(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월17일
(11) 등록번호 10-1513312
(24) 등록일자 2015년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/46 (2006.01) *C08G 65/26* (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7009773
(22) 출원일자(국제) 2007년11월02일
심사청구일자 2012년11월01일
(85) 번역문제출일자 2009년05월13일
(65) 공개번호 10-2009-0083370
(43) 공개일자 2009년08월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/023218
(87) 국제공개번호 WO 2008/057462
국제공개일자 2008년05월15일
(30) 우선권주장
11/593,954 2006년11월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20020049356 A1*
US2599803 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
순카라, 하리, 바부
미국 19707 델라웨어주 호케신 프리츠 코트 3
폴라디, 라자 하리 프라사드, 알.
미국 19702 델라웨어주 베어 메간 레인 8
페니베시, 지오르지
미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 오크우드 로드 224
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르**

(57) 요 약

폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르를 생산하기 위하여 사용되는 촉매로부터의 잔류물이 사실상 없는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 모노카르복실산 에스테르 (모노- 및/또는 다이에스테르), 및 그들의 제조 방법 및 그 최종 용도가 개시된다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

산 촉매의 존재하에서 모노카르복실산 및/또는 모노카르복실산 등가물을 이용한 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 에스테르화에 의해 얻어진, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 모노카르복실산 에스테르를 포함하며, 산 촉매로부터의 산 에스테르 잔류물이 없고, 상기 산 촉매가 황산인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜이 재생가능한 생물학적 공급원을 사용한 발효 공정으로 얻어진 1,3-프로판다이올을 적어도 50 몰% 포함하는 하이드록실기-함유 단량체의 중축합으로부터 제조되는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 250 내지 5000의 수평균 분자량, 및 1.0 내지 2.2의 다분산도를 갖는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 모노카르복실산 또는 모노카르복실산 등가물이 천연 공급원으로부터 유도되거나 생물-유도되는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 화학식 R-COOH의 모노카르복실산으로 에스테르화되며, 여기서 R은 6 내지 40 탄소 원자를 함유한 유기기인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 모노카르복실산은 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 벤조산, 카프릴산, 팔미트산, 에루식산, 팔미톨레산, 펜타데칸산, 헵타데칸산, 노나데칸산, 리놀레산, 아라키돈산, 올레산, 발레르산, 카프로산, 카프릭산 및 2-에틸헥산산, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 모노카르복실산은 2-에틸헥산산, 벤조산, 스테아르산 및/또는 올레산을 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 조성물의 중량 기준으로, 50 내지 100 중량% 다이에스테르, 및 0 내지 50 중량% 모노에스테르를 포함하는 조성물.

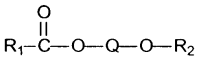
청구항 9

제1항에 있어서, 조성물의 중량 기준으로, 75 내지 100 중량% 다이에스테르, 및 0 내지 25 중량% 모노에스테르를 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물 하나 이상을 포함하는 조성물:

[화학식 I]



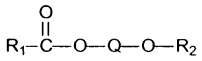
(여기서 Q는 하이드록실기의 제거 후 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 잔기를 나타내며, R_2는 H 또는 R_3CO이며

그리고 R_1과 R_3의 각각은 개별적으로 6 내지 40 탄소 원자를 함유한, 아미드, 아민, 카르보닐, 할라이드 및 하이드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 방향족, 포화 지방족, 불포화 지방족, 또는 지환족 유기기임).

청구항 11

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물 하나 이상으로 구성되는 조성물:

[화학식 I]



(여기서 Q는 하이드록실기의 제거 후 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 잔기를 나타내며, R_2는 H 또는 R_3CO이며 그리고 R_1과 R_3의 각각은 개별적으로 6 내지 40 탄소 원자를 함유한, 아미드, 아민, 카르보닐, 할라이드 및 하이드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 방향족, 포화 지방족, 불포화 지방족, 또는 지환족 유기기임).

청구항 12

제1항에 있어서, 조성물은 20 ppm 미만의 황을 함유하는 조성물.

청구항 13

제1항의 조성물을 포함하는 작용성 유체.

청구항 14

하기의 단계를 포함하는, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 모노카르복실산 에스테르를 포함하는 조성물의 제조 방법:

(a) 황산의 존재하에서 적어도 50 몰% 1,3-프로판다이올 반응물을 포함하는 하이드록실-기 함유 반응물을 중축합시켜 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 조성물을 얻는 단계;

(b) 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 조성물을 황산의 존재하에서 화학식 R-COOH(여기서 R은 6 내지 40 탄소 원자를 함유한 유기기임)의 모노카르복실산, 및/또는 모노카르복실산 등가물과 가열시켜 상기 조성물로부터의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 에스테르화시켜, 황산의 잔류 산 에스테르를 함유한 조 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르를 얻는 단계;

(c) 황산으로부터 유래된 잔류 산 에스테르를 가수분해시키기에 충분한 시간동안 80℃ 내지 100℃에서 조 에스테르 중의 잔류 산 에스테르의 부분을 물과 가열하여 가수분해시켜 물과 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르의 혼합물을 형성하는 단계;

(d) 물의 부분을 제거하여 잔류 산 에스테르가 없는 건조 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르를 얻는 단계.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제14항에 있어서, 유기 용매가 부재한 상태에서 실시되는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제14항에 있어서, 모노카르복실산은 2-에틸헥산산, 벤조산, 스테아르산 및/또는 올레산을 포함하는 방법.

청구항 22

제14항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르가 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르의 중량 기준으로, 50 내지 100 중량% 다이에스테르, 및 0 내지 50 중량% 모노에스테르를 포함하는 방법.

청구항 23

제14항에 있어서, 1,3-프로판다이올은 재생가능한 생물학적 공급원을 이용하는 발효 과정에 의해 생산되는 방법.

청구항 24

제14항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 수평균 분자량은 250 내지 5000인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 모노카르복실산 에스테르(모노에스테르 및/또는 다이에스테르) 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 일부 모노카르복실산 모노- 및 다이에스테르는 윤활제를 비롯한 다양한 분야에서 그들을 유용하게 하는 특성을 갖는 것으로 예상되지만, 그러한 최종 용도를 위해 필요한 순도와 안정성을 가진 제품을 생산하는 그러한 에스테르의 제조 방법은 알려져 있지 않다.

[0003] 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 및 트라이메틸렌 글리콜-에틸렌 글리콜 공중합체의 에스테르, 특히 2-에틸헥사노에이트 에스테르가 각각 미국 특허 제2520733호 및 미국 특허 제2481278호에 개시된다. 두 경우 모두에서 폴리에테르 글리콜은 1,3-프로판다이올 또는 1,3-프로판다이올과 에틸렌 글리콜의 혼합물의 p-톨루엔설폰산 촉매된 축합에 의해 제조된다. 그러나, 생성된 글리콜의 에스테르화를 위한 개시된 절차는 두 가지 중요한 결함을 가진다. 먼저, 상기 방법은 실시예에서 유기 용매(벤젠)를 이용하여, 경제성 및 효율 면에서 비매력적이다. 두번째, 생성된 생성물이 중합 촉매에서 유도된 설폰산 에스테르를 함유한다. 따라서, 생성된 생성물은 이들 에스테르가 가수분해를 일으킬 수 있으며 생성된 설폰산이 생성물을 분해시킬 수 있는 고온 용도에서는 유용하지 않다.

