



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0105406
 (43) 공개일자 2014년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/00 (2006.01) *C08G 65/10* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0020312
 (22) 출원일자 2014년02월21일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 13156351.2 2013년02월22일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
 로렌츠, 클라우스
 독일 41539 도르마겐 한스-뵈클러-스트라쎄 9아
 아이흐만, 마르쿠스
 독일 40547 뒤셀도르프 자르베르텐스트라쎄 9
 (74) 대리인
 위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리에테르 폴리올의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 실온에서 고체인 출발 화합물을 기재로 하는, 복록별 폴리에테르 사슬 구조를 갖는 폴리에테르 폴리올의 무용매 제조 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 1개의 제레비티노프(Zerevitinov)-활성 수소 원자를 갖는 적어도 1종의 출발 화합물을 촉매의 첨가 하에 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드와 반응시키고, 상기 적어도 1종의 출발 화합물은 40°C 이상의 융점을 갖는 것인,

제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 출발 화합물을 기재로 하고, 적어도 75 중량%의 옥시에틸렌 단위를 각각 포함하는 n개의 E_n 블록, 및 적어도 60 중량%의 옥시프로필렌 단위를 각각 포함하는 m개의 P_m 블록 (여기서, n 및 m은 각각 1 내지 10의 자연수임)을 갖는 폴리에테르 폴리올의 제조 방법이며,

프로필렌 옥시드와의 반응을 하기 부등식 1의 조건 하의 P_m 블록(들)의 계량된 첨가 동안 수행하고,

폴리에테르 폴리올 중 옥시에틸렌 단위의 총 함량이, 계량투입된 알킬렌 옥시드의 총 질량을 기준으로 5 내지 90 중량%인 것

을 특징으로 하는 방법.

<부등식 1>

$$\frac{x_m(PO)}{x(OH) * t_m(PO) * OHZ} < 0.0060 \quad [g/(h*\{mg KOH\})]$$

상기 식에서,

$x_m(PO)$ 는 P_m 블록에 대해 계량투입된 프로필렌 옥시드의 몰량 (mol)으로서 정의되고,

$x(OH)$ 는 폴리에테르 폴리올 중 히드록실 기의 몰량 (mol)으로서 정의되고,

$t_m(PO)$ 는 P_m 블록의 프로필렌 옥시드에 대한 계량투입 시간 (hr)으로서 정의되고,

OHZ 는 폴리에테르 폴리올의 계산된 OH가 ($mg KOH/g$)로서 정의되고,

m은 상기 정의된 바와 같다.

청구항 2

제1항에 있어서, P_m 블록(들)이 상기 블록(들)에 대해 계량투입된 알킬렌 옥시드의 총 질량을 기준으로 적어도 75 중량%의 옥시프로필렌 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이 계량투입된 알킬렌 옥시드의 총 질량을 기준으로 85 중량% 이하의 옥시에틸렌 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 E_n 블록이 적어도 90 중량%의 옥시에틸렌 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하나의 E_n 블록이 말단 블록인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 폴리올의 계산된 OH가가 50 mg KOH/g 내지 400 mg KOH/g 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이, 출발물질로부터 유래된 구조 단위를 제외하는, 전적으로 E_n 및 P_m 블록으로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 40°C 미만의 융점을 갖는 적어도 1종의 추가 출발 화합물이 모든 출발 화합물의 총 질량을 기준으로 30 중량% 이하의 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 출발 화합물과 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 및 임의의 추가 알킬렌 옥시드 화합물의 반응에 용매가 사용되지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 염기성 촉매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 최종 생성물의 양을 기준으로 0.004 내지 1.0 중량%, 특히 0.05 내지 1.0 중량%의 농도로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 촉매가 수산화칼륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 1종의 출발 화합물과 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 반응이 70 내지 170°C, 특히 100 내지 160°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 출발 화합물이 펜타에리트리톨, 수크로스, 트리메틸올프로판 및/또는 소르비톨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

20°C에서 특히 시각적으로 투명하고/하거나 균질한, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조 가능한 폴리에테르 폴리올.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 실온에서 고체이며 제레비티노프(Zerevitinov)-활성 수소 원자를 갖는 출발 화합물 상에 알킬렌 옥시드(에폭시드)를 염기-촉매 하에 첨가시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실온에서 고체인 높은 관능성의 출발 화합물을 기재로 하는 폴리에테르 폴리올, 예를 들어 당, 올리고- 및 폴리사카라이드, 당 알콜(예를 들어 만니톨 또는 소르비톨) 및 펜타에리트리톨을 일반적으로 다관능성 이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄을 수득하는데, 이 경우, 발포된 또는 고체의 폴리우레탄 물질을 수득하는 것이 동일하게 가능하다. 물질의 기계적 성질, 인화성, 반응 성분의 경화-도중 특성 또는 물질의 친수성 또는 소수성에 대한 구체적인 요구는 폴리에테르 폴리올 및 그 내부의 구조에 의해, 그리고 다시, 출발 화합물(들) 및 그 위에 첨가되는 알킬렌 옥시드의 조성의 선택에 의해 일반적으로 조쳐된다. 알킬렌 옥시드는 혼합물 중에서 계량되거나, 연속하여 개별적으로, 즉 블록별로 계량될 수 있다. 여기에서 순수한 블록으로 에틸렌 옥시드를 사용하는 것, 또는 보다 고급의 알킬렌 옥시드, 예를 들어 프로필렌 옥시드로부터 형성된 것들 뿐만 아니라 높은 에틸렌 옥시드 함량을 갖는 블록을 사용하는 것이 특히 강조되어야 하는데, 그 이유는 그로써 상승된 친수성을

갖는 폴리우레탄 물질이 수득되는 것 뿐만 아니라, 에틸렌 옥시드가 말단 블록으로 계량투입된 경우에도 1차 말단 기의 상승된 비율을 갖는 폴리에테르 폴리올이 수득될 수 있기 때문이며, 이는 폴리에테르 폴리올에 이소시아네이트에 대한 상승된 반응성을 부여한다.

