	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0012039 (43) 공개일자 2014년01월29일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 8/14</i> (2006.01) <i>B01J 19/12</i> (2006.01) <i>C08J 3/28</i> (2006.01) <i>C08F 16/06</i> (2006.01) <i>C08F 8/34</i> (2006.01) <i>H05B 6/80</i> (2006.01)		(71) 출원인 클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드 브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오 박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩
(21) 출원번호 10-2013-7016842		(72) 발명자 크롤 마티아스 독일 55296 하르스하임 암 라인헤젠브릭 27
(22) 출원일자(국제) 2011년12월08일 심사청구일자 없음		모르쉬호이저 로만 독일 55122 마인츠 야콥-니콜라우스-백 4
(85) 번역문제출일자 2013년06월27일		솔츠 한스 위르겐 독일 63755 알체나우 인 덴 뵐게르텐 58
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/006172		
(87) 국제공개번호 WO 2012/089296 국제공개일자 2012년07월05일		
(30) 우선권주장 10 2010 056 565.2 2010년12월30일 독일(DE)		(74) 대리인 장훈

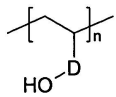
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **하이드록실 그룹을 포함하는 중합체를 변형시키는 방법**

(57) 요약

본 발명은, 하이드록실 그룹을 포함하고 화학식 I의 반복 구조 단위들을 갖는 중합체(A)를 화학식 II의 카복실산 B1) 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르 B2)와 반응시키는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 하이드록실 그룹을 포함하는 중합체(A)는 화학식 II의 카복실산 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르의 존재하에 그리고 물의 존재하에 마이크로파로 노광됨으로써 수행된다.

화학식 I



화학식 II



화학식 III



상기 화학식 I 내지 III에서,

D는 중합체 주쇄와 하이드록실 그룹 사이의 직접 결합, C₁-C₆-알켄 그룹, C₅-C₁₂-아릴렌 그룹, 화학식 -O-R²-의 옥시알킬렌 그룹, 화학식 -C(O)-O-R²-의 에스테르 그룹, 또는 화학식 -C(O)-N(R⁸)R²-의 아마이드 그룹이고, R²는 C₂-C₁₀-알켄 그룹이고, R⁸은 수소이거나 또는 임의로 치환된 C₂-C₁₀-알킬 그룹이고, n은 3 내지 5000의 수이고, R¹은 2 내지 50개의 C 원자를 갖는 탄화수소 그룹이고, R⁷은 C₁-C₄-알킬 그룹이다.

상기 반응 혼합물은 마이크로파 방사선에 의해 100℃ 이상의 온도로 가열된다.

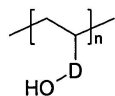
특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 반복 구조 단위들을 갖는 하이드록실-함유 중합체 A)를 화학식 II의 카복실산 B1) 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르 B2)와 반응시키는 방법으로서,

상기 방법은 상기 하이드록실-함유 중합체 A)를 상기 화학식 II의 카복실산 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르의 존재하에 그리고 물의 존재하에 마이크로파로 조사함으로써 수행되고, 상기 반응 혼합물은 마이크로파 조사에 의해 100℃ 이상의 온도로 가열되는, 방법.

화학식 I



화학식 II



화학식 III



상기 화학식 I 내지 III에서,

D는 중합체 주쇄와 하이드록실 그룹 사이의 직접 결합, C₁-C₆-알킬렌 그룹, C₅-C₁₂-아릴렌 그룹, 화학식 -O-R²-의 옥시알킬렌 그룹, 화학식 -C(O)-O-R²-의 에스테르 그룹, 또는 화학식 -C(O)-N(R⁸)R²-의 아마이드 그룹이고,

R²는 C₂-C₁₀-알킬렌 라디칼이고,

R⁸은 수소이거나 또는 치환체들을 함유할 수 있는 C₂-C₁₀-알킬 라디칼이고,

n은 3 내지 5000의 수이고,

R¹은 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼이고,

R⁷은 C₁-C₄-알킬 라디칼이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체가 상기 화학식 I의 구조 단위들 뿐만 아니라, 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 추가의 구조 단위들을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항 및/또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 I의 구조 단위들이 비닐 알코올로부터 유도되는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체가 상기 화학식 I의 구조 단위들 뿐만 아니라, 비닐 아세테이트로부터 유도된 구조 단위들을 또한 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, R¹이 알킬 라디칼인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 카복실산 B1) 또는 상기 카복실산 B2)가 적어도 하나의 카복실산과 적어도 하나의 디카복실산의 혼합물 또는 적어도 하나의 카복실산 에스테르와 적어도 하나의 디카복실산 에스테르의 혼합물인, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 전환용으로 사용된 상기 반응 혼합물이 물을 5 내지 98중량% 함유하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 전환용으로 사용된 상기 반응 혼합물이 물과 하나 이상의 수산화성 유기 용매의 혼합물을 5 내지 98중량% 함유하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 용매 혼합물 중의 상기 수산화성 유기 용매의 비율이 1 내지 75중량%인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 마이크로파 방사선에 의해 100℃ 이상의 온도로 가열되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 중합체 A)의 에스테르 함유 공단량체 단위들이 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2)와 에스테르교환되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 마이크로파 조사가 마이크로파 투과성 고융점 재료로부터 제조된 유동 튜브(flow tube)에서 수행되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 마이크로파의 진행 방향에 있는 상기 반응 튜브의 종축이 단일모드 마이크로파 조사장치(monomode microwave applicator) 내에 존재하는, 방법.

청구항 14

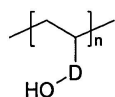
제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 마이크로파 조사장치가 공동 공진기(cavity resonator)의 형태를 취하는, 방법.

청구항 15

하이드록실-함유 중합체의 에스테르로서,

상기 하이드록실-함유 중합체의 에스테르는, 화학식 I의 반복 구조 단위들을 갖는 하이드록실-함유 중합체 A)와 화학식 II의 카복실산 B1) 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르 B2)의 반응으로서, 여기서, 하이드록실-함유 중합체 A)는 화학식 II의 카복실산 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르의 존재하에 그리고 물의 존재하에 마이크로파로 조사되고, 상기 반응 혼합물은 마이크로파 조사에 의해 100℃ 이상의 온도로 가열되는 반응에 의해 제조된 하이드록실-함유 중합체의 에스테르.

화학식 I



화학식 II

R^1 -COOH

화학식 III

R^1 -COOR⁷

상기 화학식 I 내지 III에서,

D는 중합체 주쇄와 하이드록실 그룹 사이의 직접 결합, C₁-C₆-알킬렌 그룹, C₅-C₁₂-아릴렌 그룹, 화학식 -O-R²-의 옥시알킬렌 그룹, 화학식 -C(O)-O-R²-의 에스테르 그룹, 또는 화학식 -C(O)-N(R⁸)R²-의 아마이드 그룹이고,

R²는 C₂-C₁₀-알킬렌 라디칼이고,

R⁸은 수소이거나 또는 치환체들을 함유할 수 있는 C₂-C₁₀-알킬 라디칼이고,

n은 3 내지 5000의 수이고,

R¹은 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼이고,

R⁷은 C₁-C₄-알킬 라디칼이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하이드록실-함유 부가 중합체를 마이크로파 장에서의 상기 중합체의 수용액의 중합체-유사 에스테르 화에 의해 변형시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다수의 하이드록실 그룹을 함유하는 고분자량 합성 중합체, 예를 들어, 폴리(비닐 알코올)은 이의 용점 이상의 온도에서 매우 점성인 재료로 전환되는 비이온성의 수용성 열가소성 중합체이다. 상기 중합체의 수용해도는 상기 중합체 중의 하이드록실 그룹의 농도를 포함하는 인자들에 좌우되고, 폴리(비닐 알코올)의 특별한 경우에는 상기 중합체의 수용해도는 또한 상기 중합체의 제조에 사용되는 폴리(비닐 아세테이트)의 가수분해도의 함수이다. 예를 들어, 높은 가수분해 수준을 갖는 폴리(비닐 알코올)은 매우 결정성이고, 열수에서만 용해 가능하다. 폴리(비닐 알코올)은 흥미로운 물리화학적 특성, 예를 들어, 층 및 필름 형성, 유화 특성 및 접착성을 갖고, 이는 다수의 공업 분야들의 관심사임을 의미한다. 또한, 폴리(비닐 알코올)은 높은 인장 강도를 갖지만, 이는, 예를 들어, 공기 습도가 증가하는 경우에 수분 함량에 의한 탄성 증가로 바뀌며, 이는, 예를 들어, 필름의 더 큰 신장성에서 분명해진다.

[0003] 화학적 변형은 광범위한 한계 내에서 하이드록실-함유 중합체의 특성에 영향을 끼칠 수 있다. 예를 들어, 소수성 변형은 화학약품 및 용매에 대한 상기 중합체의 내성, 및 또한 상기 중합체의 열 안정성을 향상시킬 수 있다. 다른 한편, 예를 들어, 폴리(비닐 알코올)의 경우, 인장 강도는 심지어 높은 공기 습도의 경우에도 수용해도의 손실 없이 소수성 변형 후에 유지된다. 특히, 비교적 장쇄 알킬 라디칼에 의한 변형은 수행 특성에 매우 유리한 중합체 내부 가소화를 수득한다. 예를 들어, 종이 및 텍스타일 공업에서의 각종 용도를 위해, 특히 냉수에서 낮은 용해도를 갖는 폴리비닐 알코올이 유리한데, 그 이유는, 이들이 표면 피복물의 내수성을 향상시키기 때문이다. 소수성을 위한 표준 방법은, 예를 들어, 알데히드에 의한, 특히 부티르알데히드에 의한 아세탈화이다.

[0004] 그러나, 알데히드는 제한된 화학적 안정성만을 갖고, 따라서, 알데히드의 취급은 특별한 보호를 요한다. 알데히드, 특히 비교적 장쇄 알킬 라디칼을 갖는 알데히드는 또한 공업적 규모에서 한정된 이용 가능성을 갖고, 따라서 가능한 변형에 사용 가능한 범위는 매우 제한된다. 또한, 소수성으로 변형된 폴리(비닐 알코올)의 제조는 다량의 기술 자원을 요구하고 따라서 비용이 많이 들며, 알데히드쇄 길이가 4개의 탄소 원자를 초과하는 경우, 알데히드는 물에 불용성이 되고, 이는 세척에 의해 과량을 알데히드를 제거하는 것과 변형된 중합체를 정제하는 것을 매우 어렵게 한다. 과량의 알데히드, 특히 과량의 알데히드 혼합물의 처리는 또한 매우 복잡해진다. 이

러한 형태의 변형된 중합체들이 실험실에서 이용될 수 있지만, 이들은 공업적 규모의 제조에 너무 많은 복잡함 및 너무 많은 비용을 수반한다. 또한, 더 높은 아세틸화도에서, 특히 저함량의 유리 OH 그룹을 갖는 중합체의 경우, 분자내 아세탈화를 통한 중합체의 가교결합이 흔히 발생하고, 이는 본 유도체화 방법의 유용성을 제한한다.

[0005] 중합체 및 유도체화제의 상이한 용해도는 또한 균질한 생성물의 제조시 상당한 제조시 어려움을 일으킨다. 중합체-유사 반응을 위해, 반응될 중합체는, 균질한 반응을 보장하기 위해 가용성이거나 적어도 팽윤된 형태로 전환되어야 한다. 상기 중합체가 반응 매질에 불용성인 경우에는 표면 반응만이 가능하고, 상기 중합체가 반응 매질에서 팽윤되는 경우에 반응 속도는 중합체 매트릭스의 세공에서 작용성 그룹의 접근 가능성에 좌우된다. 또한, 부분적으로 결정성인 중합체에서, 반응은 실질적으로 무정형 영역에서만 발생하는데, 그 이유는, 결정성 영역에서의 확산 공정이 매우 느리기 때문이다.

[0006] 무용매 형태의 하이드록실-함유 중합체, 예를 들어, 폴리비닐 알코올은 고체이거나, 열에 의해 또는 균일한 화학 반응용 용매에 의해 용해되어야 하는 매우 점성인 재료이다. 대부분의 하이드록실-함유 중합체를 위한 바람직한 용매는 물이다. 그러나, 물은 일반적으로 축합 반응용 용매로서는 매우 적합하지는 않은데, 그 이유는, 이것이 반응 평형을 반응물들 쪽으로 이동시키기 때문이다. 또한 일반적으로 폴리(비닐 알코올)과 같은 상기한 중합체를, 예를 들어, 극성 비양성자성 용매, 예를 들어, 디메틸 설펍사이드, 포름아미드, 디메틸포름아미드 및 헥사메틸포스포아미드에 용해시킬 수 있다. 전환 완료시 이러한 고비점 용매의 제거 과정에서, 상기 중합체는 일반적으로 열 손상을 경험하고, 이는, 많은 경우, 이를 추가로 사용하기에 불안정하게 한다.

[0007] DE-A 제10 2009 001 382호에 따라, 하이드록실-함유 중합체, 예를 들어, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세탈 또는 이들의 유도체들은 또한 알킬케텐 다이머와의 반응에 의해 소수성화되거나 내부적으로 가소화될 수 있다. 그러나, 본 명세서에서 다시 공업적으로 이용 가능한 유도체화제의 선택은 제한된다. 본 명세서에서 반응은 바람직하게는 압출기 내에서 100℃ 이상의 온도에서 유기 용매 중에서 또는 용매 없이 수행된다.

