 또는 페닐 라디칼이고;

R²는 화학식 -CH₂-O-R³의 라디칼이고;

R³은 각 경우에 독립적으로 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;

바람직하게는 각 경우에 독립적으로 알릴 라디칼, 부틸 라디칼, 8 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼 (이는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼로부터 선택된 1가 라디칼에 의해 치환될 수 있음)이고;

더 바람직하게는 tert-부틸페닐 라디칼 또는 o-크레실 라디칼이고;

R⁴는 각 경우에 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1가 유기 라디칼 또는 수소이고, 바람직하게는 수소이고;

m, n, o, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 300, 바람직하게는 0 내지 200, 더 바람직하게는 0 내지 100이고, 단 m, n, o, p 및 q의 총합은 1 초과, 바람직하게는 5 초과, 더 바람직하게는 10 초과이고;

지수 m, n, o, p 및 q에 의해 명시된 수의, 라디칼 B 내의 단위의 각각의 순열이 포함된다.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 단위 (S), (T) 및 (U) 모두의 총합을 단위 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y)

및 (Z) 모두의 총합으로 나눈 것이 > 0%, 바람직하게는 > 0% 내지 < 100%, 더 바람직하게는 > 0% 내지 70%, 더욱 더 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 2% 내지 40%, 더욱 더 바람직하게는 3% 내지 30%, 특히 바람직하게는 4% 내지 20%인 것을 특징으로 하는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H).

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 단위 (V) 및 (W) 모두의 총합을 단위 (V), (W), (X), (Y) 및 (Z) 모두의 총합으로 나눈 것이 적어도 30%, 바람직하게는 적어도 60%, 더 바람직하게는 적어도 90%, 특히 바람직하게는 95%인 것을 특징으로 하는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H).

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 본래의 폴리부타디엔 모이어티의 수-평균 몰 질량 M_n 이 200 g/mol 내지 20,000 g/mol, 바람직하게는 500 g/mol 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 700 g/mol 내지 5000 g/mol인 것을 특징으로 하는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H).

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, B 라디칼의 평균 몰 질량이 100 g/mol 내지 20,000 g/mol, 바람직하게는 200 g/mol 내지 15,000 g/mol, 특히 바람직하게는 400 g/mol 내지 10,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H).

청구항 15

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 수-평균 몰 질량 M_n 이 300 g/mol 내지 60,000 g/mol, 더 바람직하게는 1000 g/mol 내지 15,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 1500 g/mol 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 2000 g/mol 내지 5000 g/mol인 것을 특징으로 하는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 제조 방법 및 이러한 방법에 의해 제조 가능한 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 펜던트 폴리에테르 라디칼을 갖는 폴리부타디엔은 공지되어 있으며, 선행 기술에 따라, 예를 들어, 반응성 관능화 폴리부타디엔과 폴리에테르의 반응에 의해 제조된다. 예를 들어, 문헌(Q. Gao et al., Macromolecular Chemistry and Physics (2013), 214(15), 1677-1687)에는 폴리에틸렌 글리콜을 폴리부타디엔 주쇄 상에 그래프팅함으로써 제조되는 양친매성 중합체 빗살 구조가 기재되어 있다. JP 2011038003에 따르면, 말레인산 무수물 단위로 관능화된 폴리부타디엔이 아미노-종결 폴리에테르와 반응된다. 그 결과물은 아미드 또는 이미드 기를 통해 부착된 폴리에테르 라디칼을 빗살 위치에 갖는 말레인화 폴리부타디엔이다. 문헌(J. Wang, Journal of Applied Polymer Science (2013), 128(4), 2408-2413)에 따른 유사한 방법에서는, 폴리에틸렌 글리콜이 높은 비율의 1,2-부타디엔 단량체 단위를 갖는 폴리부타디엔 상에 첨가되어 에스테르 결합을 형성한다. 빗살 구조를 갖는 고분자량 그래프트 중합체는, JP 2002105209에 개시된 방법에 의해, OH-관능성 폴리에테르를 에폭시화 폴리부타디엔에 첨가함으로써 획득된다. 문헌(H. Decher et al., Polymer International (1995), 38(3), 219-225)에 따르면, 이소시아네이트-종결 폴리에틸렌 글리콜이 히드록시-관능성 폴리부타디엔 상에 첨가된다.

[0003] 히드록시-관능성 폴리부타디엔을 에폭시 화합물과 반응시키는, 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 제조 방법도 또한 공지되어 있다. 예를 들어, 선행 기술에는 OH-종결 폴리부타디엔의 알콕시화가 개시되어 있다.

[0004] US 4994621 A에는, 예를 들어, 테트라메틸암모늄 히드록시드의 존재 하에 히드록시-종결 폴리부타디엔을 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드로 알콕시화하는 것이 기재되어 있다. EP 2003156 A1에는, OH-종결 폴리부타디엔의 알칼리-촉매작용 알콕시화가 구조적인 이유 및 알칼리성 촉매의 낮은 용해도로 인해 거의 불가능하여, 그 대신에 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매가 선호된다고 진술되어 있다. OH-종결 폴리부타디엔을 알콕시화에 사용하면

폴리에테르-폴리부타디엔-폴리에테르 삼중 블록 구조만이 생성된다. EP 2003156 A1에 따르면, 이러한 블록 구조는 폴리우레탄의 제조에 있어서 다른 반응 성분과의 저조한 혼화성의 원인이 된다.

- [0005] OH-종결 폴리부타디엔의 알콕시화뿐만 아니라, 펜던트 히드록시-관능성 폴리부타디엔의 알콕시화가 또한 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌(Q. Gao et al., *Macromolecular Chemistry and Physics* (2013), 214(15), 1677-1687)에는, 펜던트 히드록시-관능성 폴리부타디엔을 에틸렌 옥시드로 알콕시화하는, 펜던트 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 제조가 기재되어 있다. 여기서 사용되는 펜던트 히드록시-관능성 폴리부타디엔은, 먼저 폴리부타디엔을 에폭시화한 후에, 에폭시화 폴리부타디엔을 리튬-폴리부타디엔 화합물과 반응시키고, 마지막으로 반응 생성물을 메탄올성 HCl로 양성자화함으로써 제조된다. 이러한 방법에 의해, 펜던트 폴리에테르 라디칼, 및 또한 펜던트 폴리부타디엔 라디칼 둘 다를 갖는 폴리부타디엔이 생성된다. 여기서 항상 모든 폴리에테르 라디칼에 대해 폴리부타디엔 라디칼이 존재하기 때문에, 이러한 방법에 의해서는 낮은 HLB 값 (HLB ~ 친수성 친유성 균형)을 갖는 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔이 생성된다. 더욱이, 상기 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔은 분지형 폴리부타디엔 모이어티를 갖는다. 더 높은 HLB 값 및/또는 비분지형 폴리부타디엔 모이어티를 갖는 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔은 이러한 방법에 의해 제조 가능하지 않다. 상기 방법의 추가의 단점은 높은 공기 및 습기 민감성으로 인해 방법 체계에 특별한 요구 사항을 부여하는 유기금속 화합물 (n-BuLi 및 리튬-폴리부타디엔)을 사용한다는 것이다. 이러한 점 때문에, 이러한 방법을 산업적으로 구현하는 것은 어렵다.
- [0006] 에폭시화 및 추가의 반응을 사용하는 폴리부타디엔의 화학적 개질은 문헌을 통해 공지되어 있다. 에폭시 개질은 통상적으로 아민과의 반응에 의해 일어난다. JP 53117030 및 DE 2943879에는 에탄올아민 또는 디에탄올아민의 첨가가 기재되어 있고, EP 351135 및 DE 3305964에는 에폭시 기와 디메틸아민의 반응이 기재되어 있다. DD 206286에는 극성 용매의 존재 하에 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 1급 및 2급 아민을 에폭시화 폴리부타디엔에 첨가하는 것이 개시되어 있다. 폴리부타디엔을 지방산으로 개질하는 것도 공지되어 있다. 예를 들어, DE 3442200에는 C₆-C₂₂-카르복실산을 에폭시화 폴리부타디엔 상에 첨가하는 것이 기재되어 있다. 이러한 문헌에는 반응 생성물의 추가의 알콕시화가 개시되어 있지 않다.
- [0007] 본 발명과 관련하여, 아민-관능성 폴리부타디엔은 알콕시화를 위한 출발 화합물로서 매우 적합하지는 않는데, 왜냐하면 그것은 종종 바람직하지 않은 염기성 특성을 생성물에 부여하거나, 변색을 유발하거나, 예를 들어, 이중 금속 시안화물과 같은 알콕시화 촉매를 저해하기 때문이다.
- [0008] 선행 기술에 따르면, 알콜 및 물을 에폭시화 폴리부타디엔 상에 첨가하는 것은 아민 및 카르복실산을 첨가하는 것보다 훨씬 더 어려운 것으로 보인다. 문헌(Qing Gao et al., *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Applied Chemistry* (2013), 50, 297-301)에는 THF 중 에폭시화 폴리부타디엔 상에 물을 트리플루오로메탄술폰산-촉매작용을 통해 첨가하는 것이 기재되어 있다. WO 2016/142249 A1의 목표는 물 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콜을 폴리부타디엔의 에폭시 기 상에 첨가함으로써 유리질 중합체를 제조하는 것인데, 이는 300 내지 2000 g/mol의 낮은 몰 질량 및 50% 내지 80%의 높은 함량의 1,2-비닐 및 1,2-시클로비닐 이중 결합을 갖는 OH-관능성 폴리부타디엔의 제조로 제한된다.
- [0009] 폴리부타디엔 및 개질된 폴리부타디엔은, 많은 경우에, 예를 들어, 중합체를 소수성으로 만들거나 유연하게 만들고 기계적 특성을 개선하기 위해, 반응성 성분 또는 배합물 구성성분으로서 사용된다. 그러나 현재, 몇몇 이용 가능한 삼중 블록 구조에 대한 제한으로 인해, 알콕시화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 사용 가능성은 종종 제한된다. 그러므로 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 화학적 구성을 크게 변화시킬 수 있는 방법은 존재하지 않는다. 더욱이, 이러한 중합체를 위한 간단한 제조 방법은 존재하지 않는다.
- [0010] 일반적으로 불포화 화합물, 특히 불포화 중합체, 예컨대 폴리부타디엔 중합체 또는 폴리부타디엔-이소프렌 공중합체의 수소화는 원칙적으로 공지되어 있으며 불균일 및 균일 촉매 둘 다를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0011] 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있는 수소화 촉매는, 예를 들어, 니켈 유형의 것들, 예컨대 라니 (Raney) 니켈, 또는 또한 팔라듐이다. 니켈-촉매작용 반응은 통상적으로 느린 반응 속도를 특징으로 하는 반면에, 팔라듐 촉매작용의 경우에는 반응이 훨씬 더 빠르게 발생한다.
- [0012] 예를 들어, DE 2459115 A1에는 지지된 루테튬 촉매의 존재 하의 폴리부타디엔의 수소화가 기재되어 있고 DE 1248301 B에는 알루미늄 환원제에 의해 불활성 지지체 재료에 적용된 코발트, 니켈, 망가니즈, 몰리브데넘 및 텅스텐 화합물을 효율적인 불균일 수소화 촉매로서 사용하는 것이 기재되어 있다. DE 2457646 A1에는 또한 Co(II) 염화물로부터 락탐의 리튬, 나트륨 또는 칼륨 염과의 환원 반응에 의해 제조된, 코발트를 기재로 하는 효율적인 수소화 촉매가 기재되어 있다.

- [0013] 또한, DE 2637767 A1에는 또한 폴리부타디엔 중합체의 1,2-비닐 모이어티의 수소화를 위한 선택적 촉매로서의, 로듐의 트리페닐포스핀 염 (윌킨슨(Wilkinson) 촉매), 이리듐의 트리페닐포스핀 염 및 루테튬의 트리페닐포스핀 염이 기재되어 있다. 또한, 윌킨슨 촉매는 EP 0279766 A1에서 중합체-결합 촉매로도 유리하게 사용된다.
- [0014] EP 0545844 A1에는 유기금속 화합물에 의해 계내 환원됨으로써 활성 형태로 전환되는 티타노센 촉매가 균일 촉매로서 기재되어 있다.
- [0015] 그러나, 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 및 따라서 그의 제조 방법은 선행 기술에 공지되어 있지 않다.
- [0016] 그러므로, 본 발명의 목적은 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔을 제조하는 것이었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명에 이르러, 놀랍게도, 하기 단계를 포함하는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 제조 방법이 이러한 목적을 달성하는 것으로 밝혀졌다:
- [0018] a) 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)를 적어도 하나의 에폭시화 시약 (B)와 반응시켜 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 제공하는 단계;
- [0019] b) 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)와 반응시켜 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 제공하는 단계;
- [0020] c) 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)와 반응시켜 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 제공하는 단계;
- [0021] d) 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 수소화하여 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공하는 단계.
- [0022] 본 발명의 추가의 특허대상 및 그의 유리한 실시양태를 청구범위, 실시예 및 설명에서 찾아볼 수 있다.
- [0023] 본 발명의 특허대상이 하기에 예로서 기재되지만, 본 발명을 이러한 예시적인 실시양태로 제한하려는 어떠한 의도도 없다. 범위, 화학식 또는 화합물의 종류가 하기에 명시되는 경우에, 이것은 명시적으로 언급된 상응하는 범위 또는 화합물의 균뿐만 아니라 개별 값 (범위) 또는 화합물을 제거함으로써 수득될 수 있는 모든 하위범위 및 화합물의 하위군을 포괄하도록 의도된다. 문헌이 본 설명과 관련하여 인용되는 경우에, 그의 전체 내용이 본 발명의 개시내용의 일부이도록 의도된다.
- [0024] 평균 값이 하기에 진술되는 경우에, 이러한 값은, 달리 진술되지 않는 한, 수 평균이다. 측정에 의해 결정된 측정 값, 매개변수 또는 재료 특성이 하기에 진술되는 경우에, 이것은, 달리 진술되지 않는 한, 25°C 및 바람직하게는 101 325 Pa의 압력 (표준 압력)에서 측정된 측정 값, 매개변수 또는 재료 특성이다.
- [0025] 본 발명과 관련하여, 수-평균 몰 질량 M_n , 중량-평균 몰 질량 M_w 및 다분산도 (M_w/M_n)는 실시예에 기재된 바와 같이 바람직하게는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정된다.
- [0026] 하기에 수 범위가 "X 내지 Y"의 형태로 진술되고, X 및 Y가 수 범위의 한계에 해당하는 경우에, 이는, 달리 진술되지 않는 한, "적어도 X로부터 Y를 포함하여 최대 Y까지"라는 진술과 동의어이다. 따라서, 진술된 범위는, 달리 진술되지 않는 한, 범위 한계 X 및 Y를 포함한다.
- [0027] 용어 "펜던트", "측방향" 및 "빗살 위치"는 동의어로 사용된다.
- [0028] 분자/분자 단편이 하나 이상의 입체중심을 갖거나 대칭성으로 인해 이성질체들로 분화될 수 있거나 다른 효과, 예를 들어 제한된 회전으로 인해 이성질체들로 분화될 수 있는 모든 경우에, 모든 가능한 이성질체가 본 발명에 의해 포함된다.
- [0029] 하기 화학식은 임의로 반복되는 단위 (반복 단위), 예를 들어 반복되는 단편, 블록 또는 단량체 단위로부터 구측되며 소정의 몰 질량 분포를 가질 수 있는 화합물 또는 라디칼을 묘사한다. 단위의 빈도 및 수는, 달리 명시적으로 진술되지 않는 한, 지수에 의해 명시된다. 화학식에 사용된 지수는 통계적 평균 (수 평균)으로 간주되어야 한다. 따라서 사용된 지수 및 또한 기록된 지수의 값 범위는, 달리 명시적으로 진술되지 않는 한, 실제로 존재하는 구조 및/또는 그의 혼합물의 가능한 통계적 분포의 평균으로 간주되어야 한다. 하기 화학식으로 묘사된 화합물의 다양한 단편 또는 단위는 통계적으로 분포될 수 있다. 통계적 분포는 임의의 수의 블록 및 임의의 순서를 갖는 블록형 구조를 갖거나 무작위 분포에 따르고; 그것은 또한 교대 구조를 가질 수 있거나, 존재하는

