

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0058559 (43) 공개일자 2012년06월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 63/82 (2006.01) C08G 63/87 (2006.01) C08G 63/06 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라체 38 (우: 67056)
(21) 출원번호 10-2012-7007267	(22) 출원일자(국제) 2010년08월16일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 게링게르 리오넬 프랑스 에프-67470 샤프하우즈-프레-셀트 엥파제 데 뽀와리에르 4 블로카 베로니카 독일 68163 만하임 콘타르트슈트라체 4 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2012년03월20일	(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/061895	(74) 대리인 김진희, 강승욱
(87) 국제공개번호 WO 2011/020815 국제공개일자 2011년02월24일	(30) 우선권주장 09168315.1 2009년08월20일 유럽특허청(EPO)(EP)	

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리에스테르 알콜의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 촉매의 존재 하에, 하나 이상의 다작용성 카르복실산과 하나 이상의 다작용성 알콜의 접촉 반응에 의해 그리고/또는 환형 에스테르의 접촉 개환 중합에 의해 폴리에스테르 알콜을 제조하고, 여기서 촉매로서는 제올라이트를 사용하는 폴리에스테르 알콜의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

필러 울리히

독일 67435 뉴슈타트 암 슈텍켄 14에이

보도 마렐

독일 68161 만하임 에스 6 20

마힌 울리케

독일 68259 만하임 안슈트라쎄 12

괴틀리히-호크 엘케

독일 67245 람브스하임 브룬켈바이제 9

특허청구의 범위

청구항 1

촉매의 존재 하에, 하나 이상의 다작용성 카르복실산과 하나 이상의 다작용성 알콜의 접촉 반응(catalytic reaction)에 의해 그리고/또는 환형 에스테르의 접촉 개환 중합(catalytic ring-open polymerization)에 의해 폴리에스테르 알콜을 제조하고, 여기서 촉매로서는 제올라이트를 사용하는, 폴리에스테르 알콜의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제올라이트가 티탄 제올라이트인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제올라이트는 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5th ed. Elsevier, 2001]에 따라 X선 결정학적으로 MFI, MOR, BEA, MWW, RRO, LEV, FER 구조로, 또는 MFI/MEL 혼성 구조로 할당될 수 있는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 제올라이트는 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5th ed. Elsevier, 2001]에 따라 X선 결정학적으로 MFI 구조, MEL 구조, 또는 MFI/MEL 혼성 구조로 할당될 수 있는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 전체 반응은 티탄 제올라이트의 존재 하에 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 티탄 제올라이트는 고정층으로서 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 티탄 제올라이트는 분말로서 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 반응은 2단(two-stage)으로 수행하고, 다음의 공정 단계:

(a) 각 경우 하나 이상의 디카르복실산과 각 경우 하나 이상의 폴리히드록실 화합물의 반응에 의해 하나 이상의 베이스 폴리에스테르 알콜을 제조하는 단계,

(b) 단계(a)로부터 유래된 생성물 또는 단계(a)로부터 유래된 생성물과 임의로 추가의 폴리히드록실 화합물과 혼합된 혼합물과 티탄 제올라이트를 반응시키는 단계

포함하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 단계(a)는 에스테르화 촉매의 존재 하에 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 단계(a)는 톨루엔설포산 및 금속-유기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 에스테르화 촉매의 존재 하에 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 금속-유기 화합물은 티탄 또는 주석을 기초로 하는 것인 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 금속-유기 화합물이 티탄 테트라부톡사이드 또는 주석(II) 옥토에이트, 디부틸주석 라우레이트 및/또는 주석 클로라이드인 제조 방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 단계(b)는 연속적으로 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 하나의 항에 따라 제조될 수 있는 폴리에스테르 알콜.

청구항 15

폴리우레탄을 제조하기 위한, 제14항에 따른 폴리에스테르 알콜의 용도.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 알콜의 제조 방법에 관한 것이며 그리고 또한 폴리우레탄을 제조하는데 있어서 그 폴리에스테르 알콜의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에스테르 알콜의 제조 및 폴리우레탄 화학에서의 그 생성물의 용도는 오랜 시간 동안 공지되어 오고 있으며 그리고 폭 넓게 기술되고 있다. 그러한 생성물은 일반적으로 다염기성 카르복실산 및/또는 카르복실산 유도체를 다가 알콜 또는 폴리올과 중축합 반응을 수행함으로써 제조된다. 예를 들면, 문헌 [Kunststoffhandbuch, volume VII, Polyurethane, Carl- Hanser-Verlag, Munich 1st edition 1966, edited by Dr. R Vieweg and Dr. A. Hoehtlen, and also 2nd edition 1983 and the 3rd revised edition 1993, edited by Dr. G. Oertel]이 언급될 수 있다. 또한, 폴리에스테르 알콜은 ω -히드록시카르복실산의 중축합에 의해 또는 락톤으로도 공지되어 있는 환형 에스테르의 개환 중합(ring-open polymerization)에 의해 제조될 수 있다.

[0003] 그러나, 또한 폴리에스테르 스크랩(scrap), 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 스크랩을 가공하는 것도 가능하다. 이러한 목적을 위해 많은 범위의 공정이 공지되어 있으며 그리고 기술되어 있다. 일부 공정의 기본은 폴리에스테르에서 테레프탈산의 디에스테르, 예를 들면 디메틸 테레프탈레이트로의 전환이다. DE-A 1003714 및 US-A 5,051,528에는 메탄올 및 트랜스에스테르화 촉매를 사용하는 트랜스에스테르화가 기술되어 있다.

[0004] 특히, 폴리우레탄(이후에는 또한 PUR이라고도 칭함), 구체적으로 연질 PUR 폼, 경질 PUR 폼 및 다른 기포 또는 비기포 PUR 재료를 제조하는데 있어서, 그러한 폴리에스테르 알콜의 용도는 출발 물질의 특정 선택 및 수행될 수 있는 중축합 기술을 필요로 한다. 폴리우레탄을 제조하기 위해서, 사용된 폴리에스테르 알콜은 낮은 산가를 갖는 것이 매우 중요하다. 문헌(Ullmann's Encyclopedia, Electronic Release, Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, 2000 under the keyword "polyesters", paragraph 2.3, "Quality Specifications and Testing")을 참조할 수 있다. 그 산가는 가능한 작아야 하는데, 그 이유는 말단 산 기가 말단 히드록실 기보다 디이소시아네이트와 더 느리게 반응하기 때문이다. 그러므로, 높은 산가를 갖는 폴리에스테르 알콜은 폴리우레탄을 형성하는 폴리에스테르 알콜과 이소시아네이트의 반응 동안 보다 낮은 분자량 축적(buildup)을 유발하게 된다.