[0004] 발명의 개요

[0005] 일 실시 형태에서, 본 발명은 산 촉매의 존재하에서 모노카르복실산 및/또는 모노카르복실산 등가물을 이용한 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 에스테르화에 의해 얻어진, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 에스테르(모노에스테르, 다이에스테르 또는 그 혼합물)을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 여기서 조성물은 사실상 산 촉매로부터의 산 에스테르 잔류물이 없다.

[0006] 바람직하게는, 에스테르화에 사용하기 위한 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 1,3-프로판다이올, 더욱 바람직하게는 재생가능한 생물학적 공급원을 이용한 발효 공정으로부터 유도된 1,3-프로판다이올을 주로 포함하는 다이올 반응물로부터 생산되며, 그리고 약 250 내지 약 5000의 수평균 분자량을 갖는다.

[0007] 본 발명의 다른 실시 형태는 하기의 단계를 포함하는, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 모노카르복실산 에스테르를 포함하는 조성물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0008] (a) 제1 산 촉매(바람직하게는 제1 미네랄산 촉매)의 존재하에서 적어도 50 몰% 1,3-프로판다이올 반응물을 포함하는 하이드록시-기 함유 반응물을 중축합시켜 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 조성물을 얻는 단계;

[0009] (b) 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 조성물을 제2 산 촉매(바람직하게는 제2 미네랄산 촉매)의 존재하에서 화학식 R-COOH(여기서 R은 6 내지 40 탄소 원자를 함유한 유기기임)의 모노카르복실산, 및/또는 모노카르복실산 등가물과 가열시켜 상기 조성물로부터의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 에스테르화시켜, 제2 산 촉매, 제1 산 촉매 또는 둘 모두의 잔류 산 에스테르를 함유한 조 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르를 얻는 단계;

[0010] (c) 조 에스테르중의 잔류 산 에스테르의 상당 부분을 물과 가열하여 가수분해시켜 물과 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르의 혼합물을 형성하는 단계;

[0011] (d) 물의 상당 부분을 제거하여 사실상 잔류 산 에스테르가 없는 사실상 건조 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르를 얻는 단계.

[0012] 바람직하게는 상기 방법 단계는 사실상 유기 용매의 부재하에서 실시된다.

[0013] 또한, 바람직하게는, 제1 산 촉매(제1 미네랄산 촉매)와 제2 산 촉매(제2 미네랄산 촉매)는 동일하다. 더욱 바람직하게는, 제2 산 촉매(제2 미네랄 산 촉매)는 단계 (a)로부터의 제1 산 촉매(제1 미네랄 산 촉매)의 나머지이다. 다시 말하면, 단계 (a)로부터의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 조성물은 추가의 촉매 첨가 없이 단계 (b)에서 직접 이용되는 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 일부 특정 에스테르, 바람직하게는 2-에틸헥산 에스테르, 벤조산 에스테르, 스테아르산 에스테르 및 올레산 에스테르에 관한 것이다.

[0015] 본 발명은 사실상 산 촉매 잔류물이 없으며 바람직하게는 사실상 유기 용매를 이용하지 않는 방법에 의해 생산되는 안정한 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르는 부분적으로 또는 전적으로 재생가능한 원료 물질로부터 제조될 수 있으며 따라서 감소된 환경 영향을 갖는다.

발명의 상세한 설명

[0017] 본 명세서에 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 기타 참고 문헌은, 달리 표시되지 않는 한 마치 완전히 개시되는 것처럼 다목적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0018] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 좌우할 것이다.

[0019] 명백하게 나타내는 경우를 제외하고는, 상표는 대문자로 나타내어진다.

[0020] 달리 기술되지 않는 한, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다.

[0021] 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한값 및 바람직한 하한값의 열거로서 주어지는 경우, 범위가 별도로 개시되는 지에 상관없이 한 쌍의 임의의 위쪽 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 아래쪽 범위 한계치 또는 바람직한 값으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서 수치 범위를 인용하는 경우, 달리 언급되지 않는다면, 그 범위는 그 종점, 및 상기 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정한 값들에 한정되는 것으로 의도되는 것은 아니다.

[0022] 값 또는 범위의 종점을 설명하는 데 "약"이라는 용어를 사용하는 경우, 이러한 설명은 언급된 특정한 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거

나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B가 모두가 참 (또는 존재함).

[0024] 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 발명의 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.

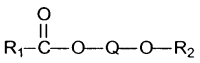
[0025] 본 발명의 재료, 방법 및 실시예는 단지 예시적인 것이며, 구체적으로 기술되는 때를 제외하고는, 한정하고자 하는 것이 아니다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.

[0026] 앞서 나타낸 것처럼, 본 명세서에 개시된 본 발명은 특정 모노카르복실산(또는 등가물)을 이용한 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 산 촉매된 에스테르화에 의해 얻어진, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 에스테르(모노에스테르, 다이에스테르 또는 그 혼합물)을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 여기서 조성물은 에스테르화 산 촉매로부터의 산 에스테르 잔류물이 사실상 없다.

[0027] 황-기반 산 촉매가 이용될 경우(예를 들어, 황산), 조성물은 바람직하게는 약 20 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 약 10 ppm 미만의 황을 함유한다.

[0028] 본 발명의 조성물은 화학식 (I)의 화합물 하나 이상을 포함하는 것으로 개시될 수 있다:

화학식 I

[0029] 

[0030] 여기서 Q는 하이드록실기의 제거 후 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 잔기를 나타내며, R_2는 H 또는 R_3CO이며 그리고 R_1과 R_3의 각각은 개별적으로 6 내지 40 탄소 원자를 함유한 치환되거나 비치환된 방향족, 포화 지방족, 불포화 지방족, 또는 지환족 유기기이다.

[0031] 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르는 바람직하게는 주로 1,3-프로판다이올을 포함하는 하이드록실기-함유 단량체(2 이상의 하이드록실기를 함유한 단량체)의 중축합에 의한 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 형성 및 이어서 모노카르복실산(또는 등가물)과의 에스테르화에 의해 제조된다.

[0032] 에스테르 조성물은 에스테르 총 중량 기준으로 바람직하게는 약 50 내지 100 중량%, 더욱 바람직하게는 약 75 내지 100 중량%의 다이에스테르 및 0 내지 약 50 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 약 25 중량%의 모노에스테르를 포함한다. 바람직하게는 모노- 및 다이에스테르는 2-에틸헥산산의 에스테르이다.

[0033] 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜(PO3G)

[0034] 본 발명의 목적상 PO3G는 반복 단위 중 적어도 50%가 트라이메틸렌 에테르 단위인 올리고머 또는 중합체 에테르 글리콜이다. 더 바람직하게는 약 75% 내지 100%, 더욱 더 바람직하게는 약 90% 내지 100%, 그리고 훨씬 더 바람직하게는 약 99% 내지 100%의 반복 단위가 트라이메틸렌 에테르 단위이다.

[0035] PO3G는 바람직하게는 1,3-프로판다이올을 포함하는 단량체들의 중축합에 의해 제조되며, 그에 따라 $-(CH_2CH_2CH_2O)-$ 결합 (예를 들어, 트라이메틸렌 에테르 반복 단위)을 포함하는 중합체 또는 공중합체로 이어진다. 상기에 나타낸 바와 같이, 적어도 50%의 반복 단위가 트라이메틸렌 에테르 단위이다.

