



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0009155
 (43) 공개일자 2014년01월22일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 63/78</i> (2006.01) <i>C08G 63/82</i> (2006.01)
 <i>C08L 67/04</i> (2006.01) <i>C07D 407/12</i> (2006.01)
 <i>C07D 317/20</i> (2006.01) <i>C07D 319/06</i> (2006.01)
 <i>C08L 27/06</i> (2006.01) <i>C09D 167/04</i> (2006.01)
 <i>C09D 127/06</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-7010406
 (22) 출원일자(국제) 2011년11월11일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년04월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/060452
 (87) 국제공개번호 WO 2012/065116
 국제공개일자 2012년05월18일
 (30) 우선권주장
 61/412,699 2010년11월11일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 세계티스, 인코포레이티드.
 미국 미네소타 55427 골든 벨리 멘델슨 애비뉴 노스 680</p> <p>(72) 발명자
 멀렌, 브라이언, 디.
 미국 미네소타주 55328 텔라노 아무르 서클 825
 솔텐, 마크, 디.
 미국 미네소타주 55117 세인트 폴 몬타나 애비뉴 웨스트 933
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인아주양현</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 49 항

(54) 발명의 명칭 **폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물, 그의 제조방법 및 용도**

(57) 요약

중간생성물인 케토카복실산 에스터를 생성하기 위하여 탄화수소 폴리올과 적어도 1.5 당량의 케토카복시 간에 에스터를 형성함으로써 얻어진 폴리하이드록시 케탈 부가물이 개시되어 있다. 중간생성물인 폴리케토카복실산 에스터는 이어서 케탈화되어 폴리하이드록시케탈 부가물을 생성하고, 이는 중합체성 조성물을 제공하는데 이용될 수 있다.

(72) 발명자

리빅, 쿄라, 엠.

미국 미네소타주 55311 메이플 그로브 80 플레이스
노스 15292

쥘사스, 매튜, 제이.

미국 미네소타주 55408 미니애폴리스 아파트먼트 1
웨스트 28 스트리트 1310

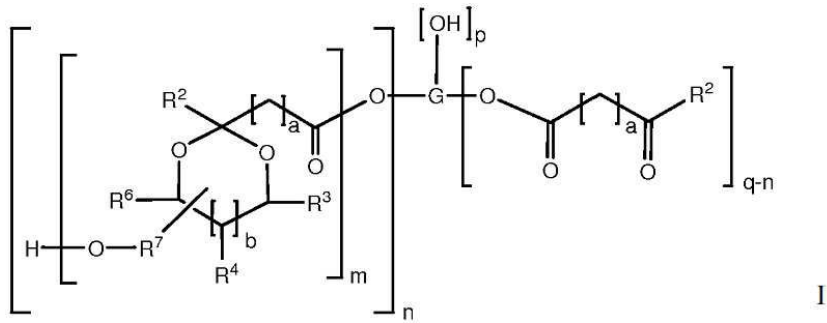
윤츠, 도리, 제이.

미국 미네소타주 55438 블루밍턴 엔선 로드 8208

특허청구의 범위

청구항 1

하기 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 제조방법으로서:



식 중,

G는, 원자가 t를 지니는, 폴리에스터, 폴리에터, 폴리카보네이트 또는 C2-32 하이드로카빌렌기이되, t는 2 내지 12이고,

각각의 R²는 독립적으로 C1-6 알킬이며,

각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소, C1-6 알킬, -OR⁸ 또는 -C(O)R⁹이되, R⁸은 C1-4 알킬이고, R⁹는 C1-4 알킬이며,

각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌, 또는 하나의 -OR⁸기 혹은 -C(O)R⁹로 치환된 C1-6 알킬렌이되, R⁸은 C1-3 알킬이고, R⁹는 C1-2 알킬이며,

각각의 a는 독립적으로 0 내지 3이고,

각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이며,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 50이고,

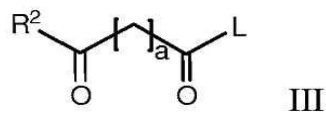
p는 0 내지 11이며,

q-n은 0 내지 10이고,

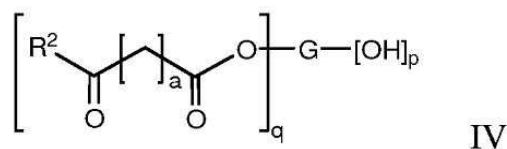
n은 1 내지 12이되, 단, p + n ≥ 2, q ≥ n 및 p + (q-n) + n = t이고, t는 2 내지 12이면서 G의 원자가이며,

상기 방법은

(a) 에스터화 촉매의 존재 하에, 하기 폴리올 II를 하기 케토카복시 화합물 III으로 에스터화시켜, 하기 케토카복실산 에스터 IV를 형성하는 단계:

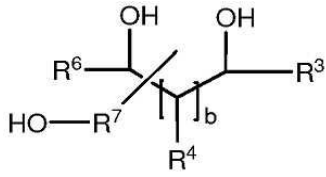


식 중, L은 하이드록시, 할라이드, -OC(=O)R¹¹ 또는 -OR¹¹이되, R¹¹은 C1-3 알킬임;



식 중, p는 0 내지 11이고, q는 1 내지 12이되, 단 $p+q \geq 2$ 및 $p + q = t$ 임; 및

(b) 케탈화 촉매의 존재 하에, 케토카복실산 에스터 IV를 과잉의 하기 폴리올 V로 케탈화시켜 상기 케탈 부가체 I을 제공하는 단계를 포함하는 방법:



V

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에스터화 촉매는 황산, 아릴설포산, 아릴 설포산의 수화물, p-톨루엔설포산 1수화물, 메탄 설포산, 캄퍼 설포산, 도데실 벤젠 설포산, 과염소산, 브롬화수소산 또는 염화수소산 에스터화 촉매, 또는 상기 촉매들 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물, 또는 티타늄 테트라알콕사이드, 알루미늄 트라이알콕사이드, 주석(II) 알콕사이드, 주석 카복실레이트, 유기-주석 알콕사이드, 유기-주석 카복실레이트, 또는 상기 촉매들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물인 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에스터화 촉매는 불균질한(heterogenous) 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올 II를 케토카복시 화합물 III으로 에스터화시키는 것은, 약 100 내지 약 260°C의 온도에서 그리고 대기압에서 혹은 약 10 내지 760 torr 미만의 진공에서 수행되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 케토카복실산 에스터 IV는 케탈화 전에 단리되지 않는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 케토카복실산 에스터 IV는 케토화 전에 단리되는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단리는, 단리되어 결정화된 케토카복실산 에스터 IV를 생성하기 위하여 세척 혹은 결정화에 의한 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 단리되어 결정화된 케토카복실산 에스터 IV는 케토화 전에 재결정화되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 케탈화 촉매는 캄퍼 설포산 또는 불균질 양이온 교환 수지인 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 케탈화 촉매는 상기 에스터화 촉매와 동일한 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 케토카복실산 에스터 IV를 폴리올 V로 케탈화시키는 것은 진공 하에 혹은 불활성 가스 퍼지 하에 약 60 내지 약 200°C의 온도에서 행해지는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 과잉의 케토카복실산 에스터 IV는 케토카복실산 에스터 IV의 결정화에 의해 케탈 부가물 I을 포함하는 케탈화 혼합물로부터 분리되는 것인 방법.

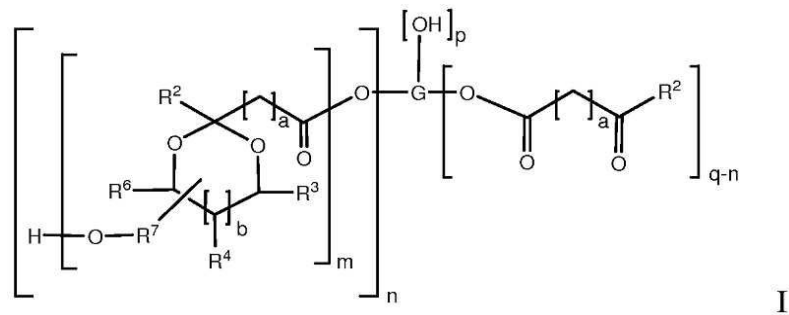
청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 케탈 부가물 I을 포함하는 케탈화 혼합물로부터 과잉의 폴리올 V를 디캔팅(decanting)하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

본질적으로 없는 전이금속(essentially no transition metal); 및

하기 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 포함하는 조성물:



식 중,

G는 폴리에스터, 폴리에터, 폴리카보네이트 또는 C2-32 하이드로카빌렌기이되, 각각은 원자가 t를 지니며, 여기서 t는 2 내지 12이고;

각각의 R²는 독립적으로 C1-6 알킬이며,

각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소, C1-6 알킬, -OR⁸ 또는 -C(O)R⁹이되, R⁸은 C1-4 알킬이고, R⁹는 C1-4 알킬이며,

각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌, 또는 하나의 -OR⁸기 혹은 -C(O)R⁹로 치환된 C1-6 알킬렌이되, R⁸은 C1-3 알킬이고, R⁹는 C1-2 알킬이며,

각각의 a는 독립적으로 0 내지 3이고,

각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이며,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 50이고,

p는 0 내지 11이며,

q-n은 0 내지 10이고,

n은 1 내지 12이되, 단, p + n ≥ 2, q ≥ n 및 p + (q-n) + n = t이다.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

G는 C2-32 알킬렌, C2-32 알케닐렌, C4-8 사이클로알킬렌, C5-8 사이클로알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C2-32-(R¹²O)_uR¹²이되, 각각의 R¹²는 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u는 1 내지 31이며,

각각의 R²는 독립적으로 C1-3 알킬이고,

각각의 R^3 , R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이며,
 각각의 R^7 은 독립적으로 C1-6 알킬렌이고,
 각각의 a는 독립적으로 0 내지 3이며,
 각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이고,
 각각의 m은 독립적으로 1 내지 40이며,
 p는 0 내지 11이고,
 q-n은 0 내지 10이며,
 n은 1 내지 12이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
 G는 C2-8 알킬렌, C2-8 알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 $C4-16-(R^{12}O)_uR^{12}$ -이되, 각각의 R^{12} 는 독립적으로 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이며, u는 1 내지 7이고,
 각각의 R^2 는 독립적으로 C1-3 알킬이며,
 각각의 R^3 , R^4 및 R^6 은 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이고,
 각각의 R^7 은 독립적으로 C1-6 알킬렌이며,
 각각의 a는 독립적으로 0 내지 3이며,
 각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이고,
 각각의 m은 독립적으로 1 내지 30이며,
 p는 0 내지 11이고,
 q-n은 0 내지 10이며,
 n은 1 내지 12이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,
 p는 0 내지 9이고,
 q-n은 1 내지 8이며,
 n은 1 내지 10이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,
 p는 0 내지 7이고,
 q-n은 1 내지 6이며,
 n은 1 내지 8이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

G는 C2-6 알킬렌 또는 $-(CH_2CH_2OCH_2CH_2)-$ 이고,

m은 1 내지 5이며,

n = 1 및 p = 1이거나, 또는 n = 2 및 p = 0인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

G는 C2-8 알킬렌 또는 $C4-9-(R^{12})_uR^{12}-$ 이되, 각각의 R^{12} 는 독립적으로 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌 이고, u는 1 내지 2이며,

각각의 R^2 는 독립적으로 C1-3 알킬이고,

각각의 R^4 는 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이며,

각각의 R^7 은 독립적으로 C1-6 알킬렌이고,

각각의 a는 독립적으로 1 내지 2이며,

각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이고,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 20이며,

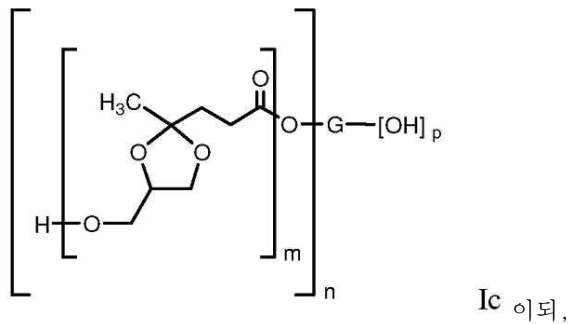
p는 0 내지 11이고,

q-n은 0 내지 10이며,

n은 1 내지 12이되, 단, $p + n \geq 2$ 및 $p + n = t$ 인 방법 또는 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물은



식 중,

G는 C2-32 알킬렌, C2-32 알케닐렌, C4-8 사이클로알킬렌, C5-8 사이클로알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 $C1-32-(R^{12})_uR^{12}-$ 이되, 각각의 R^{12} 는 독립적으로 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u는 1 내지 31 이며,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 50이고,

n은 1 내지 5이며,

p는 0 내지 5이되, 단, $p + n$ 은 2 내지 6인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서,

G는 C2-16 알킬렌, C2-16 알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C2-16-(R¹²O)_uR¹²-이되, R¹²는 에틸렌 또는 1,3-프로필렌 이고, u는 1 내지 15이며,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 40이고,

p는 0 내지 4이며,

n은 1 내지 5이되, 단, p + n은 2 내지 5인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서,

G는 C2-6 알킬렌 또는 C4-12-(R¹²O)_uR¹²이되, R¹²는 에틸렌 또는 1,3-프로필렌이고, u는 1 내지 5이며,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 30이고,

p는 0 내지 3이며,

n은 1 내지 4이되, 단, n + p = 2 내지 4인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

G는 C2-6 알킬렌 또는 C4-10-(R¹²O)_uR¹²-이되, R¹²는 에틸렌이고, u는 1 내지 4이며,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 20이고,

p는 0 내지 2이며,

n은 1 내지 3이되, 단, n + p = 2 내지 3인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

G는 C2-6 알킬렌 또는 C4-10-(R¹²O)_uR¹²-이되, R¹²는 에틸렌이고, u는 1 내지 4이며,

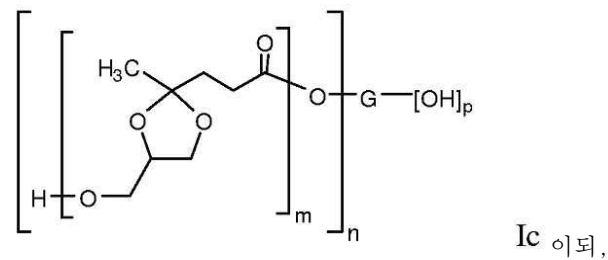
각각의 m은 독립적으로 1 내지 10이고,

p는 0이며,

n은 1 내지 3인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 26

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은



식 중,

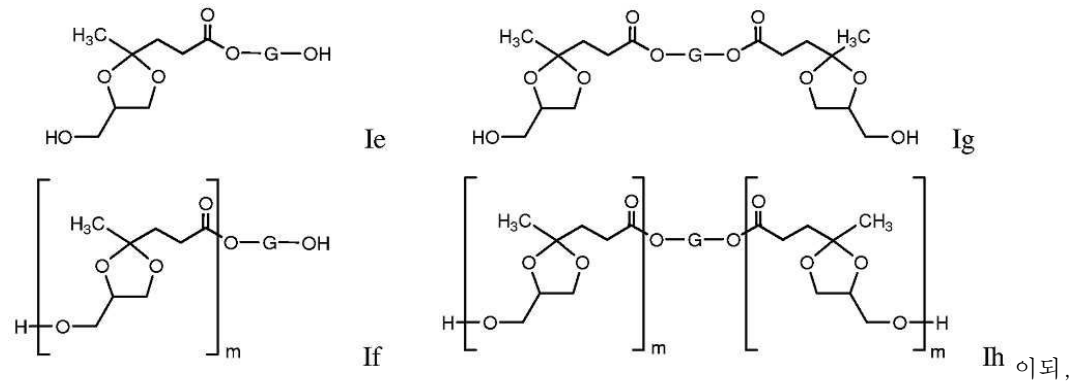
G는 C2-6 알킬렌 또는 -(CH₂CH₂OCH₂CH₂)-이고,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 10이며,

n = 1 및 p = 1이거나, 또는 n = 2 및 p = 0인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 27

제16항에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은



식 중,

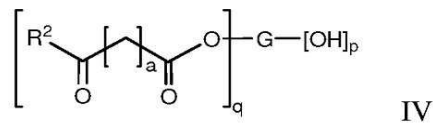
G는 C2-6 알킬렌 또는 $-(CH_2CH_2OCH_2CH_2)-$ 이고,

각각의 m은 독립적으로 1 내지 50인 것인 방법 또는 조성물.

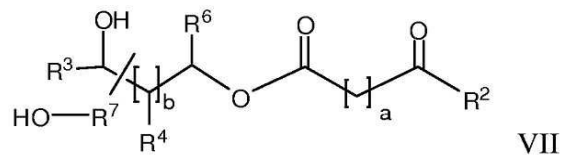
청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

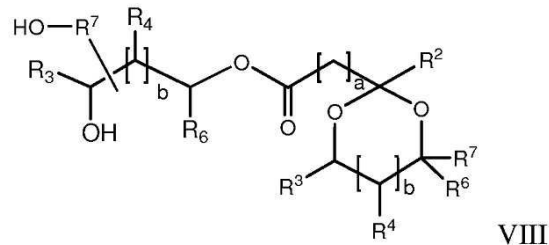
케토카복실산 에스터 IV:



하이드록시 케토에스터 VII:



또는 하이드록시 케탈 에스터 VIII:



또는 상기 중 적어도 하나를 포함하는 배합물을 더 포함하되, 식 중,

각각의 R²는 독립적으로 C1-6 알킬이고,

각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소, C1-6 알킬, -OR⁸ 또는 -C(O)R⁹ 이되, R⁸은 C1-4 알킬이고, R⁹는 C1-4 알킬이며,

각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌, 또는 하나의 -OR⁸기 혹은 -C(O)R⁹로 치환된 C1-6 알킬렌이되, R⁸은 C1-3

알킬이고, R⁹는 C1-2 알킬이며,

각각의 a는 독립적으로 0 내지 3이고,

각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이며,

p는 0 내지 11이고,

q는 0 내지 11이며,

p는 0 내지 11이고,

q는 1 내지 12이되, 단, p+q ≥ 2이고, q + p는 G의 원자가인 것인 방법 또는 조성물.

청구항 29

제28항에 있어서, 케토카복실산 에스터 IV, 하이드록시 케토에스터 VII 또는 하이드록시 케탈 에스터 VIII 중 적어도 하나는, 상기 조성물의 총 중량에 의거해서, 0 내지 10중량%의 양으로 존재하는 것인 방법 또는 조성물.

청구항 30

중합체 조성물로서,

중합체; 및

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시케탈 에스터 부가물 I 또는 조성물을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 중합체는 열가소제인 것인 중합체 조성물.

청구항 32

제30항에 있어서, 상기 중합체는 폴리락트산, 폴리염화비닐, 폴리아세탈, 폴리올레핀, 폴리실록산, 폴리아크릴, 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리아마이드이미드, 폴리아릴레이트, 폴리아릴설폰, 폴리에터설폰, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리염화비닐, 폴리설폰, 폴리이미드, 폴리에터이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에터케톤, 폴리에터 에터케톤, 폴리에터 케톤 케톤, 폴리벤즈옥사졸, 폴리프탈라이드, 폴리아세탈, 폴리안하이드라이드, 폴리비닐 에터, 폴리비닐 티오에터, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 케톤, 폴리비닐 할라이드, 폴리비닐 나이트릴, 폴리비닐 에스터, 폴리설포네이트, 폴리설파이드, 폴리티오에스터, 폴리설폰, 폴리설폰아마이드, 폴리우레아, 폴리포스파젠, 폴리실라잔, 또는 상기 유기 중합체들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물인 것인 중합체 조성물.

청구항 33

제30항에 있어서, 첨가제를 추가로 포함하되, 상기 첨가제는 항산화제, 오존분해방지제(antiozonant), 열 안정제, 이형제, 염료, 안료, 향균제, 향미료, 방향 분자(fragrance molecule), 아로마 화합물, 알칼리화제, pH 완충제, 조절제(conditioning agent), 킬란트(chelant), 용매, 계면활성제, 유화제, 발포 촉진제, 향수성 물질(hydrotrope), 가용화제, 현탁제, 보습제, 촉진제, 자외선 흡수제, 또는 상기 첨가제들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물인 것인 중합체 조성물.

청구항 34

카복실 이산(carboxylic diacid)과 제1항 내지 제29항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 또는 조성물의 중합으로부터 유래된 에스터 단위를 포함하는 폴리에스터.

청구항 35

카보네이트 전구체와 제1항 내지 제29항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 또는 조성물의 중합으로부터 유래된 폴리카보네이트.

청구항 36

아미노 수지와 제1항 내지 제29항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 또는 조성물의 반응 생성물을 포함하는 조성물.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 아미노 수지는 멜라민-포름알데하이드 수지, 요소-포름알데하이드 수지, 벤조구아나민-포름알데하이드 수지, 글라이콜우릴-포름알데하이드 수지, 메틸화 멜라민-포름알데하이드 수지, 뷰틸화 멜라민-포름알데하이드 수지, 메틸화 요소-포름알데하이드 수지, 또는 이들의 조합물인 것인 조성물.