[0003] 실온에서 고체인 출발 화합물은, 예를 들어 US 4,332,936호에 기재된 바와 같이, 알킬렌 옥시드에 대하여 비반응성인 용매의 존재 하에 알킬렌 옥시드 첨가를 수행함으로써, 알킬레 옥시드 첨가 반응에 쉽게 적응될 수 있다. 그러나 일반적으로, 내구성 및 생성물 위생의 이유로, 유기 용매의 사용은 바람직하지 않다. 뿐만 아니라, 이 경우 용매를 위해 귀중한 반응기 부피가 제공되어야 한다.

[0004] 고체 출발 화합물을 위한 혼탁 보조제로 실온에서 액체인 출발 화합물 및/또는 그의 알킬렌 옥시드 첨가 생성물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 경우, 실온에서 고체인 출발 화합물의 알킬렌 옥시드 첨가 생성물이 사용될 경우, 오직 용매-없는 형태의 고-용점 출발 화합물을 기재로 하는 폴리에테르 폴리올을 수득하는 것이 원칙적으로 또한 가능하다. 그러한 방법은 예를 들어 FR-A 1285708 및 US 3,190,927에 기재되어 있다. 그러나, 최종 생성물은 빈번히 실온에서 고체인 출발 화합물에 대하여 부적절한 용해 성능을 나타내고, 이 경우에도 역시, 용매를 사용하는 경우와 마찬가지로 혼탁 매질을 위한 상응하는 반응기 부피가 요구된다.

[0005] 반응 조건 하에 고체인 출발 화합물을 위한 혼탁 매질/용매로 물이 사용될 경우, 알킬렌 옥시드 첨가 반응은 적합한 시점에 중지될 수 있고, 과량의 물은 중류에 의해 제거될 수 있다. 이러한 과정은 DE-A-1443022 및 US-4,430,490에 기재되어 있다. 그러나, 이들은 알킬렌 옥시드 첨가에서 혼탁 매질 및 용매로 사용된 물의 부분적 반응의 결과 보다 낮은 관능성을 갖는 최종 생성물을 제공한다. 뿐만 아니라, 상기 소위 물 방법에서 반응의 제어 가능성은 다른 공-출발물질을 사용하는 경우보다 좋지 못하다. 형성된 글리콜-함유 폐수를 세정해야하거나 그의 글리콜 함량을 공정으로 재순환 시 일정한 값으로 조절할 필요가 있다. 마찬가지로, 반응하지 않은 물을 중간에 중류 제거하는 것은 시간과 에너지의 부가적 소비를 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러므로, 알킬렌 옥시드에 대하여 비반응성인 용매 및 다른 혼탁 보조제의 존재를 최소화하면서, 염기-촉매된 알킬렌 옥시드 첨가 반응에 전형적으로 사용되는 70 내지 180°C의 반응 온도에서 알킬렌 옥시드 첨가 반응을 수행하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, 순수한 에틸렌 옥시드 블록을 갖는 블록별 폴리에테르 폴리올 또는 75 중량% 이상의 높은 비율의 옥시에틸렌 단위를 갖는 블록별 폴리에테르 폴리올을 제조하는 경우, 용매가 없이 고체 출발 화합물로부터 진행하여 맑은 균질의 최종 생성물을 수득하는 것은 어려운 것으로 밝혀졌다.

[0007] 실온에서 고체인 출발물질의 대체적인 문제점의 경우, 특히 옥시알킬렌 단위 총 질량을 기준으로 5 내지 90 중량%의 옥시에틸렌 단위 총 함량을 갖는 블록별 폴리에테르 폴리올의 경우, 선행 기술에 의해 개시된 방법은 만족스러운 해결을 제공하지 못한다.

[0008] 그러므로 본 발명의 목적은 실온에서 고체인 출발 화합물을 기재로 하는 폴리에테르 폴리올의 제조 방법을 찾는 것이며, 상기 수득되는 폴리에테르 폴리올은 75 중량% 이상의 옥시에틸렌 단위 함량을 갖는 블록, 뿐만 아니라 적어도 60%의 프로필렌 옥시드 및 40 중량% 이하의 에틸렌 옥시드로부터 형성된 다른 블록으로부터 형성되고, 모든 옥시알킬렌 단위의 질량을 기준으로 5 내지 90 중량%의 옥시에틸렌 단위의 총 함량을 갖는다. 본원에서 용매, 및 실온에서 액체인 임의의 다량의 공-출발물질을 사용하는 것은 피하는데, 그 결과는 최종 생성물에 탁함 또는 불균질성이 나타나지 않도록 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 놀랍게도 상기 목적은

[0010] 적어도 1개의 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 적어도 1종의 출발 화합물을 촉매의 첨가 하에 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드와 반응시키고, 상기 적어도 1종의 출발 화합물은 40°C 이상의 용점을 갖는 것인,

[0011] 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 출발 화합물을 기재로 하고, 적어도 75 중량%의 옥시에틸렌 단위를 각각 포함하는 n개의 E_n 블록, 및 적어도 60 중량%의 옥시프로필렌 단위를 각각 포함하는 m개의 P_m 블록 (여기서, n 및 m은 각각 1 내지 10의 자연수임)을 갖는 폴리에테르 폴리올의 제조 방법이며,

