



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0134895  
(43) 공개일자 2024년09월10일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08G 63/672 (2006.01) C07D 307/12 (2006.01)<br/>C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)<br/>C08G 63/78 (2006.01) C09J 167/02 (2006.01)<br/>C09J 175/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08G 63/672 (2013.01)<br/>C07D 307/12 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7023576</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년12월16일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년07월15일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/086288</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/138854<br/>국제공개일자 2023년07월27일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>22151959.8 2022년01월18일<br/>유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>헨켈 아게 운트 코. 카게아아<br/>독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라체 67</p> <p>(72) 발명자<br/>슈피겔베르크, 브리안<br/>독일 40627 뒤셀도르프 츠비카우어 스트라체 20<br/>브란트, 아드리안<br/>독일 45219 에센 테오도어-폰타네-베크 31<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>양영준, 김영</p> |
|---|--|

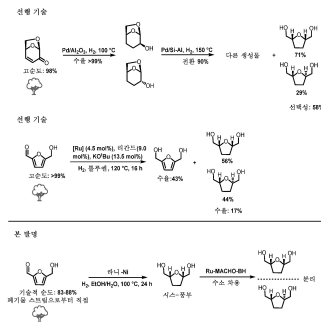
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 디(히드록시메틸)테트라히드로푸란의 합성 방법 및 폴리에스테르 및 폴리우레탄에서의 그의 적용

(57) 요약

본 발명은 디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 (DHMTHF)의 합성 및 DHMTHF의 트랜스-폼부 혼합물의 제조에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 시스/트랜스 DHMTHF 혼합물과 디카르복실산의 반응에 의해 수득되는 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 DHMTHF를 포함하는 폴리에스테르 폴리올을 함유하는 폴리우레탄 및 조성물, 특히 이러한 폴리우레탄-함유 (접착제) 조성물에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C08G 18/425* (2013.01)

*C08G 18/7671* (2013.01)

*C08G 63/78* (2013.01)

*C09J 167/02* (2013.01)

*C09J 175/06* (2013.01)

(72) 발명자

**베크, 호르스트**

독일 41470 노이스 마르틴-부버-스트라세 10

**쿡스, 알렉산더**

독일 40789 몬하임 린텐스트라세 12

**틴, 제르가이**

독일 18055 로스토크 바임 아이슬라거 10

**더프리스, 요하네스 헤라르뒤스**

네덜란드 6228호스 마스트리흐트 보르네달 33

## 명세서

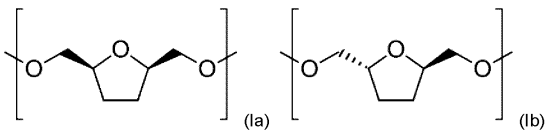
### 청구범위

#### 청구항 1

폴리에스테르 폴리올로서,

(A) 시스-/트랜스-DHMTHF의 부분입체이성질체 혼합물을 적합한 이산과 반응시킴으로써 수득가능하며, 여기서 시스-/트랜스-DHMTHF의 부분입체이성질체 혼합물은 약 70:30 이하의 시스- 대 트랜스-DHMTHF 비를 갖거나; 또는

(B) 화학식 (Ia) 및 (Ib)의 단량체 단위를



70:30 이하, 바람직하게는 70:30 내지 30:70의 (Ia) 대 (Ib)의 몰비로 포함하며, 여기서 화학식 (Ia) 및 (Ib)의 단량체 단위는 바람직하게는 상기 폴리에스테르 폴리올 중 총 폴리올 단위의 적어도 5 mol-%, 바람직하게는 적어도 20 mol-%, 보다 바람직하게는 적어도 50 mol-%를 구성하는 것인

폴리에스테르 폴리올.

#### 청구항 2

시스-/트랜스-DHMTHF의 부분입체이성질체 혼합물을 적합한 이산과 반응시키는 것을 포함하는, 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

(a) 이산이 디카르복실산, 바람직하게는 4 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 지방족 디카르복실산이고/거나;

(b) 시스-/트랜스-DHMTHF의 부분입체이성질체 혼합물이 약 30:70 내지 70:30, 바람직하게는 약 40:60 내지 약 60:40의 시스- 대 트랜스-DHMTHF 비를 갖고/거나;

(c) 약 120에서 약 220°C로의 점진적 온도 증가 하에 주위 압력에서의 예비축합 단계 및 감압 하에서의 후속 축합 단계를 포함하는 2-스테이지 용융 축합 공정을 사용하여 반응을 수행하고/거나;

(d) 폴리에스테르 폴리올이 10 내지 150 mg KOH/g의 히드록실가를 갖는 것인

폴리에스테르 폴리올 또는 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제3항에 따른 또는 제2항의 방법에 따라 수득가능한 폴리에스테르 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 수득가능한 폴리우레탄.

#### 청구항 5

제1항 또는 제3항에 따른 또는 제2항의 방법에 따라 수득가능한 폴리에스테르 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시키는 것을 포함하는, 폴리우레탄을 제조하는 방법.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

(a) 폴리이소시아네이트가 NCO 대 OH 비에 대해 몰 과량으로 사용되고/거나;

(b) 폴리이소시아네이트가 디이소시아네이트, 임의로 4,4'-MDI인 폴리우레탄 또는 방법.

**청구항 7**

5-히드록시메틸푸르푸랄 (5-HMF)로부터 디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 (DHMTHF)을 제조하는 방법으로서, 불균질 촉매의 존재 하에 5-HMF의 용액, 임의로 수용액의 수소화를 포함하며, 여기서 5-HMF는 조 5-HMF인 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 5-HMF가 하기인 방법:

- (a) 임의로 당 및/또는 리그노셀룰로스 물질의, 수열 탄화 공정에서 사이드 스트림 생성물로서 수득가능한 5-HMF; 및/또는
- (b) 95% 미만의 순도를 갖는 5-HMF.

**청구항 9**

제7항 또는 제8항에 있어서, 불균질 촉매가 신 대향 수소화 모드 촉매이며, 이는 바람직하게는 라니 니켈, Ru/C (탄소상 루테늄), Pd/Al (알루미늄상 팔라듐), Pd/C (탄소상 팔라듐), Pd/Si (실리카상 팔라듐), Ru/Al (알루미늄상 루테늄), 라니 코발트, 라니 구리, 보다 바람직하게는 라니 니켈로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 10**

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화 반응이

- (a) 1 mmol 5-HMF당 적어도 1.3 mL 에탄올, 바람직하게는 1 mmol 5-HMF당 1.4 내지 3.0 mL 에탄올의 양의 에탄올의 존재 하에;
- (b) 적어도 10 또는 적어도 20 bar, 바람직하게는 적어도 50 bar, 보다 바람직하게는 80 내지 100 bar의 H<sub>2</sub> 압력 하에;
- (c) 80 내지 120°C, 바람직하게는 약 100°C의 온도에서; 및/또는
- (d) 적어도 5시간, 바람직하게는 5 내지 60시간의 반응 시간에서 수행되는 것인 방법.

**청구항 11**

하기를 포함하는, 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물로부터 트랜스-DHMTHF를 풍부화하는 방법:

- (A) 금속 촉매된 수소 차용 반응에 적합한 금속 촉매, 염기 및 적합한 용매의 존재 하에 승온에서 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물을 반응시키는 단계; 또는
- (B)
  - (i) 시스- 및 트랜스-DHMTHF의 혼합물을, 임의로 아세트산 무수물로, 임의로 승온에서, 아세틸화하여 시스- 및 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르의 혼합물을 수득하고;
  - (ii) 트랜스 DHMTHF의 우선적 결정화를 허용하는 온도에서, 적합한 용매 중 시스- 및 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르의 혼합물의 용액으로부터 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르를 결정화하고;
  - (iii) 결정화된 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르를 단리하고;
  - (iv) 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르를 염기성 조건 하에 가수분해하여 풍부화된 트랜스-DHMTHF를 수득하는 단계.

**청구항 12**

제11항(A)에 있어서,

- (a) 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물이 적어도 1, 바람직하게는 적어도 2, 보다 바람직하게는 3-20의 시스 대 트랜스 비를 갖고;
- (b) 촉매가 루테튬, 코발트, 망가니즈 또는 철 착물 촉매, 바람직하게는 세자리 핀서 리간드를 보유하는 루테튬 착물, 보다 바람직하게는 Ru-2, Ru-3, Ru-5 및 Ru-8로부터 선택된 루테튬 착물이고;
- (c) 반응 온도가 80°C 이상, 바람직하게는 80-120°C이고;
- (d) 염기가 강염기이고, 바람직하게는 금속 알콕시드로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 포타슘 tert 부톡시드, 소듐 tert 부톡시드, 포타슘 tert 펜톡시드, 소듐 tert 펜톡시드, 소듐 메톡시드, 포타슘 메톡시드, 소듐 에톡시드, 포타슘 에톡시드로부터 선택되고;
- (e) 용매가 헵탄, THF, 1,4-디옥산, 톨루엔, 숄폴란, 아세토니트릴, 2-MeTHF, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- (f) 2 내지 48시간, 바람직하게는 약 4 내지 24시간의 반응 시간이고;
- (g) 염기가 적어도 7 mol.-%, 바람직하게는 적어도 10 mol.-%의 양으로 사용되고;
- (h) 촉매가 1 mol.-% 이하, 바람직하게는 약 0.5 mol.-% 이하의 양으로 사용되고;
- (i) 반응이 수소 분위기 하에 수행되지 않고;
- (j) 트랜스 풍부 생성물 중 트랜스 부분입체이성질체의 함량이 출발 물질로서 사용된 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물에서보다 적어도 10 mol.-%, 바람직하게는 적어도 20 mol.-% 더 높은 것인

방법.

### 청구항 13

제11항(B)에 있어서,

- (1) 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물이 3 이하, 바람직하게는 2.5 이하, 보다 바람직하게는 2 이하, 가장 바람직하게는 1.5 이하의 시스 대 트랜스 비를 갖고/거나;
- (2) 단계 (iv) 후에 잔류하는 시스-DHMTHF 풍부 용액을 염기성 조건 하에 가수분해하고, 먼저 제11항 (A)에 따른 방법에 적용하고, 생성된 시스- 및 트랜스-DHMTHF의 혼합물을 제11항 (B)에 따른 방법에 다시 적용하며, 여기서 이러한 순서의 단계를, 임의로, 다수회 반복하여 트랜스-DHMTHF의 거의 입체선택적 형성을 달성하는 것인

방법.

### 청구항 14

- (a) 제7항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법에 따라 수득된 바와 같은 시스-/트랜스-DHMTHF의 부분입체이성질체 혼합물; (b) 70:30 이하, 바람직하게는 70:30 내지 30:70의 시스 대 트랜스 부분입체이성질체의 몰비의 시스-/트랜스-DHMTHF의 부분입체이성질체 혼합물; (c) 제1항 또는 제3항에 따른 또는 제2항의 방법에 따라 수득가능한 폴리에스테르 폴리올; 또는 (d) 제4항에 따른 또는 제5항의 방법에 따라 수득가능한 폴리우레탄을 포함하는 조성물.