청구항 38

폴리아이소사이아네이트와 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 또는 조성물의 중합으로부터 유래된 우레탄 단위를 포함하고, 또한 선택적으로 유레아 단위를 더 포함하는, 폴리우레탄 또는 폴리유레아.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 폴리우레탄 또는 폴리유레아는 강성 고체(rigid solid)인 것인 폴리우레탄 또는 폴리유레아.

청구항 40

제38항에 있어서, 상기 폴리우레탄 또는 폴리유레아는 가요성 고체인 것인 폴리우레탄 또는 폴리유레아.

청구항 41

제38항에 있어서, 상기 폴리우레탄 또는 폴리유레아는 강성 발포체인 것인 폴리우레탄 또는 폴리유레아.

청구항 42

제38항에 있어서, 상기 폴리우레탄 또는 폴리유레아는 반강성(semi-rigid) 발포체인 것인 폴리우레탄 또는 폴리유레아.

청구항 43

제38항에 있어서, 상기 폴리우레탄 또는 폴리유레아는 가요성 발포체인 것인 폴리우레탄 또는 폴리유레아.

청구항 44

제38항에 있어서, 상기 폴리우레탄 또는 폴리유레아는 점탄성 발포체인 것인 폴리우레탄 또는 폴리유레아.

청구항 45

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 또는 조성물;

물; 및

첨가제를 포함하는 폴리올 제형.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 첨가제는 촉매, 발포제, 난연제 및 계면활성제 중 적어도 하나인 것인 폴리올 제형.

청구항 47

표면을 지니는 기판(substrate); 및

상기 표면 상에 배치된 코팅을 포함하되,

상기 코팅은

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 중합체 결합제 (polymer binder); 및

선택적으로 안료 또는 염료를 포함하는 것인 코팅된 기판.

청구항 48

제47항에 있어서, 상기 코팅은 건조된 필름인 것인 코팅된 기판.

청구항 49

기판을 코팅하는 방법으로서,

코팅 조성물을 기판의 표면과 접촉시켜 코팅을 형성하는 단계; 및

상기 코팅을 건조시키는 단계를 포함하되,

상기 코팅 조성물은

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 중합체 결합제;

담체-상(carrier-phase); 및

선택적으로 안료 또는 염료를 포함하는 것인, 기판의 코팅방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리하이드록시 케탈 부가물, 그의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

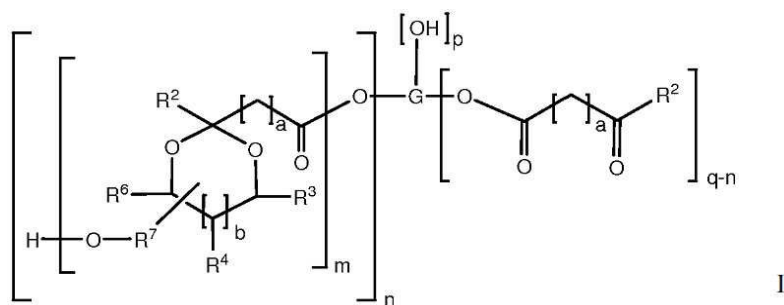
배경기술

[0002] 계면활성제, 가스제, 용매 및 중합체 등과 같은 많은 공지된 화학적 제품은 현재 재생가능하지 않은, 고가의, 석유-유래 혹은 천연가스-유래 공급원료 화합물로부터 제조되고 있다. 높은 원료 비용 및 미래의 공급사의 불확실성은 저렴한 재생가능한 바이오매스-유래 공급원료로부터 그리고 간단한 화학적 방법에 의해 제조될 수 있는 계면활성제, 가스제, 용매 및 중합체의 발견과 개발을 필요로 한다.

발명의 내용

[0003] 본 발명자들은, 중합체의 제조에서만 아니라 중합체 제형에서 이용하기 위하여, 화학적 첨가제, 특히 케탈 폴리올 부가물의 제조 방법을 발견하였다. 이 방법은 바이오소스 공급원료(biosourced feedstock), 특히 폴리올 및 옥소카복실산, 예컨대, 피루브산, 아세트아세트산 및 레블린산 및 이들의 관련 유도체를 이용한다. 이들 화합물은, 공업적 규모 상에서 제조될 수 있는 재생가능한 비석유계 공급원료로부터 유래될 수 있다. 이들 두 종류의 물질로부터 생산된 화학적 제품은 석유 혹은 기타 재생불가능한 자원에 기초하지 않은 저렴하면서도 재생가능한 소비재 및 공업적 제품에 대한 요구를 충족시킬 수 있다.

[0004] 따라서, 본 명세서에는 하기 폴리케탈 부가물 I을 제조하는 방법을 개시하되:



[0005]

[0006] 식 중,

[0007] G는, 원자가 t를 지니는, 폴리에스터, 폴리에터, 폴리카보네이트 또는 C2-32 하이드로카빌렌기이되, t는 2 내지

12이고,

[0008] 각각의 R²는 독립적으로 C1-6 알킬이며,

[0009] 각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소, C1-6 알킬, -OR⁸ 또는 -C(O)R⁹이되, R⁸은 C1-4 알킬이고, R⁹는 C1-4 알킬이며,

[0010] 각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌, 또는 하나의 -OR⁸기 혹은 -C(O)R⁹로 치환된 C1-6 알킬렌이되, R⁸은 C1-3 알킬이고, R⁹는 C1-2 알킬이며,

[0011] 각각의 a는 독립적으로 0 내지 3이고,

[0012] 각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이며,

[0013] 각각의 m은 독립적으로 1 내지 50이고,

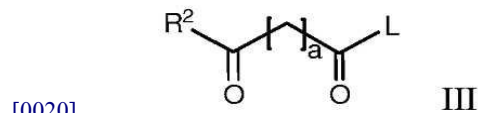
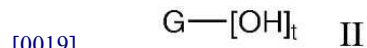
[0014] p는 0 내지 11이며,

[0015] q-n은 0 내지 11이고,

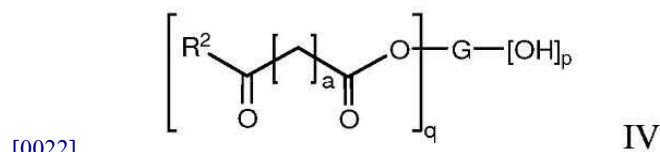
[0016] n은 1 내지 12이되, 단, p + n ≥ 2, q ≥ n 및 p + (q-n) + n = t이고, t는 2 내지 12이면서 G의 원자가이며,

[0017] 상기 방법은

[0018] (a) 에스터화 촉매의 존재 하에, 하기 폴리올 II를 하기 케토카복시 화합물 III으로 에스터화시켜, 하기 케토카복실산 에스터 IV를 형성하는 단계:

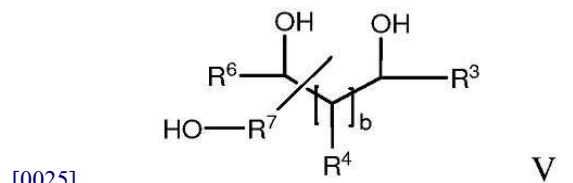


[0021] 식 중, L은 하이드록시, 할라이드, -OC(=O)R¹¹ 또는 -OR¹¹이되, R¹¹은 C1-4 알킬임;



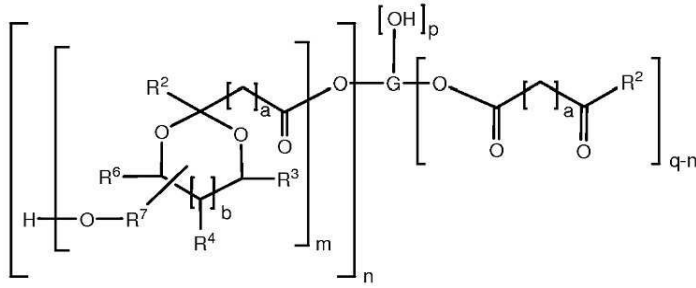
[0023] 식 중, p는 0 내지 11이고, q는 1 내지 12이되, 단 p+q ≥ 2 및 p + q = t임; 및

[0024] (b) 케탈화 촉매의 존재 하에, 케토카복실산 에스터 IV를 과잉의 하기 폴리올 V로 케탈화시켜 상기 케탈 부가체 I을 제공하는 단계를 포함한다:



[0026] 또, 본질적으로 없는 전이금속(essentially no transition metal); 및

[0027] 하기 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 포함하는 조성물이 개시되어 있다:



I

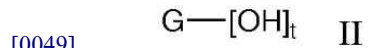
- [0028] 식 중,
- [0029] 식 중,
- [0030] G는 폴리에스터, 폴리에터, 폴리카보네이트 또는 C2-32 하이드로카빌렌기이되, 각각은 원자가 t를 지니며, t는 2 내지 12이고;
- [0031] 각각의 R²는 독립적으로 C1-6 알킬이며,
- [0032] 각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소, C1-6 알킬, -OR⁸ 또는 -C(O)R⁹이되, R⁸은 C1-4 알킬이고, R⁹는 C1-4 알킬이며,
- [0033] 각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌, 또는 하나의 -OR⁸기 혹은 -C(O)R⁹로 치환된 C1-6 알킬렌이되, R⁸은 C1-3 알킬이고, R⁹는 C1-2 알킬이며,
- [0034] 각각의 a는 독립적으로 0 내지 3이고,
- [0035] 각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이며,
- [0036] 각각의 m은 독립적으로 1 내지 50이고,
- [0037] q-n은 0 내지 10이고,
- [0038] n은 1 내지 12이되, 단, p + n ≥ 2, q ≥ n 및 p + (q-n) + n = t이다
- [0039] 다른 양상에 있어서, 중합체 조성물은 중합체; 및 위에서 기재된 바와 같은 폴리하이드록시케탈 에스터 부가물 I 또는 조성물을 포함한다.
- [0040] 또 다른 양상에 있어서, 폴리에스터는 카복실 이산과 위에서 기재된 바와 같은 폴리하이드록시케탈 에스터 부가물 I 또는 조성물의 중합으로부터 유래된 에스터 단위를 포함한다.
- [0041] 다른 양상에 있어서, 폴리카보네이트는 카보네이트 전구체와 위에서 기재된 바와 같은 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I 또는 조성물의 중합으로부터 유래된 카보네이트 단위를 포함한다.
- [0042] 다른 양상에 있어서, 폴리우레탄은 폴리이소시아나이드와 위에서 기재된 바와 같은 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I 또는 조성물의 중합으로부터 유래된 우레탄 단위를 포함한다.
- [0043] 중합체 제형을 포함하는 물품도 개시되어 있다.
- [0044] 일 양상에 있어서, 코팅 조성물은 중합체 결합제(polymer binder); 수상(aqueous phase); 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 포함한다. 코팅 조성물을 제조하는 방법은 중합체 결합제, 청구항 제1항 내지 제29항 중 어느 한 항의 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 또는 조성물 및 수상을 배합하는 단계를 포함한다.
- [0045] 다른 양상에 있어서, 코팅된 기판(coated substrate)은 표면을 지니는 기판; 표면 상에 배치된 코팅; 및 선택적으로 안료 또는 염료를 포함하되, 상기 코팅은 중합체 결합제를 포함한다. 코팅은 예를 들어 도료, 잉크, 염색제(stain), 코크(caulk) 및 클리어코트(clearcoat)일 수 있다. 기판을 코팅하는 방법은 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I을 포함하는 코팅 조성물을 기판의 표면과 접촉시켜 코팅을 형성하는 단계; 및 상기 코팅을 건조시키는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 본 발명자들은, 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I이 폴리올 II를 케토카복실산(또는 그의 유도체)와 에스터 화하여 케토카복실산 에스터를 생성하고, 이어서 케탈화하여 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I을 생성하는 과정에 의해 효과적으로 생성될 수 있는 것을 발견하였다. 특히 유리한 양상에 있어서, 탄화수소 폴리올과 케토카복시는 둘 모두 바이오소스일 수 있다. 다른 양상에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I은 경제적으로 다량으로 합성될 수 있다. 또 다른 이점은 상기 부가물이 고순도로 제조될 수 있다는 점이다.

[0047] 이 과정의 구체적인 실시형태에 있어서, 다이올은 케토카복실산과 모노에스터화되어 모노케토카복실산 에스터를 생성하고, 다른 실시형태에서, 트라이올은 케토카복실산과 다이에스터화되어 다이케토카복실산 에스터를 생성한다. 상이한 에스터화도를 지니는 고급 폴리올이 이용될 수 있다. 케톤기는 이어서 케탈화되어 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I을 생성한다. 일 실시형태에 있어서, 각 케톤기는 케탈화된다. 유리하게는, 폴리올, 예컨대, 다이올 혹은 트라이올 및/또는 케토카복실산은 바이오소스일 수 있다. 다른 유리한 양상에 있어서, 상기 과정은 중간생성물인 케토카복실산 에스터의 단리 없이 연속적으로 진행될 수 있다. 또 다른 유리한 특성에 있어서, 폴리하이드록시케탈 에스터 부가물 I은, 예를 들어, 보다 낮은 양의 올리고머종을 이용해서 고순도로 얻어질 수 있다.

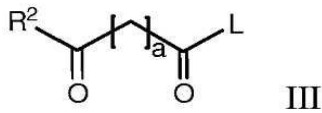
[0048] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 제조하는 방법은 하기 폴리올 II를 에스터화하는 단계를 포함한다:



[0050] 식 중, G는 원자가 t 및 적어도 2개의 탄소를 지니는 하이드로카빌렌기이되, 여기서 t는 2 내지 12이다. 일 실시형태에 있어서, G는 2개 이상의 에스터, 카보네이트 또는 에터 반복 단위, 예를 들어, 2 내지 1,000, 5 내지 500 또는 10 내지 100개의 반복 단위를 포함하는, 중합체성 폴리올, 몇몇 실시형태에서는, 다이올이다. 당업계에 공지된 폴리올은 문헌[Szycher's Handbook of Polyurethanes, Michael Szycher (CRC Press LLC 1999)]에 기재된 것들을 포함하며, 이 문헌은 참조로 그의 전문이 본 명세서에 병합된다. 예시적인 폴리에스터 폴리올은 예를 들어 폴리에스터 및 폴리우레탄의 제조에 이용되는 것들을 포함하고, 또한 지방족 폴리에스터 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올 및 방향족 폴리에스터 폴리올, 다이에틸렌글라이콜 프탈레이트 폴리올, 예컨대, 상품명 테라테(Terate)(등록상표) 하에 켈사스주의 위치타시에 소재한 인비스타(상표명) 컴파니(INVISTATM Company)에서 제조된 것들을 포함한다. 예시적인 폴리카보네이트 폴리올은, 예를 들어, 폴리카보네이트의 제조에 이용되는 것들을 포함하고, 또한 비스페닐 단위, 특히 비스페놀 A 단위를 지니는 것들을 포함한다. 기타 폴리카보네이트 폴리올은 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌 및 헥실렌 카보네이트 단위를 포함하는 지방족 폴리카보네이트로부터 유도된 것들을 포함한다. 예시적인 폴리에터 폴리올은, 에터가, 예를 들어, C1-6 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기(이들의 혼합물을 포함함)를 포함할 수 있는, 폴리에스터 혹은 폴리우레탄의 제조에서 이용되는 것들을 포함한다. 상기 폴리올은 상업적으로 입수가능하고, 공지된 수법에 의해 제조될 수 있다. 상업적으로 입수가능한 폴리올은 바이엘(등록상표) 코포레이션(Bayer[®] Corporation)(켄셀베니아주의 피츠버그시에 소재)로부터 입수가능한 데스모펜(Desmophen) 등의 다양한 분자량의 아디프산과 뷰탄 다이올, 숙신산과 다이에틸렌 글라이콜로부터 유래된 폴리에스터 다이올을 포함한다. 듀폰(등록상표) 코포레이션(DuPont[®] Corporation)(델라웨어주의 윌밍턴시에 소재)으로부터 입수가능한 세레놀(CERENOL) 등과 같은 1,3 프로판 다이올로부터 유도된 것들과 같은 기타 폴리에스터 다이올이 이용될 수 있다. 상업적으로 입수가능한 폴리올은 또한 아사이 카세이 가부시키가이샤(Asahi Kasei Corporation)(일본국의 도쿄도에 소재)로부터 입수가능한 L467m, L600m 및 L565m 등과 같은 다양한 분자량의 폴리카보네이트 다이올; 에틸렌 글라이콜에 기초한 폴리에터 폴리올, 예를 들어, 카보왁스(CARBOWAX)(등록상표) 폴리에틸렌 글라이콜(미시건주의 미들랜드시에 소재한 다우(등록상표) 화학사로부터 입수가능함), 프로필렌 글라이콜 또는 에틸렌 글라이콜과 프로필렌 글라이콜의 조합물에 기초한 폴리에터 다이올과 폴리올, 예컨대, 상품명 보라놀(VORANOL) 하에 미시건주의 미들랜드시에 소재한 다우(등록상표) 화학사로부터 입수가능한 것들, 및 폴리에터 글라이콜, 예컨대, 상품명 테레탄(TERETHANE)(등록상표) 하에 켈사스주의 위치타시에 소재한 인비스타(등록상표) 컴파니에서 제조된 것들 및 하이드록실화 식물성 오일에 기초한 폴리올, 예컨대, 미네소타주의 웨이자타시에 소재한 카길 캄퍼니(Cargill Company)로부터 입수가능한 상품명 BiOH(등록상표) 하에 판매되는 것들; 및 문헌[Carey, M.A. et al., "Rapid Method for Measuring the Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols "(2010년 11월 9일에 접근된 인터넷 주소 http://www.polyurethane.org/s_api/doc_paper.asp?CE=1044&DID=4060 상에 공개됨)]에 공개된 유니온 카바이드 캄퍼니(Union Carbide Company)(웨스트 버지니아주의 사우스찰스턴시에 소재)에서 이용되는 폴리올을 포함한다.

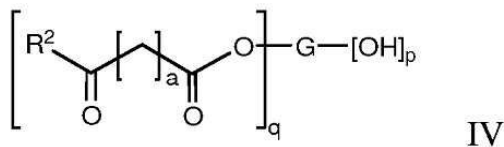
[0051] G는 또한 C2-32 알킬렌, C2-32 알케닐렌, C4-8 사이클로알킬렌, C5-8 사이클로알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C2-32-(R¹²O)_uR¹²-(여기서 각각의 R¹²는 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u는 1 내지 31임); 구체적으로는 C2-8 알킬렌, C2-8 알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C4-16-(R¹²O)_uR¹²-(여기서, 각각의 R¹²는 독립적으로 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u는 1 내지 7임); 또는 보다 구체적으로는 C2-8 알킬렌 또는 C4-9-(R¹²O)_uR¹²-(여기서 각각의 R¹²는 독립적으로 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u는 1 내지 2임); 또는 보다 구체적으로는 C2-6 알킬렌 또는 -(CH₂CH₂OCH₂CH₂)_u-; 또는 보다 구체적으로는 C2-16 알킬렌, C2-16 알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C2-16-(R¹²O)_uR¹²-(여기서 R¹²는 에틸렌 또는 1,3-프로필렌이고, u는 1 내지 15임); 또는 보다 구체적으로는 C2-6 알킬렌 또는 C4-12-(R¹²O)_uR¹²-(여기서 R¹²는 에틸렌 또는 1,3-프로필렌이고, q는 1 내지 5임); 또는 보다 구체적으로는 C2-6 알킬렌 또는 C4-10-(R¹²O)_uR¹²-(여기서, R¹²는 에틸렌이고, u는 1 내지 4임)일 수 있다.

[0052] 탄화수소 폴리올 II는 하기 케토카복시 화합물 III으로 에스터화된다:



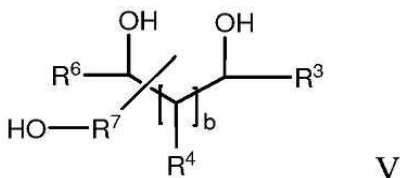
[0053] 여기서, 서로 다른 케토카복시 화합물 III의 조합이 이용될 수 있다. 화학식 III에서, L은 하이드록시, 할라이드, -OC(=O)R¹¹ 또는 -OR¹¹일 수 있으며, 여기서 R¹¹은 C1-4 알킬이다. 또, R²는 C1-6 알킬, 구체적으로는 C1-4 알킬, C1-3 알킬, 보다 구체적으로는 C1-2 알킬, 더욱 더 구체적으로는 메틸이다. 또한, 화학식 III에 있어서, a는 0 내지 3, 보다 구체적으로는 1 내지 2, 더욱 더 구체적으로는 2이다. a가 0일 경우, 단일 결합이 2개의 카보닐기를 연결한다. 또, 화학식 III에 있어서, L은 하이드록시, 할라이드 또는 -OR¹¹이되, 여기서 R¹¹은 C₁-C₃ 알킬이다. 구체적인 실시형태에서, L은 하이드록시이다.