- [0012] 프로필렌 옥시드와의 반응을 하기 부등식 1의 조건 하의 P_m 블록(들)의 계량된 첨가 동안 수행하고,
- [0013] 폴리에테르 폴리올 중 옥시에틸렌 단위의 총 함량이, 계량투입된 알킬렌 옥시드의 총 질량을 기준으로 5 내지 90 중량%인 것
- [0014] 을 특징으로 하는 방법에 의해 이루어졌다.
- [0015] <부등식 1>
- $$\frac{x_m(PO)}{x(OH) * t_m(PO) * OHZ} < 0.006 \quad [g/(h*\{mg KOH\})]$$
- [0016] 상기 식에서,
- [0017] $x_m(PO)$ 는 P_m 블록에 대해 계량투입된 프로필렌 옥시드의 몰량 (mol)으로서 정의되고,
- [0018] $x(OH)$ 는 폴리에테르 폴리올 중 히드록실 기의 몰량 (mol)으로서 정의되고,
- [0019] $t_m(PO)$ 는 P_m 블록의 프로필렌 옥시드에 대한 계량투입 시간 (hr)으로서 정의되고,
- [0020] OHZ 는 폴리에테르 폴리올의 계산된 OH가 ($mg KOH/g$)로서 정의되고,
- [0021] m 은 상기 정의된 바와 같다.
- [0022] 폴리에테르 폴리올 ($x(OH)$)에서 히드록실 기의 몰량은 하기 부등식 2에 따라 계산된다:
- [0023] <부등식 2>
- $$\frac{\sum_i(m_i * (OHZ)_i)}{56 100} = x(OH)$$
- [0024] 상기 식에서,
- [0025] m_i : 출발 성분 i의 질량 (g)
- [0026] $(OHZ)_i$: 출발 성분 i의 OH가
- [0027] i : 사용된 출발 화합물의 수.
- [0028] 당량 몰 질량에 대한 OH가의 관계를 하기 부등식 3에 일반적인 형태로 나타낸다. 당량 몰 질량은 활성 수소 원자를 함유하는 물질의 수-평균 총 몰 질량을 활성 수소 원자의 수(관능성)로 나눈 값을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0029] <부등식 3>
- [0030] OH가 [$mg KOH/g$] = 56 100 [$mg KOH/mol$] / 당량 몰 질량 [g/mol]
- [0031] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 폴리에테르 폴리올의 계산된 OH가는 바람직하게는 50 $mg KOH/g$ 내지 400 $mg KOH/g$, 더욱 바람직하게는 80 $mg KOH/g$ 내지 300 $mg KOH/g$, 가장 바람직하게는 95 $mg KOH/g$ 내지 220 $mg KOH/g$ 의 값을 갖는다.
- [0032] 계수가능한 매개변수와 관련하여 '하나의'라는 단어를 사용하는 것은 여기에서 및 이하에서 문맥상 분명할 경우 숫자 1만을 의미하는 것으로 이해되어야 한다 (예를 들어 "정확하게 1"이라는 표현으로). 그렇지 않으면, "하나의 에폭시드", "하나의 출발 화합물" 등의 표현은 2종 이상의 에폭시드, 2종 이상의 출발 화합물 등이 사용되는 실시양태를 항상 의미한다.
- [0033] 본 발명에 따른 방법은 실온에서 고체인 출발 화합물과 알킬렌 옥시드를 반응시켜 폴리에테르 폴리올을 수득하는 반응을, 용매, 공-출발물질 또는 다른 혼탁 보조제를 사용할 필요가 없이 가능하게 한다. 이는 결과적으로 추가의 가공 및 후처리 단계가 생략되기 때문에, 경제적 이유 및 공정 기술의 이유의 양자에 있어서 유리하며, 재생가능하고 자원-보호의 작업을 개발하는 데 일반적으로 바람직하다. 본 발명에 따른 방법에 의해 가능한 결과는, 용매를 사용하지 않고, 실온에서 고체인 출발 화합물을 기재로 하여 투명하고 균질한 알킬렌 옥시드 첨가 생성물이 수득된다는 것이다, 이는 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리우레탄 물질의 성분으로 다양한 방식으로 사용가능하다.