### 청구항 15

제14항에 있어서, 집착제 조성물인 조성물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 (DHMTF)의 합성 및 DHMTF의 트랜스-풍부 혼합물의 제조에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 시스/트랜스 DHMTF 혼합물과 디카르복실산의 반응에 의해 수득되는 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 DHMTF를 포함하는 폴리에스테르 폴리올을 함유하는 폴리우레탄 및

[0001]

조성물, 특히 이러한 폴리우레탄-함유 (접착제) 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0002] 접착제 기술 분야에서 신규한 중합체에 대한 수요는, 접착제가 충족시킬 필요가 있는 광범위한 적용에 대한 다양한 요건으로 인해 끊임없이 증가하고 있다. 이와 관련하여, 신규 합성 중합체의 개발을 통해 지난 수십년 동안 상당한 진보가 이루어졌다. 그러나, 후자는 주로 화석 공급원으로부터 유래되고, 결과적으로 낮은 수준의 지속가능성을 특징으로 한다. 반대로, 재생가능한 공급원료 물질의 사용은 최종 생성물의 탄소 발자국의 감소를 제공할 수 있고, 동시에 전통적인 석유-기재 공급원으로부터 이용가능하지 않은 새로운 화학 구조에 대한 접근을 제공할 수 있다.
- [0003] 상이한 부류의 접착제 중에서, 핫 멜트는 다른 유형의 접착제에 대해 등록된 것보다 1.5-2배 더 높은 최근의 성장률을 특징으로 한다. 반응성 폴리우레탄 핫 멜트 접착제를 위한 전형적인 성분은 폴리이소시아네이트와 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올의 반응을 통해 산업적으로 제조된다. 특히, 바이오-기재 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및 폴리우레탄은 산업 및 학문 둘 다에서 증가하는 정도로 보고되었다. 그러나, 유도된 중합체 및 물질의 특성에 대한 바이오-기재 폴리올의 상이한 입체이성질체의 영향에 관한 연구는 드물다.
- [0004] 폴리에스테르의 합성을 위한 바이오-기재 디올 디(히드록시메틸) 테트라히드로푸란 (DHMTHF)의 상이한 부분입체 이성질체의 사용은 관련 기술분야에 보고되어 있다 (문헌 [Moore & Kelly, *Macromolecules* 1978, 11, 568-573]). 그러나, 보고된 방법에서, 저자는 클로로포름, 비-양성 용매, 공단량체로서의 카르복실산 클로라이드를 사용하고 과량의 트리에틸아민의 존재 하에 이들 중합체를 수득하였다. 또한, 중합 공정에 2주가 필요했고, 생성물은 저분자량 물질로만 이루어졌다. 최종적으로, 시스 및 트랜스 DHMTHF 이성질체를 나트륨 아말감을 사용한 환원 및 각각 독성 및 폭발성 디아조메탄 및 수소화알루미늄리튬을 사용한 화학량론적 반응을 포함하는 다단계 공정을 통해 합성하였다.
- [0005] 최근, DHMTHF가 1,4-시클로헥산디메탄올 및 푸란디카르복실산 (FDCA)과의 코폴리에스테르의 합성에 사용되었고, 합성된 중합체 중 시스-DHMTHF의 함량을 증가시킴으로써, 후자의 강성, 저장 탄성률 및 소수성의 증가가 얻어질 수 있는 것으로 밝혀졌다 (문헌 [Jin et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 39, 13287-13302]). 특히, 저자가 DHMTHF의 시스 이성질체를 독점적으로 사용하더라도, 상응하는 트랜스 이성질체는 생성된 중합체에서의 공간 형상 및 정렬의 변화로 인해 상이한 특성을 유도할 것으로 추정될 수 있다. 시스/트랜스-DHMTHF 혼합물이 FDCA 폴리에스테르에 대해 개시되어 있지만 (WO 2017/091435 A1; WO 2017/091412 A1), 순수한 또는 트랜스 풍부 DHMTHF를 합성하는 경제적으로 실현가능한 방식은 지금까지 공지되어 있지 않다. 실제로, 이들 개시내용에서 DHMTHF는 150°C에서 지지된 팔라듐 촉매의 존재 하에 레보글루코세논 (LGO)의 수소화로부터 단지 58%의 중간 선택성 및 29%의 최대 트랜스 함량으로 수득되었다 (도 1). 추가로, NHC 또는 이인 함유 리간드와 조합된 일련의 균질 루테늄 전구체가 5-HMF의 DHMTHF로의 수소화에 대해 보고되었으며, 이는 17%의 매우 불량한 수율이긴 하지만 최대 44%의 트랜스 함량으로 수득되었다 (문헌 [Cadu et al. *Green Chem.* 2018, 20, 3386-3393]). 후자의 경우에, 저자는 높은 촉매 로딩을 사용하였고, 두 보고된 절차는 모두 DHMTHF의 단리가 문제가 될 생성물 혼합물로 이어졌다. 그 외에, LGO 및 5-HMF 둘 다를 고순도의 결정질 출발 물질로서 사용하였고, 이는 확실히 DHMTHF를 중합체 빌딩 블록으로서 너무 비싸게 만들 것이다. 후자의 높은 비용은 포름산, 레불린산 및 올리고머와 같은 불순물을 제거하는데 필요한 정제 절차의 결과이다.
- [0006] 여기서, 당 또는 리그노셀룰로스 물질의 수열 탄화 공정의 부산물로서 수득된 저순도 5-HMF 수용액 (문헌 [Thoma et al. *ChemSusChem* 2020, 13, 3544-3564])이 DHMTHF 및 그의 상응하는 중합체를 합성하는데 이용될 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0007] 현재 연구에 따르면, 에테르 결합을 함유하는 선형 분자의 도입은 폴리에스테르의 극성, 친수성, 분해성 및 생체적합성에 유리한 효과를 유발하지만; 이들은 통상적으로 강도 및 열 특성에 유의하게 부정적인 영향을 갖는다. 본 발명자들은 분자 구조의 관점에서, 에테르 결합을 함유하는 선형 단량체를 시클릭 단량체로 대체하는 것이 문제를 극복하는 경로일 수 있다고 가정하였다. 지금까지, 여러 종류의 시클릭 디올, 예컨대 1,4-시클로헥산디메탄올 (CHDM), 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올 (CBDO) 및 이소소르비드 (IS)가 합성된 폴리에스테르의 특성을 개선시키는 것으로 보고되었지만, 이들 명명된 시클릭 디올로부터 이소소르비드만이 현재 바이오매스 공급원료 물질로부터 입수가 가능하다.
- [0008] DHMTHF는 매력적인 특성을 갖는 신규 물질의 합성을 가능하게 하는 유망한 신규 바이오-기재 단량체일 수 있지

만, 지금까지 확실히 상응하는 시스 DHMTHF 유사체와 비교하여 생성된 중합체의 특성에서의 차이를 유발하는, 트랜스 풍부 DHMTHF를 합성하는 어떠한 확장가능한 방법도 공지되지 않았다. 추가로, 또한 우수한 인장 강도 및 높은 신율을 동시에 나타내는 폴리우레탄 접착제에 적합한 폴리에스테르 폴리올에서 주요 디올로서 DHMTHF의 사용은 공지되어 있지 않다. 따라서, DHMTHF 유도된 폴리에스테르 폴리올의 유리한 특성으로부터 이익을 얻기 위해, 이들을 다른 시스템에서도 사용할 수 있는 것이 바람직할 것이다.

**발명의 내용**

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 주위 온도 적용에서 액체 시스템, 예컨대 폴리우레탄 접착제, 특히 2성분 폴리우레탄 접착제에 사용될 수 있는 바이오-기재 단량체를 포함하는 폴리에스테르 폴리올을 제공하는 것이다. 추가로, 후자는 예를 들어 상이한 열 팽창 계수를 갖는 물질을 접합하기 위해 산업적 사용의 요건을 충족시킬 필요가 있다.

[0010] 놀랍게도, 상기 목적은 높은 트랜스 이성질체 함량을 갖는 DHMTHF를 수득하기 위한 새로운 합성 경로의 개발에 의해, 및 추가로 우선적으로 바이오매스로부터 유래된, 정의된 시스/트랜스 DHMTHF 혼합물 및 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물로부터 수득가능한 폴리에스테르 폴리올의 합성에서의 그의 사용에 의해 해결된다는 것이 밝혀졌다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] 따라서, 제1 측면에서, 본 발명은 5-히드록시메틸푸르푸랄 (5-HMF)로부터 디(히드록시메틸)테트라히드로푸란 (DHMTHF)을 제조하는 방법으로서, 불균질 촉매의 존재 하에 5-HMF의 용액, 예컨대 수용액을 수소화시키는 것을 포함하며, 여기서 5-HMF는 조 5-HMF인 방법에 관한 것이다.

[0012] 본원에 사용된 "수용액"은 주요 용매로서 물을 갖는 용액을 지칭하며, 즉 물이 사용된 총 용매의 적어도 50 중량% 또는 부피%, 예를 들어 적어도 70, 적어도 80 또는 적어도 90 중량% 또는 부피%를 구성한다.

[0013] 다양한 실시양태에서, 불균질 촉매는 바람직하게는 라니 니켈, Ru/C (탄소 상 루테늄), Pd/Al (알루미나 상 팔라듐) 및 Pd/C (탄소 상 팔라듐), 보다 바람직하게는 라니 니켈로부터 선택된 신 대향(syn facial) 수소화 모드 촉매이다. 추가의 적합한 촉매는, 비제한적으로, Pd/Si (실리카 상 팔라듐), Ru/Al (알루미나 상 루테늄), 라니 코발트, 및 라니 구리를 포함한다.

[0014] 다양한 실시양태에서, 수소화 반응은 에탄올의 존재 하에 1 mmol 5-HMF당 적어도 1.3 mL 에탄올, 바람직하게는 1 mmol 5-HMF당 1.4 내지 3.0 mL 에탄올의 양으로 수행된다.

[0015] 다양한 실시양태에서, 수소화 반응은 적어도 10 또는 적어도 20 bar, 바람직하게는 적어도 50 bar, 보다 바람직하게는 80 내지 100 bar의 H<sub>2</sub> 압력 하에; 및/또는 80 내지 120°C, 바람직하게는 약 100°C의 온도에서; 및/또는 적어도 5시간, 바람직하게는 5 내지 60시간의 반응 시간에 수행된다.

[0016] 이들 방법에서, 사용된 5-HMF는 조 5-HMF이다. 이러한 조 5-HMF는, 예를 들어 당 또는 리그노셀룰로스 물질의 수열 탄화 공정에서의 사이드 스트림 생성물일 수 있다. 일반적으로, 조 5-HMF는 유기물의 총 함량에 대해 95% 미만, 예를 들어 94% 미만, 93% 미만, 92% 미만, 91% 미만, 90% 미만, 89% 미만, 88% 미만, 87% 미만 (모두 중량 기준)의 순도를 가질 수 있다. 다양한 실시양태에서, 5-HMF 순도는 70 내지 95%, 예컨대 75 내지 90%, 예를 들어 80 내지 90%의 범위이다. 이와 관련하여 사용된 "순도"는 고체 또는 유기 분획의 순도에 관한 것이며, 즉 임의의 잠재적으로 존재하는 수성 상/물이 없다. 조 5-HMF는, 예를 들어 15-25 중량%의 5-HMF 고체 함량을 포함하는 수용액의 형태로 제공될 수 있다. 조 5-HMF에 함유된 불순물은 포름산, 레볼린산, 5-HMF의 올리고머 및 그의 조합으로부터 선택된 것들을, 임의로 조 5-HMF 중 유기물의 총 중량의 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량%, 적어도 3 중량%, 적어도 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

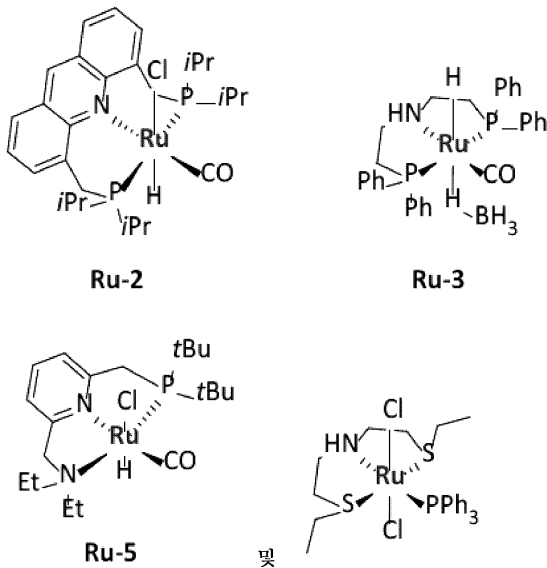
[0017] 다양한 실시양태에서, 이들 방법은 시스 풍부 DHMTHF를 제공하며, 즉 시스 부분입체이성질체의 함량이 트랜스 부분입체이성질체의 함량보다 더 높고, 바람직하게는 물비는 1 초과, 보다 바람직하게는 1.5 초과, 2 초과, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20 초과이다. 다양한 실시양태에서, 시스 대 트랜스 비는 적어도 80:20, 바람직하게는 적어도 85:15, 보다 바람직하게는 적어도 90:10, 예를 들어 약 92:8이다.

[0018] 또 다른 측면에서, 본 발명은 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물을 승온에서 금속 촉매된 수소 차용(borrowing

hydrogen) 반응에 적합한 금속 촉매, 염기 및 적합한 용매의 존재 하에 반응시키는 것을 포함하는, 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물로부터 트랜스-DHMTHF를 풍부화하는 방법에 관한 것이다.