[0008] 마찬가지로, 예를 들어, 비교적 장쇄 알킬 라디칼을 함유하는 단량체와 비닐 아세테이트와의 (공)중합에 의해 상응하는 (공)중합체를 제조하는데에는 한계가 있는데, 그 이유는, 적합한 단량체, 예를 들어, 비교적 장쇄 카복실산의 알킬 비닐 에스테르가 제한된 정도로만 공업적으로 이용 가능하며, 대부분의 경우에 매우 비싸기 때문이다. 또한, 아실 그룹의 하이드록실 그룹으로의 후속적인 가수분해는 또한 장쇄 에스테르를 적어도 부분적으로 가수분해시킨다. 따라서, 이러한 소수성으로 변형된 하이드록실-함유 중합체의 공업적 용도는 지금까지 몇몇 분야로 한정되어 있다.

[0009] 하나의 바람직한 가능성은 수용성이고 하이드록실을 함유하고 또한 비이온성인 중합체를 일작용성 시약에 의해 변형시키는 것이며, 이들 시약은 저렴하고, 광범위한 범위의 치환체와 함께 이용 가능하고, 가교결합하는 경향이 없다. 이러한 목적에 적합한 방법은, 예를 들어, 모노카복실산에 의한 에스테르화일 것이다. 종래 기술에 따라, 반응성 산 유도체, 예를 들어, 산 무수물, 산 염화물 또는 에스테르를 갖는 소수성 장쇄 카복실산에 의한, 하이드록실-함유 중합체의 중합체-유사 에스테르화가 가능하다. 그러나, 이는, 제거되고 처분되거나 후 처리되어야 하고 높은 비용을 유발하는 적어도 등몰량의 카복실산, 염 또는 알코올을 발생시킨다. 하이드록실-함유 중합체, 예를 들어, 폴리(비닐 알코올)은 필수적으로 물에만 용해성이기 때문에, 반응성 산 유도체와 물의 반응은 추가로 바람직하지 않은 부산물을 형성한다. 직접 경로에 의한 하이드록실-함유 중합체와 유리 카복실산의 에스테르화는, 중합체와 산의 상이한 점도들 및 다른 한편으로는 유기 용매에 대한 중합체의 불용성 때문에 추가로 문제가 된다. US 제2601561호에 따라, 폴리(비닐 알코올)은, 페놀, 크레졸 또는 크실레놀과 같은 용매 중에서, 하이드록실 그룹을 기본으로 하여, 탄소수가 적어도 14인 적어도 등몰량의 에틸렌계 불포화 카복실산에 의해 에스테르화될 수 있다. 이 에스테르화는 150 내지 250℃의 온도를 필요로 하고 2 내지 5시간 소요된다. 수득된 생성물은 매우 짙은 갈색을 띄고, 첫째로 고분자량의 가교결합된 성분을, 둘째로 저분자량 분해 생성물을 함유한다. 후처리 후에도, 이들은 비휘발성 용매의 잔류량을 함유하며, 이는 독물학적으로 중요하다.

[0010] 화학적 합성에 대한 더욱 최근의 접근은 마이크로파 장에서의 반응이다. 반응의 명백한 가속화가 흔히 관찰되는데, 이는, 이러한 공정이 경제적 및 환경적인 이유 모두에서 매우 흥미롭다는 것을 의미한다. 예를 들어, 선행 분야는, 거의 예외없이 유리 지방산보다 높은 반응성을 갖는 카복실산 에스테르로 수행되고 그럼에도 불구하고 매우 낮은 정도의 아실화만을 유도하는, 탄수화물의 각종 에스테르화를 기술한다. CN 제1749279호는, 승온에서 탄수화물의 산과의 반응 과정에서 상기 중합체의 동시 분해가 존재하고, 이는, 사용되는 원료 및 선택된 반응 조건에 따라, 매우 가변적인 특성을 갖는 생성물을 유도한다는 것을 교시한다.

[0011] 결과적으로, 처리해야 할 과제는, 하이드록실-함유 주쇄 중합체의 중합체-유사 변형 방법을 제공하는 것이었고,

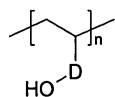
이 방법은 상기한 비이온성 중합체의 특성들을 공업적으로 흥미로운 양들(volumes)로 그리고 간단하고 경제적인 방식으로 변형시키는 것을 허용한다. 특히 흥미로운 것은, 2차 하이드록실-함유 선형 부가 중합체의 에스테르화, 특히, C-C 결합으로부터 배타적으로 형성된 주쇄를 갖는 2차 하이드록실-함유 선형 부가 중합체의 에스테르화이다. 특별한 목적은 중합체의 결정도, 극성 및 비극성 용매에서의 용해도, 열 안정성 및/또는 가소성에 영향을 끼치는 가능성을 갖는 것이다. 반응 배치 내에서 그리고 상이한 반응 배치들 사이에서 일정한 생성물 특성들을 달성하기 위해, 상기 변형은 매우 실질적으로 균일하며, 이는 상기 중합체 전체에 걸친 랜덤한 분포를 의미한다. 추가로, 중합체 주쇄에서는 특히 중합체 분해와 같은 반응이 일어나지 않고, 독물학적 및/또는 환경학적 관심사인 상당량의 부산물이 발생하지 않는다.

[0012] 놀랍게도, 하이드록실-함유 고분자량 중합체가, 100℃ 이상의 온도에서 마이크로파의 영향하에 수용액에서 및/또는 물과 수산화성 유기 용매로 이루어진 용액에서 유리 카복실산에 의해 에스테르화될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 방식으로, 하이드록실-함유 중합체는, 예를 들어, 소수성으로 및 친수성으로 모두 변형될 수 있다. 이러한 방식으로 변형된 중합체의 용해도는 임의의 큰 친수성 또는 소수성 중합체 블록의 존재에 대한 포인터(pointer)를 제공하지 않는다. 다수의 상이한 카복실산들이 저렴하게 그리고 공업적인 양으로 이용 가능하기 때문에, 상기한 중합체의 특성은 따라서 광범위한 한계 내에서 변형될 수 있다. 중합체 쇄의 분해는 없다.

발명의 내용

[0013] 따라서, 본 발명은, 화학식 I의 반복 구조 단위들을 갖는 하이드록실-함유 중합체 A)를 화학식 II의 카복실산 B1) 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르 B2)와 반응시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 상기 하이드록실-함유 중합체 A)를 상기 화학식 II의 카복실산 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르의 존재하에 그리고 물의 존재하에 마이크로파로 조사함으로써 수행되고, 여기서 상기 반응 혼합물은 마이크로파 조사에 의해 100℃ 이상의 온도로 가열된다.

[0014] 화학식 I



[0015]

[0016] 화학식 II

[0017] R^1-COOH

[0018] 화학식 III

[0019] R^1-COOR^7

[0020] 상기 화학식 I 내지 III에서,

[0021] D는 중합체 주쇄와 하이드록실 그룹 사이의 직접 결합, C_1-C_6 -알킬렌 그룹, C_5-C_{12} -아릴렌 그룹, 화학식 $-O-R^2$ -의 옥시알킬렌 그룹, 화학식 $-C(O)-O-R^2$ -의 에스테르 그룹, 또는 화학식 $-C(O)-N(R^8)R^2$ -의 아마이드 그룹이고,

[0022] R^2 는 C_2-C_{10} -알킬렌 라디칼이고,

[0023] R^8 은 수소이거나 또는 치환체들을 함유할 수 있는 C_2-C_{10} -알킬 라디칼이고,

[0024] n은 3 내지 5000의 수이고,

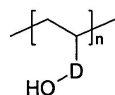
[0025] R^1 은 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼이고,

[0026] R^7 은 C_1-C_4 -알킬 라디칼이다.

[0027] 또한 본 발명은 하이드록실-함유 중합체의 에스테르를 제공하며, 상기 하이드록실-함유 중합체의 에스테르는, 화학식 I의 반복 구조 단위들을 갖는 하이드록실-함유 중합체 A)와 화학식 II의 카복실산 B1) 또는 화학식 III의 카복실산 에스테르 B2)의 반응으로서, 여기서, 하이드록실-함유 중합체 A)는 화학식 II의 카복실산 또는 화

학식 III의 카복실산 에스테르의 존재하에 그리고 물의 존재하에 마이크로파로 조사되고, 상기 반응 혼합물은 마이크로파 조사에 의해 100℃ 이상의 온도로 가열되는 반응에 의해 제조된다.

[0028] 화학식 I



[0029]

[0030] 화학식 II

[0031] R^1 -COOH

[0032] 화학식 III

[0033] R^1 -COOR⁷

[0034] 상기 화학식 I 내지 III에서,

[0035] D는 중합체 주쇄와 하이드록실 그룹 사이의 직접 결합, C₁-C₆-알킬렌 그룹, C₅-C₁₂-아릴렌 그룹, 화학식 -O-R²-의 옥시알킬렌 그룹, 화학식 -C(O)-O-R²-의 에스테르 그룹, 또는 화학식 -C(O)-N(R⁸)R²-의 아미드 그룹이고,

[0036] R²는 C₂-C₁₀-알킬렌 라디칼이고,

[0037] R⁸은 수소이거나 또는 치환체들을 함유할 수 있는 C₂-C₁₀-알킬 라디칼이고,

[0038] n은 3 내지 5000의 수이고,

[0039] R¹은 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼이고,

[0040] R⁷은 C₁-C₄-알킬 라디칼이다.

[0041] 바람직한 하이드록실-함유 중합체 A)는 중합체 주쇄가 C-C 결합으로부터 배타적으로 형성되고 따라서 임의의 헤테로원자를 함유하지 않는 주쇄 중합체이다. 그러나, 바람직한 하이드록실-함유 중합체 A는 쇠 말단에 헤테로원자를 갖는 그룹을 함유할 수 있고, 이들은, 예를 들어, 중합 과정에서 개시제 및/또는 감속제를 통해 중합체가 된다. 중합체 A는 바람직하게는 총 적어도 5개, 더욱 바람직하게는 적어도 10개, 특히 적어도 15개, 특히 적어도 20개의 하이드록실-함유 단량체 단위를 함유하며, 즉, n은 적어도 5, 10, 15 또는 20이다. 이들 단량체 단위는, 공중합체의 경우, 또한, 다른 단량체들로부터 유도된 구조 단위들과 연합되거나 상기 구조 단위들이 개재될 수 있다.

[0042] D는 바람직하게는, 중합체 주쇄와 하이드록실 그룹 사이의 직접 결합이다. 이러한 경우에 화학식 I의 구조 단위는 비닐 알코올로부터 유도된다. 추가의 바람직한 양태에서, D는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 라디칼이다. 이는 바람직하게는 1개, 2개, 3개 또는 4개의 탄소 원자를 갖는다. 이의 예는 알릴 알코올로부터 또는 3-부텐-1-올, 3-부텐-1-올, 1-펜텐-3-올 또는 4-펜텐-1-올로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 추가의 바람직한 양태에서, D는 옥시알킬렌 그룹이고, 여기서 R²는 바람직하게는 2개, 3개 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 그룹이다. 상기한 화학식 I의 구조 단위는 바람직하게는 하이드록시알킬 비닐 에테르, 예를 들어, 하이드록시에틸 비닐 에테르 또는 하이드록시부틸 비닐 에테르로부터 유도된다. 추가의 바람직한 양태에서, D는 에스테르 그룹이다. 바람직하게는, R²는 2개 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 그룹이다. 상기한 화학식 I의 구조 단위는, 예를 들어, 아크릴산 및 메타크릴산의 하이드록시알킬 에스테르로부터, 예를 들어, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트 및 하이드록시프로필 메타크릴레이트로부터 유도된다. 추가의 바람직한 양태에서, D는 R² 그룹을 통해 하이드록실 그룹에 결합된 아미드 그룹이다. 바람직하게는, 본 명세서에서 R²는 2 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹이다. R⁸은 치환체, 예를 들어, 하이드록실 그룹을 함유할 수 있다. 바람직하게는, R⁸은 수소, 메틸, 에틸 또는 하이드록시에틸이다. 상기한 화학식 I의 구조 단위는, 예를 들어, 아크릴산 및 메타크릴산의 하이드록시알킬아미드로부터, 예를 들어, 하이드록시에틸아

크릴아미드, 하이드록시에틸메타크릴아미드, 하이드록시프로필아크릴아미드, 하이드록시프로필메타크릴아미드로부터 유도된다. 본 발명에 따라, 복수의, 예를 들어, 2개, 3개, 4개 또는 그 이상의 화학식 I의 상이한 구조 단위들을 함유하는 중합체가 또한 적합하다. 본 발명에 따르는 방법은 2차 OH 그룹을 함유하는 중합체의 에스테르화에 특히 적합하다.

[0043] 특히 바람직한 화학식 I의 구조 단위들은 비닐 알코올로부터 유도된다.

