



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0099713
 (43) 공개일자 2010년09월13일

(51) Int. Cl.

C08G 64/02 (2006.01) C08G 64/30 (2006.01)
 C08G 64/16 (2006.01) C08G 63/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7014391

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월25일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년06월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/084704

(87) 국제공개번호 WO 2009/070591
 국제공개일자 2009년06월04일

(30) 우선권주장

60/991,694 2007년11월30일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 테라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

디코시모, 로버트
 미국 19317-9720 펜실바니아주 채드 포드 마스터
 스 웨이 1607

드리스데일, 네빌, 에버튼
 미국 19702 엘라웨어주 네워크 웰시 트랙트 로드
 227

순카라, 하리, 바부
 미국 19707 엘라웨어주 흑케신 프릿츠 코트 3

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 조성물 및 이의 제조 방법

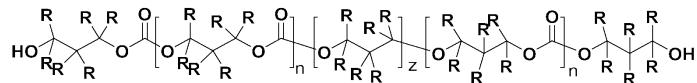
(57) 요약

본 발명은 비치환되거나 R 치환된 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 산성 이온 교환 수지를 사용하며, 용매를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 구조의 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머:



상기식에서, z는 약 1 내지 10의 정수이고; n은 약 2 내지 100의 정수이며; 각 R 치환기는 H, C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 환상 알킬, C₅-C₂₅ 아릴, C₆-C₂₀ 알카릴, 및 C₆-C₂₀ 아릴알킬로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되고; 각 R 치환기는 임의로 인접한 R 치환기와 함께 환상 구조기 (cyclic structural group)를 형성할 수 있다.

청구항 2

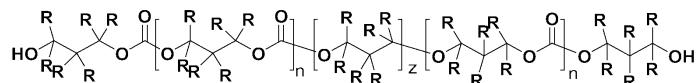
제 1 항에 있어서, 각 R 치환기가 H인 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머.

청구항 3

제 1 항에 있어서, z가 약 1 내지 7이고, n이 약 2 내지 50인 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머.

청구항 4

트라이메틸렌 카보네이트 또는 R 치환된 트라이메틸렌 카보네이트를 용매의 존재하에 약 30 내지 250°C의 온도에서 산성 이온 교환 수지 촉매와 접촉시켜, 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머 조성물을 포함하는 혼합물을 생성하는 단계를 포함하는, 하기 구조의 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머의 제조방법:



상기식에서, z는 약 1 내지 10의 정수이고; n은 약 2 내지 100의 정수이며; 각 R 치환기는 H, C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 환상 알킬, C₅-C₂₅ 아릴, C₆-C₂₀ 알카릴, 및 C₆-C₂₀ 아릴알킬로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되고; 각 R 치환기는 임의로 인접한 R 치환기와 함께 환상 구조기를 형성할 수 있다.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 용매가 트라이메틸렌 카보네이트 및 용매와 실질적으로 비반응성을 나타내는 방법.

청구항 6

제5 항에 있어서, 비반응성 용매가 툴루엔 또는 헥산인 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 산성 이온 교환 수지 촉매가 다이비닐벤젠으로 가교 결합된 폴리(스티렌설폰산)을 포함하는 이온 교환 수지인 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서, 산성 이온 교환 수지 촉매가 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(4-메틸-3,6-다이옥사-7-옥텐-1-설폰산) 공중합체로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서, 고체 산 촉매가 테트라플루오로에틸렌/페플루오로(4-메틸-3,6-다이옥사-7-옥텐-1-설폰산) 공중합체인 방법.

청구항 10

제 4 항에 있어서, 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머 조성물을 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제 4 항의 방법에 의해 제조된 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 촉매로서 산성 이온 교환 수지를 사용하며, 용매를 포함한다.

배경기술

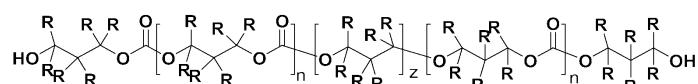
[0002] 다이하이드록시 말단 재료를 제조할 필요가 있다. 본 명세서에 기재된 재료, 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올은 생체 적합 재료, 엔지니어링 중합체 (engineered polymer), 퍼스널 케어 재료 (personal care material), 코팅, 윤활제 및 폴리카보네이트/폴리우레탄 (TPU)을 포함하나, 이들에 한정되지 않는 다수의 용도에 사용될 수 있다.