[0036] 트라이메틸렌 에테르 단위 외에, 다른 폴리알킬렌 에테르 반복 단위와 같은 보다 적은 양의 다른 단위가 존재할 수도 있다. 본 개시 내용의 맥락에서, 용어 "폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜"은 최대 약 50 중량%의 공단량체를 포함하는 (하기에 기재된 것들을 포함하는) 올리고머 및 중합체뿐만 아니라 본질적으로 순수한 1,3-프로판다이올로부터 제조되는 PO3G도 포함한다.

[0037] PO3G의 제조에 이용되는 1,3-프로판다이올은 임의의 다양한 잘 알려진 화학적 경로에 의해 또는 생화학적 변환 경로에 의해 얻어질 수 있다. 바람직한 경로는 예를 들어, 미국 특허 제5015789호, 미국 특허 제5276201호, 미국 특허 제5284979호, 미국 특허 제5334778호, 미국 특허 제5364984호, 미국 특허 제5364987호, 미국 특허 제

5633362호, 미국 특허 제5686276호, 미국 특허 제5821092호, 미국 특허 제5962745호, 미국 특허 제6140543호, 미국 특허 제6232511호, 미국 특허 제6235948호, 미국 특허 제6277289호, 미국 특허 제6297408호, 미국 특허 제6331264호, 미국 특허 제6342646호, 미국 특허 제7038092호, 미국 특허 공개 제20040225161A1호, 미국 특허 공개 제20040260125A1호, 미국 특허 공개 제20040225162A1호 및 미국 특허 공개 제20050069997A1호에 개시되며 이들의 내용은 그 전체가 개시된 것처럼 참고로 본원에 포함된다.

[0038] 바람직하게는, 1,3-프로판다이올은 재생가능한 공급원으로부터 생화학적으로 얻어진다 ("생물학적으로 유도된" 1,3-프로판다이올).

[0039] 1,3-프로판다이올의 특히 바람직한 공급원은 재생가능한 생물학적 공급원을 사용한 발효 공정에 의한 것이다. 재생가능한 공급원 유래의 출발 물질의 예시적인 예로서, 옥수수 공급 재료와 같은 생물학적인 그리고 재생가능한 자원으로부터 생성되는 공급 재료를 이용하는, 1,3-프로판다이올(PDO)에 대한 생화학적 경로가 개시되었었다. 예를 들어, 글리세롤을 1,3-프로판다이올로 전환시킬 수 있는 박테리아 균주가 클렙시엘라(Klebsiella) 종, 시트로박터(Citrobacter) 종, 클로스트리듐(Clostridium) 종 및 락토바실러스(Lactobacillus) 종에서 발견된다. 기술은 앞서 포함된 미국 특허 제5633362호, 미국 특허 제5686276호 및 미국 특허 제5821092호를 비롯한 몇몇 문헌에 개시된다 (그 내용은 전체가 개시된 것처럼 참고로 본원에 포함된다.). 특히, 미국 특허 제5821092호에는 재조합 유기체를 사용한 글리세롤로부터의 1,3-프로판다이올의 생물학적 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 1,2-프로판다이올에 대하여 특이성을 갖는 이종성 pdu 다이올 데하이드라타아제(dehydratase) 유전자로 형질 전환된 이. 콜라이(E. coli) 박테리아를 포함한다. 형질 전환된 이. 콜라이는 탄소원으로서 글리세롤의 존재 하에 배양되며, 1,3-프로판다이올이 성장 배지로부터 단리된다. 박테리아 및 효모 둘 모두는 글루코스 (예를 들어, 옥수수 당) 또는 기타 탄수화물을 글리세롤로 전환시킬 수 있기 때문에, 이들 간행물에 개시된 방법은 신속하고, 저렴하며 환경적으로 믿을 수 있는 1,3-프로판다이올 단량체 공급원을 제공한다.

[0040] 상기에 기재되고 언급된 방법에 의해 제조되는 것과 같은 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올은, 1,3-프로판다이올의 제조를 위한 공급 재료를 구성하는, 식물에 의해 혼입되는 대기중 이산화탄소로부터의 탄소를 포함한다. 이러한 방식으로, 본 발명의 맥락에서 사용하기에 바람직한 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올은 단지 재생가능한 탄소를 포함하며, 화석 연료-기재의 또는 석유-기재의 탄소를 포함하지 않는다. 그러므로, 생물학적으로 유도된 1,3-프로판 다이올을 이용하는 본 발명의 PO3G, 및 그에 기초한 탄성중합체는 환경에 대하여 영향을 덜 미치는데, 그 이유는 조성물에서 사용되는 1,3-프로판 다이올이 감소 중인 화석 연료를 고갈시키지 않으며, 분해시에 식물이 한 번 더 사용하도록 대기로 탄소를 다시 방출하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 석유 기재의 글리콜을 함유하는 유사 조성물보다 더 자연적이며 환경적 영향이 덜한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0041] 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올, PO3G 및 PO3G 에스테르는 이중 탄소-동위원소 핑거 프린팅(finger printing)에 의하면 석유화학적 공급원 또는 화석 연료 탄소로부터 생성되는 유사한 화합물과는 구별될 수 있다. 이 방법은 화학적으로 동일한 물질들을 유용하게 구별하고, 생물권(식물) 구성요소의 성장의 공급원 (그리고 아마도 연수(year))에 의해 공중합체 중 탄소를 배분한다. 동위원소 ^{14}C 및 ^{13}C는 이러한 문제에 대하여 상보적인 정보를 가져온다. 핵 반감기가 5730년인 방사성 탄소 연대 측정 동위원소(^{14}C)는, 화석의 ("죽은(dead)") 그리고 생물권의 ("살아있는(alive)") 공급 재료들 사이에 표본 탄소를 배분하는 것을 명백하게 허용한다 (문헌[Currie, L. A. "Source Apportionment of Atmospheric Particles," Characterization of Environmental Particles, J. Buffle and H.P. van Leeuwen, Eds., 1 of Vol. I of the IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc) (1992) 3-74]). 방사성 탄소 연대 측정에서의 기본적인 가정은 대기중 ^{14}C 농도의 항상성이 살아있는 유기체에서의 ^{14}C의 항상성에 이르게 된다는 것이다. 단리된 샘플을 처리할 때, 샘플의 연대는 하기 관계식에 의해 대략적으로 추론될 수 있다:

[0042] $t = (-5730/0.693)\ln(A/A_0)$

[0043] 여기서, t는 연대이며, 5730년은 방사성 탄소의 반감기이고, A 및 A_0은 각각 샘플 및 현대 표준물의 ^{14}C 비활성이다 (문헌[Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. Am J., 56, 460, (1992)]). 그러나, 1950년 이래로 대기중 핵 시험과, 1850년 이래로 화석 연료의 연소 때문에, ^{14}C는 두 번째의 지구화학적 시간 특성을 획득하였다. 대기중 CO_2 중의, 그리고 그에 따라 살아있는 생물권에서의 그의 농도는 1960년대 중반에는 핵 시험 피크에서 대략 2배가 되

