

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ B01J 27/06 C08G 65/10	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2004년 12월 03일 10-0449206 2004년 09월 08일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1998-0710720 1998년 12월 28일 1998년 12월 28일 PCT/EP1997/005638 1997년 10월 14일 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그 루지아 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자
(30) 우선권 주장	08/731,495 1996년 10월 16일 미국(US)	
(73) 특허권자	아르코 케미컬 테크날러쥐. 엘.피. 미합중국, 델라웨어주 19807, 그린빌, 케네트 파이크 4001, 슈트 238, 투 그 린빌 크로싱	
(72) 발명자	르-크하크 비 미합중국, 펜실베니아 19382, 웨스트 체스터, 버밍햄 로드 1210	
(74) 대리인	박세걸, 조성욱	

심사관 : 양인수

(54) 작용성화 중합체를 함유하는 이중 금속 시안화물 촉매

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 에폭시화물의 중합에 유용한 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, 고효성을 가지며, 실제로 비결정성이고, 작용성화 중합체(functionalized polymer)를 함유하는 DMC 촉매에 관한 것이다. 이러한 촉매는 폴리우레탄 공업에 유용한 저포화 폴리에테르 폴리올을 제조하는데 특히 유익하다.

배경기술

<2> 이중 금속 시안화물 촉매는 에폭시화물의 중합을 위한 잘 알려져 있는 촉매이다. 이러한 활성 촉매는 염기성(KOH) 촉매 반응을 이용하여 제조한 유사한 폴리올과 비교하여 낮은 불포화를 가지는 폴리에테르 폴리올을 제공한다. 또, 이러한 촉매는 폴리에테르, 폴리에스테르, 및 폴리에테르에스테르와 같은 수많은 중합체 제품을 제조하는데 사용될 수 있다. 이러한 폴리올은 폴리우레탄 도료, 엘라스토머, 실런트, 발포체, 및 접착제에서 사용된다.

<3> 보통, DMC 촉매는 금속 염의 수용액을 금속 시안화물 염과 반응시켜서 DMC 화합물의 침전물을 형성함으로써 제조된다. 저분자량 유기 착화제, 대표적으로는 에테르 또는 알콜이 그러한 촉매 제조에 포함된다. 이러한 유기 착화제는 좋은 촉매 활성을 위해 필요하다. 대표적인 DMC 촉매의 제조가, 예를 들어 미합중국 특허 제 3,427,256호, 3,829,505호, 및 5,158,922호에 기술되어 있다.

<4> 수십 년 동안, 비교적 고도의 결정성을 가지는 DMC 촉매는 에폭시화물 중합체를 제조하기 위하여 사용되었다. 가장 널리 보급되어 있는 그러한 촉매는 유기 착화제(보통은 글라임), 물, 어느정도 과량의 금속 염(대표적으로는 염화아연) 및 DMC 화합물(도 2 참조)을 함유했다. 상업적인 표준(KOH)으로부터 이용할 수 있는 활성을 초과하는 에폭시화물 중합 활성은 충분한 것으로 생각되었다. 나중에, 활성이 더 높은 촉매가 DMC 촉매를 이용하여 제조한 폴리올의 성공적인 상업화에 유익한 것임을 알게되었다.

<5> 최근에 본 발명의 발명자는 에폭시화물을 중합하는데 뛰어난 활성을 갖는 실제로 비결정성인 DMC 촉매를 기술하였다(미합중국 특허 제 5,470,813호 참조). 또한, 본 발명의 발명자는 저분자량 유기 착화제외에도 약 5내지 약 80중량%의 폴리옥시프로필렌 폴리올과 같은 폴리에테르를 포함하는 고효성 DMC 촉매를 기술했다(미합중국 특허 제 5,482,908호 및 5,545,601호 참조). 예전의 DMC 촉매와 비교하여, 미합중국 특허 제 5,470,813호, 5,482,908호, 및 5,545,601호에 기술된 촉매는 뛰어난 활성을 가지며 아주 저불포화의 폴리에테르 폴리올을 제공한다. 이러한 촉매는, 폴리올로부터 이러한 촉매를 제거하기 위한

어떠한 필요성을 극복하기에 충분히 낮은 농도가 흔한 경우인 매우 저농도에서, 그의 사용을 가능하게 하기에 충분한 활성이 있다.

- <6> 지금까지 일반적으로 알려져 있는 대부분의 활성 DMC 촉매는 비교적 낮은 정도의 결정성을 가진다. 반응물들을 균질화하여 유기 착화제를 촉매 뼈대내로 혼입하거나 또는 촉매 제제내에 폴리테트라(보통은 폴리테트라 폴리올)를 포함시키면 고활성의 DMC 촉매가 얻어진다. 이러한 타입의 촉매를 분말 X-선 회절 분석한 결과, 촉매는 실제적으로 비결정성이 드러났다(도 1 참조).
- <7> 알려져있는 가장좋은 DMC 촉매라 하더라도 개선할 여지가 있다. 예를들어, 미합중국 특허 제 5,470,813호의 촉매는, 폴리올을 "스트레스"(stressed) 조건(예를들어, 빠른 에폭시화물 부가, 매우 낮은 촉매 농도)하에서 제조하는 경우에는, 높은 수준의 고분자량 폴리올 테일 및/또는 겔 형성을 수반하는 폴리올을 제공할 수 있다. 겔 형성은 반응기를 오염시킨다. 또한, 고분자량 폴리올 테일(tail)은 허용불가능할 정도로 높은 폴리올 점도 및 폴리우레탄 포움(foam) 가공처리상의 어려움의 원인이 될 수 있다.
- <8> 촉매 제조에는 개선할 여지가 있다. 당해 기술 분야에 알려져 있는 대부분의 DMC 촉매는 필터를 막히게 할 수 있는 미립자이기 때문에 이러한 촉매를 분리하기 위해 원심분리를 필요로 한다(예를들어, 미합중국특허 제 5,470,813호 참조). 이러한 촉매는 더욱 쉽게 세척되고 간단한 여과에 의해 분리될 수 있는 것이 바람직하다. 이 밖에, 대부분의 DMC 촉매는 사용에 앞서 고체 케이크가 되도록 건조되고, 그러한 케이크는 자유 흐름 분말이 생성되도록 상당한 힘에 의해 분쇄되어야 한다(예를들어, 일본 특허 출원 공보 제 3-245848호 참조). DMC 촉매를 분쇄하여야 하기 때문에 상당한 시간 및 노력이 소비된다.
- <9> 요약하면, 새로운 DMC 촉매가 요구된다. 이러한 촉매는 실제적으로 비결정성이고 고활성인 것이 바람직하다. 또한, 이러한 촉매는 제조동안 간단한 여과로 쉽게 분리할 수 있고, 용이하게 분쇄되는 케이크가 되도록 건조할 수 있는 것이 바람직하다. 이상적인 촉매는, 불포화가 낮고, 고분자량 폴리올 테일의 양이 감소되고, 겔 형성 및 반응기 오염의 문제가 감소되는 폴리테트라 폴리올을 제공할 것이다. 또한, 이상적인 촉매는 매우 낮은 농도, 바람직하게는 폴리올로부터 촉매를 제거하기 위한 필요성을 극복하기에 충분히 낮은 농도에서 사용하기에 충분한 활성을 가질 것이다.