[0003] 문현 [참조: Ariga et al., Macromolecules 1997, 30, 737-744 및 Kricheldorf et al., J. Macromol. Sci. - Chem A26(4), 631-644 (1989)]에 기재된 바와 같이, TMC의 양이온 중합에 있어서, 개시제는 중합체 말단에 혼입된다.

발명의 내용

발명의 개요

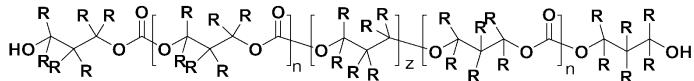
[0005] 본 발명의 한 측면은 하기 구조의 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머이다:



[0006]

[0007] 상기식에서, z는 약 1 내지 10, 특히 1 내지 7, 보다 특히 1 내지 5의 정수이고; n은 약 2 내지 100, 특히 2 내지 50의 정수이며; 각 R 치환기는 H, C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 환상 알킬, C₅-C₂₅ 아릴, C₆-C₂₀ 알카릴, 및 C₆-C₂₀ 아릴 알킬로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되고; 각 R 치환기는 임의로 인접한 R 치환기와 함께 환상 구조기 (cyclic structural group)를 형성할 수 있다. 전형적으로, 이러한 환상 구조기는 C₃-C₈ 환상 기, 예를 들어, 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 및 사이클로옥탄이다.

[0008] 본 발명의 다른 측면은 트라이메틸렌 카보네이트 또는 R 치환된 트라이메틸렌 카보네이트를 용매의 존재하에 약 30 내지 250°C의 온도에서 산성 이온 교환 수지 촉매와 접촉시켜, 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머 조성물을 포함하는 혼합물을 생성하는 단계를 포함하는, 하기 구조의 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머의 제조방법이다:



[0009]

상기식에서, z 는 약 1 내지 10, 특히 1 내지 7, 보다 특히 1 내지 5의 정수이고;

[0011]

n 은 약 2 내지 100, 특히 2 내지 50의 정수이며;

[0012]

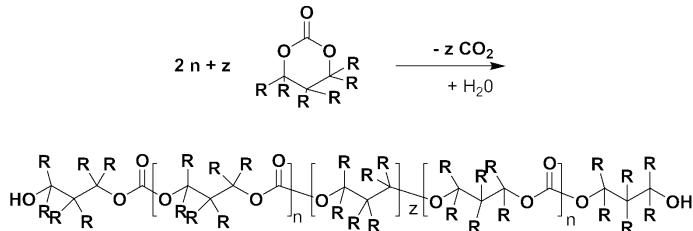
각 R은 H, C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 환상 알킬, C₅-C₂₅ 아릴, C₆-C₂₀ 알카릴, 및 C₆-C₂₀ 아릴알킬로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되고; 각 R 치환기는 임의로 인접한 R 치환기와 함께 환상 구조기를 형성할 수 있다.

[0013]

발명의 상세한 설명

[0014]

본 발명은 촉매로서 산성 이온 교환 수지를 사용하여 용매의 존재하에 고온 (통상 약 30 내지 250°C) 중합을 통해 트라이메틸렌 카보네이트 (TMC, 1,3-다이옥산-2-온) 또는 치환된 트라이메틸렌 카보네이트로부터 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 반응은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0015]

상기 구조에서, 각 R은 H, C₁-C₂₀ 알킬, 특히 C₁-C₆ 알킬, C₃-C₂₀ 환상 알킬, C₃-C₆ 환상 알킬, C₅-C₂₅ 아릴, 특히 C₅-C₁₁ 아릴, C₆-C₂₀ 알카릴, 특히 C₆-C₁₁ 알카릴, 및 C₆-C₂₀ 아릴알킬, 특히 C₆-C₁₁ 아릴알킬로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되고; 각 R 치환기는 임의로 인접한 R 치환기와 함께 환상 구조기를 형성할 수 있다. 전형적으로, 이러한 환상 기는 C₃-C₈ 환상 구조기, 예를 들어, 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜坦, 사이클로헥산, 사이클로헵坦, 및 사이클로옥탄이다.