[0055] 에스터화는, 이하에 더욱 상세히 설명되는 바와 같이 L이 할라이드라면, 첨가되지 않은 촉매(케토카복시 화합물 III은 촉매로서 기능할 수 있음), 산 에스터화 촉매 또는 염기의 존재 하에 일어날 수 있다. 에스터화는 하기 폴리케토카복실산 에스터 IV를 생성한다:



[0056] 식 중, R² 및 a는 케토카복시 화합물 III에서와 마찬가지로, p + q = t(여기서 t는 탄화수소 폴리올 II 중의 G의 원자가임)이고 q ≥ p이다. 몇몇 실시형태에 있어서, q = t, 즉, 폴리올 I 중의 모든 하이드록실기는 에스터화된다. 다른 실시형태에 있어서, q의 값은 t의 값보다 적으며, 즉, 1, 2, 3 혹은 그 이상의 하이드록실기가 미반응인 채로 있게 된다. 폴리올 II의 반응성, 에스터화에 이용된 케토카복시 화합물 III의 당량 및 에스터화 조건은, 소정 값의 q, 즉, q = 1 내지 12(t의 값에 의존함), 구체적으로는 1 내지 10, 또는 1 내지 8, 또는 1 내지 6, 1 내지 5, 또는 1 내지 4, 또는 1 내지 3, 또는 2, 또는 1을 달성하도록 선택될 수 있다. 이하에 설명되는 바와 같이, 이 생성물은 합성된 바 대로 혹은 추가로 정제된 상태로 이용될 수 있다.

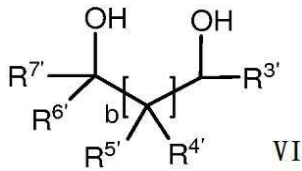
[0058] 에스터화에 이어서 케토카복실산 에스터 IV를 물 과잉량의 폴리올 V로 케탈화가 수행된다:



[0059]

[0060] 여기서, 2가지 이상의 상이한 폴리올 V의 조합물이 이용될 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 동일한(즉, 1가지) 종류의 폴리올 V가 이용된다. 화학식 V에 있어서, 각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 독립적으로 수소, C1-6 알킬, -OR⁸(여기서 R⁸은 C1-4 알킬임) 또는 -C(O)R⁹(여기서 R⁹은 C1-4 알킬임)일 수 있거나; 또는 각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이다. 각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌, 또는 -OR⁸기(여기서 R⁸은 C1-3 알킬임) 혹은 -C(O)R⁹(여기서 R⁹은 C1-2 알킬임)로 치환된 C1-6 알킬렌이거나; 또는 각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌이다. 또한, 화학식 V 중의 b는 0 내지 1, 구체적으로는 0일 수 있다. b가 0이면, R⁶을 지니고 있는 탄소는 R³을 지니고 있는 탄소와 직접 연결된다. 구체적인 폴리올 V는 글라이세롤 및 트라이메틸올프로판(TMP)을 포함한다.

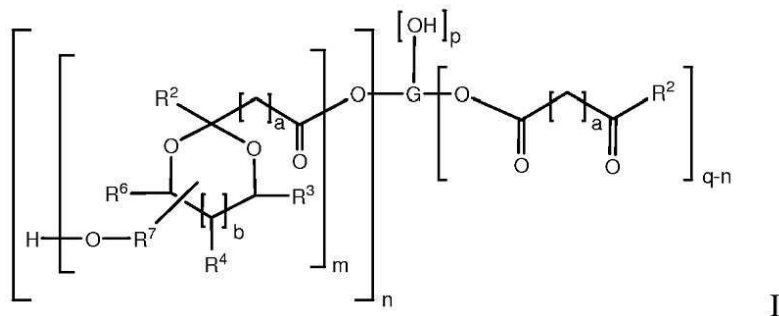
[0061] 또, 상기 폴리올과 조합하여 다이올을 이용하는 것도 가능하다. 폴리올 V와 다이올 VI의 조합물의 이용은 케탈 I 내의 하이드록실 말단기의 수의 조절을 허용하며, 즉, 하이드록시 말단기의 수는 보다 높은 다이올에 대한 폴리올 V의 비를 이용함으로써 감소될 수 있다. 이러한 다이올은 하기 화학식 VI일 수 있다:



[0062] 여기서, 서로 다른 다이올 VI의 조합이 이용될 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 동일한 다이올 VI이 이용된다.

[0063] 화학식 VI에서, b는 0 또는 1이다. b가 0이면, R³을 지니고 있는 탄소는 R^{6'} 및 R^{7'}을 지니고 있는 탄소와 직접 연결된다. 화학식 VI 중의 R^{3'}은 수소 또는 C₁-C₆ 알킬, 구체적으로는 수소 또는 C₁-C₃ 알킬, 보다 구체적으로는 수소이다. 화학식 VI 중의 R^{4'} 및 R^{5'}은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆ 알킬, 구체적으로는 수소 또는 C₁-C₃ 알킬이다. 화학식 VI 중의 R^{6'}은 수소 또는 C₁-C₆ 알킬, 구체적으로는 수소 또는 C₁-C₃ 알킬이다. 또한, R^{3'}와 R^{6'}은 이들에 직접 부착된 탄소와 함께 총 5 내지 6개의 탄소 원자 또는 4 내지 5개의 탄소 원자와 1 내지 2개의 산소 원자를 지니는 융합된 사이클로 지방족 혹은 방향족 고리, 구체적으로는 총 5 내지 6개의 탄소 원자를 지니는 융합된 사이클로지방족 혹은 방향족 고리를 형성할 수 있다. 화학식 VI 중 R^{7'}은 수소, C₁-C₆ 알킬이거나, 또는 R^{7'}은 고리 중 산소로 선택적으로 치환되고 또한 OR¹⁰으로 더욱 선택적으로 치환된 C₅-C₆ 사이클로알킬이며, 여기서 R¹⁰은 C₁-C₃ 알킬이다. 구체적인 실시형태에 있어서, R^{7'}은 수소 또는 C₁-C₄ 알킬, 보다 구체적으로는 수소 또는 C₁-C₃ 알킬, 더욱 더 구체적으로는 메틸이다.

[0065] 선택적으로 케탈화 촉매의 존재 하에, 폴리올 V에 의한 케탈화는 하기 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 생성한다:

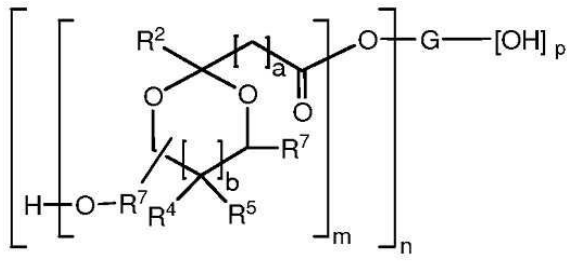


[0066] 식 중, G, R², R³, R⁴, R⁶ 및 R⁷, a 및 b의 각각은 화학식 II, III, IV 및 V에서 정의된 바와 같다. 화학식 I에서, p + n + (q-n) = p + q = t이고, 여기서 t는 G의 원자가, 즉, 2 내지 12이다. 일 실시형태에 있어서, p = 0 내지 11, q-n = 0 내지 10, 그리고 n = 1 내지 12, 구체적으로는 p = 0 내지 10, q-n = 0 내지 9, 그리고 n

= 1 내지 11, 보다 구체적으로는 $p = 0$ 내지 9, $q-n = 0$ 내지 8, 그리고 $n = 1$ 내지 10, 또는 $p = 0$ 내지 7, $q-n = 0$ 내지 6, 그리고 $n = 1$ 내지 8이되, 단, $p + n \geq 2$ 이고, $q \geq n$ 이다.

- [0068] 구체적 실시형태에 있어서, 케토카복시 에스터기 중 케톤기는 완전히 케탈화되며, 즉, q 는 n 이다.
- [0069] 다른 구체적 실시형태에 있어서, 폴리올 II 중의 모든 하이드록실기는 에스터화되며, 즉, p 는 0이다.
- [0070] 또 다른 구체적 실시형태에 있어서, 케토카복시 에스터기 중의 케톤기는 모두 완전히 케탈화되고, 폴리올 II 중의 모든 하이드록실기는 에스터화되며, 즉, p 는 0이고 q 는 n 이다.
- [0071] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 참조한 구체적 실시형태에 있어서, G 는 1 내지 1,000개의 반복 단위 또는 C2-32 하이드로카빌렌기를 지니는 직쇄 혹은 분지쇄의 폴리에터, 폴리에스터 혹은 폴리카보네이트 폴리올이고, 각각의 R^2 는 독립적으로 C1-6 알킬이며, 각각의 R^3 , R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소, C1-6 알킬, $-OR^8$ (여기서 R^8 은 C1-4 알킬임) 또는 $-C(O)R^9$ (여기서 R^9 는 C1-4 알킬임)이고, 각각의 R^7 은 독립적으로 C1-6 알킬렌, 또는 하나의 $-OR^8$ 기(여기서 R^8 은 C1-3 알킬임) 혹은 $-C(O)R^9$ (여기서 R^9 는 C1-2 알킬임)로 치환된 C1-6 알킬렌이며, 각각의 a 는 독립적으로 0 내지 3이고, 각각의 b 는 독립적으로 0 내지 1이며, 각각의 m 은 독립적으로 1 내지 50이고, p 는 0 내지 11이며, $q-n$ 은 0 내지 10이고, n 은 1 내지 12이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 이며, 여기서 t 는 G 의 원자개이고, t 는 2 내지 12이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III과 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.
- [0072] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 참조한 다른 구체적 실시형태에 있어서, G 는 C2-32 알킬렌, C2-32 알케닐렌, C4-8 사이클로알킬렌, C5-8 사이클로알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C2-32- $(R^{12}O)_uR^{12}$ -이되, 여기서 각각의 R^{12} 는 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u 는 1 내지 31이며, 각각의 R^2 는 독립적으로 C1-3 알킬이고, 각각의 R^3 , R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이며, 각각의 R^7 은 독립적으로 C1-6 알킬렌이고, 각각의 a 는 독립적으로 0 내지 3이며, 각각의 b 는 독립적으로 0 내지 1이고, 각각의 m 은 독립적으로 1 내지 40이며, p 는 0 내지 11, $q-n$ 는 1 내지 10, 그리고 n 은 1 내지 12이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 이고, 여기서 t 는 G 의 원자개이고, t 는 2 내지 12이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.
- [0073] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 참조한 다른 구체적 실시형태에 있어서, G 는 C2-8 알킬렌, C2-8 알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C4-16- $(R^{12}O)_uR^{12}$ -이되, 여기서 각각의 R^{12} 는 독립적으로 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u 는 1 내지 7이며, 각각의 R^2 는 독립적으로 C1-3 알킬이고, 각각의 R^3 , R^4 및 R^6 은 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이며, 각각의 R^7 은 독립적으로 C1-6 알킬렌이고, 각각의 a 는 독립적으로 0 내지 3이며, 각각의 b 는 독립적으로 0 내지 1이고, 각각의 m 은 독립적으로 1 내지 30이며, p 는 0 내지 11이고, $q-n$ 은 0 내지 10이며, n 은 1 내지 12이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 이고, 여기서 t 는 G 의 원자개이며, t 는 2 내지 12이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.
- [0074] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 참조한 또 다른 구체적 실시형태에 있어서, p 는 0 내지 9이고, $q-n$ 는 1 내지 8이며, n 은 1 내지 10이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 이고, 여기서 t 는 G 의 원자개이며, t 는 2 내지 12이거나 2 내지 6이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.
- [0075] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 참조한 또 다른 구체적 실시형태에 있어서, p 는 0 내지 7이고, $q-n$ 는 1 내지 6이며, n 은 1 내지 8이되, 단, $p + n \geq 2$, $q \geq n$ 및 $p + (q-n) + n = t$ 이고, 여기서 t 는 G 의 원자개이며, t 는 2 내지 12 또는 2 내지 6이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.

[0076] 구체적 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I은 q-n이 0이고, 해당 부가물이 하기 화학식 Ia를 지니도록 완전히 케탈화된다:

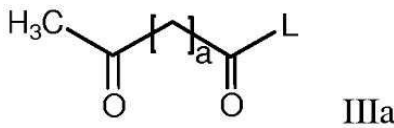


[0077] **Ia**

[0078] 식 중, G는 C2-8 알킬렌 또는 C4-9-(R¹²O)_uR¹²-이되, 각각의 R¹²는 독립적으로 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u는 1 내지 2이며, R²는 C1-3 알킬이고, 각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이며, 각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌이고, 각각의 a는 독립적으로 1 내지 2이며, 각각의 b는 독립적으로 0 내지 1이고, 각각의 m은 독립적으로 1 내지 20이며, p는 0 내지 11이고, n은 1 내지 12이되, 단, p + n ≥ 2이고, p + n = t이며, 여기서 t는 G의 원자이고, t는 2 내지 12 또는 2 내지 6이다.

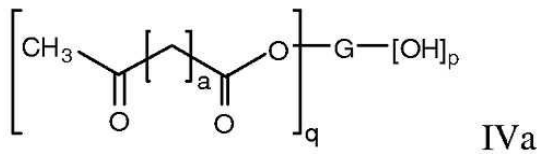
[0079] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 Ia를 참조한 다른 구체적 실시형태에 있어서, G는 C2-6 알킬렌 또는 -(CH₂CH₂OCH₂CH₂)-이고, R²는 메틸이며, 각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이고, 각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌이며, m은 1 내지 5이고, n = 1 및 p = 1, 이거나 또는 n = 2 및 p = 0이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.

[0080] 하기 레블린산 IIIa:



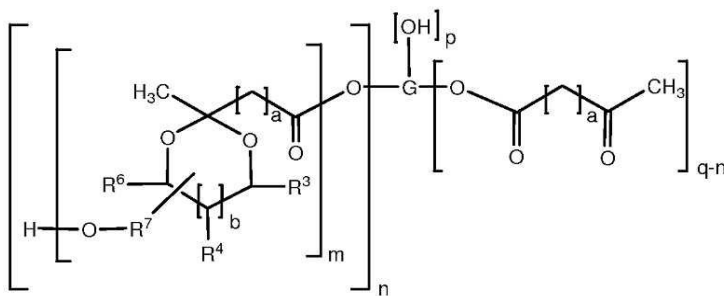
[0081] **IIIa**

[0082] 이 이용된 경우, 하기 케토카복실산 에스터 IVa:



[0083] **IVa**

[0084] 가 형성되고, 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I 중의 R²는 하기 화학식 Ib에 표시된 바와 같이 메틸이다:

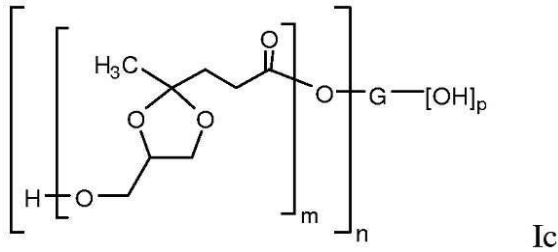


[0085] **Ib**

[0086] 식 중, G, 각각의 R³, R⁴, R⁶, R⁷, a, b, p 및 q는 구체적 실시형태를 비롯하여 위에서 폴리하이드록시케탈 I에 기재된 바와 같다. 예를 들어, G는 C2-6 알킬렌 또는 -(CH₂CH₂OCH₂CH₂)-이고, 각각의 R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-3 알킬이며, 각각의 R⁷은 독립적으로 C1-6 알킬렌이고, m은 1 내지 5이며, n = 1 및 p

=1이거나, 또는 n = 2 및 p = 0이다.

[0087] 다른 구체적인 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 I은 하기 화학식 Ic를 지닌다:



[0088]

[0089] 식 중, G는 C2-32 알킬렌, C2-32 알케닐렌, C4-8 사이클로알킬렌, C5-8 사이클로알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C1-32-(R¹²O)_uR¹²-이되, 여기서 각각의 R¹²는 독립적으로 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이고, u는 1 내지 31이며, 각각의 m은 독립적으로 1 내지 50이고, n은 1 내지 5이며, p는 0 내지 5이되, 단, p + n = t이고, 여기서 t는 G의 원자가이고, t는 2 내지 12 또는 2 내지 6이다.

[0090] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 Ic를 참조한 다른 구체적인 실시형태에 있어서, G는 C2-16 알킬렌, C2-16 알케닐렌, C6-12 아릴렌 또는 C2-16-(R¹²O)_uR¹²-이되, 여기서 R¹²는 에틸렌 또는 1,3-프로필렌이고, u는 1 내지 15이며, 각각의 m은 독립적으로 1 내지 40이고, p는 0 내지 4이며, n은 1 내지 5이되, 단, p + n은 2 내지 5이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.

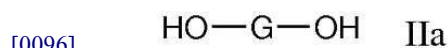
[0091] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 Ic를 참조한 다른 구체적인 실시형태에 있어서, G는 C2-6 알킬렌 또는 C4-12-(R¹²O)_uR¹²-이되, 여기서 R¹²는 에틸렌 또는 1,3-프로필렌이고, q는 1 내지 5이며, 각각의 m은 독립적으로 1 내지 30이고, p는 0 내지 3이며, n은 1 내지 4이되, 단, n + p은 2 내지 4이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.

[0092] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 Ib를 참조한 다른 구체적인 실시형태에 있어서, G는 C2-6 알킬렌 또는 C4-10-(R¹²O)_uR¹²-이되, 여기서 R¹²는 에틸렌이고, u는 1 내지 4이며, m은 1 내지 20이고, p는 0 내지 2이며, n은 1 내지 3이되, 단, n + p은 2 내지 3이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.

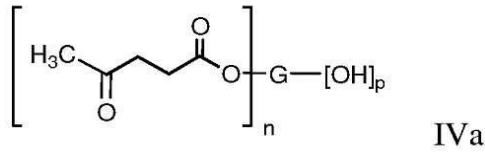
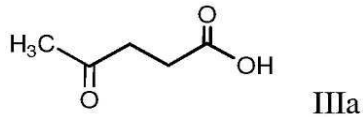
[0093] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 Ic를 참조한 다른 구체적인 실시형태에 있어서, G는 C2-6 알킬렌 또는 C4-10-(R¹²O)_uR¹²-이되, 여기서 R¹²는 에틸렌이고, u는 1 내지 4이며, 각각의 m은 독립적으로 1 내지 10이고, p는 0이며, n은 1 내지 3이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.

[0094] 화학식 II, III, IV, V의 각각 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 Ic를 참조한 다른 구체적인 실시형태에 있어서, G는 C2-6 알킬렌 또는 -(CH₂CH₂OCH₂CH₂)-이고, 각각의 m은 독립적으로 1 내지 10이고, n = 1이고 p = 1이거나, 또는 n = 2이고 p = 0이다. 이 실시형태에 있어서, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 각각의 케토카복시 화합물 III 및 폴리올 V는 동일하다.

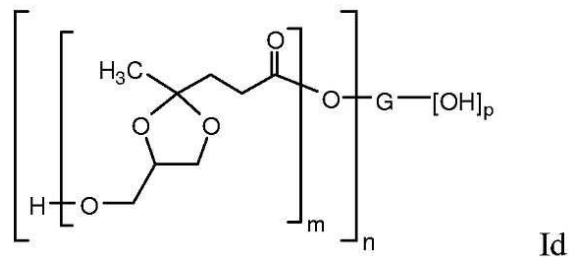
[0095] 다른 구체적인 실시형태에 있어서, 폴리올은 하기 화학식 IIa의 알킬렌 다이올이다:



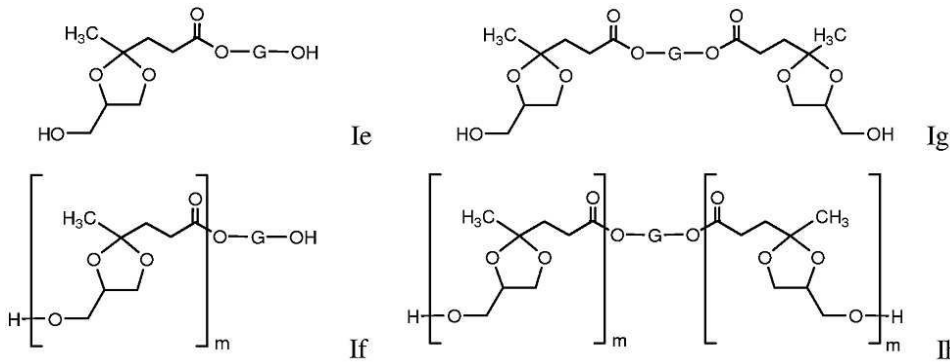
[0097] 식 중, G는 C2-6 알킬렌, 구체적으로는 C2-4 알킬렌이다. 1,4-부탄다이올("BDO"), 1,6-헥산다이올("HDO"), 1,3-프로판 다이올(PDO) 및 디에틸렌 글라이콜("DEG")이 구체적으로 언급될 수 있다. 다이올 IIa는 촉매의 존재 하에 하기 케토카복실산 IIIa(레블린산)과의 반응에 의해 에스터화되어, 하기 모노 또는 다이케토카복실산 에스터 IVa를 생성한다:



식 중, G는 C2-6 알킬렌 또는 C4-6 알케닐렌, 구체적으로는 C2-4 알킬렌이고, n = 1 및 p = 1이거나, 또는 n = 2 및 p = 0이다. G가 1,4-부틸렌, 1,6-헥실렌 또는 -(CH₂CH₂OCH₂CH₂)-인 일 실시형태가 구체적으로 언급된다. 케탈화 촉매의 존재 하에, 케토카복실산 에스터 IV를 글라이세롤로 케탈화시킴으로써 하기 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 Id를 제공한다:



식 중, G는 C2-6 알킬렌, 구체적으로는 C2-4 알킬렌이고, 각각 m은 1 내지 50이며, 구체적으로는 1 내지 20 또는 1 내지 10 또는 1 내지 5이고, n = 1 및 p = 1이거나, 또는 n = 2 및 p = 0이다. G가 1,4-부틸렌, 1,6-헥실렌 또는 -(CH₂CH₂OCH₂CH₂)-인 실시형태가 구체적으로 언급된다. Id의 범위 내인 구체적인 화합물은 모노에스터 부가물 Ie 및 If 그리고 다이에스터 부가물 Ig 및 Ih를 포함한다:



식 중, G는 C2-6 알킬렌, 구체적으로는 C2-4 알킬렌 또는 헥실렌, 보다 구체적으로는 부틸렌, 에틸렌 또는 -(C₂H₅)₂O-(C₂H₅)₂-이고, 각각의 m은 1 내지 50, 구체적으로는 1 내지 20, 보다 구체적으로는 1 내지 10, 또는 1 내지 5이다.