발명의 상세한 설명

- <10> 본 발명은 에폭시화물의 중합에 유용한 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매에 관한 것이다. 이러한 촉매는 DMC 화합물, 유기 착화제, 및 약 2내지 80중량%의 작용성화 중합체 또는 이러한 중합체로부터 유도한 수용성 염을 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 촉매를 제조하기 위한 방법, 및 이러한 촉매를 사용하여 에폭시화물 중합체를 제조하기 위한 방법을 포함한다.
- <11> 놀랍게도, 본 발명의 발명자는 아래에 정의한 바와 같은 작용성화 중합체를 포함하는 DMC 촉매는 실제적으로 비결정성이며 또한 에폭시화물을 중합하는데 고활성을 가짐을 알았다. 이러한 활성은 폴리에스테르가 혼입되어 있는 DMC 촉매에 대하여 이미 보고된 활성(미합중국 특허 제 5,482,908호 및 5,545,601호 참조)과 비교될 수 있으며, 작용성화 중합체가 없이 만들어진 비교 가능한 촉매의 활성보다 일반적으로 더 높다.
- <12> 본 발명의 촉매는 제조동안 간단한 여과에 의해 쉽게 분리됨으로써, 원심분리의 필요성이 회피된다. 이 밖에, 본 발명의 건조된 촉매는 큰 힘이 작용한 상태에서 분쇄할 필요 없이 쉽게 자유 흐름 분말이 된다.
- <13> 본 발명의 촉매를 이용하여 에폭시화물을 중합하면 매우 낮은 불포화를 갖는 폴리올이 생성된다. 이 밖에, 본 발명의 촉매를 이용하여 제조한 폴리올은 이것이 스트레스 조건하에서 제조되는 경우에도, 감소된 수준의 고분자량 폴리올 테일을 함유하고, 겔 형성 및 반응기 오염에 대한 문제가 감소된다.
- <14> 명백하게, 고활성 DMC 촉매를 제조하기 위한 해답은 고결정성 형태의 촉매 형성을 억제하는 것이다. 작용성화 중합체를 촉매내로 혼입하면, 제조 및 분리가 용이하고, 고활성이고, 고품질 폴리테트라 폴리올을 제공하는, 실제적으로 비결정성인 촉매가 생성된다.
- <15> 본 발명의 촉매는 이중 금속 시안화물(DMC) 화합물, 유기 착화제, 및 약 2내지 약 80 중량%의 작용성화 중합체 또는 이러한 중합체의 수용성 염을 포함한다.
- <16> 본 발명에서 유용한 이중 금속 시안화물 촉매는 수용성 금속 염과 수용성 금속 시안화물 염의 반응 생성물이다. 상기 수용성 금속 염은 다음 일반식 $M(X)_n$ 를 가지는 것이 바람직한데, 상기식에서 M은 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), 및 Cr(III)로 이루어진 그룹에서 선택된다. 더욱 바람직하게, M은 Zn(II), Fe(II), Ni(II), 및 Co(II)로 이루어진 그룹에서 선택된다. 상기 일반식에 있어서, X는 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안화물, 옥살산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복시산염, 및 질산염으로 이루어진 그룹에서 선택된 음이온인 것이 바람직하다. n의 값은 1 내지 3이고 M의 원자가 상태를 만족시킨다. 적당한 금속 염의 예로는 염화아연, 브롬화아연, 아세트산아연, 아세톤일아세트산아연, 벤조산아연, 질산아연, 황산철(II), 브롬화철(II), 염화코발트(II), 티오시안화코발트(II), 포름산니켈(II), 질산니켈(II), 및 이들의 혼합물 등이 있다.
- <17> 본 발명에서 유용한 이중 금속 시안화물을 제조하기 위해 사용되는 수용성 금속 시안화물 염은 다음 일반식 $(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$ 를 가지는 것이 바람직한데, 상기식에서 M'은 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(III), Cr(II), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV), 및 V(VI)로 이루어진 그룹에서 선택된다. 더욱 바람직하게, M'은 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(III), Ir(III), 및 Ni(II)로 이루어진 그룹에서 선택된다. 이러한 수용성 금속 시안화물 염은 이러한 금속들 중 하나 이상의 금속을 함유한다. 이러한 일반식에 있어서, Y는 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 이온이다. A는 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안화물, 옥살산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복시산염, 및 질산염으로 이루어진 그룹에서 선택된 음이온이다. a 및 b 양쪽 모두는 10이상의 정수이며, a, b, 및 c 전하의 합은 M'의 전하와 균형을 이룬다. 적당한 금속 시안화물 염으로는

헥사시아노코발트산(III)칼륨, 헥사시아노철산(II)칼륨, 헥사시아노철산(III)칼륨, 헥사시아노코발트산(III)칼슘, 헥사시아노이리듐산(III)리튬 등이 있다.

- <18> 본 발명에서 사용될 수 있는 이종 금속 시안화물의 예로는 헥사시아노코발트산(III)아연, 헥사시아노철산(III)아연, 헥사시아노철산(II)아연, 헥사시아노철산(II)니켈(II), 헥사시아노코발트산(III)코발트(II) 등이 있다. 이 밖에, 적당한 이종 금속 시안화물의 예로는 본원에 참조로 인용하는 미합중국 특허 제 5,158,922호에서 나열된 것들이 있다.
- <19> 본 발명의 DMC 촉매는 유기 착화제를 포함한다. 일반적으로, 이러한 착화제는, 예를들어 미합중국 특허 제 5,158,922호에서 가르쳐진 바와 같이, 당 업계에 잘 알려져 있는 것이다. 이러한 착화제는 촉매의 제조동안에 또는 촉매의 침전후에 곧 바로 부가된다. 보통, 과량의 착화제가 사용된다. 바람직한 착화제는 이종 금속 시안화물과 착화할 수 있는 수용성 헤테로원자 함유 유기 화합물이다. 적당한 착화제로는 알콜, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 황화물, 및 이들의 혼합물 등이 있다. 바람직한 착화제로는 에탄올, 이소프로필 알콜, n-부틸 알콜, 이소부틸 알콜, 2차-부틸 알콜, 및 3차-부틸 알콜이 있다. 3차-부틸 알콜이 가장 바람직하다.
- <20> 본 발명의 DMC 촉매의 핵심 성분은 작용성화 중합체 또는 이것의 수용성 염이다. 용어 "작용성화 중합체는 폴리에테르를 제외하고, 산소, 질소, 황, 인, 또는 할로겐을 함유하는 하나이상의 작용기를 포함하며, 비교적 우수한 용해도를 가지는 중합체, 다시말해서 3중량% 이상이 실온에서 물에 또는 물과 수혼화성 유기 용매의 혼합물에 용해하는 중합체 또는 이것으로부터 유도한 수용성 염을 의미한다. 상기의 수혼화성 유기 용매의 예로는 테트라히드로푸란, 아세톤, 아세토니트릴, t-부틸알콜 등이 있다. 수용해도는 이종 금속 시안화물의 형성 및 침전동안, 작용성화 중합체의 촉매 구조내로의 혼입 때문에 중요한 것이다.
- <21> 바람직한 작용성화된 중합체는 하기 일반식을 갖는다:



- <23> 상기 식에서, R'¹은 수소, -COOH, 또는 C₁-C₅알킬기이고, A는 -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -COR, -CN, -Cl, -Br, -C₆H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, 피리디닐, 및 피롤리도닐로 이루어진 그룹에서 선택된 하나이상의 작용기인데, 상기에서, R은 C₁-C₅ 알킬 또는 알케닐기이고, n은 약 5 내지 약 5,000의 값을 가진다. 더욱 바람직하게, n은 약 10 내지 약 500 이다.
- <24> 또한, 상기 중합체는 올레핀 또는 디엔과 같은 작용성화되지 않은 비닐 단량체, 예를들어 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌 등으로부터 유도한 반복 단위를 임의로 포함하는데, 이러한 경우, 상기 중합체 또는 이것으로부터 유도한 염은 물에서 또는 물과 수혼화성 유기 용매에서 비교적 우수한 용해도를 가져야한다.
- <25> 적당한 작용성화된 중합체의 예로는 폴리(아크릴아미드), 폴리(아크릴아미드-co-아크릴산), 폴리(아크릴산), 폴리(2-아실아미도-2-메틸-1-프로판술포산), 폴리(아크릴산-co-말레산), 폴리(아크릴로니트릴), 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(비닐 메틸 에테르), 폴리(비닐 에틸 에테르), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알콜), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(N-비닐피롤리돈-co-아크릴산), 폴리(N,N-디메틸아실아미드), 폴리(비닐 메틸 케톤), 폴리(4-비닐페놀), 폴리(4-비닐피롤리돈), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(아크릴산-co-스티렌), 폴리(비닐 설페이트)나트륨 염등이 있다.
- <26> 본 발명의 다른 바람직한 촉매에 있어서, 작용성화된 중합체는 폴리에스테르, 폴리카본에이트, 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산과 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸 셀룰로오스, 전분, 및 폴리아세탈로 이루어진 그룹에서 선택된다. 따라서, 작용성화 중합체는 예를들어, 폴리(에틸렌 글리콜 아디페이트), 폴리(디프로필렌 글리콜 아디페이트), 폴리(1,6-헥산디올 카본에이트), 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 폴리(비닐 부티랄-co-비닐 알콜-co-비닐 아세테이트)등등 및 이들의 염일 수 있다.
- <27> 본 발명의 촉매는 약 2 내지 약 80중량%(촉매의 총량을 기준으로)의 작용성화 중합체를 함유한다. 이러한 촉매는 약 5내지 70중량%의 그러한 중합체를 함유하는 것이 바람직하고, 가장 바람직한 범위는 약 10 내지 약 60중량%이다. 이러한 중합체없이 제조한 촉매와 비교하여 촉매 활성을 상당히 개선시키고자 하는 경우에는 약 2중량% 이상의 중합체가 필요하다. 약 80 중량%이상의 상기 중합체를 함유하는 촉매는 일반적으로 활성이 없고, 때때로 분리하기가 어렵다.
- <28> 작용성화 중합체의 분자량은 아주 넓은 범위에 걸쳐서 변할 수 있다. 그 중합체의 수평균 분자량은 약 300 내지 약 500,000 이고, 가장 바람직한 분자량 범위는 약 500 내지 약 50,000 이다.
- <29> 놀랍게도, 본 발명의 발명자는 전술한 작용성화 중합체를 포함하는 DMC 촉매는 실제적으로 비결정성이고 또한 예폭시화물을 중합하는데 높은 활성을 가짐을 알았다. 용어 "실제적으로 비결정성"은 경계가 잘 지워진 촉매 구조가 부족하거나, 또는 조성물의 분말 X-선 회절 패턴에서 예리한 선이 실제적으로 없는 특징이 있는 것을 의미한다. 미합중국 특허 제 5,158,922호에서 기술된 것들과 같은 통상적인 헥사시아노코발트산아연-글라임 촉매는 많은 예리한 선을 함유하는 분말 X-선 회절 패턴을 보이는데, 이는 촉매가 고도의 결정성을 가짐을 나타낸다(도 2 참조). 또한, 착화제를 사용하지 않고 제조한 헥사시아노코발트산 아연은 결정성이 높다(도 3 참조). 이와 비교하여, 본 발명의 촉매는, 미합중국 특허 제 5,470,813호 및 5,482,908호에서 기술된 것들과 마찬가지로, 실제적으로 비결정성이다(도 1 및 비교예9-11 참조).

- <30> 본 발명의 촉매 활성은 폴리에테르가 혼입되어 있는 촉매(미합중국 특허 제 5,482,908호 및 5,545,601호 참조)에 대하여 이미 보고된 것들과 비교될 수 있으며, 작용성화 중합체가 없이 제조한 비교 가능한 촉매의 활성보다 일반적으로 더 높다. 하기의 표 1에서 보인 바와 같이, 본 발명의 촉매는 20-25ppm 촉매 및 105°C에서 약 15g P0/min 이상의 활성을 가지는 반면에, 작용성화 중합체가 없이 제조한 촉매는 20ppm일 때 10g P0/min 이하의 활성을 가진다.
- <31> 미합중국 특허 제 5,470,813 호 및 5,482,908 호의 촉매와 마찬가지로, 본 발명의 촉매는 실제적으로 비결정성이다. 실제로, 본 발명의 촉매에 대한 분말 X-선 회절 패턴은 상기의 예전의 특허에서 기술된 것과 매우 유사하다. 분말 X-선 회절 패턴에 의한 촉매 특성화에 관련된 미합중국 특허 제 5,470,813 호 및 5,482,908 호의 가르침은 본원에 참조로 인용된다.
- <32> 본 발명의 촉매는 예리한 선이 실제적으로 없고 신호가 비교적 적다는데 특징이 있다. 도 1은 본 발명의 촉매(작용성화된 중합체로서 폴리(비닐 메틸 에테르)를 함유함, 실시예 4 참조), 미합중국 특허 제 5,482,908 호에 기술된 바와 같은 폴리에테르 함유 DMC 촉매(비교예 9 참조), 및 미합중국 특허 제 5,470,813 호에 기술된 바와 같은 중합체 첨가제를 함유하지 않는 실제적으로 비결정성인 DMC 촉매(비교예 10 및 11 참조)에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 도 1이 입증하는 바와 같이, 트레이스(trace)는 중합체 첨가제가 있거나 또는 없음에 상관없이, 그리고 중합체 첨가제의 종류(폴리에테르 또는 작용성화된 중합체)의 차이에 상관없이 매우 유사하다. 피이크의 정확한 위치는 작용성화 중합체의 양, 중합체의 성질, 및 유기 착화제의 성질에 어느 정도 의존한다. 일반적으로, 결정도는 작용성화 중합체의 함량이 증가할수록 감소한다.
- <33> 본 발명의 바람직한 촉매는 약 23 내지 약 24도 각의 두 세타(two theta)에 상응하는 약 3.7 내지 약 3.8의 디-스페이싱(d-spacing)에서, 하나의 비교적 예리한 분말 X-선 회절 피이크를 나타낸다. 이러한 피이크는 약 0.3의 최대폭 하프-맥스(full-width half-max;FWHM)값에 상응하는 약 280 옹스트롬의 미소결정 크기를 가진다. 바람직한 촉매에 있어서, 그 밖의 나머지 X-선 회절 패턴은 실제적으로 비결정성인데, 약 4.7 내지 4.9 옹스트롬(약 18 내지 19도 두 세타) 및 약 5.8 내지 6.2 옹스트롬(약 13 내지 15도 두 세타)의 디-스페이싱을 중심으로 하는 부가적인 두개의 넓은 피이크가 상기 패턴에서 두드러지게 보여진다. 아주 더 작은 부가적인 비결정성 피이크들이 보통 존재한다. 도 1은 3.75, 4.81 및 6.06의 디-스페이싱(옹스트롬)에서 분말 X-선 회절 피이크를 가지는 본 발명의 바람직한 촉매(작용성화 중합체=폴리(비닐 메틸 에테르))를 보여주고 있다.
- <34> 본 발명의 촉매는 제조동안 간단한 여과에 의해 쉽게 분리됨으로써, 원심분리의 필요성이 회피된다. 하기의 실시예들이 입증하는 바와 같이, 촉매를 세척 및 분리할 때 간단한 가압 여과가 사용될 수 있다. 비교예 10 및 11이 보여주는 바와 같이, 작용성화 중합체가 없을 때의 촉매 분리는 더욱 어려운 원심 분리 과정을 필요로 한다.
- <35> 본 발명의 건조된 촉매는 큰 힘을 가한 상태에서 분쇄할 필요없이 쉽게 자유 흐름 분말로 분해된다. 이는, 일반적으로 건조되어 케이크가 된 후 분쇄되어 분말이 되는 대부분의 DMC 촉매와 뚜렷이 대조되는 것이다. 비교예 10 및 11, 그리고 일본 특허출원 공개 제 3-245848 호에서 나타낸 바와 같이, 건조된 DMC 촉매 필터 케이크를 분말로 전환하기 위해 보통은 어려운 분쇄 단계가 필요하다. 본 발명의 촉매는 자유 흐름 분말로 쉽게 분해된다.
- <36> 본 발명의 촉매를 이용하여 에폭시화물을 중합하면 매우 낮은 불포화를 갖는 폴리올이 생성된다. 표 1이 나타내는 바와 같이, 130°C로 스트레스 조건하에서 제조한 분자량 8,000의 폴리(옥시프로필렌)디올에 대한 대표적인 불포화 수준은 0.004 내지 0.007meq/g이다. 본 발명의 촉매를 이용하여 제조한 폴리올은 낮은 촉매 농도 및 빠른 에폭시화물 부가와 같은 스트레스 조건하에서 제조되는 경우에도 고분자량 폴리올 테일을 감소된 수준으로 함유하고, 겔 형성 및 반응기 오염의 문제가 감소된다. 표 1이 나타내는 바와 같이, 작용성화 중합체가 없이 제조한 촉매는 20ppm 촉매 및 2시간 부가속도의 스트레스 조건하에서 프로필렌 옥사이드에 대하여 사용되는 때(비교예 11 참조), 허용불가능할 정도로 높은 점도(17,000cps), 비교적 높은 함량의 고분자량 폴리올 테일(100,000 이상의 피이크 분자량을 갖는 9260ppm의 폴리올), 및 겔 형성으로 인한 심각한 반응기 오염 문제를 갖는 폴리올을 제공한다. 본 발명의 촉매는 스트레스 조건하에서도 저함량의 고분자량 테일과 저점도를 가지며 반응기 오염 문제가 없는 폴리올을 제공함으로써 상기의 문제를 극복한다.
- <37> 명백히, 고효율 DMC 촉매를 제조하기 위한 해답은 고결정성의 촉매 형성을 억제하는 것이다. 비교적 높은 결정도를 가지는 DMC 촉매가 에폭시화물 중합체를 제조하기 위해 수십년간 사용되어왔지만, 비교적 낮은 결정도를 갖는 DMC 촉매가 더욱 바람직함이 이제 명백해졌다. 본 발명은 실제적으로 비결정성인 촉매에 대한 일반적인 방법을 제공한다. 작용성화 중합체를 촉매내에 혼입하면, 제조 및 분리가 용이하고, 활성이 높고, 고품질 폴리에테르 폴리올을 제공하는 실제적으로 비결정성인 촉매가 생성된다.
- <38> 본 발명은 이러한 촉매를 제조하기 위한 방법을 포함한다. 이 방법은 유기착화제 및 작용성화 중합체의 존재하에 금속염의 수용액과 금속 시안화물 염을 반응시키는 것을 포함한다.
- <39> 대표적인 방법에 있어서, 우선, 금속염(예를 들어, 염화아연)의 수용액과 금속 시안화물 염(예를 들어, 핵사시아노코발트산 칼륨)의 수용액이 유기 착화제(예를 들어, 3차-부틸 알콜) 및 작용성화 중합체의 존재하에 효율적인 혼합에 의해 반응하여 촉매 슬러리가 생성된다. 여기서, 금속염은 과량으로 사용된다. 이러한 촉매 슬러리는 이중 금속 시안화물인, 금속염과 금속 시안화물 염의 반응 생성물을 함유한다. 과량의 금속 염, 물, 착화제 및 작용성화 중합체가 또한 존재하는데, 이들은 촉매 구조내에 약간의 정도로 혼입되어 있다.
- <40> 상기 반응물들은 어떠한 원하는 온도에서 합쳐진다. 촉매는 약 실온 내지 약 80°C의 온도범위에서 제조되는 것이 바람직하는데, 더욱 바람직한 온도범위는 약 35°C 내지 약 60°C이다.
- <41> 유기 착화제 및 작용성화 중합체는 상기 염 수용액들중 어느 한쪽 또는 양쪽의 것과 함께 부가되거나, 또는 DMC 화합물의 침전후 곧바로 촉매 슬러리에 부가될 수 있다. 반응물들을 합치기 전에 착화제를 상기 염 수용액들중 어느 하나 또는 양쪽의 것과 사전 혼합하는 것이 일반적으로 바람직하다. 착화제