- [0036] 본 발명의 맥락에서 출발 화합물은 적어도 1개의 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. N, O 또는 S에 결합된 수소는, 그것이 제레비티노프에 의해 발견된 방법에 의해 메틸마그네슘 아이오다이드와 반응하여 메탄을 생성할 경우 제레비티노프-활성 수소(또는 "활성 수소")라 불린다. 제레비티노프-활성 수소를 갖는 화합물의 전형적인 예는 카르복실, 히드록실, 아미노, 이미노 또는 티올 기를 관능기로 함유하는 화합물들이다.
- [0037] 실온에서 고체인 출발 화합물은 그 융점이 40°C 이상인 출발 화합물을 의미하는 것으로 이해되고, 액체 출발 화합물은 40°C 미만의 융점을 갖는 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0038] 본 발명을 이하에 상세하게 설명한다. 그 반대가 문맥 상 당업자에게 분명하지 않은 이상, 다양한 실시양태가 여기에서 원하는 대로 서로와 조합될 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따라 바람직하게는, 출발 화합물은 40°C 이하에서 고체 형태인 고체 출발 화합물이다. 그 예는 모노-, 올리고- 및 폴리사카라이드, 웨타에리트리톨, 디웨타에리트리톨, 트리웨타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 1,12-도데칸디올, 1,2-데칸디올, 1,10-데칸디올, 시클릭 폴리올 (예를 들어 이노시톨), 방향족 히드록실 화합물 (예를 들어, 폐놀, 히드로퀴논, 카테콜, 레소르시놀, 1,3,5-트리히드록시벤젠, 비스페놀 A 또는 비스페놀 F), 포름알데히드와 폐놀 또는 멜라민 또는 요소의 메틸올-함유 축합물, 만니히염기, 수소화된 전분 가수분해 생성물을 기재로 하는 고-관능성 출발 화합물, 폴리아민(예를 들어 고-관능성 폴리시클릭 아닐린/포름알데히드 축합 생성물을 기재로 하는 화합물 ("중합체성 MDA"), 및 톨릴렌디아민의 이성질체 또는 이성질체 혼합물 (특히 2,4-TDA, 2,6-TDA, 2,3-TDA, 3,4-TDA)이다. 카르복실산기를 갖는 화합물 (예를 들어 말론산, 글루타르산 또는 아디프산) 또는 히드록실 및 카르복실산 관능기를 갖는 화합물(예를 들어, 히드록시벤조산의 이성질체, 히드록시메틸벤조산의 이성질체, 디히드록시벤조산의 이성질체, 트리히드록시벤조산의 이성질체, 만델산, 말산, 시트르산, 타르타르산 및 뮤신산)을 사용하는 것도 가능하다. 사용되는 출발 화합물은 바람직하게는 웨타에리트리톨, 수크로스, 트리메틸올프로판 및/또는 소르비톨이며, 소르비톨을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0040] 본 발명에 따라 사용되는 출발 화합물은 혼합물로 사용될 수도 있다. 고체 출발 화합물과 함께, 본 발명에 따르면 모든 출발 화합물의 총 질량을 기준으로 소량인 30 중량% 이하의, 40°C 미만의 융점을 갖는 화합물들을 사용하는 것이 가능하다. 상기 출발 화합물은 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 및 실온에서 액체인 고급 지방족 모노올, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 웬탄디올, 3-메틸-1,5-웬탄디올, 글리세롤 및 트리에탄올아민, 및 또한 물이다.
- [0041] 본 발명에 따라 사용되는 출발 화합물은 40°C에서 고체 형태이다. 그의 취급을 용이하게 하도록, 출발 화합물을 수용액의 형태로 사용하고, 실제 알킬렌 옥시드 첨가 반응의 시작 전 또는 이미 진행중인 알킬렌 옥시드 첨가 반응을 중단 후, 예를 들어 스트리핑 단계에 의해 탈수할 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서는, 출발 화합물과 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 및 임의의 추가 알킬렌 옥시드 화합물의 반응에서 용매를 사용하지 않는다.
- [0042] 용매의 사용을 필요로 하지 않는 본 발명에 따른 방법은, 알킬렌 옥시드 및/또는 물에 대하여 비반응성인 용매를 따로 첨가하지 않고 통상의 반응 조건이 적용된다는 식으로 이해되어야 한다. 그러므로, 무용매 공정은 출발 화합물 및 알킬렌 옥시드의 사용을 포함하고, 그의 제조 방법으로 인하여, 여전히 미량의 용매(5 중량% 이하), 특히 2 중량% 이하의 물을 함유할 수도 있지만, 단 용매가 의도적으로 혼합된 것은 아니다.
- [0043] 본 발명에 따른 방법에 적합한 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 뿐만 아니라, 예를 들어 1-부텐 옥시드, 2,3-부텐 옥시드, 2-메틸-1,2-프로펜 옥시드 (이소부텐 옥시드), 1-펜텐 옥시드, 2,3-펜텐 옥시드, 2-메틸-1,2-부텐 옥시드, 3-메틸-1,2-부텐 옥시드, 1-헥센 옥시드, 2,3-헥센 옥시드, 3,4-헥센 옥시드, 2-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 2-에틸-1,2-부텐 옥시드, 1-헵텐 옥시드, 1-옥тен 옥시드, 1-노넨 옥시드, 1-데센 옥시드, 1-운데센 옥시드, 1-도데센 옥시드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 부타디엔 모녹시드, 이소프렌 모녹시드, 시클로펜텐 옥시드, 시클로헥센 옥시드, 시클로헵텐 옥시드, 시클로옥тен 옥시드, 스티렌 옥시드, 메틸스티렌 옥시드 및 피넨 옥시드이다. 본 발명에 따른 방법에서는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올은 적어도 하나의 E_n 블록과 적어도 하나의 P_m 블록을 갖는 블록 구조를 갖는다. 본 발명에 따른 방법에서 계량투입되어야 하고 옥시에틸렌 단위가 풍부한, 적어도 75

