



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0027217
 (43) 공개일자 2012년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/87 (2006.01) *C08G 63/18* (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7026372
 (22) 출원일자(국제) 2010년05월04일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년11월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/002697
 (87) 국제공개번호 WO 2010/127823
 국제공개일자 2010년11월11일
 (30) 우선권주장
 09006162.3 2009년05월06일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
 네프츠거, 하르트무트
 독일 50259 풀하임 추 덴 푸쓰펠렌 24
 바우어, 에리카
 독일 41363 위헨 브라반터 스트라쎄 8
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 2차 OH 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르를 하기 화학식 1의 에폭시드와 반응시키는 단계를 포함하며 반응이 문자 당 1개 이상의 질소 원자를 포함하는 촉매의 존재하에 실시되는 2차 히드록실 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다.

<화학식 1>



(상기 식에서, R1은 알킬 잔기 또는 아릴 잔기를 나타냄). 상기 방법은 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르의 산가가 $\geq 25 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 400 \text{ mg KOH/g}$ 이고, 히드록실가가 $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ 이고, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르가 알콜의 히드록실 기 몰 당 산 성분의 카르복실 기들 또는 카르복실-기 등가물 ≥ 1.03 몰 내지 ≤ 1.90 몰을 사용하여 생성되는 것을 특징으로 한다. 이렇게 수득된 2차 히드록실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르 폴리올은 폴리우레탄 중합체를 제조하는데 사용될 수 있다.

(72) 발명자

호프만, 외르크

독일 47800 크레펠트 파울-쉬츠-스트라쎄 35

로렌츠, 클라우스

독일 41539 도르마겐 한스-뵈클러-스트라쎄 90

클레스체브스키, 베르트

독일 51069 웨를른 포르 젤코렌 16

특허청구의 범위

청구항 1

카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르의 산가가 $\geq 25 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 400 \text{ mg KOH/g}$ 이고, 히드록실가가 $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ 이고, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르가 알콜의 히드록실 기 몰 당 산 성분의 카르복실 기들 또는 카르복실-기 등가몰 ≥ 1.03 몰 내지 ≤ 1.90 몰을 사용하여 생성되는 것을 특징으로 하는, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르를 하기 화학식 1의 에폭시드와 반응시키는 단계를 포함하며 반응이 분자 당 1 개 이상의 질소 원자를 포함하는 촉매의 존재하에 실시되는 2차 히드록실 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법:

<화학식 1>



(상기 식에서, R1은 알킬 잔기 또는 아릴 잔기를 나타냄).

청구항 2

제1항에 있어서, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르가 화학식 1의 에폭시드와의 반응 직전에 생성되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르가

에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜 및 또한 그의 고급 동족체, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2-메틸프로판디올-1,3, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸펜탄디올-1,5, 글리세린, 펜타에리트리톨 및/또는 1,1,1-트리메틸올프로판파,

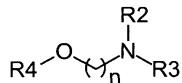
숙신산, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, 1,10-데칸디카르복실산, 1,12-도데칸디카르복실산, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 및/또는 카프로락톤의 반응으로부터 얻을 수 있는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매가 하기 (A) 내지 (C)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법:

(A) 하기 화학식 2의 아민:

<화학식 2>



(상기 식에서,

R2 및 R3은 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

R2 및 R3은 이들을 가진 N 원자와 함께 지방족, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 화합물을 형성하며;

n은 1 내지 10의 정수이며;

R4는 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

R4는 -(CH₂)_x-N(R41)(R42)를 나타내며, 여기서

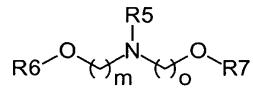
R41 및 R42는 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

R41 및 R42는 이들을 가진 N 원자와 함께 지방족, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 화합물을 형성하며;

x는 1 내지 10의 정수임);

(B) 하기 화학식 3의 아민:

<화학식 3>



(상기 식에서,

R5는 수소, 알킬 또는 아릴이고;

R6 및 R7는 서로 독립적으로 수소, 일킬 또는 아릴이며;

m 및 o는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수임); 및/또는

(C) 디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 디알킬벤질아민, 디메틸피페라진, 2,2'-디모르폴리닐디에틸 에테르 및/또는 피리딘.

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 1의 에폭시드에서 R1이 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 시클로헥실 또는 페닐인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 화학식 2의 아민에서 R2 및 R3이 메틸이고, R4가 수소이며, n이 2이거나 또는 다르게는 R2 및 R3이 메틸이며, R4가 $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 이고, n이 2인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 화학식 3의 아민에서 R5이 메틸이고, R6 및 R7이 수소이며, m이 2이고, o가 2인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 화학식 1의 에폭시드와의 반응이 $\geq 70^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 실시되는 방법.

청구항 9

카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르의 산가가 $\geq 25 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 400 \text{ mg KOH/g}$ 이고, 히드록실가가 $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ 이고, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르가 알콜의 히드록실 기 몰 당 산 성분의 카르복실 기들 또는 카르복실-기 등가몰 ≥ 1.03 몰 내지 ≤ 1.90 몰을 사용하여 생성되는 것을 특징으로 하는, 분자 당 1 개 이상의 질소 원자를 포함하는 촉매의 존재하에 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르와, 하기 화학식 4 의 에폭시드의 반응으로부터 얻을 수 있는, 2차 히드록실 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올:

<화학식 4>



(상기 식에서, R8은 알킬 잔기 또는 아릴 잔기를 나타냄).

청구항 10

제9항에 있어서, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르가

에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜 및 또한 그의 고급 동족체, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2-메틸프로판디올-1,3, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸펜탄디올-1,5, 글리세린, 펜타에리트리톨 및/또는 1,1,1-트리메틸올프로판과,

숙신산, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, 1,10-데칸디카르복실산, 1,12-도

데칸디카르복실산, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 및/또는 카프로락톤의 반응으로부터 얻을 수 있는 폴리에스테르 폴리올.