었다. 그 뒤 줄곳 이것은 대략 1.2 × 10-12인 정상 상태의, 우주선에 의해 생기는(cosmogenic) (대기중) 기준선의 동위원소 비율 ($^{14}C/^{12}C$)로 점진적으로 되돌아갔으며, 이때 대략적인 완화(relaxation) "반감기"는 7 내지 10년이었다. (이러한 후자의 반감기는 문자 그대로 취해져서는 안되며, 오히려, 핵시대의 시작 이래로 대기중의 그리고 생물권의 ^{14}C의 변동을 추적하기 위하여 상술된 대기중 핵 유입/붕괴 기능을 사용하여야 한다). 최근의 생물권 탄소의 연간 연대 측정의 가망성을 제공하는 것은 이 후자의 생물권 ^{14}C 시간 특성이다. ^{14}C는 가속기 질량 분석법(accelerator mass spectrometry, AMS)에 의해 측정될 수 있으며, 이때 결과는 "현대 탄소의 분율"(f_M)의 단위로 주어진다. f_M은 미국 국립 표준 기술원(National Institute of Standards and Technology, NIST) 표준 기준 물질(Standard Reference Material, SRM) 4990B 및 4990C - 각각 옥살산 표준물 HOxI 및 HOxII로 공지됨 - 에 의해 정의된다. 기본적인 정의는 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비의 HOxI (AD 1950을 기준으로 함)의 0.95배와 관련된다. 이는, 붕괴-보정된 산업 혁명 이전 목재와 대략적으로 동등하다. 현재의 살아있는 생물권(식물 재료)의 경우, $f_M \approx 1.1$이다.

[0044] 안정한 탄소 동위원소 비($^{13}C/^{12}C$)는 공급원 식별 및 배분에 대해 상보적인 경로를 제공한다. 주어진 생물공급된(biosourced) 물질 중 $^{13}C/^{12}C$ 비는 이산화탄소가 고정되고 또한 정확한 대사 경로를 반영할 때의 대기중 이산화탄소에서의 $^{13}C/^{12}C$ 비의 결과이다. 지역적인 변동이 또한 발생한다. 석유, C_3 식물 (광엽 식물), C_4 식물 (벼과 식물(the grasses)), 및 해수중 탄산염(marine carbonate)은 모두 $^{13}C/^{12}C$ 및 상응하는 $\delta^{13}C$ 값에서 유의한 차이를 나타낸다. 더욱이, C_3 및 C_4 식물의 지질 물질은 대사 경로의 결과로서 동일 식물의 탄수화물 성분으로부터 유래되는 물질과는 다르게 분석된다. 측정의 정밀도 내에서, ^{13}C는 동위원소 분획화 효과들로 인하여 큰 변동을 나타내며, 상기 효과들 중 본 발명에 있어서 가장 중요한 것은 광합성 기작이다. 식물에서의 탄소 동위원소 비에서의 차이의 주요 원인은 식물에서의 광합성에 의한 탄소 대사 경로, 특히 1차 카르복실화 동안 발생하는 반응, 즉, 대기중 CO_2의 초기 고정에서의 차이와 밀접하게 관련된다. 두 가지 큰 부류의 식물로는 "C_3" (또는 캘빈(Calvin)벤슨(Benson)) 광합성 사이클을 포함하는 것과, "C_4" (또는 해치(Hatch)-슬랙(Slack)) 광합성 사이클을 포함하는 것이 있다. C_3 식물, 예를 들어 활엽수 및 침엽수가 온대 기후대에서 우점종이다. C_3 식물에서, 1차 CO_2 고정 또는 카르복실화 반응은 리불로스-1,5-다이포스페이트 카르복실라아제 효소를 포함하며, 안정한 제1 생성물은 C3 화합물이다. 반면, C_4 식물은 열대성 목초류(tropical grasses), 옥수수 및 사탕수수와 같은 식물을 포함한다. C_4 식물에서, 다른 효소, 포스페놀-피루베이트 카르복실라아제를 포함하는 추가의 카르복실화 반응이 주요 카르복실화 반응이다. 안정한 제1 탄소 화합물은 4-탄소산이며, 이는 그 후 데카르복실화된다. 그와 같이 방출되는 CO_2는 C_3 사이클에 의해 재고정된다.

[0045] C_4 및 C_3 식물 둘 모두는 소정 범위의 $^{13}C/^{12}C$ 동위원소 비를 나타내지만, 전형적인 값은 ㎛ 당 대략 -10 내지 -14/mil (C_4) 및 -21 내지 -26/mil (C_3)이다 (문헌[Weber et al., J. Agric. Food Chem., 45, 2942 (1997)]). 석탄 및 석유는 일반적으로 이러한 후자의 범위 내이다. ^{13}C 측정 척도는 PDB(pee dee belemnite) 석회석에 의해 설정되는 0으로 원래 정의되며, 여기서 값들은 이 물질로부터의 천분율 편차 단위로 주어진다. "$\delta^{13}C$" 값은 ‰로 약기되는 (mil 당) 천분율 단위이며, 하기와 같이 계산된다:

[0046]
$$\delta^{13}C \equiv \frac{(^{13}C/^{12}C)_{\text{샘플}} - (^{13}C/^{12}C)_{\text{표준물}}}{(^{13}C/^{12}C)_{\text{표준물}}} \times 1000‰$$

[0047] PDB 기준 물질(reference material, RM)은 다 써버렸기 때문에, 일련의 대안적인 RM이 IAEA, USGS, NIST 및 다른 선택된 국제적인 동위원소 실험실과 협력하여 개발되었다. PDB로부터의 mil 당 편차에 대한 표기는 $\delta^{13}C$이다. 측정은 질량 44, 45 및 46의 분자 이온에 대한 고정밀도의 안정한 비의 질량 분석법(IRMS)에 의해 CO_2에서 행해진다.

[0048] 그러므로, 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올, 및 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올을 함유하는 조성

물은 ^{14}C (f_M) 및 이중 탄소-동위원소 핑거프린팅에 기초하여 그의 석유 화학 제품 유래된 상대물과 완전히 구별될 수 있으며, 이는 물질의 새로운 조성물을 나타낸다. 이들 생성물들의 구별 능력은 상업적으로 이들 물질들을 추적하는 데 유익하다. 예를 들어, "신(new)" 및 "구(old)" 탄소 동위원소 프로파일 둘 모두를 포함하는 제품은 단지 "구" 물질로 만들어진 제품과 구별될 수 있다. 따라서, 본 발명의 물질은 그의 독특한 프로파일을 기초로 하여 그리고 경쟁을 규정할 목적에 있어서 저장 수명을 결정하기 위하여, 그리고 특히 환경 영향의 평가를 위하여 상업적으로 추구될 수 있다.

[0049] 바람직하게는, 반응물로서 또는 반응물의 성분으로서 사용되는 1,3-프로판다이올은 기체 크로마토그래피 분석에 의해 측정할 때 중량 기준으로 순도가 약 99% 초과, 그리고 더 바람직하게는 약 99.9% 초과일 것이다. 특히 바람직한 것은 앞서 포함된 미국 특허 제7038092호, 미국 특허 공개 제20040260125A1호, 미국 특허 공개 제20040225161A1호 및 미국 특허 공개 제20050069997A1호에 개시된 정제된 1,3-프로판다이올, 및 미국 특허 공개 제20050020805A1호(그 내용은 전체가 개시된 것처럼 참고로 본원에 포함됨)에 개시된 대로 그로부터 제조된 PO3G이다.