[0005] 폴리우레탄 반응에 있어서 높은 산가를 갖는 폴리에스테르 알콜의 용도에 의한 추가 문제점은 이산화탄소의 유리(liberation)에 의한 아미드 형성이 다수의 말단 산기와 이소시아네이트의 반응에서 일어난다는 점이다. 따라서, 그 기체상 이산화탄소는 바람직하지 못한 버블 형성을 유발할 있다. 더구나, 유리 카르복실기는 폴리우레탄 반응에서 촉매작용을 손상시키며 그리고 또한 가수분해에 대한 결과로 생성된 폴리우레탄의 안정성을 손상시키게 된다.

[0006] 폴리에스테르 알콜을 제조하는 공지된 중축합 기법은, 반응 중 물이 제거되면서 촉매의 존재에서 대기압 및/또는 약간의 진공 하에 특히 150~280℃의 온도에서 서로 반응되는, 다작용성 방향족 및/또는 지방족 카르복실산 또는 이의 무수물, 및 2작용성, 3작용성 및/또는 그 이상 작용성 알콜, 특히 글리콜을 사용하는 것이다.

통상적인 기법은, 예를 들면 DE-A-2904184에 기술되어 있으며, 그리고 동시에 온도를 증가시키고 압력을 감소시키면서 적당한 촉매에 의한 합성의 개시에서 반응 성분들을 조합하는 단계를 포함한다. 이어서, 그 온도 및 감압은 합성 과정 동안 추가로 변경된다. 그 중축합 반응은 용매의 존재 또는 부재 하에서 수행할 수 있다.

[0007] 단점은 부산물이 고온에서 중축합 반응에서 자주 형성된다는 점이다. 게다가, 고온 중축합은 역반응을 회피하기 위해서 물을 배제하면서 수행해야 한다. 이는 일반적으로 감압 하에, 비활성 가스 대기 하에 또는 물의 완전 제거를 수행하는 인트레이너 가스(entrainer gas)의 존재 하에 축합을 수행함으로써 달성된다.

[0008] 고온에서 그러한 중축합의 추가 단점은 그 중축합이 비교적 느리게 진행된다는 점이다. 그러므로, 고온에서 중축합 반응을 가속시키기 위해서, 에스테르화 촉매가 빈번하게 사용된다. 사용된 전형적인 에스테르화 촉매는, 예를 들면 금속, 금속 산화물, 금속 염, 산, 예를 들면 황산, p-톨루엔설폰산, 또는 염기, 예를 들면 수산화칼륨 또는 나트륨 메톡사이드의 형태인 철, 카드뮴, 코발트, 납, 아연, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 안티몬, 마그네슘, 티탄 및 주석 촉매이다.

[0009] 이들 에스테르화 촉매는 균일하며 그리고 일반적으로 반응 종료 후 폴리에스테르 알콜 중에 잔존하게 된다. 여기서 단점은 폴리에스테르 알콜 중에 잔존하는 에스테르화 촉매가 가수분해에 대한 생성된 폴리에스테르 알콜의 저항성에 그리고 또한 그 폴리에스테르 알콜의 폴리우레탄으로의 보다 늦은 전환에 관여한다는 점이다.

[0010] 게다가, 폴리에스테르 알콜 중의 균일 촉매의 존재는 변색(discoloration)을 유발할 수 있다.

[0011] 이 단점을 해소하기 위해서, WO 2006/100231에는 효소가 촉매로서 사용되는, 폴리에스테르 알콜을 제조하는 공정이 기술되어 있다. 효소에 의한 폴리에스테르 알콜의 제조 또는 트랜스에스테르화는 배치 방식 또는 연속 방식으로 수행할 수 있다. 연속적인 공정에서, 그 촉매는 부동태화 형태로 존재하는 것이 바람직하고, 그 반응은 유동 반응기에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0012] 그러나, 폴리에스테르 알콜을 제조하기 위한 고온 중축합 및 효소적 촉매화된 중축합은 둘다 폴리에스테르 알콜의 제조가 복잡한 주변부가 필수적인 플랜트에서 축합 반응에 의해 수행된다는 점이다. 그 전형적인 고온 중축합 그리고 또한 효소 중축합은 액체 및/또는 고체의 계량된 첨가를 위해서 반응기 상의 설비를 필요로 한다. 물은 감압 하에 반응 혼합물로부터, 비활성 가스의 도입에 의해 또는 인트레이너 증류에 의해 제거되어야 한다. 게다가, 그 물은 증류에 의해 디올로부터 분리되어야 하는데, 왜냐하면 그 디올이 산 성분에 대한 반응 파트너로서 반응 혼합물에 잔존해야 하기 때문이다. 물과 디올의 분리는 일반적으로 증류 컬럼에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 감압을 발생시키는 장치, 예를 들면 펌프, 디올과 물을 분리하는 장치, 예를 들면 증류 컬럼, 또는 비활성 가스 스트림을 도입하기 위한 장치는 높은 자본 비용을 자초하게 된다. 더구나, 구체적으로 고온 축합의 경우에서, 반응기 내부 온도 160-270℃를 생성하는 설비가 필요하다.

[0013] 효소 촉매의 단점은 그의 높은 가격 및 결과로 생성된 폴리에스테르 알콜의 냄새 또는 색상에 대한 부작용이다. 더구나, 그 지지체로부터 효과의 탈착이 발생할 수 있다.

[0014] DE 10 2008 004 343에는 폴리에스테르 알콜의 제조 공정이 기술되어 있으며, 이 공정에서는 DMC 촉매라고도 칭하는 다중금속 시아니드 촉매가 불균일 촉매로서 사용된다. 그러한 촉매는 공지되어 있으며 그리고 반응성 수소 원자를 갖는 화합물로 알킬렌 옥사이드를 첨가함으로써 폴리에테르 알콜을 제조하기 위한 촉매로서 빈번하게 사용된다. 폴리에스테르 알콜의 제조에서, DMC 촉매는 매우 적합하지 않는 것으로 밝혀졌는데, 그 이유는 그 촉매 활성이 불만족스러우며 그리고 균일 생성물이 얻어지지 않기 때문이다.

[0015] EP 1679322에는 다작용성 알콜을 다작용성 카르복실산과 반응시킴으로써 폴리에스테르를 제조하는 공정이 기술되어 있다. 촉매로서는 금속 실리케이트가 사용된다. 그 문헌에 기술된 생성물은 폴리에스테르 알콜이 아니라 오히려 열가소성 생성물이다. 언급된 촉매의 용도는 매우 높은 고분자량을 갖는 생성물의 제조를 보다 용이하게 하는 것으로 언급되어 있다. 더구나, 생성물의 열가소성 처리에서의 거동 및 최종 생성물의 기계적 특성은 개선된 것으로 언급되어 있다. 구체적으로, 처리 동안 열적 분해되는 생성물에 대한 경향이 감소되는 것으로 언급되어 있다.

발명의 내용

[0016] 본 발명의 목적은 간단하며 그리고 저렴한, 불균일 촉매를 사용하여 폴리에스테르 알콜을 접촉 제조하는 공정을 개발하는 것이었다. 그 공정은 폴리우레탄을 생성하기 위한 복잡한 후처리(work-up)를 수행하는 일 없이 사용될 수 있는 무색의 촉매 무함유 생성물을 유도하게 된다. 게다가, 또한 고정층으로서 촉매를 사용하는 것

도 가능하다.