[0017]

상기 구조에서, n 은 약 2 내지 100, 보다 특히 약 2 내지 50의 정수이고; z 는 약 1 내지 약 10, 특히 약 1 내지 7, 보다 특히 약 1 내지 5의 정수이다.

[0018]

상기 구조에서 R이 H인 경우, 트라이메틸렌 카보네이트 (TMC)는 예를 들어, 1,3-프로판다이올 또는 폴리(트라이메틸렌 카보네이트)로부터 유도될 수 있다.

[0019]

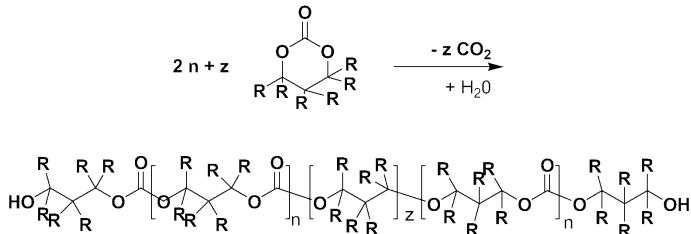
트라이메틸렌 카보네이트는 당업자에게 공지된 임의의 다양한 화학적 또는 생화학적 방법에 의해 제조된다. TMC를 제조하기 위한 화학적 방법은 a) 1,3-프로판다이올을 아연 분말, 산화아연, 주석 분말, 주석 할로겐화물 또는 유기 주석 화합물의 존재하에 고온에서 다이에틸카보네이트와 반응시키고, b) 1,3-프로판다이올 및 포스젠 또는 비스-클로로포메이트를 반응시켜, 폴리카보네이트 중간체를 제조하고, 이어서 상기 중간체를 열 및 임의로 촉매를 사용하여 탈중합하며, c) 폴리(트라이메틸렌 카보네이트)를 진공하에 와이프드 필름 증발기 (wiped film evaporator)에서 탈중합하고, d) 1,3-프로판다이올 및 우레아를 금속 산화물의 존재하에 반응시키고, e) THF 중의 1,3-프로판다이올 및 에틸클로로포메이트의 용액에 트라이에틸아민을 적가하고, f) 1,3-프로판다이올 및 포스젠 또는 다이에틸카보네이트를 반응시키는 것을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. TMC를 제조하기 위한 생화학적 방법은 a) 유기 용매 중에서의 다이에틸카보네이트 또는 다이메틸카보네이트와 1,3-프로판다이올의 리파제 촉매 촉합, 및 b) 폴리(트라이메틸렌 카보네이트)의 리파제 촉매 탈중합에 의해 TMC를 제조하는 것을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 1,3-프로판다이올 및/또는 트라이메틸렌 카보네이트 (TMC)는 재생 가능 자원 ("생물학적으로 유도된" 1,3-프로판다이올)으로부터 생화학적으로 얻어질 수 있다.

[0020]

바람직하게는 반응물 또는 반응물의 성분으로서 사용되는 1,3-프로판다이올은 가스 크로마토그래피 분석에 의해 측정된 순도가 약 99 중량% 초과, 보다 바람직하게는 약 99.9 중량% 초과일 것이다.