중량%의 옥시에틸렌 단위의 함량을 갖는 E_n 블록(들)은 내부 블록으로 또는 말단 블록으로 계량투입될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올은 말단 블록으로 E_n 블록을 갖는데, 그 이유는 옥시에틸렌 단위가 풍부한 말단 블록을 갖는 생성물은 주요 말단 기의 증가된 비율로 특징되며, 이것이 폴리에테르 폴리올에 이소시아네이트에 대한 증가된 반응성을 부여하기 때문이다. 바람직하게는, 적어도 하나의 E_n 블록은 적어도 90 중량%의 옥시에틸렌 단위를 함유하고, 더욱 바람직하게는, 적어도 하나의 E_n 블록은 100 중량%의 옥시에틸렌 단위를 함유한다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올 중 옥시에틸렌 단위의 총 함량은 계량투입된 알킬렌 옥시드의 총 질량을 기준으로, 5 내지 90 중량%이다. 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올은 계량투입된 알킬렌 옥시드의 총 질량을 기준으로 85 중량% 이하의 옥시에틸렌 단위를 함유한다. 바람직하게는, P_m 블록(들)은 상기 블록(들)을 위해 계량투입된 알킬렌 옥시드의 총 질량을 기준으로 적어도 60 중량%의 옥시프로필렌 단위, 더욱 바람직하게는 적어도 75 중량%의 옥시프로필렌 단위를 함유한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올은, 출발물질로부터 유래된 구조 단위를 제외하고는, 전적으로 E_n 및 P_m 블록으로 이루어진다. 따라서 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올은 높은 에틸렌 옥시드 함량을 갖는 블록 E_n , 뿐만 아니라 높은 프로필렌 옥시드 함량을 갖는 블록 P_m 을 포함하는 블록 공중합체이다. 에폭시드 계량 단계 도중 블록 조성의 변화가 비연속적으로 또는 연속적으로, 단시간 내에 이루어질 수 있다.

[0045]

본 발명에 따른 방법에서는, 염기성 촉매, 예를 들어 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 카르복실산염 (예를 들어 일관능성 카르복실산), 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콕시드 (예를 들어 일관능성 알콜의) 또는 아민을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 방법에 적합한 아민의 개요는 문헌 [M. Ionescu et al., "Advances in Urethanes Science and Technology", 1988, 14, p. 151-218]에서 알려져 있다. 예를 들어, N,N-디메틸벤질아민, 디메틸아미노프로판올, N-메틸디에탄올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N-메틸파롤리딘, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 1,4-디메틸피페라진, N-메틸모르폴린, 치환되지 않은 이미다졸 및/또는 알킬-치환된 이미다졸 유도체를 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 염기성 촉매는 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물 (예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 수산화세슘), 일- 또는 다관능성 알콜의 알칼리 금속 알콕시드, 이미다졸 또는 알킬-치환된 이미다졸 유도체(예를 들어 N-메틸이미다졸)이다. 본 발명에 따른 방법에서, 알칼리 금속 수산화물을 사용하는 것이 특히 바람직하며, 이들 중에서도 수산화칼륨을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

[0046]

알칼리 금속 수산화물은 고체 형태로 또는 고도로 농축된 수용액으로, 실온에서 고체인 출발 화합물에 공급될 수 있다. 알킬렌 옥시드 계량 단계의 상류에서 스트리핑 단계에 의해, 용해를 위한 물 및 알칼리 금속 수산화물과 출발 화합물 중 제레비티노프-활성 수소 원자와의 반응에 의해 생긴 물이 제거된다. 알칼리 금속 수산화물 촉매반응에 있어서, 실온에서 고체인 출발 화합물의 수용액이 사용되는 경우, 예를 들어 실제 알킬렌 옥시드 첨가 단계가 시작되기 전, 또는 덜 바람직하더라도, 이미 진행중인 알킬렌 옥시드 첨가 반응을 중단한 후, 단한 번의 스트리핑 단계를 수행하는 것이 적절하다.

[0047]

염기성 촉매는 최종 생성물의 양을 기준으로, 일반적으로 0.004 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1.0 중량%의 양으로 사용된다.

[0048]

알킬렌 옥시드 총량 중 부분적인 양의 첫 번째 투입 직후 알킬렌 옥시드 첨가 반응을 진행하는 데 필요한 최종 농도로 촉매의 양을 조절하는 것이 유익한 것으로 밝혀졌다. 그러한 단계에 의해 공정에 다시 도입된 물 및/또는 알칼리 금속 수산화물과 출발 화합물 중 제레비티노프-활성 수소 원자의 반응에 의해 다시 생성된 물은 바람직하게는 그 후 알킬렌 옥시드 투입을 재개하기 전에 제거된다.

[0049]

바람직하게는, 적어도 1종의 출발 화합물을 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드와 70 내지 170°C, 더욱 바람직하게는 100 내지 160°C의 온도에서 반응시킨다. 온도는 기재된 한도 내에서 알킬렌 옥시드 계량 단계 도중 변할 수 있다.

[0050]

민감한 출발 화합물(예를 들어 수크로스)을 사용하는 경우 높은 알킬렌 옥시드 전환율과 낮은 부산물 형성 사이의 적정 균형을 얻기 위해서는, 먼저, 낮은 반응 온도(예를 들어 70 내지 110°C)에서 알콕실화하고, 출발물질의 전환율이 충분할 때에야 (예를 들어 사용된 출발 화합물의 적어도 50 중량%가 적어도 1개의 제레비티노프-활성 수소 원자에서 알킬렌 옥시드와 반응했을 때) 더 높은 반응 온도(예를 들어 110 내지 130°C)로 옮기는 것이 가능하다.