가 촉매 침전물에 부가되는 경우에는, 그 반응 혼합물은 최고 활성의 촉매가 생성되도록 균질화 장치 또는 고속 교반기를 이용하여 효율적으로 혼합되어야 한다. DMC 화합물의 침전후에 작용성화 중합체를 부가하는 것이 일반적으로 바람직하다. 그 후, 일반적으로 상기 중합체-함유 촉매는 여과, 원심분리, 경사분리 등과 같은 어떠한 적절한 방법에 의해 촉매 슬러리로부터 분리된다.

- <42> 분리된 중합체 함유 고형 촉매는 추가의 유기 착화제 및/또는 추가의 작용성화 중합체를 함유하는 수용액으로 세척하는 것이 바람직하다. 세척후, 촉매를 일정 중량에 도달할 때까지 진공하에서 건조시키는 것이 일반적으로 바람직하다. 촉매를 세척 및 분리하기 위한 적당한 기법은 본원에서 참조로 인용하는 미합중국 특허 제 5,482,908 호에 설명되어 있다.
- <43> 본 발명은 에폭시화물 중합체를 제조하기 위한 방법을 포함한다. 이 방법은 본 발명의 이중 금속 시안화물 촉매의 존재하에 에폭시화물을 중합하는 것을 포함한다. 바람직한 에폭시화물로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 및 이들의 혼합물 등이 있다. 이 방법은 랜덤(random) 또는 블록(block) 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 에폭시화물 중합체는, 예를들어, 히드록시기 함유 개시제의 존재하에 에폭시화물을 중합하여 유도한 폴리에스테르 폴리올일 수 있다.
- <44> DMC 화합물의 존재하에 에폭시화물과 공중합할 다른 단량체들이 다른 유형의 에폭시화물 중합체를 제조하기 위해 본 발명의 방법에 포함될 수 있다. 통상의 DMC 촉매를 사용하여 제조한 당업계에 알려져 지는 공중합체중 어떤 것이 본 발명의 촉매에 의해 제조될 수 있다. 예를들어, 에폭시화물은 미합중국 특허 제 3,278,457 호 및 3,404,109 호에서 가르쳐진 바와 같이 옥세탄과 공중합하여 폴리에테르를 생성하거나, 또는 미합중국 특허 제 5,145,883 호 및 3,538,043 호에서 가르쳐진 바와 같이 무수물과 반응하여 폴리에스테르 또는 폴리에테르 에스테르 폴리올을 생성한다. 이중 금속 시안화물 촉매를 사용하여 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리에테르에스테르 폴리올을 제조하는 것이 예를들어 미합중국 특허 제 5,223,583 호, 5,145,883 호, 4,472,560 호, 3,941,849 호, 3,900,518 호, 3,538,043 호, 3,404,109 호, 3,278,458 호, 3,278,457 호 및 다음 문헌 [J.L. Schuchardt and S.D. Harper, SPI Proceedings, 32nd Annual Polyurethane Tech./Market. Conf., (1989) 360]에서 충분히 설명되어 있다. DMC 촉매를 사용하여 폴리올을 합성하는 것에 관한 상기 미합중국 특허들의 가르침은 참조로 본원에 인용된다.
- <45> 본 발명의 촉매를 이용하여 제조한 폴리에테르 폴리올(또는 모놀)은 바람직하게는 약 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 6, 가장 바람직하게는 약 2 내지 3의 평균 히드록시 작용성을 가진다. 이러한 폴리올은 약 500 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 가지는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 수평균 분자량 범위는 약 1,000 내지 약 12,000 이고, 가장 바람직한 범위는 약 2,000 내지 약 8,000 이다.

도면의 간단한 설명

- <46> 도 1은 본 발명의 촉매(실시예4), 미합중국 특허 제 5,482,908호에서와 같이 제조한 폴리에테르-함유 DMC 촉매(비교예 9 참조), 및 미합중국 특허 제 5,470,813호에서 제조된 바와같이 작용성화 중합체 없이 제조한 실제적으로 비결정성인 촉매(비교예 10 및 11 참조)에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 보여준다.
- <47> 도 2는 통상적인 헥사시아노코발트산아연-글라임 촉매를 보여준다.
- <48> 도 3은 착화제없이 제조한 헥사코발트산아연을 보여준다.