- [0021] 정제된 1,3-프로판다이올은 바람직하게는 하기 특성을 갖는다:
- [0022] (1) 220 nm에서의 자외선 흡광도 약 0.200 미만, 250 nm에서의 자외선 흡광도 약 0.075 미만, 및 275 nm에서의 자외선 흡광도 약 0.075 미만; 및/또는
- [0023] (2) CIELAB "b*" 색도 (color value) 약 0.15 미만 (ASTM D6290), 및 270 nm에서의 흡광도 약 0.075 미만; 및/또는
- [0024] (3) 과산화물 조성 약 10 ppm 미만; 및/또는
- [0025] (4) 가스 크로마토그래피에 의해 측정된 전체 유기 불순물 (1,3-프로판다이올 이외의 유기 화합물)의 농도 약 400 ppm 미만, 보다 바람직하게는 약 300 ppm 미만, 보다 더 바람직하게는 약 150 ppm 미만.
- [0026] 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올 올리고머는 공지의 방법을 이용하여 분리될 수 있다.
- [0027] 본 명세서에 개시된 방법은 촉매로서 산성 이온 교환 수지를 사용한다. 이러한 재료는 다수의 공급원에서 입수 가능하며, 통상 반응물에 첨가되어 반응 혼합물을 생성할 수 있다. 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 편리하게 소량의 이러한 촉매가 약 25 시간 이내에 고 전환율을 제공한다.
- [0028] 본 발명의 실시형태에 사용되는 산성 이온 교환 수지의 예로는 세론파 테트라플루오로에틸렌 공중합체, 예를 들어 나피온 (NAFION)[®] NR50 (테트라플루오로에틸렌/페플루오로(4-메틸-3,6-다이옥사-7-옥텐-1-설폰산) 공중합체, 아이오노머 (DuPont 사제 (Wilmington, DE)), 및 도엑스 (DOWEX)[®] 50WX8-200 (다이비닐벤젠으로 가교 결합된 폴리(스티렌설폰산)으로 구성되는 이온 교환 수지) (Acros Organics N.V. 사제 (Fair Lawn, NJ))를 들 수 있다.
- [0029] 본 명세서에 기재된 방법은 하나 이상의 용매를 사용한다. 일반적으로, 반응물 및/또는 촉매와 실질적으로 비반응성을 나타내는 한 (즉, 용매가 반응물과 반응하여, 원하지 않은 재료를 생성하지 않음), 임의의 용매가 사용될 수 있다. 본 명세서에 기재된 방법에 유용한 용매의 예로는 툴루엔 및 헥산을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 소량의 용매가 통상 고 전환율을 제공한다.
- [0030] 본 명세서에 기재된 방법은 고온, 통상 약 30 내지 250°C, 보다 특히 약 50 내지 150°C에서 일어난다. 일단 반응물이 함께 첨가되면, 이들은 임의의 편리한 방법에 의해 혼합될 수 있다. 상기 방법은 배취, 세미 배취 또는 연속 모드로 행해질 수 있으며, 통상 불활성 분위기에서 (즉, 질소하에) 일어난다.
- [0031] 일단 반응물이 하나 이상의 용매의 존재하에 촉매와 접촉되면, 반응은 원하는 시간 동안 연속될 수 있다. 통상, 적어도 6%의 TMC가 중합하여, 약 3 내지 6 시간 후에 원하는 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올을 제공하며, 약 25 시간 이내에 전환율이 약 75% 초과 달성된다. 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 100%의 전환율은 용매 및 촉매, 및 이들의 양의 적절한 선택에 의해 용이하게 달성된다.
- [0032] 게다가, 원하는 중합 레벨, m은 용매 및 촉매, 및 이들의 양의 선택에 의해 달성될 수 있다. 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 툴루엔 및 나피온[®] NR50을 사용하면, m이 약 0.5를 초과하는 다이올 올리고머가 제공된다. 본 발명의 실시형태에 있어서, n은 약 2 내지 100, 보다 특히 약 2 내지 50의 정수이고; z는 약 1 내지 약 20, 보다 특히 약 1 내지 10의 정수이다.
- [0033] 얻어진 신규한 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올은 임의의 편리한 방법, 예컨대 농축 후의 여과를 비롯한 여과에 의해 미반응 출발 물질 및 촉매로부터 분리될 수 있다.
- [0034] 본 명세서에 개시된 방법에 의해, 선택된 용매 및/또는 촉매, 및 사용된 이들 재료의 양에 기초하여, 중합도가 선택될 수 있다. 이것은 상기 방법에 의해 얻어진 재료가 점도를 비롯한 특성이 다양하므로 유리하다. 용어 "올리고머"가 n이 20 이하인 재료를 지칭하는 제조된 신규 다이올은 제품, 예컨대 생체 적합 재료, 엔지니어링 중합체, 퍼스널 케어 재료, 코팅, 윤활제 및 폴리카보네이트/폴리우레탄 (TPU)에 광범위하게 사용될 수 있다.
- [0035] 실시예