- [0019] 본원에 사용된 "승온"은 주위 온도 초과 온도, 즉 30°C 이상, 예컨대 적어도 40, 적어도 50, 적어도 60 또는 적어도 70°C의 온도에 관한 것이다.
- [0020] 이러한 방법에서, 출발 물질로서 사용되는 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물은 적어도 1, 바람직하게는 적어도 2, 보다 바람직하게는 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20, 또는 1-20, 2-20 또는 3-20의 시스 대 트랜스 비를 갖는다. 다양한 실시양태에서, 이는 본원에 기재된 수소화 방법에 따라 수득 가능한 DHMTHF일 수 있다.
- [0021] 본원에 기재된 방법에 따라 수득가능한 트랜스 풍부 DHMTHF는 트랜스 부분입체이성질체의 함량이 시스 및 트랜스 부분입체이성질체의 총량에 대해 적어도 30 mol-%, 바람직하게는 적어도 35 또는 적어도 40 mol-%인 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물을 지칭한다. 이들은 전형적으로 과량의 시스 부분입체이성질체를 함유하는 출발 물질로서 사용된 시스/트랜스 혼합물에 비해 트랜스 풍부화된 것으로 간주된다. 이러한 풍부화는 전형적으로 출발 물질에 대한 트랜스 부분입체이성질체의 양이 적어도 5 mol-%, 바람직하게는 적어도 10 mol-%, 바람직하게는 20 mol.-% 및 그 초과만큼 증가되는 것을 의미한다. 예를 들어, 90:10의 시스/트랜스 비를 갖는 시스/트랜스 DHMTHF 혼합물을 사용하여, 본원에 기재된 풍부화 방법은 적어도 30 mol-%의 트랜스 함량을 갖는, 즉 시스 트랜스 비가 70:30 이하, 예컨대 60:40인 트랜스 풍부 혼합물을 제공할 수 있다.
- [0022] 다양한 실시양태에서, 금속 촉매된 수소 차용 반응을 위한 촉매는 금속 착물 촉매, 예컨대 루테튬 착물 촉매, 코발트 착물 촉매, 망가니즈 착물 촉매 또는 철 착물 촉매이다.
- [0023] 다양한 실시양태에서, 이는 루테튬 착물 촉매, 바람직하게는 세자리 핀서 리간드를 보유하는 루테튬 착물이다. 이러한 촉매는, 비제한적으로 하기로부터 선택될 수 있다:
- [0024] 카르보닐클로로히드ريد[비스(2-디-시클로헥실포스포에틸)아민]루테튬(II);
- [0025] 카르보닐클로로히드ريد[비스(2-디-*i*-프로필포스포에틸)아민]루테튬(II),
- [0026] 카르보닐클로로히드ريد[비스(2-디-*t*-부틸포스포에틸)아민]루테튬(II),
- [0027] 디클로로[re1-[N(S)]-N-[2-[(R)-페닐티오-κS]에틸]-4-모르폴린에탄아민-κNN4, κN4](트리페닐포스핀)루테튬(I I),
- [0028] 디클로로[re1-[N(R)]-N-[2-[(R)-(페닐메틸)티오-κS]에틸]-4-모르폴린에탄아민-κNN4, κN4](트리페닐포스핀)루테튬(II),
- [0029] 디클로로[N-[2-(페닐티오-κS)에틸]-[4-모르폴린에탄아민-κNN1, κN1](트리스클로헥실포스핀)루테튬(II),
- [0030] 디클로로[re1-[N(S)]-N-[2-[(R)-페닐티오-κS]에틸]-[1-피롤리딘에탄아민-κNN1, κN1](트리페닐포스핀)루테튬(I I),
- [0031] 디클로로[N1,N1-디메틸-N2-[2-(페닐티오-κS)에틸]-1,2-에탄디아민-κN1, κN2](트리스클로헥실포스핀)루테튬(I I),
- [0032] 디클로로[N-[2-(디페닐포스포노-κP)에틸]-2-(메틸티오-κS)에탄아민-κN](트리페닐포스핀) 루테튬,
- [0033] 디클로로[re1-[N(S)]-N-[2-(디페닐포스포닐-κO)에틸]-2-[(R)-메틸티오-κS]에탄아민-κN](트리페닐포스핀) 루테튬,
- [0034] 카르보닐클로로히드ريد[비스(2-(디페닐포스포에틸)아미노)루테튬(II),
- [0035] 카르보닐클로로히드ريد[6-(디-*t*-부틸포스포메틸)-2-(N,N-디에틸아미노메틸)피리딘]루테튬(II),
- [0036] 카르보닐클로로히드ريد트리스(트리페닐포스핀)루테튬(II),
- [0037] 카르보닐(디히드ريد)트리스(트리페닐포스핀)루테튬(II),
- [0038] 카르보닐히드ريد[6-(디-*t*-부틸포스포메틸렌)-2-(N,N-디에틸아미노메틸)-1,6-디히드로피리딘]루테튬(II),
- [0039] 카르보닐히드ريد(테트라히드로보레이트)[비스(2-디페닐포스포에틸)아미노]루테튬(II),

- [0040] 클로로카르보닐히드ريد[4,5-비스-(디-*i*-프로필포스포노메틸)아크리딘]루테늄(II),
- [0041] 클로로히드ريد트리스(트리페닐포스핀)루테늄(II),
- [0042] 1-히드록시테트라페닐시클로펜타디에닐(테트라페닐-2,4-시클로펜타디엔-1-온)- $\mu$ -히드로테트라카르보닐루테늄(II),
- [0043] 디클로로(벤젠)루테늄(II) 이량체,
- [0044] 카르보닐(디히드ريد)트리스(트리페닐포스핀)루테늄(II),
- [0045] 클로로히드ريد트리스(트리페닐포스핀)루테늄(II), 및
- [0046] [Ru(1,1,1-트리스(디페닐포스포노메틸)에탄)TMM] (TMM = 트리메틸렌메탄).
- [0047] 다양한 실시양태에서, 루테늄 촉매는 하기로부터 선택된다:



- [0048]
- [0049] 바람직하게는 Ru-2 및 Ru-3, 예를 들어 Ru-3.
- [0050] 다른 적합한 촉매는 비제한적으로 하기를 포함한다:
- [0051] [N2,N4-비스(디이소프로필포스포노)-6-페닐-1,3,5-트리아진-2,4-디아민]-코발트 디클로라이드,
- [0052] [N2,N4-비스(디이소프로필포스포노)-6-시클로프로필아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디아민]-코발트 디클로라이드,
- [0053] [N2,N4-비스(디이소프로필포스포노)-6-메틸-1,3,5-트리아진-2,4-디아민]-망가니즈(디카르보닐) 브로마이드,
- [0054] [N2,N4-비스(디이소프로필포스포노)-6-페닐-1,3,5-트리아진-2,4-디아민]-망가니즈 디클로라이드;
- [0055] [N2,N4-비스(디이소프로필포스포노)-6-시클로프로필아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디아민]-망가니즈 디클로라이드,
- [0056] [N2,N4-비스(디이소프로필포스포노)-6-디에틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디아민]-망가니즈(디카르보닐) 브로마이드, 및
- [0057] 카르보닐히드ريد(테트라히드로보레이토)[비스(2-디페닐포스포노에틸)아미노]철(II).
- [0058] 촉매는 1 mol-% 이하, 바람직하게는 약 0.5 mol-% 이하, 예를 들어 약 0.5 mol-%, 0.4 mol-%, 0.3 mol-%, 0.2 mol-% 또는 0.1 mol-%의 양으로 사용될 수 있다. 0.1 mol-%의 양이 여전히 우수한 촉매작용을 제공하고, 1 mol-% 이상과 같은 상당히 더 높은 농도에 비해 훨씬 유리할 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- [0059] 다양한 실시양태에서, 반응 온도는 50 내지 150°C, 예를 들어 80°C 이상, 바람직하게는 80 내지 120°C이다.
- [0060] 다양한 실시양태에서, 염기는 강염기이다. 이러한 강염기는 알콕시드, 특히 금속 알콕시드일 수 있다. 적합한 염기는, 제한 없이, 포타슘 tert 부톡시드, 소듐 tert 부톡시드, 포타슘 tert 펜톡시드, 소듐 tert 펜톡시드, 소듐 메톡시드, 포타슘 메톡시드, 소듐 에톡시드, 및 포타슘 에톡시드를 포함한다. 다양한 실시양태에서, 염기

는 포타슘 tert 부톡시드 (KOtBu) 또는 포타슘 tert 펜톡시드 (KOtPen)일 수 있다. 염기는 임의의 적합한 양으로, 예를 들어 적어도 6, 7, 8, 9 또는 적어도 10 mol.-%의 양으로 사용될 수 있다. 보다 낮은 양은 반응에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 반면, 보다 높은 농도는 추가의 이익을 제공하지 않는 것으로 밝혀졌다.

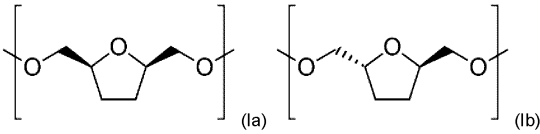
- [0061] 다양한 실시양태에서, 용매는 유기 용매, 바람직하게는 비제한적으로 헵탄, THF, 1,4-디옥산, 톨루엔, 술폴란, 아세토니트릴, 2-MeTHF, 및 그의 혼합물로부터 선택된 것, 예를 들어 톨루엔이다.
- [0062] 방법은 질소 또는 아르곤 분위기 하에 수행될 수 있다. 반응은 수소 분위기 하에 수행되지 않는 것이 유리할 수 있다.
- [0063] 다양한 실시양태에서, 반응 시간은 2 내지 48시간, 바람직하게는 약 4 내지 24시간이다.
- [0064] 또 다른 측면에서, 본 발명은 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물로부터 트랜스-DHMTHF를 풍부화하는 방법을 위한 대안적 방법에 관한 것이며, 방법은 하기를 포함한다:
- [0065] (a) 시스- 및 트랜스-DHMTHF의 혼합물을, 예를 들어 아세트산 무수물로, 임의로 승온에서 아세틸화하여 시스- 및 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르의 혼합물을 수득하는 단계;
- [0066] (b) 트랜스-DHMTHF의 우선적 결정화를 허용하는 온도, 바람직하게는 -5 내지 -20°C, 보다 바람직하게는 약 -15°C의 온도에서, 적합한 용매 중 시스- 및 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르의 혼합물의 용액으로부터 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르를 결정화시키는 단계;
- [0067] (c) 결정화된 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르를 단리하는 단계; 및
- [0068] (d) 트랜스-DHMTHF의 디아세틸 에스테르를 염기성 조건 하에 가수분해하여 풍부화된 트랜스-DHMTHF를 수득하는 단계.
- [0069] 단계 (a)에서 아세트산이 형성된다면, 단계 (a) 후에 아세트산을 제거하는 단계가 이어질 수 있다.
- [0070] 이들 방법에서, 출발 물질로서 사용되는 시스-/트랜스-DHMTHF의 혼합물은 3 이하, 바람직하게는 2.5 이하, 보다 바람직하게는 2 이하, 가장 바람직하게는 1.5 이하, 그러나 전형적으로 1 초과와 시스 대 트랜스 비를 갖는다. 다양한 실시양태에서, 이는 본원에 기재된 수소화 방법에 따라 수득가능한 DHMTHF일 수 있다. 다양한 다른 실시양태에서, 이들 방법에 사용되는 혼합물은 상기 기재된 촉매된 트랜스 풍부화 방법에 의해 제조된 것들이다.
- [0071] 상기 제공된 트랜스 풍부 DHMTHF에 대한 정의가 또한 이 방법에 적용된다.
- [0072] 다양한 실시양태에서, 단계 (b)에서 아세트산의 제거 후에 남아있는 디아세틸 에스테르를 적합한 용매 중에 용해시켜 트랜스 부분입체이성질체의 결정화/침전을 가능하게 한다. 용매는 비제한적으로 디에틸 에테르, THF, 2-MeTHF, 1,4-디옥산, 메틸 tert부틸 에테르, 시클로펜틸 메틸 에테르, tert아밀 에틸 에테르, 아세토니트릴 및 에틸 아세테이트일 수 있다. 트랜스 부분입체이성질체의 풍부화는 트랜스 이성질체가 시스 부분입체이성질체보다 더 높은 온도에서 결정화된다는 발견에 기초한다. 기재된 방법 및 기재된 용매에서, 디아세틸 DHMTHF의 트랜스 부분입체이성질체가 용액으로부터 침전되는 온도는 약 -5 내지 약 -20°C의 범위, 바람직하게는 약 -15°C이다. 보다 낮은 온도, 예를 들어 약 -30°C에서, 두 부분입체이성질체 모두가 용액으로부터 침전되는 것으로 밝혀졌다. 이들 온도 범위는 다른 용매계에서 및 상이한 조건 하에 상이할 수 있는 것으로 이해된다. 다양한 실시양태에서, 2종의 부분입체이성질체 중 1종이 결정화되는 온도가 다른 것이 결정화되는 온도보다 적어도 5°C 더 높은, 바람직하게는 적어도 10°C 더 높은 용매계가 사용된다. 일반적으로, 결정화에 사용되는 모든 온도는 5°C 미만 또는 0°C 미만일 수 있다.
- [0073] 수치 값과 관련하여 본원에 사용된 "약"은 참조 값  $\pm 10\%$ , 바람직하게는  $\pm 5\%$ 를 지칭한다.
- [0074] 트랜스 풍부 디아세틸 DHMTHF의 단리는 원심분리 및 경사분리 또는 여과 및 후속 건조에 의해 수행될 수 있다. 결정질 침전물을 건조 전에, 예를 들어 디에틸 에테르로 여러 번 세척하여 불순물을 제거할 수 있다. 이어서, 건조는 진공 하에, 즉 감압 하에 수행될 수 있다. 이와 같이 수득된 트랜스 풍부 디아세틸 DHMTHF는 30:70 이하, 바람직하게는 20:80 이하, 예를 들어 약 15:85의 시스:트랜스 비를 가질 수 있다.
- [0075] 이어서, 트랜스 풍부 디아세틸 DHMTHF를 가수분해하여 트랜스 풍부 DHMTHF를 수득할 수 있다. 이 반응을 위해 결정질 물질을 적합한 용매, 예컨대 에탄올 중에 용해시킬 수 있고, 이어서 염기, 예를 들어 NaOH를, 예를 들어 수용액으로서 첨가할 수 있다. 적합한 반응 조건은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 염기를 연장된 기간에 걸쳐 천천히 첨가하고, 연장된 기간, 예컨대 48시간 동안 광범위하게 교반하는 것을 수반할 수