[0044] 본 발명에 따르는 방법은 또한, 화학식 I의 하이드록실-함유 단위들 뿐만 아니라, 임의의 하이드록실 그룹을 함유하지 않는 하나 이상의 추가의 단량체들로부터 유도된 구조 원소들을 갖는 하이드록실-함유 단량체들의 공중합체의 변형에 적합하다. 바람직한 추가의 단량체는 올레핀, 에스테르, 및 아크릴산 및 메타크릴산의 아미드, 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐아민, 알릴아민, 및 이들의 유도체이다. 바람직한 공단량체들의 예는 에텐, 프로펜, 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 및 아크릴산 및 메타크릴산의, 탄소수 2 내지 24의 알코올과의 에스테르이다. 바람직하게는, 공중합체는 하이드록실 그룹을 함유하는 단량체들로부터 유도된 화학식 I의 구조 단위들을 10mol% 이상, 더욱 바람직하게는 15 내지 99.5mol%, 특히 20 내지 98mol%, 특히 50 내지 95mol%, 예를 들어 70 내지 90mol% 함유한다.

[0045] 적합한 공중합체 A)의 예는 비닐 알코올과 비닐 에스테르와의 공중합체, 예를 들어, 더욱 특히, 예를 들어, 폴리비닐 아세테이트의 부분 가수분해로 수득할 수 있는 비닐 알코올과 비닐 아세테이트와의 공중합체이다. 또한, 비닐 알코올 뿐만 아니라, 비닐 아세테이트 0.5 내지 60mol%, 더욱 바람직하게는 1 내지 50mol%, 예를 들어 1.5 내지 10mol%를 함유하는 공중합체가 바람직하다. 부분 가수분해된 폴리(비닐 아세테이트)로부터 진행하며, 따라서 또한 본 발명에 따르는 방법에 의해 비닐 아세테이트, 비닐 알코올 및 비닐 알코올의 삼원공중합체(이는, 본 발명에 따라 화학식 II의 카복실산 및/또는 화학식 III의 카복실산 에스테르에 의해 에스테르화된)를 제조하는 것이 가능하다. 또한, 공중합체 A에 존재하는 모든 또는 일부의 에스테르 그룹은 본 발명에 따르는 방법에서 에스테르교환될 수 있다.

[0046] 추가의 적합한 공중합체 A)의 예는 비닐 알코올 및 에틸렌의 공중합체, 비닐 알코올 및 스티렌의 공중합체, 및 하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트의 공중합체이다.

[0047] 바람직한 공중합체 A)는 40℃ 이상의 온도에서, 예를 들어, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃ 또는 90℃에서 물에서 또는 물과 수혼화성 유기 용매의 용매 혼합물에서 균일하게 가용성이거나 적어도 팽윤 가능하다. 추가로 바람직하게는, 이는 40℃ 이상의 온도에서, 예를 들어, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃ 또는 90℃에서 물에 또는 물과 수혼화성 유기 용매의 용매 혼합물에 적어도 1중량%, 특히 5 내지 90중량%, 예를 들어 20 내지 80중량%의 농도로 균일하게 가용성이거나 팽윤 가능하다.

[0048] 특히 바람직한 하이드록실-함유 주쇄 중합체 A는 폴리(비닐 알코올)이다. 폴리(비닐 알코올)은, 본 발명에 따라, 비닐 알코올의 단독중합체 및 비닐 알코올과 기타 단량체와의 공중합체 둘 다를 의미하는 것으로 이해된다. 특히 바람직한 공중합체는 비닐 에스테르를 0.5 내지 20mol%, 바람직하게는 1 내지 15mol% 함유하는 것들이다. 이들은 통상적으로 비닐 알코올의 에스테르의 저급 카복실산과의 중합 또는 공중합에 의해, 이어서 상기 에스테르의 가수분해에 의해 제조된다. 비닐 알코올의 바람직한 에스테르는 비닐 아세테이트이다. 중합체는 완전히 또는 부분적으로 가수분해될 수 있다.

[0049] 추가로 특히 바람직한 공중합체는 에틸렌과 비닐 알코올의 공중합체이다. 에틸렌으로부터 유도된 구조 단위들을 15 내지 70mol%, 특히 20 내지 60mol%, 예를 들어 25 내지 50mol% 함유하는 공중합체가 특히 바람직하다.

[0050] 아세틸화된 샘플 위에서 겔 투과 크로마토그래피 및 정적 광 산란으로 측정된 바람직한 중합체 A의 중량 평균 분자량(M_w)은 바람직하게는 10,000 내지 500,000g/mol, 특히 12,000 내지 300,000g/mol, 특히 15,000 내지 250,000g/mol이다. 변형된 중합체들의 분자량은 이의 에스테르화도 및 아실 라디칼의 분자량에 따라 증가한다.

[0051] 적합한 하이드록시카복실산 B1)은 일반적으로 적어도 하나의 카복실 그룹을 갖는 화합물이다. 따라서, 본 발명에 따르는 방법은, 예를 들어, 2개, 3개, 4개 또는 그 이상의 카복실 그룹들을 갖는 카복실산의 전환에 동등하게 적합하다. 바람직한 카복실산은 하나의 카복실 그룹을 갖는다. 카복실산은 천연 또는 합성 기원일 수 있다. 2 내지 30개, 특히 3 내지 24개, 예를 들어, 4 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 라디칼 R^1 을 함유하는 카복실산이 특히 바람직하다. 하이드로카빌 라디칼은 바람직하게는 지방족, 지환족, 방향족 또는 아르지지방족이다. 하이드로카빌 라디칼은 하나 이상, 예를 들어, 2개, 3개, 4개 또는 그 이상의 추가의 치환체들, 예를 들어, 알콕시, 예를 들어, 메톡시, 아미드, 시아노, 니트릴, 니트로, 설폰산 및/또는 C_5-C_{20} -아릴 그룹, 예

를 들어, 페닐 그룹을 함유할 수 있고, 단, 상기 치환체들은 상기 반응 조건하에 안정하고, 임의의 부반응, 예를 들어, 제거 반응을 시작하지 않는다. 하이드로카빌 라디칼 R^1 은 또한 헤테로원자, 예를 들어, 산소, 질소, 인 및/또는 황을 함유할 수도 있지만, 바람직하게는 2개의 탄소 원자 당 1개 이하의 헤테로원자를 함유한다.

[0052] 제1의 바람직한 양태에서, 카복실산 B1)은 지방족 하이드로카빌 라디칼을 함유한다. 2 내지 36개, 특히 3 내지 24개, 특히 6 내지 22개, 예를 들어, 10 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 하이드로카빌 라디칼이 특히 바람직하다. 이러한 지방족 하이드로카빌 라디칼은 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭일 수 있다. 카복실 그룹은 1급, 2급 또는 3급 탄소 원자에 결합될 수 있다. 하이드로카빌 라디칼은 포화되거나 불포화될 수 있다. 불포화 하이드로카빌 라디칼은 하나 이상, 바람직하게는 1개, 2개 또는 3개의 C=C 이중 결합을 함유한다. 바람직하게는, 임의의 이중 결합은 카복실 그룹에 공액화되지 않는다. 따라서, 본 발명에 따르는 방법은 불포화된, 특히 다중 불포화된 지방산의 에스테르를 제조하기에 특히 적합한 것으로 입증되었는데, 그 이유는, 불포화 지방산의 이중 결합이 본 발명에 따르는 방법의 반응 조건하에 공격받을 수 없기 때문이다. 특히 바람직한 양태에서, 지방족 하이드로카빌 라디칼은 치환되지 않은 알킬 또는 알케닐 라디칼이다. 추가로 특히 바람직한 양태에서, 지방족 하이드로카빌 라디칼은 위에 언급한 치환체를 하나 이상, 예를 들어, 2, 3개 또는 그 이상 함유한다.

[0053] 바람직한 치환족 하이드로카빌 라디칼은 2 내지 24개, 특히 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 하이드로카빌 라디칼이다. 이들은 임의로 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 함유할 수 있다. 특히 바람직한 치환족 하이드로카빌 라디칼은 4개, 5개, 6개, 7개, 8개 또는 그 이상의 탄소 원자들을 갖는 적어도 하나의 환을 갖는다. 카복실 그룹은 상기 환들 중의 하나에 결합된다.

[0054] 적합한 지방족 또는 치환족 카복실산 B1)의 예는 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 펜탄산, 이소펜탄산, 피발산, 헥산산, 사이클로헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 이소노난산, 네오노난산, 데칸산, 이소데칸산, 네오데칸산, 운데칸산, 네오운데칸산, 도데칸산, 트리데칸산, 테트라데칸산, 12-메틸트리데칸산, 펜타데칸산, 13-메틸테트라데칸산, 12-메틸테트라데칸산, 헥사데칸산, 14-메틸펜타데칸산, 헵타데칸산, 15-메틸헥사데칸산, 14-메틸헥사데칸산, 옥타데칸산, 이소옥타데칸산, 이코산산, 도코산산 및 테트라코산산, 및 또한 미리스톨레산, 팔미톨레산, 헥사데카디엔산, 델타-9-시스-헵타데센산, 올레산, 페트로셀산, 박센산, 리놀레산, 리놀렌산, 가돌레산, 곤도산, 이코사디엔산, 아라키돈산, 세톨레산, 에루크산, 도코사디엔산 및 테트라코센산이다. 기타 적합한 재료는 천연 지방 및 오일로부터, 예를 들어, 면실유, 코코넛 오일, 땅콩유, 잇꽃유, 옥수수 오일, 팜핵유, 평지씨유, 피마자유, 올리브유, 겨자씨유, 대두유, 해바라기유, 및 유지유, 골유 및 어유로부터 유도된 지방산 혼합물이다. 본 발명에 따르는 방법에 동등하게 적합한 지방산 또는 지방산 혼합물은 톨유 지방산, 및 또한 수지산 및 나프텐산이다.

[0055] 추가로 바람직한 양태에서, 카복실산 B1)은 방향족 하이드로카빌 라디칼 R^1 을 함유한다. 방향족 카복실산은 방향족 시스템(아릴 라디칼)에 결합된 적어도 하나의 카복실 그룹을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 시스템은 $(4n+2)\pi$ 전자들을 갖는 사이클릭 관통 공액 시스템(cyclic through-conjugated system)을 의미하는 것으로 이해되고, 여기서, n 은 자연 정수, 바람직하게는 1, 2, 3, 4 또는 5이다. 방향족 시스템은 모노- 또는 폴리사이클릭, 예를 들어, 디- 또는 트리사이클릭일 수 있다. 방향족 시스템은 바람직하게는 탄소 원자들로부터 형성된다. 추가의 바람직한 양태에서, 이는 탄소 원자 뿐만 아니라 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 및/또는 황을 함유한다. 이러한 방향족 시스템의 예는 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 푸란 및 피리딘이다. 방향족 시스템은 카복실 그룹 뿐만 아니라 하나 이상, 예를 들어, 1, 2, 3개 또는 그 이상의 동일하거나 상이한 추가의 치환체들을 함유할 수 있다. 적합한 추가의 치환체는, 예를 들어, 알킬, 알케닐 및 할로젠화 알킬 라디칼, 하이드록실, 하이드록시알킬, 알콕시, 할로젠, 시아노, 니트릴, 니트로 및/또는 설포 그룹이다. 이들은 방향족 시스템 중의 임의의 위치에 결합될 수 있다. 그러나, 아릴 라디칼은, 이것이 원자가를 갖는 만큼의 원자가만큼의 치환체를 함유한다.

[0056] 방향족 카복실산 B1)의 바람직한 예는 알킬아릴카복실산, 예를 들어, 알킬페닐 카복실산이다. 이들은 카복실 그룹을 함유하는 아릴 라디칼이 추가로 적어도 하나의 알킬 또는 알킬렌 라디칼을 함유하는 방향족 카복실산이다. 1 내지 20개의 탄소 원자, 특히 1 내지 12개의 탄소 원자, 예를 들어, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 알킬 라디칼을 함유하는 알킬벤조산이 특히 바람직하다.

[0057] 적합한 방향족 카복실산은, 예를 들어, 벤조산, 나프탈렌카복실산의 각종 이성체들, 피리딘카복실산, 메톡시벤조산의 각종 이성체, 및 o-톨루산, m-톨루산, p-톨루산, o-에틸벤조산, m-에틸벤조산, p-에틸벤조산, o-프로필벤조산, m-프로필벤조산, p-프로필벤조산, 3,4-디메틸벤조산 및 m-설포벤조산이다.