[0036] 하기 실시예에서 행해진 방법은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0037]

[0038] 상기 구조에서, 각 R은 H, C₁-C₂₀ 알킬, 특히 C₁-C₆ 알킬, C₃-C₂₀ 환상 알킬, C₃-C₆ 환상 알킬, C₅-C₂₅ 아릴, 특히 C₅-C₁₁ 아릴, C₆-C₂₀ 알카릴, 특히 C₆-C₁₁ 알카릴, 및 C₆-C₂₀ 아릴알킬, 특히 C₆-C₁₁ 아릴알킬로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되고; 각 R 치환기는 임의로 인접한 R 치환기와 함께 환상 구조기를 형성할 수 있다. 전형적으로, 이러한 환상 구조기는 C₃-C₈ 환상 구조기, 예를 들어, 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 및 사이클로옥탄이다.

[0039] 상기 구조에서, n은 약 2 내지 100, 보다 특히 약 2 내지 50의 정수이고; z는 약 1 내지 약 10, 특히 약 1 내지 7, 보다 특히 약 1 내지 5의 정수이다.

[0040] 실시예 1 내지 3

[0041] 이들 실시예는 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올의 제조 시의 촉매로서 사용된 다양한 양의 나피온® NR50 이온 교환 수지의 효과에 대하여 기재한다. 툴루엔을 용매로서 사용하여, 반응을 100°C에서 행하였다.

[0042] 트라이메틸렌 카보네이트 (10.00 g, 0.098 mol) 및 툴루엔 (25 ml)을 교반기 및 환류 냉각기를 갖춘 질소하의 3 개의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 0.5 g의 나피온® NR50를 첨가하고, 제 2 플라스크에 1.0 g의 나피온® NR50를 첨가하며, 제 3 플라스크에 2.00 g의 나피온® NR50를 첨가하였다. 플라스크를 100°C로 유지된 오일 욕에 배치하여, 교반하였다. 분취량을 ~6 시간 및 ~22 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 표식화된 결과를 나타낸다:

실시예	나피온® NR50 (g)	전환율 (6 Hr) (%)	전환율 (22 Hr) (%)
1	0.50	96.03	100
2	1.00	100	-
3	2.00	100	-

[0043]

[0044] 실온으로 냉각시킴과 동시에, 2개의 상이 분명하게 드러났다. 상을 분리한 다음에, 감압하에 농축시켰다. 상부 상은 다만 소량의 재료, 실시예 1에서는 0.57 g, 실시예 2에서는 0.62 g, 실시예 3에서는 0.58 g을 함유하였다. 무색 투명한 대부분의 중합체가 하부 상에 함유되었다.

[0045] 하부 상의 NMR 분석을 하기에 나타내었다:

실시예	나피온® NR50 (g)	분자량 (Mw)
1	0.50	5826
2	1.00	3184
3	2.00	2090

[0046]

[0047] 촉매 레벨 감소는 생성된 중합체의 분자량을 증가시키며, 에테르 결합 수를 증가시켰다.

[0048] 실시예 4 내지 6

[0049] 이들 실시예는 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올의 제조 시의 다양한 나피온® NR50 촉매의 효과에 대하여 예시한다. 톨루엔을 용매로서 사용하여, 반응을 50°C에서 행하였다.

[0050]

트라이메틸렌 카보네이트 (10.00 g, 0.098 mol) 및 톨루엔 (25 mL)을 교반기 및 환류 냉각기를 갖춘 질소하의 3 개의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 0.5 g의 나피온® NR50를 첨가하고, 제 2 플라스크에 1.0 g의 나피온® NR50를 첨가하며, 제 3 플라스크에 2.00 g의 나피온® NR50를 첨가하였다. 플라스크를 50°C로 유지된 오일 욕에 배치하여, 교반하였다. 분취량을 ~3.5 시간 및 ~22 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 표식화된 결과를 나타낸다:

실시예	나피온® NR50 (g)	전환율 (3.5 Hr) (%)	전환율 (22 Hr) (%)
4	0.50	8.93	79.53
5	1.00	33.53	100
6	2.00	100	100

[0051]

[0052] 실온으로 냉각시킴과 동시에, 2개의 상이 분명하게 보였다. 상을 분리한 다음에, 감압하에 농축시켰다. 상부 상은 다만 소량의 재료를 함유하였다. 하부 상을 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 결과를 하기 표에 나타낸다:

실시예	나피온® NR50 (g)	분자량, Mw
4	0.50	9794
5	1.00	5847
6	2.00	3735

[0053]

[0054] 실시예 7 내지 8

[0055]

이들 실시예는 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올의 제조 시의 다양한 농도의 톨루엔의 효과에 대하여 기재한다.

[0056]

트라이메틸렌 카보네이트 (10.00 g, 0.098 mol) 및 나피온® NR 50 (2.0 g)를 교반기 및 환류 냉각기를 갖춘 질소하의 2개의 오븐 건조된 플라스크에 주입하였다. 톨루엔 (50 및 100 mL)을 각 플라스크에 별도로 첨가하였다. 플라스크를 ~100°C로 유지된 오일 욕에 배치하여, 교반하였다. 분취량을 ~6 시간 및 ~22 시간 후

에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 표식화된 결과를 나타낸다:

실시 예	톨루엔 (mℓ)	전환율 (6 Hr) (%)	전환율 (22 Hr) (%)
7	50	~100	-
8	100	98.3	-

[0057]

[0058] 하부 상의 NMR 분석을 하기에 나타내었다:

실시 예	톨루엔 (mℓ)	분자량, Mw
7	50	1875
8	100	1795

[0059]

[0060] 실시예 9 내지 11

[0061] 이들 실시예는 폴리(트라이메틸렌 글리콜 카보네이트 트라이메틸렌 글리콜 에테르) 다이올의 제조 시의 다양한 양의 나피온® NR50 촉매의 효과에 대하여 기재한다. 헥산을 용매로서 사용하여, 반응을 65°C에서 행하였다.

[0062]

트라이메틸렌 카보네이트 (10.00 g, 0.098 mol) 및 헥산 (25 mℓ)을 교반기 및 환류 냉각기를 갖춘 질소하의 3개의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 0.5 g의 나피온을 첨가하고, 제 2 플라스크에 1.0 g의 나피온을 첨가하며, 제 3 플라스크에 2.00 g의 나피온을 첨가하였다. 플라스크를 65°C로 유지된 오일 욕에 배치하여, 교반하였다. 분취량을 ~6 시간 및 ~21 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 표식화된 결과를 나타낸다:

실시 예	나피온® NR50 (g)	전환율 (6 Hr) (%)	전환율 (22 Hr) (%)
9	0.50	26.50	71.50
10	1.00	39.23	89.65
11	2.00	85.62	~100

[0063]

[0064] 실온으로 냉각시킴과 동시에, 2개의 상이 분명하게 보였다. 상을 분리하여, 감압하에 농축시켰다. 상부 상은 다만 소량의 재료를 함유하였다. 무색 투명한 대부분의 중합체가 하부 상에 함유되었다. 하부 상을 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하여, 그 결과를 하기 표에 나타낸다:

실시 예	나피온® NR50 (g)	분자량 (계산치)
9	0.50	2799
10	1.00	3030
11	2.00	2422

[0065]

[0066] 실시예 12: 큰 스케일의 반응

[0067]

트라이메틸렌 카보네이트 (110.00 g, 1.078 mol), 톨루엔 (275.0 mℓ) 및 나피온® NR 50 (22.0 g)를 환류 냉각

기를 갖춘 질소하의 오븐 건조된 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 반응 혼합물을 100°C로 유지된 오일 욕에 주입하였다. ~22 시간 후에, 반응물을 실온으로 냉각시켰더니, 2개의 상이 얹어졌다. 상부 상, 툴루엔을 디캔 테이션하여, 얹어진 재료를 나파온®으로부터 여과시켰다. 나파온®을 염화메틸렌으로 세정하였다. 합한 여과액 및 염화메틸렌 세정액 (wash)을 합하여, 감압하에 농축시킨 다음에, ~70°C에서 진공하에 건조시켰다. 얹어진 무색 투명한 재료는 계산된 분자량이 ~2194이며, m_i ~2.075이었다.

