



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0102628
 (43) 공개일자 2010년09월24일

(51) Int. Cl.

C08G 64/30 (2006.01) C08G 64/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7014389

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월25일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년06월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/084684

(87) 국제공개번호 WO 2009/070582

국제공개일자 2009년06월04일

(30) 우선권주장

60/991,474 2007년11월30일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون시
 마아켓 스트리이트 1007

(72) 발명자

디코시모, 로버트

미국 19317-9720 펜실바니아주 채드 포드 마스터
 스 웨이 1607

드리스데일, 네빌, 에버튼

미국 19702 엘라웨이주 네워크 웰시 트랙트 로드
 227

순카라, 하리, 바부

미국 19707 엘라웨이주 흑케신 프릿츠 코트 3

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 용매의 존재하에 하나 이상의 산성 이온 교환 수지 촉매를 사용하여 비치환 또는 R 치환된 트라이메틸렌 카보네이트의 중합을 통해, 비치환 또는 R 치환된 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜을 제조하는 것에 관한 것이다. 생성된 생성물은 이를 촉매를 실질적으로 함유하지 않는다.

특허청구의 범위

청구항 1

비치환 또는 R 치환된 트라이메틸렌 카보네이트를 하나 이상의 용매의 존재하에 용매(들)의 빙점 내지 약 30°C의 범위 내의 온도에서 촉매로서의 산성 이온 교환 수지와 접촉시켜, 비치환 또는 R 치환된 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 다이올을 포함하는 반응 혼합물을 생성하는 단계를 포함하는, 비치환 또는 R 치환된 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 트라이메틸렌 카보네이트가 비치환된 트라이메틸렌 카보네이트인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 이온 교환 수지가 다이비닐벤젠으로 가교 결합된 폴리(스티렌설폰산)을 포함하는 이온 교환 수지로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 이온 교환 수지가 (테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(4-메틸-3,6-다이옥사-7-옥텐-1-설폰산) 공중합체인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 용매가 비치환 또는 R 치환된 트라이메틸렌 카보네이트 및 이온 교환 수지와 실질적으로 비반응성을 나타내는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 실질적으로 비반응성을 나타내는 용매는 염화메틸렌, 톨루엔 및 다이옥산으로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 추가로 비치환 또는 R 치환된 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜을 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항의 방법에 의해 제조된 비치환 또는 R 치환된 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 용매의 존재하에 하나 이상의 산성 이온 교환 수지 촉매를 사용하여 트라이메틸렌 카보네이트의 중합에 의해 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜을 제조하는 방법에 관한 것이다. 생성된 생성물은 촉매를 실질적으로 함유하지 않는다.

배경기술

[0002]

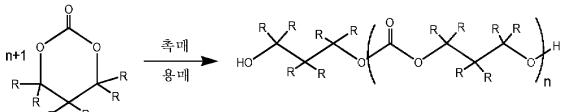
폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 다이올은 다양한 재료에 사용되는 것으로 발견된다. 이러한 다이올은 문헌 [참조: Hyun, H.; et. al. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.: Vol.44 (2006)]에 기재된 바와 같이, 통상 유기 금속 화합물, 예컨대 아연, 주석 및 알칼리 금속 화합물을 함유하는 촉매를 사용하여, 트라이메틸렌 카보네이트 (TMC, 1,3-다이옥산-2-온)를 중합함으로써 제조되어 왔다. 또한, 문헌 [참조: Shibasaki, Y.; et al., Macromol. Rapid Commun. 20, 532 (1999) 및 Macromolecules 2000, 33, 4316]에 기재된 바와 같이, TMC가 각종 알코올 및 HCl 개시제계를 통해 중합될 수 있는 것으로 보고되어 있다. 이러한 방법은 특히 얻어진 다이올이 생물의학적 응용에 사용되는 경우에, 사용된 촉매를 제거해야 한다.