일 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 제조하는 하나의 방법에서, 케토카복시 화합물 III 및 산 촉매와 함께 탄화수소 폴리올 II를 반응기에 주입한다. 폴리올의 비 및 케토카복시 화합물 III의 당량은 폴리올의 목적으로 하는 에스터화도에 좌우될 것이다. 일 실시형태에 있어서, 특히 완전한 에스터가 요망된다면, 탄화수소 폴리올 II에 대한 케토카복시 산 III의 몰비는 약 1.5:1 이상, 구체적으로는 약 1.7:1 이상, 보다 구체적으로는 약 2.0:1 이상이다.

폴리올 V의 양은 목적으로 하는 케탈화도에 따라 좌우되고, 일반적으로 케토카복실산 에스터 IV에 비해서 화학량론적 과량으로 존재한다. 일 실시형태에 있어서, 케토카복실산 에스터 IV에 대한 폴리올 V의 몰비는 약 2 이상, 구체적으로는 약 2.5 이상, 보다 구체적으로는 약 3 이상이다.

에스터화 및/또는 케탈화는 루이스산 혹은 브뢴스테드-로우리 산일 수 있는 선택적인 산 촉매의 존재 하에 행해질 수 있다. 케탈 형성 혹은 에스터화 혹은 에스터교환 반응을 위한 공지된 균질 촉매인 산 촉매, 예를 들어,

강한 양성자성 산 촉매, 예컨대, K_a 55 이상을 지니는 브린스테드-로우리 산이 이용될 수 있다. 강한 양성자성 산 촉매의 예는 황산, 아릴설폰산, 및 그의 수화물, 예컨대, p-톨루엔설폰산 1수화물, 메탄 설폰산, 캄퍼 설폰산, 도데실 벤젠 설폰산, 과염소산, 브롬화수소산, 염화수소산, 2-나프탈렌 설폰산 및 3-나프탈렌 설폰산이다. 다른 실시형태에 있어서, 예컨대, K_a 55 미만을 지니는 약한 양성자성 산 촉매, 예를 들어, 인산, 오쏘인산, 폴리인산 및 설파산이 이용될 수 있다. 비양성자성(루이스 산) 촉매는, 예를 들어, 티타늄 테트라알콕사이드, 알루미늄 트리아알콕사이드, 주석(II) 알콕사이드, 카복실레이트, 유기-주석 알콕사이드, 유기-주석 카복실레이트 및 삼불화붕소를 포함할 수 있다. 상기 산 촉매들 중 임의의 1종 이상을 포함하는 조합물이 이용될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 상기 방법은, 황산 혹은 설파산 등과 같은, 산이 증류액으로 이동하지 않도록 하는 실질적으로 비휘발성의 산 촉매를 이용한다. 예시적인 일 실시형태에 있어서, 균질한 촉매는 캄퍼 설폰산이다.

[0108] 균질한(homogenous) 산 촉매 대신에 혹은 이에 부가해서, 불균질한(heterogenous) 산 촉매가 이용될 수 있고, 이때 산 촉매는 수지 비즈, 멤브레인, 다공질 탄소 입자, 제올라이트 물질 및 기타 고체 담지체 등과 같은 고체 담지체 내로, 해당 담지체 상에 편입되거나 혹은 해당 담지체에 공유적으로 결합된다. 많은 상업적으로 입수가 가능한 수지계 산 촉매가 이온 교환 수지로서 판매된다. 유용한 이온 교환 수지의 하나의 종류는 설폰화된 폴리스타이렌/다이비닐 벤젠 수지이며, 이는 활성 설폰산기를 공급한다. 기타 상업적인 이온 교환 수지는 펜실베니아주의 피츠버그시에 소재한 란세스 캄퍼니(Lanxess Company)에 의해 판매되는 르와티트(LEWATIT)(등록상표); 미시건주의 미들랜드시에 소재한 다우 캄퍼니에 의해 판매되는 도웁스(DOWEX)(상표명); 및 미시건주의 미들랜드시에 소재한 다우 캄퍼니에 의해 판매되는 암버라이트(AMBERLITE)(등록상표) 및 암버리스트(AMBERLYST)(등록상표) 이온 교환 수지를 포함한다. 실시형태들에 있어서, 암버리스트(등록상표) 15, 암버리스트(등록상표) 35, 암버리스트(등록상표) 70이 이용된다. 실시형태들에 있어서, (델라웨어주의 월밍턴시에 소재한 듀폰(DuPont)사로부터의) 나피온(NAFION)(등록상표) 수지가 또한 순수한 형태로 혹은 실리카로 채워진 불균질 촉매로서 이용될 수 있다. 이들 실시형태에 있어서, 수지계 촉매는, 사용 전에 물에 이어서, 이어서 알코올, 예컨대, 메탄올 혹은 에탄올로 세척한 후, 건조시킨다. 대안적으로, 상기 수지는 그의 처음 사용 전에 세척하지 않는다. 사용시, 불균질한 촉매를 반응 혼합물에 첨가함으로써, 반응을 촉매하기 위하여 산 양성자의 비휘발성 공급원을 제공한다. 불균질한 촉매는 칼럼 속에 채울 수 있고, 반응은 그 내부에서 수행된다. 시약들이 칼럼을 통해서 용리됨에 따라서, 반응물은 촉매화되고, 용리된 생성물은 산이 없게 된다. 다른 실시형태에서, 불균질한 촉매는 시약을 함유하는 용기 중에서 슬러리화되고, 반응이 수행되며, 얻어진 반응 생성물은 수지로부터 직접 여과 혹은 증류되어, 산이 없는 물질을 남긴다.

[0109] 산 촉매의 양은, 반응물의 총 중량에 대해서, 약 2 내지 20,000 ppm(parts per million), 구체적으로는 약 10 내지 약 10,000 ppm, 구체적으로는 약 20 내지 약 5000 ppm, 보다 구체적으로는 약 30 내지 약 2500 ppm이다. 이 경우에, 반응물은 탄화수소 폴리올 II와 1.5 당량 혹은 그 이상의 케토카복시 산 III의 합계이다.

[0110] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 생성하기 위하여 캄퍼 설폰산이 산 촉매로서 이용될 경우, 반응물의 총 중량에 대해서, 약 5 내지 5,000 ppm, 구체적으로는 약 10 내지 약 1000 ppm, 구체적으로는 약 15 내지 약 800 ppm, 보다 구체적으로는 약 20 내지 약 600 ppm의 양으로 이용된다. 이 경우, 반응물은 탄화수소 폴리올 II와 1.5 당량 혹은 그 이상의 케토카복시 화합물 III의 합계이다.

[0111] 산 촉매는 탄화수소 폴리올 II 및 케토카복시 산 III을 포함하는 반응물 혼합물 내로 직접 주입될 수 있거나, 대안적으로 반응물 혼합물 내로 주입되기 전에 반응물들 중 하나 혹은 물에 희석될 수 있다. 산 촉매는 반응물 혼합물에 도입되기 전에 약 0.01N 내지 약 5N, 구체적으로는 약 0.1N 내지 약 4N, 보다 구체적으로는 약 0.5N 내지 약 3N로 희석될 수 있다. 묽은 산 촉매는 반응 과정 전체에 걸쳐서 반응물 혼합물에 연속해서 첨가될 수 있거나, 또는 대안적으로 단일 주입에 있어서 반응물 혼합물에 즉석에서 첨가될 수 있다.

[0112] 일 실시형태에 있어서, 폴리케탈 부가물을 제조하는 하나의 방법에서, 탄화수소 폴리올 II와 1.5 당량 혹은 그 이상의 케토카복시 화합물 III을 반응기에 주입한다. 폴리케탈 부가물을 생성하는 반응은 배취 반응기, 연속 반응기 또는 반연속 반응기에서 행해질 수 있다. 반응기는 가열, 냉각, 교반, 축합 및 증류 설비를 구비하는 것이 바람직하다.

[0113] 일 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물을 생성하기 위한 배취 반응기는 증류탑이 설비된 리보일러(reboiler)와 유체 연통하는 단일 연속식 교반 탱크 반응기를 포함할 수 있다. 다른 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 제조하기 위한 시스템(도시 생략)은 증류탑이 설비된 단일 연속식 교반 탱크 반응기를 포함할 수 있다. 증류탑은 반응으로부터의 수분 응축물을 증류시키고 과잉의 반응물을 제거하는데 이용된다.

- [0114] 배취 반응기에서, 반응물과 촉매는 배취식으로 반응기에 주입되고, 생성물은 반응이 약 80% 이상 정도로 완결된 후에만 배취식으로 반응기로부터 추출된다. 배취 반응기가 각종 상이한 조건 하에서 반응물을 반응시키는데 이용될 수 있지만, 생성물이 반응기 내로 산 촉매를 한번 주입으로 도입함으로써 제조될 경우 배취 반응기를 이용하는 것이 바람직하다. 예시적인 배취 반응기는 스테인레스강 혹은 하스텔로이형 반응기이다. 배취 반응기의 예는 연속 교반식 탱크 반응기이다. 배취 반응기는 생성물의 추가의 정제를 위하여 증류 설비가 장비되는 것이 바람직하다. 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 생성하기 위한 반응은 단일 반응기에서 혹은 복수의 배취 반응기에서 수행될 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 에스터화는 배취 반응기에서 수행될 수 있는 한편, 케탈화는 동일 혹은 제2배취 반응기에서 수행될 수 있다.
- [0115] 연속 반응기 시스템에서, 반응물은 제1반응기에 주입된다. 반응물의 생성물로의 전환이 약 50% 이상으로 되도록 측정될 경우, 제1반응기로부터의 생성물 혼합물의 일부가 제2반응기 내에서 부가적인 마무리 공정에 들어가는 한편, 동시에 추가의 반응물과 촉매가 연속적으로 제1반응기에 주입되어 폴리하이드록시 케탈 부가물 I로 전환된다. 연속 반응기 시스템은, 일반적으로, 이 과정의 각종 부분이 동시에 상이한 반응기에서 수행될 수 있도록 직렬 혹은 병렬로 복수의 반응기를 이용한다.
- [0116] 일 실시형태에 있어서, 반응기는 직렬로 혹은 병렬로 유체 연통하는 복수의 반응기(예컨대, 다단 반응기 시스템)를 포함한다. 복수의 반응기는, 안정적이면서 장시간 보존 수명을 지니는 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 얻기 위하여, 탄화수소 폴리올 II를 케토카복시 화합물 III과 반응시켜, 반응물을 재순환시키고 원치 않는 부산물과 불순물을 제거하는데 이용된다. 일 실시형태에 있어서, 복수의 반응기의 일부는 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 제조하기 위하여 반응물을 반응시키는데 주로 이용될 수 있는 한편, 복수의 반응기의 다른 부분은 케토카복실산 에스터 IV를 단리시키는데 주로 이용될 수 있고, 복수의 반응기의 또 다른 부분은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 생성하거나, 양호한 저장 안정성을 지니는 안정적인 생성물의 형성을 방해할 수 있는 잔류 촉매 및 기타 부산물을 제거하는데 이용될 수 있다.
- [0117] 예시적인 실시형태에 있어서, 케토카복실산 에스터 IV를 생성하기 위하여 1.5 당량 또는 그 이상의 케토카복시 화합물 III을 이용한 탄화수소 폴리올 II의 에스터화는 배취 반응기에서 수행된다. 폴리케토카복실산 에스터 IV를 제조하는 하나의 방법에서, 탄화수소 폴리올 II와 케토카복시 화합물 III을 산 촉매와 함께 배취 반응기에 주입한다. 배취 반응기의 내용물은 교반하면서 가열시킨다. 휘발성 반응물 혹은 부산물은 배취 반응기와 유체 연통하는 응축기 내에 수집된다. 케토카복실산 에스터 IV는 케탈화 전에 미반응 반응물과 기타 반응 부산물로부터 단리될 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 케토카복실산 에스터 IV는 결정화 혹은 증류를 통해서 단리된다. 다른 실시형태에 있어서, 케토카복실산 에스터 IV는 케탈화 전에 재결정화된다.
- [0118] 일 실시형태에 있어서, 배취 반응기는 약 110 내지 약 260°C, 구체적으로는 약 150 내지 약 250°C, 구체적으로는 약 160 내지 약 240°C의 온도로 가열되어 케토카복시 화합물 III에 의한 탄화수소 폴리올 II의 에스터화를 용이하게 한다. 에스터화는 불활성 기체(예컨대, 아르곤, 질소 등)의 블랭킷 하에 수행될 수 있거나 또는 대안적으로 진공 중에서 수행될 수 있다. 배취 반응기는 약 5 내지 760 torr 미만, 구체적으로는 약 10 내지 약 500 torr, 보다 구체적으로는 약 10 내지 약 100 torr의 진공에 적용될 수 있다.
- [0119] 배취 반응기 내에서 에스터화의 완료 시, 반응 용액을 냉각하고, 이때 몇몇 실시형태에서는 특히 하이드록실기의 각각이 에스터화되어 있는 케토카복실산 에스터 IV의 결정화를 초래한다. 결정성의 케토카복실산 에스터 IV는 제1용매 중에서 세척하여 임의의 오염물을 제거할 수 있다. 세척된 케토카복실산 에스터 IV는 이어서 제2용매 중에 재용해되고 재결정화되어서 케토카복실산 에스터 IV의 순수한 형태를 생성할 수 있다. 제1 및 제2용매는 동일 또는 상이할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 제1용매는 양성자성 용매, 예컨대, 물, 메탄올, 에탄올 또는 아이소프로판올이고, 제2용매는 또한 물, 메탄올, 에탄올, 또는 아이소프로판올이다. 다른 실시형태에 있어서, 가열 단계와 냉각 단계는 재결정화를 행하기 위하여 수행될 수 있다.
- [0120] 반응기 내에서 에스터화의 완결 시 또 다른 실시형태에 있어서, 케토카복실산 에스터 IV는 추출 및/또는 증류에 의해 반응 혼합물로부터 단리된다. 어느 하나의 실시형태에 있어서, 케토카복실산 에스터 IV의 순수한 형태는, 중량 기준으로, 약 98% 이상, 구체적으로는 약 99% 이상의 순도를 지닐 수 있다. G가 C₂-C₆ 알킬렌, 구체적으로는 C₂-C₄ 알킬렌, 보다 구체적으로는 에틸렌 또는 1,4-부틸렌 또는 1,6-헥실렌, 더욱 더 구체적으로는 1,4-부틸렌인 케토카복실산 에스터 IV의 순수한 형태는 백색, 광택성, 구형 플레이크 혹은 침형상 결정을 포함한다.
- [0121] 케토카복실산 에스터 IV는 이어서 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 생성하기 위하여 폴리올 V와 케탈화된다. 케탈화 동안, 과잉의 폴리올 V가 증류에 의해 폴리하이드록시 케탈 부가물 I로부터 제거된다. 이와 같이 해서,

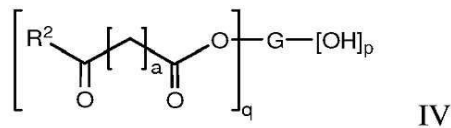
전술한 정제를 실시하거나 실시하지 않은 케토카복실산 에스터 IV는 이어서, 동일한 배취 반응기일 수 있는 케탈화 반응기에서 혹은 제2배취 반응기에서 제1측매와 동일 혹은 상이할 수 있는 제2측매의 존재 하에 과잉의 폴리올 V와 반응한다. 케탈화 반응기의 내용물은 교반 하에 가열되어 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 생성한다. 케탈화 반응기의 내용물은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 생성하기 위하여 약 60 내지 약 200℃, 구체적으로는 약 70 내지 약 160℃, 구체적으로는 약 80 내지 약 140℃의 온도로 가열된다. 케탈화 반응기는 5 내지 약 500 torr, 구체적으로는 약 10 내지 약 100 torr의 진공이 적용될 수 있다.

[0122] 선택된 양의 시간의 경과 후에, 케탈화 반응기는 냉각되고, 반응물을 염기로 중화시킨다. 반응 혼합물은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 얻기 위하여 여과, 추출 혹은 선택적으로 증류에 의해서 정제된다. 일 실시형태에 있어서, 임의의 미반응 케토카복실산 IV는 결정화에 의해 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 냉각 후, 글라이세롤은 반응 혼합물로부터 상 분리한다. 과잉의 글라이세롤은 이어서 간단한 디캔팅 혹은 원심분리에 의해서 케탈화로부터 제거될 수 있다. 나머지 반응 혼합물은 이어서 필요에 따라 여과, 추출 혹은 증류를 비롯한 적절한 방법에 의해 정제될 수 있다. 폴리하이드록시 케탈 부가물 I(또는 기타 바람직한 생성물)의 증류는 와이프드 필름 증발기(wiped film evaporator), 스피닝 필름 증발기, 회전 증발기, 폴링 필름 증발기(falling film evaporator) 및 기타 유사한 장비에 의해 수행될 수 있다.

[0123] 상기 과정의 이용은, 조성물의 총 중량에 의거해서, 약 0.001 내지 약 10 ppm 이하의 황-함유 산 불순물, 구체적으로는 약 0.002 내지 약 5 ppm의 황-함유 산 불순물을 함유하는 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 생성할 수 있다. 특히 유리한 특성에 있어서, 이러한 수준은 합성 후 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 증류 없이 얻어질 수 있다.

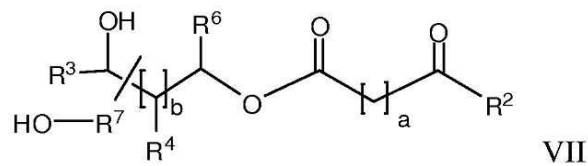
[0124] 대안적으로 또는 부가적으로, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은, 전이 금속의 총 함량을 약 10 ppm 이하, 구체적으로는 약 5 ppm 이하, 보다 구체적으로는 약 2 ppm 이하, 또는 약 1 ppm 이하, 또는 약 0.5 ppm 이하 함유할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 본질적으로 전이 금속은 존재하지 않는다. 다른 실시형태에 있어서, 전이 금속의 함량은 0 내지 10 ppm, 구체적으로는 0.1 내지 5 ppm, 보다 구체적으로는 0.5 내지 2 ppm이다. 구체적인 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 코발트, 니켈, 주석, 안티몬, 티타늄, 지르코늄 혹은 알루미늄의 총 함량을 1 ppm 미만 함유한다. 특히 유리한 특성에 있어서, 이러한 낮은 양의 전이 금속 불순물은 정제 없이, 예컨대, 합성 후 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 증류 없이 얻어질 수 있다.

[0125] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 중간생성물, 예컨대, 케토카복실산 에스터 IV의 적어도 1종, 또는 반응의 각종 부산물을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 케토카복실산 에스터 IV:



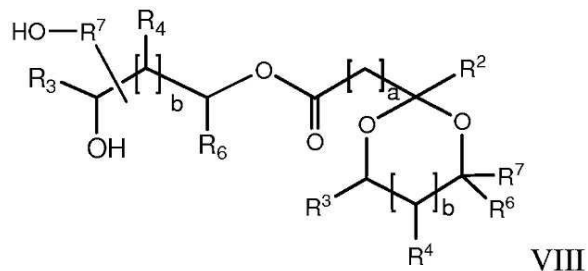
[0126]

하이드록시 케토에스터 VII:



[0128]

또는 하이드록시 케탈 에스터 V:

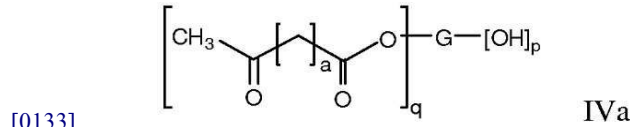


[0130]

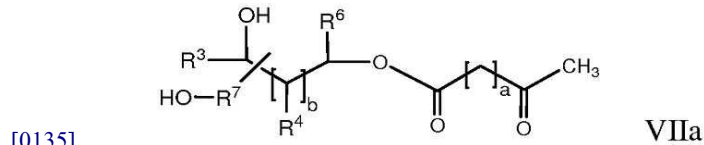
[0131] 중 1종 이상, 또는 상기 열거된 것들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물을 더 포함할 수 있으며, 상기 식 중,

G, R², 각각의 R³, R⁴, R⁶, R⁷, a, b, p 및 q는 상기 폴리하이드록시케탈 I에 기재된 것과 마찬가지로이다. 하이드록시 케토에스터 VII과 하이드록시케탈 에스터 VIII의 기타 위치이성질체(regioisomer)(여기서 에스터화는 폴리올 V의 다른 2개의 하이드록실기 중 하나에서 일어난다).