있다. 생성된 물을 감압 하에 제거하고, 잔류물을 여과하고, 적합한 용매, 예컨대 에틸 아세테이트로 용리시킬 수 있다. 이어서, 모든 휘발성 물질을 다시 감압 하에 제거하여 트랜스 풍부 DHMTHF를 무색 액체로서 수득할 수 있다.

- [0076] 이와 같이 수득된 트랜스 풍부 DHMTHF는 이전의 시스/트랜스 비를 보유할 수 있고, 30:70 이하, 바람직하게는 20:80 이하 또는 심지어 10:90 이하, 예를 들어 약 15:85의 시스:트랜스 비를 가질 수 있다.
- [0077] 이들 아세틸화 방법에서, 시스 풍부 디아세틸 DHMTHF를 함유하는 단계 (d)에 남아있는 상청액을 트랜스 풍부 디아세틸 DHMTHF와 유사한 가수분해 공정에 적용하여 60:40 이상, 예를 들어 70:30 이상의 시스/트랜스 비를 가질 수 있는 시스 풍부 DHMTHF를 수득할 수 있다. 이어서, 이러한 시스 풍부 DHMTHF를 수소 차용 방법에 적용하여 트랜스 풍부 DHMTHF를 제공할 수 있고, 이어서 이를 다시 추가의 트랜스 풍부화를 위한 아세틸화 방법에 적용할 수 있다. 이러한 순서의 단계가 다수회 반복되는 경우에, 트랜스-DHMTHF의 거의 입체선택적 형성이 달성될 수 있다. 이러한 접근법은 본원에 기재된 트랜스 풍부화 방법 둘 다를 수반한다.
- [0078] 본 발명은 또한 이와 같이 수득된 트랜스 풍부 DHMTHF 혼합물, 특히 70:30 이하, 바람직하게는 70:30 내지 30:70, 예를 들어 60:40 내지 40:60의 시스 대 트랜스 부분입체이성질체의 몰비를 갖는 시스/트랜스 DHMTHF 혼합물에 관한 것이다.
- [0079] 본 발명의 또 다른 측면은 시스-/트랜스-DHMTHF의 부분입체이성질체 혼합물을 적합한 이산과 반응시킴으로써 수득가능한 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다. DHMTHF의 시스/트랜스 혼합물은 상기 본원에 기재된 방법으로 수득가능한 것일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 시스-/트랜스-DHMTHF의 부분입체이성질체 혼합물은 약 70:30 이하, 예를 들어 약 30:70 내지 약 70:30, 바람직하게는 약 40:60 내지 약 60:40의 시스- 대 트랜스-DHMTHF 비를 갖는다. 이러한 혼합물은 또한 본원에서 트랜스 풍부 시스/트랜스 DHMTHF 혼합물로서 지칭된다.
- [0080] 다양한 실시양태에서, 이산은 적어도 1종의 디카르복실산이다. 디카르복실산은 지방족 또는 방향족 디카르복실산일 수 있고, 4 내지 30개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 이것이 지방족 디카르복실산인 경우, 이는 포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 이는 지방족 디카르복실산, 예를 들어 포화 또는 불포화일 수 있는, 적어도 2개의 탄소 원자의 탄소 쇄를 갖는 지방족 디카르복실산이다. 다양한 실시양태에서, 이는 포화 지방족 C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>24</sub>-디카르복실산, 예컨대 1,6-헥산디오산, 1,7-헵탄디오산, 1,8-옥탄디오산, 1,9-노난디오산, 1,10-데칸디오산, 1,11-운데칸디오산, 1,12-도데칸디오산, 1,13-트리데칸디오산, 1,14-테트라데칸디오산, 1,15-펜타데칸디오산, 1,16-헥사데칸디오산, 1,17-헵타데칸디오산, 1,18-옥타데칸디오산, 1,19-노나데칸디오산, 1,20-에이코산디오산, 1,21-헨에이코산디오산, 1,22-도코산디오산, 1,23-트리코산디오산, 및 1,24-테트라코산디오산 뿐만 아니라 상기 산으로부터 유도된 무수물, 할라이드 (클로라이드) 및 에스테르일 수 있다. 다른 실시양태에서, 사용되는 산은, 비제한적으로, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 테레프탈산, 푸란 디카르복실산, 이타콘산 뿐만 아니라 상기 산으로부터 유도된 무수물, 할라이드 (클로라이드) 및 에스테르를 포함한다. 상기 열거된 모든 산의 혼합물 및 염 뿐만 아니라 그의 유도체, 예컨대 에스테르, 할라이드 및 무수물이 또한 사용될 수 있는 것으로 이해된다.
- [0081] 디카르복실산과 관련하여 사용된 표현 "탄소 쇄"는 2개의 카르복실산 기를 분리하는 선형 탄소 쇄를 지칭하며, 상기 쇄는 각 말단 상에서 카르복실산 기에 의해 종결되고, 카르복실산 기의 탄소는 각각 탄소 쇄 내의 탄소 원자의 수를 결정하기 위한 출발점 및 종점이다.
- [0082] 다양한 실시양태에서, 중합 반응은 약 120에서 약 220°C로의 점진적 온도 증가 하에 주위 압력 (즉, 약 1 bar)에서의 예비축합 단계 및 감압 하에, 임의로 적합한 촉매, 바람직하게는 중축합 촉매, 예컨대 금속 알콕시드, 보다 바람직하게는 티타늄 알콕시드 촉매, 보다 더 바람직하게는 티타늄(IV)이소프로폭시드의 존재 하에 후속 축합 단계를 포함하는 2-스테이지 용융 축합 공정을 사용하여 수행된다.
- [0083] 적합한 중축합 금속 촉매의 예는, 비제한적으로, 알루미늄 알콕시드, 티타늄 알콕시드, 마그네슘 알콕시드 및 지르코늄 알콕시드, 주석 화합물, 보다 특히 유기주석 카르복실레이트, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 비스-(2-에틸헥사노에이트) 또는 다른 유기주석 화합물, 예컨대 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디메톡시드, 디부틸주석 디브로마이드, 디부틸주석 디클로라이드, 디tert.부틸주석 디클로라이드, 디메틸주석 디브로마이드, 디메틸주석 디클로라이드, 디페닐주석 디클로라이드 또는 주석 옥토에이트, 철 아세테이트, 철 벤조에이트, 철 나프테네이트; 철 아세틸 아세토네이트, 망가니즈 아세테이트, 망가니즈 나프테네이트 및 망가니즈 아세틸 아세토네이트를 포함한다.
- [0084] 반응 혼합물에 포함된 성분의 분자량은 표준 절차에 따라, 예를 들어 GPC 또는 말단 기 적정 (OH가 결정)에 의

해 결정된다.

[0085] 추가 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 (Ia) 및 (Ib)의 단량체 단위를



[0086]

[0087] 70:30 이하, 바람직하게는 70:30 내지 30:70의 (Ia) 대 (Ib)의 몰비로 포함하는 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 화학식 (Ia) 및 (Ib)의 단량체 단위는 상기 폴리에스테르 폴리올 중 총 폴리올 단위의 적어도 5 mol-%, 적어도 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 적어도 50 mol-% 또는 적어도 60, 70, 80, 90 또는 적어도 95 mol-%를 구성한다. 다양한 실시양태에서, 화학식 (Ia)의 단위 대 화학식 (Ib)의 단위의 비는 약 30:70 내지 약 70:30, 바람직하게는 약 40:60 내지 약 60:40이다. 다양한 실시양태에서, 폴리에스테르 폴리올은 화학식 (Ia) 및 (Ib)의 폴리올 단위 이외의 폴리올 단위를 포함하지 않거나, 또는 이들 다른 폴리올은 모든 폴리올 단위의 10 mol-% 이하의 양으로 존재한다. 이들 폴리올-유도된 단량체 단위 이외에, 폴리에스테르 폴리올은 또한 폴리올-유도된 단위를 연결하는 이산-유도된 단량체 단위를 포함한다. 이들 산 단위는 상기 개시된 이산으로부터 유도될 수 있다. 상기 폴리에스테르 폴리올은 본원에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0088] 추가로 놀랍게도, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올 중 일부는 반-결정질이면서 동시에 낮은 용점을 가져, 이들을 온도-민감성 적용에 특히 적합하게 한다는 것이 밝혀졌다. 한 실시양태에서, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 주위 온도 이하에서 (반)-결정질 형태를 갖는다. 본 발명에서 사용되는 주위 온도는 1000 내지 1020 hPa의 압력에서의 23 내지 25°C의 온도를 지칭한다.

[0089] 본원에 기재된 바와 같은 반-결정질 형태를 나타내는 폴리에스테르 폴리올은 중합체 쇄가 적어도 부분적으로 정렬된 폴리에스테르 폴리올을 지칭한다. 폴리에스테르 폴리올의 형태는, 예를 들어 DSC에 의해 결정될 수 있으며, 여기서 결정화도는 통상적으로 다이어그램에서 정의된 용융 및 결정화 피크에 의해 표현된다. 이와 대조적으로, 무정형 물질은 DSC 다이어그램에서 정의된 피크의 부재를 특징으로 한다.

[0090] (반)-결정질 폴리에스테르 폴리올의 상이한 제조 공정은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 그러나, 상기 결정질 폴리에스테르 폴리올은 통상적으로 실온보다 훨씬 높은 용점 또는 연화점을 갖는다. 놀랍게도 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 용점은 적합한 양의 트랜스-DHMTF를 사용함으로써 적합화될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0091] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 용점은 또한 적합한 디카르복실산을 선택함으로써 필요에 따라 조정될 수 있다.

[0092] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올이 유도되는 DHMTF 및 디카르복실산은 또한 재생 가능한 공급원으로부터 유래된다. 일반적으로, 재생 가능한 공급원으로부터 수득된 이러한 화합물은 통상의 석유-기재 화합물과 달리 "바이오-기재" 화합물로 지칭된다.

[0093] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 일부는 특히 그의 (반)결정질 형태에 의해 구별되며, 동시에 낮은 용점을 나타낸다. 통상적으로 80°C 초과와 높은 용점을 나타내는 최신 기술에 따른 결정질 폴리에스테르 폴리올과 달리, 이들 폴리에스테르 폴리올은 60°C 미만의 저온 영역에서 용점을 갖는 것으로 밝혀졌으며, 이는 다수의 기술 분야에서 보다 유연한 적용을 가능하게 한다. 한 실시양태에서, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 10 K/분의 가열 속도로 DSC에 의해 결정된 -10 내지 50°C, 바람직하게는 -5 내지 30°C의 용점을 갖는다.