실시예

- <49> 하기의 실시예는 다만 본 발명을 예시하기만 한다. 당업자는 본 발명의 정신 및 청구의 범위내에 있게되는 많은 변형예를 인식할 수 있다.
- <50> 실시예 1
- <51> 촉매 제조: 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)를 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.
- <52> 증류수에 용해된 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)의 5.0중량% 용액을 제조한다(용액 1). 증류수(275mL) 및 t-부틸 알콜(50mL)에 염화아연(75g)을 용해시켜서 용액 2를 제조한다. 50g의 용액 1을 상기 염화아연 용액에 부가한다. 증류수(100mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(7.5g)을 용해시켜서 용액 3을 제조한다. 상기 염화아연/폴리(N,N-디메틸아크릴아미드) 혼합물에 용액 3을 30분에 걸쳐서 부가하면서, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 반응 온도는 가열 또는 냉각용 코일을 이용하여 반응 동안 50°C로 유지한다. 다음에 혼합 강도를 40%로 증가시켜서 10 분간 혼합한다. 그 혼합물을 40 psig에서 5 마이크론 필터를 통해 가압 여과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(200mL)과 증류수(70mL)의 혼합물에서 재슬러리화하여, 그 혼합물을 10 분동안 40% 강도에서 균질화한 다음, 전술한 바와같이 가압 여과한다. 얻어지는 고체를 t-부틸 알콜(185mL)에서 재슬러리화하고, 세척 및 분리 공정을 반복한다. 얻어지는 필터 케이크를 진공 오븐에서 60°C로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 용이하게 분해한다. 이러한 촉매는 24 중량%의 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)를 함유한다. 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 10ppm 촉매일 때 23.8g PO/min 이다.
- <53> 실시예 2
- <54> 촉매 제조: 폴리(1-비닐피롤리돈)을 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.
- <55> 염화아연(75g)을 증류수(275mL) 및 t-부틸 알콜(50mL)에 용해시켜서 용액 1을 제조한다. 증류수(100mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(7.5g)을 용해시켜서 용액 2를 제조한다. 폴리(1-비닐피롤리돈)(8.0g)을 물(50mL) 및 t-부틸알콜(2.0mL)에 용해시켜서 용액 3을 제조한다. 용액 2를 용액 1에 30분에 걸쳐서 부가하면서, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 용액 2의 부가동안 반응 온도를 50°C로 유지한다. 다음에 혼합 강도를 40%로 증가시켜서 10 분간 혼합한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 그 혼합물에 용액 3을 부가하여 3분 동안 자성적으로 교반한 후, 40 psig에서 20 마이크론 필터를 통해 가

압 초과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(130mL)과 증류수(55mL)의 혼합물에서 재슬러리화하여, 그 혼합물을 10 분 동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 추가의 폴리(1-비닐피롤리돈)(2.0g)을 부가하고, 그 혼합물을 3분 동안 자성적으로 교반한 다음, 전술한 바와같이 가압 초과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(185mL)에서 재슬러리화하고, 40% 강도에서 10 분 동안 균질화한다. 균질화 장치의 작동을 멈춘다. 추가의 폴리(1-비닐피롤리돈)(1.0g)을 부가하고, 혼합, 여과 및 촉매 고체의 분리를 위에서 설명한 바와같이 수행한다. 얻어지는 케이크를 진공하에 60℃로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 용이하게 분해시킨다. 이러한 촉매는 22 중량%의 폴리(1-비닐피롤리돈)을 함유한다. 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 25ppm 촉매일 때 12.0g PO/min 이다.

<56> 실시예 3

<57> 촉매 제조: 폴리(1-비닐피롤리돈-co-아크릴산)을 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.

<58> 염화아연 용액(물에서 62.5중량%, 120g)을 증류수(235mL) 및 t-부틸 알콜(50mL)과 합쳐서 용액 1을 제조한다. 증류수(100mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(7.5g)을 용해시켜서 용액 2를 제조한다. 폴리(1-비닐피롤리돈-co-아크릴산)(8.0g)을 물(50mL) 및 t-부틸알콜(2.0mL)에 용해시켜서 용액 3을 제조한다. 용액 2를 용액 1에, 50℃로 30분에 걸쳐서 부가하면서, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 다음에 혼합 강도를 40%로 증가시켜서 10 분간 혼합한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 그 혼합물에 용액 3을 부가하여 3분 동안 자성적으로 교반한 후, 40 psig에서 20미크론 필터를 통해 가압 초과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(130mL)과 증류수(55mL)의 혼합물에서 재슬러리화하여, 그 혼합물을 10분동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 그 혼합물을 전술한 바와같이 가압 초과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(185mL)에서 재슬러리화하고, 40% 강도에서 10 분동안 균질화한다. 균질화 장치의 작동을 멈춘다. 촉매 고체의 여과 및 분리를, 위에서 설명한 바와같이 수행한다. 얻어지는 케이크를 진공하에 60℃로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 용이하게 분해시킨다. 이러한 촉매는 24 중량%의 폴리(1-비닐피롤리돈-co-아크릴산)을 함유한다. 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 20ppm 촉매일 때 17.2g PO/min 이다.

<59> 실시예 4

<60> 촉매 제조: 폴리(1-비닐 메틸 에테르)를 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.

<61> 증류수에 용해된 폴리(비닐 메틸 에테르)의 8.0% 용액을 제조한다(용액 1). 염화아연(37.5g) 및 10g의 용액 1을, 증류수(137.5mL) 및 t-부틸 알콜(25mL)과 합쳐서 용액 2를 제조한다. 증류수(50mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(3.75g)을 용해시켜서 용액 3을 제조한다. 17g의 용액 1을 t-부틸 알콜(1.0mL)과 혼합하여 용액 4를 제조한다. 용액 2에 용액 3을 50℃에서 15분에 걸쳐서 부가하면서, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 다음에 혼합 강도를 40%로 증가시켜서 10 분간 혼합한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 그 혼합물에 용액 4를 부가하여 3분 동안 자성적으로 교반한 후, 40 psig에서 20 미크론 필터를 통해 가압 초과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(65mL)과 증류수(27.5mL)에서 재슬러리화하고, 그 혼합물을 10 분동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화 장치의 작동을 멈춘다. 추가의 수성 폴리(비닐 메틸 에테르)(13.5g의 용액 1)을 부가하고, 그 혼합물을 3분 동안 자성적으로 교반한 다음, 전술한 바와같이 가압 초과한다. 얻어지는 케이크를 진공하에 60℃로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 용이하게 분해한다. 이러한 촉매는 8.0 중량%의 폴리(비닐 메틸 에테르)를 함유한다. 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 25ppm 촉매일 때 25g PO/min 이다. 도 1은 이러한 촉매에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 보여준다.

<62> 실시예 5

<63> 촉매 제조: 폴리(1-비닐 메틸 에테르) 및 폴리에테르 디올을 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.

<64> 염화아연(75g) 및 폴리(비닐 메틸 에테르)(3.0g)를 증류수(275mL) 및 t-부틸알콜(60mL)에 용해시켜서 용액 1을 제조한다. 증류수(100mL)에 헥사시아노코발트산칼륨(7.5g)을 용해시켜서 용액 2를 제조한다. 증류수(50mL) 및 t-부틸 알콜(2.0mL)에 폴리(옥시프로필렌 디올)(1,000의 분자량, 8.0g)을 용해시켜서 용액 3을 제조한다. 용액 1에 용액 2를 50℃에서 30분에 걸쳐서 부가하면서, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 다음에 혼합 강도를 40%로 증가시켜서 10 분간 혼합한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 그 혼합물에 용액 3을 부가하고, 3분 동안 자성적으로 교반한 후, 40 psig에서 20 미크론 필터를 통해 가압 초과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(130mL)과 증류수(155mL), 및 폴리(비닐 메틸 에테르)(1.0g)에서 재슬러리화하고, 그 혼합물을 10 분동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 추가의 분자량 1,000의 폴리(옥시프로필렌)디올(2.0g)을 부가하고, 그 혼합물을 3분 동안 자성적으로 교반한 다음, 전술한 바와같이 가압 초과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(185mL) 및 폴리(비닐 메틸 에테르)(1.0g)에서 재슬러리화하고, 10 분동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 추가의 분자량 1,000의 폴리(옥시프로필렌)디올(1.0g)을 부가하고, 그 혼합물을 3분 동안 자성적으로 교반한다. 촉매 고체의 여과 및 분리를, 위에서 설명한 바와같이 진행한다. 얻어지는 케이크를 진공하에 60℃로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 용이하게 분해한다. 이러한 촉매는 20 중량%의 폴리(비닐 메틸 에테르) 및 폴리(옥시프로필렌)을 함유한다. 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 25ppm 촉매일 때 17.9g PO/min 이다.