[0050] 정제된 1,3-프로판다이올은 바람직하게는 하기 특성을 갖는다:

[0051] (1) 220 nm에서 약 0.200 미만, 그리고 250 nm에서 약 0.075 미만, 그리고 275 nm에서 약 0.075 미만의 자외선 흡광도; 및/또는

[0052] (2) "b*" 색상 값이 약 0.15 미만 (ASTM D6290)인 L*a*b*를 갖고, 270 nm에서 흡광도가 약 0.075 미만인 조성물; 및/또는

[0053] (3) 약 10 ppm 미만의 과산화물 조성물; 및/또는

[0054] (4) 기체 크로마토그래피로 측정할 때 약 400 ppm 미만, 더 바람직하게는 약 300 ppm 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 150 ppm 미만의 전체 유기 불순물(1,3-프로판다이올 이외의 유기 화합물) 농도.

[0055] PO3G 제조용 출발 물질은 원하는 PO3G, 출발 물질의 입수가능성, 촉매, 장비 등에 따라 달라질 것이며, "1,3-프로판다이올 반응물을 포함한다. "1,3-프로판다이올 반응물"은 1,3-프로판다이올, 및 바람직하게는 중합도가 2 내지 9인 1,3-프로판다이올의 올리고머 및 예비중합체와, 그 혼합물을 의미한다. 몇몇 예에서, 이용가능할 경우 최대 10% 또는 그 이상의 저분자량 올리고머를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 따라서, 바람직하게는 출발 물질은 1,3-프로판다이올과, 그의 이량체 및 삼량체를 포함한다. 특히 바람직한 출발 물질은 1,3-프로판다이올 반응물의 중량을 기준으로 약 90 중량% 이상의 1,3-프로판다이올, 그리고 더 바람직하게는 99 중량% 이상의 1,3-프로판다이올로 이루어진다.

[0056] PO3G는 미국 특허 제6977291호 및 미국 특허 제6720459호에 개시된 바와 같이 당업계에 공지된 많은 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 이전에 포함된 미국 특허 공개 제20050020805A1호에 개시된 바와 같다.

[0057] 상기에 나타낸 바와 같이, PO3G는 트라이메틸렌 에테르 단위 외에 보다 적은 양의 다른 폴리알킬렌 에테르 반복단위를 포함할 수 있다. 그러므로, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 제조에 사용하기 위한 단량체는 1,3-프로판다이올 반응물 외에 최대 50 중량% (바람직하게는 약 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 2 중량% 이하)의 공단량체 폴리올을 포함할 수 있다. 당해 방법에서 사용하기에 적합한 공단량체 폴리올은 지방족 다이올, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 1,7-헵탄다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,9-노난다이올, 1,10-데칸다이올, 1,12-도데칸다이올, 3,3,4,4,5,5-헥사플루오로-1,5-펜탄다이올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산다이올, 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헥사데카플루오로-1,12-도데칸다이올; 지환족 다이올, 예를 들어, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 아이소소르바이드; 및 폴리하이드록시 화합물, 예를 들어, 글리세롤, 트라이메틸올프로판, 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 공단량체 다이올의 바람직한 군은 에틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이에틸-1,3-프로판다이올, 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판다이올, C_6 - C_{10} 다이올 (예를 들어, 1,6-헥산다이올, 1,8-옥탄다이올 및 1,10-데칸다이올) 및 아이소소르바이드와, 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 1,3-프로판다이올 이외의 특히 바람직한 다이올은 에틸렌 글리콜이며, C_6 - C_{10} 다이올이 또한 특히 유용할 수 있다.

[0058] 공단량체를 함유한 한 가지 바람직한 PO3G는 미국 특허 공개 제2004/0030095A1호 (그 내용은 전체가 개시된 것처럼 참고로 본원에 포함됨)에 개시된 것과 같은 폴리(트라이메틸렌-에틸렌 에테르)글리콜이다. 바람직한 폴리

(트라이메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜은 50 내지 약 99 몰% (바람직하게는 약 60 내지 약 98 몰%, 그리고 더 바람직하게는 약 70 내지 약 98 몰%)의 1,3-프로판다이올, 및 최대 50 내지 약 1 몰% (바람직하게는 약 40 내지 약 2 몰%, 그리고 더 바람직하게는 약 30 내지 약 2 몰%)의 에틸렌 글리콜의 산 촉매된 중축합에 의해 제조된다.

[0059] 본 발명에 사용하기 바람직한 PO3G는 적어도 약 250, 더욱 바람직하게는 적어도 약 1000, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 2000의 Mn(수평균 분자량)을 갖는다. Mn은 바람직하게는 약 5000 미만이며, 더욱 바람직하게는 약 4000 미만이며, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 3500 미만이다. PO3G의 블렌드도 사용될 수 있다. 예를 들어, PO3G는 보다 큰 그리고 보다 작은 분자량의 PO3G의 블렌드를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 보다 큰 분자량의 PO3G는 수평균 분자량이 약 1000 내지 약 5000이고, 보다 작은 분자량의 PO3G는 수평균 분자량이 약 200 내지 약 950이다. 블렌딩된 PO3G의 Mn은 바람직하게는 여전히 상기 언급한 범위내에 있을 것이다.

[0060] 본 발명에서 사용하기에 바람직한 PO3G는 전형적으로 다분산도(즉, Mw/Mn)가 바람직하게는 약 1.0 내지 약 2.2, 더 바람직하게는 약 1.2 내지 약 2.2, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2.1인 다분산성 중합체이다. 다분산도는 PO3G의 블렌드를 사용함으로써 조정될 수 있다.

[0061] 본 발명에서 사용하기 위한 PO3G는 바람직하게는 색상 값이 약 100 APHA 미만, 그리고 더 바람직하게는 약 50 APHA 미만이다.

[0062] 모노카르복실산 및 등가물

[0063] PO3G의 에스테르화는 모노카르복실산 및/또는 등가물과의 반응에 의해 실시된다.

[0064] "모노카르복실산 등가물"은 관련 분야의 당업자에 의해 일반적으로 인식되는 것처럼, 중합체 글리콜 및 다이올과의 반응에서 모노카르복실산과 사실상 유사하게 수행하는 화합물을 의미한다. 본 발명의 목적을 위한 모노카르복실산 등가물은 예를 들어, 모노카르복실산의 에스테르, 및 에스테르-형성 유도체, 예를 들어, 산 할라이드 (예를 들어, 산 클로라이드) 및 무수물을 포함한다.

[0065] 바람직하게는, 화학식 R-COOH를 갖는 모노카르복실산이 이용되며, 여기서, R은 6 내지 40 탄소 원자를 함유한 치환 또는 비치환 방향족, 지방족 또는 지환족 유기 부분이다.

[0066] 상이한 모노카르복실산 및/또는 등가물의 혼합물 또한 적합하다.

[0067] 상기에 나타낸 바와 같이, 모노카르복실산(또는 등가물)은 방향족, 지방족 또는 지환족일 수 있다. 이와 관련하여, "방향족" 모노카르복실산은 카르복실기가 하기에 언급된 것과 같은 벤젠 고리 시스템 내의 탄소 원자에 부착된 모노카르복실산이다. "지방족" 모노카르복실산은 카르복실기가 올레핀 이중 결합의 일부인 탄소 원자 또는 완전히 포화된 탄소 원자에 부착된 모노카르복실산이다. 만일 탄소 원자가 고리에 있으면, 등가물은 "지환족"이다.