- [0017] 그 목적은 놀랍게도 폴리에스테르 알콜의 제조를 위한 촉매로서 제올라이트를 사용함으로써 달성될 수 있었다.
- [0018] 따라서, 본 발명은 촉매의 존재 하에, 하나 이상의 다작용성 카르복실산과 하나 이상의 다작용성 알콜의 접촉 반응에 의해 그리고/또는 환형 에스테르, 바람직하게는 락톤, 구체적으로 ϵ -카프로락톤의 접촉 개환 중합에 의해, 폴리에스테르 알콜을 제조하고, 여기서 촉매로서는 제올라이트를 사용하는 폴리에스테르 알콜의 제조 공정을 제공하게 된다.
- [0019] 본 발명의 공정의 실시양태에서, 폴리에스테르 알콜을 형성하는 단량체의 전체 반응은 제올라이트를 사용하여 수행하게 된다.
- [0020] 그러나, 또한 제올라이트를 사용하여 반응의 일부만 수행하는 것도 가능하다. 반응의 나머지 부분은 촉매의 부재 하에 또는 다른 에스테르화 촉매를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0021] 제올라이트는, 공지되어 있는 바와 같이, 다공성 개구가 마이크로다공성 범위에 있는 규칙적인 채널 및 케이지 구조를 갖는 결정질 알루미늄실리케이트이다. IUPAC에 따르면, 마이크로다공성은 직경이 2 nm 이하인 다공성이다. 그러한 제올라이트의 골격은 공통의 산소 브릿지를 통해 연결되어 있는 SiO_4 및 AlO_4 사면체로 구성되어 있다. 유사한 방식으로, 제올라이트와 유사한 구조를 갖는 AIPO, MeAPO, MeAPSO로서 공지된 PO_4 및 AlO_4 사면체로 구성된 알루미늄포스페이트, 및 마찬가지로 제올라이트와 유사한 구조를 갖는 ZIP로서 공지된 금속 이니다졸레이트가 존재하게 된다. 제올라이트와 유사한 이들 물질은 모두 본 발명의 영역 내에 포함된다. 공지된 구조에 대한 개관은 예를 들면 문헌[Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 5th ed. Elsevier, 2001]에서 찾아 볼 수 있다.
- [0022] 임의의 알루미늄을 포함하지 않으며 그리고 티탄이 Ti(IV)으로서 부분적으로 실리케이트 격자 내에서 Si(IV)와 치환되는 제올라이트가 또한 공지되어 있다. 이러한 티탄 제올라이트, 특히 MFI 유형의 결정 구조를 갖는 것들 및 이들을 제조하는 가능한 방식은, 예를 들면 EP-A 311 983 및 EP-A 405-978에 기술되어 있다. 규소 및 티탄 이외에도, 그러한 물질은 또한 알루미늄, 지르코늄, 게르마늄, 주석, 철, 코발트, 니켈, 갈륨, 붕소 또는 소량의 불소와 같은 추가 금속을 포함할 수 있다.
- [0023] 제올라이트로서는 티탄을 포함하는 것(이후에는 티탄 제올라이트라고 칭함)을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 그 용어 티탄 제올라이트는 제올라이트 구조 내에 혼입된, 이산화규소 이외의 티탄을 소량으로 포함하는 물질을 언급한 것이다.
- [0024] 바람직한 티탄 제올라이트는 이의 구조, 예를 들면 MFI, MEL, BEA, MOR, MWW 구조, 특히 X선 결정학적으로 MFI, MOR, BEA, MWW, RRO, LEV, FER 구조로, 구체적으로 MF 구조, MEL 구조 또는 MFI 및/또는 MEL 혼성 구조로 할당될 수 있는 유형 내에 펜타실 단위를 갖는 것들이다. 이러한 유형의 제올라이트는, 예를 들면
- [0025] 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5th ed. Elsevier, 2001]에 기술되어 있다.
- [0026] 언급된 티탄 제올라이트는 일반적으로 SiO_2 공급원, 티탄 공급원, 예컨대 이산화티탄 또는 티탄 알콕사이드 및 그 구조를 형성하는 질소 함유 유기 템플레이트, 예를 들면 테트라프로필암모늄 히드록사이드의 혼합물을, 임의로 알칼리 금속 화합물을 첨가하면서, 고온에 있는 압력 용기에서 수 시간 내지 수 일 범위에 있는 기간 동안 반응시켜서 결정질 생성물을 형성시킴으로써 제조된다. 그 결정질 생성물은 분리, 예를 들면 여과하며, 세정하고, 건조시키며, 그리고 상승된 온도에서 하소 처리하여 유기 질소 염기를 제거한다. 폴리에스테르 알콜을 제조하는 본 발명에 따른 촉매에서, 티탄 대 규소와 티탄의 합계의 비율은 일반적으로 0.01:1 내지 0.1:1 범위 내에 있다. 이러한 방식으로 얻어진 분말에서, 티탄은 제올라이트 골격 내에 교대하는 4배, 5배 또는 6배 배위로 적어도 부분적으로 존재한다. MFI 구조를 갖는 티탄 제올라이트는 특정한 X선 회절 패턴에 의해 그리고 또한 약 960 cm^{-1} 에서의 적외선(IR) 영역에서 골격 진동 밴드에 의해 확인될 수 있고, 따라서 알칼리 금속 티타네이트 또는 결정질 및 비정질 TiO_2 상과는 상이할 수 있는 것으로 공지되어 있다.
- [0027] 이러한 방식으로 제조된 티탄 제올라이트는 분말, 분무 건조된 응집체 또는 성형체, 예컨대 압출물, 분쇄된 물질, 링, 중공 실린더, 구 또는 펠렛의 형태로 사용될 수 있다. 성형 공정으로서, 일반적으로 촉매의 경우에 통상적인 바와 같이 적당한 성형을 위한 모든 방법을 이용하는 것이 가능하다. 성형이, 예를 들면 보통 1

내지 10 mm, 특히 2 내지 5 mm의 직경을 갖는 압출물을 형성하도록, 통상적인 압출기에서 압출에 의해 수행되는 공정이 바람직하다. 결합제 및/또는 보조제가 필요한 경우, 혼합 또는 혼련 공정은 압출에 선행하는 것이 유리하다. 필요한 경우, 하소 처리 단계를 압출 후에 수행한다. 얻어진 압출물은 임의로 분쇄하여, 바람직하게는 0.1 내지 5 mm, 특히 0.5 내지 2 mm의 입자 직경을 갖는 과립 또는 분쇄된 물질을 형성한다.