청구항 11

제9항에 있어서, 2차 히드록실 기의 몰 비율이 ≥ 50 몰% 내지 ≤ 100 몰%에 해당하는 폴리에스테르 폴리올.

청구항 12

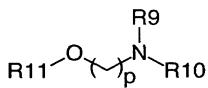
제9항에 있어서, 화학식 4에서, R8이 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 시클로헥실 또는 페닐인 폴리에스테르 폴리올.

청구항 13

제9항에 따른 폴리에스테르 폴리올 및 또한 추가로 하기 (A) 내지 (C)를 포함하는 폴리에스테르-폴리올 조성물:

(A) 하기 화학식 5의 아민:

<화학식 5>



(상기 식에서,

R9 및 R10은 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

R9 및 R10은 이들을 가진 N 원자와 함께 지방족, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 화합물을 형성하며;

p는 1 내지 10의 정수이고;

R11은 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

R11은 $-(\text{CH}_2)_y-\text{N}(\text{R12})(\text{R13})$ 을 나타내며, 여기서

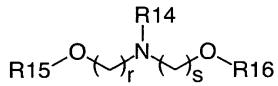
R12 및 R13은 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

R12 및 R13은 이들을 가진 N 원자와 함께 지방족, 불포화 또는 방향족 헤�테로시클릭 화합물을 형성하며;

y는 1 내지 10의 정수임);

(B) 하기 화학식 6의 아민:

<화학식 6>



(상기 식에서,

R14는 수소, 알킬 또는 아릴이고;

R15 및 R16은 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이고;

r 및 s는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수임); 및/또는

(C) 디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 디알킬벤질아민, 디메틸피페라진, 2,2'-디모르폴리닐디에틸 에테르 및/또는 피리딘.

청구항 14

폴리이소시아네이트와 제9항에 따른 폴리에스테르 폴리올 또는 제13항에 따른 폴리에스테르-폴리올 조성물의 반응으로부터 얻을 수 있는 폴리우레тан 중합체.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르와 에폭시드의 반응 단계를 포함하는, 2차 히드록실 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 이와 같은 방법에 의하여 얻을 수 있는 2차 히드록실 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올 및, 폴리이소시아네이트와 상기 폴리에스테르 폴리올의 반응으로부터 얻을 수 있는 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다.
- [0002] 폴리우레탄 중합체의 제조에 기술적으로 관련성이 있는 폴리에스테르 폴리올은 그의 합성에 사용되는 α , ω -디올의 결과로서 1차 히드록실 말단 기를 나타낸다. 전적으로 또는 부분적으로 2차 히드록실 말단 기를 갖는 디올, 예를 들면 1,2-프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜을 사용하면 말단 기에 대하여 이를 합성하는 디올과 같이 어느 정도는 부여되는 폴리에스테르 폴리올이 생성된다. 1,2-프로필렌 글리콜의 경우, 히드록실 말단 기의 약 50%는 2차가 된다.
- [0003] 2차 히드록실 말단 기만을 나타내는 디올, 예를 들면, 2,3-부탄디올은 통상적으로 입수 가능한 양 및 가격의 이유로 기술적 등급에 역할을 하지는 않는다. 폴리에스테르의 합성에서 2차 히드록실 기를 나타내는 모든 디올의 경우에서 추가의 문제가 되는 요소는 디카르복실산을 사용한 전환율이 낮다는 점이다.
- [0004] 게다가, 다수의 짧은 알킬 측쇄 기의 결과로서 이와 같은 유형의 폴리에스테르로부터 생성된 폴리우레탄의 성질은 α , ω -디올로부터 수득된 폴리우레탄의 성질보다 확실히 더 불량하다는 사실이 특히 불리하다. 따라서, 적어도 부분적으로 2차 히드록실 말단 기를 갖는 전술한 디올을 사용하여 생성된 통상의 폴리에스테르 폴리올은 제조 단가가 더 고가이며, 특히 원료 단가가 더 고가이며 또한 고 품질 폴리우레탄을 생성하는데 덜 적절하다. 이러한 이유로, 현재까지는 2차 히드록실 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올이 폴리에테르 폴리올과는 반대로 기술적으로 상응하는 중요성을 갖지 않는다.
- [0005] 내부에 α , ω -디올 단위를 포함하며, 쇄 단부에 2차 히드록실 기를 갖는 단위를 포함하는 이용 가능한 폴리에스테르 폴리올이 바람직하다. 이와 같은 유형의 구조는 폴리이소시아네이트에 대한 반응성이 감소된 결과이며, 예를 들면 폴리우레탄 가요성 발포체 분야에서 주로 수 반응을 진행시키는 아민 촉매 이외에, 또한 추가의 우레탄화 촉매, 예컨대 주석 염을 사용할 수 있게 한다. 특히, 이는 폴리에테르 폴리우레탄 발포체의 분야에서 널리 사용되는, 2가지 반응을 서로 더 잘 부합되도록 하며, 그리하여 예를 들면 폴리에스테르 폴리우레탄 가요성 발포체의 생성에서 가공 잇점을 얻을 가능성을 열었다.
- [0006] 폴리에스테르-폴리올 합성의 과정에서 카르복실 기의 관능화는 DE 제36 13 875 A1호에 개시되어 있다. 산가가 1 미만이고, 히드록실기가 약 20 내지 약 400이며, 관능기가 유리하게는 2 내지 3인 폴리에스테르 폴리올을 생성하기 위하여, 폴리카르복실산 및/또는 그의 무수물 및 다가 알콜을 축합시켰다. 이는 150°C 내지 250°C의 온도에서 및 임의로 감압하에서 통상의 에스테르화 촉매의 부재하에 발생하는 것이 이롭다. 축중합은 산가가 가능한 한 20 내지 5이고, 수득된 축합체는 3차 아민의 존재하에서 카르복실 기 당 1 몰 내지 5 몰 알킬렌 옥시드, 예를 들면 1,2-프로필렌 옥시드 및/또는 바람직하게는 에틸렌 옥시드를 사용하여 알콕실화된다. 3차 아민은 N-메틸이미다졸, 디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 디아자비시클로[5,4,0]운데크-7-엔 및 웬타메틸디에틸렌트리아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 촉매는 축합체의 중량에 대하여 0.001 중량% 내지 1.0 중량%의 양으로 사용되는 것이 이롭다. 알콕실화는 100°C 내지 170°C의 온도에서 및 1 bar 내지 10 bar의 압력하에서 실시되는 것이 이롭다.
- [0007] DE 제36 13 875 A1호에 의한 방법에서, 에스테르화 혼합물을 가능한한 20 내지 5의 산가로 축중합시킨다. 용융 축합이 너무 이르게 종료되지 않도록 하는 것이 필수적인 것으로 밝혀졌다. 예를 들면 알콕실화는 25 이상의 산가로 실시될 경우, 에스테르화 혼합물의 물 함유량은 지나치게 높은 것으로 알려졌다. 그러나, 이는 바람직하지 못한 부반응을 초래한다. 폴리에스테르의 합성이 20 내지 5의 산가에서 종료될 경우, 알콜 성분으로부터 유래하는 말단 히드록실 기 및 대개는 1차 히드록실 기의 비교적 높은 비율이 이미 존재한다는 것을 의미한다. 합성 시간을 단축시키기 위하여, 잔류 카르복실 기는 에폭시드를 사용하여 전환시켜 에폭시드로부터 유래하는 말단 히드록실 기를 얻는다.
- [0008] EP 제0 010 804 A1호에는 카르복실-기-종료된 폴리에스테르, 에폭시 화합물 및 화학식 [Y-CH₂-CH₂-N(-