- [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.
- [0004] 트라이메틸렌 카보네이트 (TMC, 1,3-다이옥산-2-온)의 중합을 통한 촉매 비합유 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜을 제조할 필요가 있다.
- [0005] 발명의 개요
- [0006] 본 발명의 한 측면은 비치환 또는 치환된 트라이메틸렌 카보네이트를 하나 이상의 용매의 존재하에 용매의 빙점 내지 약 30°C의 범위 내의 온도에서 촉매로서의 산성 이온 교환 수지와 접촉시켜, 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 다이올을 포함하는 반응 혼합물을 생성하는 단계를 포함하는, 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조방법에 관한 것이다.
- [0007] 발명의 상세한 설명
- [0008] 본 발명은 비치환 또는 R 치환된 트라이메틸렌 카보네이트 (TMC, 1,3-다이옥산-2-온)으로부터, 용매의 존재하에 산성 이온 교환 수지 촉매를 사용하여 사용된 용매의 빙점 내지 실온의 온도에서 (통상 약 20 내지 30°C, 전형적으로 약 25°C) 중합을 통해 비치환 또는 R 치환된 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜 (PTMC)을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 반응은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다:
-
- [0009]
- [0010] 상기 구조에서, 각 R 치환기는 독립적으로 H, C₁-C₂₀ 알킬, 특히 C₁-C₆ 알킬; C₃-C₂₀ 환상 알킬, 특히 C₃-C₆ 환상 알킬; C₆-C₂₅ 아릴, 특히 C₆-C₁₁ 아릴; C₆-C₂₀ 알카릴, 특히 C₆-C₁₁ 알카릴; C₆-C₂₀ 아릴알킬, 특히 C₆-C₁₁ 아릴알킬이고; 각 R 치환기는 인접한 R 치환기와 함께 환상 구조기 (cyclic structural group)를 형성할 수 있으며; 각 n은 독립적으로 2 내지 100, 특히 2 내지 50이다. 각 R 치환기가 인접한 R 치환기와 함께 환상 구조를 형성할 수 있는 경우에는, 얻어진 환상 구조기는 C₃-C₈; 예를 들어, 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜тан, 사이클로헥산, 사이클로헵탄 및 사이클로옥탄 중에서 선택될 수 있다.
- [0011] 트라이메틸렌 카보네이트는 1,3-프로판다이올로부터 유도될 수 있다. TMC는 당업자에게 공지된 임의의 다양한 화학적 또는 생화학적 방법에 의해 제조될 수 있다. 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 포스겐 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 포스겐 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 축합, 및 b) 폴리(트라이메틸렌 카보네이트)의 리파제 촉매 탈중합에 의해 TMC를 제조하는 것을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 1,3-프로판다이올 및/또는 TMC는 재생 가능 자원 ("생물학적으로 유도된" 1,3-프로판다이올)으로부터 생화학적으로 얻어질 수 있다.
- [0012] 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% 초과이다. 1,3-프로판다이올은 바람직하게는 하기 특성을 갖는다:
- [0013] (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
- [0014] (2) CIELAB "b*" 색도 (color value) 약 0.15 미만 (ASTM D6290), 및 270 nm에서의 흡광도 약 0.075 미만; 및/또는