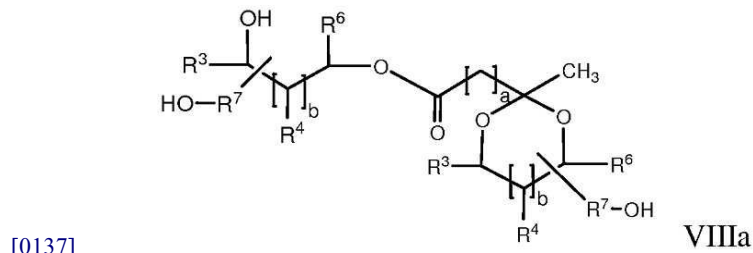
[0132] 다른 구체적인 실시형태에 있어서, 중간생성물 또는 부산물은 케토카복실산 에스터 IVa:



[0134] 하이드록시 케토에스터 VIIa:

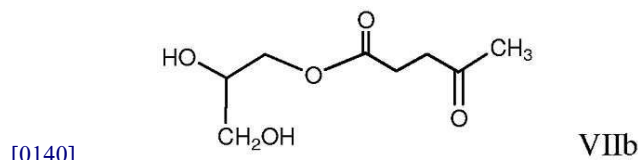


[0136] 또는 하이드록시 케탈 VIIIa:

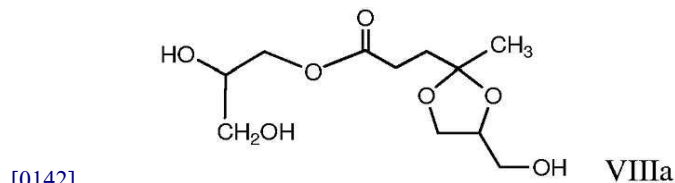


[0138] 또는 상기 열거된 것들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물일 수 있고, 여기서, G, 각각의 R³, R⁴, R⁶, R⁷, a, b, p 및 q는 상기 폴리하이드록시케탈 Ib에 기재된 것과 마찬가지로이다. 하이드록시 케토에스터 VII과 하이드록시 케탈 에스터 VIII의 위치이성질체(여기서 에스터화는 폴리올 V의 다른 2개의 하이드록실기 중 하나에서 일어난다).

[0139] 다른 구체적인 실시형태에 있어서, 중간생성물 또는 부산물은 케토카복실산 에스터 IVa, 하이드록시 케토에스터 VIIb:



[0141] 하이드록시 케탈 에스터 VIIIb:



[0143] 또는 상기 열거된 것들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물일 수 있다. 하이드록시 케토에스터 VII과 하이드록시 케탈 에스터 VIII의 위치이성질체(여기서 폴리올 V의 다른 2개의 하이드록실기 중 하나에서 일어난다).

[0144] 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I, 각각의 중간생성물 또는 부산물, 예컨대, 케토카복실산 에스터 IV, 하이드록시 케토에스터 VII 및 하이드록시 케탈 에스터 VIII은, 조성물의 총 중량에 의거해서, 0 내지 10중량%, 구체적으로는 0.1 내지 7중량%, 보다 구체적으로는 0.5 내지 5중량%의 양으로 독립적으로 존재할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 부산물의 총량, 예컨대, 케토카복실산 에스터 IV, 하이드록시 케토에스터 VII 및 하이드록시 케탈 에스터 VIII의 총량은 폴리케탈 부가물 조성물의 총 중량에 의거해

서 0 내지 10중량%, 구체적으로는 0.1 내지 7중량%, 보다 구체적으로는 0.5 내지 5중량%이다.

- [0145] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은, ASTM E313에 의해 측정되는 바와 같은 낮은 황색도(yellowness index: YI), 예를 들어, 약 200 이하, 구체적으로는 약 150 이하, 보다 구체적으로는 약 100 이하의 YI를 지닐 수 있다. 구체적인 실시형태에 있어서, 케탈 부가물 I은 ASTM E313에 의해 측정되는 바와 같은 약 100 이하, 구체적으로는 약 50 이하, 보다 구체적으로는 약 10 이하의 YI를 지닐 수 있다. 특히 유리한 특성에 있어서, 이러한 수준은 합성 후 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 증류 없이도 얻어질 수 있다.
- [0146] 폴리케탈 부가물 I은 다른 화합물의 제조를 위한 중간생성물로서, 또는 중합체 조성물을 형성하기 위하여 각종 유기 중합체를 지니는 성분 혹은 첨가제로서 이용될 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 열가소제, 열경화성 수지, 코팅, 가소제, 강인화제(toughener), 계면활성제, 장벽층 화합물, 계면 조절제(interfacial modifier), 상용화제(compatibilizer), 발포체(foam) 또는 상 전이 화합물로서 이용되는 중합체로 전환될 수 있다.
- [0147] 예를 들어, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 예를 들어 코팅 및 접착제 결합제를 형성하기 위하여 아미노 수지와 유리하게 반응할 수 있다. 반응은 산 촉매, 예를 들어, 방향족 설포산 촉매에 의해 촉매된다. 아미노 수지는 소정의 아민 및 요소와 포르말데하이드 및 1종 이상의 지방족 알코올과의 반응 생성물이다. 아미노 수지는 모노머성 혹은 올리고머성일 수 있다. 아미노 수지의 예는 멜라민-포르말데하이드 수지, 요소-포르말데하이드 수지, 벤조구아나민-포르말데하이드 수지 및 글라이콜우릴-포르말데하이드 수지이다. 기타 예시적인 아미노 수지는 메틸화 멜라민-포르말데하이드 수지, 뷰틸화 멜라민-포르말데하이드 수지 및 메틸화 요소-포르말데하이드 수지이다. 수지는 일반적으로 메탄올, 에탄올, 프로판올, *n*-부탄올 혹은 *i*-부탄올로부터 선택된 알코올로 에터화된다. 존재하는 알코올의 종류와 당량에 따라서, 아미노 수지는 수용성이거나 유기 용매 중 가용성일 수 있다.
- [0148] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 유기 폴리아이소시아네이트와 접촉시켜 폴리아이소시아네이트-캡핑된 예비중합체(prepolymer)를 형성함으로써 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 준비하거나 혹은 폴리아이소시아네이트와의 반응에 의해 직접 폴리우레탄을 제조하는데 이용될 수 있다. 필요에 따라서 제품을 얻기 위한 조건은 당업계에 공지되어 있다.
- [0149] 유기 폴리아이소시아네이트의 비제한적인 예는 1,4-테트라메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 2,2,4-트라이메틸-1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 다이아이소시아네이트, 사이클로hexan-1,3-다이아이소시아네이트, 사이클로hexan-1,4-다이아이소시아네이트, 1-아이소시아나토-2-아이소시아나토메틸 사이클로hexan, 1-아이소시아나토-3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸-사이클로hexan(아이소포론 다이아이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-아이소시아나토사이클로hexyl)메탄, 2,4'-다이사이클로hexyl-메탄 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이사이클로hexyl-메탄 다이아이소시아네이트, 1,3-비스-(아이소시아나토메틸)-사이클로hexan, 1,4-비스-(아이소시아나토메틸)-사이클로hexan, 비스-(4-아이소시아나토-3-메틸-사이클로hexyl)메탄, a, a, a', a'-테트라메틸-1,3-자일릴렌 다이아이소시아네이트, a, a, a', a'-테트라메틸-1,4-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 1-아이소시아나토-1-메틸-4(3)-아이소시아나토메틸 사이클로hexan, 2,4-헥사하이드로톨릴렌 다이아이소시아네이트, 2,6-헥사하이드로톨릴렌 다이아이소시아네이트, 1,3-페닐렌 다이아이소시아네이트, 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 다이아이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 다이아이소시아네이트, 2, 2'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 2,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트 또는 1,5-다이아이소시아나토 나프탈렌을 포함한다. 상기 열거된 것들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물이 이용될 수 있다. 유기 폴리아이소시아네이트는 또한 폴리아이소시아네이트 부가물의 형태일 수 있다. 폴리아이소시아네이트 부가물은 아이소시아나이드, 우레트다이온, 뷰렛체, 우레탄, 알로파네이트, 카보다이이미드 및/또는 옥사다이아진트라이온기를 포함한다. 외부 내구성이 요구되는 옥외 적용을 위한 코팅 및 접착제에 이용되는 폴리아이소시아네이트 가교제의 예는 비스(4-아이소시아나토사이클로hexyl)메탄, 1,6-헥산다이아이소시아네이트 및 아이소포론 다이아이소시아네이트의 아이소시아나이드 삼량체, 1,6-헥산다이아이소시아네이트의 뷰렛체, 및 1,6-헥산다이아이소시아네이트의 우레트다이온이다. 구체적인 폴리아이소시아네이트는 다이페닐메탄-4,4'-다이아이소시아네이트, 트라이메틸올프로판과 톨루엔 다이아이소시아네이트와의 반응 생성물, 및 톨루엔 다이아이소시아네이트의 아이소시아나이드 삼량체를 포함한다.
- [0150] 폴리우레탄 또는 폴리아이소시아네이트 예비중합체를 제조하는 것은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 또는 기타 폴리올, 또는 이들의 조합과 적절한 화학량론의 폴리아이소시아네이트를 접촉시켜, 반응을 일으키고 가열 및/

또는 촉매에 의해 반응을 가속시킴으로써 수행될 수 있다. 폴리우레탄 및 폴리아이소사이아네이트 화합물을 제조하는 촉매의 비제한적인 예는 주석 촉매, 예컨대, 다이부틸 주석 디라우레이트 및 3차 아민, 예컨대, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄(다브코(DABCO)(상표명) TED) 등을 포함한다. 반응은 불활성 용매의 존재 하에 수행될 수 있고, 이 용매는 선택적으로 반응의 말기에 증류 혹은 추출에 의해 제거될 수 있다.

[0151] 폴리올의 비제한적인 예는 1,2-에탄다이올(에틸렌 글라이콜), 1,2-프로판다이올(프로필렌 글라이콜), 1,3-프로판다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올(네오펜틸 글라이콜), 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판다이올, 3-머캅토프로판-1,2-다이올(티오글라이세롤), 다이티오프레이트, 1,2-부탄다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 2,3-부탄다이올, 1,5-헵탄다이올, 3-메틸-1,5-헵탄다이올, 1,6-헥산다이올, 2-에틸-1,3-헥산다이올, 사이클로헥산-1,2-다이올, 사이클로헥산-1,4-다이올, 1,4-다이메틸사이클로헥산, 1,4-다이옥산-2,3-다이올, 3-부텐-1,2-다이올, 4-부텐다이올, 2,3-다이브로모부텐-1,4-다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,10-데칸다이올, 1,12-도데칸다이올, 벤젠-1,2-다이올(카테콜), 3-클로로카테콜, 인단-1,2-다이올, 타르타르산, 및 2,3-다이하이드록시아이소발레르산, 다이에틸렌 글라이콜(DEG), 메틸렌 글라이콜, 테트라에틸렌 글라이콜, 다이프로필렌 글라이콜, 트라이프로필렌 글라이콜, 테트라프로필렌 글라이콜, 자일렌 글라이콜, 1,3-벤젠다이올(레조르시놀), 1,4-벤젠다이올(하이드로퀴논), o-, m- 또는 p-벤젠 다이메탄올, o-, m- 또는 p-글라이콜 프탈레이트, o-, m- 또는 p-비스-1,2-에틸렌 글라이콜 프탈레이트, o-, m- 또는 p-비스-1,2-프로필렌 글라이콜 프탈레이트, o-, m- 또는 p-비스-1,3-프로필렌 글라이콜 프탈레이트, 이량체 지방산의 수소화에 의해 제조된 다이올, 수소화 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 F, 프로폭실화 비스페놀 A, 아이소솔바이드(isosorbide), 2-부텐-1,4-다이올, 3-헥신-3,5-다이올(펜실베니아주의 알렌타운시에 소재한 에어 프로덕츠(Air Products)로부터 입수가 가능한 서피놀(SURFYNOL)(등록상표) 82) 및 펜실베니아주의 알렌타운시에 소재한 에어 프로덕츠에 의해 상품명 서피놀(SURFYNOL)(등록상표) 하에 판매되는 기타 알킨계 폴리올 제품, 및 중합체성 폴리올, 예컨대, 에틸렌 글라이콜에 기초한 폴리에터 폴리올, 예를 들어, 카보왁스(CARBOWAX)(등록상표) 폴리에틸렌 글라이콜(미시건주의 미들랜드시에 소재한 다우(등록상표) 화학사로부터 입수가 가능함), 프로필렌 글라이콜 또는 에틸렌 글라이콜과 프로필렌 글라이콜의 조합물에 기초한 폴리에터 다이올과 폴리올, 예컨대, 미시건주의 미들랜드시에 소재한 다우(등록상표) 화학사에 의해 판매되는 것들, 및 폴리에터 글라이콜, 예컨대, 상품명 테레탄(TERETHANE)(등록상표) 하에 켄사스주의 위치타시에 소재한 인비스타(등록상표) 컴퍼니에서 제조된 것들; 아시아 카세이 가부시기가이샤(일본국의 도쿄도에 소재)로부터 입수가 가능한 L467m, L600m 및 L565m 등과 같은 다양한 분자량의 폴리카보네이트 다이올; 하이드록실화 식물성 오일에 기초한 폴리올, 예컨대, 미네소타주의 웨이자타시에 소재한 카길 캠퍼니로부터 입수가 가능한 상품명 BiOH(등록상표) 하에 판매되는 것들; 하이드록실-말단화된 폴리부타다이엔, 예컨대, 캘리포니아주의 산호세시에 소재한 에어로콘 시스템즈(Aerocon Systems)에 의해 판매되는 HTPB R45M, 펜실베니아주의 메디아시에 소재한 에버켄 캠퍼니(Everchem Company)에 의해 제조된 폴리올, 또는 말레이시아의 세랑고 다룰 예산에 소재한 마스크미 폴리올 Sdn. Bhd(Maskimi Polyol Sdn. Bhd). 및 문헌[Carey, M.A. et al., "Rapid Method for Measuring the Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols "(2010년 11월 9일에 접근된 인터넷 주소 http://www.polyurethane.org/s_api/doc_paper.asp?CE=1044&DID=4060 상에 공개됨)]에 공개된 유니온 카바이드 캠퍼니(웨스트 버지니아주의 사우스찰스턴시에 소재)에서 이용되는 폴리올을 포함한다.

[0152] 각종 폴리우레탄 중합체는 예비중합체를 이용해서 제조될 수 있고, 폴리우레탄은 광범위한 폴리우레탄 제품을 제조하는데 이용될 수 있으며, 이 제품은 고체, 발포체, 혹은 점성 액체, 강성(rigid) 혹은 가요성, 열경화성 수지 혹은 열가소제일 수 있다. 발포체는 강성, 연성 혹은 점탄성(즉, 변형 후 그의 원래의 형상으로 복귀되는 "메모리") 발포체일 수 있다. 이들은, 특정 중합체 조성물에 따라서, 구조, 압출 혹은 다르게는 완성된 중합체 제품, 예컨대, 필름을 제조하는데 요구되는 각종 형태로 성형될 수 있다. 폴리우레탄은 당업계에 공지된 각종 첨가제, 예컨대, 난연제, 계면활성제, 촉매, 발포제, 물, 유기 혹은 무기 충전제, 안료, 안정제, 항산화제 및 윤활제 등을 함유할 수 있다. 본 명세서에 개시된 폴리우레탄은 얻어지는 중합체의 우세한 중량 부분을 제공하도록 저렴한 재생가능한 모노머를 이용함으로써, 우선적으로 혹은 배타적으로 비재생가능한 석유 유래 혹은 식탄 유래 모노머를 사용해서 제조된 종래 기술의 폴리우레탄에 알려진 것과 비교해서 비용 이점을 제공한다.

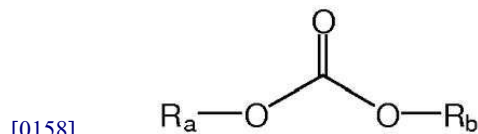
[0153] 일 실시형태에서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I, 및 기타 선택적 성분, 예컨대, 물, 계면활성제, 촉매, 발포제 및 난연제를 포함하는 폴리올 제형의 일부이다.

[0154] 폴리우레탄은 또한 모노머 수준에서 재활용가능하다. 필요하다면, 그들의 사용 수명의 말기에, 폴리우레탄 중합체는 에스터교환 반응에 의해 처리되어, 중합체의 분해 및 하나 이상의 전구체 모노머의 형성을 가능하게 하며, 이는 회수, 정제 및 재사용될 수 있다.

[0155] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 폴리카보네이트를 제조하는데 이용될 수 있다. 일반적으로, 폴리카보네이트를 제조하는데 유용한 문헌에서 발견되는 기술의 어느 것이라도 폴리카보네이트를 제조하는데 유용하다. 몇몇 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 화합물은 포스겐과 반응한다. 이러한 하나의 실시형태에서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 수산화나트륨 용액과 반응하여 대응하는 나트륨염을 형성한다. 이어서 수상은 포스겐을 함유하는 비혼화성 유기상과 접촉한다. 실시형태들에 있어서 수상과 유기상 사이의 계면에서 선형 중합체가 형성된다.

[0156] 이러한 몇몇 실시형태에 있어서, 나트륨 양이온은, 계면 반응을 개시하기 전에 더 많은 유기 혼화성 양이온, 예컨대, 테트라뷰틸암모늄 염 등과 교환된다. 테트라알킬암모늄 양이온은 때때로 상 전이 촉매라고 문헌에서 지칭되며, 유기상 중 염의 혼화성을 증가시킴으로써 계면 반응의 속도를 증가시키는 것이 관찰되었다. 몇몇 실시형태에 있어서, 상 전이 촉매를 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 염과 함께 이용하는 것은, 폴리카보네이트를 형성하기 위하여 계면 반응의 속도를 증가시킨다. 다른 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I 구조 및 그의 나트륨염은 상 전이 촉매의 사용이 충분한 반응 속도에 도달할 필요가 없는 충분한 유기 혼화성을 지닌다.

[0157] 몇몇 실시형태에 있어서, 폴리카보네이트는 하기 일반 구조를 지니는 카보산의 다이에스터와 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응에 의해 합성된다:



[0159] 여기서 Ra 및 Rb는 동일 혹은 상이할 수 있고, 1 내지 16개의 탄소 원자를 지니는 선택적으로 치환된 지방족, 아릴-지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼을 나타낸다. Ra 및 Rb는 또한 헤테로원자, 예컨대, 할로젠, 질소, 규소, 황, 인 또는 산소를 더 함유할 수 있다. 다이알킬 카보네이트의 비제한적인 예는 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 다이-n-프로필 카보네이트, 다이-n-뷰틸 카보네이트, 다이-아이소뷰틸 카보네이트, 비스(2-브로모에틸) 카보네이트, 비스(2,2,2-트라이클로로에틸) 카보네이트, 에틸(4-메틸페닐) 카보네이트, 다이페닐 카보네이트, 비스(2-메톡시페닐) 카보네이트, 비스(4-나이트로페닐) 카보네이트, 다이나프탈렌-1-일 카보네이트, 다이벤질 카보네이트 등을 포함한다.

[0160] 실시형태들에 있어서, 카보네이트 다이에스터는 다이올 혹은 고차 폴리올 및 다이알킬 카보네이트 또는 다이아릴카보네이트로부터 폴리카보네이트를 제조하기 위하여 문헌에서 공지된 기술의 어느 것이라도 이용해서 폴리카보네이트를 합성하는데 이용된다. 예를 들어, Moethrath 등의 미국 특허 공개 제2003/0204042호는, 저분자량 지방족 폴리카보네이트가 형성되고 나서 다이아릴 카보네이트에 의해 저분자량 부가물을 축합하여 고분자량 최종 생성물을 부여하는 2단계 공정을 이용하는 고분자량 지방족 폴리카보네이트의 합성을 교시하고 있다. 다른 예에서, Schnell 등의 독일 특허 제DE 1 031 512호는 염기-결합 화합물, 예컨대, 페닐 클로로포름에이트와 함께 다이에틸 카보네이트와 알칼리 촉매를 이용하는 고분자량 지방족 폴리카보네이트의 합성을 개시하고 있다. 기재된 방법은 또한 폴리카보네이트를 형성하는데 유용하다.