$\text{CH}_3)_3]^+ \text{nX}^{\text{n}^-}$ 의 콜린 화합물에 기초한 분말 코팅이 개시되어 있으며, 상기 식에서 X는 OR 또는 $-0-\text{C}(0)-\text{R}$ 이고, R은 수소 또는 C_1-C_{40} 기이며, X^{n^-} 은 음이온이다. Y는 OH 또는 $-0-\text{C}(0)-\text{R}$ 기인 것이 바람직하다. 이러한 분말 코팅은 환변 가능성이 적으며, 독성도 없다. 그러나, 이 문헌에 의하면, 에폭시 화합물은 분자 당 평균 2개 이상의 에폭시기를 갖는다. 여기서 에폭시 화합물은 폴리에스테르 분자가 서로 가교되도록 하는 작용을 하며, OH-종결된 폴리에스테르 분자를 합성하지는 않는다.

[0009] DE 제28 49 549 A1호에는 폴리카르복실산 무수물을 사용하여 폴리에테르 폴리올을 전환시켜 산-반-에스테르를 형성하여 폴리에테르 폴리에스테르 폴리올을 생성하는 방법이 개시되어 있다. 그 후, 산-반-에스테르는 알킬렌 옥시드를 사용하여 산가가 5 mg KOH/g 미만인 생성물로 전환시킨다. 산-반-에스테르를 사용한 알킬렌 옥시드의 전환은 초기 폴리에테르 폴리올에 대하여 알킬 쇄에서 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬아민 50 ppm 내지 100 ppm의 존재하에 실시한다. 그러나, 수득된 폴리올은 여전히 폴리에스테르가 아닌 폴리에테르를 기초로 한다.

[0010] US 제4,144,395호에는 폴리에테르 에스테르의 제조 방법이 개시되어 있으며, 여기서 무수물을 사용한 폴리에테르 폴리올의 전환으로 반-에스테르가 형성되며, 이는 에폭시드를 사용하여 폴리에테르 에스테르로 전환시키고, 알킬아민을 촉매로서 사용한다. 반-에스테르는 US 제4,144,395호의 실시예 1 및 2에서 중간체로서 얻고 말레산(0.75 몰) 및 3관능성 폴리에테르 폴리올(0.75 몰)로부터 형성되는데, 이러한 반-에스테르는 본 발명에 의하여 사용된 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르와는 구조적으로 상이하다.

[0011] 따라서, 2차 히드록시 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 또 다른 제조 방법에 대한 수요가 지속적으로 존재한다.

[0012] 본 발명은 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르와 하기 화학식 1의 에폭시드의 반응 단계를 포함하며, 반응은 분자 당 1개 이상의 질소 원자를 포함하는 촉매의 존재하에 실시되는 2차 히드록실 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다:

[0013] <화학식 1>



[0014]

[0015] (상기 식에서, R1은 알킬 잔기 또는 아릴 잔기를 나타냄). 본 발명에 의한 방법은 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르의 산가가 ≥ 25 mg KOH/g 내지 ≤ 400 mg KOH/g이고, 히드록실가가 ≤ 5 mg KOH/g이며, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르는 알콜의 히드록실 기 몰 당 산 성분의 카르복실 기를 또는 카르복실-기 등가 몰 ≥ 1.03 몰 내지 ≤ 1.90 몰을 사용하여 생성되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 의하여 생성된 폴리에스테르 폴리올은 폴리우레탄 중합체 및 특히 폴리우레탄 발포체를 형성하기 위한 추가의 처리에서 2차 히드록실 말단 기의 낮은 반응 속도를 감안하여 더 큰 범위의 촉매계를 사용할 수 있는 잇점을 갖는다. 특히, 주석 촉매는 때때로 아민 촉매에 대한 대체물로서 사용된다. 아민 촉매의 낮은 비율은 예컨대 폴리우레탄에 대한 노화 저항성 및 냄새와 같은 성질에 이로운 영향을 미친다.