[0068] 모노카르복실산(또는 등가물)은, 치환기가 에스테르화 반응을 방해하지 않거나 생성되는 에스테르 생성물의 특성에 악영향을 미치지 않는다면, 임의의 치환기 또는 그 조합(예를 들어, 아미드, 아민, 카르보닐, 할라이드, 하이드록실 등과 같은 작용기)을 함유할 수 있다.

[0069] 모노카르복실산과 등가물은 임의의 공급원으로부터 얻을 수 있으나, 바람직하게는 천연 공급원으로부터 유도되거나 생물-유도이다.

[0070] 하기 산 및 그 유도체가 특히 바람직하다: 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 벤조산, 카프릴산, 팔미트산, 에루식산, 팔미톨레산, 펜타데칸산, 헵타데칸산, 노나데칸산, 리놀레산, 아라키돈산, 올레산, 발레르산, 카프로산, 카프릭산 및 2-에틸헥산산, 및 그 혼합물. 특히 바람직한 산 또는 그 유도체는 2-에틸헥산산, 벤조산, 스테아르산 및 올레산이다.

[0071] 에스테르화 방법

[0072] 에스테르 제조를 위하여, PO3G는 바람직하게는 불활성 기체의 존재하에서, 약 100℃ 내지 약 275℃, 바람직하게는 약 125℃ 내지 약 250℃ 범위의 온도에서 모노카르복실산(들)과 접촉될 수 있다. 본 방법은 대기압에서 또는 진공하에서 실시될 수 있다. 접촉 동안 물이 형성되며 불활성 기체 스트림에서 또는 진공하에서 제거되어 반응의 완결을 유도할 수 있다.

[0073] 카르복실산과의 PO3G의 반응을 촉진하기 위하여 에스테르화 촉매가 일반적으로 사용되며, 바람직하게는 미네랄

산 촉매가 사용된다. 미네랄산 촉매의 예는 황산, 염산, 인산, 하이드리오드산, 및 이질성 촉매, 예를 들어, 제올라이트, 헤테로폴리산, 앰벌리스트, 및 이온 교환 수지를 포함하며 이로 한정되지 않는다. 바람직한 에스테르화 산 촉매는 황산, 인산, 염산 및 하이드로이오드산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 미네랄산 촉매는 황산이다.

[0074] 사용되는 촉매의 양은 반응 혼합물의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 반응 혼합물의 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 그리고 더욱 바람직하게는 약 0.2 중량% 내지 약 2 중량%일 수 있다.

[0075] 카르복실산 또는 그 유도체 대 글리콜 하이드록실기의 임의의 비율을 사용할 수 있다. 산 대 하이드록실기의 바람직한 비율은 약 3:1 내지 약 1:2이며, 여기서 비율은 생성물에서 모노에스테르 대 다이에스테르의 비율을 이동시키기 위해 조정될 수 있다. 일반적으로 다이에스테르의 생산에 유리하도록 하기 위해서는 1:1 비율보다 약간 더 높은 비율을 사용한다. 모노에스테르의 생산에 유리하도록 하기 위해서는, 0.5:1 이하의 산 대 하이드록실 비율을 사용한다.

[0076] 에스테르화를 위한 바람직한 방법은 미네랄산 촉매를 이용하여 1,3-프로판다이올 반응물을 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜로 중축합시키고, 이어서 카르복실산을 첨가하고 그리고 PO3G의 분리 및 정제 없이 에스테르화를 실시하는 것을 포함한다. 이 방법에서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 형성하기 위한 1,3-프로판다이올 반응물의 에테르화 또는 중축합은 미국 특허 제6977291호 및 미국 특허 제6720459호에 개시된 산 촉매를 이용하여 실시된다. 에테르화 반응은 또한 일본 특허 공개 제JP2004-182974A호에 개시된 바와 같이 산과 염기 둘 모두를 함유한 중축합 촉매를 이용하여 실시될 수 있다. 중축합 또는 에테르화 반응은 원하는 분자량에 도달할 때까지 계속되며, 그리고 이어서 계산된 양의 모노카르복실산을 반응 혼합물에 첨가한다. 물 부산물이 제거되는 동안 반응이 계속된다. 이 단계에서 에스테르화와 에테르화 반응 둘 모두가 동시에 일어난다. 따라서, 이 바람직한 에스테르화 방법에서 다이올의 중축합을 위해 사용되는 산 촉매는 또한 에스테르화를 위해 사용된다. 필요하면, 추가의 에스테르화 촉매가 에스테르화 단계에서 추가될 수 있다.

[0077] 대안적 절차에서, 에스테르화 반응은 에스테르화 촉매와 카르복실산의 첨가 및 이어서 가열과 물의 제거에 의해 정제된 PO3G에서 실시될 수 있다.

[0078] 어느 에스테르화 절차를 따르든지간에, 에스테르화 단계 후 임의의 부산물이 제거되며, 그리고 이어서 중축합 및/또는 에스테르화로부터 남은 촉매 잔류물이 제거되어 특히 고온에서 안정한 에스테르 생성물이 얻어진다. 이것은 카르복실산 에스테르에 크게 영향을 주지 않고서 촉매로부터 유래된 임의의 잔류 산 에스테르를 가수분해시키기에 충분한 시간동안 약 80℃ 내지 약 100℃에서 물로 처리하여 조 에스테르 생성물의 가수분해에 의해 이루어질 수 있다. 필요한 시간은 약 1 내지 약 8 시간으로 다양할 수 있다. 만일 가수분해가 압력하에서 실시되면, 더 높은 온도 및 상응하여 더 짧은 시간이 가능하다. 이 시점에서 생성물은 다이에스테르, 모노에스테르, 또는 다이에스테르와 모노에스테르의 조합, 및 소량의 산 촉매, 미반응 카르복실산 및 다이올을 반응 조건에 따라 함유할 수 있다. 가수분해된 중합체는 물 세척, 염기 중화, 여과 및/또는 증류와 같은 공지의 종래 기술에 의해 물, 산 촉매 및 미반응 카르복실산을 제거하기 위해 추가로 정제된다. 미반응 다이올과 산 촉매는 예를 들어, 탈이온수로 세척함으로써 제거될 수 있다. 미반응 카르복실산은 또한 예를 들어, 탈이온수 또는 수성 염기 용액으로 세척하거나, 또는 진공 스트립핑에 의해 제거될 수 있다.

[0079] 가수분해는 일반적으로 산 촉매를 제거하기 위한 한번 이상의 물 세척 단계, 및 바람직하게는 진공하에서의 건조가 이어져서 에스테르 생성물을 얻게 된다. 물 세척은 또한 미반응 다이올을 제거하기 위해 작용한다. 존재하는 임의의 미반응 모노카르복실산은 또한 물 세척에서 제거될 수 있으나, 또한 수성 염기를 이용한 세척에 의해 또는 진공 스트리핑에 의해 제거될 수 있다.

[0080] 필요하면, 생성물을 추가로 감압하에서의 분별 증류에 의해 분획화하여 저분자량 에스테르를 단리할 수 있다.

[0081] 양성자 NMR 및 파장 X-선 형광 분광법을 이용하여 중합체에 존재하는 임의의 잔류 촉매(예를 들어, 황)를 확인하고 정량할 수 있다. 양성자 NMR은 예를 들어, 중합체 사슬에 존재하는 황산염 에스테르기를 확인할 수 있으며, 그리고 파장 x-선 형광법은 중합체에 존재하는 전체 황(무기 및 유기 황)을 결정할 수 있다. 상기에 개시한 방법으로 제조된 본 발명의 에스테르는 사실상 황이 없으며 따라서 고온 용도에 유용하다.