<65> 실시예 6

<66> 촉매 제조: 폴리(1-비닐 메틸 에테르) 및 폴리에테르 디올을 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.

<67> 염화아연(37.5g)을 증류수(137.5mL) 및 t-부틸 알콜(25mL)에 용해시켜서 용액 1을 제조한다. 증류수(50mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(3.75g)을 용해시켜서 용액 2를 제조한다. 증류수(25mL) 및 t-부틸

알콜(5.0mL)에, 폴리(옥시프로필렌 디올)(1,000의 분자량, 4.0g)을 용해시켜서 용액 3을 제조한다. 용액 1에 용액 2를 50℃에서 15분에 걸쳐서 부가하면서, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 다음에 혼합 강도를 40%로 증가시켜서 10 분간 혼합한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 그 혼합물에 용액 3을 부가하고, 3분 동안 자성적으로 교반한 후, 40 psig에서 20 마이크론 필터를 통해 가압 여과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(65mL)과 증류수(27.5mL)에서 재슬러리화하고, 그 혼합물을 10 분동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 추가의 분자량 1,000의 폴리(옥시프로필렌)디올(1.0g)을 부가하고, 그 혼합물을 3분 동안 자성적으로 교반한 다음, 전술한 바와같이 가압 여과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(92.5mL) 및 폴리(비닐 에틸 에테르)(3.0g)에서 재슬러리화하고, 10 분동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 추가의 분자량 1,000의 폴리(옥시프로필렌)디올(0.5g)을 부가하고, 그 혼합물을 3분 동안 자성적으로 교반한다. 촉매 고체의 여과 및 분리를, 위에서 설명한 바와같이 진행한다. 얻어지는 케이크를 진공하에 60℃로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 용이하게 분쇄한다. 이러한 촉매는 18 중량%의 폴리(비닐 에틸 에테르) 및 결합된 폴리(옥시프로필렌)을 함유한다. 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 25ppm 촉매일 때 21.7g P0/min 이다.

<68> 실시예 7

<69> 촉매 제조: 폴리에스테르 폴리올을 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.

<70> 염화아연 용액(물에서 62.5 중량%, 120g)을 증류수(230mL) 및 t-부틸 알콜(50mL)과 합쳐서 용액 1을 제조한다. 증류수(100mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(7.5g)을 용해시켜서 용액 2을 제조한다. LEXOREZ 1080-55(2-메틸-1,3-프로판디올 및 아디프산으로 부터 얻은 촉합 중합체, Inolex Chemical Co.의 제품, 8.0g)을 물(50mL) 및 t-부틸알콜(2.0mL)에 용해시켜서 용액 3을 제조한다. 용액 2를 용액 1에 50℃로 30분에 걸쳐서 부가하면서, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 다음에 혼합 강도를 40%로 증가시켜서 10 분간 혼합한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 그 혼합물에 용액 3을 부가하고, 3분 동안 자성적으로 교반한 후, 40 psig에서 20 마이크론 필터를 통해 가압 여과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(130mL)과 증류수(55mL)의 혼합물에서 재슬러리화하여, 그 혼합물을 10 분 동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 추가의 폴리에스테르 폴리올(2.0g)을 부가하고, 그 혼합물을 3분 동안 자성적으로 교반한 다음, 전술한 바와같이 가압 여과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(185mL)에서 재슬러리화하고, 40% 강도에서 10 분동안 균질화한다. 균질화 장치의 작동을 멈춘다. 추가의 폴리에스테르 폴리올(1.0g)을 부가하고, 혼합, 여과 및 촉매 고체의 분리를, 위에서 설명한 바와 같이 수행한다. 얻어지는 케이크를 진공하에 60℃로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 쉽게 분쇄한다. 이러한 촉매는 5.0 중량%의 폴리에스테르 폴리올을 함유한다. 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 20ppm 촉매일 때 19.2g P0/min 이다.

<71> 실시예 8

<72> 촉매 제조: 폴리(1-비닐피롤리돈)을 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.

<73> 염화아연 용액(물에서 62.5 중량%의 $ZnCl_2$, 120g)을 증류수(230mL) 및 t-부틸 알콜(50mL)과 합쳐서 용액 1을 제조한다. 증류수(100mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(7.5g)을 용해시켜서 용액 2을 제조한다. 폴리(1-비닐피롤리돈)(8.0g)을 증류수(50mL) 및 t-부틸알콜(2.0mL)에 용해시켜서 용액 3을 제조한다. 용액 2를 용액 1에, 50℃로 30분에 걸쳐서 부가하면서, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 다음에 혼합 강도를 40%로 증가시켜서 10 분간 혼합한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 그 혼합물에 용액 3을 부가하고, 3분 동안 자성적으로 교반한 후, 40 psig에서 20 마이크론 필터를 통해 가압 여과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(130mL)과 증류수(55mL)에서 재슬러리화하고, 그 혼합물을 10 분동안 40% 강도에서 균질화한다. 균질화장치의 작동을 멈춘다. 추가의 폴리(1-비닐피롤리돈)(2.0g)을 부가하고, 그 혼합물을 3분 동안 자성적으로 교반한 다음, 전술한 바와같이 가압 여과한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(185mL)에서 재슬러리화하고, 40% 강도에서 10 분동안 균질화한다. 균질화 장치의 작동을 멈춘다. 촉매 고체의 여과 및 분리를, 위에서 설명한 바와같이 수행한다. 얻어지는 케이크를 진공 하에 60℃로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 용이하게 분쇄한다. 이러한 촉매는 22 중량%의 폴리(1-비닐피롤리돈)을 함유한다. 프로필렌옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 20ppm 촉매일 때 14.7g P0/min 이다.

<74> 비교예 9

<75> 촉매 제조: 폴리에테르 폴리올을 함유하는 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.

<76> 염화아연(283.5g)을 증류수(1039mL) 및 t-부틸 알콜(189mL)에 용해시켜서 용액 1을 제조한다. 증류수(378mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(28.35g)을 용해시켜서 용액 2을 제조한다. 폴리(옥시프로필렌)디올(1,000의 분자량, 30.2g)을 증류수(180mL) 및 t-부틸 알콜(7.6mL)과 혼합하여 용액 3을 제조한다. 용액 2를 용액 1에 50℃에서 1시간에 걸쳐서 부가한다. 용액 2의 부가후, 교반 속도를 10psig의 질소압하에서 1 시간동안 900rpm까지 증가시켰다. 그 후, 교반 속도를 450rpm까지 떨어뜨리고, 용액 3을 부가한 다음, 그 혼합물을 3 분간 교반했다. 고체를 40 psig에서 20 마이크론 필터를 통해 가압 여과하여 분리한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(492mL)과 증류수(201mL)의 혼합물에서 재슬러리화하고, 1 시간동안 900rpm으로 교반한다. 교반 속도를 450rpm까지 떨어뜨리고, 추가의 분자량 1,000의 폴리(옥시프로필렌)디올(7.6g)을 부가한다. 3 분간 혼합한 후, 고체를 위에서 설명한 바와 같이 분리한다. 얻어지는 필터 케이크를 t-부틸 알콜(700mL)에서 재슬러리화하고, 1 시간동안 900rpm으로 혼합한다. 교반 속도를 450rpm까지 떨어뜨리고, 추가의 분자량 1,000의 폴리(옥시프로필렌)디올(3.8g)을 부가한다. 3 분간 혼합한 후, 고체를 분리하고, 진공하에 60℃로 일정 중량까지 건조시킨다. 건조된 촉매를 자유 흐름 분말로 용이하게 분쇄한다. 이러한 촉매는 5.0 중량%의 폴리에스테르 폴리올을 함유한다. 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 25ppm 촉매일 때 20g P0/min 이다. 도 1은 이러한 촉매에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 보여준다.