[0017] 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르의 산가는 표준 DIN 53402에 기초하여 측정될 수 있으며, 또한 ≥ 30 mg KOH/g 내지 ≤ 300 mg KOH/g 또는 ≥ 50 mg KOH/g 내지 ≤ 250 mg KOH/g일 수 있다. 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르의 히드록실가는 표준 DIN 53240에 기초하여 측정될 수 있으며, 또한 ≤ 3 mg KOH/g 또는 ≤ 1 mg KOH/g일 수 있다.

[0018] 화학식 1의 에폭시드를 사용한 전환에는 원칙적으로 카르복실 말단 기를 포함하는 모든 폴리에스테르가 적절하지만, 단 본 발명에 의한 산가 및 히드록실가의 조건을 만족하여야만 한다. 이러한 폴리에스테르는 또한 폴리에스테르 카르복실레이트로서 동의어로 나타낸다. 폴리에스테르 카르복실레이트는 저 분자량 폴리올 및, 그의 무수물을 포함한 저 분자량 폴리카르복실산 및 그의 알킬 에스테르로부터의 축중합에 의하여 생성될 수 있다. 게다가, 그의 내부 무수물(락톤)을 포함한 히드록시카르복실산을 사용할 수 있거나 또는 부수적으로 사용할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019]

본 발명에 의하여 사용될 수 있는 폴리에스테르 카르복실레이트는 주로 카르복실 말단 기를 갖는다. 예를 들면, 말단 기는 ≥ 90 몰%, ≥ 95 몰% 또는 ≥ 98 몰%의 비율로 카르복실 기가 될 수 있다. 반대로, 히드록실 말단 기는 본 발명에 의하여 명세서로부터의 결과로서 히드록실기의 더 좁은 정도로만 나타난다. 상기 기재된 것과는 무관하게, 카르복실 말단 기의 수는 예를 들면 히드록실 말단 기의 수가 ≥ 5 배 또는 심지어 ≥ 10 배로 초과될 수 있다. 적절한 폴리에스테르 카르복실레이트는 분자량이 ≥ 400 Da 내지 $\leq 10,000$ Da, 바람직하게는 ≥ 450 Da 내지 $\leq 6,000$ Da일 수 있다. 마찬가지로, 이미 설명한 사항과는 무관하게, 폴리에스테르 카르복실레이트에서의 카르복실 말단 기의 수는 2, 3, 4, 5 또는 6일 수 있다. 폴리에스테르 카르복실레이트의 평균 관능가는 예를 들면 ≥ 2 내지 ≤ 3 일 수 있다.

[0020]

폴리에스테르 카르복실레이트를 생성하는데 사용될 수 있는 저 분자량 폴리올은 특히 히드록실 관능기가 ≥ 2 내지 ≤ 8 인 것이다. 이는 예를 들면 ≥ 2 내지 ≤ 36 , 바람직하게는 ≥ 2 내지 ≤ 12 개의 C 원자를 갖는 것이다. 일반적으로 폴리올은 α, ω -폴리올, 특히 α, ω -디올 또는, 90 몰% 이상에 해당하는 비율의 α, ω -디올인 경우 이롭다. 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜 및 그의 고급 동족체, 게다가 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜坦디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵坦디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올 및 그의 고급 동족체, 게다가 2-메틸프로판디올-1,3, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸펜坦디올-1,5, 게다가 글리세린, 펜타에리트리톨, 1,1,1-트리메틸올프로판 및/또는 5 내지 12개의 C 원자를 갖는 탄수화물, 예컨대 이소솔비드로 이루어진 군으로부터의 폴리올이 특히 바람직하다.

[0021]

마찬가지로, 게다가, 1,2-프로판디올, 디프로필렌 글리콜 및 그의 고급 동족체를 사용할 수 있다.

[0022]

물론, 명명한 폴리올이 모든 히드록실 기의 90 몰% 이상을 이루는 폴리올의 화합물도 또한 사용할 수 있다.

[0023]

저 분자량 폴리카르복실산 또는 그의 산 등가물, 예를 들면 폴리에스테르 카르복실레이트를 생성하는데 사용될 수 있는 무수물은 특히 2 내지 36개, 바람직하게는 2 내지 12개의 C 원자를 갖는다. 저 분자량 폴리카르복실산은 지방족 또는 방향족일 수 있다. 이들은 숙신산, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, 수베르산, 아젤티산, 1,10-데칸디카르복실산, 1,12-도데칸디카르복실산, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 및/또는 트리멜리트산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0024]

물론, 명명한 폴리카르복실산이 전체 카르복실 기의 90 몰% 이상을 이루는 저 분자량 폴리카르복실산의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0025]

그의 내부 무수물 (락톤)을 포함한 히드록시카르복실산을 사용하거나 또는 부수적으로 사용하는 경우, 이는 카프로락톤 및 6-히드록시카프로산으로 이루어진 군으로부터 유래하는 것이 바람직하다.

[0026]

축중합은 촉매를 사용하지 않고 실시되는 것이 바람직하지만, 당업자에게 공지된 촉매에 의하여 촉매화될 수 있다. 축중합은 통상의 방법, 예를 들면 고온에서 진공하에 공비 에스테르화로서 또한 질소 취입 공정에 의하여 실시될 수 있다. 본 발명에 의하여 제공된 산가 및 히드록실기를 얻기 위하여, 축중합은 특정 단계에서 종료되지는 않지만, 알콜의 OH 기의 전환이 가능한한 완료되어 카르복실 말단 기를 형성할 때까지 형성되는 물을 제거하여 실시된다.

[0027]

화학식 1의 에폭시드는 알킬 잔기 또는 아릴 잔기가 될 수 있는 치환기 R1을 갖는 말단 에폭시드이다. 용어 '알킬'은 일반적으로 본 발명에서 n-알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 프로필, 분지된 알킬 및/또는 시클로알킬로 이루어진 군으로부터의 치환기를 포함한다. 용어 '아릴'은 일반적으로 본 발명에서 단핵 카르보아릴 또는 헤테로아릴 치환기, 예컨대 폐닐 및/또는 다향 카르보아릴 또는 헤테로아릴 치환기로 이루어진 군으로부터의 치환기를 포함한다. 본 발명에 의한 방법에서 에폭시드 대 카르복실 말단 기의 몰비는 예를 들면 $\geq 0.9:1$ 내지 $\leq 10:1$, 바람직하게는 $\geq 0.95:1$ 내지 $\leq 5:1$, 더욱 바람직하게는 $\geq 0.98:1$ 내지 $\leq 3:1$ 범위내일 수 있다.