[0051]

장쇄 폴리에테르 폴리올, 즉 500 Da를 초과하는 당량 몰 질량을 갖는 폴리에테르 폴리올이 제조된다면, 높은 당량 몰 질량에 도달하는 경우, 및 예를 들어 500 Da 이상의 당량 몰 질량에서 프로필렌 옥시드-함유 블록의 계량된 첨가의 경우, 프로필렌 옥시드의 부반응, 특히 그의 알릴 알콜로의 재배열을 허용될만한 정도로 감소시키기 위해, 반응 온도를 120°C, 바람직하게는 110°C 이하의 값으로 제한하는 것이 권장할 만하다. 이러한 부반응의 정도는 계량투입되는 알킬렌 옥시드 혼합물 중 프로필렌 옥시드의 함량과 함께 자연스럽게 증가하며; 따라서 계량투입되는 알킬렌 옥시드 혼합물 중 프로필렌 옥시드 함량이 30 중량%의 값을 초과할 경우, 특히 그것이 50 중량% 또는 심지어 70 중량%를 초과할 경우에는, 반응 온도를 제한하는 것이 권장된다. 높은 에틸렌 옥시드 함량의 블록 또는 순수한 에틸렌 옥시드의 블록의 계량된 첨가, 및 또한 후-반응은 다시 더 높은 온도에서 수행될 수 있다 (즉, 온도를 100 내지 170°C, 바람직하게는 100 내지 150°C로 상승시킨 후). 발열성인 알킬렌 옥시드 첨가 반응의 온도는 냉각에 의해 원하는 수준으로 유지하는 것이 필요할 것이다. 발열 반응을 위한 중합 반응기의 디자인에 관한 선행 기술에 따르면 (예를 들어, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volume B4, page 167ff., 5th edition, 1992]), 그러한 냉각은 반응 벽(예, 재킷, 절반-코일 파이프)에 의해, 그리고 반응기 내부에 배치된 추가의 열 교환 표면을 이용하여 및/또는 펌프주입된 순환 시스템에서 외부로부터, 예를 들어 냉각 코일, 냉각 카트리지, 또는 플레이트, 외피-및-판 또는 막서 열 교환기에서 일반적으로 수행된다. 이들은 유리하게는 계량 단계의 시작 시에도, 즉 낮은 충전 수준의 경우, 및 불균질 반응기 내용물(예를 들어 고체 분산액의 존재 하에)의 존재 하에도 효과적인 냉각이 가능하도록 디자인되어야 한다.

[0052]

일반적으로, 디자인 및 표준 교반 장치의 사용에 의해 모든 반응 단계에서 반응기 내용물의 양호한 혼합이 보장되어야 하며, 본원에서 적합한 교반 장치는 특히 하나 이상의 수준에서 배열된 교반기 또는 충만한 높이에서 작동하는 교반기 유형이다 (예를 들어, 문헌 [Handbuch Apparate [Apparatus Handbook]; Vulkan-Verlag Essen, 1st ed. (1990), p. 188-208] 참조). 여기에서 특별히 기술적으로 적절한 것은 전체 반응기 내용물에 걸쳐 평균적으로 도입되며 반응기 부피를 기준으로 0.2 W/l 내지 5 W/l의 범위인 부피-특이적 혼합 전력이며, 따라서 교반기 장치 자체의 영역에서 상응하게 더 높은 국소적 전력 투입 및 어쩌면 비교적 낮은 충전 수준의 경우이다. 적정의 교반 작용을 이루기 위해, 배플(예를 들어 평면 또는 관형의 배풀) 및 냉각 코일(또는 냉각 카트리지)의 조합이 일반적인 선행 기술에 따라 반응기 내부에 배열될 수 있고, 이들은 또한 용기 바닥 위에도 뻗어있을 수 있다. 혼합 장치의 교반 전력은 또한, 결정적인 반응 단계에 특히 높은 전력 투입을 보장하도록, 계량 단계 도중 충전 수준의 함수로 변할 수도 있다. 예를 들어, 수크로스, 또는 실온에서 고체인 출발물질의 점성 용융물을 (추가) 사용하는 경우, 반응의 시작 시 존재할 수 있는 고체-함유 분산액을 특히 격렬하게 혼합하는 것이 유리할 것이다. 더욱이, 고체 출발물질이 사용될 경우, 이는 반응 혼합물 중 고체의 충분한 분산이 보장되는 교반기 장치를 선택함으로써 확보되어야 한다. 여기에서는 바닥에 근접하여 통과하는 교반기 수준, 및 혼탁액에 특히 적합한 교반기 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 뿐만 아니라, 교반기의 기하학적 형태는 반응 생성물의 기포를 줄이는 데 기여해야 한다. 반응 혼합물의 기포는 예를 들어 계량 및 후-반응 단계의 종료 후, 잔류 알킬렌 옥시드가 1 mbar 내지 500 mbar 범위 절대 압력의 감압 하에 추가로 제거될 때 관찰될 수 있다. 그러한 경우, 적합한 교반기 장치는 액체 표면의 연속적 혼합을 이루는 것들임이 밝혀졌다. 필요에 따라, 교반기 샤프트는 바닥 베어링 및 임의로 추가의 지지 베어링을 용기 내에 갖는다. 교반기 샤프트는 상단 또는 바닥으로부터 구동될 수 있다 (샤프트의 중심 또는 동심 배열을 가지고).

[0053]

그렇지 않으면, 열 교환기를 통해 수행되는 펌프주입형 순환 시스템에 의해서만 필요한 혼합이 수행되거나, 상기 펌프주입형 순환 시스템을 교반기 장치와 더불어 추가의 혼합 요소로 작동시키는 것도 가능한데, 이 경우 반응기 내용물은 필요에 따라 순환하며 펌프주입된다 (전형적으로 시간 당 1 내지 50회). 펌프주입된 순환을 이용하여, 예를 들어 임의의 외부 열 교환기에 의해, 또는 반응기 내로 재순환될 경우 노즐 또는 주입기에 의해 도입되는 구체적인 혼합 에너지도 마찬가지로 평균 0.2 내지 5 W/l의 값에 이르며, 이는 반응 단계의 종료 시 반응기 및 펌프주입형 순환 시스템에 존재하는 액체 부피를 기준으로 한다.