- [0015] (3) 과산화물 조성 약 10 ppm 미만; 및/또는
- [0016] (4) 가스 크로마토그래피에 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.
- [0017] PTMCG는 공지의 방법을 이용하여 분리될 수 있다.
- [0018] 본 명세서에 개시된 방법은 촉매로서 산성 이온 교환 수지를 사용한다. 상기 방법에 사용하기에 적합한 이온 교환 수지는 다수의 공급원에서 입수 가능하다. 촉매는 통상 반응물에 첨가되어, 반응 혼합물을 생성한다. 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 편리하게도 소량의 이러한 촉매가 약 25 시간 이내에 고 전환율을 제공한다.
- [0019] 본 명세서의 방법에 사용하기에 적합한 산성 이온 교환 수지 촉매의 예로는 설휠화 테트라플루오로에틸렌 공중 합체, 예를 들어 나피온 (NAFION)[®] SAC-13 또는 나피온[®] NR50 (테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(4-메틸-3,6-다이옥사-7-옥텐-1-설휠산) 공중합체, 아이오노머 (E.I. DuPont de Nemours Company 제 (Wilmington, DE)), 및 다이비닐벤젠으로 가교 결합된 폴리(스티렌설휠산), 예를 들어, 도엑스 (DOWEX)[®] 50WX8-200, 도엑스[®] 마라톤 (Marathon) C, 도엑스[®] HCR-W2, 디아이온 (DIAION)[®] SK1B, 디아이온[®] PK228, 퓨로라이트 (Purolite)[®] C-100, 이오낙 (IONAC)[®] C-250, 앰버리스트 (Amberlyst)TM 70, 및 모노플러스 (Monoplus) S100H의 하이드로젠 (hydrogen) 형태를 들 수 있다.
- [0020] 설휠화 테트라플루오로에틸렌 공중합체, 예를 들어 나피온[®] NR50 (테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(4-메틸-3,6-다이옥사-7-옥텐-1-설휠산) 공중합체, 아이오노머 (E.I. DuPont de Nemours and Company 제 (Wilmington, DE)), 및 도엑스[®] 50WX8-200 이온 교환 수지 (Acros Organics N.V. 사제 (Fair Lawn, NJ))가 바람직하다.
- [0021] 상기 방법은 하나 이상의 용매를 사용한다. 일반적으로, 반응물 및/또는 촉매와 실질적으로 비반응성을 나타내는 한 (즉, 성분들과 반응하여, 반응을 저해하는 부분을 생성하지 않음), 임의의 용매가 사용될 수 있다. 본 명세서에 개시된 방법에 유용한 용매의 예로는 염화메틸렌, 툴루엔 및 다이옥산을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 소량의 용매가 통상 고 전환율을 제공한다.
- [0022] 본 명세서에 개시된 방법은 주위 온도, 통상 약 20 내지 30°C에서 행해지나, 사용된 용매의 빙점 정도로 낮은 온도에서 행해질 수 있다. 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) 행해진다.
- [0023] 일단 반응물이 하나 이상의 용매의 존재하에 촉매와 접촉되면, 반응은 원하는 시간 동안 연속될 수 있다. 통상, 적어도 6%의 TMC가 중합하여, 약 6 시간 후에 원하는 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜을 제공하며, 약 25 시간 이내에 전환율이 약 75% 초과하여 달성된다. 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 100%의 전환율은 용매 및 촉매, 및 이들의 양의 선택에 의해 달성될 수 있다. 용매 및 촉매, 및 이들의 양의 선택은 당업자의 범위 내에 있다.
- [0024] 게다가, 원하는 중합도, n은 용매 및 촉매, 및 이들의 양의 선택에 의해 달성될 수 있다. 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 염화메틸렌 및 나피온[®] NR50 공중합체를 사용하면, n이 약 12인 다이올 올리고머가 제공되는 반면에, 도엑스[®] 50WX8-200 이온 교환 수지를 사용하면, n이 약 2.5인 생성된 다이올 올리고머가 제공된다. 통상, n은 본 발명에서 2 내지 100, 보다 특히 2 내지 50이다.
- [0025] 얻어진 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜은 임의의 편리한 수단, 예컨대 농축 후의 여과를 비롯한 여과에 의해 미반응 출발 물질 및 촉매로부터 분리될 수 있다.
- [0026] 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 사용된 촉매는 또한 다수회 재생 이용될 수 있으며 (즉, 나피온[®] NR50 공중합체는 적어도 12 사이클), 여전히 반응물의 원하는 생성물에로의 약 100%의 전환율을 제공한다.
- [0027] 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. 다이올은 생체 적합 재료, 엔지니어링 중합체 (engineered polymer), 퍼스널 케어 재료 (personal care material), 코팅, 윤활제 및 폴리카보네이트/폴리우레탄 (TPU)을 비롯한 제품에 광범위하게 사용될 수 있다.

[0028] [실시예]

[0029] 하기 실시예에서 행해진 방법은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0030]

[0031] 실시예 1

[0032] 본 실시예는 촉매로서 나파온® NR50 공중합체를 사용한 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조에 대하여 예증한다.

[0033]

TMC (10.00 g, 0.098 mol), 염화메틸렌 (25 g) 및 나파온® NR50 (2.5 g)를 교반기를 갖춘 질소하의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 6 시간 후에, 분취량을 회수하여, 감압하에 농축시켰다. 프로톤 NMR 분석을 행하였더니, 폴리(트라이메틸렌 카보네이트)글리콜에로의 전환율이 ~31%로 나타났다. 24 시간 후에, 반응물을 추가의 염화메틸렌으로 희석하여, 나파온®을 여과시켰다. 여과액을 감압하에 농축시켰다. 이 재료를 프로톤 NMR 분석을 행하였더니, $n = \sim 12$ 임과 동시에, ~100%의 전환율을 나타내었다.