[0082] 바람직하게는, 정제 후 PO3G 에스테르는 본질적으로 산 촉매 말단기를 전혀 갖지 않지만, 매우 낮은 수준의 불포화 말단기, 주로 알릴 말단기를 약 0.003 내지 약 0.03 meq/g 범위로 포함할 수도 있다. 그러한 PO3G 에스테르는 하기 화학식 II 및 화학식 III을 갖는 화합물을 포함하는 (본질적으로 이루어진) 것으로 간주될 수 있다:

화학식 II

[0083] R_1-C(O)-O-((CH_2)$_3$O)$_m$-R_2

화학식 III

[0084] R_1-C(O)-O-((CH_2)$_3$-O)$_m$$CH_2$CH=$CH_2$

[0085] 여기서, Q는 하이드록실기의 제거 후 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 잔기를 나타내며; R_2는 H 또는 R_3C(O)이며; R_1과 R_3의 각각은 개별적으로 6 내지 40 탄소 원자를 함유한 치환 또는 비치환 방향족, 포화 지방족, 불포화 지방족, 또는 지환족 유기기이며; m은 Mn이 약 200 내지 약 5000의 범위 이내가 되도록 하는 범위이며, 화학식 III의 화합물은 알릴 말단기 (바람직하게는 모든 불포화 말단들 또는 말단기들)가 약 0.003 내지 약 0.03 meq/g의 범위로 존재하도록 하는 양으로 존재한다.

[0086] 본 발명의 에스테르, 구체적으로 비스-2-에틸헥사노에이트 에스테르는 예를 들어, 윤활제, 변압기 유체, 열전달 유체, 가소제 및 개인 케어 비히클을 비롯한 작용성 유체로서의 용도를 가진다.

실 시 예

[0087] 본 발명을 하기 실시예에서 추가로 정의한다. 이들 실시예는 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내는 한편, 단지 예시로서 주어진다. 상기 논의와 이들 실시예로부터, 당업자는 본 발명의 본질적 특징을 확인할 수 있으며, 본 발명의 사상과 범주를 벗어나지 않고서도 본 발명의 다양한 변화와 변형을 이루어 본 발명을 다양한 용도와 상태에 적응시킬 수 있다.

[0088] 달리 나타내지 않는 한, 모든 부, 백분율 등은 중량 기준이다.

[0089] 실시예에서 사용되는 1,3-프로판다이올은 미국 특허 공개 제2005-0069997A1호에서 개시된 생물학적 방법에 의해 제조되었으며, 99.8%를 초과하는 순도를 가졌다.

[0090] NMR 분광법을 이용하여 말단 기 분석에 의해 수평균 분자량(Mn)을 결정하였다. 이 방법을 또한 이용하여 중합체중의 황산염 에스테르와 미반응 카르복실산을 확인하고 정량하였다.

[0091] 중합체 내의 전체 황의 양은 파장 분산성 X-선 형광(WDXRF) 분광법(패널리티컬(PANalytical) 모델 PW2400 WDXRD 분광계)를 이용하여 샘플을 분석하여 결정하였다.

[0092] 실시예 1

[0093] 이 실시예는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 2-에틸헥사노에이트 에스테르의 합성을 설명한다.

[0094] 1,3-프로판다이올 (2.4 kg, 31.5 mole)을 교반기, 응축기 및 질소 주입구를 구비한 5ℓ 플라스크 내로 충전하였다. 플라스크 내의 액체를 실온에서 30분 동안 건조 질소로 세정하고 이어서 120 rpm에서 교반하는 한편 170℃로 가열하였다. 온도가 170℃에 도달하면, 12.6 g (0.5 중량%)의 농축 황산을 첨가하였다. 반응을 3 시간 동안 170℃에서 진행시키고, 이어서 온도를 180℃로 상승시키고 135분 동안 180℃에서 유지하였다. 총 435 mℓ의 증류물을 수집하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 그리고 이어서 2.24 kg (14.6 mole)의 2-에틸헥산산 (99%)을 첨가하였다. 이어서 180 rpm에서 연속 교반하면서 질소 흐름하에서 반응 온도를 160℃로 상승시키고 6 시간 동안 그 온도에서 유지하였다. 이 기간 동안 추가의 305 mℓ의 증류물을 수집하였다. 가열과 교반을 중단하고 반응 혼합물을 가라앉혔다. 생성물을 하부의 비혼화성 부산물 상 약 5 g으로부터 따라냈다. 부산물 상의 NMR 분석 결과 카르복실산 에스테르가 존재하지 않음이 확인되었다.

[0095] 2.0 kg의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 에스테르 생성물을 0.5 kg의 물과 혼합하고, 이어서 생성된 혼합물을 6 시간 동안 95℃에서 가열하였다. 수성 상을 중합체 상으로부터 분리하고, 이어서 중합체 상을 2.0 kg의 물로 2회 세척하였다. 생성된 생성물을 26.7 Pa (200 mTorr)에서 120℃에서 가열하여 휘발물 (255 g)을 제거하였다.

[0096] 생성된 에스테르 생성물을 양성자 NMR을 이용하여 분석하였다. 황산염 에스테르와 미반응 2-에틸헥산산과 관련된 피크는 발견되지 않았다. 계산된 수평균 분자량은 525로 밝혀졌다. WDXRF 분광법을 이용하여 분석할 때 중합체에서 황은 검출되지 않았다.

[0097] 비교예 1

[0098] 이 비교예는 조 에스테르 내의 잔류 산 에스테르를 가수분해하지 않고서 제조된 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 2-에틸헥사노에이트 에스테르의 제조를 설명한다. 이것은 미국 특허 제2520733호에 개시된 절차에 상응한다.

[0099] 300 g (3.95 mole)의 1,3-프로판다이올과 6.1 g의 p-톨루엔설폰산 일수화물 (2 중량%)의 혼합물을 실시예 1에 개시된 2 ℓ 반응 플라스크에 충전시키고 30분 동안 건조 질소 기체로 세정하여 공기와 수분을 제거하였다. 이어서 플라스크의 내용물을 180℃로 가열하고 그 온도에서 8 시간 동안 유지하였으며, 그 시간 동안 56.9 g의 부산물이 반응 혼합물로부터 증류되었다. 생성물을 냉각시킨 후, 124 g (0.85 mole)의 2-에틸헥산산과 308 g의 톨루엔을 첨가하고, 생성된 혼합물을 12 시간 동안 110℃에서 가열하였다. 생성된 반응 혼합물을 냉각시키고 이어서 분별 깔때기로 옮겼다. 증류수 (1000 ㎖)를 첨가하고, 생성된 혼합물을 교반하고, 분리시킨 후 수성층을 제거하였다. 물 세척을 4회 반복하였다. 유기층을 수집하였으며, 이어서 감압하에서 톨루엔을 제거하였다.