[0028] 적합한 결합제는 주로 그러한 공정에 사용된 모든 화합물이고; 화합물, 특히 규소, 알루미늄, 붕소, 인, 지르코늄 및/또는 티탄의 산화물 또는 그 외 점토, 예를 들면 몬모릴로나이트(montmorillonite), 카올린 또는 벤토나이트 또는 다른 제올라이트가 바람직하다. 성형 단계에서 실리카 졸로서 또는 테트라알콕시실란의 형태로 도입될 수 있는 이산화규소는 결합제로서 매우 중요하다. 압밀(consolidation) 성형 공정을 위한 보조제로서, 예를 들면 압출 보조제를 언급할 수 있으며; 통상적인 압출 보조제는 메틸셀룰로오스이다. 이러한 물질은 일반적으로 이후 하소 처리 단계에서 완전 연소된다.

[0029] 성형체를 형성하도록 처리된 촉매는 촉매의 총 질량을 기준으로 하여 50 중량% 이하를 포함하고, 결합제 함량은 0.1 내지 30 중량%인 것이 바람직하고, 2 내지 20 중량%인 것이 특히 바람직하다.

[0030] 촉매는 일반적으로 상승된 온도, 바람직하게는 100 내지 800°C, 특히 바람직하게는 200 내지 600°C 및 해당 기술 분야의 당업자에 의해 공지된 조건에 의해 활성화된다. 수 많은 경우에서, 촉매는 공기, 빈약한 공기, 즉 공기 것보다 더 적은 산소 비율을 갖는 질소와 산소의 혼합물과 반응시키거나, 또는 유기 용매 또는 물로 추출 또는 세정함으로써 재생될 수 있다.

[0031] 분말로서 사용될 때, 촉매는 폴리에스테르 알콜의 중량을 기준으로 하여 0.001 내지 1 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 촉매의 양은 폴리에스테르 알콜의 중량을 기준으로 하여 0.15 내지 0.25 중량% 범위의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0032] 반응 후, 촉매는 생성물로부터 제거된다. 이는 여과에 의해 수행하는 것이 바람직하다.

[0033] 정제 후, 폴리에스테르 알콜은 보통 1 ppm 미만의 티탄 및 100 ppm 미만의 규소, 바람직하게는 0.5 ppm 미만의 티탄 및 50 ppm 미만의 규소, 매우 바람직하게는 0.2 ppm 미만의 티탄 및 20 ppm 미만의 규소, 구체적으로 0.1 ppm 미만의 티탄 및 10 ppm 미만의 규소를 포함한다.

[0034] 분리된 촉매는 공정에 재사용될 수 있다. 여기서, 촉매는 재사용 전에 부착되어 있는 폴리에스테르 알콜을 제거할 수 있다.

[0035] 주로, 촉매는 또한 폴리에스테르 알콜 중에 잔존할 수 있지만, 이는 바람직하지 않는데, 왜냐하면 그것이 폴리우레탄, 특히 열가소성 폴리우레탄(TPU)을 형성하는 추가 처리에서 문제를 야기할 수 있기 때문이다.

[0036] 설명된 촉매의 존재 하에 출발 물질에서 폴리에스테르 알콜로의 전환은 이러한 목적에 통상적인 조건 하에 수행된다.

[0037] 폴리에스테르 알콜의 제조는, 기술된 바와 같이, 다작용성 카르복실산을 다작용성 알콜과 반응시킴으로써 수행하는 것이 바람직하다.

[0038] 폴리에스테르 알콜의 제조는 1단 또는 2단으로 수행할 수 있다. 1단 공정에서, 카르복실산과 알콜의 에스테르화가 전체 반응 동안 수행되고, 이어서 최종 형성된 폴리에스테르 알콜이 회수된다. 2단 반응에서, 폴리에스테르 알콜이 제1 단(a)에서 제조되며 그리고 이것이 제2 단(b)에서 추가의 카르복실산 및 알콜과 반응하거나 또는 폴리에스테르 알콜과 반응하게 된다.

[0039] 전체 반응 또는 반응의 일부는 제올라이트 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 2 단 반응에서, 제1 단은 제올라이트 촉매를 사용하여 수행할 수 있으며 그리고 제2 단은 다른 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 절차가 이용되는 경우, 제2 단은 제올라이트 촉매를 사용하여 수행하는 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명의 공정에 의해 제조된 폴리에스테르 알콜은, 원하는 용도에 따라 좌우되어, 20 내지 400 mg KOH/g 범위의 수산가를 갖는다. 연질 폴리우레탄 폼 및 기포형 또는 열가소성 폴리우레탄 탄성중합체를 제조하는데 사용된 폴리에스테르 알콜의 수산가는 20 내지 250 mg KOH/g 범위에 있는 것이 바람직하다. 경질 폴리우레탄 폼에 사용하기 위한 폴리에스테르 알콜은 100 mg KOH/g 이상, 특히 100 내지 400 mg KOH/g 범위의 수산가를 갖는 것이 바람직하다.

[0041] 다작용성 카르복실산으로서는, 보통 디카르복실산, 예컨대 지방족 디카르복실산, 바람직하게는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 테칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 또는 다른 지방족 디

카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산이 사용된다. 디카르복실산은 개별적으로 또는 상호 혼합물로 사용될 수 있다. 디카르복실산 대신에 또는 디카르복실산과의 혼합으로, 또한 상응하는 디카르복실산 유도체, 예를 들면 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 디카르복실산 에스테르 또는 이의 무수물, 예를 들면 프탈산 무수물을 사용하는 것이 가능하다.

[0042] 적당한 폴리히드록실 화합물은 모두 적어도 2가 알콜이지만, 바람직하게는 디올 성분, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 네오펜틸 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올이 바람직하다. 폴리 에스테르 알콜의 작용가(functionality)를 증가시키기 위해서, 3작용성 또는 그 이상 작용성 알콜이 또한 사용될 수 있다. 그러한 알콜의 예로는 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨이 있다. 또한, 2개 이상의 히드록실 기를 갖는 올리고머 또는 폴리머 생성물을 사용하는 것도 가능하다. 그러한 생성물의 예로는 폴리테트라히드로푸란, 폴리락톤, 폴리글리세롤, 폴리에테롤, 폴리에스테롤 또는 α - ω -디히드록시폴리부타디엔이 있다.

[0043] 폴리에스테르 알콜을 제조하기 위해서, 유기 폴리카르복실산 및/또는 유도체 및 다가 알콜은 1:1 내지 2.1, 바람직하게는 1:1.05-1.9의 몰비로 중축합되는 것이 바람직하다.

[0044] 폴리에스테르 알콜의 1단 제조 또는 폴리에스테르 알콜의 2단 제조의 반응 단계(a)는, 설명되어 있는 바와 같이, 물을 제거하면서 다작용성 카르복실산과 다작용성 알콜을 반응시킴으로써 수행한다. 공정 단계(a)는 교반기 및 증류 컬럼이 구비된 교반형 탱크 반응기에서 수행하는 것이 바람직하다. 이 장치는 일반적으로 닫힌 계이고, 일반적으로 진공 펌프에 의해 진공 처리될 수 있다. 출발 물질은 교반하면서 그리고 바람직하게는 공기의 배출(예를 들면, 질소 대기 중에 또는 감압 하에)을 실시하면서 가열한다. 중축합에 형성된 물은 저압 또는 연속적인 감압에서 분리 제거되는 것이 바람직하다(참조: Batchwise Vacuum-Melt-Verfahren, Houben-Weyl 14/2, 2).