- [0058] 추가의 바람직한 양태에서, 카복실산 B1)은 아르지방족 하이드로카빌 라디칼 R^1 을 함유한다. 이러한 아르지방족 카복실산은 알킬렌 또는 알케닐렌 라디칼을 통해 방향족 시스템에 결합된 적어도 하나의 카복실 그룹을 함유한다. 알킬렌 또는 알케닐렌 라디칼은 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자, 특히 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는다. 이는 직쇄 또는 측쇄, 바람직하게는 직쇄일 수 있다. 바람직한 알케닐렌 라디칼은 하나 이상, 예를 들어, 1개, 2개 또는 3개의 이중 결합을 갖는다. 방향족 시스템은, 적어도 하나의 카복실 그룹을 함유하는 알킬 라디칼이 결합된 이미 위에 정의된 방향족 시스템을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 시스템은 그 자체로 또한 치환체, 예를 들어, 할로겐 원자, 할로겐화된 알킬 라디칼, C_1-C_{20} -알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_1-C_5 -알콕시, 예를 들어, 메톡시, 에스테르, 아마이드, 시아노, 니트릴 및/또는 니트로 그룹을 함유할 수 있다. 바람직한 아르지방족 카복실산의 예는 페닐아세트산, (2-브로모페닐)아세트산, 3-(에톡시페닐)아세트산, 4-(메톡시페닐)아세트산, (디메톡시페닐)아세트산, 2-페닐프로피온산, 3-페닐프로피온산, 신남산 및 이의 혼합물이다.
- [0059] 각종 카복실산들의 혼합물 또한 본 발명에 따르는 방법에 사용하기에 적합하다.
- [0060] 폴리카복실산은 또한 카복실산 B1)로서 사용될 수 있다. 이는, 각종 중합체 쇄들의 하이드록실 그룹에 의한 폴리카복실산의 적어도 부분적인 에스테르화를 유도하고, 이는 분자량의 증가를 유도할 수 있다. 폴리카복실산을 모노카복실산과의 혼합물로 사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 폴리카복실산의 비율은, 에스테르화용으로 사용된 카복실산의 총량을 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 70mol%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 50mol%, 특히 1 내지 20mol%, 예를 들어 2 내지 10mol%이다. 바람직한 폴리카복실산은 2개, 3개, 4개 또는 5개의 카복실 그룹들을 갖는다. 디카복실산이 특히 바람직하다. 적합한 폴리카복실산은 지방족 폴리카복실산, 예를 들어, 말론산, 석신산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 도데세닐석신산, 옥타데세닐석신산, 부탄테트라카복실산, 이량체 지방산 및 삼량체 지방산, 및 방향족 폴리카복실산, 예를 들어, 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카복실산, 트리멜리트산, 트리메산 및 피로멜리트산이다.
- [0061] 본 발명에 따라 적합한 카복실산 에스테르 B2)는 상기 나열된 카복실산 B1)과 화학식 R^7-OH 의 알코올과의 에스테르이다. R^7 은 바람직하게는 1개, 2개 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다. 특히 바람직한 알코올은 메탄올 및 에탄올이다.
- [0062] 하이드록실-함유 중합체 A 및 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2)는 바람직하게는, 각각의 경우, 화학식 I의 하이드록실-함유 구조물 및 화학식 II, III 및/또는 V의 카복실 그룹의 몰 당량을 기준으로, 100:1 내지 1:1의 비, 더욱 바람직하게는 10:1 내지 1.1:1의 비, 특히 8:1 내지 1.2:1의 비로 사용된다. 상기 중합체의 하이드록실 그룹에 대한 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2)의 비는, 변형도도(degree of modification)를 조절할 수 있고, 따라서 생성물의 특성을 조절할 수 있다. 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2)가 과량으로 사용되거나 불완전하게 반응되는 경우, 이들의 비율은 상기 중합체 중에 전환되지 않은 채 잔류하고, 이들은, 최종 용도에 따라 상기 생성물에 잔류하거나 제거될 수 있다. 따라서 중합체 A)의 유리 하이드록실 그룹의 에스테르화는 완료될 수 있거나 단지 부분적일 수 있다. 부분적인 에스테르화의 경우, 바람직하게는 하이드록실 그룹의 1 내지 99%, 더욱 바람직하게는 2 내지 90%, 특히 5 내지 70%, 특히 10 내지 50%, 예를 들어, 20 내지 40%가 에스테르화된다.
- [0063] 본 발명에 따르는 방법은 하이드록실-함유 중합체 (A)의 부분 에스테르화에 특히 바람직하다. 이는, 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2)를 바람직하게는 서브화학량론적 양으로, 하이드록실 그룹들의 총 갯수를 기준으로 하여, 특히 1:100 내지 1:2의 비, 특히 1:50 내지 1:5의 비, 예를 들어 1:20 내지 1:8의 비로 사용함을 포함한다. 사용된 카복실산 또는 지방산 에스테르의 적어도 10mol%, 특히 20 내지 100mol%, 특히 25 내지 80mol%, 예를 들어 30 내지 70mol%가 전환되도록 반응 조건을 조정하는 것이 바람직하다. 이러한 부분적 에스테르화는 매우 균질한 생성물을 형성하고, 이는 수용액의 양호한 용해도 및 예리한 운점(cloud point)에 의해 제시된다.
- [0064] 반응 혼합물은 바람직하게는 물을 5 내지 98중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 95중량%, 특히 20 내지 90중량%, 예를 들어 50 내지 80중량% 함유하거나, 물과 하나 이상의 수혼화성 유기 용매의 혼합물을 5 내지 98중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 95중량%, 특히 20 내지 90중량%, 예를 들어 50 내지 80중량% 함유한다. 각각의 경우, 물은 마이크로파로 조사 전에 반응물 A 및/또는 B에, 반응 생성물이 에스테르화에서 방출되는 반응수의 양을 초과하는 물의 양을 함유하도록 첨가된다.
- [0065] 각종 카복실산 B1) 및 카복실산 에스테르 B2)의 물에서의 제한된 용해도는 흔히 반응 혼합물에 하나 이상의 수

혼화성 유기 용매의 첨가를 수반한다. 바람직한 수혼화성 유기 용매는 극성의 양성자성 액체 및 또한 극성의 비양성자성 액체이다. 이들은 바람직하게는 25℃에서 측정된, 적어도 10, 특히 적어도 12, 예를 들어 적어도 15의 유전 상수를 갖는다. 바람직한 유기 용매는 물에 적어도 100g/l 정도로, 더욱 바람직하게는 적어도 200g/l 정도로, 특히 적어도 500g/l 정도로 용해되고, 특히 완전히 수혼화성이다. 특히 바람직한 용매는 헥테로지방족 화합물, 특히 알코올, 케톤, 말단 캡핑된(end-capped) 폴리에테르, 카복시아미드, 예를 들어, 3급 카복시아미드, 니트릴, 설폰사이드 및 설폰이다. 바람직한 비양성자성 용매는, 예를 들어, 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드, 아세톤, γ-부티로락톤, 아세토니트릴, 설포란 및 디메틸 설폰사이드(DMSO)이다. 바람직한 양성자성 유기 용매는 1 내지 10개의 탄소 원자, 특히 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 저급 알코올이다. 적합한 알코올의 예는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 3급-부탄올, n-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 이소아밀 알코올, 2-메틸-2-부탄올, 에틸렌 글리콜 및 글리세롤이다. 저급 알코올은 특히 바람직하게는 선택된 반응 조건하에 불활성이며 에스테르화와 경쟁하거나 또는 물 제거와 같은 부반응의 경향을 갖지 않는 2차 및 3차 알코올이다. 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 2차 및 3차 알코올, 예를 들어, 이소프로판올, 2급-부탄올, 2-펜탄올 및 2-메틸-2-부탄올, 및 또한 네오펜틸 알코올이 특히 바람직하다. 언급된 용매의 혼합물도 또한 본 발명에 따라 적합하다.

[0066] 일반적으로, 저비점 액체, 특히 표준 압력에서 비점이 150℃ 이하, 특히 120℃ 이하인 저비점 액체가 수혼화성 유기 용매로서 바람직하고, 따라서 낮은 수준의 복잡도(complexity)를 갖는 반응 생성물로부터 다시 제거될 수 있다. 고비점 용매는, 특히 이들이 변형된 중합체의 추가 사용을 위해 위한 생성물에 잔류할 수 있는 경우에 유용한 것으로 밝혀졌다. 수혼화성 유기 용매가 사용되는 경우, 용매 혼합물 중의 이의 비율은 바람직하게는 1 내지 75중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 60중량%, 특히 5 내지 50중량%, 예를 들어 10 내지 30중량%이다. 물은, 용매 혼합물이 100중량%가 되도록 존재한다.

[0067] 제한된 수용해도를 갖는 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2)를 사용하는 경우, 바람직한 양태에서, 하나 이상의 유화제를 상기 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 반응물 및 생성물과 관련하여 화학적으로 불활성인 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 양태에서, 유화제는 별도의 제조로부터의 반응 생성물이다.

[0068] 하이드록실-함유 중합체 A), 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2), 물 및 임의로 수혼화성 용매 및/또는 추가의 보조제, 예를 들어, 유화제 및/또는 촉매를 포함하는, 본 발명에 따르는 방법에 사용되는 반응 혼합물의 제조는 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 중합체 A) 및 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2) 및 임의로 추가의 보조제의 혼합은 연속으로, 배치식 또는 반배치식 공정으로 수행될 수 있다. 특히 상업적 규모의 공정의 경우, 반응물을 본 발명에 따르는 방법에 액체 형태로 공급하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 이러한 목적을 위해, 하이드록실-함유 중합체 A)를 본 발명에 따르는 방법에 수용액으로서 또는 수용액 및 수혼화성 용매 중의 용액으로서 공급하는 것이 바람직하다. 그러나, 이는 펌프 가능한 경우, 팽윤된 형태로 사용될 수도 있다.

[0069] 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2)는 이들이 바람직하게는 150℃ 이하, 특히 100℃ 이하의 저온에서 액체이거나 용융 가능한 경우, 그 자체로 사용될 수 있다. 많은 경우, B1) 또는 B2)를 임의로 용융된 상태로 물 및/또는 수혼화성 용매와, 예를 들어, 용액, 분산액 또는 유액으로서 혼합하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0070] 하이드록실-함유 중합체 A)와 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2) 및 임의로 추가의 보조제와의 혼합은 (반)배치식 공정으로, 예를 들어, 별도의 교반 용기 중에 성분들을 순차적으로 충전함으로써 수행할 수 있다. 바람직한 양태에서, 카복실산 또는 카복실산 에스테르를 수혼화성 유기 용매에 용해시킨 다음, 이미 용해되거나 팽윤된 중합체에 첨가한다. 첫째로, 카복실산 또는 카복실산 에스테르의 균일한 분포를 보장하고, 둘째로 계량 부위에서의 중합체의 국소 침강을 방지하기 위해, 연장된 기간에 걸쳐 교반하면서 소량씩 첨가하는 것이 바람직하다.

[0071] 특히, 연속으로 수행되는 반응의 경우, 상기 반응물은, 바람직한 양태에서, 별도의 저장소들로부터, 마이크로파에 의한 조사가 수행되는 용기(이후, 반응 용기로서 언급되기도 함)로 목적하는 비로 공급된다. 추가의 바람직한 양태에서, 반응 용기 속으로 및/또는 반응 용기 자체에 도입하기 전에, 상기 반응물은 적합한 혼합 부재, 예를 들어, 정적 혼합기 및/또는 아르키메데스 스크류에 의해 및/또는 다공성 발포체를 통한 유동에 의해 추가로 균질화된다.

[0072] 사용되는 경우, 촉매 및 추가의 보조제는 반응 용기로 도입하기 전에 반응물들 중의 하나에 또는 반응물 혼합물에 첨가될 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 공정에 의해 고체의 미분된 불균질한 시스템을 전환시킬 수 있고, 이러한 경우, 단지 반응 혼합물을 운반하기 위한 적합한 상업적 장치가 요구된다.