[0054]

알킬렌 옥시드는 다양한 방식으로 반응기에 공급될 수 있다: 하나의 선택은 반응기 바닥에 근접한, 혼합이 양호한 영역에서 침지된 관 또는 분배기 고리에 의한, 기체 상 또는 직접 액체 상 내로의 계량된 첨가이다. 적어도 1종의 알킬렌 옥시드의 연속적인 계량된 첨가는 사용되는 반응기 시스템의 안전-관계된 압력 한계를 초과하지 않도록 수행된다. 이들은 특별한 경우 장치 특성에 의해 자연스럽게 유도되며, 그 작업은 일반적으로 1 mbar 내지 10 bar, 더욱 바람직하게는 1 mbar 내지 4 bar의 압력 범위 내에서 수행된다. 특히 에틸렌 옥시드-함유 알킬렌 옥시드 혼합물 또는 순수한 에틸렌 옥시드의 계량된 첨가의 경우, 유리하게는 충분한 비활성 기체 분압이 시작 및 계량 단계 도중 반응기 내에서 유지되는 것을 보장해야 한다. 이는 예를 들어 불활성 기체 또는 질소에 의해 이루어질 수 있다. 액체 상 내에 계량된 첨가의 경우, 계량 단위는, 예를 들어 분배기 고리의 아래

면 위에 계량 구멍을 구비함으로써, 그들이 스스로-비우도록 디자인되어야 한다. 일반적으로, 장비의 수단, 예를 들어 되돌림-없는 벨브가 설치되어, 반응 매질이 계량 장치 및 반응물 저장용기 내로 역류하는 것을 방지해야 한다. 알킬렌 옥시드 혼합물이 계량투입될 경우, 각각의 알킬렌 옥시드는 반응기에 별도로 또는 혼합물로 공급될 수 있다. 알킬렌 옥시드의 서로와의 예비혼합은 공통 혼합 영역에 존재하는 혼합 장치에 의해 이루어질 수 있다 ("인라인 배합"). 알킬렌 옥시드를 펌프 압력 측에서, 예를 들어 하나 이상의 열 교환기를 통해, 수행되는 펌프주입형 순환 시스템 내로 개별적으로 또는 예비혼합된 형태로 계량하는 것이 유용한 것으로 또한 밝혀졌다. 그러한 경우, 반응 매질과의 양호한 혼합을 위해, 고-전단 혼합장치를 알킬렌 옥시드/반응 매질 스트림 내에 일체화하는 것이 유리하다.

[0055] 일반적으로, 광범하게 다양한 반응기 종류가 본 발명에 따른 방법을 수행하는 데 적합하다. 일반적으로 높이 대 직경 비가 1:1 내지 10:1인 원통형 용기가 사용된다. 유용한 반응기 바닥은 반구형, 접시형, 평면 또는 원뿔형 바닥을 포함한다.

[0056] 에폭시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 또는 계량투입되는 알킬렌 옥시드 혼합물의 조성이 변화되는 경우에는, 후-반응 단계가 뒤따를 수 있는데, 여기에서 잔류 알킬렌 옥시드가 고갈된다. 그러한 후-반응 단계는 반응 탱크에서 더 이상의 압력 강하가 검출될 수 없을 때 종료되었다. (후-)반응 단계의 종료 후 미량의 미반응 알킬렌 옥시드는 임의로, 1 mbar 내지 500 mbar 절대 압력의 감압 하에, 또는 스트리핑에 의해 정량적으로 제거될 수 있다. 스트리핑은 동시에 감압을 적용하면서 비활성 기체 또는 수증기를 액체 상 내에 도입함으로써, 예를 들어 비활성 기체를 5 mbar 내지 500 mbar의 절대 압력에서 통과시킴으로써 휘발 성분, 예를 들어 (잔류) 알킬렌 옥시드를 제거한다. 휘발성 성분, 예를 들어 전환되지 않은 알킬렌 옥시드의 감압 하 또는 스트리핑에 의한 제거는 20°C 내지 200°C, 바람직하게는 50°C 내지 160°C의 온도에서, 바람직하게는 교반하면서 수행된다. 스트리핑 작업은 또한 소위 스트리핑 컬럼에서 수행될 수도 있는데, 여기에서는 비활성 기체 또는 수증기 스트림이 생성물 스트림에 반대로 통과한다. 수증기 없이 비활성 기체를 이용하는 스트리핑 작업을 수행하는 것이 바람직하다.