[0045] 반응 온도는 160 내지 280℃의 범위에 있는 것이 바람직하다. 압력은 반응 과정 동안 서서히 감소되고, 최종 압력은 200 mbar 이하인 것이 바람직하다. 이 압력에서, 반응은 원하는 정도의 전환율로 지속된다.

[0046] 1단 공정에서, 전체 반응은 제올라이트 촉매를 사용하여 수행할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 반응 과정 동안 상이한 촉매들을 사용하는 것도 가능하지만, 이러한 실시양태는 바람직하지 않다. 1단 공정에 의해 제조된 폴리에스테르 알콜은 보통 상기 기술된 수산가 및 2 mg KOH/g 이하의 산가를 갖는다.

[0047] 폴리에스테르 알콜의 2단 제조에서, 단계(a)의 반응 생성물은 200 g/mol 내지 10,000 g/mol 범위, 특히 바람직하게는 500-5000 g/mol 범위에 있는 수 평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다.

[0048] 단계(a)에서 제조된 베이스 폴리에스테르 알콜의 산가는 바람직하게는 10 g KOH/kg 이하, 보다 바람직하게는 5 g/KOH/kg 이하, 구체적으로 2 g KOH/kg 이하인 것이 바람직하다. 그 산가는 폴리에스테롤 중의 유리 유기산 함량의 측정 수단으로서 작용한다. 산가는 샘플 1 g(또는 1kg)의 중화에 소비된 KOH mg(또는 KOH g)의 수에 의해 결정된다.

[0049] 단계(a)에서 제조된 베이스 폴리에스테르 알콜의 작용가는, 사용된 원료에 따라 좌우되어, ≥ 1.9 내지 4.0인 것이 바람직하고, 2.0 내지 3.0 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0050] 설명되어 있는 바와 같이, 단계(a)는 제올라이트 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 그러나, 그것은 또한 촉매를 사용하는 일 없이 또는 바람직하게는 통상적인 에스테르화 촉매를 사용하여 수행할 수도 있다. 통상적인 에스테르화 촉매는 금속-유기 화합물, 예컨대 티탄 테트라부톡사이드, 주석 디옥토에이트 또는 디부틸주석 디라우레이트, 산, 예컨대 황산, p-톨루엔설폰산 또는 염기, 예컨대 수산화칼륨 또는 나트륨 메톡사이드인 것이 바람직하다. 이러한 에스테르화 촉매는 일반적으로 균일하고, 일반적으로 반응 종결 후에 폴리에스테르 알콜 중에 잔류한다. 이 반응은 160-280℃, 바람직하게는 200-260℃에서 수행된다.

[0051] 2단 공정의 제2 공정 단계(단계(b))는 제올라이트 촉매에 의해 전적으로 수행되는 것이 바람직하다. 단계(b)에서 수행된 반응은

[0052] 1. 추가의 글리콜 분해(glycolysis) 없이 제올라이트 촉매에 의해 촉매화된 트랜스에스테르화,

[0053] 2. 추가의 트랜스에스테르화 없이 제올라이트 촉매에 의해 촉매화된 글리콜 분해, 또는

[0054] 3. 제올라이트 촉매에 의해 촉매화된 트랜스에스테르화 및 제올라이트 촉매에 의해 촉매화된 글리콜 분해 또

는 알콜 분해를 포함하는 혼성 반응

[0055]

이다.

[0056]

제올라이트 촉매에 의해 촉매화된 트랜스에스테르화(번호 1 참조)에서, 단계(a)로부터 유래된 2 이상의 베이스 폴리에스테르 알콜은 충분한 양의 제올라이트 촉매를 사용하여 혼합하지만, 이러한 경우, 추가적인 다작용성 폴리히드록실 화합물(디올, 글리콜)이 첨가된다. 이는 이상적인 경우에 사용된 모든 베이스 폴리에스테르 알콜의 단량체의 랜덤 공중합체인 신규한 폴리에스테르의 형성을 유도하게 된다.

[0057]

제올라이트에 의해 촉매화된 글리콜 분해에서, 단계(a)로부터 유래된 단지 하나의 베이스 폴리에스테르 알콜만이 하나 이상의 폴리히드록실 화합물, 바람직하게는 디올 또는 폴리올 및 적당한 양의 제올라이트 촉매와 반응하게 된다. 이러한 경우, 베이스 폴리에스테르 알콜의 평균 분자량은 일반적으로 글리콜 분해 또는 에스테르 결합 일부의 알콜 분해에 의해 감소된다.

[0058]

대안으로서, 제올라이트에 의해 촉매화된 트랜스에스테르화 및 제올라이트 촉매에 의해 촉매화된 글리콜 분해 또는 알콜 분해를 포함하는 혼성 반응이 또한 공정 단계(b)에서 일어날 수 있다. 여기서, 단계(a)로부터 유래된 2 이상의 베이스 폴리에스테르 알콜과 하나 이상의 다작용성 폴리히드록실 화합물, 바람직하게는 디올 또는 폴리올의 혼합물이 적당한 양의 제올라이트 촉매와 반응된다. 평균 분자량에서 또는 베이스 폴리에스테르 알콜의 다른 물질 파라미터, 예를 들면 점도, 산가 또는 용점에서의 변화는, 이러한 공정 단계(b)의 변형에서, 특정 사례에서 사용된 성분에 따라, 특히 사용된 베이스 폴리에스테르 알콜의 유형 및 양에 따라 그리고 사용된 폴리히드록실 화합물의 유형 및 양에 따라 좌우된다.

[0059]

단계(b)로부터 유래된 최종 생성물의 특성은 마찬가지로 단계(b)에 따른 트랜스에스테르화 또는 글리콜 분해가 종결 전에 선행되었는지에 따라 좌우된다. 이어서, 단계(b)에 따른 트랜스에스테르화 또는 글리콜 분해의 완성은 반응 시간에 따라 좌우되며, 긴 반응 시간은 결과적으로 완전한 트랜스에스테르화 또는 글리콜 분해를 유도한다. 단계(b)에서 트랜스에스테르화에 대한 반응 시간은 최종적으로 얻어진 폴리에스테르 알콜이 전형적인 1단의 고온 중축합 공정에 의해 제조된 폴리에스테르 알콜과 매우 유사한 특성을 갖도록 선택되는 것이 바람직하다. 단계(b)에 따른 트랜스에스테르화 또는 글리콜 분해에 대한 반응 시간은 1 내지 36 시간, 바람직하게는 2 내지 24 시간일 수 있다.

[0060]

공정 단계(b)에서 반응은, 공정 단계(a)에서의 것과 마찬가지로, 용매의 존재 하에 또는 용매의 부재 하에("벌크 상태"의 반응) 수행할 수 있다.