[0161] 몇몇 실시형태에 있어서, 폴리카보네이트는 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 분자량에 따라서 약 500 내지 약 30,000 g/mol의 분자량에 대응하는 1 내지 약 30개의 단위를 지닌다. 다양한 실시형태에 있어서, 폴리카보네이트는 본 명세서에 기재된 방법들로부터 입수가능한 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 범위로 인해 광범위한 입수가능한 특성을 지닌다. 몇몇 실시형태에 있어서, 폴리카보네이트는 양호한 인성 및 열 안정성을 지닌다. 몇몇 실시형태에 있어서, 폴리카보네이트는 가시광에 투과성이며 양호한 선명성 및 색조가 약한 색을 지니며, 예컨대, "무색 투명"하다. 몇몇 실시형태에 있어서, 인성, 열안정성 및 투명성의 조합은 폴리카보네이트를 광범위한 응용을 위하여 바람직하게 만든다.

[0162] 폴리카보네이트는 바람직한 실시형태에서 바이오매스기반 공급원료로부터 합성된다. 글라이세롤과 레볼린산 피루브산 및 그의 에스터의 1,1,1-트라이메틸올프로판 케탈은 바이오매스 공급원료로부터 유도가능하거나 잠재적으로 유도가능하며 석유 기반 공급원료의 사용을 필요로 하지 않는다. 또한, 카보네이트 전구체, 예컨대, 다이알킬카보네이트는 비석유계 공급원에 부분적으로 기초하고 있다. 실시형태들에 있어서, 적어도 20중량%의 폴리카보네이트는 바이오매스에 기초하고 있다. 다른 실시형태에 있어서, 약 20중량% 내지 90중량%의 폴리카보네이트는 바이오매스에 기초하고 있다. 다른 실시형태에서, 약 40중량% 내지 75중량%의 폴리카보네이트는 바이오매

가소제 중합체 중에 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 분산시키는 것을 포함한다. 열가소제 중합체 및 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 사전 배합이 용융 배합 전에 수행될 수 있다.

- [0171] 일 실시형태에 있어서, 조성물은 용융 배합 장치 내로 공급하기 전에 열가소제 중합체와 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 사전 배합함으로써 제조될 수 있지만, 이러한 사전 배합은 항상 요구되는 것은 아닐 수 있다. 사전 배합은, 예를 들어, 드럼 믹서, 리본 믹서, 수직 나선 믹서, 물러 믹서, 시그마 믹서, 카오스 믹서, 정적 믹서 등과 같은 믹서에서 수행될 수 있다. 사전 배합은 일반적으로 실온에서 수행된다.
- [0172] 용융 배합은 나중에 물품으로 제조될 수 있는 펠릿 혹은 브리켓(briquette) 등과 같은 중간생성물 제품의 형성을 초래할 수 있거나, 또는 성형 과정을 통하여 물품의 직접적인 형성을 초래할 수도 있다.
- [0173] 조성물의 용융 배합은 전단력, 연장력, 압축력, 초음파 에너지, 전자기 에너지, 열 에너지 혹은 상기 힘 혹은 에너지의 형태 중 적어도 하나를 포함하는 조합의 이용을 포함하며, 단일 나사, 다중 나사, 교합형 동방향 회전(intermeshing co-rotating) 혹은 대향 회전 나사, 비교합형 동방향 회전 혹은 대향 회전 나사, 왕복 나사, 핀을 구비한 나사, 스크린을 구비한 나사, 핀을 구비한 배럴, 롤, 램(ram), 나선형 회전자 혹은 상기한 것들 적어도 하나를 포함하는 조합에 의해 상기 에너지 형태 혹은 힘을 작용시키는 처리 장비에서 수행된다.
- [0174] 상기 힘과 관련된 용융 배합은 단일 혹은 다중 나사 압출기, 버스 니더(Buss kneader), 헬셀 믹서, 헬리콘, 로스 믹서(Ross mixer), 밴버리, 롤 밀, 성형 기계, 예컨대, 사출 성형기, 진공 성형기, 발포 성형기 등, 또는 상기 기계들 중 적어도 하나를 포함하는 조합 등과 같은 기계에서 수행될 수 있다. 용융 배합 후, 펠릿 혹은 브리켓 등과 같은 중간생성물 산물을 형성할 수 있고, 이것은 이어서 예를 들어 성형에 의해서 물품으로의 후속 제조를 위하여 이용될 수 있다. 대안적으로, 용융 배합된 조성물은 층을 형성하기 위하여 주조를 통해서 물품의 직접적인 형성 혹은 목적으로 하는 형상을 지니는 물품으로의 성형에 이용될 수 있다. 성형은 압축 성형, 사출 성형, 진공 성형, 압출, 발포 성형 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0175] 중합체 조성물은 각종 물품을 형성하는데 유용하다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "물품"은 개별의 형상을 지니는 물품, 예컨대, 본 발명의 1종 이상의 조성물을 내포하는 튜브, 필름, 시트 혹은 섬유이고; 몇몇 실시형태에 있어서, 물품은 최종 물품으로 되도록, 1종 이상의 용매의 고형화 혹은 증발 등과 같은 변형을 겪게 되는 조성물에 있어서 그의 기원을 지닐 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 물품은 중합체 조성물로부터 실질적으로 형성되며; 다른 실시형태에서는, 중합체 조성물은 물품의 하나의 층 등과 같은 단지 일부분을 형성한다.
- [0176] 물품은, 몇몇 실시형태에 있어서, 케이싱, 파이프, 케이블, 와이어 외장, 섬유, 직포, 부직포, 필름, 창틀, 바닥 마무리재(floor covering), 굽도리(wall base), 자동차 용품, 의료 용품, 장난감, 포장 용기, 병에 적합한 나사형 마개 혹은 스톱퍼, 가스킷, 밀봉용 화합물, 필름, 합성 가죽 제품, 접착제 테이프 배킹(adhesive tape backing), 또는 의료 용품이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 케이싱은 전기 장치용의 케이싱이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 의료 용품은 의료 튜브 혹은 의료 백이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 필름은 루핑(roofing) 필름, 복합재 필름, 적층된 안전 유리용 필름 또는 포장용 필름이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 포장 용기는 식품 혹은 음료 용기이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 밀봉용 화합물은 밀봉된 글레이징(sealed glazing)용이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 자동차 용품은 시트 덮개, 계기판, 팔걸이, 머리 받침, 기어 시프트 먼지 덮개, 시트 스플라인, 방음판, 충격흡수 물품, 윈도우 시일(window seal), 랜도 톱(landau top), 봉합재, 트럭 방수포, 도어 패널, 콘솔 및 글로브 구획부용 덮개, 트럼 적층 필름, 바닥 매트, 배선 절연체, 측면 차체 몰딩, 하부 코팅, 그로밋(grommet) 혹은 가스킷이다.
- [0177] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 샴푸, 로션, 면도용 크림, 데오드런트(deodorant) 등과 같은 각종 개인용 케어 제품에서 이용될 수 있다.
- [0178] 다른 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 각종 코팅 조성물, 예를 들어, 도료, 잉크 또는 수계(water-borne) 코팅 조성물에서의 용도를 발견하고 있다. 조성물의 최종 용도에 따라서, 케탈 부가물은 중합체 결합제 혹은 촉합 반응 생성물로서 기능할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 케탈 부가물은 또한 조성물의 가요성을 증가시키는 가소제로서 기능한다. 고도로 유리한 특성에 있어서, 케탈 부가물 I에서 구체적인 G , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 및 R^7 기, 그리고 a 및 b의 선택은 케탈 부가물의 화학적 및 물리적 특성을 목적으로 하는 특성의 조합, 예를 들어, 필름 가요성 혹은 기계적 강도를 달성하도록 조정할 수 있게 한다.
- [0179] 따라서, 일 실시형태에서, 코팅 조성물은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I과 다른 성분과의 반응으로부터 얻어지는 중합체 결합제, 및 담체, 예컨대, 물 또는 유기 용매를 포함한다.

- [0180] 중합체 결착제는 코팅 조성물, 구체적으로는 도료 조성물의 분야에서 공지된 광범위한 중합체로부터 선택될 수 있고, 예를 들어, 폴리우레탄, 에폭사이드 및 에폭시 에스터를 포함한다. 구체적인 실시형태에 있어서, 결착제는 폴리우레탄, 예를 들어, 지방족 폴리우레탄이다. 중합체 결착제의 각종 유형은 중합체 골격에 부착된 잔류 카복실산을 염기, 예를 들어, 유기 아민, 수산화암모늄 혹은 기타 염기로 중화시킴으로써 수-회석성(water-reducible)으로 될 수 있다.
- [0181] 중합체 결착제는 열경화성일 수 있는데, 이 경우에 각 중합체 결착제에 대해 이용되는 임의의 경화제는 특정 중합체의 특성 및 그의 경화 메커니즘에 의존할 것이다. 차단된 아이소시아네이트 가교제는 또한 당업계에 공지되어 있다. 과산화물과 같은 촉매는 또한 경화 반응을 촉진하기 위하여 사용될 수 있다. 촉매 이외에, 경화 반응을 촉진하기 위한 촉진제 및 활성화제가 사용될 수 있다.
- [0182] 몇몇 중합체 결착제, 예컨대, 경화성 폴리우레탄 결착제는 2가지 성분: 즉, 활성 수소-함유 성분(예컨대, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I)과 선택적 담체 성분을 포함하며, 이는 일 부분에서 물 혹은 유기 용매를, 다른 부분에서는 폴리아이소시아네이트와 선택적 담체를 포함할 수 있다.
- [0183] 에폭시 결착제는 비스페놀 A와 같은 다이글라이시딜 에터/비스-페놀 화합물의 유도체(DGEBA), 즉 비스페놀의 다이글라이시딜 에터에 의한 비스페놀의 중합체 체서로부터 얻어지는 폴리에터 다이에폭사이드의 유도체를 포함한다. 에폭시는 그것을 인산과 반응시킨 다음, 얻어진 산성, 에스터 및 글라이콜-포함 반응 생성물을 염기로 중화시킴으로써 제공될 수 있다. 염기가 암모니아 또는 휘발성 아민과 같이 변하기 쉬운 염기라면, 물로 회석된, 중화된 중합체는 물을 증발시키고, 가열해서 암모늄 염기를 파괴하여, 암모니아(또는 아민)를 몰아내고, 경화시킴으로써 물에 민감하지 않은 고성능 열경화성 중합체 결착제로 전환될 수 있다. 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 에폭시와 반응할 수 있는 경화제로서 작용할 수 있다. 에폭시 결착제는 또한 분산에 도움을 주는 계면활성제와 함께 제조될 수 있다. 몇몇 경우에, 계면활성제는 반응기를 가질 수 있고, 따라서 계면활성제는 중합체계 내에 화학적으로 혼입된다.
- [0184] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응으로부터 얻어지는 중합체 결착제는, 완전히 용해된 담체 중에, 즉, 용액의 형태로, 응집체의 형태로 혹은 분산액의 형태로 존재할 수 있고, 약 5 내지 약 85 중량 퍼센트(중량%)의 고체, 구체적으로는 약 10 내지 약 75중량%의 고체, 구체적으로는 약 30 내지 약 65중량%의 고체(즉, 코팅 조성물의 총 중량에 의거한 중합체 결착제의 중량%)를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "고체"란 고체 또는 액체와 같은 어떤 형태든 상관없이 100% 결착제를 지칭한다. 중합체 결착제는 매우 다양한 입자 크기, 예를 들어, 약 10 내지 약 1,000 나노미터(nm), 구체적으로는 약 50nm 내지 약 800nm의 평균 중합체 결착제 입자 크기로 존재할 수 있다. 입자 크기 분포는 1-모드 또는 다모드, 예를 들어, 2모드일 수 있다.
- [0185] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 중합체성 결착제는 그의 목적, 즉, 필름의 두께, 필름의 경도, 내마모성 등을 위하여 유효한 양으로 코팅 조성물 중에 존재한다. 이러한 양은 당업자에 의해 결정될 수 있으며, 예를 들어, 코팅 조성물의 총 중량에 의거해서 약 2 내지 약 65중량%, 또는 5 내지 약 50중량%, 구체적으로는 약 20 내지 약 50중량%일 수 있다. 코팅 조성물의 균형은 담체, 및 당업계에 공지된 공용매를 비롯한 기타 선택적 첨가제이다.
- [0186] 코팅 조성물을 제조하는 방법은 코팅 조성물을 형성하기 위하여 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 중합체 결착제, 담체, 예컨대, 수상(즉, 물 및 존재한다면 임의의 공용매) 또는 유기 용매계, 및 존재한다면, 임의의 첨가제를 배합하는 단계를 포함한다. 성분들은 코팅 조성물을 제공하기 위하여 임의의 적절한 순서로 첨가될 수 있다.
- [0187] 구체적인 실시형태에 있어서, 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 수계 또는 용매계 도료 조성물, 염색제 조성물, 또는 클리어-코트 조성물에 이용된다.
- [0188] 이와 같이 해서, 일 실시형태에서, 도료, 염색제 또는 클리어-코트 조성물은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 중합체 결착제 조성물, 담체 및 선택적으로 안료를 포함한다. 중합체 결착제가 열경화성 수지인 경우, 조성물은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 포함하고, 또한 사용된 경우, 하나 이상의 촉매, 개시제 혹은 촉진제를 포함할 수 있다.
- [0189] 안료는 도료 또는 염색제 조성물 중에 존재할 수 있다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "안료"란 용어는, 비-필름-형성 고체, 예컨대, 증량제 및 충전제, 예를 들어, 무기 염료 알루미늄 옥사이드, 중정석(황산 바륨), CaCO₃(분쇄된 형태와 침전된 형태 둘 다), 점토(규산알루미늄), 산화크롬, 산화코발트, 산화철, 산화마그네슘,

산화칼륨, 이산화규소, 활석(규산마그네슘), TiO₂(예추석과 금홍석 형태 둘 다에서), 산화아연, 아황산아연, 유기 안료, 예컨대 첨가된 고체(높은 Tg) 유기 라텍스 입자를 포함하여 경도를 변형시키거나 또는 (공동 라텍스 입자의 경우와 같이) TiO₂, 카본블랙 및 앞서 언급한 것 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 대체한다. 대표적인 조합은 표시 미넥스(Minex)(등록상표)(유니민 스페셜티 미네랄즈(Unimin Specialty Minerals)로부터 상업적으로 입수가 가능한 규소, 알루미늄, 나트륨 및 칼륨의 산화물), 셀라이트(Celites)(등록상표)(셀라이트 컴퍼니(Celite Company)로부터 상업적으로 입수가 가능한 산화알루미늄 및 이산화규소), 아토마이테스(Atomites)(등록상표)(잉글리시 차이나 클레이 인터내셔널(English China Clay International)로부터 상업적으로 입수가 가능) 및 아타겔스(Attagels)(등록상표)(이글하드(Engelhard)로부터 상업적으로 입수가 가능) 하에 시판되는 것과 같은 산화금속의 배합물을 포함한다. 구체적으로, 염료는 TiO₂, CaCO₃ 또는 점토를 포함한다.

- [0190] 일반적으로, 안료의 평균 입자 크기는 약 0.01 내지 약 50 마이크로미터이다. 예를 들어, 수성 코팅 조성물에 사용되는 TiO₂ 입자는 전형적으로 약 0.15 내지 약 0.40 마이크로미터의 평균 입자 크기를 지닌다. 안료는 분말로서 또는 슬러리 형태로 수성 코팅 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0191] 염료는 안료에 추가해서 혹은 안료 대신에 도료 혹은 염색제 조성물 중에 존재할 수 있다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "염료"란 용어는 해당 조성물에 색을 부여하는, 일반적으로 조성물 중에 가용성인 유기 화합물을 포함한다.
- [0192] 도료, 염색제 혹은 클리어-코트 조성물은, 해당 조성물의 특성을 변화시키기 위하여, 당업계에 공지된 것과 같은 추가적인 첨가제를 함유할 수 있되, 단, 첨가제는 도료, 염색제 혹은 클리어-코트의 목적으로 하는 특성, 예를 들어, 점도, 건조 시간 혹은 기타 특징에 유의하게 해로운 영향을 미치지 않는다. 이들 첨가제는 가소제, 건조 지연제, 분산제, 계면활성제 또는 습윤제, 유동성 변형제, 소포제, 증점제, 살생물제, 방미제(mildewcide), 착색제, 왁스, 향수, pH 조절제 또는 공용매를 포함할 수 있다. 첨가제는 도료, 염색제 또는 클리어-코트 조성물 중에서 보통 사용되는 양으로 존재한다. 일 실시형태에 있어서, 도료, 염색제 혹은 클리어-코트 조성물은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 중합체성 결합제, 담체, 선택적 안료, 및 선택적 염료로 본질적으로 이루어진다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "본질적으로 이루어진"이란 어구는 중합체성 결합제, 담체, 선택적 안료, 및 선택적으로 본 명세서에 정의된 첨가제 중 하나 이상을 포함하지만, 조성물 또는 그로부터 유래된 건조 코팅의 목적으로 하는 특성에 유의하게 해로운 영향을 미치는 임의의 첨가제를 배제한다.
- [0193] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 중합체 결합제는 도료 조성물 중에 중합체 결합제의 건조 중량에 의거해서 도료 조성물의 약 2 내지 약 60중량%, 보다 구체적으로는 약 4 내지 약 40중량%의 양으로 존재할 수 있다. 안료는, 존재할 경우, 도료 조성물의 전체 고체의 약 2 내지 약 50중량%, 구체적으로는 약 5 내지 약 40중량%의 양으로 도료 조성물 중에서 이용될 수 있다.
- [0194] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 중합체 결합제는 염색제 조성물 중에 중합체 결합제의 건조 중량에 의거해서 염색제 조성물의 약 0.1 내지 약 50중량%, 보다 구체적으로는 약 0.5 내지 약 30중량%의 양으로 존재할 수 있다. 안료 혹은 염료는, 존재한다면, 염색제 조성물 중에 해당 염색제 조성물의 전체 고체의 약 0.1 내지 약 40중량%, 구체적으로는 약 0.5 내지 약 30중량%의 양으로 이용될 수 있다. 염료는, 존재한다면, 도료 혹은 염색제 조성물에 도료 혹은 염색제 조성물의 전체 고체의 약 0.001 내지 약 10중량%, 구체적으로는 약 0.005 내지 약 5중량%의 양으로 이용될 수 있다.
- [0195] 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 중합체 결합제의 건조 중량에 의거해서 약 1 내지 약 90중량%, 구체적으로는 약 10 내지 약 85중량%, 보다 구체적으로는 약 10 내지 약 50중량%, 더욱 더 구체적으로는 약 10 내지 약 30중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0196] 도료 조성물은 약 5 내지 약 85중량%, 보다 구체적으로는 약 35 내지 약 80중량%의 담체를 포함할 수 있으며, 즉, 도료 조성물의 전체 고체 함량은 전체 조성물의 약 15 내지 약 95중량%, 보다 구체적으로는, 약 20 내지 약 65중량%일 수 있다. 조성물은 경화된(건조된) 코팅이 적어도 약 2 내지 약 98부피%(vol.%)의 중합체 고체(폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응생성물을 포함), 및 기타 첨가제(존재한다면)와 함께 안료 또는 안료와 염료의 조합물의 형태로 약 2 내지 약 98부피%의 비-중합체성 고체를 포함하도록 조제될 수 있다.
- [0197] 수-희석성 염색제 조성물은 약 10 내지 약 95중량%, 보다 구체적으로는 약 25 내지 약 90중량%의 물을 포함할 수 있으며, 즉, 수-희석성 염색제 조성물의 전체 고체 함량은 전체 조성물의 약 5 내지 약 75중량%, 보다 구체

적으로는, 약 10 내지 약 75중량%일 수 있다. 염색제 조성물은 전형적으로 경화된(건조된) 코팅이 적어도 약 1 부피%, 예를 들어, 약 5 내지 약 98부피%의 중합체 고체(폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응생성물을 포함), 및 안료 및/또는 염료, 및 기타 첨가제(존재한다면)의 형태로 약 0.1 내지 약 99 부피%의 비중합체성 고체를 포함하도록 조제된다. 목재 염색제 코팅은 소정 정도로 목재 기판을 침투할 수 있다.

[0198] 클리어-코팅 조성물은 약 10 내지 약 95중량%, 보다 구체적으로는 약 25 내지 약 90중량%의 담체를 포함하며, 즉, 클리어-코팅 조성물의 전체 고체 함량은 전체 조성물의 약 5 내지 약 75중량%, 보다 구체적으로는, 약 10 내지 약 75중량%일 수 있다. 조성물은 전형적으로 경화된(건조된) 클리어-코팅이 적어도 약 1 부피%의 중합체 고체, 예를 들어, 약 1 내지 약 100 부피%의 중합체 고체(폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응생성물을 포함), 및 0 내지 약 10 부피%의 비중합체성 고체를 포함하도록 조제된다. 예를 들어, 클리어-코트 조성물에서, 특정 첨가제(예를 들어, 탄산칼슘, 활석 또는 실리카)는 색을 부여하지 않고, 오히려 조제물 비용을 감소시키고 광택 수준을 변형시키는 것 등을 위하여 주로 작용하도록 사용될 수 있다.