[0100] DMSO-d_6에서의 ^{1}H NMR에 의한 생성물 2-에틸헥사노에이트 에스테르의 분석은 p-톨루엔설포네이트 에스테르기 (7.5 및 7.8 ppm) 및 미반응 p-톨루엔설폰산기 (7.1 및 7.5 ppm)의 피크를 나타냈다. X-선 형광에 의한 중합체의 추가 분석은 1000 ppm의 황의 존재를 나타냈다. 따라서, 미국 특허 제2520733호에 개시된 조건을 이용하여 얻어진 에스테르는 상당량의 산 촉매 잔류물을 함유한다.

[0101] 비교예 2

[0102] 이 비교예는 비교예 1로부터 얻은 중합체에 존재하는 p-톨루엔설포네이트 에스테르기를 가수분해하기 위한 시도를 설명한다.

[0103] 생성물의 분획 (50 g)을 50 ㎖의 증류수와 혼합하고, 생성된 혼합물을 6 시간동안 환류시켰다. 수성상을 제거하고, 유기상을 물로 4회 세척하고 이어서 감압하에서 건조시켰다.

[0104] 양성자 NMR에 의한 생성된 중합체의 분석은 7.5 와 7.8 ppm의 p-톨루엔설포네이트 에스테르기와 관련된 피크를 나타냈으나, p-톨루엔설폰산에 해당하는 피크는 나타내지 않았다. X-선 형광에 의한 중합체의 분석은 1000에서 420 ppm으로 감소된 황의 총량을 나타내어 상기 반응 조건하에서 황산염 에스테르의 불완전한 가수분해를 제안하였다.

[0105] 이들 결과는 미국 특허 제2520733호에 개시된 조건이 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 생산하기 위해 사용되는 산 촉매로부터의 잔류물이 없는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 유기 에스테르를 제공하지 못함을 보여준다.

[0106] 실시예 2

[0107] 이 실시예에서는 실시예 1에서 얻어진 에스테르를 상이한 분자량의 몇몇 분획으로 분획화하였다.

[0108] 실시예 1에서 얻은 생성물을 160℃, 17.3 Pa (130 mTorr) 및 7 ㎖/분의 유량의 조건하에서 짧은 경로의 증류 장치를 통과시켰다. 두 분획을 수집하였다. 휘발성 분획은 370의 수평균 분자량을 가졌다. 비휘발성 분획은 180℃, 14.7 Pa (110 mTorr) 및 4.5 ㎖의 유량에서 짧은 경로 증류 유닛을 다시 한번 통과시켰다. 이번 실시로부터의 휘발성 분획은 460의 수평균 분자량을 가져 삼량체와 사량체 에스테르에 대부분 해당하였다.

[0109] 실시예 3

[0110] 이 실시예는 실시예 1에서 제조된 것보다 높은 분자량의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 2-에틸헥사노에이트 에스테르의 제조를 설명한다.

[0111] 원료 물질과 절차는 실시예 1에 개시된 것과 동일하였으나, 단 황산의 양은 14.9 g (0.6 중량%)로 증가되었으며 중합 시간은 315분에서 525 분으로 증가되었다. 총 545.3 ㎖의 증류물이 중합동안 수집되었다. 실시예 1에 개시한 바와 같이 943.8 g (6.5 mole)의 2-에틸헥산산을 첨가하여 에스테르화를 실시하였다. 에스테르화 동안 수집된 증류물은 113 ㎖이었다.

[0112] 가수분해 후, 생성물에 남아 있는 유리 황산을 중화시켜 생성물을 정제하였다. 중화는 하기와 같이 실시하였다. 생성물(1516 g)을 반응 플라스크로 옮기고, 15 ㎖의 탈이온수 중의 0.15 g의 $Ca(OH)_2$를 첨가하고, 질소 스트림하에서 교반하면서 혼합물을 70℃로 가열하였다. 중화를 3 시간동안 계속하고 이어서 생성물을 감압하에서 2 시간 동안 110℃에서 건조시키고 여과하여 고체를 제거하였다. 여과 후, 생성물을 분석하여 수평균 분자량이 870임을 발견하였다.

[0113] 실시예 4

[0114] 이 실시예는 코폴리에테르 글리콜 에스테르를 설명한다.

[0115] 1,3-프로판다이올 (0.762 kg, 10 mole)과 에틸렌 글리콜 (0.268 kg, 4.32 mole)을 교반기, 응축기 및 질소 주입구를 구비한 5 ℓ 플라스크 내로 충전시켰다. 플라스크 내의 액체를 실온에서 30분 동안 건조 질소로 세정하고 이어서 120 rpm에서 교반하는 한편 170℃로 가열하였다. 온도가 170℃에 도달하면, 5.2 g (0.5 중량%)의 농축 황산을 첨가하였다. 반응을 3 시간 동안 170℃에서 진행시키고, 이어서 온도를 180℃로 상승시키고 135분 동안 180℃에서 유지하였다. 총 258 mℓ의 증류물을 수집하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 그리고 이어서 0.5 kg (3.4 mole)의 2-에틸헥산산 (99%)을 첨가하였다. 이어서 180 rpm에서 연속 교반하면서 질소 흐름하에서 반응 온도를 160℃로 상승시키고 6 시간 동안 그 온도에서 유지하였다. 이 기간 동안 추가의 63 mℓ의 증류물을 수집하였다. 실시예 1에 개시된 바와 같이 생성물을 가수분해시키고 정제하였다.

[0116] 생성된 에스테르 생성물을 양성자 NMR을 이용하여 분석하였다. 황산염 에스테르와 미반응 2-에틸헥산산과 관련된 피크는 발견되지 않았다. 계산된 수평균 분자량은 620이었다. WDXRF 분광법을 이용하여 분석할 때 중합체에서 황은 검출되지 않았다.

[0117] 실시예 5

[0118] 이 실시예는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 스테아레이트의 합성을 설명한다.

[0119] 1,3-프로판다이올 (1.504 kg, 19.8 mole)을 교반기, 응축기 및 질소 주입구를 구비한 5ℓ 플라스크 내로 충전하였다. 플라스크 내의 액체를 실온에서 30분 동안 건조 질소로 세정하고 이어서 120 rpm에서 교반하는 한편 170℃로 가열하였다. 온도가 170℃에 도달하면, 7.8 g (0.5 중량%)의 농축 황산을 첨가하였다. 반응을 3 시간 동안 170℃에서 진행시키고, 이어서 온도를 180℃로 상승시키고 140분 동안 180℃에서 유지하였다. 총 276 mℓ의 증류물을 수집하였다. 반응 혼합물을 냉각시킨 후, 0.1 kg의 생성물을 교반기, 응축기 및 질소 주입구를 구비한 1 ℓ 플라스크 내로 옮기고, 그리고 이어서 0.188 kg (0.66 mole)의 스테아르산을 첨가하였다. 이어서 180 rpm에서 연속 교반하면서 질소 흐름하에서 반응 온도를 140℃로 상승시키고 3 시간 동안 그 온도에서 유지하였다. 이 기간 동안 추가의 10 mℓ의 증류물을 수집하였다. 실시예 1에 개시된 바와 같이 생성물을 가수분해시켰다. 수성층을 분리한 후, 생성물을 온수에 분산시키고 여과하였다.

[0120] 생성된 에스테르 생성물을 양성자 NMR을 이용하여 분석하였다. 황산염 에스테르와 미반응 스테아르산과 관련된 피크는 발견되지 않았다. 계산된 수평균 분자량은 780이었다. WDXRF 분광법을 이용하여 분석할 때 중합체에서 황은 검출되지 않았다.