[0061]

공정 단계(b)에서 반응이 용매의 존재 하에 수행되는 경우, 모든 공지된 용매, 특히 용매 톨루엔, 디옥산, 헥산, 테트라히드로푸란, 시클로헥산, 크실렌, 디메틸 설펍사이드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 클로로포름을 사용하는 것이 가능하다. 그 용매의 선택은 특정 사례에서 사용된 출발 물질(베이스 폴리에스테르 알콜 및 폴리히드록실 화합물)에 따라 좌우되고, 특히 이들의 용해도 특성에 따라 좌우된다. 그러나, 용매의 존재 하에 공정 단계(b)의 반응은 이것이 추가의 공정 하위 단계, 즉 용매 중의 하나 이상의 폴리에스테르 알콜의 용해 및 반응 후 그 용매의 제거를 포함하는 단점을 갖는다. 게다가, 용매 중의 하나 이상의 베이스 폴리에스테르 알콜의 용해는, 그 베이스 폴리에스테르 알콜의 소수성에 따라 좌우되므로, 문제가 될 수 있으며 수율을 감소시킬 수 있다.

[0062]

공정의 추가 바람직한 실시양태에서, 공정 단계(b)는 베이스 폴리에스테르 알콜 및 필요한 경우 추가의 폴리히드록실 화합물을 사용하여 수행하는 것이 바람직하고, 이들은 함께 0.1 중량% 이하, 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.03 중량% 이하, 구체적으로 0.01 중량% 이하의 물 함량을 갖는다. 공정 단계(b) 동안 보다 높은 물 함량에서, 가수분해가 또한 트랜스에스테르화 이외에도 발생하므로, 폴리에스테르 알콜의 산가는 단계(b) 동안 바람직하지 못하 방식으로 증가하게 된다. 따라서, 본 발명 공정의 단계(b)를 수행할 때, 0.1 중량% 이하, 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.03 중량% 이하, 특히 0.01 중량% 이하의 최종 생성물로서 낮은 산가를 갖는 특별한 폴리에스테르 알콜의 형성을 유도하게 된다. 낮은 산가를 갖는 폴리에스테르 알콜은 일반적으로 높은 산가를 갖는 폴리에스테르 알콜보다 가수분해에 대하여 더 안정한데, 그 이유는 유리산 기가 역반응, 즉 가수분해를 촉매화하기 때문이다.

[0063]

0.1 중량% 이하의 물 함량을 갖는 폴리에스테르 알콜의 제조는 10 mg KOH/g 이상의 산가를 갖는 폴리에스테르 알콜을 유도하게 된다. 하지만, 그러한 높은 산가(10 mg KOH/g 이상의 것)를 갖는 폴리에스테르 알콜은 적합하지 않거나 대부분의 공업적 용도, 특히 폴리에스테르 알콜의 제조에 사용하는 것에 대하여 단지 제한된 적합성만을 갖는다.

- [0064] 또한, 폴리에스테르 알콜은, 대기 습도 및 온도에 따라 좌우되어, 0.01 중량% 이상, 하지만 일반적으로 0.02 중량% 이상, 일부 사례에서는 0.05 중량% 이상의 물을 흡수하게 된다. 전환의 정도 및 사용된 베이스 폴리에스테르 알콜의 분자량에 따라 좌우되는 경우, 그러한 물 농도는 평형 물 농도보다 더 높다. 폴리에스테르 알콜이 공정 단계(b) 전에 건조되지 않는 경우, 폴리에스테르 알콜의 가수분해가 불가피하게 발생하게 된다.
- [0065] 그러므로, 단계(b)에서 사용된 베이스 폴리에스테르 알콜의 물 함량은 공정 단계(b)에서 트랜스에스테르화 전에 건조에 의해 감소되는 것이 바람직하다. 사용하고자하는 임의의 다작용성 폴리히드록실 화합물, 예를 들면 디올은 트랜스에스테르화에서 상기 언급된 낮은 물 함량을 얻기 위해서 트랜스에스테르화 반응 전에 건조되는 것이 바람직하다. 건조는 종래 기술로부터 공지된 통상적인 건조 방법에 의해, 예를 들면 분자체 위에서의 건조에 의해 또는 강하 막 증발기(falling film evaporator)에 의해 수행할 수 있다. 대안으로서, 낮은 수분 함량, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.03 중량% 이하, 구체적으로 0.01 중량% 이하를 갖는 베이스 폴리에스테르 알콜은, 또한 공정 단계(a)에 따른 반응, 및 전적으로 비활성 조건 하에, 예를 들면 비활성 가스 대기 중에, 바람직하게는 질소 대기 중에 하나 이상의 베이스 폴리에스테르 알콜의 임의의 일시적 저장을 수행함으로써 얻어질 수 있다. 이러한 경우, 베이스 폴리에스테르 알콜은 개시부터 환경으로부터 비교적 많은 양의 물을 흡수할 가능성이 전혀 없게 된다. 따라서, 별도의 건조 단계가 불필요하게 될 수 있다.
- [0066] 그러므로, 본 공정의 추가의 바람직한 실시양태에서, 단계(a)로부터 유래된 하나 이상의 베이스 폴리에스테르 알콜은 일시적으로 저장되고, 바람직하게는 비활성 가스 대기 중에 일시적으로 저장되므로, 공정 단계(b)에서 반응 전에 물 함량을 낮게 유지하게 된다. 따라서, 2 이상의 베이스 폴리에스테르 알콜의 혼합물은 매우 특이한 물리적 특성을 갖는 구체적인 특정 폴리에스테르 알콜, 및 트랜스에스테르화에 및 폴리히드록실 화합물에 의한 임의의 추가의 글리콜 분해 후에 특정 구조를 갖는 구체적인 특정한 폴리에스테르 알콜을 얻기 위해서 임의로 비율로 일시적으로 저장된 베이스 폴리에스테르 알콜로부터 구성될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 2단 공정에 의해 제조된 폴리에스테르 알콜은 일반적으로 비교적 낮은 산가, 즉 바람직하게는 폴리에스테롤 g 당 KOH 3 mg 이하의 산가, 보다 바람직하게는 폴리에스테르 알콜 g 당 KOH 2 mg 이하의 산가, 보다 바람직하게는 폴리에스테르 알콜 g 당 KOH 1 mg 이하의 산가를 갖는 것이 바람직하다.
- [0068] 이러한 낮은 산가는, 특히 공정 단계(b)에서 수행되고, 그 공정 단계(b)는 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 0.03 중량% 이하, 구체적으로 0.01 중량% 이하의 물 함량에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0069] 상기 설명된 바와 같이, 폴리에스테르 알콜은 또한 환형 에스테르, 바람직하게는 락톤, 구체적으로 ϵ -카프로 락톤의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다. 이러한 환형 에스테르는 단독으로 또는 상기 기술된 출발 물질과의 혼합으로 사용될 수 있다.
- [0070] 공정 단계(a)를 수행하기 위해서, 사용이 전형적인 고온 중축합에 공지되어 있는 모든 반응기를 사용하는 것이 가능하다(참조: Ullmann Encyclopedia (Electronic Release), chapter: Polyesters, paragraph: Polyesters as Intermediates for Polyurethane).
- [0071] 공정 단계(b)는 보통 50-160°C의 온도 범위에서, 바람직하게는 대기압에서 수행한다. 이 반응은 수분을 배출하면서, 예를 들면 질소를 반응 혼합물 위로 통과시켜서 수분을 배출하면서, 비활성 대기 중에서 수행하는 것이 바람직하다. 공정 단계(b)는 가열된 교반형 탱크 또는 고정층 반응기에서 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명의 공정은 배치 방식, 연속적 방식 또는 연속적 방식으로 수행할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 공정에 의해 제조된 폴리에스테르 알콜은 이소시아네이트와 반응시킴으로써 추가 처리하여 폴리우레탄, 예를 들면 경질 폴리우레탄 폼, 연질 폴리우레탄 폼, 인테그랄 폼, 예를 들면 신발 밑창(shoe sole)을 형성시킬 수 있는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 사용 분야는 열가소성 폴리우레탄 탄성중합체(또한 TPU라고도 칭함)의 제조이다.
- [0073] 폴리우레탄을 제조하는 공정은 마찬가지로 일반적으로 공지되어 있다. 예를 들면, 열가소성 폴리우레탄은 디이소시아네이트를 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 2개 이상의 수소 원자를 갖는 화합물, 바람직하게는 2작용성 알콜 및 필요한 경우 50 내지 499의 분자량을 갖는 사슬 연장제와, 촉매 및/또는 통상적인 보조제의 존재 하에, 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0074] 디이소시아네이트로서는, 통상적인 방향족, 지방족, 고리지방족 및/또는 방향지방족 이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트, 예를 들면 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 나프탈