[0199] 일 실시형태에 있어서, 도료, 염색제 또는 클리어-코팅 조성물을 제조하는 방법은 조성물을 형성하기 위하여 폴리하이드록시 케탈 부가물 I, 안료(사용된 경우), 담체, 및 임의의 선택적 첨가제를 포함하는 중합체 결합체를 배합하는 단계를 포함한다. 이들 성분은 조성물을 제공하기 위하여 임의의 적절한 순서로 첨가될 수 있다.

[0200] 다른 실시형태에 있어서, 코팅 조성물의 성분, 예컨대, 도료, 염색제 또는 클리어-코트 조성물은 사용 직전에 배합되는 두 부분으로 제공된다. 예를 들어, 에폭시 코팅 조성물의 제1부분은 에폭시 분산액을 포함하고, 제2부분은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I을 포함한다. 이들 부분은 에폭시계를 제공하기 위하여, 선택적으로 촉매와 미리 결정된 비율로 혼합된다.

[0201] 다른 실시형태에 있어서, 코팅 조성물의 성분, 예컨대, 도료, 염색제 또는 클리어-코트 폴리우레탄 조성물은 사용 직전에 배합되는 두 부분으로 제공된다. 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 아이소사이아네이트를 함유하는 제2성분과 함께 혼합되는 제1성분과 배합된다. 다른 실시형태에 있어서, 제1폴리올 성분은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 아이소사이아네이트-티핑된(tipped) 예비중합체를 포함하는 제2성분과 함께 혼합된다. 이들 부분은 폴리우레탄계를 제공하기 위하여 미리 결정된 비율로 혼합된다. 수분-양생에 있어서, 1성분계인 폴리하이드록시 케탈 부가물 I은 기판 상에 코팅되고 공기 중 수분과 반응에 의해 양생되는 아이소사이아네이트-티핑된 예비중합체 내로 함침된다.

[0202] 다른 예시적인 실시형태에 있어서, 사용 방법, 즉, 도료, 염색제 또는 클리어-코트 조성물로 기판을 코팅하는 방법이 기재된다. 해당 방법은 기판의 표면을 도료, 염색제 혹은 클리어-코트 조성물과 접촉시켜 필름을 형성하는 단계; 및 필름을 건조시켜 경화시키는 단계를 포함한다. 조성물은 접촉 후 기판에 적어도 부분적으로 함침될 수 있다. 필름은 추가로 선택적으로 경화될 수 있다.

[0203] 기판은, 종이, 목재, 콘크리트, 금속, 유리, 식물, 세라믹, 플라스틱, 플라스터, 루핑 기판(roofing substrate), 예컨대, 아스팔트 코팅, 루핑 펠트, 발포 폴리우레탄 절연체, 중합체 지붕 막 및 석조 부분 기판, 예컨대, 벽돌, 콘크리트 블록 및 EIFS 시스템(탑코트 또는 베이스코트로 불리는 시멘트-유사 진흙과 함께 폴리스타이렌 절연체의 조작된 층으로부터 만들어지고, 흙손으로 도포된 합성 스투코(stucco))를 포함하는 시멘트 층을 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아닌 다양한 재료일 수 있다. 기판은 사전에 도장된, 프라이밍된, 밀칠된, 마모된 또는 내후된 기판을 포함한다.

[0204] 코팅 조성물은, 예를 들어, 커튼 코팅, 브러쉬, 롤러, mop, 공기-보조 또는 에어리스 스프레이(airless spray), 정전식 스프레이 등과 같은 당업계에서 잘 공지된 다양한 기술에 의해 재료에 도포될 수 있다. 도료 및 클리어-코트는 부분적으로 침투할 수도 있고 또는 침투하지 않을 수도 있으며, 즉 코팅 시 기판에 부분적으로 함침될 수도 있고 함침되지 않을 수도 있다. 일 실시형태에 있어서, 도료 조성물은 실질적으로 기판을 침투하거나 또는 기판에 함침되지 않는다. 다른 실시형태에 있어서, 클리어-코트 조성물은 실질적으로 기판에 침투 또는 함침되지 않는다. 염색제는 일반적으로 코팅 시 기판에 부분적으로 또는 완전히 함침되지 않도록 설계된다. 실시형태에서, 기판은 염색제 조성물로 완전히 함침되므로, 형성된 필름은 코팅된 기판의 내부에 합치(conform)되며, 이는 연속적 또는 비연속적일 수 있다.

[0205] 경화(hardening)는 건조, 예를 들어, 대기 조건 하에 실온에서의 보존에 의해 이루어질 수 있다. 건조는 또한 예를 들어 기판 자체(예컨대, 목재 혹은 종이)에 의한 용매 빨아들임(wicking)을 포함할 수 있다. 열은 건조를 돕기 위하여 이용될 수 있다. 양생(curing)은 필름을 더욱 경화시키기 위하여 이용될 수 있다. 양생은 건조 전, 건조 동안 혹은 건조 후에 또는 이들의 임의의 조합으로 수행될 수 있다.

[0206] 다른 실시형태에 따르면, 건조된 코팅으로 피복된 기관이 제공되며, 이 건조된 코팅, 기관 혹은 이들의 조합은 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 필름의 형태로 중합체 결착제를 포함한다. 폴리하이드록시 케탈 부가물 I의 반응 생성물을 포함하는 필름은 도료, 염색제, 또는 클리어-코트일 수 있다. 반응 생성물을 포함하는 건조된 코팅은, 기관의 표면을 부분적으로 혹은 완전히 덮을 수 있는 필름의 형태로, 기관의 표면 상에 배치될 수 있다. 코팅은 표면 상에 직접 배치될 수 있거나, 또는 1종 이상의 중간생성물층(예컨대, 프라이머)가 코팅과 기관의 표면 사이에 존재할 수 있다. 부가적으로 혹은 대안적으로, 위에서 기재된 바와 같이, 코팅은 기관 내로 부분적으로 혹은 완전히 함침되어 기관의 내부면에 함침될 수 있다.

[0207] 제한적이지 않고 예시적인 것을 의미하는 이하의 실시예는 본 명세서에 기재된 각종 실시형태의 일부를 제조하는 방법 및 조성물을 예시하고 있다.

[0208] **실시예**

[0209] 실시예 1. 캄퍼 설펜산 촉매를 이용한 레블린산-1,4-뷰탄다이올-레블린산(LA-BDO-LA)의 합성

[0210] 레블린산(268.3g, 2.3mol), 1,4-뷰탄-다이올(99.3g, 1.1mol) 및 캄퍼 설펜산(73mg, 200ppm)을, 자석 교반봉, 딥스타크 트랩 및 오버헤드 응축기, 열전쌍, 및 질소 입구를 구비한 빈 500ml, 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 이 내용물을 가열 맨틀에서 140 내지 180℃에서 6시간 동안 가열하였다. 휘발성 응축물을 딥스타크 트랩(Dean Stark trap)에 수집하였다.

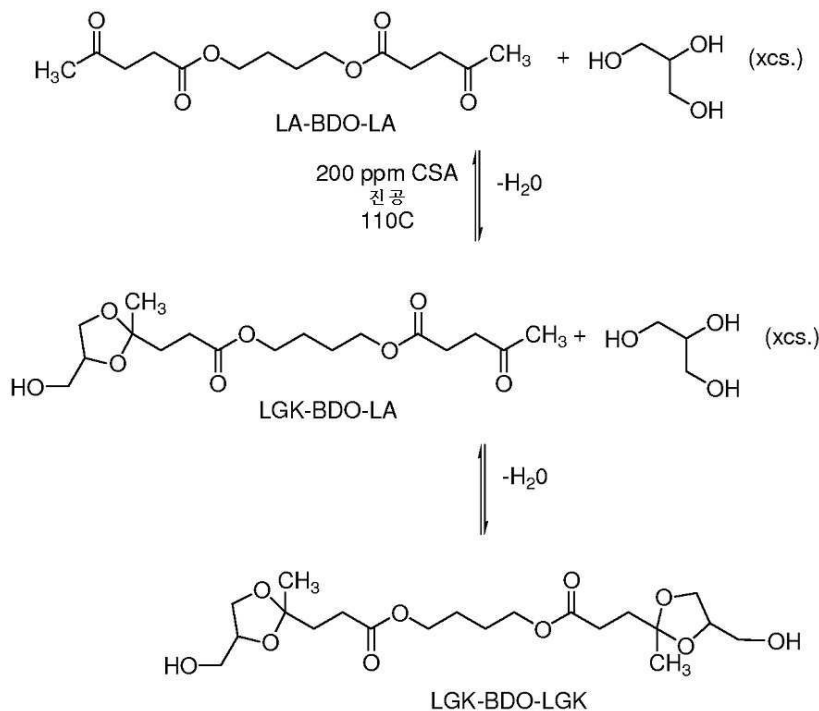
[0211] 응축물의 샘플을 테트라하이드로퓨란(THF)의 존재에 대해서 평가하였다. 이 응축물을 측정할 때 1.8중량% THF를 함유하고 있었고, 이것은 에스터화 반응 동안 THF에 대한 1,4-BDO의 1% 미만의 수율 소실과 상관이 있었다.

[0212] 반응 생성물은 냉각 시 결정화되었다. 이 결정을 물로 세척하고, 백색 고체의 샘플을 GC-FID에 의해 분석한 바, 이 조성물은 0.13% 미반응 1,4-BDO, 0.65% 미반응 레블린산, 1.1% LA-BDO-OH, 97.9% LA-BDO-LA 생성물 및 0.2% 미지의 고분자량 종을 포함하는 것으로 확인되었다. 수율은 220.7그램이었다.

[0213] 실시예 2: 폴리하이드록시 케탈 에스터 부가물 Ie의 합성.

[0214] 폴리하이드록시 케탈 다이에스터 부가물 Ie(여기서 G는 1,4-뷰틸렌이고, 폴리올 V는 글라이세롤임)의 합성은 하기 반응식 1에서처럼 수행되었다.

[0215] [반응식 1]



[0216]

[0217] 실시예 1로부터 제조된 LA-BDO-LA(57.6g, 0.2mol), 글라이세롤(73.8g, 0.8mol) 및 캄퍼 설펜산(7.5mg, 50 ppm)을, 자석 교반봉, 오버헤드 응축기를 갖춘 스타크 트랩, 열전쌍, 및 유리 마개를 구비한 빈 250ml, 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 이 내용물을 가열 맨틀에서 30 Torr 진공 하에 110℃에서 1시간 동안 가열하

였다. 휘발성 응축물을 딥 스타크 트랩에 수집하였다.

[0218] 1시간 후, 샘플을 반응기로부터 제거하고 GC-FID에 의해 분석하여, 하기 표 1에 표시된 결과를 얻었다.

표 1

체류	동질성	면적 %
7.6	BDO	0.20
8.9	글라이세롤	23.80
12.3	LA-BDO	1.22
14.8 - 15.0	LGK-BDO	19.07
15.4	LA-BDO-LA	4.69
16.2	LGK-BDO-LA	1.39
17.1	LGK-BDO-LGK	28.27
15.5 - 17.7	고분자량	15.4
	합계:	94.06

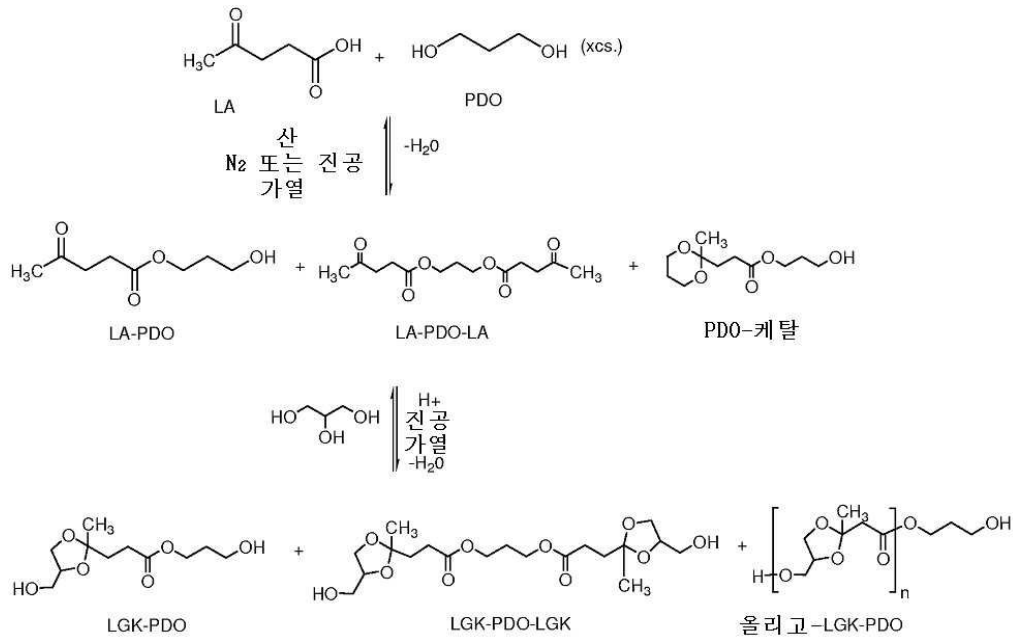
[0219]

[0220] 냉각 후, 글라이세롤을 반응 혼합물로부터 상 분리하였다. 과잉의 글라이세롤을 간단한 디캔팅 혹은 원심분리에 의해 케탈화로로부터 제거하였다. 케탈-부가물 다이올을 양성자 NMR에 의해 분석하고, 케톤기의 전체 케탈기로의 전환은 81중량%인 것으로 측정되었고, 이것은 약 74 mol%에 상당하였다.

[0221] 실시예 3 내지 5. LA-PDO 모노-올 및 LGK-PDO 다이올의 합성

[0222] LA-PDO 모노-올 및 LGK-PDO 다이올의 합성은 하기 반응식 2에 따라서 수행되었다.

[0223] [반응식 2]



[0224]

[0225] 실시예 3. LA-PDO의 합성

[0226] 레블린산(200.4g, 1.7mol), 1,3-프로판-다이올(393.4g, 5.2mol) 및 황산(8 μl, 25 ppm)을, 자석 교반봉, 오버헤드 응축기를 갖춘 스타크 트랩, 열전쌍 및 질소 입구를 구비한 빈 1ℓ, 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 이 내용물을 가열 맨틀에서 170 내지 180℃에서 대략 3시간 동안 가열하였다. 휘발성 응축물(31.5ml)을 딥 스타크 트랩에 수집하였다(이론상 회수 용적 = 31ml).

[0227] 반응기로부터의 샘플을 GC-FID에 의해 분석하여, 하기 표 2에 표시된 결과를 얻었다.

표 2

체류	동질성	면적%
6.4	1,3-PDO	46.1
9.4	레블린산	0.008
10.1	미확인된 불순물 1	0.1
11.7	LA-PDO생성물	40.0
13.8	PDO-케탈	5.3
14.9	LA-PDO-LA	4.1
16.6	미확인된 불순물 2	1.0
16.6 - 19.4	고분자량 불순물	0.2

[0228]

[0229] 이 과정은 고수율로 LA-PDO의 합성을 위하여 선택적인 것으로 확인되었다. 최종 조질의 반응 혼합물의 중량은 562g이었다. 이 반응 혼합물을 실시예 4 및 5에서 사용하기 위하여 2부분으로 분리하였다.

[0230]

실시예 4. LGK-PDO의 합성.

[0231]

실시예 3으로부터의 LA-PDO 조질의 생성물(280g, LA-PDO의 0.64mol) 및 글라이세롤(29.8g, 0.32mol)을, 자석 교반봉, 딥 스타크 트랩 및 오버헤드 응축기, 열전쌍, 및 유리 마개를 구비한 500ml, 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 이 내용물을 가열 맨틀에서 20 Torr 진공 하에 110 내지 130℃에서 12.5시간 동안 가열하였다. 휘발성 응축물(48.3g)을 딥 스타크 트랩에 수집하였다.

[0232]

12.5시간 후, 샘플을 반응기로부터 제거하고 GC-FID에 의해 분석하여, 하기 표 3에 표시된 결과를 얻었다.

표 3

동질성	GC 면적%
1,3-PDO	26.9
글라이세롤	0.4
레블린산	0.04
미확인된 불순물 1	0.1
LA-PDO	8.0
PDO-케탈	30.0
LGK-PDO	22.2
LA-PDO-LA	0.2
LGK-PDO-LGK	1.2
올리고-LGK-PDO	6.8

[0233]

[0234] 반응 혼합물을 냉각시키고, 고체인 이염기성 인산나트륨으로 중화시켰다. 이 반응 혼합물을 여과시키고, 과잉의 1,3-프로판 다이올을 진공 증류에 의해 제거하였다. GC-FID에 의해 결정된 바와 같은 최종 생성물의 조성은 하기 표 4에 표시되어 있다. 이 생성물은 농황색의 점성 액체였다.

표 4

동질성	면적 %
1,3-PDO	3.7
글라이세롤	0.02
레불린산	검출안됨
미확인된 불순물 1	0.1
LA-PDO	9.3
PDO-케탈	27.2
LGK-PDO	16.0
LA-PDO-LA	1.5
LGK-PDO-LGK	7.9
올리고-LGK-PDO	29.7

[0235]

[0236] 실시예 5. LGK-PDO의 합성.

[0237] 실시예 3으로부터의 LA-PDO 조질의 생성물(267.7g, LA-PDO 0.61mol) 및 글라이세롤(28.4g, 0.31mol)을 자석 교반 봉, 딥 스타크 트랩 및 오버헤드 응축기, 열전쌍 및 유리 마개를 구비한 빈 500ml 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 이 내용물을 가열 맨틀에서 20 Torr 진공 하에 117 내지 126°C에서 3시간 동안 가열하였다. 휘발성 응축액(23.1g)을 딥 스타크 트랩에 수집하였다.

[0238] 3시간 후, 샘플을 반응기로부터 제거하고 GC-FID에 의해 분석하여, 하기 표 5에 표시된 결과를 얻었다.

표 5

동질성	GC 면적 %
1,3-PDO	35.2
글라이세롤	0.75
레불린산	0.01
미확인된 불순물 1	0.08
LA-PDO	15.8
PDO-케탈	19.1
LGK-PDO	19.5
LA-PDO-LA	0.55
LGK-PDO-LGK	1.36
올리고-LGK-PDO	4.84

[0239]

[0240] 반응 혼합물을 냉각시키고, 고체인 이염기성 인산나트륨으로 중화시켰다. 이 반응 혼합물을 여과시키고, 과잉의 1,3-프로판 다이올을 진공 증류에 의해 제거하였다. GC-FID에 의해 결정된 바와 같은 최종 생성물의 조성은 하기 표 6에 표시되어 있다. 이 생성물은 농황색의 점성 액체였다.

표 6

동질성	면적 %
1,3-PDO	1.0
글라이세롤	0.06
레블린산	검출안됨
미확인된 불순물 1	0.01
LA-PDO	13.2
PDO-케탈	23.3
LGK-PDO	29.9
LA-PDO-LA	2.3
LGK-PDO-LGK	4.2
올리고-LGK-PDO	22.1

[0241]

[0242] 실시예 6.

[0243] 캄페 설포산을 에스터화 촉매로서 이용한 것을 제외하고 실시예 3을 2ℓ 반응 케틀(kettle)에서 반복하였다. 150 내지 160℃의 온도에서 4시간 40분 후 반응을 중지시켰다. 휘발물 56.5g을 반응 동안 수집하였다. 반응기로부터의 샘플을 GC-FID에 의해 분석하여, 하기 표 7에 표시된 결과를 얻었다.

표 7

동질성	면적 %
1,3-PDO	45.4
레블린산	0.004
미확인된 불순물 1	0.5
LA-PDO	43.3
PDO-케탈	3.7
LA-PDO-LA	5.4
미확인된 불순물 2	0.8
고분자량 불순물	0.1

[0244]

[0245] 이 플라스크 내에, 글라이세롤(160.73g, 1.7mol)을 첨가하고, 20 torr의 진공 하에 110℃로 가열함으로써 반응을 시작하였다. 대략 4시간 후 가열을 중지함으로써 반응을 정지시키고, 이 시점에서 휘발성 증류액 43.4g을 수집하였다. 이 반응 혼합물의 샘플을 GC-FID에 의해 분석하여 하기 표 8에 표시된 결과를 얻었다.