[0094] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 특성을 조정하기 위해, DHMTF 혼합물 및 적어도 1종의 디카르복실산 이외에 다른 성분이 반응 혼합물에 포함될 수 있다. 따라서, 반응 혼합물은 추가의 디올을 포함할 수 있다. 이러한 폴리올의 예는 모노에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올 (R-형태, S-형태 및 라세미체 포함), 1,4-부탄디올, 1,4-펜탄디올, 3-메틸펜탄-1,5-디올, 네오펜틸 글리콜 (2,2-디메틸-1,3-프로판디올), 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄글리콜, 시클로헥산디메탄올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜 및 폴리부틸렌글리콜을 포함한다.

[0095] 그러나, 이러한 디올은 사용된 폴리올의 총량의 50 mol-% 초과를 구성하지 않는 것이 바람직할 수 있고, 약 30 mol-% 이하 또는 20 mol-% 이하 또는 10 mol-% 이하가 바람직하다.

- [0096] 이후의 적용에 따라, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 반응성은 또한 필요에 따라 조정될 수 있다. 따라서, 다양한 실시양태에서, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 5 내지 250 mg KOH/g, 5 내지 150, 10 내지 100 mg KOH/g, 또는 20 내지 50 mg KOH/g, 또는 25 내지 34 mg KOH/g의 히드록실가 (OH가)를 갖는다.
- [0097] 히드록실가는, 통상적으로 화학 물질 1 그램의 히드록실 함량과 등가인 수산화칼륨 (KOH)의 질량 (mg)의 단위로 표현되는, 화학 물질 내의 유리 히드록실 기의 함량의 척도이다. 히드록실가를 결정하는데 사용되는 분석 방법은 전통적으로 피리딘 용매 중 아세트산 무수물을 사용한 물질의 유리 히드록실 기의 아세틸화를 포함한다. 히드록실가는 DIN 53240에 따라 결정될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 히드록실가는, 예를 들어 반응 혼합물 중 디올 대 디카르복실산의 비에 의해 조정될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 반응 혼합물 중 적어도 1종의 디올 대 적어도 1종의 디카르복실산의 몰비는 1.5:1 내지 1:1, 바람직하게는 1.2:1 내지 1:1이다.
- [0099] 폴리에스테르 폴리올이 -OH 종결된 경우, 산가는 20 mg/g 이하, 바람직하게는 10 이하, 예컨대 0.5 내지 10 또는 1-3 mg/g이다.
- [0100] 다양한 실시양태에서, 폴리에스테르 폴리올은 또한 산-종결될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 산가는 5 내지 250, 바람직하게는 10 내지 150 mg/g일 수 있다.
- [0101] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 GPC에 의해 결정된 1000 내지 25000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 10000 g/mol의 평균 분자량 Mn을 갖는다. 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 분자량은 특히 용매로서 THF를 사용하여 GPC에 의해 결정될 수 있다.
- [0102] 또 다른 측면에서, 본 발명은 또한 시스-/트랜스-DHMTFH의 부분입체이성질체 혼합물을 적합한 이산과 반응시키는 것을 포함하는, 상기 기재된 바와 같은 폴리에스테르 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다. 폴리에스테르 폴리올과 관련하여 상기 개시된 모든 실시양태가 또한 이들 방법에 적용된다.
- [0103] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올 중 일부는 접착제 적용, 특히 저융점 시스템에 특히 적합하다. 접착제 중 이들 폴리에스테르 폴리올의 존재는 고온에서 접착제를 용융시킬 필요 없이 결정질 폴리에스테르 폴리올의 유리한 특성으로부터 이익을 얻을 수 있게 한다.
- [0104] 본 발명의 추가 측면은 본 발명에 따른 DHMTFH 혼합물 또는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 조성물, 예를 들어 접착제 또는 코팅 조성물이다. 이들 조성물에서 단량체로서 또는 중합체 중 단량체 단위로서 시스 대 트랜스 DHMTFH의 몰비는 70:30 이하, 예를 들어 70:30 내지 30:70 또는 60:40 내지 40:60일 수 있다. 접착제 또는 코팅 조성물에서의 본원에 기재된 DHMTFH 혼합물 및 폴리에스테르 폴리올의 용도가 또한 포괄된다.
- [0105] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 다수의 접착제 시스템에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 접착제 시스템은 폴리우레탄 접착제, 특히 2-성분 폴리우레탄 접착제 (2K 시스템) 또는 1-성분 폴리우레탄 접착제 (1K 시스템)이다. 따라서, 다양한 실시양태에서, 폴리에스테르 폴리올은 폴리우레탄 접착제 및 다른 PU 적용, 예컨대 발포체, 열가소성 PU (TPU), PU 분산액 (PUD) 및 모든 다른 PU 시스템에 사용된다. 이는 또한 폴리에스테르가 사용되는 다른 적용분야, 예컨대 아크릴을 위한 반응성 예비중합체 및 에폭시에서의 강인화제로서 유용하다.
- [0106] 따라서, 본 발명은 또한, 특정한 측면에서, 열가소성 물질 또는 접착제 및/또는 실란트의 구성성분으로서의 본 발명에 따른 시스/트랜스 DHMTFH 유도된 폴리에스테르 폴리올의 혼합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리에스테르 폴리올의 혼합물은 열가소성 물질에서 변형 및 압출 수단으로서 또는 또한 접착제 및/또는 실란트의 물리적 결합을 위한 용융 수단으로서 둘 다 사용될 수 있지만, 본 발명에 따른 중합체 물질은 열가소성 물질 및 접착제, 바람직하게는 핫 멜트 접착제, 뿐만 아니라 가교 반응성 접착제에서의 접착부여제로서 둘 다 사용될 수 있는데, 이는 본 발명에 따른 중합체 물질이 낮은 적용 온도 및 접착 결합의 높은 탄성 및 기계적 안정성을 가능하게 하기 때문이다.
- [0107] 따라서, 한 측면에서, 본 발명은 또한 본원에 기재되거나 본 발명의 방법에 따라 수득가능한 폴리에스테르 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 수득가능한 폴리우레탄에 관한 것이다. 본 발명에 따른 또는 본 발명의 방법에 따라 수득가능한 폴리에스테르 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시키는 것을 포함하는, 이러한 폴리우레탄의 합성/제조 방법이 또한 포괄된다.
- [0108] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올 이외에, 추가의 폴리올, 특히 폴리우레탄의 제조에 표준적으로 사용되는 폴리올이 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올이 사용된 폴리올의 총량의 적어도 5 mol.-%, 적어

도 10 mol-%, 적어도 15 mol-%, 적어도 20, 적어도 25, 적어도 30, 적어도 35, 적어도 40, 적어도 45, 적어도 50 mol-%, 또는 적어도 70 mol-%, 또는 적어도 80 또는 90 또는 95 mol-%을 구성하는 것이 바람직할 수 있다.

[0109] 적합한 추가의 폴리올은, 비제한적으로, 폴리히드록시 에테르 (치환 또는 비치환된 폴리알킬렌 에테르 글리콜 또는 폴리히드록시 폴리알킬렌 에테르), 폴리히드록시 폴리에스테르, 폴리올의 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드 부가물 및 글리세롤의 일치환된 에스테르, 및 "중합체 폴리올" (즉, 계내 중합된, 소정의 비율의 비닐 단량체를 함유하는 그라프트 폴리올) 뿐만 아니라 그의 혼합물을 포함한다. 이러한 화합물은 상업적으로 입수가능하지만, 이러한 화합물을 합성하는 방법은 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 본 발명의 다양한 실시양태에서, 폴리올은 추가의 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및 그의 조합으로부터 선택된다.

[0110] 적합한 폴리에테르 폴리올은 복수의 에테르 결합 및 적어도 2개의 히드록실 기를 갖는 선형 및/또는 분지형 폴리에테르를 포함하고, 히드록실 기 이외의 관능기를 실질적으로 함유하지 않는다. 폴리에테르 폴리올의 예는 폴리옥시알킬렌 폴리올, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 등을 포함할 수 있다. 추가로, 폴리옥시알킬렌 폴리올의 단독중합체 및 공중합체 또는 그의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 폴리옥시알킬렌 폴리올의 특히 바람직한 공중합체는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물과 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 2-에틸헥산디올-1,3, 글리세린, 1,2,6-헥산 트리올, 트리메틸올 프로판, 트리메틸올 에탄, 트리스(히드록시페닐)프로판, 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물의 부가물을 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 상업적으로 입수가능하지만, 이러한 화합물을 합성하는 방법은 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 상업적으로 입수가능한 폴리올의 비제한적 예는 폴리에테르, 예컨대 폴리에테르 트리올, 예컨대 약 3000 내지 9000, 예를 들어 4000-8000, 예를 들어 약 6000의 분자량을 갖는 것, OH-종결된 폴리부타디엔, 예컨대 약 2000 내지 4000, 예를 들어 25000 내지 3500, 예컨대 약 2800의 분자량을 갖는 것, 피마자 오일, 및 상표명 록타이트 UK 8201 HF (헨켈(Henkel)) 하에 입수가능한 OH-종결된 예비중합체를 포함한다.

[0111] 적합한 추가의 폴리에스테르 폴리올은 약 2 내지 약 15개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 다가 알콜과 약 2 내지 약 14개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 폴리카르복실산의 축합으로부터 형성된다. 적합한 다가 알콜의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 예컨대 1,2-프로필렌 글리콜 및 1,3-프로필렌 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 1,4,6-옥탄트리올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 헥산디올, 도데칸디올, 옥탄디올, 클로로펜탄디올, 글리세롤 모노알릴 에테르, 글리세롤 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 2-에틸헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2,6-헥산트리올, 1,3,5-헥산트리올, 1,3-비스-(2-히드록시에톡시)프로판 등을 포함한다. 이러한 화합물은 상업적으로 입수가능하지만, 이러한 화합물을 합성하는 방법도 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 본 발명에 유용한 상업적으로 입수가능한 반결정질 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어, 다이아콜(Dynacoll) 7380, 및 7360 (크레아노바(Creanova)), 폼레즈(Fomrez) 66-32 (크롬프톤(Crompton)) 및 루코플렉스(Rucoflex) S-105-30 (바이엘(Bayer))을 포함한다.

[0112] 적합한 히드록실 폴리카르보네이트는 탄소 산 유도체, 예를 들어 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐과 디올의 반응에 의해 수득될 수 있다. 이러한 디올의 적합한 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸 시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸 펜탄디올-1,3, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A 뿐만 아니라 락톤-개질된 디올을 포함한다. 디올 성분은 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 헥산디올, 바람직하게는 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올 유도체를 함유한다. 보다 바람직하게는, 디올 성분은 말단 OH 기 이외에 에테르 또는 에스테르 기를 나타내는 예를 포함한다. 히드록실 폴리카르보네이트는 실질적으로 선형이어야 한다. 그러나, 이들은 임의로 다관능성 성분, 특히 저분자량 폴리올의 혼입에 의해 약간 분지화될 수 있다. 적합한 예는 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 헥산트리올-1,2,6, 부탄트리올-1,2,4, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 및 소르비톨, 메틸 글리코시드, 1,3,4,6-디안히드로헥사이트를 포함한다. 적합한 폴리카르보네이트 폴리올은, 비제한적으로, 상표명 데스모펜(Desmophen<sup>®</sup>) C3200 (바이엘) 및 쿠라레이(Kuraray<sup>®</sup>) C2050 (폴리-(3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올)카르보네이트; Kuraray)하에 입수가능한 것이다.

[0113] 폴리우레탄은 통상적으로 사용되는 폴리이소시아네이트를 사용하여 제조될 수 있다. 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있는 유기 폴리이소시아네이트는 알킬렌 디이소시아네이트, 시클로알킬렌 디이소시아네이트, 방향족 디

이소시아네이트 및 지방족-방향족 디이소시아네이트를 포함한다. 적합한 이소시아네이트-함유 화합물의 구체적 예는 에틸렌 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌 디이소시아네이트, 부틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 시클로펜틸렌-1,3-디이소시아네이트, 시클로-헥실렌-1,4-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,2-디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,2-디페닐프로판-4,4'-디이소시아네이트, 크실틸렌 디이소시아네이트, 1,4-나프틸렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 아조벤젠-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 디클로로헥사-메틸렌 디이소시아네이트, 푸르푸릴리덴 디이소시아네이트, 1-클로로벤젠-2,4-디이소시아네이트, 4,4',4"-트리이소시아네이트토티페닐메탄, 1,3,5-트리이소시아네이트-벤젠, 2,4,6-트리이소시아네이트-톨루엔, 4,4'-디메틸디페닐-메탄-2,2',5,5-테트라테트라이소시아네이트 등을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 화합물은 상업적으로 입수가능하지만, 이러한 화합물을 합성하는 방법도 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 바람직한 이소시아네이트-함유 화합물은 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (MDI) 및 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI) 중합체, 예컨대 이량체 또는 삼량체, 특히 우레아 또는 우레트디온 가교를 갖는 TDI 이량체를 포함하나 이에 제한되지는 않는, 실온에서 (결정질) 고체인 것이다. 다양한 실시양태에서, 사용되는 폴리이소시아네이트는 비제한적으로 4,4'-, 2,2'- 또는 2,4'-MDI이다.