렌 1,5-디이소시아네이트(NDI), 톨릴렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-바이페닐 디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄 디이소시아네이트 및/또는 페닐렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌 및/또는 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸-부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트 메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 1-메틸시클로헥산 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디이소시아네이트(H12MDI), 2,6-디이소시아네이트-헥산카복실산 에스테르, 1,4- 및/또는 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산(HXDI), 시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥산 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트 및/또는 디시클로헥실메탄 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디이소시아네이트, 바람직하게는 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 나프탈렌 1,5-디이소시아네이트(NDI), 톨릴렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디이소시아네이트(H12MDI), 및/또는 IPDI, 특히 4,4'-MDI 및/또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 H12MDI를 사용하는 것이 가능하다.

[0075] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 화합물로서는, 상기 설명된 바와 같이, 본 발명의 폴리에스테르 알콜을 사용한다. 이들과 혼합하여, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 일반적으로 공지된 화합물, 예를 들면 일반적으로 "폴리올"이라는 용어로 요약되는 폴리에스테롤, 폴리에테롤 및/또는 폴리카르보네이트 디올을 사용하는 것이 가능하고, 그 화합물은 500 내지 12,000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 6,000 g/mol, 구체적으로 800 내지 4,000 g/mol의 분자량, 및 바람직하게는 1.8 내지 2.3, 보다 바람직하게는 1.9 내지 2.2, 구체적으로 2의 평균 작용가를 갖는다. 이소시아네이트에 대하여 반응성인 화합물로서 본 발명의 폴리에스테르 알콜을 전적으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0076] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 화합물은 또한 사슬 연장제를 포함한다. 사슬 연장제로서, 일반적으로 공지된, 50 내지 499의 분자량을 갖는 지방족, 방향지방족, 방향족 및/또는 고리지방족 화합물, 바람직하게는 2 작용성 화합물, 예를 들면 알킬렌 라디칼 내에 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸디올, 바람직하게는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,3-프로판디올, 1,2-에틸렌 글리콜 및/또는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 디알킬렌, 트리알킬렌, 테트라알킬렌, 펜타알킬렌, 헥사알킬렌, 헵타알킬렌, 옥타알킬렌, 노나알킬렌 및/또는 데카알킬렌 글리콜, 바람직하게는 비분지형 알칸디올, 구체적으로 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올을 사용하는 것이 가능하다.

[0077] 디이소시아네이트의 NCO 기와 구성 성분의 히드록실 기 사이의 반응을 가속화하는 촉매가 일반적으로 사용된다. 그 촉매로는 해당 기술 분야에 공지된 통상적인 3급 아민, 예를 들면 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸-아미노에톡시)에탄올, 디아자비스시클로[2.2.2]옥탄 등, 특히 방향족 금속 화합물, 예컨대 티탄 에스테르, 철 화합물, 예컨대 철(III) 아세틸아세토네이트, 주석 화합물, 예를 들면 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트 또는 지방족 카복실산의 디알킬 주석 염, 예를 들면 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트 등이 있다. 촉매는 일반적으로 폴리히드록실 화합물의 100 중량부를 기준으로 하여 0.00001 내지 0.1 중량부의 양으로 사용된다.

[0078] 촉매 이외에도, 통상적인 보조제가 또한 구성 성분(formative component)에 첨가될 수 있다. 언급될 수 있는 예로는 표면 활성 물질, 난연제, 핵 형성제, 윤활제 및 몰드 박리제, 염료 및 안료, 억제제, 가수분해, 열, 광, 산화 또는 변색에 대한 안정화제, 미생물 분해에 대한 보호제, 무기 및/또는 유기 충전제, 강화 물질 및 가소화제가 있다.

[0079] 상기 언급된 보조제 및 첨가제에 관한 보다 상세한 내용은 전문가 문헌, 예를 들면 문헌[Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich, 2001]에서 찾아 볼 수 있다. 이 문헌에서 언급된 모든 분자량은 단위[g/mol]을 갖는다.

[0080] TPU의 경도를 조정하기 위해서, 구성 성분 폴리올 및 사슬 연장제는 비교적 넓은 몰비 범위 내에서 다양할 수 있다. 사용하고자 하는 폴리올 대 전체 사슬 연장제의 몰비는 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 1:1 내지 1:4인 것이 유용한 것으로 밝혀졌고, TPU의 경도는 사슬 연장제의 함량이 증가함에 따라 증가한다.

[0081] 폴리우레탄의 제조는 공지된 방법에 의해 배치 방식으로 또는 연속 방식으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 반응 압출기 공정을 이용하거나 또는 원-샷(one-shot) 또는 프리폴리머 공정, 바람직하게는 원-샷 공정에 의한 벨트 공정을 이용하여 제조할 수 있다. 프리폴리머 공정에서, 반응시키하고자 하는 성분들 이소시아네이트, 폴리올 및 필요한 경우 사슬 연장제, 촉매 및/또는 보조제는 서로 연속적으로 또는 동시적으로 혼합될 수 있다.