경우에, 쇠에 걸쳐 구배를 형성할 수 있고; 특히 그것은 또한 서로 상이한 분포를 갖는 기들이 임의로 서로 이어질 수 있는 임의의 혼합 형태를 형성할 수 있다. 하기 화학식은 단위의 모든 순열을 포함한다. 반복적으로 발생하는 서로 상이한 단위들을 가질 수 있는 화합물, 예컨대, 예를 들어, 폴리부타디엔 (A), 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C), 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E), 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G) 또는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)가 본 발명과 관련하여 기재된 경우에, 이것은 이러한 화합물에서 불규칙적인 방식으로, 예를 들어 통계적 분포로, 또는 규칙적인 방식으로 발생할 수 있다. 이러한 화합물에서 단위의 수 또는 상대 빈도를 나타내는 숫자는 모든 상응하는 화합물에 대한 평균 (수 평균)으로 간주되어야 한다. 특정한 실시양태는 그러한 실시양태로 인한 통계적 분포에 대한 제한으로 이어질 수 있다. 이러한 제한에 의해 영향을 받지 않는 모든 영역에서는, 통계적 분포는 변하지 않는다.

- [0030] 따라서 본 발명은 먼저 하기 단계를 포함하는 하나 이상의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 제조 방법을 제공한다:
- [0031] a) 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)를 적어도 하나의 에폭시화 시약 (B)와 반응시켜 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 제공하는 단계;
- [0032] b) 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)와 반응시켜 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 제공하는 단계;
- [0033] c) 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)와 반응시켜 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 제공하는 단계;
- [0034] d) 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 수소화하여 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공하는 단계.
- [0035] 본 발명의 방법은 추가로 하기 두 임의적 단계 cc) 및 dd) 중에서 정확히 하나를 포함하는 것이 바람직하다:
- [0036] cc) 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 적어도 하나의 말단-캡핑 시약 (I)와 반응시켜 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 제공하는 단계;
- [0037] dd) 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 적어도 하나의 말단-캡핑 시약 (I)와 반응시켜 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공하는 단계.
- [0038] 그러므로 본 발명의 방법이 단계 cc) 또는 단계 dd) 중 하나를 포함하거나 이러한 두 단계를 모두 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0039] 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)는 하기에 (G1)이라고도 지칭된다. 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)는 하기에 (G2)라고도 지칭된다. (G1) 및 (G2) 둘 다는 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)이다.
- [0040] 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 하기에 (H1)이라고도 지칭된다. 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 하기에 (H2)라고도 지칭된다. (H1) 및 (H2) 둘 다는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)이다.
- [0041] 본 발명의 방법은 추가로 하기 임의적 단계 e)를 포함하는 것이 바람직하다:
- [0042] e) 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 담색화하는 단계.
- [0043] 단계 a), b), c), cc) d), dd) 및 e)는 이러한 순서, 즉 순서 a), b), c), cc) d), dd) 및 e)로 수행될 수 있으며, 여기서 단계 cc), dd) 및 e)는 임의적이고 생략될 수 있고, 여기서 단계 cc) 또는 단계 dd) 중 하나 또는 이러한 두 단계 모두는 포함되지 않는다. 방법 단계들은 서로 직접 이어질 수 있다. 그러나 방법은 추가의 상류 단계, 중간 단계 또는 하류 단계, 예컨대 반응물, 중간체 및/또는 최종 생성물의 정제 단계를 가질 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 방법에 의해, 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔, 특히 빗살 위치에 폴리에테르 라디칼을 갖는 선형 수소화 폴리부타디엔을 수득하는 것이 최초로 가능하게 될 것이다. 폴리에테르 라디칼의 쇠 길이 및 단량체 순서는 넓은 범위 내에서 변화될 수 있다. 폴리부타디엔에 결합된 폴리에테르 라디칼의 평균 수는 에폭시화도 및 히드록시 관능화를 통해 제어된 방식으로 조정될 수 있으며, 이로써 수소화 폴리에테르-개질된 폴리

부타디엔 (H)의 구조가 매우 다양해질 수 있게 된다.

[0045] 선행 기술에 공지된, 폴리에테르가 폴리부타디엔 상에 그래프팅되는 반응은 실제로 거의 정량적이지 않으며, 반응 생성물은 전형적으로 임의의 비율의 폴리에테르 및 가능하게는 미관능화 폴리부타디엔을 함유한다. 상기-기재된, OH-관능성 폴리에테르가 그의 OH 기를 통해 에폭시화 폴리부타디엔 상에 첨가되는 반응은 마찬가지로 통상적으로 불완전하며, 생성물은 잔류 미전환 에폭시 기를 함유한다. 폴리에테르가 과량으로 사용되는 경우에, 에폭시 기의 잔류 함량을 감소시키는 것은 가능하지만, 과량의 폴리에테르는 생성물에 여전히 남아 있게 되는데, 왜냐하면 그것은 증류에 의해 제거될 수 없기 때문이다.

[0046] 본 발명에 따라 수득가능한, 빗살 위치에 폴리에테르 라디칼을 갖는 수소화 폴리부타디엔은 바람직하게는 잔류 에폭시 기를 본질적으로 함유하지 않는다. 본 발명에 따른 방법 생성물은 바람직하게는 유리 폴리에테르 성분을 본질적으로 함유하지 않는다. 바람직하게는, 본질적으로 모든 폴리에테르는 에테르 결합을 통해 폴리부타디엔에 화학적으로 부착된다. 따라서 본 발명에 따른 방법 생성물은 그의 높아진 순도로 인해 오늘날 선행 기술에 공지된 화합물과 확실히 상이하다.

[0047] 이러한 경우에, 본 발명에 따른 방법 동안, 이중 결합의 원치 않는 중합 반응을 회피하기 위해 안정화제 또는 산화방지제를 사용하여 반응물, 중간체 및 생성물을 안정화하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 입체 장애 페놀, 예를 들어, 아녹스(Anox)[®] 20, 이르가녹스(Irganox)[®] 1010 (바스프(BASF)), 이르가녹스[®] 1076 (바스프) 및 이르가녹스[®] 1135 (바스프)로서 상업적으로 입수 가능한 것들이 이러한 목적에 적합하다.

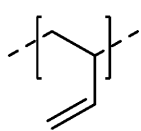
[0048] 하나 이상의 또는 모든 방법 단계를 불활성 분위기, 예를 들어 질소 하에 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 반응물 (A)뿐만 아니라, 중간체 (C), (E) 및 (G), 및 또한 최종 생성물 (H)는, 그것이 완전히 수소화되지 않고 부분적으로만 수소화되는 경우에, 가능한 한 공기가 배제된 환경에서 저장되는 것이 바람직하다.

[0049] 단계 a)

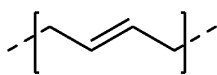
[0050] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서, 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)를 적어도 하나의 에폭시화 시약 (B)와 반응시켜, 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 제공한다.

[0051] 이러한 반응에서 폴리부타디엔 (A)의 이중 결합은 에폭시 기로 전환된다. 예를 들어 퍼카르복실산 및 과산화수소를 사용하는, 폴리부타디엔을 에폭시화하는 다양한 방법이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있으며, 예를 들어, CN 101538338, JP 2004346310, DD 253627 및 WO 2016/142249 A1에 개시되어 있다. 퍼포름산이 높은 비율의 1,4 단위를 갖는 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 제조에 특히 적합하고, 과산화수소의 존재 하에 포름산으로부터 계내 형성될 수 있다. 에폭시화는 바람직하게는 톨루엔 또는 클로로포름과 같은 용매의 존재 하에 일어나며, 이러한 용매는 반응 후에 및 임의의 과산화물 잔류물의 세척-제거 후에 증류에 의해 제거된다.

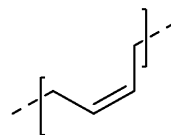
[0052] 폴리부타디엔 (A)는 부타-1,3-디엔의 중합체이다. 부타-1,3-디엔 단량체의 중합은 본질적으로 1,4 및/또는 1,2 결합에 의해 실행된다. 1,4 결합은, 통틀어 1,4 단위라고도 지칭되는, 소위 1,4-트랜스 단위 및/또는 1,4-시스 단위를 유도한다. 1,2 결합은 소위 1,2 단위를 유도한다. 1,2 단위는 비닐 기를 보유하며, 비닐 1,2 단위라고도 지칭된다. 본 발명과 관련하여, 1,2 단위는 "(X)"라고도 지칭되고, 1,4-트랜스 단위는 "(Y)"라고도 지칭되고, 1,4-시스 단위는 "(Z)"라고도 지칭된다:



1,2 단위(X)



1,4-트랜스 단위(Y)



1,4-시스 단위(Z)

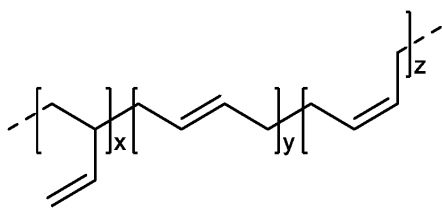
[0053]

[0054] 단위에 존재하는 이중 결합은 유사하게 1,4-트랜스 이중 결합, 1,4-시스 이중 결합, 또는 1,2 이중 결합 또는 1,2 비닐 이중 결합이라고 지칭된다. 1,4-트랜스 이중 결합 및 1,4-시스 이중 결합은 또한 통틀어 1,4 이중 결합이라고 지칭된다.

[0055] 따라서, 폴리부타디엔 (A)는 미개질 폴리부타디엔이다. 폴리부타디엔 (A) 및 그의 제조 방법은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 제조는 바람직하게는 유리-라디칼, 음이온 또는 배위 쇠 중합에 의해 실행

행된다.

- [0056] 유리-라디칼 쇠 중합은 바람직하게는 유화 중합으로서 수행된다. 이는 언급된 세 개의 단위의 통계적 발생을 유도한다. 낮은 반응 온도 (약 5°C)의 경우에, 비닐 기의 비율이 낮아진다. 개시는 바람직하게는 포타슘 퍼옥소디술페이트 및 철 염에 의해, 또는 과산화수소에 의해 실행된다.
- [0057] 음이온 쇠 중합에서, 쇠 중합은 바람직하게는 부틸리튬에 의해 개시된다. 이렇게 수득된 폴리부타디엔 (A)는 약 40%의 1,4-시스 단위 및 50%의 1,4-트랜스 단위를 함유한다.
- [0058] 배위 쇠 중합의 경우에, 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매, 특히 입체특이적 지글러-나타 촉매를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 높은 비율의 1,4-시스 단위를 갖는 폴리부타디엔 (A)를 유도한다.
- [0059] 1,3-부타디엔의 중합은, 부반응 또는 추가의 반응, 예를 들어 생성된 폴리부타디엔의 1,2 및 1,4 단위의 이중 결합의 추가의 반응으로 인해, 또한 분지형 폴리부타디엔 (A)의 생성을 초래할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따라 사용되는 폴리부타디엔 (A)는 바람직하게는 선형, 즉, 비분지형 폴리부타디엔이다. 폴리부타디엔이 1,2 단위, 1,4-트랜스 단위 또는 1,4-시스 단위 이외의 단위를 적은 비율로 포함하는 것이 또한 가능하다. 그러나, 1,2 단위, 1,4-트랜스 단위 및 1,4-시스 단위의 총합의 질량 비율이, 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)의 총 질량을 기준으로, 즉, 사용된 모든 폴리부타디엔 (A)의 총 질량을 기준으로, 적어도 80%, 바람직하게는 적어도 90%, 특히 적어도 99%인 것이 바람직하다.
- [0060] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 1,2 단위와 1,4 단위의 총합을 기준으로, 0% 내지 80%의 1,2 단위 및 20% 내지 100%의 1,4 단위, 더 바람직하게는 0% 내지 30%의 1,2 단위 및 70% 내지 100%의 1,4 단위, 더욱 더 바람직하게는 0% 내지 10%의 1,2 단위 및 90% 내지 100%의 1,4 단위, 특히 바람직하게는 0% 내지 5%의 1,2 단위 및 95% 내지 100%의 1,4 단위를 갖는 폴리부타디엔 (A)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0061] 그러므로, 사용된 모든 폴리부타디엔 (A)의 이중 결합 중에서, 0% 내지 80%가 1,2 비닐 이중 결합이고 20% 내지 100%가 1,4 이중 결합이고, 더 바람직하게는 0% 내지 30%가 1,2 비닐 이중 결합이고 70% 내지 100%가 1,4 이중 결합이고, 더욱 더 바람직하게는 0% 내지 10%가 1,2 비닐 이중 결합이고 90% 내지 100%가 1,4 이중 결합이고, 특히 바람직하게는 0% 내지 5%가 1,2 비닐 이중 결합이고 95% 내지 100%가 1,4 이중 결합인 것이 바람직하다.
- [0062] 따라서, 본 발명에 따른 생성물의 제조를 위해, 0% 내지 80%의 1,2 비닐 이중 결합 (지수 x) 및 20% 내지 100%의 1,4 이중 결합 (지수 y와 지수 z의 합), 더 바람직하게는 0% 내지 30%의 1,2 비닐 이중 결합 및 70% 내지 100%의 1,4 이중 결합, 더욱 더 바람직하게는 0% 내지 10%의 1,2 비닐 이중 결합 및 90% 내지 100%의 1,4 이중 결합, 특히 바람직하게는 0% 내지 5%의 1,2 비닐 이중 결합 및 95% 내지 100%의 1,4 이중 결합의 함량을 갖는, 하기 화학식 (1)의 폴리부타디엔 (A)를 사용하는 것이 바람직하다:



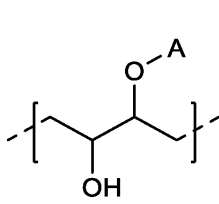
화학식 (1)

- [0063]
- [0064] 1,4-트랜스 이중 결합 (지수 y) 및 1,4-시스 이중 결합 (지수 z)의 비는 자유롭게 변화 가능하다.
- [0065] 지수 x, y 및 z는 폴리부타디엔 (A)의 각각의 부타디엔 단위의 수를 제공한다. 지수는 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)의 모든 폴리부타디엔 중합체 전체에 대한 수 평균 (수치 평균)이다.
- [0066] 사용되는 화학식 (1)의 폴리부타디엔 (A)의 평균 몰 질량 및 다분산도는 자유롭게 변화 가능하다.
- [0067] 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)의 수-평균 몰 질량 M_n 이 200 g/mol 내지 20,000 g/mol, 더 바람직하게는 500 g/mol 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 700 g/mol 내지 5000 g/mol인 것이 바람직하다.
- [0068] 대안적으로, 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)의 수-평균 몰 질량 M_n 이 2100 g/mol 내지 20,000 g/mol, 더 바람직하게는 2200 g/mol 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 2300 g/mol 내지 5000 g/mol인 것이 바람직하다.

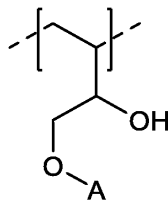
- [0069] 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)가 5 내지 360개, 더 바람직하게는 10 내지 180개, 특히 바람직하게는 15 내지 90개의, 1,2 단위, 1,4-시스 단위 및 1,4-트랜스 단위로 이루어진 군으로부터 선택된 단위의 수 평균을 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- [0070] 대안적으로, 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)가 35 내지 360개, 더 바람직하게는 40 내지 180개, 특히 바람직하게는 45 내지 90개의, 1,2 단위, 1,4-시스 단위 및 1,4-트랜스 단위로 이루어진 군으로부터 선택된 단위의 수 평균을 갖는 것이 바람직하다.
- [0071] 사용되는 폴리부타디엔 (A)의 점도가 50 내지 50,000 mPas, 더 바람직하게는 100 내지 10,000 mPas, 특히 바람직하게는 500 내지 5000 mPas (DIN EN ISO 3219:1994-10에 따라 결정됨)인 것이 더욱 바람직하다.
- [0072] 특히 바람직하게 사용되는 폴리부타디엔은 하기의 전형적인 지수를 갖는, 에보니크 인더스트리즈 아게(Evonik Industries AG)/에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하(Evonik Operations GmbH)로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리베스트(Polyvest)® 110 및 폴리베스트® 130 제품이다:
- [0073] 폴리베스트® 110: 약 1%의 1,2 비닐 이중 결합, 약 24%의 1,4-트랜스 이중 결합, 약 75%의 1,4-시스 이중 결합, 수-평균 몰 질량 M_n 약 2600 g/mol, 점도 (20°C) 700-860 mPas (DIN EN ISO 3219:1994-10에 따름),
- [0074] 폴리베스트® 130: 약 1%의 1,2 비닐 이중 결합, 약 22%의 1,4-트랜스 이중 결합, 약 77%의 1,4-시스 이중 결합, 수-평균 몰 질량 M_n 약 4600 g/mol, 점도 (20°C) 2700-3300 mPas (DIN EN ISO 3219:1994-10에 따름).
- [0075] 또한 특히 바람직하게 사용되는 폴리부타디엔은 하기 지수를 갖는, 신토머 피엘씨(Synthomer PLC)로부터 입수 가능한 리테네(Lithene) 울트라(ultra) AL 및 리테네 액티브(ActiV) 50 제품이다:
- [0076] 리테네 울트라 AL: 약 40%의 1,2 비닐 이중 결합, 약 60%의 1,4 이중 결합,
- [0077] 리테네 액티브 50: 약 70%의 1,2 비닐 이중 결합, 약 30%의 1,4 이중 결합.
- [0078] 에폭시화도는 정량적으로, 예를 들어, ^{13}C NMR 분광분석법 또는 에폭시가 적정 (DIN EN ISO 3001:1999에 따른 에폭시 당량의 결정)을 사용하여 결정되고, 방법 조건을 통해, 특히 폴리부타디엔의 초기 충전물에 포함된 이중 결합의 양에 대비하여 사용되는 과산화수소의 양을 통해, 제어되며 재현 가능한 방식으로 조정될 수 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서, 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)의 모든 이중 결합의 > 0% 내지 < 100%, 더 바람직하게는 > 0% 내지 70%, 더욱 더 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 2% 내지 40%, 더욱 더 바람직하게는 3% 내지 30%, 특히 바람직하게는 4% 내지 20%가 에폭시화되는 것이 바람직하다.
- [0080] 따라서, 에폭시화도가 > 0% 내지 < 100%, 더 바람직하게는 > 0% 내지 70%, 더욱 더 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 2% 내지 40%, 더욱 더 바람직하게는 3% 내지 30%, 특히 바람직하게는 4% 내지 20%인 것이 바람직하다.
- [0081] 사용 가능한 에폭시화 시약 (B)는 원칙적으로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 모든 에폭시화제이다. 에폭시화 시약 (B)는 퍼옥시카르복실산 (퍼카르복실산, 과산)의 군, 바람직하게는 메타-클로로퍼벤조산, 퍼옥시아세트산 (퍼아세트산) 및 퍼옥시포름산 (퍼포름산)으로 이루어진 군, 특히 퍼옥시포름산 (퍼포름산)으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 퍼옥시카르복실산은 바람직하게는 상응하는 카르복실산 및 과산화수소로부터 계내 형성된다.
- [0082] 적어도 하나의 에폭시화 시약 (B)는, 바람직하게는 포름산 및 과산화수소로부터 계내 형성된 퍼포름산이거나 이를 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0083] 적어도 하나의 폴리부타디엔 (A)의 에폭시화는 폴리부타디엔 쇠에 걸쳐 우선적으로 1,4 이중 결합에서 통계적 분포로 일어난다. 1,2 이중 결합의 에폭시화도 마찬가지로 일어날 수 있고, 마찬가지로 폴리부타디엔 쇠에 걸쳐 이러한 결합에서 통계적 분포로 일어난다. 그러나, 1,2 이중 결합의 에폭시화는 1,4 이중 결합의 에폭시화에 비해 덜 선호된다. 따라서, 반응 생성물은 에폭시화도에 있어 서로 상이한 에폭시-관능성 폴리부타디엔 중합체들을 함유한다. 그러므로, 진술된 모든 에폭시화도는 평균값인 것으로 간주되어야 한다.
- [0084] 단계 b)
- [0085] 본 발명에 따른 방법의 단계 b)에서, 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)를 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)와 반응시켜, 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 제공한다.

- [0086] 이러한 반응에서, 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C) 상에 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)의 첨가 (첨가 반응)가 일어난다. 그러므로, 이러한 반응은 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)와 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C) 사이에 하나 이상의 공유 결합이 형성되면서 일어난다. 반응은 바람직하게는 (적어도 이상적으로) 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 적어도 하나의 에폭시 기에 대한 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)의 적어도 하나의 히드록시 기의 친핵성 공격이 일어난다. 이러한 적어도 하나의 에폭시 기의 개환이 일어나는 반응 단계를 포함한다.
- [0087] 원칙적으로, 본 발명에 따른 방법과 관련하여, 적어도 하나의 히드록시 기를 갖는 모든 화합물은 폴리부타디엔의 에폭시 기 상에 첨가될 수 있다. 히드록시-관능성 화합물 (D)는, 예를 들어, 알콜, 카르복실산 및 물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 1관능성 알콜의 군, 더 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1관능성 알콜의 군, 특히 바람직하게는 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올 및 이소부탄올로 이루어진 군으로부터 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)를 선택하는 것이 바람직하다. 여기서 이러한 알콜의 임의의 원하는 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 그러나, 히드록시-관능성 화합물 (D)로서 메탄올을 사용하지 않는 것이 특히 바람직하다. 또 다른 적합한 히드록시-관능성 화합물 (D)는 물이다. 물은 단독으로 또는 하나 이상의 다른 히드록시-관능성 화합물 (D)와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 단계 b)에서 알콜과 물의 혼합물 또는 카르복실산과 물의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 따라서 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D), 예를 들어 알콜 또는 카르복실산을 건조시켜 그것을 물로부터 제거할 필요가 없다.
- [0088] 히드록시-관능성 화합물 (D)의 OH 기 대 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 에폭시 기의 몰비는 넓은 범위 내에서 변화될 수 있다. 그러나, 모든 에폭시 기의 정량적 전환을 달성하기 위해, 히드록시-관능성 화합물 (D)를, 히드록시 기 대 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 에폭시 기의 화학량론적 비를 기준으로, 화학량론적 과량으로 사용하는 것이 바람직하다. 그러므로, 단계 b)에서, 모든 히드록시-관능성 화합물 (D)의 히드록시 기의 총 수 대 모든 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 에폭시 기의 총 수는 > 1:1 내지 50:1, 더 바람직하게는 2:1 내지 35:1, 더욱 더 바람직하게는 3:1 내지 30:1, 특히 바람직하게는 3:1 내지 25:1인 것이 바람직하다. 과량의 화합물 (D)는 반응 후에, 예를 들어 증류에 의해, 제거될 수 있고, 필요한 경우에 재사용될 수 있다.
- [0089] 바람직한 실시양태에서, 반응은 적어도 하나의 산성 촉매의 존재 하에 일어난다. 촉매는 임의로 반응 혼합물에 균일하게 용해되거나 고체 형태로 반응 혼합물에 불균일하게 분포된다 (예를 들어, 술폰산 이온 교환체). 본 발명과 관련하여, 황산, 술폰산 및 트리플루오로아세트산, 더 바람직하게는 트리플루오로메탄술폰산과 같은 촉매가 바람직하다. 따라서, 단계 b)에서, 산, 더 바람직하게는 황산, 술폰산 및/또는 트리플루오로아세트산, 특히 바람직하게는 트리플루오로메탄술폰산이 촉매로서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0090] 산의 유형 및 사용량은 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 에폭시 기 상에 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)의 매우 신속하고 정량적인 첨가가 달성되도록 선택된다. 트리플루오로메탄술폰산을, 반응 혼합물을 기준으로, 1 ppmw 내지 1000 ppmw (ppmw = 질량 ppm)의 농도, 더 바람직하게는 50 ppmw 내지 300 ppmw의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 산성 촉매의 존재 하에 적어도 하나의 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)와 적어도 하나의 히드록시-관능성 화합물 (D)의 반응은 바람직하게는 20°C 내지 120°C의 온도 범위 내에서 일어나며, 그의 상한은 히드록시-관능성 화합물 (D)의 비등점 또는 다수의 히드록시-관능성 화합물 (D)가 사용되는 경우에 휘발성이 가장 강한 히드록시-관능성 화합물 (D)의 비등점에 의해 제한된다. 반응을 50°C 내지 90°C에서 수행하는 것이 바람직하다. 성분들은, 에폭시 기가 가능한 한 완전히 전환될 때까지, 수 시간 동안 교반된다. 에폭시 기에 대한 분석은 NMR 분광 분석법 또는 공지된 에폭시가 적정 방법 (실시에에 기재됨)에 의해 실행될 수 있다. 단계 b)에서의 반응 조건은 바람직하게는 단계 a)에서 발생된 에폭시 기의 90% 초과가 개환 하에 전환되도록 선택된다. 단계 b)로부터의 생성물, 즉 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)에서 에폭시 기가 더 이상 검출되지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0092] 반응 후에, 산성 반응 혼합물은 중화된다. 이러한 목적을 위해, 원칙적으로 임의의 염기성 중화제를 첨가하는 것이 가능하다. 중화는 바람직하게는 고체 형태의 또는 수용액으로서의 탄산수소나트륨을 사용하여 수행된다. 가능한 과량의 히드록시-관능성 화합물 (D) 및 임의로 물은 바람직하게는 증류에 의해 제거되고 침전된 염은 필요에 따라 여과 제거된다. 이러한 경우에 탄산수소나트륨 수용액을 사용하는 것이 바람직하는데, 왜냐하면 더 담색의 생성물이 수득되기 때문이다.
- [0093] 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (E)의 각각의 에폭시 기는, 화학식 A-OH의 히드록시-관능성 화합물 (D)에 의한 개

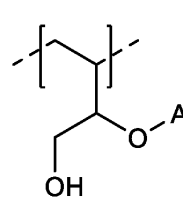
환 후에, 하기 화학식 (2a), (2b) 또는 (2c)의 반복 단위의 생성을 초래한다:



화학식 (2a)



화학식 (2b)



화학식 (2c)

[0094]

[0095]

여기서 A는 바람직하게는 또한 추가의 히드록시 기를 보유할 수 있는 1가 유기 라디칼, 또는 수소 라디칼이다. 예를 들어, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 1관능성 지방족 알코올이 히드록시-관능성 화합물 (D)로서 사용되는 경우에, A는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다. 물이 히드록시-관능성 화합물 (D)로서 사용되는 경우에, A는 수소 라디칼이며, 즉 A = H이다. 예를 들어, 카르복실산이 히드록시-관능성 화합물 (D)로서 사용되는 경우에, A는 아실 라디칼이다. 따라서 전환된 각각의 에폭시 기는 적어도 하나의 펜던트 OH 기의 생성을 초래한다. 물의 경우에서와 같이, A = H인 경우에, 전환된 각각의 에폭시 기는 정확히 두 개의 펜던트 OH 기의 생성을 초래한다. 모든 다른 경우에, 즉 A ≠ H인 경우에, 전환된 각각의 에폭시 기는 정확히 하나의 펜던트 OH 기의 생성을 초래한다.