- [0073] 본 발명에 따라, 전환은 마이크로파 방사선의 영향하에 수행되고, 반응 혼합물은 마이크로파 방사선에 의해 바람직하게는 110℃ 이상의 온도, 더욱 바람직하게는 120 내지 230℃, 특히 130 내지 210℃, 특히 140 내지 200℃, 예를 들어 150 내지 195℃의 온도로 가열된다. 이러한 온도는 마이크로파 조사 동안 달성된 최대 온도와 관련된다. 온도는, 예를 들어, 조사 용기의 표면에서 측정될 수 있다. 연속으로 수행되는 반응의 경우, 이는 바람직하게는 조사 영역을 출발한 직후의 반응 혼합물 중에서 측정된다. 반응 용기 내의 압력은 바람직하게는 반응 혼합물이 액체 상태로 잔류하고 비등하지 않도록 하는 수준으로 설정한다. 1bar 이상의 압력, 바람직하게는 3 내지 300bar의 압력, 더욱 바람직하게는 5 내지 200bar, 특히 10 내지 100bar, 예를 들어 15 내지 50bar의 압력에서 작업하는 것이 바람직하다.
- [0074] 중합체 A)와 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2) 사이의 반응을 촉진시키거나 완료시키기 위해, 다수의 경우에 산성 촉매의 존재하에 작업하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 본 발명에 따라 바람직한 촉매는 산성의 무기, 유기금속성 또는 유기 촉매 및 이들 촉매 중의 2개 이상의 혼합물이다. 바람직한 촉매는 액체이고/이거나 반응 매체에 가용성이다.
- [0075] 본 발명의 문맥상 산성의 무기 촉매는, 예를 들어, 황산, 인산, 포스폰산, 차아인산, 황산알루미늄 수화물, 알룸(alum), 산성 실리카 겔 및 산성 수산화알루미늄을 포함한다. 또한, 예를 들어, 화학식 $Al(OR^{15})_3$ 의 알루미늄 화합물 및 화학식 $Ti(OR^{15})_4$ 의 티타네이트는 산성 무기 촉매로서 사용 가능하고, 여기서, R^{15} 라디칼은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 C_1 - C_{10} -알킬 라디칼, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 2급-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 2급-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐 또는 n-데실, C_3 - C_{12} -사이클로알킬 라디칼, 예를 들어, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로운데실 및 사이클로도데실로부터 선택되고, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸이 바람직하다. $Al(OR^{15})_3$ 또는 $Ti(OR^{15})_4$ 중의 R^{15} 라디칼은 바람직하게는 각각 동일하고, 이소프로필, 부틸 및 2-에틸헥실로부터 선택된다.
- [0076] 바람직한 산성의 유기금속성 촉매는, 예를 들어, 화학식 $(R^{15})_2SnO$ 의 디알킬주석 산화물로부터 선택되며, 여기서, R^{15} 는 상기 정의된 바와 같다. 산성의 유기금속성 촉매의 특히 바람직한 대표는 디-n-부틸주석 산화물이고, 이는 "옥소-주석(Oxo-tin)" 또는 파스캣(Fascat[®]) 상표명으로서 시판된다.
- [0077] 바람직한 산성 유기 촉매는, 예를 들어, 설포 그룹 또는 포스폰산 그룹을 갖는 산성 유기 화합물이다. 특히 바람직한 설포산은 적어도 하나의 설포 그룹 및 탄소수 1 내지 40, 바람직하게는 탄소수 3 내지 24의 적어도 하나의 포화되거나 불포화된 직쇄, 측쇄 및/또는 사이클릭 탄화수소 라디칼을 함유한다. 방향족 설포산, 특히 하나 이상의 C_1 - C_{28} -알킬 라디칼을 갖는 알킬방향족 모노설포산, 특히 C_3 - C_{22} -알킬 라디칼을 갖는 알킬방향족 모노설포산이 특히 바람직하다. 적합한 예는 메탄설포산, 부탄설포산, 벤젠설포산, p-톨루엔설포산, 크실렌설포산, 2-메시틸렌설포산, 4-에틸벤젠설포산, 이소프로필벤젠설포산, 4-부틸벤젠설포산, 4-옥틸벤젠설포산, 도데실벤젠설포산, 디도데실벤젠설포산, 나프탈렌설포산이다. 산성 유기 촉매로서 산성 이온 교환제, 예를 들어, 설포 함유 가교결합된 폴리(스티렌) 수지를 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0078] 본 발명에 따르는 방법의 성능에 특히 바람직한 것은 황산, 메탄설포산, p-톨루엔설포산, 도데실벤젠설포산, 인산, 폴리인산 및 폴리스티렌설포산이다. 일반식 $Ti(OR^{15})_4$ 의 티타네이트, 특히 티탄 테트라부톡사이드 및 티탄 테트라이소프로폭사이드가 특히 바람직하다.
- [0079] 산성 무기, 유기금속성 또는 유기 촉매의 사용이 바람직한 경우, 본 발명에 따라, 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.02 내지 2중량%의 촉매가 사용된다.
- [0080] 추가의 바람직한 양태에서, 마이크로파 조사는 산성의 고체 촉매의 존재하에 그리고 반응 매체에 불용성이거나 완전히 가용성은 아닌 촉매의 존재하에 수행된다. 이러한 불균질한 촉매는 반응 혼합물에 현탁되고 반응 혼합물과 함께 마이크로파 조사에 노광될 수 있다. 특히 바람직한 연속 양태에서, 반응 혼합물은, 임의로, 첨가된 용매와 함께, 반응 용기에, 특히 조사 영역에 고정된 고정층 촉매를 통과하고, 공정에서의 마이크로파 방사선에 노광된다. 적합한 고체 촉매는, 예를 들어, 제올라이트, 실리카 겔, 몬모릴로나이트 및 (부분적으로) 가교결합

된 폴리스티렌설포산이고, 이는 임의로 촉매적 활성 금속 염으로 함침될 수 있다. 고체 상 촉매로서 사용될 수 있는, 폴리스티렌설포산을 기본으로 하는 적합한 산성 이온 교환제는, 예를 들어, 엠버리스트(Amberlyst®) 상표 명하에 롬 앤 하스(Rohm & Haas)로부터 수득 가능하다.

[0081] 중합체 A)와 카복실산 에스테르 B2) 사이의 반응을 촉진시키거나 완료하기 위해, 많은 경우에 염기성 촉매 또는 이들 촉매 중의 2개 이상의 혼합물의 존재하에 작업하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 문맥상 사용된 염기성 촉매는 매우 일반적으로 카복실산 에스테르의 알코올에 의한 에스테르교환을 촉진시키는데 적합한 염기성 화합물들이다. 적합한 촉매의 예는 무기 및 유기 염기, 예를 들어, 금속 수산화물, 산화물, 탄산염 또는 알콕사이드이다. 바람직한 양태에서, 염기성 촉매는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 수산화물, 산화물, 탄산염 및 알콕사이드 그룹으로부터 선택된다. 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨 메톡사이드, 칼륨 메톡사이드, 탄산나트륨 및 탄산칼륨이 매우 특히 바람직하다. 시아나이드 이온 또한 촉매로서 적합하다. 이들 물질은 고체 형태로 또는 용액으로서, 예를 들어, 수성 또는 알코올성 용액으로서 사용될 수 있다. 촉매의 사용량은 선택된 반응 조건하에 촉매의 활성 및 안정성에 좌우되고, 특별한 반응에 적합해야 한다. 촉매의 사용량은 광범위한 제한 내에서 가변적일 수 있다. 상기한 반응 촉진 화합물의 촉매량을, 사용된 카복실산 에스테르 B2)의 양을 기준으로 바람직하게는 0.001 내지 10중량%의 범위로, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 5중량%의 범위로, 예를 들어, 0.02 내지 2중량%로 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0082] 마이크로파 조사 후, 많은 경우에 반응 혼합물은 추가의 사용에 직접 제공될 수 있다. 무용매 생성물을 수득하기 위해, 존재하는 물 및 임의의 유기 용매는 통상의 분리 공정, 예를 들어, 상 분리, 증류, 냉동 건조 또는 흡수에 의해 조 생성물로부터 제거될 수 있다. 동시에, 과량으로 사용된 반응물 및 반응물의 임의의 전환되지 않은 잔류량을 추가로 제거할 수도 있다. 특별한 요건의 경우, 조 생성물은 통상의 정제 공정, 예를 들어, 세척, 재침강, 여과 또는 크로마토그래피 공정에 의해 추가로 정제될 수 있다. 또한 과량의 또는 전환되지 않은 하이드록시카복실산을 중화시키고, 이를 세척하여 제거하는 것이 성공적인 것으로 본 명세서에서 종종 밝혀졌다.

[0083] 마이크로파 조사는 통상적으로, 매우 실질적으로 마이크로파 투과성인 재료로부터 제조된 반응 용기(또한, 이후 조사 용기로서 언급되기도 한다)(여기로, 마이크로파 발전기에서 생성된 마이크로파 방사선이 주입된다)를 포함하는 기구에서 수행된다. 마이크로파 발전기, 예를 들어, 마그네트론, 클라이스트론 및 자이로트론이 당해 분야의 숙련가들에게 공지되어 있다.

[0084] 본 발명에 따르는 방법을 수행하는데 사용되는 반응 용기는 바람직하게는 실질적으로 마이크로파 투과성인 고융점 재료로부터 제조되거나, 이러한 재료로 제조된 부품, 예를 들어, 윈도우를 적어도 포함한다. 비금속성 반응 용기를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 실질적으로 마이크로파 투과성인 재료는, 본 명세서에서, 최소량의 마이크로파 에너지를 흡수하고 이를 열로 전환시키는 재료를 의미하는 것으로 이해된다. 마이크로파 에너지를 흡수하고 이를 열로 전환시키는 물질의 능력을 위해 종종 사용되는 척도는 유전 손실 계수 $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ 이다. 유전 손실 계수 $\tan \delta$ 는 유전 손실 ϵ'' 와 유전 상수 ϵ' 의 비로서 정의된다. 상기한 재료들의 $\tan \delta$ 값의 예는 예를 들어 문헌[참조: D. Bogdal, Microwave-assisted Organic Synthesis, Elsevier 2005]에서 재현된다. 본 발명에 따라 적합한 반응 용기의 경우, 2.45GHz 및 25°C에서 측정된 $\tan \delta$ 값이 0.01 미만, 특히 0.005 미만, 특히 0.001 미만인 재료가 바람직하다. 바람직한 마이크로파 투과성이고 열적으로 안정한 재료는 주로 광물계 재료, 예를 들어, 석영, 알루미늄, 지르코니아, 질화규소 등을 포함한다. 열적으로 안정한 플라스틱, 예를 들어, 보다 특별히 플루오로중합체, 예를 들어, 테플론, 및 공업용 플라스틱, 예를 들어, 폴리프로필렌, 또는 폴리아릴 에테르 케톤, 예를 들어, 유리 섬유 강화된 폴리에테르에테르케톤(PEEK)이 용기 재료로서 또한 적합하다. 반응 동안 온도 조건을 잘 견디기 위해, 특히 상기한 플라스틱으로 피복된 광물, 예를 들어, 석영 또는 알루미늄이 용기 재료로서 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0085] 마이크로파는 파장이 약 1cm 내지 1m이고, 주파수가 약 300MHz 내지 30GHz인 전자기선을 의미한다. 이 주파수 범위는 본 발명에 따르는 방법에 대체로 적합하다. 본 발명에 따르는 방법을 위해, 공업적, 과학적 및 의학 분야에 승인된 주파수, 예를 들어, 915MHz, 2.45GHz, 5.8GHz 또는 24.12GHz의 주파수를 갖는 마이크로파 방사선을 사용하는 것이 바람직하다. 반응 혼합물의 마이크로파 조사는 단일모드 또는 유사-단일모드로 작동하는 마이크로파 조사장치(microwave applicator) 또는 다중모드로 작동하는 마이크로파 조사장치로 수행될 수 있다. 상응하는 도구가 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지되어 있다.

[0086] 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 반응 용기에 주입되는 마이크로파 전력은 특히 표적 반응 온도, 반응 용기의 기하학 및 관련 반응 용적, 및 연속으로 수행되는 반응의 경우, 상기 반응 용기를 통하는 반응 혼합물의 유동 속도에 좌우된다. 이는 통상적으로 100W 내지 수백 kW, 특히 200W 내지 100kW, 예를 들어, 500W 내지

70kW이다. 이는 상기 반응 용기의 하나 이상의 지점들에서 적용될 수 있다. 이는 하나 이상의 마이크로파 발진기에 의해 생성될 수 있다.

[0087] 마이크로파 조사의 지속 기간은 각종 인자들, 예를 들어, 반응 용적, 반응 용기의 기하학, 반응 온도에서 반응 혼합물의 목적하는 체류 시간, 및 목적하는 전환도에 좌우된다. 통상적으로, 마이크로파 조사는 30분 미만의 기간 동안, 바람직하게는 0.01초 내지 15분, 더욱 바람직하게는 0.1초 내지 10분, 특히 1초 내지 5분, 예를 들어 5초 내지 2분 동안 착수된다. 마이크로파 방사선의 세기(전력)는 반응 혼합물이 최소 시간 내에 표적 반응 온도를 달성하도록 조정된다. 본 발명의 방법에 따르는 추가의 바람직한 양태에서, 반응 혼합물을 가열된 형태로 반응 용기에 공급하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 이는 반응 혼합물의 점도를 감소시키고, 이의 균질성을 향상시킨다. 반응 온도를 유지시키기 위해, 반응 혼합물을 감소되고/되거나 펄스화된 전력으로 추가로 조사할 수 있거나 일부 기타 수단에 의해 온도로 유지시킬 수 있다. 바람직한 양태에서, 마이크로파 조사가 종결된 직후에 반응 생성물을 매우 신속하게 100℃ 이하, 바람직하게는 80℃ 이하, 특히 50℃ 이하로 냉각시킨다.

[0088] 마이크로파 조사는 배치 공정에서 배치식으로 수행되거나, 또는 바람직하게는, 예를 들어, 반응 용기로서 작용하는 유동 튜브(이후 반응 튜브로서 언급되기도 한다)에서 연속으로 수행될 수 있다. 추가로, 이는, 반배치식 공정에서, 예를 들어, 연속 교반 반응기 또는 캐스케이드 반응기에서 수행될 수 있다. 바람직한 양태에서, 반응은 화학적으로 불활성이고 폐쇄된 내압식 용기에서 수행되고, 이러한 경우, 물 및 몇몇 경우에 반응물은 압력 상승을 유도한다. 반응이 종결된 후, 상승된 압력을 사용하여, 물 및 임의의 과량의 산을 휘발시키고 제거하고/하거나 반응 생성물을 냉각시킬 수 있다. 특히 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은, 마이크로파 조사가 종결된 후 또는 반응 용기를 출발한 후, 존재하는 물 및 임의의 촉매적 활성 종을 매우 신속하게 제거하여, 형성된 에스테르의 가수분해를 방지한다.