표 8

동질성	면적 %
1,3-PDO	41.2
글라이세롤	2.5
레블린산	0.01
미확인된 불순물 1	0.6
LA-PDO	19.5
PDO-케탈	5.2
LGK-PDO	20.0
LA-PDO-LA	1.3
LGK-PDO-LGK	0.7
올리고-LGK-PDO	2.7

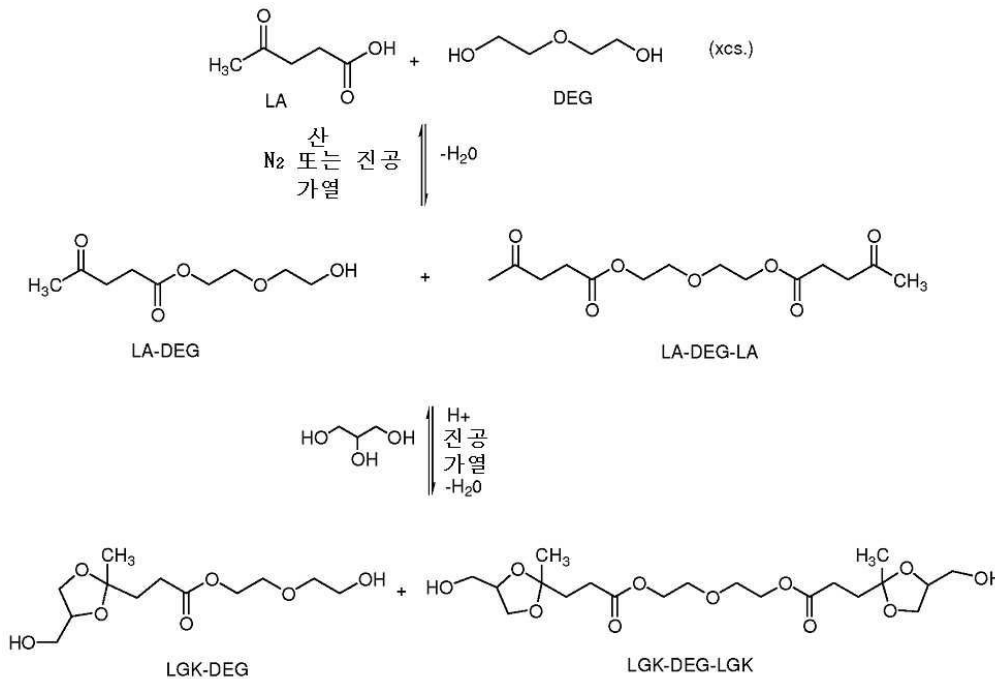
[0246]

[0247] 이 조질의 반응 혼합물은 실시예 4 또는 5에 비해서 목적으로 하는 LGK-PDO 다이올 생성물을 제조하도록 고도로 선택성을 보이며, 이는 더 많은 PDO-케탈 모노-작용성 알코올생성물을 제공하였다.

[0248] 실시예 7: LGK-DEG-LGK 다이올의 합성

[0249] G가 디에틸렌 글라이콜로부터 유도되고, 폴리올 V가 글라이세롤인 폴리하이드록시 케탈 다이에스터 부가물 Ie의 합성은 하기 반응식 3에서처럼 수행하였다.

[0250] [반응식 3]



[0251]

[0252] 레블린산(151g, 1.3mol), 디에틸렌 글라이콜(412.4g, 3.9mol) 및 캄페 설펜산(0.114g)을, 자석 교반봉, 오버헤드 응축기를 갖춘 스타크 트랩, 열전쌍 및 질소 입구를 구비한 빈 1ℓ 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 이 내용물을 질소 스위프트 하에 170℃에서 대략 3.5시간 동안 가열하였다. 내용물을 190℃에서 추가로 1.5시간 동안 가열하였다. 휘발성 내용물(23ml)을 딥 스타크 트랩에 수집하였다(이론치 = 23ml).

[0253] 상기 반응기의 샘플을 GC-FID에 의해 분석한 바, 조성물은 하기 표 9에 표시된 바와 같은 것으로 확인되었다.

표 9

동질성	면적 % (GC-FID)
디에틸렌 글라이콜	47.9
레블린산	검출안됨
미확인된 불순물	2.3
LA-DEG 생성물	43.3
LA-DEG-LA	6.5

[0254]

[0255] 이 과정은 고수율로 LA-DEG의 합성을 위하여 선택적인 것으로 확인되었다.

[0256] 글라이세롤(107.5g, 1.17mol)을 LA-DEG 조질의 반응 혼합물에 첨가하였다. 내용물을 가열 맨틀에서 10 내지 35 Torr 진공 하에 90℃에서 2시간 동안 가열하였다. 2시간 반응 후, 이 반응물에 캄페 설펜산 촉매 52mg을 주입하였다. 얻어진 내용물을 10 Torr 진공 하에 90℃에서 추가로 1.5시간 가열하였다. 휘발성 응축물(15 내지 16 ml)을 딥 스타크 트랩에 수집하였다. 샘플을 GC-FID에 의해 분석하여 하기 표 10에 표시된 결과를 얻었다.

표 10

동질성	면적 % (GC-FID)
다이에틸렌 글라이콜	48.4
레블린산	검출안됨
글라이세롤	검출안됨
LA-DEG	19.1
LGK-DEG 생성물	23.5
LA-DEG-LA	1.2
미지의 조성물의 불순물	7.8

[0257]

[0258]

내용물을 10 Torr 진공 하에 100 내지 110°C에서 추가로 1시간 동안 가열하였다. 해당 내용물을 냉각시키고 이염기성 인산나트륨으로 중화시키고 나서, 70°C에서 1시간 동안 교반하고 여과시켰다. 반응 혼합물을 150°C 및 0.5 Torr에서 와이프드 필름 증발기(wiped film evaporator: WFE) 상에서 증류시켰다. 하부에 대한 오버헤드부(overhead)의 분리비는 대략 60:40이었다. 제1WFE 정제로부터의 바닥부는 150°C 및 0.1 내지 0.2 Torr에서 WFE에 의해 증류되었다. 하부에 대한 오버헤드부(overhead)의 분리비는 35분 동안 대략 60:40이었고, 45분 동안 90:10으로 변화되었다. 샘플은 GC-FID에 의해 분석하였다. 조성은 하기 표 11에 표시된 바와 같이 된 것으로 확인되었다.

표 11

동질성	면적 % (GC-FID)
다이에틸렌 글라이콜	1.3
환식 불순물	1.3
글라이세롤	검출안됨
LA-DEG	3.9
LGK-DEG 생성물	82.1
LA-DEG-LA	2.9
미지의 조성물의 불순물	8.5

[0259]

[0260]

생성물은 무색의 점성 액체였다. YI는 1.4였고, 점도는 25°C에서 330 cP였다. 이것은 ¹H NMR에 의해 케톤/케탈 비가 0.29로 나타났다.

[0261]

실시에 8. 폴리우레탄 발포체

[0262]

강성 폴리우레탄 발포체는 실시에 7로부터의 생성물을 이용해서 제조하였다. 이 발포체에 대한 조성은 하기 표 12에 표시된 바와 같았다.

표 12

A-사이드	EW	그램	ml
몬두르(Mondur)(등록상표) MRS(바이엘-PMDI)	133	23.75	19.47
B-사이드	EW	부	그램
실시에 7	139	100	19.21
물	9	0.8	0.15
L6900(모멘티브사(Momentive))		2	0.38
폴리카트(Polycat) 8(등록상표)(에어프로덕츠사)		1	0.19
폴리카트(Polycat) 5(등록상표)(에어프로덕츠사)		0.3	0.06
HFC-245FA(듀폰사)		30	5.76

[0263]

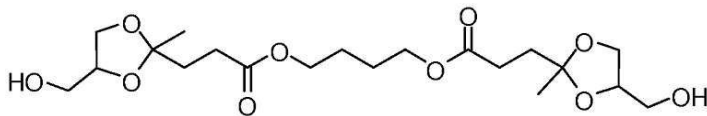
[0264] B-사이드는 혼합물이 균질한 것을 확실하게 하기 위하여 1분 동안 실온에서 혼합하였다. 중합체성 아이소사이아네이트인 몬두르(Mondur)(등록상표) MRS를 주사기를 통해서 첨가하였다. 반응 혼합물을 고속 믹서에 의해 1800rpm에서 10초간 교반하였다. 임펠러를 제거하고, 발포체가 부풀어 경화되도록 방지하였다. 얻어진 발포체를 실온에서 24시간 숙성시켰다. 이 발포체를 전기 줄톱으로 정사각형으로 잘랐다. 샘플들을 오븐 속에서 25℃, 50% 상대습도에서 48시간 숙성시켰다. 발포체의 밀도는 38.6 kg/m³였다. 샘플들에 대해서 ASTM D1621에 따라서 MTS 인스트론 인스트루먼트(Instron Instrument) 상에서 압축 강도를 분석하였다. 압축 강도는 228.2 kPa 인 것으로 확인되었다. 이 발포체는 사실상 상당히 강성이었다.

[0265] 실시예 9. LA-BDO-LA

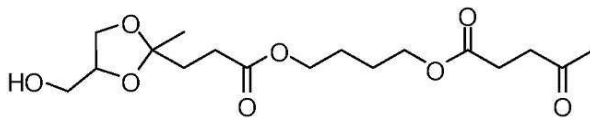
[0266] LA-BDO-LA의 순수한 샘플은 순수한(95% 초과) 레불린산 및 과잉의 1,4-뷰탄다이올로부터 제조되었다. 결정화 후, 단리된 LA-BDO-LA는, GC-FID(피크 면적)에 의해 결정된 바와 같이, 순도가 98.5%를 초과하였다.

[0267] 실시예 10.

[0268] 자석 교반봉을 구비한 250ml 둥근 바닥 플라스크에 실시예 9에서 제조된 LA-BDO-LA 60.10g, 글라이세롤 96.48g 및 캄페 설포산 33.3mg(210 ppm)을 주입하였다. 상기 반응 플라스크를 짧은 경로(short path) 증류 장치 상에 조립하여 150 Torr의 압력으로 배기시켰다. 이어서 반응물을 10 Torr로 더욱 감압시키기 전에 100℃로 가열시켰다. 반응은 10 내지 13 Torr 그리고 114 내지 118℃에서 10.5시간 동안 유지하고, 이 시점에서 반응물을 진공 하에 실온까지 냉각시켰다. 최종 단리된 생성물(126.05g)은 GC-FID 및 GC-MS에 의해 결정된 바와 같이 LGK-BDO-LGK(구조 I) 31.0%, LGK-BDO-LA(구조 II) 1.7% 및 미반응 글라이세롤 32.2%를 함유하였다.



구조 I. LGK-BDO-LGK



구조 II. LGK-BDO-LA

[0269]

[0270] 실시예 11. LA-BDO-LA 및 황산

[0271] 교반 중인 둥근 바닥 플라스크에 실시예 9에서 제조된 LA-BDO-LA 60.10g, 글라이세롤 96.48g 및 진한 황산(다우 화학사) 32.9mg(210 ppm)를 첨가하였다. 상기 반응 플라스크를 짧은 경로 증류 장치 상에 조립하여 150 Torr의 압력으로 배기시켰다. 이어서 반응물을 10 Torr로 더욱 감압시키기 전에 100℃로 가열시켰다. 반응은 10 내지 13 Torr 그리고 114 내지 118℃에서 10.5시간 동안 유지하고, 이 시점에서 반응물을 진공 하에 실온까지 냉각시켰다.

[0272] 실시예 12. 암버리스트 35 촉매를 이용한 제조

[0273] 교반 중인 둥근 바닥 플라스크에 실시예 9에서 제조된 LA-BDO-LA 60.10g, 글라이세롤 96.48g 및 암버리스트 35 촉매(다우 화학사) 32.9mg(210 ppm)을 첨가하였다. 이 반응 플라스크를 짧은 경로 증류 장치 상에 조립하여 150 Torr의 압력으로 배기시켰다. 이어서 반응물을 10 Torr로 더욱 감압시키기 전에 100℃로 가열시켰다. 반응은 10 내지 13 Torr 그리고 114 내지 118℃에서 10.5시간 동안 유지하고, 이 시점에서 반응물을 진공 하에 실온까지 냉각시킬 수 있다.

[0274] 실시예 13.

[0275] 실시예 11에서 제조된 조질의 반응 혼합물을 와이프드 필름 증발기(WFE) 상에서 정제시킨다. 이 WFE는 조질의 반응 혼합물이 1g/분의 속도로 첨가되기 전에 먼저 대략 200 mTorr 및 98 내지 104℃ 부근에서 평형화된다. 저비등 및 고비등 분획은, GC-FID 및 ¹H NMR에 의해 결정되는 바와 같이, 고비등 분획 내에 소량의 LGK-DEG-LGK를 지닌 상태로 얻어진다. ¹H NMR 스펙트럼으로부터, 원래의 LA-BDO-LA의 케톤기의 92%가 3.4 ppm에서 LGK의 주된

하이드록실기에 대한 양성자 알파의 것에 비해서 2.1 ppm에서 나타나는 케톤기에 인접한 양성자에 대응하는 신호의 적분에 의해 결정되는 바와 같이 케탈화된다. ¹H NMR 스펙트럼에서 관찰되는 대략 5% 글라이세롤을 비롯하여, 반응 혼합물의 평균 작용화도는 1.9인 것으로 계산된다.

- [0276] 실시예 14. 선연적인 암버리스트 35 촉매를 이용한 LA-PDO-LA
- [0277] 교반 중인 둥근 바닥 플라스크에 실시예 9에서 제조된 LA-PDO-LA 60.10g, 글라이세롤 96.48g 및 암버리스트 35 촉매(다우 화학사) 32.9mg(210 ppm)을 첨가하였다. 이 반응 플라스크를 짧은 경로 증류 장치 상에 조립하여 150 Torr의 압력으로 배기시켰다. 이어서 반응물을 10 Torr로 더욱 감압시키기 전에 100℃로 가열시켰다. 반응은 10 내지 13 Torr 그리고 114 내지 118℃에서 10.5시간 동안 유지하고, 이 시점에서 반응물을 진공 하에 실온까지 냉각시켰다.
- [0278] 실시예 15.
- [0279] 실시예 14의 조질의 반응 혼합물의 정제는 와이프드 필름 증발기(WFE) 상에서 달성된다. WFE는 조질의 반응 혼합물이 대략 1 g/분의 속도로 첨가되기 전에 먼저 200 mTorr 및 100℃ 부근에서 평형화된다. 저비등 및 고비등 분획은 고비등 분획 내에 소량의 LGK-DEG-LGK를 지닌 상태로 얻어질 것이다. 얻어진 고비등 분획은 5% 이하의 글라이세롤을 함유하고 평균 작용도가 1.85 내지 2.05를 나타낼 것으로 예상된다.
- [0280] 실시예 16. LA-DEG-LA 및 황산. 선연적
- [0281] 교반 중인 둥근 바닥 플라스크에 실시예 9에서 제조된 LA-DEG-LA 60.10g, 글라이세롤 96.48g 및 진한 황산(다우 화학사) 32.9mg(210 ppm)을 첨가한다. 이 반응 플라스크를 짧은 경로 증류 장치 상에 조립하여 150 Torr의 압력으로 배기시킨다. 이어서 반응물을 10 Torr로 더욱 감압시키기 전에 100℃로 가열시킨다. 반응은 10 내지 13 Torr 그리고 114 내지 118℃에서 10.5시간 동안 유지하고, 이 시점에서 반응물을 진공 하에 실온까지 냉각시킬 수 있다.
- [0282] 실시예 17. 선연적인 LA-DEG-LA 및 암버리스트 35 촉매
- [0283] 교반 중인 둥근 바닥 플라스크에 실시예 7에서 제조된 LA-DEG-LA 60.10g, 글라이세롤 96.48g 및 암버리스트 35 촉매(다우 화학사) 32.9mg(210 ppm)를 첨가한다. 반응 플라스크를 짧은 경로 증류 장치 상에 조립하여 150 Torr의 압력으로 배기시킨다. 이어서 반응물을 10 Torr로 더욱 감압시키기 전에 100℃로 가열시킨다. 반응은 10 내지 13 Torr 그리고 114 내지 118℃에서 10.5시간 동안 유지하고, 이 시점에서 반응물을 진공 하에 실온까지 냉각시킬 수 있다.
- [0284] 실시예 18
- [0285] 실시예 16 또는 17의 조질의 반응 혼합물의 정제는 와이프드 필름 증발기(WFE) 상에서 달성된다. WFE는 조질의 반응 혼합물이 대략 1 g/분의 속도로 첨가되기 전에 먼저 200 mTorr 및 100℃ 부근에서 평형화된다. 저비등 및 고비등 분획은 고비등 분획 내에 소량의 LGK-DEG-LGK를 지닌 상태로 얻어질 것이다.
- [0286] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 단수 표현은 달리 본문에 명확하게 표시하지 않는 한, 복수 형태도 포함하도록 의도된다. 동일한 성분 혹은 특성을 지향하는 모든 범위의 종말점은 종말점을 포함하며, 독립적으로, 수식어 "사이"가 이용된 경우를 제외하고 조합가능하다. 양과 관련하여 이용되는 수식어 "약"은 규정된 값을 포함하며, 본문에 기재된 의미를 지닌다(예컨대, 특정 양의 측정과 관련하여 오차의 정도를 포함한다). "조합물"은 배합물, 혼합물, 합금, 반응 생성물 등을 포함한다.
- [0287] 일반적으로, 조성물 또는 방법은 대안적으로 개시된 임의의 적절한 성분들 혹은 단계들을 포함하거나, 이루어지거나 혹은 본질적으로 이루어질 수 있다. 본 발명은 부가적으로 혹은 대안적으로 종래의 조성물에서 이용되거나, 또는 다르게는 본 발명의 특허청구범위의 기능 및/또는 대상의 달성을 필요로 하지 않는 임의의 성분, 물질, 요소, 보조제 혹은 중, 또는 단계가 전혀 없거나 실질적으로 없도록 조성될 수 있다.
- [0288] 달리 규정되지 않는 한, 이용된 모든 용어(기술적 및 과학적 용어를 포함함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 것과 동일한 의미를 지닌다. 화합물은 표준 명명법을 이용해서 기재된다. 임의의 표시된 기호 치환되지 않은 임의의 위치는, 수소 원자, 또는 표시된 바와 같은 결합에 의해 채워진 그의 가전자를 지니는 것으로 이해해야 한다. 두 문자 혹은 기호 사이에 있지 않은 대쉬("-")은 치환체용의 부착점을 나타내는데 이용된다. 예를 들어, -CHO는 카보닐기의 탄소를 통해서 부착된다.
- [0289] "알킬"은 적어도 1의 원자가 및 명시된 수의 탄소 원자를 지니는 직쇄 혹은 분지쇄의 포화 지방족 탄화수소를

의미한다. "알킬렌"은 t 또는 p+q의 값으로 결정되는 바와 같이 적어도 2의 원자가와 명시된 수의 탄소 원자를 지니는 직쇄 혹은 분지쇄의 2가 지방족 탄화수소기를 의미한다. "아릴"은, 모든 고리를 이루는 부재들이 탄소이고 고리가 방향족이며 적어도 1의 원자를 지니는 환식 부분을 의미한다. 하나보다 많은 고리가 존재할 수 있고, 임의의 추가의 고리는 독립적으로 방향족, 포화 혹은 부분 불포화될 수 있으며, 융합된, 펜던트, 스피로 고리 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0290] "하이드로카빌렌"은 구조에 표시된 치환 수에 비추어 특정 수의 탄소 원자와 적절한 원자를 지니는 기를 의미한다. 하이드로카빌렌기는 적어도 탄소와 수소를 포함하며, 선택적으로 N, O, S, Si, P, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 1 또는 그 이상(예컨대, 1 내지 8)의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 하이드로카빌렌기는 C1-30 알킬, C2-30 알케닐, C2-30 알키닐, C6-30 아릴, C7-30 아릴알킬, C1-12 알콕시, C1-30 헤테로알킬, C3-30 헤테로아릴알킬, C3-30 사이클로알킬, C3-15 사이클로알케닐, C6-30 사이클로알키닐, C2-30 헤테로사이클로알킬, 할로젠(F, Cl, Br 또는 I), 하이드록시, 나이트로, 사이아노, 아미노, 아자이드, 아미디노, 하이드라지노, 하이드라조노, 카보닐, 카바밀, 티올, 카복시(C1-6알킬) 에스터, 카복실산, 카복실산염, 설폰산 또는 그의 염 및 인산 혹은 그의 염으로부터 독립적으로 선택된 하이드로카빌렌기에 의해 허용되는 원자가까지 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있거나 비치환될 수 있다.

[0291] 각종 화합물의 입체화학은 명시적으로 표시되어 있지 않지만, 이 개시 내용은 모든 이성질체를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0292] 모든 인용된 특허, 특허 출원 및 기타 참고문헌은 본 명세서에 이들의 전문이 참조로서 포함된다.

[0293] 본 발명은 예시적인 실시형태를 참조하여 설명하였지만, 당업자라면 본 발명의 범위로부터 벗어나는 일없이 각종 변화가 실시될 수 있고, 그 요소들에 등가물이 치환될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 또한, 본 발명의 주된 범위로부터 벗어나는 일 없이 본 발명의 교시에 특정 상황 혹은 재료를 채택하기 위하여 많은 변형이 행해질 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기 위하여 상정된 최상의 모드로서 개시된 구체적인 실시형태로 제한되지 않지만, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 들어가는 모든 실시형태를 포함하도록 의도된다.