[0028]

폴리에스테르 카르복실레이트와 에폭시드의 반응은 분자에 1개 이상의 질소 원자를 포함하는 촉매의 존재하에 실시된다. 이와 같은 질소성 촉매의 양은 반응 공급물의 총 중량에 대하여 예를 들면 ≥ 10 ppm 내지 $\leq 10,000$ ppm, 바람직하게는 ≥ 50 ppm 내지 $\leq 5,000$ ppm, 더욱 바람직하게는 ≥ 100 ppm 내지 $\leq 2,000$ ppm이다.

[0029]

폴리에스테르의 카르복실 기와 에폭시드의 반응에 의하여, 1차 또는 2차 알콜은 에폭시드 고리상에서의 공격 부위에 따라서 개환 처리된다. 바람직하게는 ≥ 80 몰%, ≥ 90 몲% 또는 ≥ 95 몲%의 카르복실 기가 에폭시드와 반응하며, 바람직하게는 ≥ 50 몲% 내지 ≤ 100 몲% 또는 ≥ 60 몲% 내지 ≤ 85 몲%의 2차 히드록실 기의 비율을 얻는

다.

[0030] 본 발명에 의한 방법의 하나의 실시양태에서, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르는 알콜의 히드록실 기 몰 당 산 성분의 카르복실 기들 또는 카르복실-기 등가물 ≥ 1.03 몰 내지 ≤ 1.90 몰을 사용하여 생성된다. 과량의 카르복실 기들 또는 그의 등가물, 예컨대 무수물에 의하여, 폴리에스테르의 말단 기 또는 심지어 말단 기 모두의 상당 비율이 카르복실 기인 것을 보장할 수 있다. 에폭시드와의 차후의 반응에서, 이는 해당 알콜로 추가로 전환될 수 있다. 과량의 카르복실 기는 또한 히드록실 기 몰 당 ≥ 1.04 몰 내지 ≤ 1.85 몰 또는 ≥ 1.05 몰 내지 ≤ 1.5 몰에 해당할 수 있다.

[0031] 본 발명에 의한 방법의 추가의 실시양태에서, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르는 화학식 1의 에폭시드와의 반응 직전에 생성된다. 이는 폴리에스테르의 생성 직후, 에폭시드를 사용한 전환이 분자 당 1개 이상의 질소 원자를 갖는 촉매를 사용하여 실시된다. 전환은 폴리에스테르 합성으로부터의 반응 혼합물에 에폭시드를 첨가하여 실시되는 것이 이롭다. 이는 동일한 제조 플랜트에서 실시되는 것이 이롭다. 이러한 방식으로는 제조 시간이 절감된다.

[0032] 본 발명에 의한 방법의 추가의 실시양태에서, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르는

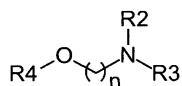
[0033] 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜 및 또한 그의 고급 동족체, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2-메틸프로판디올-1,3, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸펜탄디올-1,5, 글리세린, 펜타에리트리톨 및/또는 1,1,1-트리메틸올프로판과

[0034] 숙신산, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, 1,10-데칸디카르복실산, 1,12-도데칸디카르복실산, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 및/또는 카프로락톤의 반응으로부터 얻을 수 있다.

[0035] 본 발명에 의한 방법의 추가의 실시양태에서, 촉매는 하기 (A) 내지 (C)로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0036] (A) 하기 화학식 2의 아민:

[0037] <화학식 2>



[0039] (상기 식에서,

[0040] R2 및 R3은 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

[0041] R2 및 R3은 이들을 가진 N 원자와 함께 지방족, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 화합물을 형성하며;

[0042] n은 1 내지 10의 정수, 즉 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10이고;

[0043] R4는 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

[0044] R4는 $-(\text{CH}_2)_x-\text{N}(\text{R}41)(\text{R}42)$ 를 나타내며, 여기서

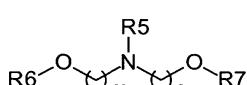
[0045] R41 및 R42는 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

[0046] R41 및 R42는 이들을 가진 N 원자와 함께 지방족, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 화합물을 형성하며;

[0047] x는 1 내지 10의 정수, 즉 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10임);

[0048] (B) 하기 화학식 3의 아민:

[0049] <화학식 3>



[0051] (상기 식에서,

[0052] R5는 수소, 알킬 또는 아릴이고;