[0096]

본 발명에 따라 바람직한 우세한 비율의 1,4 단위를 갖는 폴리부타디엔 (A)의 경우에, 화학식 (2a), (2b) 및 (2c)의 단위 중에서 화학식 (2a)의 단위가 우세하다.

[0097]

적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)가, 화학식 (2a), (2b) 및 (2c)의 단위의 총 수를 기준으로, 20% 내지 100%, 더 바람직하게는 70% 내지 100%, 더욱 더 바람직하게는 90% 내지 100%, 특히 바람직하게는 95% 내지 100%의 화학식 (2a)의 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0098]

화학식 (2a), (2b) 및 (2c)의 단위의 비율의 합이, 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)의 모든 단위의 총 수를 기준으로, > 0% 내지 < 100%, 더 바람직하게는 > 0% 내지 70%, 더욱 더 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 2% 내지 40%, 더욱 더 바람직하게는 3% 내지 30%, 특히 바람직하게는 4% 내지 20%인 것이 더욱 바람직하다. 따라서, 히드록시화도가 > 0% 내지 < 100%, 더 바람직하게는 > 0% 내지 70%, 더욱 더 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 2% 내지 40%, 더욱 더 바람직하게는 3% 내지 30%, 특히 바람직하게는 4% 내지 20%인 것이 바람직하다. 단계 b)에서 전환이 완료되면, 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)의 히드록시화도는 상응하는 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 에폭시화도에 상응한다.

[0099]

단계 c)

[0100]

본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서, 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)를 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)와 반응시켜, 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 제공한다.

[0101]

단계 b)로부터의 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)는, 단계 c)에서, 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)와의 반응을 위한 출발 화합물로서 작용한다. 개환 하에 및 바람직하게는 적합한 촉매의 존재 하에, 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F) (이하에 간략하게 "단량체" 또는 "에폭시 단량체" 또는 "에폭시드"라고도 지칭됨)가 중첨가 반응에서 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)의 OH 기 상에 첨가된다. 이는 빗살 (펜던트) 위치에 폴리에테르 쇄를 갖는 폴리부타디엔의 형성, 즉 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)의 형성으로 이어진다. 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)는 바람직하게는 빗살 (펜던트) 위치에서 폴리에테르 라디칼로 개질된 선형 폴리부타디엔이다. 따라서, 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)는 선형 폴리부타디엔 백본 및 펜던트 폴리에테르 라디칼을 갖는 것이 바람직하다.

[0102]

단계 c)에서의 반응은 바람직하게는 알콕시화 반응, 즉, 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E) 상에 알킬렌 옥사이드의 중첨가이다. 그러나, 단계 c)에서의 반응은 또한 알킬렌 옥사이드의 대안으로서 또는 그에 추가하여 글리시딜 화합물을 사용하여 수행될 수 있다.

[0103]

그러므로, 단계 c)에서 사용되는 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물이 알킬렌 옥사이드의 군, 더 바람직하게는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥사이드의 군, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥사이드의 군, 특히 바람직하게는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1-부틸렌 옥사이드, 시스-2-부틸렌 옥사

드, 트랜스-2-부틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드 및 스티렌 옥시드로 이루어진 군으로부터 선택되고/거나; 단계 c)에서 사용되는 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물이 글리시딜 화합물의 군, 더 바람직하게는 1관능성 글리시딜 화합물의 군, 특히 바람직하게는 페닐 글리시딜 에테르, o-크레실 글리시딜 에테르, tert-부틸페닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, C₁₂/C₁₄ 지방 알콜 글리시딜 에테르 및 C₁₃/C₁₅ 지방 알콜 글리시딜 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

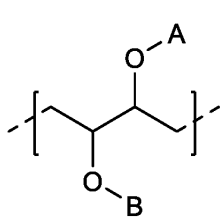
[0104] 단량체는 개별적으로 순수한 형태로, 교대로 연속적으로 임의의 계량투입 순서로, 또는 동시에 혼합 형태로 첨가될 수 있다. 따라서, 생성된 폴리에테르 쇠에서의 단량체 단위의 순서는 최종 생성물에서의 블록형 분포 또는 통계적 분포 또는 구배형 분포에 따른다.

[0105] 본 발명에 따른 방법에 의해, 펜던트 폴리에테르 쇠가 폴리부타디엔 상에 구축되며, 이는 그것이 구조 및 몰 질량의 측면에서 제어되며 재현 가능한 방식으로 제조될 수 있다는 것을 특징으로 한다.

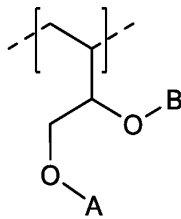
[0106] 단량체 단위의 순서는 광범위한 한계 내에서 첨가 순서에 의해 변화될 수 있다.

[0107] 펜던트 폴리에테르 라디칼의 몰 질량은 본 발명에 따른 방법에 의해 광범위한 한계 내에서 변화될 수 있으며, 단계 b)로부터 적어도 하나의 초기에 충전된 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)의 OH 기에 대비하여 첨가되는 단량체의 몰비를 통해 특정하게 및 재현 가능하게 제어될 수 있다.

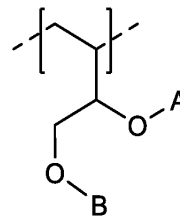
[0108] 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G) 및 또한 그로부터 제조된 상응하는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 바람직하게는, 그것이 하기 화학식 (3a), (3b) 및 (3c)에 따라 에테르 기를 통해 폴리부타디엔 골격에 결합된 B 라디칼을 함유하는 것을 특징으로 한다:



화학식 (3a)



화학식 (3b)



화학식 (3c)

[0109]

[0110] 상기에 단계 b)에 대해 설명된 바와 같이, 화학식 (3a), (3b) 및 (3c)에서의 A 라디칼은 화합물 A-OH, 즉 단계 b)에서 사용된 히드록시-관능성 화합물 (D)로부터 유래된다. 상기에서도 진술된 바와 같이, 단계 b)에서는 두 가지 경우인 A ≠ H와 A = H가 구별되어야 한다. 첫 번째 경우에, 즉 A ≠ H인 경우에, 화학식 (3a), (3b) 및 (3c)에서의 라디칼 A는 화학식 (2a), (2b) 및 (2c)에서의 라디칼 A와 동일하다. 두 번째 경우에, 즉 A = H인 경우에, 화학식 (3a), (3b) 및 (3c)에서의 라디칼 A는 각 경우에 독립적으로 H 또는 라디칼 B이다. 예를 들어, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 1관능성 지방족 알콜이 히드록시-관능성 화합물 (D)로서 사용되는 경우에, A는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다. 예를 들어 카르복실산이 히드록시-관능성 화합물 (D)로서 사용되는 경우에, A는 아실 라디칼이다. 그러나, 물이 히드록시-관능성 화합물 (D)로서 사용되는 경우에, 화학식 (3a), (3b) 및 (3c)에서의 A는 하나 이상의 에폭시-관능성 화합물 (F)와의 반응의 경우에 B 라디칼이며; 반응이 일어나지 않을 경우에 A는 여전히 수소이다. 그러므로, 전환된 각각의 펜던트 히드록시 기는 정확히 하나의 펜던트 -O-B 라디칼의 생성을 초래한다. 또한 라디칼 B는 사용된 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)의 하나 이상의 단량체, 바람직하게는 둘 이상의 단량체로 구성된다.

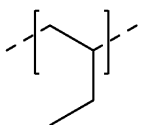
[0111] 본 발명과 관련하여, 원칙적으로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 모든 알콕시화 촉매, 예를 들어 염 기성 촉매, 예컨대 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콕사이드, 아민, 구아니딘, 아미딘, 인 화합물, 예컨대 포스핀 (예를 들어 트리페닐포스핀), 및 추가로 브룬스테드-산성 및 루이스-산성 촉매, 예컨대 SnCl₄, SnCl₂, SnF₂, BF₃ 및 BF₃ 착물, 및 또한 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매를 사용하는 것이 가능하다. 알콕시화 촉매의 첨가는 임의로 생략될 수 있다.

[0112] 에폭시드의 공급 전에, 즉, 사용되는 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)의 첨가 전에, 출발물질 및 임의로 촉매로 부분적으로 충전된 반응기를, 예를 들어 질소로 불활성화한다. 이를, 예를 들어, 교대로 반복되는 배기 및 질소의 공급을 통해 달성한다. 반응기를 마지막 질소 주입 후에 200 mbar 미만으로 배기시키는 것이

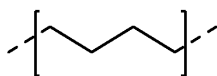
유리하다. 이는 최초 분량의 에폭시 단량체의 첨가를 바람직하게는 배기된 반응기에서 수행함을 의미한다. 방출된 반응 열을 제거하고 미리 선택된 반응 온도를 유지하기 위해, 교반 및 임의로 냉각을 수행하면서 단량체를 투입한다. 사용되는 출발물질은 적어도 하나의 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)이거나, 하기에 상세히 기재되는 바와 같이, 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 출발물질로서 사용하는 것이 가능하다.

- [0113] DMC 촉매작용
- [0114] 아연/코발트 DMC 촉매, 특히 징크 헥사시아노코발레이트(III)를 함유하는 것들을 사용하는 것이 바람직하다. US 5,158,922, US 20030119663, WO 01/80994에 기재된 DMC 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매는 무정형 또는 결정질일 수 있다.
- [0115] 촉매 농도는, 형성되는 생성물의 총 질량을 기준으로, > 0 ppmw 내지 1000 ppmw, 더 바람직하게는 > 0 ppmw 내지 700 ppmw, 특히 바람직하게는 10 ppmw 내지 500 ppmw인 것이 바람직하다.
- [0116] 촉매는 바람직하게는 단 한 번 반응기에 계량투입된다. 촉매는 바람직하게는 청정하고, 건조하며, DMC 촉매를 저해할 수 있는 염기성 불순물을 함유하지 않아야 한다. 촉매의 양은 바람직하게는 방법을 위한 충분한 촉매 활성을 제공하도록 설정되어야 한다. 촉매는 고체 형태로 또는 촉매 현탁액의 형태로 계량투입될 수 있다. 현탁액이 사용되는 경우에, OH-관능성 출발물질이 현탁 매질로서 특히 적합하다.
- [0117] DMC-촉매작용 반응을 시작하기 위해, 먼저 분량의 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F), 바람직하게는 알킬렌 옥시드의 군으로부터 선택된 것, 특히 프로필렌 옥시드 및/또는 에틸렌 옥시드를 사용하여 촉매를 활성화하는 것이 유리할 수 있다. 알콕시화 반응이 시작된 후에, 연속적인 단량체 첨가를 개시할 수 있다.
- [0118] 단계 c)에서의 DMC-촉매작용 반응의 경우에, 반응 온도는 바람직하게는 60°C 내지 200°C, 더 바람직하게는 90°C 내지 160°C, 특히 바람직하게는 100°C 내지 140°C이다.
- [0119] 단계 c)에서의 DMC-촉매작용 반응의 경우에, 내부 반응기 압력은 바람직하게는 0.02 bar 내지 100 bar, 더 바람직하게는 0.05 bar 내지 20 bar, 특히 바람직하게는 0.1 bar 내지 10 bar (절대압)이다.
- [0120] 더 바람직하게는, 단계 c)에서의 DMC-촉매작용 반응은 100°C 내지 140°C의 온도 및 0.1 bar 내지 10 bar의 압력에서 수행된다.
- [0121] 반응은, 예를 들어 점도를 낮추기 위해 적합한 용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 에폭시드 첨가가 끝난 후에, 반응의 완료를 허용하기 위해 바람직하게는 추가의 반응 기간이 이어진다. 추가의 반응은 예를 들어 반응물의 첨가 없이 반응 조건 (즉, 예를 들어, 온도의 유지) 하에 계속되는 반응에 의해 수행될 수 있다. DMC 촉매는 전형적으로 반응 혼합물에 여전히 남아 있다.
- [0122] 반응이 완료된 후에, 미반응 에폭시드 및 임의의 다른 휘발성 구성성분은, 진공 증류, 증기- 또는 가스-스트리핑, 또는 다른 탈취 방법에 의해 제거될 수 있다. 마지막으로 임의의 혼탁한 물질을 제거하기 위해 최종 생성물은 < 100°C에서 여과된다.
- [0123] 염기 촉매작용
- [0124] DMC 촉매의 대안으로서, 단계 c)에서 염기성 촉매를 사용하는 것이 또한 가능하다. 고체 형태로 또는 메탄올성 용액의 형태로 첨가되는 알칼리 금속 알콕시드, 예컨대 소듐 메톡시드 및 포타슘 메톡시드가 특히 적합하다. 또한, 예를 들어 고체 형태 또는 수성 또는 알콜성 용액의 형태의, 모든 알칼리 금속 수산화물, 특히 수산화나트륨 및/또는 수산화칼륨을 사용하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명에 따르면, 염기성 질소 화합물, 바람직하게는 아민, 구아니딘 및 아미딘, 더 바람직하게는 3급 아민, 예컨대 트리메틸아민 및 트리에틸아민을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0125] 염기성 촉매를, 출발물질의 OH 기의 양을 기준으로, > 0 mol% 내지 100 mol%, 더 바람직하게는 > 0 mol% 내지 50 mol%, 특히 바람직하게는 3 mol% 내지 40 mol%의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0126] 단계 c)에서의 염기-촉매작용 반응의 경우에, 반응 온도는 바람직하게는 80°C 내지 200°C, 더 바람직하게는 90°C 내지 160°C, 특히 바람직하게는 100°C 내지 160°C이다.
- [0127] 단계 c)에서의 염기-촉매작용 반응의 경우에 내부 반응기 압력은 바람직하게는 0.2 bar 내지 100 bar, 더 바람직하게는 0.5 bar 내지 20 bar, 특히 바람직하게는 1 bar 내지 10 bar (절대압)이다.