[0114] 폴리우레탄은 NCO 대 OH 비에 대해 몰 과량으로 폴리이소시아네이트를 사용함으로써 수득될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 수득된 폴리우레탄은 NCO-중결된 폴리우레탄일 수 있다. 이를 위해, 상기 폴리이소시아네이트(들)의 NCO 기 대 상기 폴리올(들)의 히드록실 기의 합 몰비는 1.00:1.00 초과, 예를 들어 1.1:1이지만, 예를 들어 3:1 또는 2:1 이하의 범위일 수 있다. 일부 실시양태에서, 히드록실 기 대 NCO 기의 비는 0.99:1, 0.975:1, 0.95:1, 0.9:1, 0.85:1, 0.8:1, 0.75:1 또는 0.7:1 미만으로부터 선택된 상한치 및 0.65:1, 0.7:1, 0.75:1, 0.8:1, 0.85:1, 0.9:1로부터 선택된 하한치의 임의의 조합을 갖는 범위일 수 있다. 일부 실시양태에서, 비는 0.65 내지 0.95:1의 범위이다. 구체적 실시양태에서, 비는 0.7 내지 0.9:1이다.

[0115] 대안적으로, NCO 대 히드록실 기 비는 1:1 미만, 예를 들어 1:3 이하 또는 1:2 이하일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 비는 0.99:1, 0.975:1, 0.95:1, 0.9:1, 0.85:1, 0.8:1, 0.75:1 또는 0.7:1 미만으로부터 선택된 상한치 및 0.65:1, 0.7:1, 0.75:1, 0.8:1, 0.85:1, 0.9:1로부터 선택된 하한치의 임의의 조합을 갖는 범위일 수 있다. 일부 실시양태에서, NCO 대 히드록실 비는 0.65 내지 0.95:1의 범위이다. 과량의 히드록실 기는 경화 후에 수득된 PU가 바람직하게는 히드록실-중결된 것을 의미한다.

[0116] 본 발명의 이들 폴리우레탄은 또한 본 발명의 일부를 형성하는 접착제 또는 코팅 조성물의 일부일 수 있다. 이들은 이러한 접착제 및 코팅 조성물에 대해 공지되고 통상적인 모든 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0117] 본 발명의 PU 조성물에 포함되고 상이한 특성을 만족시키고 특정 적용 요건을 충족시키기 위해 PU 배합물 분야에서 통상적으로 사용되는 다른 성분에 대해 불활성인 이러한 첨가제는 임의로 PU 조성물에 0 중량% 내지 약 40 중량%, 예를 들어 약 20 중량% 이하로 포함될 수 있다. 이러한 첨가제는, 예를 들어, 희석제, 가소제, 충전제, 건조제, 레올로지 개질제, 안료, 염료, 경화 촉매, 접착 촉진제를 포함하며, 이는 목적에 따라 접착제 제제에 소량 또는 다량으로 혼입될 수 있다.

[0118] 다양한 실시양태에서, 조성물은 접착제 조성물, 예컨대 반응성 핫 멜트 접착제 조성물이다.

[0119] **실시예**

[0120] **방법**

[0121] **수성 5-HMF 용액의 수소화에 대한 촉매 시험.** 촉매 및 반응 조건의 전형적인 스크리닝에서, 자기 교반 막대가 장착된 오븐 건조된 4 mL 유리 바이알을 사용하였다. 사용된 5-HMF에 대해 1 중량%에 상응하는 1.26 mg의 최종 금속 함량을 갖도록 각각의 바이알에 특정량의 불균질 촉매를 충전하였다. 후속적으로, 조 수성 5-HMF 용액 (c = 1.79 mol/L) 560 μL (1 mmol) 및 에탄올 1-2 mL를 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알을 알루미늄 유입구에 넣고, 바늘로 뚫린 PTFE/고무 격막으로 폐쇄하였다. 3개의 바이알을 동일한 알루미늄 유입구에 넣은 다음, 이를 파르(Parr)로부터의 300 mL 스테인레스 스틸 오토클레이브 내로 옮겼다. 후자를 20 bar의 N<sub>2</sub>로 3회 퍼징한 후, 10 bar의 H<sub>2</sub>로 2회 퍼징하였다. 최종적으로, 오토클레이브를 25 bar 또는 90 bar의 H<sub>2</sub>로 가압하고, 이를 100°C에서 예열된 알루미늄 블록에 넣었다. 원하는 양의 시간 후, 반응기를 실온에 두고, 조심스럽게 감압하였다. 반응 혼합물을 용리액으로서 에탄올을 사용함으로써 셀라이트의 짧은 패드 상에서 여과하였다. 용매를 수집된 용액으로부터 증발시켰다; 1,4-디니트로벤젠을 내부 표준물로서 첨가하고, 전환율 및 수율 뿐만 아니

라 시스/트랜스 비를 NMR 분광분석법에 의해 결정하였다.

[0122] **수소 차용에 대한 촉매 및 반응 조건의 스크리닝.** 전형적인 반응에서, 자기 교반 막대가 장착된 펜테크엑스 (FengTecEx)로부터의 오픈 건조된 10 mL 압력 슐렌크(Schlenk) 튜브 (제품 번호: F580810)를 사용하였다. 슐렌크 튜브에 아르곤 분위기 하에 글로브박스 내부에서 각각의 양의 촉매 및 염기를 충전하였고; 이를 테플론 스크류 캡으로 밀봉하고, 이를 글로브박스로부터 꺼내었다. 후속적으로, 목적 용매 (4.0 mL 또는 2.0 mL) 및 1.0 mmol (132 mg)의 탈기된 시스-풍부 DHMTHF (92%/8% 시스:트랜스)를 일정한 아르곤 유동 하에 첨가하였다. 슐렌크 튜브를 다시 테플론 스크류 마개로 밀봉하고, 목적 온도에서 예열된 오일조에 넣고 여기서 혼합물을 24시간 동안 교반 (500 rpm)하였다. 그 후, 반응을 중지시키고, 실온에서 냉각되도록 하였다. 혼합물을 용리액으로서 디에틸 에테르를 사용함으로써 일정한 아르곤 유동 하에 실리카의 짧은 패드 상에서 여과하였다. 이어서, 용매를 회전 증발기 상에서 제거하고, DHMTHF의 수율을 결정하였다. 최종적으로, 수득된 생성물의 분취물을 NMR-분광분석법을 통해 분석하여 시스/트랜스 비를 결정하였다.

[0123] **시스/트랜스-DHMTHF의 아세틸화.** 44%의 트랜스 이성질체 함량을 갖는 20.0 g (151 mmol)의 DHMTHF 및 아세트산 무수물 (34.0 mL, 360 mmol)을 환류 응축기가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 교반 하에 140°C까지 가열하고, 이 온도에 도달한 후, 교반을 추가로 3시간 동안 계속하였다. 그 후, 혼합물을 냉각되도록 하고, 형성된 아세트산을 고진공 하에 70°C에서 제거하였다. 수득된 갈색빛 액체는 DHMTHF의 상응하는 디아세틸 에스테르였고, 이를 임의의 추가 정제 없이 하기 단계에 사용하였다. 수율: 32.3 g (99%).

[0124] **트랜스-DHMTHF의 결정화.** 디아세틸-DHMTHF (61% 시스/39% 트랜스) 245.0 g을 둥근 바닥 플라스크로 옮기고, 건조 Et<sub>2</sub>O 80 mL 중에 용해시켰다. 트랜스-풍부 디아세틸-DHMTHF는 조 혼합물을 -15°C에서 12시간 초과 동안 유지한 후에 백색 결정질 고체로서 용액으로부터 침전되었다. 결정질 침전물을 여과지를 갖는 부호너 깔때기 상에서 여과하고 (둘 다 냉장고에서 사전-냉각됨), 차가운 Et<sub>2</sub>O로 3회 세척하였다. 최종적으로, 결정질 고체를 고진공 하에 건조시켰다. 수율: 63.0 g (66%), 시스/트랜스 비: 15%/85%.

[0125] **디아세틸-DHMTHF 에스테르의 가수분해 (트랜스-풍부 디아세틸-DHMTHF의 실시예를 사용함).** 응축기가 장착된 1000 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대 및 트랜스-풍부 디아세틸-DHMTHF(291 mmol) 63.0 g을 채웠다. 40.0 mL의 에탄올을 첨가하여 결정질 물질을 예비-용해시켰다. 후속적으로, NaOH 4 M 수용액 600 mL를 40°C에서 교반 하에 2시간에 걸쳐 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 추가로 48시간 동안 교반하였다. 그 후, 물을 회전 증발기 상에서 제거하고, 수득된 점성 현탁액을 용리액으로서 EtOAc를 사용하여 실리카 상에서 여과하였다. 감압 하에 휘발성 물질을 제거한 후, 130°C에서 진공 (0.3 mbar) 증류에 의해 트랜스-풍부 DHMTHF를 무색 액체로서 수득하였다. 수율: 27.6 g (72%), 시스/트랜스 비: 15%/85%.

[0126] **폴리에스테르-폴리올의 합성.** 기계적 교반기, 비그뤼스(Vigreux) 칼럼, 및 물을 수집하기 위한 또 다른 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 부착된 증류 브릿지가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 도데칸디오산 및 DHMTHF를 채웠다. 전체 장치를 질소로 1시간 동안 퍼징한 후, 혼합물을 120°C까지 가열하였다. 이 온도에서, 반응을 1시간 동안 유지한 다음, 온도를 140°C로 추가로 증가시켰다. 그 후, 온도를 20°C씩 220°C까지 연속적으로 증가시키고, 각각의 증가 후, 이를 적어도 1시간 동안 유지하였다. 220°C에서, 진공을 적용하고, 850 mbar에서 15 mbar로 천천히 진행시켰다. 220°C 및 15 mbar에서 27시간 후, 반응 혼합물을 120°C에서 냉각시키고, 진공을 해제하였다. 티타늄 (IV) 이소프로폭시드를 촉매로서 첨가하고, 혼합물을 다시 220°C로 가열하고, 진공 (15 mbar)을 적용하였다. 최종적으로, 진공 하에 220°C에서 추가로 7시간 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 성공적인 전환을 0.1 M KOH 수용액 및 지시약으로서의 페놀프탈레인을 사용한 산가 적정을 통해 평가하였다.

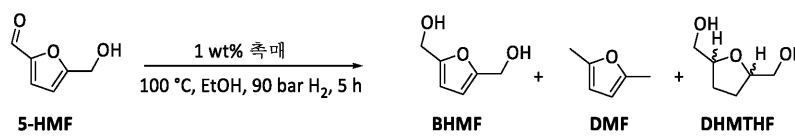
[0127] **폴리우레탄 필름의 형성.** 기계적 교반기 및 응축기가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 50 g의 폴리에스테르 (실시예: OH-가 27)를 충전하였다. 중합체를 80°C까지 가열하고, 이 온도에서 진공 (<0.001 mbar) 하에 1.5시간 동안 유지하였다. 그 후, 2.2 당량의 4,4'-MDI (6.64 g)를 첨가하고, 혼합물을 질소 분위기 하에 1시간 동안 교반하였다. 수득된 중합체를 사용하여 1 mm 두께의 필름을 캐스팅하고, 이를 주위 조건에서 1주일 동안 저장하였다.