<77> 비교예 10 및 11

- <78> 촉매 제조: 작용성화 중합체가 없이 제조한 헥사시아노코발트산아연/t-부틸 알콜 착물.
- <79> 헥사시아노코발트산 칼륨(8.0g)을 증류수(300mL) 및 t-부틸 알콜(50mL)에 용해시켜서 용액 1을 얻는다. 염화아연(75g)을 증류수(75mL)에 용해시켜서 용액 2를 제조한다. 증류수(378mL)에 헥사시아노코발트산 칼륨(28.35g)을 용해시켜서 용액 2를 제조한다. 용액 2를 용액 1에 30 분에 걸쳐서 부가하면서, 최대 혼합 강도의 20% 강도에서 균질화한다. 용액 2의 부가를 완료한 후, 그 혼합물을 최대 혼합 강도의 40% 강도에서 균질화한다. 그 혼합물을 17,000rpm에서 30분간 원심 분리하여, 고체를 분리한다. 그 고체를 t-부틸 알콜(155mL)과 증류수(55mL)에서 재슬러리화한다. 얻어지는 혼합물을 40% 강도에서 10 분간 균질화한 다음, 위에서 설명한 바와같이 원심분리한다. 얻어지는 고체를 진공하에 60℃로 일정 중량까지 건조시키고, 건조된 촉매를 어렵게 분쇄하여 자유 흐름 분말을 얻는다.
- <80> 프로필렌 옥사이드 중합에 대한 촉매의 활성은 50ppm 촉매(비교예 10)일때 17.9g P0/min 이고, 20ppm 촉매(비교예 11)일 때 9.3g P0/min 이다. 도 1은 이러한 촉매에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 보여 준다.
- <81> 실시예 A
- <82> 에폭시화물 중합: 속도 실험- - -일반적 과정
- <83> 1 리터의 교반 반응기에, 폴리옥시프로필렌 트리올(분자량 700)스타터(70g) 및 중합체 함유 헥사시아노코발트산아연 촉매(0.0114 내지 0.057g, 완성된 폴리올에서 20-100ppm 수준)를 장입한다. 그 혼합물을 교반하고, 105℃까지 가열하고, 진공하에 스트리핑하여 상기 트리올 스타터로 부터 물기를 제거한다. 반응기의 압력을 약 39in.(Hg)의 진공에 맞추고, 프로필렌 옥사이드(10-11g)를 한꺼번에 부가한다. 그 후, 반응기의 압력을 주의깊게 모니터한다. 반응기내에서 가속 압력 강하가 일어날 때 까지는 추가의 프로필렌 옥사이드는 부가하지 않는데, 그 압력 강하는 촉매가 활성화 되었다는 증거이다. 촉매 활성화가 입증되는때, 나머지 프로필렌 옥사이드(490g)를 점차적으로 부가하여 반응기의 압력을 약 10 psig로 유지한다. 프로필렌 옥사이드의 부가를 종료한 후, 그 혼합물을 일정 압력이 관측될 때 까지 105℃에서 유지한다. 이어서, 잔류 미반응 단량체를 폴리올 생성물로 부터 진공하에서 스트리핑하고, 그 폴리올을 냉각 및 회수한다.
- <84> 반응 속도를 측정하기 위하여, 반응시간(분)에 대한 P0소비량(g)의 플로트를 작성한다. 가장 가까운 포인트에서 커브의 기울기를 측정하여 반응속도(전환된 P0의 g/분)를 구한다. 이러한 선과, 상기 커브의 기선으로 부터 연장된 수평선의 교점을, 촉매가 활성화되는데 필요한 유도시간(분)으로 취한다. 측정된 반응 속도는 다음 (표1)에서 요약되어 있다.
- <85> 이러한 과정이 프로필렌 옥사이드 중합 속도를 측정하기 위해 사용되는 경우, 대표적으로 본 발명의 촉매는 105℃에서 20ppm의 촉매일 때 약 15g/min을 초과하는 속도로 P0를 중합한다. 본 발명의 촉매에 대한 에폭시화물 중합 속도는 작용성화 중합체없이 제조한 유사한 촉매(비교예 11 참조)의 속도보다 일관되게 높다.
- <86> 실시예 B
- <87> 폴리에테르 폴리올 합성: 분자량 8000의 폴리옥시프로필렌 디올
- <88> 1 리터의 교반 반응기에, 폴리옥시프로필렌 디올(분자량 725)스타터(65g) 및 헥사시아노코발트산아연 촉매(0.0173g, 25ppm)를 장입한다. 그 혼합물을 교반하고, 130℃까지 가열하고, 130℃에서 진공하에 스트리핑하여 상기 디올 스타터로 부터 물기를 제거한다. 처음에는 약 30 in.(Hg)의 진공하에서 프로필렌 옥사이드(12g)를 반응기에 도입하고, 반응기의 압력을 주의깊게 모니터한다. 반응기내에서 가속 압력 강하가 일어날 때 까지는 추가의 프로필렌 옥사이드는 부가하지 않는데, 그 압력 강하는 촉매가 활성화 되었다는 증거이다. 촉매 활성화가 입증되는때, 나머지 프로필렌 옥사이드(618g)를 2 시간 내지 6시간에 걸쳐서 점차적으로 부가한다(표 1 참조). 프로필렌 옥사이드의 부가를 종료한 후, 그 혼합물을 일정 압력이 관측될 때 까지 130℃에서 유지한다. 이어서, 잔류 미반응 단량체를 진공하에 80℃에서 폴리올 생성물로 부터 제거한다. (실시예 1-8 및 비교예 9-11 참조).
- <89> 상기의 실시예들은 단지 예시의 목적만을 갖는 것으로서, 하기의 청구의 범위가 본 발명의 범위를 한정한다.

산업상이용가능성

- <90> 본 발명의 촉매는 폴리우레탄 산업에서 사용되는 저불포화 폴리에테르 폴리올을 제조하는데 특히 유용하게 사용될 수 있다.
- <91> [표 1]. 작용성화 중합체를 함유하는 DMC 촉매:

실시예 번호	작용성화 중합체 첨가제	촉매활성: 6K 트리올 제조 (105°C, 10psig)		폴리올 성질 (25 ppm 촉매를 이용하여 130°C에서 제조한 8K 폴리(옥시프로필렌)디올)				
		촉매 (ppm)	중합속도 (gPO/min)	PO 부가시간 (h)	점도 (cps)	Mw/Mn	불포화 (meq/g)	HMW 테일 ³ (ppm)
1	폴리(N,N- 디메틸아크릴아미드)	100	23.8	6	3510	1.19	0.0054	-----
2	폴리(비닐피롤리돈)	25	12.2	2	5210	1.19	0.0054	4670
3	폴리(비닐피롤리돈- co-아크릴산)	20	17.2	2	8220	1.23	0.0045	6050
4	폴리(비닐 메틸 에테 르)	25	25.0	4	3150	1.14	0.0076	1210
5	폴리(비닐 메틸 에테 르)/ 폴리에테르 디올	25	17.9	4	3510	1.08	0.0058	1010
6	폴리(비닐 에틸 에테 르)/ 폴리에테르 디올	25	21.7	4	3450	1.08	0.0056	1520
7	LEXOREZ 1080-55 폴리에스테르 폴리올 ¹	20	19.2	2	4380	1.14	0.0044	3580
8	폴리(비닐피롤리돈)	20	14.7	2	4510	1.15	0.0045	3770
C9	폴리(옥시프로필렌)디 올 1000분자량	25	20.0	4	3360	1.16	0.0060	2000
C10	첨가제없음 ²	50	17.9	4	4150	1.23	0.0067	-----
C11	첨가제없음 ²	20	9.3	2	17000	1.35	0.0064	9260

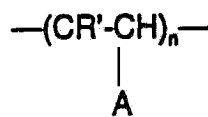
¹ Inolex Chemical Co.의 제품, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 아디프산으로부터 유도한 촉합중합체.
² 이러한 촉매를 이용한 8K 디올 합성동안에 겔 형성이 관측되었음.
³ 고분자량 테일은 폴리스티렌 스탠다드를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정하였을 때 >100,000의 피크 분자량을 갖는 추정된 양(ppm)의 폴리올임.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

- (a)이중 금속 시안화물과,
 (b)유기 착화제와,
 (c)폴리에테르를 제외한 약 2 내지 약 80중량%의 작용성화 중합체 또는 상기 중합체로부터 유도한 수용성 염을 포함하며,
 분말 X-선 회절 분석하였을 때 실제적으로 비결정성인 촉매.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 작용성화 중합체는 하기 일반식을 가지는 촉매:



상기 식에서, R'는 수소, -COOH, 또는 C₁-C₅알킬기이고, A는 -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR,

-COR, -CN, -Cl, -Br, -C₆H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -HRCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, 피리디닐, 및 피롤리도닐로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 작용기인데, 상기에서, R은 C₁-C₅ 알킬 또는 알케닐기이고, n은 약 5 내지 약 5,000의 값을 가진다.