- [0053] R6 및 R7는 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이며;
- [0054] m 및 o는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수, 즉 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10임) 및/또는
- [0055] (C) 디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 디알킬벤질아민, 디메틸피페라진, 2,2'-디모르폴리닐디에틸 에테르 및/또는 피리딘.
- [0056] 명명된 촉매는 폴리에스테르 폴리올중의 더 높은 비율의 목적하는 2차 OH 말단 기를 얻도록 카르복실 기와 에폭시드의 반응에 영향을 미칠 수 있다.
- [0057] 화학식 2의 아민은 아미노 알콜 또는 그의 에테르와 같은 광의의 의미로 기재될 수 있다. R4가 수소인 경우, 폴리이소시아네이트를 사용하여 폴리에스테르 폴리올을 전환시킬 경우, 촉매는 폴리우레탄 매트릭스에 투입될 수 있다. 이는 폴리우레탄의 표면에서의 불쾌한 냄새 문제, 이른바 연무(fogging) 문제 또는 VOC(휘발성 유기화합물) 문제가 있는 아민의 경우에서 동시에 진행될 수 있는 촉매의 일탈을 방지하는데 이롭다.
- [0058] 화학식 3의 아민은 광의의 의미로 아미노 (비스)알콜 또는 그의 에테르로서 기재될 수 있다. R6 또는 R7이 수소인 경우, 이를 촉매는 마찬가지로 폴리우레탄 매트릭스에 투입될 수 있다.
- [0059] 본 발명에 의한 방법의 추가의 실시양태에서, 화학식 1의 에폭시드에서 R1은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 시클로헥실 또는 페닐이다. 이와 관련하여 R1이 메틸인 것이 바람직하다. 그 후, 사용한 에폭시드는 프로필렌 옥시드이다.
- [0060] 본 발명에 의한 방법의 추가의 실시양태에서, 화학식 2의 아민에서 R2 및 R3은 메틸이고, R4는 수소이며, n은 2이거나 또는 다르게는 R2 및 R3은 메틸이며, R4는 $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ 이고, n는 2이다. 그래서, N,N-디메틸에탄올아민 또는 비스(2-(디메틸아미노)에틸)에테르가 모두 생성된다.
- [0061] 본 발명에 의한 방법의 추가의 실시양태에서, 화학식 3의 아민에서 R5는 메틸이고, R6 및 R7은 수소이며, m은 2이고, o는 2이다. 그래서, N-메틸디에탄올아민이 모두 생성된다.
- [0062] 본 발명에 의한 방법의 추가의 실시양태에서, 화학식 1의 에폭시드와의 반응은 $\geq 70^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 실시된다. 반응 온도는 $\geq 80^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 130^\circ\text{C}$ 에 해당할 수 있는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

- [0063] 본 발명은 분자 당 1개 이상의 질소 원자를 포함하는 촉매의 존재하에 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르와 하기 화학식 4의 에폭시드의 반응으로부터 얻을 수 있는 2차 히드록실 말단 기를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 추가로 제공하며, 여기서 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르는 산가가 $\geq 25 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 400 \text{ mg KOH/g}$ 이고, 히드록실가가 $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ 이다:
- [0064] <화학식 4>
- 

 [0065] R8
- [0066] (상기 식에서, R8은 알킬 잔기 또는 아릴 잔기를 나타냄). 폴리에스테르 카르복실레이트와 에폭시드의 반응은 분자 당 1개 이상의 질소 원자를 포함하는 촉매의 존재하에 실시된다. 반응 공급물의 총 중량에 대하여 이와 같은 질소성 촉매의 양은 예를 들면 $\geq 10 \text{ ppm}$ 내지 $\leq 10,000 \text{ ppm}$, 바람직하게는 $\geq 50 \text{ ppm}$ 내지 $\leq 5,000 \text{ ppm}$, 더욱 바람직하게는 $\geq 100 \text{ ppm}$ 내지 $\leq 2,000 \text{ ppm}$ 에 해당할 수 있다.
- [0067] 특히, 이와 같은 폴리에스테르 폴리올은 본 발명에 의한 방법에 의하여 얻을 수 있다. 폴리에스테르는 통상의 방법으로, 예를 들면 완전 가수분해 및, HPLC에 의한 가수분해 생성물의 분리로 분석될 수 있다. 이미 언급한 바와 같이, 본 발명에 의한 폴리에스테르 폴리올은 폴리우레탄 중합체 및 특히 폴리우레탄 발포체를 형성하기 위한 추가의 처리에서 2차 히드록실 말단 기의 낮은 반응 속도를 고려하여 더 큰 범위의 촉매계를 사용할 수 있다는 점이 이롭다.
- [0068] 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르의 산가는 표준 DIN 53402에 기초하여 측정할 수 있으며, 또한 $\geq 30 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 300 \text{ mg KOH/g}$ 또는 $\geq 50 \text{ mg KOH/g}$ 내지 $\leq 250 \text{ mg KOH/g}$ 에 해당할 수 있다. 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르의 히드록실가는 표준 DIN 53240에 기초하여 측정할 수 있으며, 또한 $\leq 3 \text{ mg KOH/g}$ 또

는 $\leq 1 \text{ mg KOH/g}$ 에 해당할 수 있다.

[0069] 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르를 합성하는 알콜 성분은 α, ω -폴리올, 특히 α, ω -디올 또는, 90 몰% 이상에 해당하는 비율의 α, ω -디올인 것이 이롭다.

[0070] 본 발명에 의한 폴리에스테르 폴리올의 한 실시양태에서, 카르복실 말단 기를 포함하는 폴리에스테르는

[0071] 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜 및 또한 그의 고급 동족체, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2-메틸프로판디올-1,3, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸펜탄디올-1,5, 글리세린, 펜타에리트리톨 및/또는 1,1,1-트리메틸올프로판과,

[0072] 숙신산, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, 1,10-데칸디카르복실산, 1,12-도데칸디카르복실산, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 및/또는 카프로락톤의 반응으로부터 얻을 수 있다.

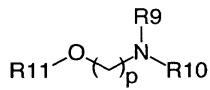
[0073] 본 발명에 의한 폴리에스테르 폴리올의 추가의 실시양태에서, 2차 히드록실 기의 몰비는 ≥ 50 몰% 내지 ≤ 100 몰%에 해당한다. 이는 각각의 분자에 대한 것이 아니라, 폴리에스테르 폴리올 전체 중에서의 몰비에 관한 것으로 이해한다. 이는 예를 들면 $^1\text{H-NMR}$ 분광학에 의하여 결정될 수 있다. 비율은 또한 ≥ 60 몰% 내지 ≤ 99 몰%에 해당할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올중의 2차 히드록실 기의 비율이 클수록, 폴리우레탄의 생성 중에 반응 속도는 더 느리게 되며, 촉매의 변형이 발생할 가능성은 더 커지게 된다.