[0089] 바람직한 양태에서, 본 발명에 따르는 방법은 특정량의 반응 혼합물을 조사 용기에 충전하고, 마이크로파로 조사한 다음, 후처리하는 배치식 마이크로파 반응기에서 수행된다. 마이크로파 조사는 바람직하게는 내압식 교반 용기에서 착수한다. 반응 용기가 마이크로파-투과성 재료로부터 제조되거나 마이크로파 투과성 윈도우를 포함하는 경우, 마이크로파는 용기 벽을 통해 반응 용기로 삽입될 수 있다. 그러나, 마이크로파는 또한 안테나, 프로브 또는 중공 전도체 시스템을 통해 반응 용기로 주입될 수도 있다. 비교적 큰 반응 용적의 조사를 위해, 다중모드로 작동되는 마이크로파 조사장치를 사용하는 것이 본 명세서에서 바람직하다. 마이크로파 전력의 변화를 통해, 본 발명에 따르는 방법의 배치식 양태는 신속하고 또한 느린 가열 속도, 및 특히 연장된 기간, 예를 들어 여러 시간에 걸친 온도의 유지를 허용한다. 바람직한 양태에서, 마이크로파 조사를 시작하기 전에 수성 반응 혼합물이 초기에 조사 용기에 충전된다. 이는 바람직하게는 100℃ 이하의 온도, 예를 들어, 10 내지 50℃의 온도를 갖는다. 추가의 바람직한 양태에서, 반응물 및 물 또는 이의 일부는, 마이크로파에 의한 조사 동안에만 조사 용기에 공급된다. 추가의 바람직한 양태에서, 배치식 마이크로파 반응기는 반응물의 연속 공급 및 반배치식 또는 캐스케이드 반응기의 형태에서의 반응 혼합물의 동시 방출로 작동된다.

[0090] 특히 바람직한 양태에서, 본 발명에 따르는 방법은 연속 마이크로파 반응기에서 수행된다. 이 말단에서, 반응 혼합물이 내압식 반응 튜브를 통해 연속으로 전도되며, 상기 튜브는 반응물에 대해 불활성이고, 매우 실질적으로 마이크로파-투과성이고, 마이크로파 조사장치에 설치되고, 조사 용기로서 작용한다. 이 반응 튜브는 바람직하게는 직경이 1mm 내지 약 50cm, 특히 2mm 내지 35cm, 예를 들어, 5mm 내지 15cm이다. 반응 튜브의 직경은 더욱 바람직하게는 조사될 반응 혼합물 속으로의 마이크로파 침투 깊이보다 작다. 이는 특히 침투 깊이의 1 내지 70%, 특히 5 내지 60%, 예를 들어, 10 내지 50%이다. 침투 깊이는 입사 마이크로파 에너지가 1/e로 감소되는 거리를 의미하는 것으로 이해된다.

[0091] 반응 또는 유동 튜브는, 조사 영역(이는 반응 혼합물이 마이크로파 방사선에 노출되는 유동 튜브의 일부를 의미하는 것으로 이해된다)의 길이 대 직경의 비가 5 이상, 바람직하게는 10 내지 100,000, 더욱 바람직하게는 20 내지 10,000, 예를 들어, 30 내지 1000인 조사 용기를 의미하는 것으로 본 명세서에서 이해된다. 이들은, 예를 들어, 직선 또는 곡선화될 수 있고, 또는 파이프 코일의 형태를 취할 수 있다. 특별한 양태에서, 반응 튜브는 이의 내부 및 외부를 통해 재킷화 튜브의 형태로 배열되고, 반응 혼합물은, 예를 들어, 공정의 열 전도 및 에너지 효율을 증가시키기 위해 역류로 연속으로 전도될 수 있다. 반응 튜브의 길이는 반응 혼합물이 마이크로파장에서 유동하는 총 길이를 의미하는 것으로 이해된다. 이의 길이 전반에서, 반응 튜브는 적어도 하나의 마이크로파 방열기, 바람직하게는 하나 이상, 예를 들어 2개, 3개, 4개, 5개, 6개, 7개, 8개 또는 그 이상의 마이크로파 방열기로 둘러싸인다. 마이크로파는 바람직하게는 튜브 재킷을 통해 주입된다. 추가의 바람직한 양태에서, 마이크로파는 튜브 말단을 통해 적어도 하나의 안테나에 의해 삽입된다.

- [0092] 반응 튜브는 통상적으로 유입구에 계량 펌프 및 마노미터가, 유출구에 압력 유지 밸브 및 열 교환기가 제공된다. 바람직하게는, 반응 혼합물은 100℃ 이하, 예를 들어, 10 내지 90℃의 온도로 반응 튜브에 액체 형태로 공급된다. 추가의 바람직한 양태에서, 중합체 및 카복실산 또는 카복실산 에스테르의 용액을, 단지 반응 튜브에 도입 직전에 임의로 적합한 혼합 부재들, 예를 들어, 정적 혼합기 및/또는 아르키메데스 스크류의 도움으로 및/또는 다공성 발포체를 통해 유동시켜 혼합한다. 추가의 바람직한 양태에서, 이들은 적합한 혼합 부재, 예를 들어, 정적 혼합기 및/또는 아르키메데스 스크류의 도움으로, 및/또는 다공성 발포체를 통해 유동시킴으로써, 반응 튜브에서 추가로 균질화시킨다.
- [0093] 튜브 단면적, 조사 영역의 길이, 유동 속도, 마이크로파 방열기의 기하학, 입사 마이크로파 전력 및 달성된 온도의 변동을 통해, 반응 조건은, 최대 반응 온도가 매우 신속하게 달성되도록 조정된다. 바람직한 양태에서, 최대 온도에서 선택된 체류 시간은, 부반응 및 추가 반응의 수준이 되도록 낮게 일어나도록 짧다.
- [0094] 바람직하게는, 연속 마이크로파 반응기는 단일모드 또는 유사-단일모드로 작동된다. 조사 영역에서의 상기 반응 혼합물의 체류 시간은 일반적으로 20분 이하, 바람직하게는 0.01초 내지 10분, 바람직하게는 0.1초 내지 5분, 예를 들어 1초 내지 3분이다. 반응의 완료를 위해, 반응 혼합물은, 임의로 중간 냉각 후, 여러 시간 동안 조사 영역을 통해 유동할 수 있다.
- [0095] 특히 바람직한 양태에서, 마이크로파에 의한 반응 혼합물의 조사는, 중축이 단일모드 마이크로파 조사장치에서의 마이크로파의 전파 방향에 존재하는 반응 튜브에서 수행된다. 조사 영역의 길이는 바람직하게는 사용된 마이크로파 방사선의 파장의 적어도 1/2, 더욱 바람직하게는 1배 내지 20배, 특히 2 내지 15배, 예를 들어, 3 내지 10배이다. 이 기하학으로, 튜브의 중축에 평행하게 전파되는 마이크로파의 다수, 예를 들어 2개, 3개, 4개, 5개, 6개 또는 그 이상의 연속 최대로부터의 에너지를 반응 혼합물로 전달할 수 있고, 이는 명백하게 공정의 에너지 효율을 향상시킨다.
- [0096] 마이크로파에 의한 반응 혼합물의 조사는 바람직하게는, 마이크로파 조사장치로서 기능하고 마이크로파 발진기에 연결된, 중공 전도체 내에서 실질적으로 마이크로파 투과성인 직선의 반응 튜브에서 수행된다. 반응 튜브는 바람직하게는 이 중공 전도체의 대칭 중심축에 축방향으로 정렬된다. 중공 전도체는 바람직하게는 공동 공진기(cavity resonator)의 형태를 취한다. 공동 공진기의 길이는 바람직하게는 정상파가 내부에 형성되도록 하는 정도이다. 추가로 바람직하게는, 중공 전도체에 흡수되지 않은 마이크로파는 이의 말단에서 반사된다. 반사 형태의 공진기로서의 마이크로파 조사장치의 배열은, 발진기 및 증가된 에너지 이용에 의해 공급된 동일한 전력에서 전기장 세기의 국소 증가를 달성한다.
- [0097] 공동 공진기는 바람직하게는 E_{01n} 모드로 작동되고, 여기서, n 은 정수이고 상기 공진기의 대칭의 중심축에 따르는 마이크로파의 장 최대치의 수를 구체화한다. 이러한 작동 모드에서, 전기 장은 공동 공진기의 대칭의 중심 축의 방향에서 지시된다. 이는 대칭의 중심 축의 영역에서 최대를 갖고, 외부 표면을 향해 0의 값으로 감소한다. 이러한 장 배열은 대칭의 중심 축에 대해 회전적으로 대칭적이다. n 이 정수인 길이를 갖는 공동 공진기의 사용은 정상파의 형성을 가능하게 한다. 반응 튜브에 걸친 반응 혼합물의 목적하는 유동 속도, 공진기에서 요구되는 온도 및 요구되는 체류 시간에 따라, 공진기의 길이는 사용된 마이크로파 방사선의 파장에 대해 선택된다. n 은 바람직하게는 1 내지 200, 더욱 바람직하게는 2 내지 100, 특히 3 내지 50, 특히 4 내지 20, 예를 들어, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10이다.
- [0098] 공동 공진기의 E_{01n} 모드는 또한 영어로 TM_{01n} (횡단 자기) 모드로서 언급된다(참조: Lange, K.H. Loecherer, "Taschenbuch der Hochfrequenztechnik" [Handbook of High-Frequency Technology], volume 2, pages K21 ff).
- [0099] 마이크로파 에너지는 적합한 치수의 홀들 또는 슬롯들을 통해 마이크로파 조사장치로서 기능하는 중공 전도체에 삽입될 수 있다. 본 발명에 따르는 방법의 특정 양태에서, 마이크로파의 공축 교차(coaxial cross)와 함께 중공 전도체에 존재하는 반응 튜브에서, 반응 혼합물은 마이크로파로 조사된다. 본 방법에 특히 바람직한 마이크로파 장치는 공동 공진기로부터 형성되며, 상기 공동 공진기는, 마이크로파 장을 공동 공진기에 주입하기 위한 커플링 장치이며 상기 공진기를 통해 반응 튜브를 통과하기 위한 2개의 대향 말단 벽들 위에 각각 하나의 오리피스를 갖는다. 마이크로파는 바람직하게는, 공동 공진기 속에서 돌출하는 커플링 핀에 의해 공동 공진기에 삽입된다. 커플링 핀은 바람직하게는 커플링 안테나로서 기능하는 바람직하게는 금속성인 내부 전도체 튜브로서 배열된다. 특별히 바람직한 양태에서, 이 커플링 핀은 말단 오리피스 중의 하나를 통해 공동 공진기 속으로 돌출한다. 반응 튜브는 더욱 바람직하게는 공축 교차의 내부 전도체 튜브에 붙어있고, 특히 이의 공동을 통해 공

동 공진기 속으로 전도된다. 반응 튜브는 바람직하게는 공동 공진기의 대칭의 중심축과 축방향으로 정렬되고, 공동 공진기는 바람직하게는, 반응 튜브를 통과시키는 2개의 대향 말단 벽 각각에 중심 오리피스를 갖는다.

[0100] 마이크로파는, 예를 들어, 공축 연결 라인에 의해, 커플링 핀에 또는 커플링 안테나로서 기능하는 내부 전도체 튜브에 공급될 수 있다. 바람직한 양태에서, 마이크로파 장은 중공 전도체를 통해 공진기에 공급되고, 이러한 경우 공동 공진기로부터 돌출하는 커플링 핀의 말단은 중공 전도체의 벽의 오리피스를 통해 중공 전도체 속으로 전도되고, 중공 전도체로부터 마이크로파 에너지를 취하고, 이를 공진기로 주입한다.

[0101] 특별한 양태에서, 반응 혼합물은, 마이크로파의 공축 교차를 갖는 E_{01n} 등근 중공 전도체 내에서 축 대칭인 마이크로파 투과성 반응 튜브에서 마이크로파로 조사된다. 반응 튜브는 공동 공진기 속에서 커플링 안테나로서 기능하는 내부 전도체 튜브의 공동을 통해 전도된다. 추가의 바람직한 양태에서, 상기 옴은 마이크로파의 축 도입으로 E_{01n} 공동 공진기를 통해 전도되는 마이크로파 투과성 반응 튜브에서 마이크로파로 조사되고, 공동 공진기의 길이는, 마이크로파의 $n = 2$ 이상의 장 최대치를 형성하도록 한다. 추가의 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은, 마이크로파의 축 도입으로 E_{01n} 공동 공진기를 통해 전도되는 마이크로파 투과성 반응 튜브에서 마이크로파로 조사되고, 공동 공진기의 길이는, 마이크로파의 $n = 2$ 이상의 장 최대치를 갖는 정상파를 형성하도록 한다. 추가의 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은, 마이크로파의 공축 교차로 원형의 원통형 E_{01n} 공동 공진기 내에서 축 대칭인 마이크로파 투과성 반응 튜브에서 마이크로파로 조사되고, 공동 공진기의 길이는, 마이크로파의 $n = 2$ 이상의 장 최대치를 갖는 정상파를 형성하도록 한다. 추가의 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은, 마이크로파의 공축 교차로 원형의 원통형 E_{01n} 공동 공진기 내에서 축 대칭인 마이크로파 투과성 반응 튜브에서 마이크로파로 조사되고, 공동 공진기의 길이는, 마이크로파의 $n = 2$ 이상의 장 최대치를 갖는 정상파를 형성하도록 한다.

[0102] 본 발명에 따르는 방법에 특히 적합한 E_{01} 공동 공진기는 바람직하게는 사용된 마이크로파 방사선의 파장의 적어도 $1/2$ 에 상응하는 직경을 갖는다. 공동 공진기의 직경은 바람직하게는 사용된 마이크로파 방사선의 파장의 $1/2$ 의 1.0 내지 10배, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 5배, 특히 2.1 내지 2.6배이다. E_{01} 공동 공진기는 바람직하게는 등근 단면을 갖고, 이는 또한 E_{01} 등근 중공 전도체로서 언급된다. 이는 더욱 바람직하게는 원통형 형상, 특히 원형의 원통형 형상을 갖는다.