[0034]

실시예 2 내지 4

[0035] 이들 실시예는 촉매로서 나파온® NR50 공중합체를 사용한 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조 시의 용매량의 효과에 대하여 예증한다.

[0036]

TMC (10.00 g, 0.098 mol) 및 나파온® NR50 공중합체 (2.5 g)를 교반기를 갖춘 질소하의 3개의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 염화메틸렌 25 mL를 첨가하고, 제 2 플라스크에 염화메틸렌 50 mL를 첨가하며, 제 3 플라스크에 염화메틸렌 100 mL를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 분취량을 17 시간 및 25 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 결과를 표식화한 것이다:

실시예	염화메틸렌 (mL)	전환율 (17 Hr) (%)	전환율 (25 Hr) (%)	n (25 Hr)
2	25	91.00	98.2	12.0
3	50	64.84	84.07	9.85
4	100	23.57	41.62	5.83

[0037]

실시예 5

[0039] 본 실시예는 촉매로서 도엑스® 50×8-200 (도엑스® 50W-하이드로젠) 이온 교환 수지를 사용한 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조에 대하여 예증한다.

[0040]

TMC (10.00 g, 0.098 mol), 툴루엔 (25 g) 및 도엑스® 50×8-200 이온 교환 수지 (도엑스® 50W-하이드로젠) (2.5 g)를 교반기를 갖춘 질소하의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 6 시간 후에, 분취량을 회수하여, 감압하에 농축시켰다. 프로톤 NMR 분석을 행하였더니, 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜에로의 전환율이 ~83%로 나타났다. 24 시간 후에, 반응물을 추가의 염화메틸렌으로 희석하여, 도엑스® 50×8-200 이온 교환 수지 (도엑스® 50W-하이드로젠)를 여과시켰다. 여과액을 감압하에 농축시켰다. 이 재료를 프로톤 NMR 분석을 행하였더니, $n = \sim 3.8$ 임과 동시에, ~100%의 전환율을 나타내었다.

[0041]

실시예 6 내지 8

[0042] 본 실시예는 도엑스® 50×8-200 이온 교환 수지 (도엑스® 50W-하이드로젠) 촉매를 사용한 폴리(트라이메틸렌

카보네이트) 글리콜의 제조 시의 용매량의 효과에 대하여 예증한다.

[0043] TMC (10.00 g, 0.098 mol) 및 도왁스[®] 50×8-200 이온 교환 수지 (도왁스[®] 50W-하이드로젠) (2.5 g)를 교반기를 갖춘 질소하의 3개의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 염화메틸렌 25 mL를 첨가하고, 제 2 플라스크에 염화메틸렌 50 mL를 첨가하며, 제 3 플라스크에 염화메틸렌 100 mL를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 분취량을 17 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 결과를 표식화한 것이다:

실시예	염화메틸렌 (mL)	N (17 Hr)
6	25	2.64
7	50	2.47
8	100	2.10

[0044]

실시예 9 내지 11

[0045] 이들 실시예는 촉매로서 나피온[®] NR50 공중합체를 사용한 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조 시의 촉매량의 효과에 대하여 예증한다.

[0046] TMC (10.00 g, 0.098 mol) 및 염화메틸렌 (25 mL)을 교반기를 갖춘 질소하의 3개의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 0.5 g의 나피온[®]을 첨가하고, 제 2 플라스크에 1.0 g의 나피온[®]을 첨가하며, 제 3 플라스크에 2.00 g의 나피온[®]을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 분취량을 ~6 시간 및 ~22 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 결과를 표식화한 것이다:

실시예	나피온 [®] NR50 (g)	전환율 (6 Hr) (%)	전환율 (22 Hr) (%)	N (25 Hr)
9	0.50	5.88	59.38	12.02
10	1.00	11.81	73.41	14.48
11	2.00	25.07	100	12.80

[0047]

실시예 12 내지 14

[0048] 이들 실시예는 촉매로서 도왁스[®] 50×8-200 이온 교환 수지 (도왁스[®] 50W-하이드로젠)를 사용한 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조 시의 촉매량의 효과에 대하여 예증한다.