며, 반응은 즉각적으로 개시된다. 압출기 공정에서, 구성 성분들 이소시아네이트, 폴리올 및 필요한 경우 사슬 연장제, 촉매 및/또는 보조제가 개별로 또는 혼합으로 압출기 내로 도입되고, 보통 100 내지 280℃, 바람직하게는 140 내지 250℃의 온도에서 가열된다. 얻어진 TPU가 압출, 냉각 및 가소화된다.

본 발명의 공정은 놀랍게도 폴리에스테르 알콜을 제조하는데 요구되는 반응 시간을 감소시키는 것을 가능하게 한다. 그 폴리에스테르 알콜은 개선된 저장 안정성 및 낮은 색수(color number)를 나타낸다. 폴리에스테르 알콜을 사용하여 제조된 폴리우레탄의 특징적인 특성에서 그리고 처리 특성에서 단점이 존재하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 이하 실시예에서 예시된다.

실시예 1 제올라이트 압출물의 제조

티탄 제올라이트 분말 3.0 kg을 팬 밀(pan mil)에서 Ludox(등록상표) AS 40 2.5 kg, 33.5% 세기 폴리스티렌 분산액 3.83 kg, Walocel(등록상표) 120 g, 폴리에틸렌 옥사이드 40 g 및 물 1000 g과 65 분 동안 혼합하였다. 이어서, 그 혼합물을 140 bar의 압력에서 압출하여 1.5 mm 압출물을 생성하였다. 이 압출물을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 이어서 공기 중에 490℃에서 5 시간 동안 하소 처리하였다. 이로써 1.5%의 Ti 함량 및 44.0%의 Si 함량을 갖는 압출물 3.75 kg이 생성되었다.

폴리에스테르 알콜의 제조

비교예 1

아디프산 6040.1 g, 에틸렌 글리콜 1406.8 g, 1,4-부탄디올 2042.6 g, 티탄 테트라부톡사이드 1 ppm 및 주석 옥토에이트 5 ppm를 12 리터의 부피를 갖는 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 이 혼합물을 교반하면서 180℃로 가열하여 그 온도에서 3 시간 동안 유지하였다. 형성된 물은 증류에 의해 제거하였다.

이어서, 그 혼합물을 240℃로 가열하고 그 온도에서 감압 40 mbar 하에, 1 mg KOH/g의 산가가 얻어질 때까지, 유지하였다.

형성된 무색의 액체 폴리에스테르 알콜은 다음의 특징적인 특성을 가졌다:

수산가(hydroxyl number): 56.5 mg KOH/g

산가(acid number): 0.10 mg KOH/g

점도: 670 mPa.s, 75℃

물 함량: 0.04%

색수(Color number): 64 APHA/Hazen

사이클 시간: 14 시간

폴리에스테르 알콜의 금속 함량: Ti: 0.21 ppm; Sn: 1.2 ppm

비교예 2

아디프산 5301.6 g, 1,6-헥산디올 1586.4 g, 1,4-부탄디올 2419.5 g 및 주석 옥토에이트 10 ppm를 12 리터의 부피를 갖는 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 이 혼합물을 교반하면서 180℃로 가열하고 그 온도에서 3 시간 동안 유지하였다. 형성된 물은 증류에 의해 제거하였다.

이어서, 그 혼합물은 240℃ 가열하고, 그 온도에서 40 mbar의 감압 하에, 1 mHg 이하의 산가가 도달할 때까지, 유지하였다.

형성된 무색의 액체 폴리에스테르 알콜은 다음의 특징적인 특성을 가졌다:

수산가: 56 mg KOH/g

산가: 0.27 mg KOH/g

점도: 690 mPa.s, 75℃

물 함량: 0.1%

- [0106] 색수: 50 APHA/Hazen
- [0107] 사이클 시간: 11 시간
- [0108] 폴리에스테르 알콜의 금속 함량: 2.6 ppm
- [0109] 실시예 1
- [0110] 아디프산 6040.1 g, 에틸렌 글리콜 1406.8 g, 1,4-부탄디올 2042.6 g 및 티탄 제올라이트 촉매 18.9 g을 12 리터 부피를 갖는 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 이 혼합물을 교반하면서 180℃로 가열하여 그 온도에서 3 시간 동안 유지하였다. 형성된 물은 증류에 의해 제거하였다.
- [0111] 이어서, 그 혼합물을 240℃로 가열하고, 그 온도에서 40 mbar의 감압 하에, 1 mg KOH/g의 산가가 도달할 때까지, 유지하였다.
- [0112] 여과에 의한 티탄 제올라이트 촉매의 제거로, 다음의 특성을 갖는 무색의 액체 폴리에스테르 알콜이 생성되었다:
- [0113] 수산가: 57 mg KOH/g
- [0114] 산가: 0.1 mg KOH/g
- [0115] 점도: 660 mPa.s, 75℃
- [0116] 물 함량: 0.05%
- [0117] 색수: 12 APHA/Hazen
- [0118] 사이클 시간: 10 시간
- [0119] 폴리에스테르 알콜의 금속 함량: Ti: < 0.1 ppm
- [0120] 실시예 2
- [0121] 아디프산 5301.6 g, 1,6-헥산디올 1586.4 g, 1,4-부탄디올 2419.5 g 및 티탄 제올라이트 18.6 g을 12 리터의 부피를 갖는 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 이 혼합물을 교반하면서 180℃로 가열하고, 이 온도에서 3 시간 동안 유지하였다. 형성된 물은 증류에 의해 제거하였다.
- [0122] 이어서, 그 혼합물을 240℃로 가열하고, 그 온도에서 40 mbar의 감압 하에, 1 mg KOH/g의 산가가 도달할 때까지, 유지하였다.
- [0123] 여과에 의한 티탄 제올라이트 촉매의 제거로, 다음의 특성을 갖는 무색의 액체 폴리에스테르 알콜이 생성되었다:
- [0124] 수산가: 56 mg KOH/g
- [0125] 산가: 0.51 mg KOH/g
- [0126] 점도: 680 mPa.s, 75℃
- [0127] 물 함량: 0.04%
- [0128] 색수: 18 APHA/Hazen
- [0129] 사이클 시간: 9 시간
- [0130] 폴리에스테르 알콜의 금속 함량: Ti: < 0.1 ppm

표 1

[0131]	폴리에스테르	디올	OH가 (mg KOH/g)	산가 (mg KOH/g)	점도(75℃) (mPa.s)	색수 (APHA/Hazen)	사이클 시간(h)
	비교예 1	에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올	56.5	0.1	670	64	14
	비교예 2	1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올	56	0.27	690	50	11

실시예 1	에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올	57	0.1	660	12	10
실시예 2	1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올	56	0.51	680	18	9

[0132] 상기 표 1은 본 발명의 공정에 의해 제조된 폴리에스테롤이 보다 짧은 사이클 시간으로 제조될 수 있으며 그 리고 본 발명의 공정에 의해 제조된 폴리에스테롤이 보다 낮은 변색을 갖는다는 점을 보여준다.