[0128] **실시예 1: 수성 5-HMF 용액의 수소화**

[0129] 56.0 mL (100 mmol)의 수성 5-HMF 용액 (c = 1.79 mol/L) 및 140.0 mL의 에탄올을 PTFE 교차-교반 막대 (길이: 38 mm)가 장착된 300 mL 스테인레스 스틸 오토클레이브 (파르)에 첨가하였다. 후속적으로, 수성 현탁액 형태의 라니-니켈 촉매 (2.5 g 고체 촉매)를 혼합물에 첨가하였다. 그 후, 오토클레이브를 닫고, 20 bar의 N<sub>2</sub>로 3회,

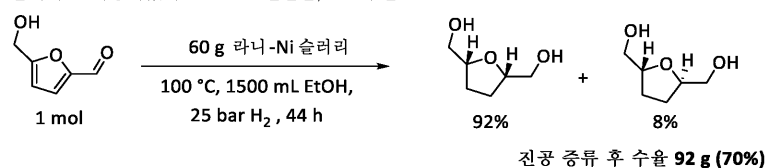
20 bar의 H<sub>2</sub>로 2회 퍼징하고, 최종적으로 90 bar의 H<sub>2</sub>로 가압하고, 100 °C에서 예열된 알루미늄 블록에 넣었다. 혼합물을 650 rpm에서 12시간 동안 교반하고, 그 후 오토클레이브를 실온으로 냉각시키고, 90 bar의 H<sub>2</sub>로 재가압하고, 100 °C에서 다른 12시간 동안 알루미늄 블록에 다시 넣었다. 총 24시간 후, 반응기를 실온에서 조심스럽게 감압하였다. 반응 혼합물을 여과지를 에탄올로 특별한 주의를 기울여 연속적으로 세정하여 주름 필터 상에서 여과하였다. 용매를 증발시킨 후, 갈색빛 액체를 수득하였다. 이어서, DHMTHF를 130 °C에서 진공 (0.4 mbar) 하에 증류에 의해 무색 점성 액체로서 92%의 시스-함량과 92% 수율 (12.1 g)로 수집하였다.

[0130] 표 1. 수성 5-HMF의 수소화에 대한 촉매 시험.



엔트리	촉매	Conv. 5-HMF <sup>a</sup>	Y BHMf <sup>a</sup>	Y DMF <sup>a</sup>	Y DHMTHF <sup>a, b</sup>
1	<b>Ra-Ni<sup>c</sup></b>	86%	7%	0%	78% (92%/8%)
2	<b>Ru/C</b>	>99%	2%	1%	96% (85%/15%)
3	<b>Pd/Al</b>	92%	16%	0%	74% (88%/12%)
4	<b>Pd/C</b>	99%	1%	1%	92% (80%/20%)
5	<b>Pt/C</b>	80%	75%	4%	<1% (n.d.)

반응 조건: 0.56 mL (1.0 mmol) 수성 5-HMF 용액 (c = 1.79 mol/L), 2.0 mL EtOH, 1 wt% (금속 기준) 불균질 촉매, 100 °C, 90 bar H<sub>2</sub>, 5 시간; a - 내부 표준으로서 1,4-디니트로벤젠을 사용하여 NMR 을 통해 결정된다 (수소화 후에 첨가된다); b - 팔호 안에, 시스 및 트랜스 이성질체 사이의 비가 보고됨; c - 물 중 20 mg Ra-Ni 슬러리를 사용하였다. Conv. = 전환율; Y = 수율



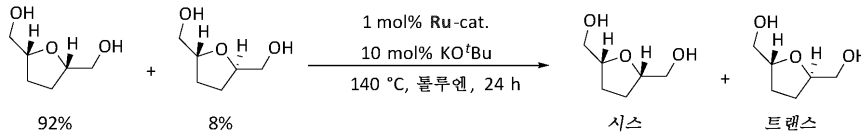
[0131]

[0132] 실시예 2: 수소 차용 방법론을 통한 시스-에서 트랜스-DHMTHF로의 이성질체화

[0133]

300 mL 오토클레이브 (파르)에 PTFE 교차-교반 막대 및 시스-풍부 DHMTHF-디올(180 mmol) 23.8 g을 충전하였다. 그 후, 오토클레이브를 닫고, 진공을 30분 동안 적용하였다. 후속적으로, 글로브박스 내부의 바이알에 칭량된 Ru-3(0.25 mol%) 263.9 mg을 일정한 아르곤 유동 하에 오토클레이브에 첨가하였다. 최종적으로, 180.0 mL의 톨루엔 및 11.7 mL의 KO<sup>t</sup>Pen (10 mol%; 1.7 mol/L 톨루엔 용액)을 아르곤 하에 첨가하였다. 오토클레이브를 20 bar의 N<sub>2</sub>로 3회 퍼징하고, 이를 100 °C에서 예열된 알루미늄 블록에 넣고, 여기서 혼합물을 16시간 동안 교반하였다 (600 rpm). 그 후, 반응 혼합물을 실온에서 냉각되도록 하고, 이를 둥근 바닥 플라스크로 옮겼다. 톨루엔을 회전 증발기 상에서 제거하고, 최종 혼합물을 용리액으로서 디에틸 에테르를 사용함으로써 일정한 아르곤 유동 하에 실리카를 통해 여과하였다. 이어서, 디에틸 에테르를 회전 증발기 상에서 제거하고, 0.3 mbar 및 130 °C에서 진공 하에 증류시켜 DHMTHF 시스/트랜스-혼합물을 점성 무색 액체로서 94% 수율 (22.3 g)로 수득하였다.

[0134] 표 2. 시스-풍부 DHMTHF의 이성질체화에 대한 촉매 스크리닝.

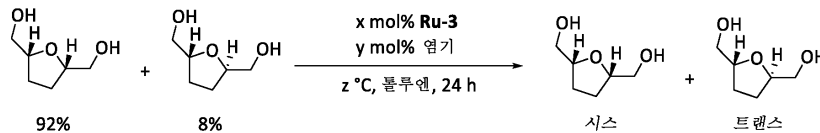


엔트리	촉매	Y DHMTHF <sup>a</sup>	시스 함량 <sup>b</sup>	트랜스 함량 <sup>b</sup>
1	<b>Ru-1</b>	90%	74%	26%
2	<b>Ru-2</b>	87%	56%	44%
3	<b>Ru-3</b>	89%	70%	30%
4	<b>Ru-4</b>	93%	87%	13%
5	<b>Ru-5</b>	91%	57%	43%
6	<b>Ru-6</b>	91%	75%	25%
7	<b>Ru-7</b>	85%	67%	33%
8	<b>Ru-8</b>	95%	57%	43%
9	<b>Ru-9</b>	93%	76%	24%

반응 조건: 시스-풍부 DHMTHF 1 mmol, 톨루엔 4 mL, 140°C, 24 시간; a - 단위 수율; b - NMR-분광분석법에 의해 결정된 시스/트랜스 비.

[0135]

[0136] 표 3. 시스-풍부 DHMTHF의 이성질체화를 위한 반응 조건의 최적화.



엔트리	촉매(mol%)	염기 (mol%)	T [°C]	Y <sup>a</sup> DHMTHF	시스 함량 <sup>b</sup>	트랜스 함량 <sup>b</sup>
1	<b>Ru-2</b> (0.5)	KOtBu (10)	100	91%	55%	45%
2	<b>Ru-3</b> (1.0)	KOtBu (10)	100	90%	56%	44%
3	<b>Ru-3</b> (1.0)	KO <sup>i</sup> Bu (10)	60	93%	92%	8%
4	<b>Ru-3</b> (1.0)	KO <sup>i</sup> Bu (10)	r.t.	95%	92%	8%
5	<b>Ru-3</b> (1.0)	KO <sup>i</sup> Bu (5)	100	93%	88%	12%
6	<b>Ru-3</b> (1.0)	KO <sup>i</sup> Bu (20)	100	88%	56%	44%
7	<b>Ru-3</b> (1.0)	-	100	92%	92%	8%
8	-	KO <sup>i</sup> Bu (10)	100	84%	92%	8%
9 <sup>c</sup>	<b>Ru-3</b> (1.0)	KO <sup>i</sup> Bu (10)	100	88%	76%	24%
10	<b>Ru-3</b> (1.0)	KO <sup>i</sup> Pen (10)	100	94%	55%	45%
11	<b>Ru-3</b> (0.25)	KO <sup>i</sup> Pen (10)	100	90%	<b>55%</b>	<b>45%</b>
12	<b>Ru-3</b> (0.1)	KO <sup>i</sup> Pen (10)	100	92%	57%	43%

반응 조건: 1 mmol의 시스-풍부 DHMTHF, 2 mL 용매, 24 시간; a - 단위 수율; b - NMR-분광분석법에 의해 결정된 시스/트랜스 비; c - 반응은 3 bar의 H<sub>2</sub> 하에 300 mL 오토클레이브 내부에서 바늘로 뚫린 PTFE/고무 격막을 갖는 4 mL 바이알에서 수행하였다.

[0137]

[0138] 실시예 3: 폴리에스테르 및 폴리우레탄의 특성에 대한 DHMTHF 부분입체이성질체의 영향

[0139]

접착제용 중합체에의 DHMTHF의 2종의 부분입체이성질체의 혼입의 영향을 조사하기 위해, 이전에 제조된 부분입체이성질체 혼합물 (92:8, 57:43, 15:85)을 도데칸디오산 (DDA)과 조합하여 신규하고 잠재적으로 100% 바이오-기재 폴리에스테르 폴리올의 합성에 사용하였다. 폴리에스테르는 (I) 120°C에서 220°C로의 점진적 온도 증가 하에 주위 압력에서의 예비-축합 및 (II) 진공 하에 촉매량의 티타늄(IV)이소프로폭시드의 존재 하에서의 축합을 수행하는 2-스테이지 용융 축합 공정에 따라 제조하였다. 합성된 폴리에스테르에 대해 발견된 히드록실가는 목적하는 범위 내였고 (OH-N = 25-34 mg g<sup>-1</sup>), 단지 소량의 부산물이 형성되었다. 따라서, DHMTHF를 산업적으로 바람직한 용융 축합 공정에서 단량체로서 성공적으로 사용하여, 실온에서의 높은 점도 및 80°C에서의 벌꿀-유사 점도와 함께 낮은 산가 (A-N = 1-3 mg g<sup>-1</sup>)를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 수득하였다 (표 4 참조).

[0140]

유도된 중합체의 열 거동에 대한 2종의 상이한 부분입체이성질체의 영향을 연구하기 위해, 시차 주사 열량측정법 (DSC)을 수행하였다 (도 4). 흥미롭게도, 사용된 부분입체이성질체 혼합물과는 독립적으로, 모든 합성된 폴리에스테르 폴리올은 적어도 2개의 용점의 존재에 의해 나타나는 반결정질 특성을 나타내었다. 특히, 후자의 적분 면적은 디올 혼합물 내의 시스- 및 트랜스-DHMTHF의 몰 비율에 비례하였다. 특히, 시스 풍부 DHMTHF로부

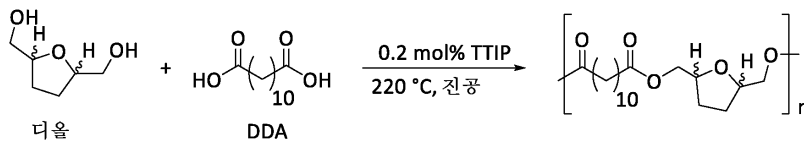
터 수득된 폴리에스테르 폴리올은 시스 이성질체와 관련될 가능성이 있는 1°C에서의 피크 온도를 갖는 1개의 주요 결정질 도메인, 및 각각 혼합 및 트랜스 풍부 함량을 갖는 결정질 상의 결과일 수 있는, 11°C 및 21°C에 중심을 둔 2개의 작은 용융 피크를 나타내었다 (도 4, 하부 곡선). 따라서, 트랜스 풍부 DHMTHF 기재 중합체에서, 주요 결정질 상은 21°C에서 용융 피크를 갖는 것으로 밝혀졌다 (도 4, 상부 곡선).

[0141] 놀랍게도, 57:43 시스/트랜스 DHMTHF 혼합물로부터 유도된 중합체는 또한 2개의 독특한 용점을 나타내었다 (도 4, 중간 곡선). 흥미롭게도, 합성된 폴리에스테르에서 사용된 과량의 트랜스-DHMTHF가 더 높을수록, 후자의 결정화도가 더 높아졌다. 특히, 모든 3종의 폴리에스테르 폴리올에 대한 결정화 온도 ( $T_c$ )는 거의 동일하였고, 각 경우에 단지 1개의 피크가 관찰되었다 (데이터는 제시되지 않음).