- [0128] 더 바람직하게는, 단계 c)에서의 염기-촉매작용 반응은 100°C 내지 160°C의 온도 및 1 bar 내지 10 bar의 압력에서 수행된다.
- [0129] 반응은 임의로 적합한 용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 에폭시드 첨가가 끝난 후에, 반응의 완료를 허용하기 위해 바람직하게는 추가의 반응 시간이 이어진다. 추가의 반응은, 예를 들어, 반응물의 첨가 없이 반응 조건 하에 계속되는 반응에 의해 수행될 수 있다. 반응이 완료된 후에, 미반응 에폭시드 및 임의의 추가의 휘발성 구성성분은, 진공 증류, 증기 또는 가스 스트리핑, 또는 다른 탈취 방법에 의해 제거될 수 있다. 여기서 휘발성 촉매, 예컨대 아민이 제거된다.
- [0130] 염기성 조질 생성물의 중화를 위해, 산, 예컨대 인산 또는 황산 또는 카르복실산, 예컨대 아세트산 및 락트산이 첨가된다. 수성 인산 및 락트산을 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 각각의 산의 양은 이전에 사용된 염기성 촉매의 양에 따라 달라진다. 펜던트 폴리에테르 라디칼을 포함하는 염기성 폴리부타디엔은 산의 존재 하에, 바람직하게는 40°C 내지 95°C에서 교반되고, 이어서 < 100 mbar 및 80°C 내지 130°C에서 진공 증류에 의해 증류 건조된다. 마지막으로 침전된 염을 제거하기 위해, 중화된 생성물은 바람직하게는 < 100°C에서 여과된다.
- [0131] 본 발명에 따른 최종 생성물이 < 0.2%의 물 함량 (최종 생성물의 총 질량을 기준으로 한 질량 비율로서 명시됨) 및 < 0.5 mg KOH/g의 산가를 갖고 실질적으로 포스페이트를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0132] 출발물질로서의 생성물
- [0133] 단일 반응 단계, 특히 알콕시화 단계만으로 최종 생성물의 원하는 물 질량을 달성하는 것이 항상 가능한 것은 아니다. 특히 긴 폴리에테르 측쇄를 목표로 하고/거나 단계 b)로부터의 출발물질이 높은 OH 기 관능도를 갖는 경우에, 다량의 에폭시 단량체를 첨가할 필요가 있다. 이는 때때로 반응기 기하구조로 인해 허용되지 않는다. 단계 c)로부터의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)는 각각의 그의 펜던트 폴리에테르 라디칼의 말단에 OH 기를 보유하며, 그러므로 고분자량의 전환 생성물의 구축을 위한 출발물질로서 적합하다. 본 발명과 관련하여, 그것은 비교적 긴 폴리에테르 라디칼을 갖는 폴리부타디엔의 합성을 위한 전구체 및 출발 화합물이다. 따라서, 적어도 하나의 에폭시-관능성 화합물 (F)는 단계 c)에서 다수의 부분 단계를 거쳐 전환될 수 있다.
- [0134] 본 발명에 따르면, 단계 c)에서 DMC 촉매작용을 사용하여 제조된 생성물은 에폭시 단량체의 새로운 첨가에 의해, DMC 촉매작용에 의해 또는 전술된 염기성 또는 산성 촉매 중 하나의 사용에 의해 증가된 알콕시화 수준을 가질 수 있다. 예를 들어, 쇠 연장 반응 속도를 증가시키기 위해 추가의 DMC 촉매를 첨가하는 것이 임의로 가능하다.
- [0135] 단계 c)로부터 염기 촉매작용 하에 제조된 생성물은 염기성 또는 산성 조건 하에 또는 DMC 촉매작용에 의해 더 높은 물 질량으로 알콕시화될 수 있다. 단계 c)에서, 염기성 전구체를 염기 촉매작용 하에 단량체와 추가로 반응시키는 것을 목표로 하는 경우에, 중화는 유리하게는 생략된다. 예를 들어, 쇠 연장 반응 속도를 증가시키기 위해 추가의 염기성 촉매를 첨가하는 것이 임의로 가능하다.
- [0136] 단계 d)
- [0137] 본 발명에 따른 방법 단계 d)에서, 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 수소화하여, 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공한다.
- [0138] 여기서, 폴리부타디엔 (G)의 C-C 이중 결합은 부분적으로 또는 완전히 수소화된다. 그러므로, C-C 이중 결합은 부분적으로 또는 완전히 C-C 단일 결합으로 전환된다.
- [0139] 반복 단위 (X)는, 수소화되는 경우에, 반복 단위 (V)로 전환되며, 반복 단위 (Y) 또는 (Z)는 상응하게 반복 단위 (W)로 전환된다:



(V)



(W)

[0140]

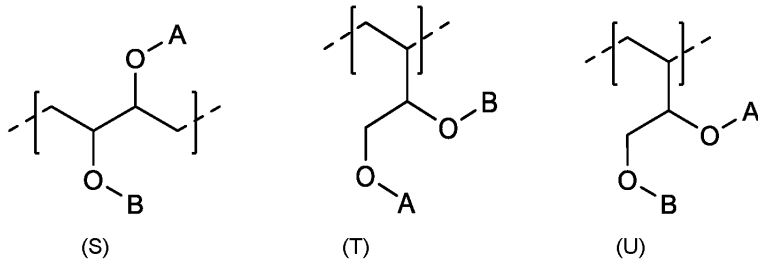
- [0141] 이러한 경우에, 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)에 존재하는 이중 결합의, 바람직하게는 적어도 30%, 더 바람직하게는 적어도 60%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 90%, 특히 바람직하게는 적어도 95%가 수소화된다. 수소

화도는 바람직하게는 ¹H-NMR 분광분석법을 사용하여, 특히 실시예에 기재된 바와 같이 결정된다.

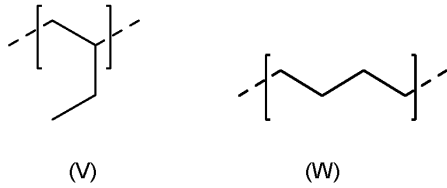
- [0142] 용매를 수소화에 사용하는 것이 더욱 바람직한데, 왜냐하면 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 통상적으로 높은 점도를 갖기 때문이다. 유리하게 사용될 수 있는 용매는, 예를 들어, 단독의 또는 혼합물로서의, 물, 알칸, 이소알칸, 시클로알칸, 알킬방향족, 알콜, 에테르 및/또는 에스테르이다. 유리하게 사용 가능한 알칸은 예를 들어 n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, n-운데칸 및/또는 n-도데칸이다. 유리하게 사용 가능한 시클로알칸은 예를 들어 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난, 시클로데칸, 시클로운데칸, 시클로도데칸 및/또는 데칼린이다. 유리하게 사용 가능한 알킬방향족은 톨루엔, 크실렌, 큐멘, n-프로필벤젠, 에틸메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 용매 나프타 및/또는 산업적으로 대규모로 이용 가능한 임의의 알킬벤젠이다. 유리하게 사용 가능한 알콜은, 예를 들어, n-프로필 알콜, 이소프로필 알콜 및 n-부틸 알콜이다. 유리하게 사용 가능한 에테르는, 예를 들어, 테트라히드로푸란이고, 유리하게 사용 가능한 에스테르는, 예를 들어, 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트이다. 방향족 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌 및 큐멘 또는 고-비등점 에스테르, 예컨대 부틸 아세테이트가 특히 유리하게 사용 가능하며, 크실렌 및/또는 부틸 아세테이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 유리하게 사용될 수 있는 용매의 양은 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 특정한 용도에 맞게 용이하게 조정될 수 있다. 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)와 용매의 총 질량을 기준으로 0 내지 90 중량%, 더 바람직하게는 0 내지 80%, 더욱 더 바람직하게는 25 내지 75%, 특히 바람직하게는 40 내지 60%의 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0143] 수소화는 유리하게는 압력 오토클레이브에서 수행될 수 있다. 수소를 닫힌 반응 용기에 첨가함으로써, 양압, 즉 대기압에 비해 높은 압력이 발생한다. 바람직한 압력은 1 bar 내지 100 bar, 더 바람직하게는 2 bar 내지 50 bar, 특히 바람직하게는 3 bar 내지 10 bar이다.
- [0144] 또한, 소위 버블법에 의한 수소화도 유리하게 실현 가능하다. 이러한 방법에서, 반응 혼합물은 열린 반응 용기에서 처리되며, 여기서 수소는 표면 아래에 연속적으로 도입된다. 그러므로, 이러한 경우에, 수소화는 대기압 하에 수행된다.
- [0145] 수소화가 대기압 하에 수행되는지 또는 양압 하에 수행되는지에 관계없이, 반응 시스템의 충분히 우수한 혼합을 보장하는 것이 바람직하다.
- [0146] 수소화 온도는 넓은 범위 내에서 변화 가능하며 촉매 및 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)의 특정한 반응 시스템에 맞게 조정된다. 온도는 25°C 내지 200°C, 더 바람직하게는 60°C 내지 175°C, 특히 바람직하게는 100°C 내지 150°C인 것이 바람직하다.
- [0147] 수소화는 적어도 하나의 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 사용하여 수행되는 것이 바람직하다.
- [0148] 원칙적으로, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 모든 수소화 촉매가, 단독으로 또는 둘 이상의 촉매의 혼합물로서, 촉매로서 사용될 수 있다. 균일 및/또는 불균일 촉매를 사용하는 것이 유리할 수 있으며, 불균일 촉매를 사용하는 것이 바람직한데, 왜냐하면 수소화 후 제거가 용이하기 때문이다.
- [0149] 바람직하게 사용 가능한 귀금속 촉매는, 예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 및 루테튬을 기재로 한다. 유리한 비-귀금속 촉매는, 예를 들어, 니켈, 구리, 코발트, 망가니즈, 몰리브덴, 텅스텐 및/또는 티타늄을 기재로 한다. 모든 촉매는 지지된 형태 또는 순수한 (즉, 지지되지 않은) 형태로 사용될 수 있다.
- [0150] 니켈, 팔라듐, 로듐 및/또는 루테튬을 기재로 하는 수소화 촉매가 더욱 바람직하다. 라니 니켈, 활성탄 상 팔라듐, 활성탄 상의 루테튬 또는 일킨슨 촉매 (클로리도트리스(트리페닐포스핀)로듐(I))로서의 로듐을 사용하는 것이 더욱 더 바람직하다. 라니 니켈, 활성탄 상 팔라듐 및/또는 일킨슨 촉매를 수소화 촉매로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 전술된 수소화 촉매 중 둘 이상의 혼합물이 사용되는 경우에, 라니 니켈과 활성탄 상 팔라듐의 혼합물이 바람직하다.
- [0151] 촉매의 사용량은 특정한 용도에 맞게 조정될 수 있다. 사용량은 적어도 수소화가 일어날 수 있도록 선택된다. 촉매의 사용량은, 수소화될 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)의 사용량을 기준으로, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0.2 중량% 내지 7 중량%, 특히 바람직하게는 0.3 중량% 내지 5 중량%이다.
- [0152] 수소화가 완료된 후에, 존재하는 고체, 예컨대 불균일 촉매를 제거하기 위해, 반응 혼합물을 바람직하게는 여과한다. 반응 혼합물의 점도에 따라, 반응 혼합물을 여과 전에 적합한 용매, 바람직하게는 부틸 아세테이트 또는 크실렌으로 희석하는 것이 유리할 수 있다.

- [0153] 마지막으로, 휘발성이 강한 성분, 예컨대 존재하는 용매를 제거하고 본 발명에 따른 순수한 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 단리하기 위해, 여과 후에 수득된 여과액을 증류한다.
- [0154] 임의적 단계 cc) 및 dd)
- [0155] 임의적 단계 cc)에서, 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 적어도 하나의 말단-캡핑 시약 (I)와 반응시켜, 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G)를 제공할 수 있다.
- [0156] 그러므로, 단계 cc)에서, 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G1)을 적어도 하나의 말단-캡핑 시약 (I)와 반응시켜, 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G2)를 제공할 수 있다.
- [0157] 임의적 단계 cc)에 대한 대안으로서, 임의적 단계 dd)에서, 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 적어도 하나의 말단-캡핑 시약 (I)와 반응시켜, 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공할 수 있다.
- [0158] 그러므로, 단계 dd)에서, 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H1)을 적어도 하나의 말단-캡핑 시약 (I)와 반응시켜, 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H2)를 제공할 수 있다.
- [0159] "말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼"은 히드록시 기를 갖지 않는 폴리에테르 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0160] 단계 cc) 및 dd)에서, 말단 히드록시 기를 갖는 폴리부타디엔 (G1) 또는 (H1)의 B 라디칼을 반응시켜 바람직하게는 에스테르, 에테르, 우레탄 및/또는 카르보네이트 기를 제공한다. 폴리에테르의 말단캡핑, 예를 들어 카르복실산 또는 카르복실산 무수물을 사용한 에스테르화, 특히 아세트산 무수물을 사용한 아세틸화, 할로겐화 탄화수소를 사용한 에테르화, 특히 윌리엄슨(Williamson) 에테르 합성 원리에 따른 메틸 클로라이드를 사용한 메틸화, OH 기와 이소시아네이트, 특히 모노이소시아네이트, 예컨대 스테아릴 이소시아네이트의 반응에 의한 우레탄화, 및 디메틸 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트와의 반응에 의한 탄산화가 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다.
- [0161] 임의적 단계 e)
- [0162] 임의적 단계 e)에서, 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 담색화할 수 있다.
- [0163] 이러한 경우에 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하지 않는 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H1) 및/또는 말단-캡핑된 폴리에테르 라디칼을 포함하는 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H2)일 수 있다.
- [0164] 담색화는, 예를 들어, 바람직하게는 적합한 용매의 존재 하의 활성탄의 첨가, 또는 과산화수소 처리에 의해 실행될 수 있다. 담색화는 바람직하게는 가드너(Gardner) 색수 (DIN EN ISO 4630에 따라 결정됨)를 통해 결정될 수 있다. 여기서, 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 가드너 색수가 담색화에 의해 적어도 1만큼, 바람직하게는 적어도 2만큼 감소되는 것이 바람직하다.
- [0165] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔
- [0166] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해 제조 가능한, 빗살 (펜던트) 위치에서 폴리에테르 라디칼로 개질된 수소화 폴리부타디엔을 제공한다.
- [0167] 그러므로 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공한다.
- [0168] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 바람직하게는 빗살 (펜던트) 위치에서 폴리에테르 라디칼로 개질된 선형의 적어도 부분적 수소화 폴리부타디엔이다. 따라서 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 선형의 적어도 부분적 수소화 폴리부타디엔 백본 및 펜던트 폴리에테르 라디칼을 갖는 것이 바람직하다.
- [0169] 본 발명은 마찬가지로 추가로, 하기 2가 라디칼 (S), (T) 및 (U)로 이루어진 군으로부터 선택된 단위 및 하기 2가 라디칼 (V) 및 (W)로 이루어진 군으로부터 선택된 단위 및 임의로 하기 2가 라디칼 (X), (Y) 및 (Z)로 이루어진 군으로부터 선택된 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는, 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에 의해 수득