[0068] DSC 런을 10°C/min의 가열 속도 및 N₂ 퍼징을 이용하여, TA 인스트루먼츠 (Instruments) Q2000 DSC에서 행하였다. 사용된 프로파일은 -90 내지 100°C의 가열, 냉각 및 재가열이었다. TGA 런을 10°C/min의 가열 속도 및 N₂ 퍼징을 이용하여, TA 인스트루먼츠 Q5000 TGA에서 행하였다.

[0069] 이 재료를 DSC 분석하였더니, Tg가 -33°C이었다 (제 2 가열). 또한, 위크볼드 토치 (Wickbold Torch) 연소를 통해 이 재료의 불소 분석을 행하였더니, 12 ppm이었다. 열분석, TGA - 분당 10°C의 가열 속도 - 를 행하였더니, 하기 표에 나타낸 바와 같이, 재료가 상당히 열적으로 안정한 것으로 나타났다:

중량 손실 (분해) 온도 (°C)			
	10%	50%	90%
실시 예 12	10%	50%	90%
공기 하에	299.54	343.97	366.49
질소 하에	303.76	342.14	365.90

[0070]

실시예 13

[0072] 트라이메틸렌 클로라이드 (136.0 g)를 함유하고 툴루엔으로 1 리터로 희석된, 1.33 M 용액을 나타내는 저장 용액을 제조하였다.

[0073]

실시예 14A

[0074]

나파온® 촉매 사이클: 횟수 1

[0075]

상기 저장 용액 (실시예 13, 75 mL)을 시린지를 통해, 나파온® NR50 (2.0 g)을 포함하고, 교반기 및 환류 냉각기를 갖춘 질소하의 오븐 건조된 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물을 100°C로 유지된 오일 욕에 주입하였다. 분취량을 시간에 따라 회수하여, 감압하에 농축시켜, NMR을 통해 분석하였다. 반응 완료 후에, 반응 혼합물을 여과하여, 회수된 나파온® 촉매를 염화메틸렌 (2 x ~50 mL)으로 세정하였다.

[0076]

실시예 14B

[0077]

나파온® 촉매 사이클: 횟수 2

[0078]

회수된 촉매를 교반기를 갖춘 질소하의 오븐 건조된 100 mL RB (둥근 바닥) 플라스크에 주입하였다. 이 재료에, 시린지를 통해 상기 저장 용액 (75 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100°C로 유지된 오일 욕에 주입하였다. 분취량을 시간에 따라 회수하여, 감압하에 농축시켜, NMR을 통해 분석하였다. 반응 완료 후에, 반응 혼합물을 여과하여, 회수된 나파온® 촉매를 염화메틸렌 (2 x ~50 mL)으로 세정하였다.

[0079]

실시예 14C 내지 14L

[0080]

나파온® 촉매 사이클 3 내지 12

[0081]

상기 횟수 2의 절차를 연속 사이클 횟수에 대하여 행하고, 재료를 프로톤 NMR을 통해 분석하여, 그 결과를 하기 표에 나타낸다:

설 시 예	사 이 클 횟수	시 간 (H r)	전 환 율 (%)	계 산 된 분 자 량
14 A	1	2 2	1 0 0	2 1 4 7
14 B	2	7 0 . 5	1 0 0	2 4 5 5
14 C	3	2 2	1 0 0	3 2 5 5
14 D	4	2 2	1 0 0	4 0 2 6
14 E	5	2 2	1 0 0	4 7 3 2
14 F	6	2 2	1 0 0	3 3 8 3
14 G	7	7 2	1 0 0	2 8 4 0
14 H	8	2 2	2 2	4 2 3 2
14 I	9	2 2	1 0 0	3 4 6 7
14 J	1 0	2 2	1 0 0	3 2 5 9
14 K	1 1	2 2	1 0 0	4 8 4 0
14 L	1 2	7 2	1 0 0	3 4 0 9

[0082]