[0103] 본 발명에 따르는 방법의 연속 수행의 경우, 반응 혼합물은 종종 조사 영역을 출발할 때 아직 화학적 평형 상태에 있지 않다. 따라서, 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은 조사 영역을 통해 통과한 후에 특정 시간 동안 반응 온도에서 유지되도록 하는 등온 반응 영역으로 직접, 즉 중간 냉각 없이 전달된다. 단지 등온 반응 영역을 출발한 후, 상기 반응 혼합물은 임의로 감압되고 냉각된다. 조사 영역으로부터 등온 반응 영역으로의 직접 전달은, 공급을 위한 그리고 더욱 특히 조사 영역과 등온 반응 영역 사이에서 열을 제거하기 위한 어떤 활성 척도도 취하지 않는다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 조사 영역으로부터의 출발 및 등온 반응 영역으로의 도입 사이의 온도차는 $\pm 30^\circ\text{C}$ 미만, 바람직하게는 $\pm 20^\circ\text{C}$ 미만, 더욱 바람직하게는 $\pm 10^\circ\text{C}$ 미만, 특히 $\pm 5^\circ\text{C}$ 미만이다. 특별한 양태에서, 등온 반응 영역으로 도입시 반응 혼합물의 온도는 조사 영역으로부터의 출발시의 온도에 상응한다. 이 양태는 부분 과열 없이 반응 혼합물을 목적하는 반응 온도로 신속하게 조절 가열한 다음, 소정의 기간 동안 이 반응 온도에서 체류시키는 것을 가능하게 한다. 이 양태에서, 반응 혼합물은 바람직하게는, 등온 반응 영역을 출발한 직후, 120°C 이하, 바람직하게는 100°C 이하, 특히 60°C 이하의 온도로 매우 신속하게 냉각된다.

[0104] 유용한 등온 반응 영역은 조사 영역에서 설정된 온도에서 반응 혼합물의 체류를 가능하게 하는 모든 화학적 불활성 용기들을 포함한다. 등온 반응 영역은, 입구 온도에 대한 등온 반응 영역에서의 상기 반응 혼합물의 온도를 $\pm 30^\circ\text{C}$ 이내, 바람직하게는 $\pm 20^\circ\text{C}$ 이내, 더욱 바람직하게는 $\pm 10^\circ\text{C}$ 이내, 특히 $\pm 5^\circ\text{C}$ 이내에서 일정하게 유지시킨다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 등온 반응 영역으로부터의 출발시 반응 혼합물은 등온 반응 영역으로 도입시의 온도로부터 $\pm 30^\circ\text{C}$ 이하, 바람직하게는 $\pm 20^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $\pm 10^\circ\text{C}$, 특히 $\pm 5^\circ\text{C}$ 만큼 벗어나는 온도를 갖는다.

[0105] 연속 교반된 탱크 및 탱크 캐스케이드 이외에도, 특히 튜브는 등온 반응 영역으로서 적합하다. 이러한 반응 영역은 상이한 재료들, 예를 들어, 금속, 세라믹, 유리, 석영 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있고, 단, 이들은 선택된 온도 및 압력 조건하에 물리적으로 안정하고 화학적으로 불활성이다. 단일 용기가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 등온 반응 영역에서의 상기 반응 혼합물의 체류 시간은, 예를 들어, 등온 반응 영역의 용적을 통해 조정될 수 있다. 교반된 탱크 및 탱크 캐스케이드를 사용하는 경우, 탱크의 채움 정도를 통해 체류 시간을 설

정하는 것이 동등하게 유용한 것으로 밝혀졌다. 바람직한 양태에서, 등은 반응 영역에 활성 또는 비활성 혼합 부재가 장착된다.

[0106] 바람직한 양태에서, 사용된 등은 반응 영역은 튜브이다. 이는, 조사 영역의 마이크로파 투과성 반응 튜브 다운 스트림의 연장부 또는 반응 튜브에 연결된 동일하거나 상이한 재료로 된 별도의 튜브일 수 있다. 소정의 유동 속도의 경우, 반응 혼합물의 체류 시간은 튜브의 길이 및/또는 이의 단면에 걸쳐 측정될 수 있다. 등은 반응 영역으로서 기능하는 튜브는 가장 간단한 경우에 단열되어, 등은 반응 영역으로 반응 혼합물의 도입시 주어진 온도가 상기 제시된 한도 내에서 유지되도록 한다. 그러나, 예를 들어, 열 캐리어 또는 냉각 매체에 의해, 에너지를 조절된 방식으로 등은 반응 영역 내의 반응 혼합물에 공급하거나 이로부터 에너지를 제거하는 것도 가능하다. 이 양태는 장치 또는 공정의 개시에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 등은 반응 영역은 가열 또는 냉각 욕 내에 튜브 코일로서 또는 튜브 번들로서 배열될 수 있거나, 재킷 튜브 형태로 가열 또는 냉각 매체로 충전될 수 있다. 또한 등은 반응 영역은 반응 혼합물이 다시 한번 마이크로파로 처리되는 추가의 마이크로파 조사장치 내에 존재할 수도 있다. 이러한 경우, 단일모드 또는 다중모드 조사장치를 사용할 수 있다.

[0107] 등은 반응 영역에서의 반응 혼합물의 체류 시간은 바람직하게는 현존 조건에 의해 규정된 열 평형 상태가 달성 되도록 하는 것이다. 통상적으로, 체류 시간은 1초 내지 10시간, 바람직하게는 10초 내지 2시간, 더욱 바람직하게는 20초 내지 60분, 예를 들어 30초 내지 30분이다. 추가로 바람직하게는, 등은 반응 영역에서의 반응 혼합물의 체류 시간과 조사 영역에서의 체류 시간 사이의 비는 1:2 내지 100:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 50:1, 특히 1:1.5 내지 10:1이다.

[0108] 특히 높은 전환을 달성하기 위해, 많은 경우, 수득된 반응 생성물을 다시 마이크로파 조사에 노광시키는 것이 유용한 것으로 밝혀졌고, 이 경우, 임의로, 소비된 또는 부족한 반응물을 보충하는데 사용되는 반응물의 비율 구성할 수 있다.

[0109] 본 발명에 따르는 방법은, 연속 및 배치 공정 둘 다에서, 따라서 공업적인 흥미로운 양으로, 하이드록실-함유 중합체, 특히 폴리비닐 알코올을 카복실산 또는 카복실산 에스테르에 의해 중합체-유사 변형시키는 것을 가능하게 한다. 물 또는 저급 알코올을 제외하고, 이는 환경에 영향을 주고 환경을 오염시키는 임의의 부산물을 유발하지 않는다. 본 발명에 따르는 방법의 추가의 이점은, 중합체-유사 축합 반응이 수용액 중에서 착수될 수 있는데, 그 이유는, 물이 하이드록실-함유 중합체에 대해 가장 양호한 적합성을 갖는 용매이고 추가로 환경적 측면으로부터 유리하기 때문이라는 놀라운 관찰에 있다. 특별한 극성 유기 용매의 첨가는, 공정 과정에서 발생할 수 있는 점도 증가를 방해할 수 있고, 덜 수용성인 카복실산 또는 이의 에스테르와의 반응은 촉진된다. 보다 특히, 본 발명에 따르는 방법은 하이드록실-함유 중합체들의 부분 에스테르화에 적합한데, 그 이유는, 반응 혼합물이, 하이드록실-함유 중합체 A)와 카복실산 B1) 또는 카복실산 에스테르 B2) 사이의 점도 및 용해도 차에도 불구하고, 상기 중합체의 전체 쇠 길이에 걸쳐 카복실산 잔기들의 균일한 분포를 유도하기 때문이다. 본 발명에 따르는 방법은 이의 쇠 길이를 따라 랜덤하게 변형된 생성물의 재현 가능한 제조를 허용한다. 본 발명에 따르는 방법에 공업적인 양으로 사용 가능한 카복실산 및 카복실산 에스테르의 다양성은 광범위한 범위의 가능한 변형에 개방된다. 본 발명에 따르는 방법에 의해, 예를 들어, 상기 중합체의 팽윤 특성, 물 또는 유기 용매에 대한 용해도, 상이한 극성의 기관들에 대한 접착성, 기계적 강도 및 열 안정성을 조절된 방식으로 변형시키는 것이, 카복실산의 적합한 선택을 통해 가능하다. 예를 들어, 지방족 카복실산 B1) 및, 각각 하이드로카빌 라디칼을 함유하는 카복실산 에스테르 B2)와의 반응은 상기 중합체의 수용해도를 감소시키고, 기계적 특성의 동시 향상과 함께 덜 흡습성하도록 하고, 특별한 예는 내부 가소화이다. 본 발명에 따르는 방법에 의해 변형된 상기 중합체는 각종 방식으로, 예를 들어, 섬유 호제(fiber size), 접착제, 유화제, 안전 유리 및 플라스틱용 적층(lamination), 종이 코팅, 라텍스용 증점제, 비료용 결합제로서, 수용성 및 수불용성 필름으로서, 예를 들어, 자발적 봉해성 팩킹 필름으로서, 잉크 및 콘크리트로의 첨가제로서, 및 일시적인 수-제거 가능한 표면 보호제로서 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0110] 실시예

[0111] 배치식 마이크로파 조사는 2.45GHz의 주파수에서 바이오티지(Biotage) "이니시에이터(Initiator[®])" 단일모드 마이크로파 반응기에서 수행하였다. 온도는 IR 센서로 측정하였다. 사용된 반응 용기는 20ml 용량의 밀폐된 내압식 유리 큐벳(압력 바이알)이었으며, 이 안에서 자기 교반에 의해 균질화가 수행되었다,

[0112] 실험 존속 기간에 걸쳐 마이크로파 전력은, 각각의 경우, 반응 혼합물의 목적하는 온도가 가능한 한 신속하게

달성되고 이어서 실험 설명에서 구체화된 기간에 걸쳐 일정하게 유지되도록 설정하였다. 마이크로파 조사가 종결된 후, 상기 유리 큐벳은 압축 공기로 냉각되었다.

[0113] 마이크로파에 의한 반응 혼합물의 연속 조사는 원통형 공동 공진기(60×10cm)에서 축 대칭에 존재하는 알루미늄 반응 튜브(60×1cm)에서 수행하였다. 공동 공진기의 말단 중의 하나에서, 반응 튜브를 커플링 안테나로서 기능하는 내부 전도체 튜브의 공동을 통해 진행시켰다. 마그네트론에 의해 생성된, 주파수 2.45GHz의 마이크로파장을 커플링 안테나(E_{01} 공동 조사장치; 단일모드)에 의해 공동 공진기에 주입하였고, 여기서, 정상파가 형성되었다. 등은 반응 영역을 사용하는 경우, 가열된 반응 혼합물은 반응 튜브를 출발한 직후에, 단열된 스테인리스 스틸 튜브(다르게 기술되지 않는 한, 3.0m×1cm)를 통해 수송하였다. 반응 튜브를 출발한 후 또는 등은 반응 영역을 출발한 후, 사용하는 경우, 반응 혼합물은 대기압으로 감압시키고, 집중적인 열 교환기에 의해 구체화된 온도로 즉시 냉각시켰다.

[0114] 마이크로파 전력은, 각각의 경우에 조사 영역의 말단에서 반응 혼합물의 목적하는 온도가 일정하게 유지되도록 하는 방식으로, 실험 지속 기간에 걸쳐 조정하였다. 따라서, 실험적 설명에서 구체화된 마이크로파 전력은 시간에 대한 입사 마이크로파 전력의 평균 값을 나타낸다. 반응 혼합물의 온도의 측정은 조사 영역으로부터의 출발 직후에 Pt100 온도 센서에 의해 착수하였다. 반응 혼합물에 의해 직접 흡수되지 않은 마이크로파 에너지는 커플링 안테나로부터 공동 공진기의 대향 말단에서 반사되었고; 반환 경로 위에서 반응 혼합물에 의해 또한 흡수되지 않고 마그네트론의 방향에서 역 반사된 마이크로파 에너지는, 프리즘 시스템(순환장치)의 도움으로 물 함유 용기로 통과시켰다. 주입된 에너지와 이 물 부하량의 가열 사이의 차이를 사용하여, 조사 영역에 도입된 마이크로파 에너지를 계산하였다.

[0115] 고압 펌프 및 방압 밸브에 의해, 반응 튜브 중의 반응 혼합물을 모든 반응물 및 생성물 또는 축합 생성물을 항상 액체 상태로 유지시키기에 충분한 상기 작동 압력하에 두었다. 반응 혼합물은 일정한 유동 속도에서 장치를 통해 펌핑시켰고, 반응 튜브에서의 체류 시간은 유동 속도를 변동시켜 조정하였다.

[0116] 반응 생성물은 $CDCl_3$ 중의 500MHz에서 1H NMR 분광학으로 분석하였다.