[0049] TMC (10.00 g, 0.098 mol) 및 염화메틸렌 (25 mL)을 교반기를 갖춘 질소하의 3개의 등근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 0.5 g의 도왁스[®] 50×8-200 이온 교환 수지 (도왁스[®] 50W-하이드로젠)를 첨가하고, 제 2 플라스크에 1.0 g의 도왁스[®] 50×8-200 이온 교환 수지 (도왁스[®] 50W-하이드로젠)를 첨가하며, 제 3 플라스크에 2.00 g의 도왁스[®] 50×8-200 이온 교환 수지 (도왁스[®] 50W-하이드로젠)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 분취량을 ~5 시간 및 ~22 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 결과를 표식화한 것이다:

실시 예	도웨스® 50x8-200 이 온 교환 수지 (도웨 스® 50W-하이드로Zen) (g)	전환율 (5 Hr) (%)	전환율 (22 Hr) (%)	N (25 Hr)
12	0.50	13.2	47.93	5.24
13	1.00	20.06	92.19	4.84
14	2.00	47.92	98.20	2.97

[0052]

실시예 15 내지 17

[0054]

이들 실시예는 촉매로서 나파온® NR50 공중합체를 사용한 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조 시의 촉매량의 효과에 대하여 예증한다. 툴루엔을 용매로서 사용하였다.

[0055]

TMC (10.00 g, 0.098 mol) 및 툴루엔 (25 mL)을 교반기를 갖춘 질소하의 3개의 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 0.5 g의 나파온® 공중합체를 첨가하고, 제 2 플라스크에 1.0 g의 나파온® 공중합체를 첨가하며, 제 3 플라스크에 2.00 g의 나파온® 공중합체를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 분취량을 ~4 시간 및 ~20 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 결과를 표식화한 것이다:

실시 예	나파온® NR50 (g)	전환율 (4 Hr) (%)	전환율 (20 Hr) (%)	N (20 Hr)
15	0.50	~0	24.3	9.88
16	1.00	7.86	39.42	12.66
17	2.00	17.03	75.51	12.82

[0056]

실시예 18 내지 20

[0058]

이들 실시예는 촉매로서 나파온® NR50 공중합체를 사용한 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜의 제조 시의 촉매량의 효과에 대하여 예증한다. 다이옥산을 용매로서 사용하였다.

[0059]

TMC (10.00 g, 0.098 mol) 및 다이옥산 (25 mL)을 교반기를 갖춘 질소하의 3개의 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 제 1 플라스크에 0.5 g의 나파온®을 첨가하고, 제 2 플라스크에 1.0 g의 나파온®을 첨가하며, 제 3 플라스크에 2.00 g의 나파온®을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 분취량을 ~4 시간 및 ~20 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 하기 표는 결과를 표식화한 것이다:

실시 예	나파온® NR50 (g)	전환율 (6 Hr) (%)	전환율 (22 Hr) (%)	N (22 Hr)
18	0.50	~0	21.89	-
19	1.00	~0	47.32	-
20	2.00	17.35	88.24	9.57

[0060]

실시예 20 및 21 (A 내지 J)