[0074] 본 발명에 의한 폴리에스테르-폴리올 조성물의 추가의 실시양태에서, 화학식 4에서, R8은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 시클로헥실 또는 페닐이다. R8은 메틸인 것이 바람직하다. 그 후, 폴리에스테르 폴리올은 프로필렌 옥시드에 의하여 생성된다.

[0075] 본 발명은 추가로 본 발명에 의한 폴리에스테르 폴리올 및 또한 추가로 하기 (A) 및/또는 (C)를 포함하는 폴리에스테르-폴리올 조성물을 제공한다:

[0076] (A) 하기 화학식 5의 아민:

[0077] <화학식 5>



[0079] (상기 식에서,

[0080] R9 및 R10은 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

[0081] R9 및 R10은 이들을 가진 N 원자와 함께 지방족, 불포화 또는 방향족 혼테로시클릭 화합물을 형성하며;

[0082] p는 1 내지 10의 정수, 즉 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10이고;

[0083] R11은 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

[0084] R11은 $-(\text{CH}_2)_y-\text{N}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})$ 을 나타내며, 여기서

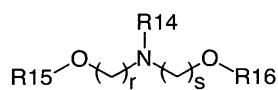
[0085] R12 및 R13은 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이거나; 또는

[0086] R12 및 R13은 이들을 가진 N 원자와 함께 지방족, 불포화 또는 방향족 혼테로시클릭 화합물을 형성하며;

[0087] y는 1 내지 10의 정수, 즉 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10임);

[0088] (B) 하기 화학식 6의 아민:

[0089] <화학식 6>



[0091] (상기 식에서,

- [0092] R14는 수소, 알킬 또는 아릴이고;
- [0093] R15 및 R16은 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이고;
- [0094] r 및 s는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수, 즉 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10임); 및/또는
- [0095] (C) 디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 디알킬벤질아민, 디메틸피페라진, 2,2'-디모르폴리닐디에틸 에테르 및/또는 피리딘.
- [0096] 이러한 화합물은 특정한 변형예에서 또한 이른바 발포 촉매로서 사용될 수 있으며, 즉 이는 이소시아네이트 기와 물의 반응을 촉매화하여 이산화탄소를 형성하며, 더 적은 정도로는 히드록실 기와의 반응으로 우레탄 기를 형성하는 것이 바람직하다. 그러므로, 이러한 조성물은 폴리우레탄의 제조에 추가로 즉시 사용될 수 있다. N,N-디메틸에탄올아민, 비스(2-(디메틸아미노)에틸)에테르 또는 N-메틸디에탄올아민이 바람직하다. 이들 화합물 (A), (B) 및/또는 (C)의 양은 본 발명에 의한 폴리올에 대하여 예를 들면 $\geq 10 \text{ ppm}$ 내지 $\leq 10,000 \text{ ppm}$, 바람직하게는 $\geq 50 \text{ ppm}$ 내지 $\leq 5,000 \text{ ppm}$, 더욱 바람직하게는 $\geq 100 \text{ ppm}$ 내지 $\leq 2,000 \text{ ppm}$ 의 양이 될 수 있다.
- [0097] 추가로, 본 발명은 폴리이소시아네이트와 본 발명에 의한 폴리에스테르 폴리올 또는 본 발명에 의한 폴리에스테르-폴리올 조성물의 반응으로부터 얻을 수 있는 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0098] 본 발명은 하기의 실시예에 기초하여 추가로 설명하고자 한다. 이와 관련하여, 사용한 물질 및 약어는 하기와 같은 의미 및 공급처를 갖는다:
- [0099] 디에틸렌 글리콜(DEG): 이네오스(Ineos)
- [0100] 아디프산: 바스크(BASF)
- [0101] 2,2,2-디아자비시클로옥탄(DABCO): 알드리치(Aldrich)
- [0102] 이미다졸: 알드리치
- [0103] N-메틸이미다졸: 아크로스 오르가닉스(Acros Organics)
- [0104] 디메틸벤질아민(DMBA): 알드리치
- [0105] N,N-디메틸에탄올아민(DMEA): 알드리치
- [0106] N-메틸디에탄올아민(MDEA): 알드리치
- [0107] 비스(2-(디메틸아미노)에틸)에테르(DMAEE): 알파 에이서(Alfa Aesar)
- [0108] 2,2'-디모르폴리닐디에틸 에테르(DMDEE): 알드리치
- [0109] 1,1,1-트리메틸올프로판(TMP): 알드리치
- [0110] 분석은 하기와 같이 실시하였다:
- [0111] 점도: 유량계 MCR 51, 앤톤 파아(Anton Paar) 제조
- [0112] 1차 및 2차 OH 기의 비: $^1\text{H-NMR}$ (Bruker DPX 400, 듀테로클로로포름)에 의함
- [0113] 히드록실기: 표준 DIN 53240에 기초함
- [0114] 산기: 표준 DIN 53402에 기초함
- [0115] A) 폴리에스테르 카르복실레이트의 제조
- [0116] 실시예 A-1:
- [0117] 가열 맨틀, 기계적 교반기, 내부 온도계, 40 cm 필터 컬럼, 컬럼 헤드, 하강 고효율 응축기 및 또한 다이아프램 진공 펌프가 장착된 4 l 4-목 플라스크에서 3,646 g(34.4 몰)의 디에틸렌 글리콜 및 5,606 g(38.4 몰)의 아디프산을 질소 배일하에서 가하고, 교반하면서 1 시간 동안 200°C로 가열하여 100°C의 상부 온도에서 물을 증류 제거하였다. 그 후, 90 분 동안 내부 압력을 15 mbar로 서서히 감압시키고, 반응을 추가의 24 시간 동안 완료하였다. 냉각을 실시하고, 생성물의 하기와 같은 성질을 측정하였다:

- [0118] 히드록실가: 0.5 mg KOH/g
- [0119] 산가: 58.3 mg KOH/g
- [0120] 점도: 690 mPas(75°C), 320 mPas(100°C)
- [0121] 설시예 A-2:
- [0122] 설시예 A-1에서의 절차와 유사하게, 3184 g(30.04 몰)의 디에틸렌 글리콜, 349 g(2.06 몰)의 1,1,1-트리메틸올 프로판 및 5667 g(38.82 몰)의 아디프산을 폴리에스테르 카르복실레이트로 전환시켰다.
- [0123] 생성물의 분석:
- [0124] 히드록실가: 0.3 mg KOH/g
- [0125] 산가: 70.3 mg KOH/g
- [0126] 점도: 1,620 mPas(75°C)
- [0127] B) 폴리에스테르 폴리올의 제조
- [0128] 그룹 B의 설시예에 대한 일반적인 작업 지시:
- [0129] 500 mL의 유리 가압 반응기내에서 하기 표 1 내지 표 4에 명시된 해당 폴리에스테르 카르복실레이트의 양 및 또한 0.20 g(총 공급물에 대하여 1,000 ppm)의 해당 촉매를 보호 기체(질소)하에서 공급한 후, 125°C로 가열하였다. 그 후, 하기 표 1 내지 표 4에 명시된 프로필렌 옥시드의 양을 명시된 시간 동안 계측된 양으로 첨가하여 반응기의 압력을 4.2 bar(절대)에서 유지하였다. 125°C에서의 교반과 함께 명시된 2차 반응 시간 이후에, 용이하게 휘발성인 부분을 90°C(1 mbar)에서 증류 제거하고, 반응 혼합물을 차후에 실온으로 냉각시켰다.
- [0130] 결과를 하기 표 1 내지 표 4에 기재하였다.

표 1

설시예	B-1	B-2	B-3	B-4
폴리에스테르 카르복실레이트	A-1	A-1	A-1	A-1
폴리에스테르 카르복실레이트(g)	178.1	178.1	178.1	178.1
촉매	DMEA	N-메틸이미다졸	DMEA	DMEA
촉매의 양(ppm)	1000	1000	1000	1000
프로필렌 옥시드(g)	21.9	21.9	21.9	21.9
계측 시간(분)	62	84	65	76
2차 반응(분)	60	60	40	20
히드록실가(mg KOH/g)	55.6	59.5	54.2	55.4
산가(mg KOH/g)	0.03	0.01	0.45	0.35
점도(mPas, 25°C)	7640	7260	7695	7790
OH 기 1° / 2° (몰/몰)	32/68	80/20	31/69	30/70

[0131]

표 2

실시예	B-5	B-6	B-7	B-8
폴리에스테르 카르복실레이트	A-1	A-1	A-1	A-2
폴리에스테르 카르복실레이트(g)	183.1	178.1	178.1	174.05
촉매	DMEA	MDEA	MDEA	DMEA
촉매의 양(ppm)	1000	1000	1000	1000
프로필렌 옥시드(g)	16.9	21.9	21.9	25.95
계측 시간(분)	32	82	102	87
2차 반응(분)	300	60	40	60
히드록실가(mg KOH/g)	55.7	54.6	54.0	65.2
산가(mg KOH/g)	0.01	0.54	1.33	0.04
점도(mPas, 25°C)	1620	7790	7890	18155
OH 기 1° /2° (몰/몰)	38/62	32/68	35/65	38/62

[0132]

표 3

실시예	B-9	B-10	B-11	B-12
폴리에스테르 카르복실레이트	A-2	A-1	A-1	A-1
폴리에스테르 카르복실레이트(g)	174.05	178.1	178.1	178.1
촉매	MDEA	DMAEE	DABCO	아미다졸
촉매의 양(ppm)	1000	1000	1000	1000
프로필렌 옥시드(g)	25.95	21.9	21.9	21.9
계측 시간(분)	195	80	70	53
2차 반응(분)	60	60	105	60
히드록실가(mg KOH/g)	65.8	54.9	53.5	58.4
산가(mg KOH/g)	0.04	0.11	0.56	0.01
점도(mPas, 25°C)	15790	8200	8340	7775
OH 기 1° /2° (몰/몰)	32/68	50/50	31/69	79/21

[0133]

표 4

실시예	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17
폴리에스테르 카르복실레이트	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1
폴리에스테르 카르복실레이트(g)	178.1	178.1	178.1	174.05	178.1
촉매	DMDEE	DMBA	디메틸 파페라진	DABCO	페리딘
촉매의 양(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000
프로필렌 옥시드(g)	21.9	21.9	21.9	25.95	21.9
계측 시간(분)	115	110	125	190	52
2차 반응(분)	60	60	60	60	60
히드록실가(mg KOH/g)	50.4	54.7	52.8	64.5	58.3
산가(mg KOH/g)	2.32	0.02	1.07	0.06	3.06
점도(mPas, 25°C)	8380	7620	8010	18140	8005
OH 기 1° /2° (몰/몰)	30/70	34/66	30/70	33/67	35/65

[0134]

[0135] 사용한 폴리에스테르 카르복실레이트 A-1 및 A-2에서, 실질적으로 전체 카르복실 말단기가 존재하며, 히드록실 말단기는 존재하지 않았다. 이는 폴리에스테르를 생성하는 반응후 히드록실가에 기초하여 읽을 수 있으며, 이는 1 mg KOH/g 미만이었다. 에폭시드를 사용한 폴리에스테르 카르복실레이트의 전환은 마찬가지로 폴리에스테

르 카르복실레이트의 모든 카르복실 기에 관하여 실질적으로 정량적으로 진행시킨다. 전환은 폴리에스테르 카르복실레이트 A-1 및 A-2의 초기 산가에 해당하는 히드록실기 및 낮은 산가로부터 구별할 수 있다. 그래서, 카르복실 기 1개 당 OH 기 하나가 형성된다. 특정한 촉매는 목적하는 2차 OH 말단 기를 예를 들면 50 몰% 이상으로 얻을 수 있다.