[0117] 상기 중합체의 용해도는 다음과 같이 제조된 필름 위에서 측정되었다:

[0118] 페이턴트 블루 V(무수 함량 기준으로 6중량%)로 염색된 6중량% 중합체 용액 100ml를 시판되는 필름 캐스팅 플레이트 위에서 캐스팅하고, 상기 용액을 2 내지 3일 동안 공기 중에서 실온에서 건조시켰다. 상기 중합체 필름으로부터 약 2×2 cm의 단편을 절단하고, 프레임으로 클램핑하였다. 상기 프레임을 시험될 온도에서 시험될 용매(예를 들어, 20℃에서 물)에 현탁시키고, 서서히 교반하면서, 상기 필름의 완전한 용해에 요구되는 시간을 측정하였다. 상기 필름이 600초(= 10분) 후에 완전히 용해되지 않는 경우, 이는 "불용성"으로 기술하였다. 사용된 폴리비닐 알코올의 필름은 이러한 조건하에 가용성이 아니다.

[0119] 실시예 1: 코코넛 지방산에 의한 폴리(비닐 알코올)의 에스테르화

[0120] 8g의 물 중의 3g의 폴리비닐 알코올(모위올(Mowiol[®]) 4-98, 분자량 27,000g/mol, 가수분해 수준 98%) 및 6g의 디메틸포름아미드(DMF)의 혼합물 15ml, 30mg의 p-톨루엔설폰산 및 2.3g의 코코넛 지방산(분자량 230g/mol)을 배치식 마이크로파 반응기에서 190℃의 온도로 가열하였고, 생성되는 압력은 약 18bar이다. 열평형 달성시(약 1분 후), 10분 동안 추가의 마이크로파 조사하에 당해 온도와 당해 압력을 유지시켰다. 마이크로파 조사를 종결한 후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 촉매를 탄산수소 용액으로 중화시켰다.

[0121] 반응 생성물은 저점도의 균질한 무색 용액이었다. 용매를 증발시키고, 잔사를 메탄올로 재침강시켜 점성 재료를 수득하였고, 이의 IR 스펙트럼은 사용된 폴리비닐 알코올과 비교하여 명백하게 증가된 세기와 함께 $1735cm^{-1}$ 및 $1245cm^{-1}$ 에서 폴리비닐 알코올의 에스테르의 밴드 특성을 나타낸다. 1H NMR 스펙트럼은 2.3ppm에서 에스테르-카복실 그룹에 대한 α -위치에서의 메틸렌 그룹($-O-CO-CH_2-$)의 신호 특성을 나타내며; 당해 신호가 단량체성 코코넛 지방산의 신호와 비교되는 경우, 당해 신호는 뚜렷한 확장(이는 중합체 구조들에 있어서 일반적이다)을 나타낸다. 3.5 내지 4.3ppm에서 이 신호와, 중합체 주쇄의 메틴 양성자의 신호와의 적분의 비교는, 상기 중합체의 하이드록실 그룹의 약 10mol%의 에스테르화도를 수득하고, 이는 사용된 코코넛 지방산의 65mol% 전환율에 상응한다.

[0122] 이 중합체의 수용액으로부터의 필름 캐스트는 출발 재료와 비교하여 명백하게 증가된 가요성을 나타냈다.

- [0123] 실시예 2: 석신산에 의한 폴리(비닐 알코올)의 에스테르화
- [0124] 6g의 물 중의 4g의 폴리비닐 알코올(모위올(Mowiol[®]) 4-88, 분자량 31,000g/mol, 가수분해 수준 88%) 및 4g의 이소프로판올의 혼합물 10ml, 50mg의 p-톨루엔설폰산 및 0.4g의 석신산을 배치식 마이크로파 반응기에서 192℃의 온도로 가열하였고, 그 과정에서 약 18bar의 압력이 설정되었다. 열평형 달성시(약 1분 후), 15분 동안 추가의 마이크로파 조사하에 당해 온도와 당해 압력을 유지시켰다. 마이크로파 조사를 종결한 후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 촉매를 탄산수소 용액으로 중화시켰다.
- [0125] 반응 생성물은 균질한 무색의 점성 유백광 용액이었다. 용매를 증발시켜 균질한 비점착성 필름을 수득하였고, 이의 IR 스펙트럼은 사용된 폴리비닐 알코올과 비교하여 증가된 세기와 함께 1735cm⁻¹ 및 1245cm⁻¹에서 폴리비닐 알코올의 에스테르의 밴드 특성을 나타낸다. 목적하는 반응 생성물을 DMF 또는 DMSO에 용해시키려는 시도는 실패하였고, 이는 기대된 폴리비닐 알코올의 가교결합을 나타낸다. 사용된 중합체 질량(계산에 의해)의 약 2배로의 단순한 팽윤이 여러 시간 후에 관찰되었다.
- [0126] 실시예 3: 프로피온산에 의한 폴리(비닐 알코올)의 연속 에스테르화
- [0127] 기체 유입 튜브, 교반기, 내부 온도계 및 압력 평형장치가 장착된 10ℓ 뷔히교반 오토클레이브에, 초기에, 5kg의 물 중의 2kg의 폴리비닐 알코올의 용액(모위올(Mowiol[®]) 4-98, 분자량 27,000g/mol, 가수분해 수준 98%)을 충전하고, 30g의 p-톨루엔설폰산을 첨가하고, 상기 혼합물을 55℃로 가열하였다. 이 온도에서, 1.1kg의 이소프로판올 중의 0.9kg의 프로피온산의 용액(12.3mol)을 교반하에 1시간 동안 첨가하였다.
- [0128] 이렇게 수득된 반응 혼합물을 5ℓ/h 및 작동 압력 35bar에서 반응 튜브를 통해 연속 펌핑시키고, 2.1kW의 마이크로파 전력에 노출시켰고, 이 중 92%가 상기 반응 혼합물에 의해 흡수되었다. 방사선 영역에서의 상기 반응 혼합물의 체류 시간은 약 48초였다. 조사 영역으로부터 출발시, 상기 반응 혼합물의 온도는 202℃였고, 이 온도에서 직접 등은 반응 영역으로 전달되었다. 등은 반응 영역의 말단에서, 상기 반응 혼합물의 온도는 186℃였다. 반응 영역을 출발한 직후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 탄산수소 용액을 사용하여 pH 4로 조정하였다.
- [0129] 반응 생성물은 저점도의 균질한 무색 용액이었다. 진공하에 용매를 증발시켜 점성 재료를 수득하였다. ¹H NMR 스펙트럼은 2.6ppm의 화학적 이동에서 광범위한 다중선 형태로 -CH₂- 그룹의 새로운 추가 신호를 나타낸다. 1.5 내지 1.8ppm에서의 이러한 신호와 중합체 주쇄의 메틸렌 양성자의 신호와의 적분의 비교는, 상기 중합체 하이드록실 그룹의 프로피온산 에스테르로의 19mol% 전환율을 수득하였다. 이는, 사용된 프로피온산을 기준으로 하여, 이론치의 71mol% 전환율에 상응한다.
- [0130] 수용액으로부터의 변형된 중합체 캐스트의 필름은 410초 이내에 냉수에 완전히 용해되었다. DSC 플롯에서, 폴리(비닐 알코올)에 전형적인 약 200℃ 영역에서 인식 가능한 흡열 용융 신호가 실질적으로 존재하지 않는다. 이는 변형된 중합체의 결정성이 크게 감소함을 나타낸다.
- [0131] 실시예 4: 코코넛 지방산 메틸 에스테르에 의한 폴리(비닐 알코올)의 에스테르화
- [0132] 8g의 물 중의 2g의 폴리비닐 알코올(모위올(Mowiol[®]) 4-98, 분자량 27,000g/mol, 가수분해 수준 98%) 및 6g의 디메틸포름아미드(DMF)의 혼합물 10ml, 45mg의 p-톨루엔설폰산 및 2.4g의 코코넛 지방산 메틸 에스테르(0.01mol)를 배치식 마이크로파 반응기에서 190℃의 온도로 가열하였고, 생성되는 압력은 약 18bar였다. 열 평형 달성시(약 1분 후), 추가의 마이크로파 조사하에 당해 온도와 당해 압력을 15분 동안 유지시켰다. 마이크로파 조사가 종결된 후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 촉매를 탄산수소 용액으로 중화시켰다.
- [0133] 반응 생성물은 저점도의 균질한 무색 용액이었다. 용매를 증발시켜 점성 재료를 수득하였다. 실시예 1에서 이미 기술된 바와 같이, 양성자 공명 스펙트럼은 에스테르 잔기에 인접한 메틸렌 그룹의 2.3ppm에서 신호를 나타낸다. 3.5 내지 4.3ppm에서, 이 신호와, 중합체 주쇄의 메틸렌 양성자의 신호의 적분 비교로 폴리(비닐 알코올)의 하이드록실 그룹의 16mol% 에스테르화도를 수득하고, 이는 사용된 코코넛 지방산 메틸 에스테르의 72mol% 전환율에 상응한다.
- [0134] 이 중합체의 수용액으로부터의 필름 캐스트는 출발 재료와 비교하여 다시 한번 명백하게 증가된 가요성을 나타냈다.

- [0135] 실시예 5: 벤조산에 의한 폴리(비닐 알코올)의 연속 에스테르화
- [0136] 기체 유입 튜브, 교반기, 내부 온도계 및 압력 평형 장치가 장착된 10 ℓ 뷔히교반 오토클레이브에, 초기에, 6kg의 물 중의 1.5kg의 폴리비닐 알코올의 용액(모위올(Mowiol[®]) 8-88, 분자량 67,000g/mol, 가수분해 수준 88%)을 충전하고, 30g의 p-톨루엔설펜산을 첨가하고, 상기 혼합물을 55℃로 가열하였다. 이 온도에서, 1.0kg의 이소프로판올 중의 530g의 벤조산의 용액을 교반하에 1시간 동안 첨가하였다.
- [0137] 이렇게 수득된 반응 혼합물을 4.8 ℓ/h 및 작동 압력 35bar에서 반응 튜브를 통해 연속 펌핑시키고, 2.3kW의 마이크로파 전력에 노출시켰고, 이 중 90%가 상기 반응 혼합물에 의해 흡수되었다. 방사선 영역에서의 상기 반응 혼합물의 체류 시간은 약 50초였다. 조사 영역으로부터 출발시, 상기 반응 혼합물의 온도는 198℃였고, 이 온도에서 직접 등은 반응 영역으로 전달되었다. 등은 반응 영역의 말단에서, 상기 반응 혼합물의 온도는 180℃였다. 반응 영역을 출발한 직후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 탄산수소 용액을 사용하여 pH 4로 조정하였다.
- [0138] 반응 생성물은 저점도의 균질한 무색 용액이었다. 용매를 증발시키고 에탄올로부터 잔사를 재침강시켜 점성 재료를 수득하였고, 이의 IR 스펙트럼은, 사용된 폴리비닐 알코올에 의해 비교가 수행되는 경우, 증가된 세기와 함께 폴리비닐 알코올의 에스테르의 1735cm⁻¹ 및 1245cm⁻¹에서 밴드를 나타낸다. ¹H NMR 스펙트럼은, 7.5 내지 8.0ppm의 화학적 이동에서, 중합체 결합된 벤조산 에스테르와 상용성인 광범위한 신호를 나타낸다. 1.5 내지 1.8ppm에서의 이러한 신호와 중합체 주쇄의 메틸렌 양성자의 신호와의 적분의 비교는, 상기 중합체 하이드록실 그룹의 11mol% 전환율을 수득하였다. 이는 사용된 벤조산을 기준으로 하여, 이론치의 75mol% 전환율에 상응한다.
- [0139] 실시예 6: m-설포벤조산, Na 염에 의한 폴리(비닐 알코올)의 연속 에스테르화
- [0140] 기체 유입 튜브, 교반기, 내부 온도계 및 압력 평형 장치가 장착된 10 ℓ 뷔히교반 오토클레이브에, 초기에, 6kg의 물 중의 1.5kg의 폴리비닐 알코올의 용액(모위올(Mowiol[®]) 8-88, 분자량 67,000g/mol, 가수분해 수준 88%)을 충전하고, 30g의 황산(97%)을 첨가하고, 상기 혼합물을 55℃로 가열하였다. 이 온도에서, 0.5kg의 이소프로판올 및 0.5kg의 물의 혼합물 중의 500g의 m-설포벤조산, Na 염의 용액을 교반하에 1시간 동안 첨가하였다.
- [0141] 이렇게 수득된 반응 혼합물을 8 ℓ/h 및 작동 압력 35bar에서 반응 튜브를 통해 연속 펌핑시키고, 3.0kW의 마이크로파 전력에 노출시켰고, 이 중 95%가 상기 반응 혼합물에 의해 흡수되었다. 조사 영역에서의 상기 반응 혼합물의 체류 시간은 약 25초였다. 조사 영역으로부터 출발시, 상기 반응 혼합물의 온도는 180℃였고, 이 온도에서 직접 등은 반응 영역으로 전달되었다. 등은 반응 영역의 말단에서, 상기 반응 혼합물의 온도는 170℃였다. 반응 영역을 출발한 직후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 탄산수소 용액을 사용하여 pH 4로 조정하였다.
- [0142] 반응 생성물은 저점도의 균질한 무색 용액이었다. 용매를 증발시키고 에탄올로부터 잔사를 재침강시켜 점성 재료를 수득하였고, 이의 IR 스펙트럼은 폴리비닐 알코올의 에스테르에 대해 특징적인 1735cm⁻¹ 및 1245cm⁻¹에서의 밴드를 나타내고, 상기 사용된 폴리비닐 알코올에 대해 비교가 수행되는 경우, 증가된 세기를 갖는다.