- [0062] 하기 실시예는 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜을 제조하는데 촉매로서 사용된 나피온® NR50 공중합체의 재생 이용에 대하여 예증한다.
- [0063] 실시예 20
- [0064] 트라이메틸렌 클로라이드 (136.0 g)를 함유하고 염화메틸렌으로 400 mL로 희석된, 3.33 M 용액을 나타내는 저장 용액을 제조하였다.
- [0065] 실시예 21A
- [0066] 나피온® 공중합체 촉매 사이클: 횟수 1
- [0067] 상기 저장 용액 (실시예 20, 30 mL)을 시린지를 통해, 나피온® NR50 (2.0 g)을 포함하고, 교반기를 갖춘 질소 하의 오븐 건조된 100 mL 등근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 분취량을 3.5 시간 및 22 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, 프로톤 NMR을 통해 분석하였다. 22 시간 후에, 반응 혼합물을 여과하여, 회수된 나피온® 촉매를 염화메틸렌 ($2 \times \sim 50$ mL)으로 세정하였다. 여과액을 감압하에 농축시켜, 질소하에 건조시켰다.
- [0068] 실시예 21B
- [0069] 나피온® 공중합체 촉매 사이클: 횟수 2
- [0070] 회수된 촉매를 교반기를 갖춘 질소하의 오븐 건조된 100 mL RB (등근 바닥) 플라스크에 주입하였다. 이 재료에, 시린지를 통해 상기 저장 용액 (30 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 분취량을 6 시간 및 22 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켜, NMR을 통해 분석하였다. 22 시간 후에, 반응 혼합물을 여과하여, 회수된 나피온® 촉매를 염화메틸렌 ($2 \times \sim 50$ mL)으로 세정하였다. 이러한 회수된 촉매를 다음 사이클에서 사용하였다. 여과액을 감압하에 농축시켜, 질소하에 건조시켰다.
- [0071] 실시예 21C 내지 21J
- [0072] 나피온® 공중합체 촉매 사이클 3 내지 10
- [0073] 상기 횟수 2의 절차를 연속 사이클 횟수에 대하여 행하고, 재료를 프로톤 NMR을 통해 분석하여, 그 결과를 하기 표에 나타낸다:

설시예	사이클 횟수	시감 (Hr)	전환율 (%)	시감 (Hr)	전환율 (%)	n (최종)
21A	1	3.3	14.31	22	98.21	13.42
21B	2	6.0	47.20	22	97.75	22.54
21C	3	6.0	67.09	22	99.06	21.77
21D	4	6.0	67.09	71	~100	22.85
21E	5	6.0	79.20	24	~100	15.80
21F	6	-	-	23	~100	19.53
21G	7	6.0	79.37	23	~100	17.41
21H	8	6.0	72.47	73	~100	18.88
21I	9	6.0	75.47	73	~100	18.88
21J	10	6.0	77.53	22	~100	13.65

[0074]

[0075] 설시예 22A 내지 22E

[0076]

하기 실시예는 폴리(트라이메틸렌 카보네이트) 글리콜을 제조하는데 있어서의 도엑스® 50×8-200 이온 교환 수지 촉매의 재생 이용에 대하여 예증한다.

[0077]

[0078] 설시예 22A

도엑스® 50×8-200 이온 교환 수지 촉매 사이클: 횟수 1

[0079]

TMC (10.00 g, 0.098 mol), 염화메틸렌 (25 g) 및 도엑스® 50×8-200 이온 교환 수지 (2.5 g)를 교반기를 갖춘 질소하의 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 17 시간 후에, 분취량을 회수하여, 감압하에 농축시켰다. 프로톤 NMR 분석을 행하였더니, n = ~2.64임과 동시에, ~97.54%를 나타내었다. 반응 혼합물을 여과하여, 여과액을 추가의 염화메틸렌으로 세정하였다.

[0080]

[0081] 설시예 22B

도엑스® 50×8-200 이온 교환 수지 촉매 사이클: 횟수 2

[0082]

상기 실시예 22A로부터 회수된 촉매를 교반기를 갖춘 질소하의 오븐 건조된 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 이 재료에, 트라이메틸렌 카보네이트 (10.00 g, 0.098 mol) 및 염화메틸렌 (25 g)을 첨가하였다. 반응 물을 주말에 걸쳐 실온에서 교반하였다. 분취량을 ~70 시간 후에 회수하여, 감압하에 농축시켰다. 프로톤 NMR 분석을 행하였더니, n = ~7.6임과 동시에, ~98.43%를 나타내었다.

[0083]

[0084] 설시예 22C 내지 22E

[0084] 도에스® 50×8-200 이온 교환 수지 촉매 사이클: 횟수 3 내지 5

[0085] 상기 횟수 2 (실시예 22B)의 절차를 연속 사이클 횟수에 대하여 행하고, 재료를 프로톤 NMR을 통해 분석하여, 그 결과를 하기 표에 나타낸다:

실시예	사이클	시간 (Hr)	전환율 (%)	시간 (Hr)	전환율 (%)	n (최종)
22A	1			1.7	87.54	2.64
22B	2			~7.0	98.43	7.60
22C	3	6.0	30.72	2.2	74.62	2.88
22D	4	6.0	11.27	2.2	46.54	1.22
22E	5	6.0	8.72	2.2	38.25	2.12

[0086]