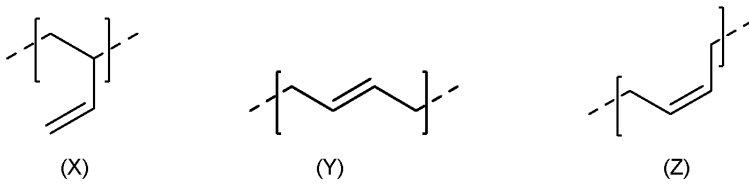
가능한, 수소화 폴리테르-개질된 폴리부타디엔 (H)를 제공한다:



[0170]



[0171]



[0172]

[0173]

여기서

[0174]

A는 각 경우에 독립적으로 바람직하게는 1가 유기 라디칼 또는 수소 라디칼이고,

[0175]

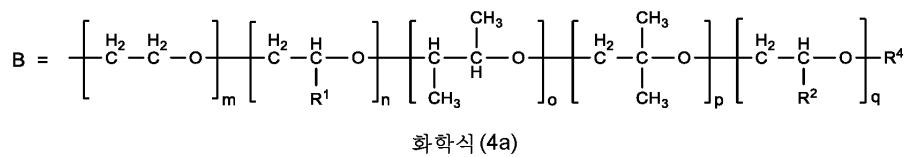
바람직하게는 각 경우에 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0176]

더 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0177]

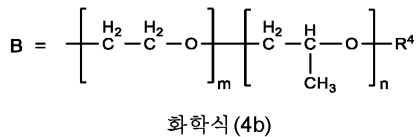
B는 각 경우에 독립적으로 하기 화학식 (4a)의 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,



[0178]

[0179]

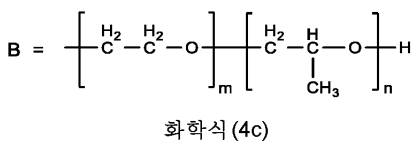
바람직하게는 각 경우에 독립적으로 하기 화학식 (4b)의 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,



[0180]

[0181]

더 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 하기 화학식 (4c)의 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,



[0182]

[0183]

R¹은 각 경우에 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되

고;

[0184] 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼이고;

[0185] 더 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 메틸 라디칼, 에틸 라디칼 또는 페닐 라디칼이고;

[0186] R²는 화학식 -CH₂-O-R³의 라디칼이고;

[0187] R³은 각 경우에 독립적으로 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0188] 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 알릴 라디칼, 부틸 라디칼, 8 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼 (이는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼로부터 선택된 1가 라디칼에 의해 치환될 수 있음)이고;

[0189] 더 바람직하게는 tert-부틸페닐 라디칼 또는 o-크레실 라디칼이고;

[0190] R⁴는 각 경우에 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1가 유기 라디칼 또는 수소이고, 바람직하게는 수소이고;

[0191] m, n, o, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 300, 바람직하게는 0 내지 200, 더 바람직하게는 0 내지 100이고, 단 m, n, o, p 및 q의 총합은 1 초과, 바람직하게는 5 초과, 더 바람직하게는 10 초과이고;

[0192] 지수 m, n, o, p 및 q에 의해 명시된 수의, 라디칼 B 내의 단위의 각각의 순열이 포함된다.

[0193] 라디칼의 경우에 용어 "수소"는 수소 라디칼이다.

[0194] 라디칼 R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 또는 방향족, 치환 또는 비치환된 것일 수 있다.

[0195] 화학식 (4a)에서 R = R¹ 또는 R² 또는 화학식 (4b) 및 (4c)에서 R = CH₃인 일반적 표기 $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]$ 는 화학

식 $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]$ 의 단위 또는 화학식 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]$ 의 단위를 나타내지만, 바람직하게는 화학식

$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]$ 의 단위를 나타낸다.

[0196] 화학식 (4a)에서 일반적 표기 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$ 은 화학식 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$ 의 단위 또는 화학식 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{H}_2 - \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$

의 단위를 나타내지만, 바람직하게는 화학식 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$ 의 단위를 나타낸다.

[0197] R⁴ 라디칼이 각 경우에 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼, 아실 라디칼 -C(=O)R⁵, 우레탄 라디칼 -C(=O)NH-R⁶, 카르보네이트 라디칼 -C(=O)O-R⁷ 및 수소로 이루어진 군으로부터 선택되고; R⁴가 더 바람직하게는 각 경우에 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼, 아실 라디칼 -C(=O)R⁵, 우레탄 라디칼 -C(=O)NH-R⁶, 카르보네이트 라디칼 -C(=O)O-R⁷ 및 수소로 이루어진 군으로부터 선택되고; 특히 바람직하게는 R⁴가 수소인 것이 더욱 바람직하다.

- [0198] R⁵는 각 경우에 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 라디칼, 더 바람직하게는 메틸 라디칼이다.
- [0199] R⁶은 각 경우에 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 라디칼이다.
- [0200] R⁷은 각 경우에 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다.
- [0201] 이러한 경우에, 단위 (S), (T) 및 (U) 모두의 총합 (총 수)을 단위 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y) 및 (Z) 모두의 총합 (총 수)으로 나눈 것이 > 0% 내지 < 100%, 바람직하게는 > 0% 내지 70%, 더 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 2% 내지 40%, 더욱 더 바람직하게는 3% 내지 30%, 특히 바람직하게는 4% 내지 20%인 것이 바람직하다. 이는 단위 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y) 및 (Z)의 총합의, 바람직하게는 > 0% 내지 < 100%, 바람직하게는 > 0% 내지 70%, 더 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 2% 내지 40%, 더욱 더 바람직하게는 3% 내지 30%, 특히 바람직하게는 4% 내지 20%가 폴리에테르-개질된다는 것을 의미한다.
- [0202] 여기서 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 단위 (V), (W), (X), (Y) 및 (Z) 모두의 총합 (총 수)을 단위 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y) 및 (Z) 모두의 총합 (총 수)으로 나눈 것이 < 100% 내지 > 0%, 더 바람직하게는 < 100% 내지 30%, 더욱 더 바람직하게는 99% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 98% 내지 60%, 더욱 더 바람직하게는 97% 내지 70%, 가장 바람직하게는 96% 내지 80%인 것이 더욱 바람직하다. 이는 단위 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y) 및 (Z)의 총합의, 바람직하게는 < 100% 내지 > 0%, 더 바람직하게는 < 100% 내지 30%, 더욱 더 바람직하게는 99% 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 98% 내지 60%, 더욱 더 바람직하게는 97% 내지 70%, 가장 바람직하게는 96% 내지 80%가 폴리에테르-개질되지 않는다는 것을 의미한다.
- [0203] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 부분적으로 수소화된 것이거나 완전히 수소화된 것일 수 있다. 그러나, 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 완전히 수소화된 것인 것이 바람직하다. 그러므로 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 불포화 기를 본질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0204] 그러므로 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 단위 (V) 및 (W) 모두의 총합 (총 수)을 단위 (V), (W), (X), (Y) 및 (Z) 모두의 총합 (총 수)으로 나눈 것이 적어도 30%, 더 바람직하게는 적어도 60%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 90%, 특히 바람직하게는 적어도 95%인 것이 더욱 바람직하다. 이는 단위 (V), (W), (X), (Y) 및 (Z)의 총합의 적어도 30%, 더 바람직하게는 적어도 60%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 90%, 특히 바람직하게는 적어도 95%가 포화되고, 단위 (V), (W), (X), (Y) 및 (Z)의 총합의 30% 미만, 더 바람직하게는 40% 미만, 더욱 더 바람직하게는 10% 미만, 특히 바람직하게는 5% 미만이 불포화된다는 것을 의미한다. 이는 바람직하게는 ¹H-NMR 분광분석법을 사용하여, 특히 실시예에 기재된 바와 같이, 결정된다.
- [0205] 예를 들어 R¹ 및/또는 R³이 페닐 라디칼인 경우에 폴리에테르 라디칼 B는 불포화될 수 있다는 점에 유의해야 한다. 그러나, 방향족 기는 바람직하게는 수소화되지 않으며 수소화 후에도 변하지 않는다.
- [0206] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 폴리부타디엔 모이어티의 수-평균 몰 질량 M_n, 중량-평균 몰 질량 M_w 및 다분산도는 자유롭게 변화 가능하다. 폴리부타디엔 모이어티는 방법에 사용된 폴리부타디엔 (A)로부터 유래된 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 성분을 의미하는 것으로 이해된다. 그러므로 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 폴리부타디엔 모이어티의 수-평균 몰 질량 M_n, 중량-평균 몰 질량 M_w 및 다분산도는 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)을 제조하는 데 사용된 폴리부타디엔 (A)의 수-평균 몰 질량 M_n, 중량-평균 몰 질량 M_w 및 다분산도와 동일하다.
- [0207] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 폴리부타디엔 모이어티의 수-평균 몰 질량 M_n은 200 g/mol 내지 20,000 g/mol, 바람직하게는 500 g/mol 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 700 g/mol 내지 5000 g/mol인 것이 바람직하다.
- [0208] 대안적으로, 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 폴리부타디엔 모이어티의 수-평균 몰 질량 M_n은 2100 g/mol 내지 20,000 g/mol, 바람직하게는 2200 g/mol 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 2300 g/mol 내지 5000 g/mol인 것이 바람직하다.

- [0209] 여기서 폴리부타디엔 성분의 수-평균 몰 질량 M_n 은 기본이 되는 폴리부타디엔 (A)의 수-평균 몰 질량 M_n 으로서 정의된다.
- [0210] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 평균 5 내지 360개, 특히 바람직하게는 10 내지 180개, 특히 바람직하게는 15 내지 90개의 단위를 갖는 것이 더욱 바람직하며, 여기서 단위는 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y) 및 (Z)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0211] 대안적으로, 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 평균 35 내지 360개, 특히 바람직하게는 40 내지 180개, 특히 바람직하게는 45 내지 90개의 단위를 갖는 것이 더욱 바람직하며, 여기서 단위는 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y) 및 (Z)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0212] 단위 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y) 및 (Z) 모두의 질량 비율의 합은, 적어도 하나의 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 총 질량을 기준으로, 적어도 50%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 60%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 70%, 바람직하게는 적어도 80%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 90%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 95%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 99%, 특히 바람직하게는 100%인 것이 바람직하다.
- [0213] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)가 실질적으로 또는 완전히 단위 (S), (T), (U), (V), (W), (X), (Y) 및 (Z)로 이루어진 것이 바람직하다. 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)가 실질적으로 또는 완전히 단위 (S), (T), (U), (V) 및 (W)로 이루어진 것이 특히 바람직하다.
- [0214] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는, 단위 (S)의 질량 비율이 단위 (S), (T), (U) 모두의 총 질량을 기준으로 적어도 95%인 것을 특징으로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0215] 상기에 기재된 에보닉 인더스트리즈 아게/에보닉 오퍼레이션즈 게엠베하로부터의 폴리부타디엔 폴리베스트® 110 및 폴리베스트® 130 및 신토머 피엘서로부터의 리테네 울트라 AL 및 리테네 액티브 50으로부터 유래된 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)가 특히 바람직하다.
- [0216] B 라디칼의 몰 질량 및 다분산도는 자유롭게 변화 가능하다. 그러나, B 라디칼의 평균 몰 질량은 100 g/mol 내지 20,000 g/mol, 더 바람직하게는 200 g/mol 내지 15,000 g/mol, 특히 바람직하게는 400 g/mol 내지 10,000 g/mol인 것이 바람직하다. B 라디칼의 평균 몰 질량은 사용된 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)의 OH 기의 수를 기준으로 사용된 단량체의 출발 중량으로부터 계산될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드 40 g이 사용되고 사용된 히드록시-관능성 폴리부타디엔 (E)의 양이 0.05 mol의 OH 기인 경우에, B 라디칼의 평균 몰 질량은 800 g/mol이다.
- [0217] 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)는 조성 및 몰 질량에 따라 액체, 페이스트 또는 고체이다.
- [0218] 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 수-평균 몰 질량 (M_n)은 바람직하게는 300 g/mol 내지 60,000 g/mol, 더 바람직하게는 1000 g/mol 내지 15,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 1500 g/mol 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 2000 g/mol 내지 5000 g/mol이다.
- [0219] 그의 다분산도는 광범위한 범위 내에서 변화 가능하다. 적어도 하나의 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 다분산도는 바람직하게는 1.5 내지 15, 더 바람직하게는 2 내지 10, 특히 바람직하게는 3 내지 8의 M_w/M_n 이다.
- [0220] 하기 실시예에는 본 발명이 예로서 기재되어 있지만, 본 발명을 실시예에 명시된 실시양태로 제한하려는 어떠한 의도도 없으며, 본 발명의 적용 범주는 전체 설명 및 청구범위에 명백하게 제시되어 있다.
- [0221] 실시예:
- [0222] 일반적인 방법:
- [0223] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC):
- [0224] 다분산도 (M_w/M_n), 중량-평균 몰 질량 (M_w) 및 수-평균 몰 질량 (M_n)의 결정을 위한 GPC 측정은 하기 측정 조건 하에 수행되었다: SDV 1000/10,000 Å 칼럼 조합 (길이 65 cm), 온도 30°C, 이동상 THF, 유량 1 ml/min, 샘플 농도 10 g/l, RI 검출기, 폴리프로필렌 글리콜 표준물 대비 평가.
- [0225] 폴리부타디엔의 1,4-시스, 1,4-트랜스 및 1,2 단위의 함량의 결정:
- [0226] 1,4-시스, 1,4-트랜스 및 1,2 단위의 함량은 $^1\text{H-NMR}$ 분광분석법을 사용하여 결정될 수 있다. 이러한 방법은 관

련 기술분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다.