청구항 3

제 2 항에 있어서, n은 약 10 내지 약 500의 값을 가지는 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 작용성화 중합체는 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산과 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸 셀룰로오스, 전분, 및 폴리아세탈로 이루어진 그룹에서 선택되는 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 이중 금속 시안화물은 헥사시아노코발트산아연인 촉매. 3차-부틸 알콜인 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 유기 착화제는 3차-부틸 알콜인 촉매.

청구항 7

(a)헥사시아노코발트산아연과,

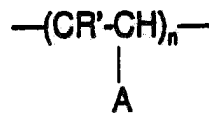
(b)3차- 부틸 알콜과,

(c)폴리에테르를 제외한 약 2 내지 약 80중량%의 작용성화 중합체 또는 상기 중합체로부터 유도한 수용성 염을 포함하며,

분말 X-선 회절 분석하였을 때 실제적으로 비결정성인 촉매.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 작용성화 중합체는 하기 일반식을 가지는 촉매:



상기 식에서, R'는 수소, -COOH, 또는 C₁-C₅알킬기이고, A는 -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -COR, -CN, -Cl, -Br, -C₆H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, 피리디닐, 및 피롤리도닐로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 작용기인데, 상기에서, R은 C₁-C₅ 알킬 또는 알케닐기이고, n은 약 5 내지 약 5,000의 값을 가진다.

청구항 9

제 8 항에 있어서, n은 약 10 내지 약 500의 값을 가지는 촉매.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 상기 작용성화 중합체는 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산과 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸 셀룰로오스, 전분, 및 폴리아세탈로 이루어진 그룹에서 선택되는 촉매.

청구항 11

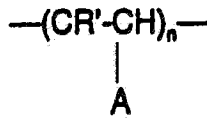
(a)헥사시아노코발트산아연과,

(b)3차-부틸 알콜과,

(c)폴리에테르를 제외한 약 2 내지 약 80중량%의 작용성화 중합체 또는 상기 중합체로부터 유도한 수용성 염을 포함하고,

분말 X-선 회절 분석하였을 때 실제적으로 비결정성인 촉매로서,

상기 작용성화 중합체는 하기 일반식을 가지는 촉매:



상기 식에서, R¹는 수소, -COOH, 또는 C₁-C₅알킬기이고, A는 -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -COR, -CN, -Cl, -Br, -C₆H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, 피리디닐, 및 피롤리도닐로 이루어진 그룹에서 선택된 하나이상의 작용기인데, 상기에서, R은 C₁-C₅ 알킬 또는 알케닐기이고, n은 약 5 내지 약 5,000의 값을 가진다.

요약

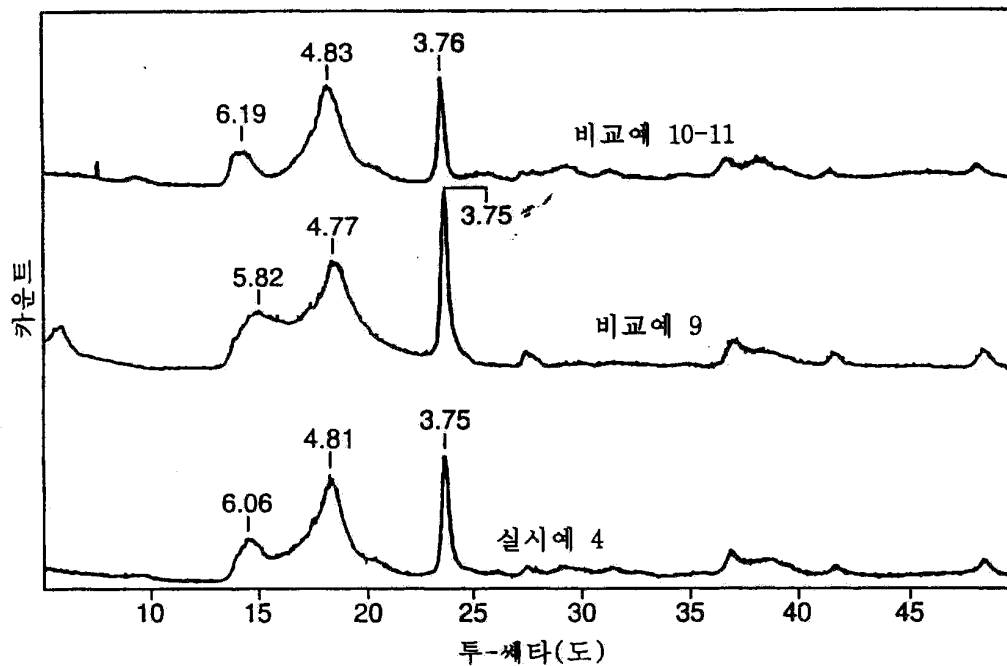
본원에서는 에폭시화물의 중합에 유용한 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매를 개시한다. 상기 촉매는 DMC화합물, 유기 착화제, 및 약 2 내지 약 80중량%의 작용성화 중합체 또는 상기 중합체로 부터 유도한 수용성 염을 포함한다. 상기 촉매는 제조 및 분리가 용이하고, 실제적으로 비결정성이며, 에폭시화물을 중합하는데 높은 활성을 가진다. 상기 촉매를 이용하여 제조한 폴리올은 대단히 낮은 불포화, 저점도, 및 감소된 수준의 고분자량 폴리올 테일을 가진다.

대표도

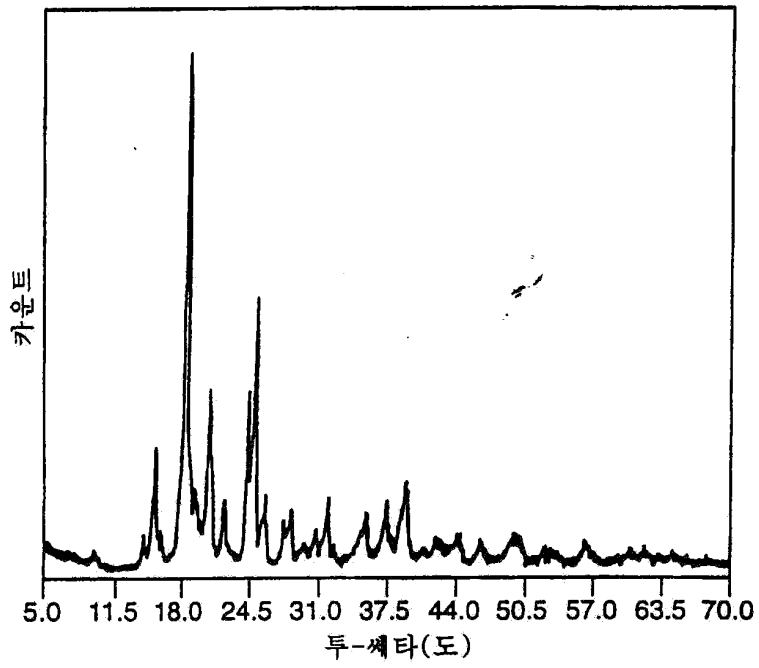
도 1

도면

도면 1



도면2



도면3