[0142] 수분 경화를 위한 폴리우레탄 예비-중합체의 제조를 위해 합성된 폴리에스테르 폴리올을 사용하기 위해, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (4,4'-MDI)를 약간 과량으로 폴리에스테르 폴리올과 반응시켜 이소시아네이트-종결 중합체를 제조하고, 이를 이후에 기후 챔버 (23°C, 50% 상대 습도)에서 후-경화시켜 폴리(우레탄-우레아) 중합체 (PU)를 수득하였다. 후자의 열중량 분석은 모든 경우에 약 300°C에서 5% 질량 손실로 우수한 열 안정성을 나타내었다 (도 5 참조).

[0143] 또한, 응력 변형 시험을 수행함으로써 수득된 중합체의 기계적 특성을 조사하였다. 표 5에 요약된 바와 같이, 시스/트랜스 DHMTHF 폴리에스테르 폴리올로부터 수득된 PU 필름은 우수한 인장 강도 및 동시에 현저하게 높은 신율을 나타내었다. 이러한 특성의 조합은 예를 들어 상이한 열 팽창 계수를 갖는 물질을 접합하기 위한 것, 또는 자동차 인테리어의 창문 및 다른 구성요소를 접착시키기 위한 것과 같은 많은 적용에 매우 바람직하다. 시스- 및 트랜스-풍부 DHMTHF 폴리에스테르 폴리올로부터 유도된 PU는 또한, 시스/트랜스 DHMTHF 폴리에스테르 폴리올로 수득된 것보다 낮은 인장 강도 및 신율 둘 다에 대해 허용되는 값을 나타내었다. 따라서, 폴리에스테르 폴리올에 대한 시스/트랜스 DHMTHF의 균형잡힌 비가 기계적 성능을 개선시키는 것으로 결론 지을 수 있다.

[0144] 표 4. DHMTHF와 1,12-도데칸디오산의 중축합 결과



엔트리	시스/트랜스	OH-N <sup>a</sup> [mg/g]	A-N <sup>a</sup> [mg/g]	M <sub>n</sub> (계산치) <sup>b</sup> [g/mol]	M <sub>n</sub> (OH-N) <sup>a</sup> [g/mol]	M <sub>n</sub> (GPC) [g/mol]	D <sup>c</sup>	η [Pas] <sup>d</sup>	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]
1	92/8	27	3	3741	4156	5022	3.1	122 (4.2)	1/11/21	-14
2	57/43	34	1	3741	3301	4175	2.7	68 (2.4)	2/14	-15
3	15/85	25	1	3741	4489	6574	2.3	n.d. <sup>e</sup> (5.4)	5/21	-13

a - KOH<sub>aq</sub> (0.1 mol/L)로의 적정에 의해 결정됨; DIN 53240-1 과 유사한 OH-N; b - 목표 분자량; c - GPC 에 의해 측정됨; d - 23°C에서의 점도, 괄호 안은 80°C에서의 점도; e - 폴리에스테르 폴리올은 실온에서 고체였다.

[0145]

[0146] 표 5. 상응하는 PU 필름의 열적 및 기계적 특성.<sup>a</sup>

엔트리	시스/트랜스 <sup>b</sup>	E <sub>break</sub> [%]	F <sub>break</sub> [Nmm] %	T <sub>deg</sub> (5%) <sup>c</sup> [°C]	T <sub>m</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>g</sub> <sup>d</sup> [°C]
1	92/8	630	2.0	299	-9/-1.5	-33
2	57/43	1055	12.2	300	-12	-32
3	15/85	497	3.0	307	-10/5	-33

a - 4,4'-MDI 사슬 연장된 필름으로부터의 DIN 53504-SF3A-본; E<sub>break</sub>: 파단시 신율; F<sub>break</sub>: 파단시 응력;  
b - 상응하는 폴리에스테르 폴리올의 합성에 사용된 부분입체이성질체 DHMTHF 비; c - TGA 에 의해 측정됨;  
d - DSC 에 의해 결정됨.

[0147]

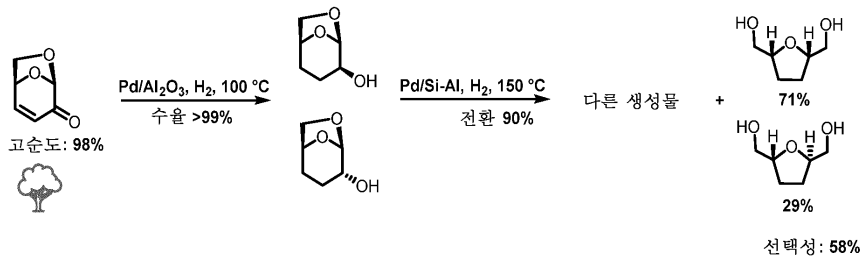
[0148] 요약하면, 수성 5-HMF 용액으로부터의 상이한 시스/트랜스 DHMTHF 혼합물의 합성을 멀티그램 규모로 입증하였다. 특히, 라니-니켈은 출발 물질로서 순수한 5-HMF를 사용할 뿐만 아니라 상당한 다량의 불순물의 존재 하에 5-HMF의 시스-풍부 DHMTHF로의 직접 수소화에서 활성인 것으로 입증되었다. 또한, 시스-DHMTHF를 높은 단리 수율과 함께 트랜스 이성질체 함량의 유의한 증가를 허용하는 수소 차용 반응에서 최초로 여기서 시험하였

다. 놀랍게도, 상업적으로 입수가능한 Ru-착물은 100 °C에서 혐기성 조건 하에 시스에서 트랜스-DHMTHF로의 이성질체화를 효율적으로 촉매하는 것으로 밝혀졌다. 흥미롭게도, 시스/트랜스 혼합물의 아세틸화는 -15 °C에서, 예를 들어 디에틸 에테르 중에서의 결정화를 통해 트랜스 이성질체의 분리를 가능하게 하였다. 추가로, 시스-풍부 DHMTHF 디아세테이트를 함유하는 나머지 액체는, 가수분해 후에 1회 더 이성질체화/결정화 순서를 겪어 트랜스-DHMTHF의 합성에 적합한 캐스케이드로서 후자를 정성화할 수 있는 것으로 나타났다. 최종적으로, 신규 폴리에스테르 폴리올을 상이한 DHMTHF 혼합물 및 이산으로부터 합성하였으며, 이는 바람직하게는 또한 재생가능한 공급원으로부터 입수가능하다. DSC 분석은 트랜스-DHMTHF의 양이 많을수록 생성된 중합체의 결정화도가 높다는 것을 보여주었다.

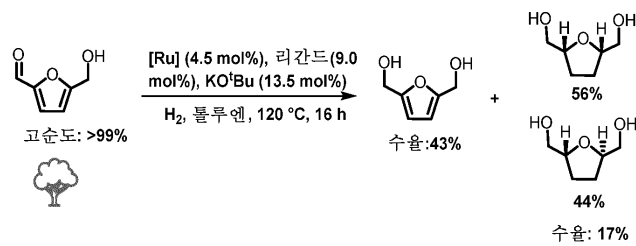
도면

도면1

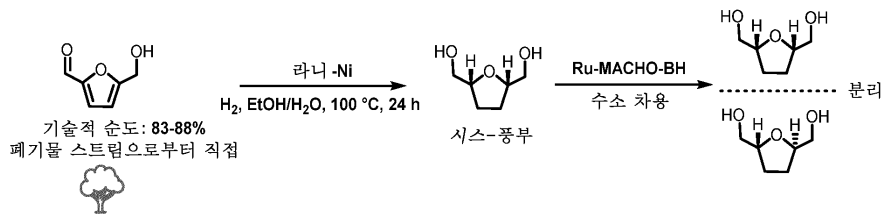
선행 기술



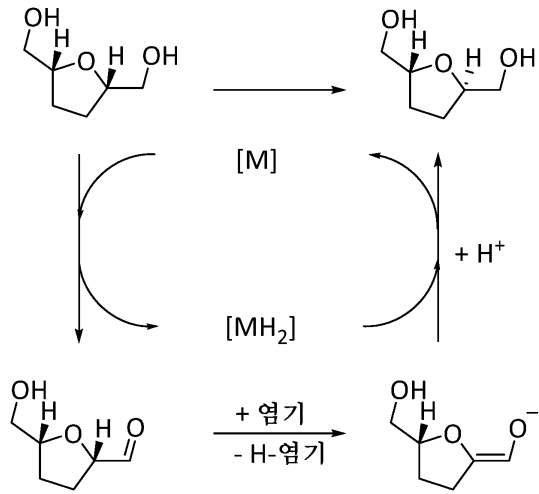
선행 기술



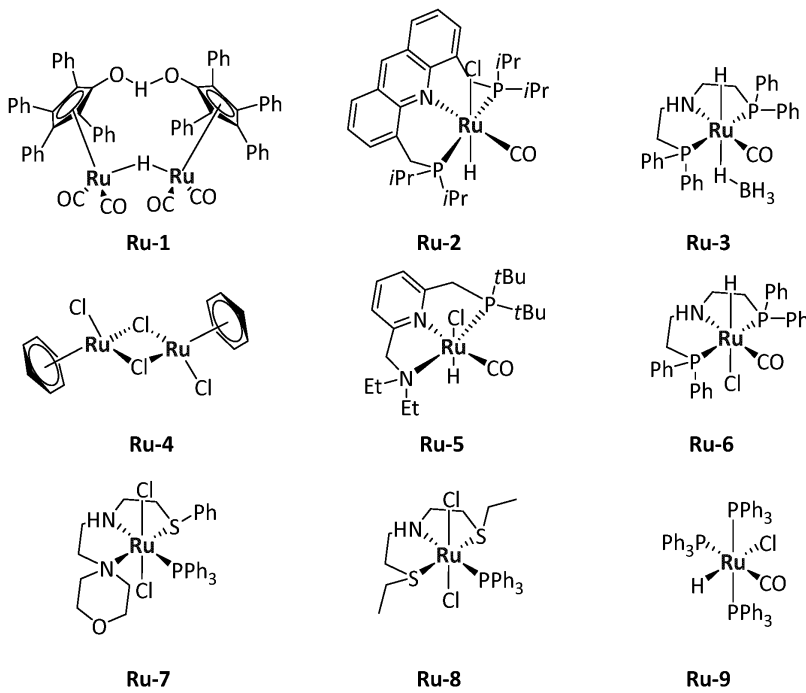
본 발명



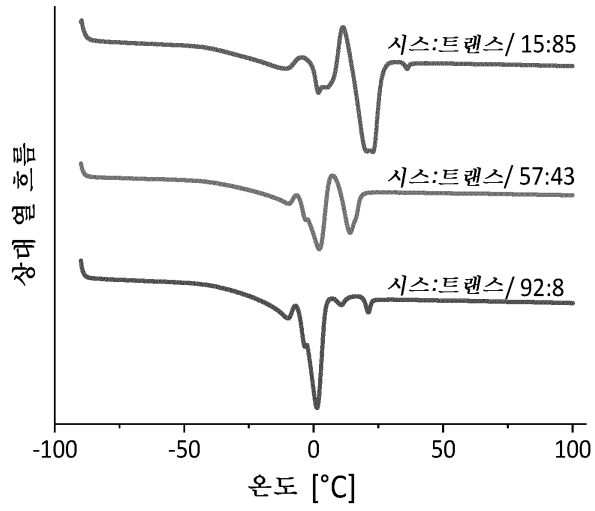
도면2



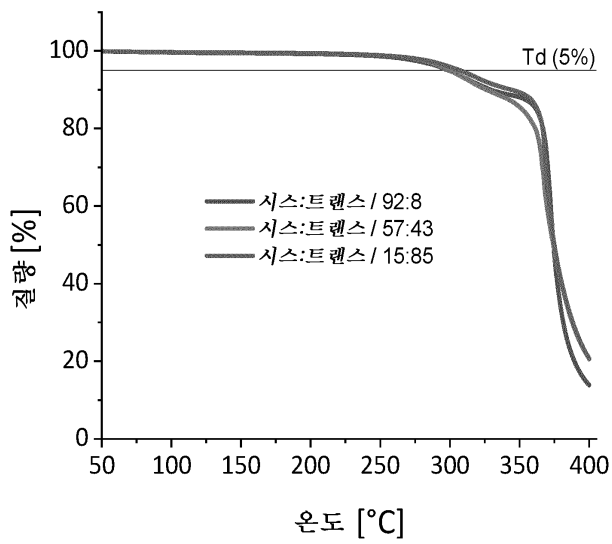
도면3



도면4



도면5



도면6