[0227] 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 에폭시 기의 함량 (에폭시 함량, 에폭시화도)의 결정:

[0228] 에폭시 기의 함량은 ¹³C-NMR 분광분석법을 사용하여 결정되었다. 브루커 아반스(Bruker Avance) 400 NMR 분광계가 사용되었다. 이러한 목적을 위해 샘플은 듀테로클로로포름에 용해되었다. 에폭시 함량은, 샘플에 존재하는 모든 에폭시화 및 비-에폭시화 부타디엔 단위 전체를 기준으로, mol%로 나타내어진 에폭시화 부타디엔 단위의 비율로서 정의된다. 이는 에폭시-관능성 폴리부타디엔 (C)의 에폭시 기의 수를 사용된 폴리부타디엔 (A)의 이중 결합의 수로 나눈 것에 상응한다.

[0229] 수소화도의 결정:

[0230] 수소화도의 결정은 ¹H-NMR 분광분석법을 사용하여 수행되었다. 브루커 아반스 400 NMR 분광계가 사용되었다. 이러한 목적을 위해 샘플은 듀테로클로로포름에 용해되었다.

[0231] 먼저 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (G) (즉, 수소화 전)의 이중 결합 함량이 결정되었고, 또한 수소화 후에 수소화 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔 (H)의 이중 결합 함량이 결정되었다. 이러한 목적을 위해, 폴리부타디엔 ("PB")의 이중 결합의 수에 있어서 수소화 전의 것 ($I_{PB, 전}$) 및 수소화 후의 것 ($I_{PB, 후}$)에 비례하는, 4.8 내지 6.3 ppm에서의 ¹H-NMR 스펙트럼의 적분값이 수소화 전 및 후에 결정되었다. 정규화를 목적으로, 이러한 경우에 이러한 적분값은, 폴리에테르 백본 ("PE")의 (변하지 않은) 수소 원자 수에 있어서, 여기서도 역시 각 경우에 수소화 전의 것 ($I_{PE, 전}$) 및 수소화 후의 것 ($I_{PE, 후}$)에 비례하는, 2.8 내지 4.2에서의 ¹H-NMR 스펙트럼의 적분값과 관련된다. 그래서, 수소화도는 하기 공식에 따라 결정된다:

[0232]
$$\text{수소화도} = 1 - \left[\left(I_{PB, 후} / I_{PE, 후} \right) / \left(I_{PB, 전} / I_{PE, 전} \right) \right]$$

[0233] $I_{PB, 후}$ = 수소화 후의 4.8 내지 6.3 ppm에서의 ¹H-NMR 스펙트럼의 적분값

[0234] $I_{PE, 후}$ = 수소화 후의 2.8 내지 4.2 ppm에서의 ¹H-NMR 스펙트럼의 적분값

[0235] $I_{PB, 전}$ = 수소화 전의 4.8 내지 6.3 ppm에서의 ¹H-NMR 스펙트럼의 적분값

[0236] $I_{PE, 전}$ = 수소화 전의 2.8 내지 4.2 ppm에서의 ¹H-NMR 스펙트럼의 적분값

[0237] 산가의 결정:

[0238] 산가는 DIN EN ISO 2114에 따른 적정 방법에 의해 결정되었다.

[0239] 담색화의 결정:

[0240] 담색화는 가드너 색수 (DIN EN ISO 4630에 따라 결정됨)의 변화에 의해 결정되었다.

[0241] 합성 실시예:

[0242] 단계 a), 에폭시화 폴리부타디엔의 제조

[0243] 실시예 A1:

[0244] $x = 1\%$, $y = 24\%$ 및 $z = 75\%$ 인 구조를 갖는 화학식 (1)의 폴리부타디엔 (폴리베스트® 110)을 사용하여 에폭시화 폴리부타디엔을 제조하였다. 선행 기술에 따라, 초기에 클로로포름 800 g 중 폴리베스트® 110 800 g 및 진한 포름산 43.2 g을 실온에서 질소 분위기 하에 2.5 L 4구 플라스크에 충전하였다. 후속적으로, 30% H₂O₂ 용액 (수용액의 총 질량을 기준으로 30 중량%의 H₂O₂) 160 g을 천천히 적가하고, 이어서 용액을 7.5시간 동안 50°C로 가열하였다. 반응이 끝난 후에, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 유기 상을 분리 제거하고, 증류 H₂O로 네 번 세척하였다. 과량의 클로로포름 및 잔류 물을 증류 제거하였다. 생성물 755 g을 수득하였으며, 이를 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하고 질소 하에 저장하였다.

[0245] ¹³C NMR에 의한 평가에 의한 에폭시화 수준은 약 8.3%의 이중 결합이었다.

- [0246] $M_w = 4817 \text{ g/mol}$; $M_n = 1997 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2.4$
- [0247] 실시예 A2:
- [0248] 실시예 A1에 기재된 방법에 따라, 초기에 클로로포름 800 g 중 폴리베스트® 110 800 g 및 진한 포름산 43.2 g 을 2 L 4구 플라스크에 충전하고, 30% H_2O_2 용액 (수용액의 총 질량을 기준으로 30 중량%의 H_2O_2) 24 g을 첨가하였다. 50°C에서 8시간 후에, 상 분리하고, 증류 H_2O 로 세척하고, 후속적으로 증류하여, ^{13}C -NMR 분석에 의한 약 8.6%의 이중 결합의 에폭시화 수준을 갖는 에폭시화 폴리부타디엔 746 g을 획득하였다.
- [0249] $M_w = 4444 \text{ g/mol}$; $M_n = 1940 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2.3$
- [0250] 실시예 A3:
- [0251] 실시예 A1에 기재된 방법에 따라, 초기에 클로로포름 1500 g 중 폴리베스트® 110 1500 g 및 진한 포름산 81 g 을 5 L 4구 플라스크에 충전하고, 30% H_2O_2 용액 (수용액의 총 질량을 기준으로 30 중량%의 H_2O_2) 300 g을 첨가하였다. 50°C에서 6.5시간 후에, 상 분리하고, 증류 H_2O 로 세척하고, 후속적으로 증류하여, ^{13}C -NMR 분석에 의한 약 7.6%의 이중 결합의 에폭시화 수준을 갖는 에폭시화 폴리부타디엔 1453 g을 획득하였다.
- [0252] $M_w = 4698 \text{ g/mol}$; $M_n = 1982 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2.4$
- [0253] 실시예 A4:
- [0254] 실시예 A1에 기재된 방법에 따라, 초기에 클로로포름 1500 g 중 폴리베스트® 110 1500 g 및 진한 포름산 81 g 을 5 L 4구 플라스크에 충전하고, 30% H_2O_2 용액 (수용액의 총 질량을 기준으로 30 중량%의 H_2O_2) 300 g을 첨가하였다. 50°C에서 6.5시간 후에, 상 분리하고, 증류 H_2O 로 세척하고, 후속적으로 증류하여, ^{13}C -NMR 분석에 의한 약 8.3%의 이중 결합의 에폭시화 수준을 갖는 에폭시화 폴리부타디엔 1462 g을 획득하였다.
- [0255] $M_w = 4464 \text{ g/mol}$; $M_n = 1898 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2.4$
- [0256] 단계 b), OH-관능성 폴리부타디엔의 제조
- [0257] 실시예 B1:
- [0258] 실시예 A1에서 제조된 에폭시화 폴리부타디엔을 사용하여 약 8.3%의 히드록시화도를 갖는 히드록시화 폴리부타디엔을 제조하였다. 여기서 히드록시화도는 OH-관능성 폴리부타디엔의 OH 기의 수를 단계 a)에서 사용된 폴리부타디엔의 이중 결합의 수로 나눈 것이다. 제조를 위해, 초기에 이소부탄올 750 g 중 에폭시화 폴리부타디엔 750 g을 질소 분위기 하에 4구 플라스크에 충전하고, (에폭시화 폴리부타디엔의 질량을 기준으로) 80 ppmw의 트리플루오로메탄술폰산이 이소부탄올에 용해된 것 (1% 용액, 즉 용액의 총 질량을 기준으로 1 중량%의 트리플루오로메탄술폰산)을 교반하면서 첨가하였다. 이어서 70°C로 가열하고 이러한 온도에서 혼합물을 5시간 동안 교반하였다. 이러한 반응 동안 반응 혼합물은 투명해졌다. 반응이 끝난 후에, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 고체 NaHCO_3 33.5 mg을 첨가함으로써 용액을 중화하고 이어서 여과하였다. 과량의 알콜을 감압 하에 증류 제거하였다. 증류에 의해 회수되고 임의로 건조된 알콜을 후속 합성에 재사용할 수 있다. 갈색을 띤 생성물 785 g을 수득하였고, 이를 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하고 질소 하에 저장하였다.
- [0259] ^{13}C -NMR에 의한 평가를 통해 모든 에폭시기가 완전히 전환된 것으로 나타났고, 이는 약 8.3%의 히드록시화도를 제공한다.
- [0260] $M_w = 9201 \text{ g/mol}$; $M_n = 2426 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 3.8$
- [0261] 실시예 B2:
- [0262] 실시예 B1에 기재된 방법에 의한, 약 8.6%의 히드록시화도를 갖는 히드록시화 폴리부타디엔의 제조를 위해, 초기에 실시예 A2에서 제조된 에폭시화 폴리부타디엔 725 g을 이소부탄올 725 g에 충전하고, (에폭시화 폴리부타디엔의 질량을 기준으로) 80 ppmw의 트리플루오로메탄술폰산이 이소부탄올에 용해된 것 (1% 용액)을 교반하면서 첨가하였다. 70°C에서 4.5시간 동안 교반한 후에, 반응 혼합물을 실온 (RT)에서 고체 NaHCO_3 33.5 mg을 사용하

여 중화하고, 여과하고, 과량의 알콜을 감압 하에 증류 제거하였다. 갈색을 띤 생성물 749 g을 수득하였고, 이를 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하고 질소 하에 저장하였다.

[0263] ¹³C-NMR에 의한 평가를 통해 모든 에폭시기가 완전히 전환된 것으로 나타났고, 이는 약 8.6%의 히드록시화도를 제공한다.

[0264] $M_w = 10305 \text{ g/mol}$; $M_n = 2483 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 4.2$

[0265] 실시예 B3:

[0266] 실시예 B1에 기재된 방법에 의한, 약 7.6%의 히드록시화도를 갖는 히드록시화 폴리부타디엔의 제조를 위해, 초기에 실시예 A3에서 제조된 에폭시화 폴리부타디엔 1400 g을 이소부탄올 1400 g에 충전하고, (에폭시화 폴리부타디엔의 질량을 기준으로) 80 ppmw의 트리플루오로메탄술폰산이 이소부탄올에 용해된 것 (1% 용액)을 교반하면서 첨가하였다. 70°C에서 7시간 동안 교반한 후에, 반응 혼합물을 RT에서 고체 NaHCO₃ 62.7 mg을 사용하여 중화하고, 여과하고, 과량의 알콜을 감압 하에 증류 제거하였다. 갈색을 띤 생성물 1455.6 g을 수득하였고, 이를 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하고 질소 하에 저장하였다.

[0267] ¹³C-NMR에 의한 평가를 통해 모든 에폭시기가 완전히 전환된 것으로 나타났고, 이는 약 7.6%의 히드록시화도를 제공한다.

[0268] $M_w = 7441 \text{ g/mol}$; $M_n = 2231 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 3.3$

[0269] 실시예 B4:

[0270] 실시예 B1에 기재된 방법에 의한, 약 8.3%의 히드록시화도를 갖는 히드록시화 폴리부타디엔의 제조를 위해, 초기에 실시예 A4에서 제조된 에폭시화 폴리부타디엔 1350 g을 이소부탄올 1350 g에 충전하고, (에폭시화 폴리부타디엔의 질량을 기준으로) 80 ppmw의 트리플루오로메탄술폰산이 이소부탄올에 용해된 것 (1% 용액)을 교반하면서 첨가하였다. 70°C에서 7시간 동안 교반한 후에, 반응 혼합물을 RT에서 고체 NaHCO₃ 60.5 mg을 사용하여 중화하고, 여과하고, 과량의 알콜을 감압 하에 증류 제거하였다. 갈색을 띤 생성물 1342.1 g을 수득하였고, 이를 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하고 질소 하에 저장하였다.

[0271] ¹³C-NMR에 의한 평가를 통해 모든 에폭시기가 완전히 전환된 것으로 나타났고, 이는 약 8.3%의 히드록시화도를 제공한다.

[0272] $M_w = 8277 \text{ g/mol}$; $M_n = 2340 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 3.5$

[0273] 단계 c), OH-관능성 폴리부타디엔의 알콕시화

[0274] 실시예 C1:

[0275] 초기에 실시예 B1에서 제조된 히드록시화 폴리부타디엔 253 g 및 30% 소듐 메톡시드 용액 (용액의 총 질량을 기준으로 30 중량%, 메탄올 중 소듐 메톡시드) 7.2 g을 질소 하에 3 리터 오토클레이브에 충전하고, 혼합물을 50°C에서 1시간 동안 교반하였다. 후속적으로, 혼합물을 교반하면서 115°C까지 가열하고, 존재하는 과량의 메탄올 및 다른 휘발성 성분을 증류 제거하기 위해, 반응기를 30 mbar의 내부 압력까지 배기시켰다. 에틸렌 옥시드 106 g과 프로필렌 옥시드 696 g의 혼합물을 계량투입하면서 115°C 및 3.5 bar (절대압)의 최대 내부 반응기 압력에서 17시간에 걸쳐 냉각시켰다. 혼합물을 115°C에서 추가의 2시간 동안 반응시키고, 이어서 탈기시켰다. 잔류 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드와 같은 휘발성 성분을 감압 하에 증류 제거하였다. 생성물을 95°C로 냉각시키고, 0.1 mg KOH/g의 산가에 도달할 때까지 30% H₃PO₄를 사용하여 중화하고, 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하였다. 물을 감압 하에 증류 제거하고 침전된 염을 여과 제거하였다. 중간-점성을 나타내는 주황색의 투명한 알콕시화 폴리부타디엔 980 g을 단리하고 질소 하에 저장하였다.

[0276] $M_w = 13388 \text{ g/mol}$; $M_n = 3321 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 5.1$

[0277] 실시예 C2:

[0278] 초기에 실시예 B2에서 제조된 히드록시화 폴리부타디엔 455 g 및 30% 소듐 메톡시드 용액 (용액의 총 질량을 기준으로 30 중량%, 메탄올 중 소듐 메톡시드) 25.9 g을 질소 하에 3 리터 오토클레이브에 충전하고, 혼합물을

50℃에서 1시간 동안 교반하였다. 후속적으로, 혼합물을 교반하면서 115℃까지 가열하고, 존재하는 과량의 메탄올 및 다른 휘발성 성분을 증류 제거하기 위해, 반응기를 30 mbar의 내부 압력까지 배기시켰다. 이어서 프로필렌 옥시드 752 g을 연속적으로 계량투입하면서 115℃ 및 3.5 bar (절대압)의 최대 내부 반응기 압력에서 12시간에 걸쳐 냉각시켰다. 혼합물을 115℃에서 추가의 3.5시간 동안 반응시키고, 이어서 탈기시켰다. 잔류 프로필렌 옥시드와 같은 휘발성 성분을 감압 하에 증류 제거하였다. 생성물을 95℃로 냉각시키고, 0.1 mg KOH/g의 산가에 도달할 때까지 30% H₃PO₄를 사용하여 중화하고, 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하였다. 물을 감압 하에 증류 제거하고 침전된 염을 여과 제거하였다. 중간-점성을 나타내는 주황색의 투명한 알콕시화 폴리부타디엔 1134 g을 단리하고 질소 하에 저장하였다.

[0279] M_w = 15903 g/mol; M_n = 2672 g/mol; Mw/Mn = 6.0

[0280] 실시예 C3:

[0281] 초기에 실시예 B3에서 제조된 히드록시화 폴리부타디엔 710 g 및 30% 소듐 메톡시드 용액 (용액의 총 질량을 기준으로 30 중량%의, 메탄올 중 소듐 메톡시드) 32.3 g을 질소 하에 3 리터 오토클레이브에 충전하고, 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 교반하였다. 후속적으로, 혼합물을 교반하면서 115℃까지 가열하고, 존재하는 과량의 메탄올 및 다른 휘발성 성분을 증류 제거하기 위해, 반응기를 30 mbar의 내부 압력까지 배기시켰다. 이어서 프로필렌 옥시드 1559 g을 연속적으로 계량투입하면서 115℃ 및 3.5 bar (절대압)의 최대 내부 반응기 압력에서 10.5시간에 걸쳐 냉각시켰다. 혼합물을 115℃에서 추가의 5시간 동안 반응시키고, 이어서 탈기시켰다. 잔류 프로필렌 옥시드와 같은 휘발성 성분을 감압 하에 증류 제거하였다. 생성물을 95℃로 냉각시키고, 1397 g 분량을 배출시켰다. 이를 0.1 mg KOH/g의 산가에 도달할 때까지 30% H₃PO₄를 사용하여 중화하고, 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하였다. 물을 감압 하에 증류 제거하고 침전된 염을 여과 제거하였다. 중간-점성을 나타내는 주황색의 투명한 알콕시화 폴리부타디엔 1175 g을 단리하고 질소 하에 저장하였다.

[0282] M_w = 18236 g/mol; M_n = 3037 g/mol; Mw/Mn = 6.0

[0283] 실시예 C4:

[0284] 실시예 C3에서 반응기에 남아 있던 여전히 알칼리성인 알콕시화 폴리부타디엔 882 g 분량을 다시 115℃로 가열하였고, 추가의 프로필렌 옥시드 606 g을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 혼합물을 115℃에서 추가의 2시간 동안 반응시키고, 이어서 탈기시켰다. 잔류 프로필렌 옥시드와 같은 휘발성 성분을 감압 하에 증류 제거하였다. 생성물을 95℃로 냉각시키고, 0.1 mg KOH/g의 산가에 도달할 때까지 30% H₃PO₄를 사용하여 중화하고, 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하였다. 물을 감압 하에 증류 제거하고 침전된 염을 여과 제거하였다. 중간-점성을 나타내는 주황색의 투명한 알콕시화 폴리부타디엔 1407 g을 단리하고 질소 하에 저장하였다.

[0285] M_w = 19573 g/mol; M_n = 2968 g/mol; Mw/Mn = 6.6

[0286] 실시예 C5:

[0287] 초기에 실시예 B4에서 제조된 히드록시화 폴리부타디엔 415 g 및 30% 소듐 메톡시드 용액 (용액의 총 질량을 기준으로 30 중량%의, 메탄올 중 소듐 메톡시드) 20.2 g을 질소 하에 3 리터 오토클레이브에 충전하고, 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 교반하였다. 후속적으로, 혼합물을 교반하면서 115℃까지 가열하고, 존재하는 과량의 메탄올 및 다른 휘발성 성분을 증류 제거하기 위해, 반응기를 30 mbar의 내부 압력까지 배기시켰다. 이어서 프로필렌 옥시드 974 g을 연속적으로 계량투입하면서 115℃ 및 3.5 bar (절대압)의 최대 내부 반응기 압력에서 11시간에 걸쳐 냉각시켰다. 혼합물을 115℃에서 추가의 1시간 동안 반응시키고, 이어서 탈기시켰다. 잔류 프로필렌 옥시드와 같은 휘발성 성분을 감압 하에 증류 제거하였다. 생성물을 95℃로 냉각시키고, 0.1 mg KOH/g의 산가에 도달할 때까지 30% H₃PO₄를 사용하여 중화하고, 1000 ppm의 이르가녹스® 1135와 혼합하였다. 물을 감압 하에 증류 제거하고 침전된 염을 여과 제거하였다. 중간-점성을 나타내는 주황색의 투명한 알콕시화 폴리부타디엔 1472 g을 단리하고 질소 하에 저장하였다.

[0288] M_w = 20130 g/mol; M_n = 2928 g/mol; Mw/Mn = 6.9

[0289] 단계 d), 폴리에테르-개질된 폴리부타디엔의 수소화

[0290] 실시예 D1:

- [0291] 초기에 실시예 C1에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 120 g 및 시트르산 0.006 g 및 물 1.2 g을 아르곤 하에 250 ml 4구 플라스크에 충전하였다. 이어서, 라니 니켈 (알루미늄/니켈 50/50) 6.0 g 및 팔라듐 촉매 Pd-cat/C (활성탄 상의 5% Pd, 50% 물 함량) 1.2 g을 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.15 lpm (1pm = 분당 리터)의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 12시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 냉각 시 고체인 생성물을 각각의 에탄올/크실렌 100 g으로 희석하고 하볼라이트(Harbolite) 800 여과 보조제 (알파 아에서 게엠베하 운트코 카게(Alfa Aeser GmbH & Co KG)) 2.4 g을 첨가한 후에 고온-여과하였다. 겔이 필터 디스크 상에 남았다. 여과된 액체상을 더 미세한 필터를 통해 다시 여과하고 감압 하에 증류하였다. 이렇게 하여 냉각 시 고체가 되는 흑갈색의 혼탁한 생성물 98 g을 얻었다. 수소화도는 99.7%였다.
- [0292] $M_w = 20250 \text{ g/mol}$; $M_n = 3156 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.42$
- [0293] 실시예 D2:
- [0294] 초기에 실시예 C2에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 143 g을 부틸 아세테이트 143 g 및 시트르산 0.0071 g 및 물 1.43 g과 함께 아르곤 하에 500 ml 4구 플라스크에 충전하였다. 이어서, 팔라듐 촉매 Pd-cat/C (활성탄 상의 5% Pd, 50% 물 함량) 1.43 g을 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.15 lpm의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 14시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 냉각 시 고체인 생성물을 부틸 아세테이트 100 g으로 희석하고 하볼라이트 800 여과 보조제 1.5 g을 첨가한 후에 고온-여과하였다. 감압 하에 증류한 후에, 냉각 시 고체가 되는 흑갈색의 혼탁한 생성물을 수득하였다. 수소화도는 93.6%였다.
- [0295] $M_w = 16327 \text{ g/mol}$; $M_n = 2394 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.82$
- [0296] 실시예 D3:
- [0297] 초기에 실시예 C3에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 250 g 및 부틸 아세테이트 250 g을 아르곤 하에 500 ml 4구 플라스크에 충전하였다. 이어서, 라니 니켈 (알루미늄/니켈 50/50) 12.5 g 및 팔라듐 촉매 Pd-cat/C (활성탄 상의 5% Pd, 50% 물 함량) 2.5 g을 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.10 lpm의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 20시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 생성물을 다시 부틸 아세테이트 50 g으로 희석하고 하볼라이트 800 여과 보조제 7.5 g을 첨가한 후에 고온-여과하였다. 감압 하에 증류한 후에, 냉각 시 고체가 되는 흑갈색 생성물을 수득하였다. 수소화도는 98.6%였다.
- [0298] $M_w = 17567 \text{ g/mol}$; $M_n = 2690 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.53$
- [0299] 실시예 D4:
- [0300] 초기에 실시예 C3에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 125 g 및 부틸 아세테이트 125 g을 아르곤 하에 500 ml 4구 플라스크에 충전하였다. 이어서, 팔라듐 촉매 Pd-cat/C (활성탄 상의 5% Pd, 50% 물 함량) 1.25 g을 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.05-0.10 lpm의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 19시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 생성물을 다시 크실렌 50 g으로 희석하고 하볼라이트 800 여과 보조제 3.75 g을 첨가한 후에 고온-여과하였다. 감압 하에 증류한 후에, 냉각 시 고체가 되는 흑갈색의 혼탁한 생성물 111 g을 수득하였다. 수소화도는 97.5%였다.
- [0301] $M_w = 17504 \text{ g/mol}$; $M_n = 2720 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.44$
- [0302] 실시예 D5:
- [0303] 초기에 실시예 C3에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 125 g을 크실렌 125 g과 함께 아르곤 하에 500 ml 4구 플라스크에 충전하였다. 이어서, 팔라듐 촉매 Pd-cat/C (활성탄 상의 5% Pd, 50% 물 함량) 1.25 g을 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.05-0.10 lpm의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 28시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 생성물을 다시 크실렌 50 g으로 희석하고 하볼라이트 800 여과 보조제 3.75 g을 첨가한 후에 고온-여과하였다. 감압 하에 증류한 후에, 냉각 시 고체가 되는 흑갈색 생성물 112 g을 수득하였다. 수소화도는 91.2%였다.
- [0304] $M_w = 19011 \text{ g/mol}$; $M_n = 2921 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.51$
- [0305] 실시예 D6:
- [0306] 초기에 실시예 C3에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 92.2 g 및 부틸 아세테이트 276.6 g을 아르곤

하에 500 ml 4구 플라스크에 충전하였다. 이어서, 팔라듐 촉매 Pd-cat/C (활성탄 상의 5% Pd, 50% 물 함량) 0.92 g을 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.05-0.10 lpm의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 22시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 하블라이트 800 여과 보조제 2.8 g을 첨가한 후에 혼합물을 고온-여과하였다. 감압 하에 증류한 후에, 냉각 시 고체가 되는 흑갈색 생성물 82 g을 수득하였다. 수소화도는 98.5%였다.

[0307] $M_w = 16574 \text{ g/mol}$; $M_n = 2637 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.29$

[0308] 실시예 D7:

[0309] 초기에 실시예 C4에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 125 g 및 부틸 아세테이트 125 g을 아르곤 하에 350 ml 압력 반응기에 충전하였다. 이어서, 라니 니켈 (알루미늄/니켈 50/50) 6.25 g 및 팔라듐 촉매 Pd-cat/C (활성탄 상의 5% Pd, 50% 물 함량) 1.25 g을 첨가하였다. 불활성화한 후에 140℃로 가열하고, 교반하면서, 5 - 8 bar 수소압을 40시간 동안 불연속적으로 가하였다. 수소 흡수가 완료되었을 때, 샘플을 여과하고 증류하였다. 이렇게 하여, 냉각 시 고체가 되는 흑갈색 생성물을 얻었다. 수소화도는 47.4%였다.

[0310] $M_w = 20107 \text{ g/mol}$; $M_n = 3197 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.29$

[0311] 실시예 D8:

[0312] 초기에 실시예 C4에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 493 g 및 부틸 아세테이트 493 g을 아르곤 하에 2000 ml 4구 플라스크에 충전하였다. 이어서, 라니 니켈 (알루미늄/니켈 50/50) 24.66 g 및 팔라듐 촉매 Pd-cat/C (활성탄 상의 5% Pd, 50% 물 함량) 4.93 g을 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.10-0.15 lpm의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 30시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 생성물을 다시 크실렌 197 g으로 희석하고 하블라이트 800 여과 보조제 14.8 g을 첨가한 후에 고온-여과하였다. 감압 하에 증류한 후에, 냉각 시 고체가 되는 흑갈색 생성물 458 g을 수득하였다. 수소화도는 92.3%였다.

[0313] $M_w = 17933 \text{ g/mol}$; $M_n = 2687 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.67$

[0314] 실시예 D9:

[0315] 초기에 실시예 C5에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 50 g을 크실렌 150 g과 함께 500 ml 4구 플라스크에 충전하고 로튬-100 (월킨슨 촉매) 1.5 g을 교반하면서 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.025 - 0.05 lpm (1pm = 분당 리터)의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 10시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 하블라이트 800 여과 보조제 1.5 g을 첨가한 후에 혼합물을 고온-여과하였다. 여과된 액체상을 감압 하에 증류하였다. 이렇게 하여, 냉각 시 고체가 되는 흑갈색의 혼탁한 생성물 46 g을 얻었다. 수소화도는 97.8%였다.

[0316] $M_w = 17225 \text{ g/mol}$; $M_n = 2754 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 6.25$

[0317] 실시예 D10:

[0318] 초기에 실시예 C5에서 제조된 알콕시화 히드록시화 폴리부타디엔 50 g을 크실렌 150 g과 함께 500 ml 4구 플라스크에 충전하고 활성탄 상의 루테늄 (H105 XBA 유형) 2.5 g을 교반하면서 첨가하였다. 120℃로 가열한 후에, 0.025 - 0.05 lpm (1pm = 분당 리터)의 수소를 강한 아르곤 스트림 하에 27시간 동안 교반하면서 도입시켰다. 하블라이트 800 여과 보조제 1.5 g을 첨가한 후에 혼합물을 고온-여과하였다. 여과된 액체상을 감압 하에 증류하였다. 이렇게 하여, 냉각 시 점성을 나타내는 흑갈색의 혼탁한 생성물 41 g을 얻었다. 수소화도는 42.0%였다.

[0319] $M_w = 16 \text{ 630 g/mol}$; $M_n = 2988 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 5.55$