[0057] 일정한 압력을 얻은 후 또는 감압 하 및/또는 스트리핑에 의해 휘발 성분을 제거한 후, 생성물에 임의로 후처리 단계를 실시하여 임의의 촉매 잔량을 제거한다. 아민으로 촉매된 알킬렌 옥시드 첨가 반응의 경우, 그러한 후처리 단계는 일반적으로 필요하지 않다. 조 생성물로부터 촉매를 임의로 제거하는 것은 다양한 방식으로 수행될 수 있다: 예를 들어, 염기성 촉매는 황산 또는 인산과 같은 묽은 무기산으로 중화될 수 있다. 중화의 과정에서 형성된 염은 예를 들어 여과에 의해 제거된다. 예외적인 것은, 염 제거 단계가 없는 후처리 공정을 포함하는 EP-A 2028211, WO-A 2009/152954, WO-A 2011/039145 및 WO-A 2009/106244에 기재된 폴리에테르 폴리올 제조 방법이다. 그렇지 않으면, 중화는 히드록시카르복실산(예를 들어, WO-A 98/20061 및 US-A 2004/167316에 기재된 것과 같은 젖산)을 이용하여 수행될 수 있다. 카르복실산, 예를 들어 US 4,521,548에 기재된 것과 같은 포름산도 동일하게 중화에 적합하다. 카르복실산과의 중화에 의해 형성된 금속 카르복실레이트(예를 들어, 히드록시카르복실산 또는 포름산)는 폴리에테르 폴리올에 용해성이어서 투명 용액을 형성하며, 따라서 염의 제거가 여기에서도 역시 생략될 수 있다. 예를 들어 DE-A 100 24 313에 기재된 것과 같은 산성 양이온 교환제를 사용하여 촉매를 제거하는 것도 마찬가지로 가능하다. 뿐만 아니라, 촉매는 흡착제, 예를 들어 시트 실리케이트(벤토나이트, 아타펠자이트), 규조토를 이용하거나, 또는 합성 마그네슘 실리케이트(예컨대 암보솔(AMBOSOL)[®]) 또는 브라이트소브(BriteSorb)[®])의 도움에 의해 제거될 수 있다. 그러한 정제 공정은 RO 118433, US 4,507,475, EP-A 0693513 및 EP-A 1751213에 기재되어 있다. 소수성 용매에 의해 촉진될 수 있는 상 분리 공정도 원칙적으로 마찬가지로 가능하다. 그러나 실온에서 고체인 출발 화합물을 기재로 하여 제조된, 옥시에틸렌 단위를 함유하는 폴리에테르 폴리올의 수용해도는 상 분리 공정을 효과적으로 수행하기에 너무 높다. 상 분리 공정은 예를 들어 WO-A 01/14456, JP-A 6-157743, WO-A 96/20972 및 US-A 3,823,145에 기재되어 있다.

[0058] 폴리올을 항상 비활성 기체 대기 하에 취급하는 것이 매우 일반적으로 유리한 것으로 밝혀졌다. 이는 예를 들어 촉매의 제거에 앞서 알칼리 금속 수산화물 촉매 하에 수득되는 알칼리성 폴리에테르 폴리올의 경우에, 또는 아민 촉매 하에 수득되는 생성물의 경우에 특히 그러하다. 무염의, 후처리 및 안정화된 최종 생성물의 경우에도, 또는 이중 금속 시안화물 촉매(DMC 촉매)에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올의 경우에도, 산소를 배제한 취급 및 보관이 권장된다. 이러한 목적에 적합한 비활성 기체는 예를 들어 불활성 기체, 질소 또는 이산화탄소이며; 불활성 기체 또는 질소가 특히 적합하다. 산소의 진입을 방지하는 것은 생성물의 변색을 매우 실질적으로 막아주며; 이는 생성물 점도를 낮춤으로써 폴리에테르 폴리올의 취급을 용이하게 하도록 일반적으로 사용되는, 상승된 온도에서 특히 그러하다. 또한, 비활성 기체 대기 하에, 퍼옥시드 기의 훨씬 더 낮은 수준이 또한 발생

되며, 이는 폴리에테르 사슬이 절단되어 추가의 저분자량 산화성 분해 생성물, 예를 들어 아세트알데히드, 메탄올, 포름산, 포름산 에스테르, 아세톤 및 포름알데히드를 형성하는 데 기여한다. 즉, 폴리에테르 폴리올 중 휘발성 유기 화합물의 함량이 낮아질 수 있고, 불쾌한 냄새, 건강에 대한 피해 및 열악한 품질이 방지될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올에 노화 안정화제, 예를 들어 산화방지제를 가하는 것도 임의로 가능하다. 본 발명에 따른 방법은 20°C에서 특히 시각적으로 투명하고/하거나 균질한 폴리에테르 폴리올을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올은 고체 또는 발포된 폴리우레탄 물질의 제조 및 폴리우레탄 엘라스토머의 제조를 위한 출발 성분으로 사용될 수 있다. 폴리우레탄 물질 및 엘라스토머는 또한 이소시아우레이트, 알로파네이트 및 비우렛 구조 단위를 함유할 수 있다. 이소시아네이트 예비중합체라 불리는 것을 제조하는 것도 마찬가지로 가능한데, 그 제조는 적어도 1종의 (폴리)이소시아네이트 및 본 발명에 따른 방법에 의해 수득 가능한 적어도 1종의 폴리에테르 폴리올의 사용을 수반하며, 이소시아네이트 기 대 히드록실 기의 몰비가 1보다 크므로, 수득되는 예비중합체가 이소시아네이트 기를 함유한다. 예비중합체 중 이소시아네이트 기를, 실제 최종 생성물, 예를 들어 고체 또는 발포된 폴리우레탄 물질 또는 폴리우레탄 엘라스토머의 제조를 위해 하나 이상의 단계에서 제레비티노프-활성 수소 원자를 함유하는 화합물과 반응시킬 수 있다. 반대로, (폴리)이소시아네이트 및 본 발명에 따른 방법에 의해 수득 가능한 적어도 1종의 폴리에테르 폴리올을, 이소시아네이트 기 대 히드록실 기의 몰비가 1 미만이 되도록 반응시키며, 따라서 수득되는 예비중합체가 히드록실 기를 함유하게 하는 것도 가능하다. 예비중합체 중 히드록실 기를, 실제 최종 생성물, 예를 들어 고체 또는 발포된 폴리우레탄 물질 또는 폴리우레탄 엘라스토머를 제조하기 위한 이소시아네이트-함유 화합물과 하나 이상의 단계에서 반응시킬 수 있다.

[0060] 고체 또는 발포된 폴리우레탄 물질 및 폴리우레탄 엘라스토머의 제조를 위해, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득 가능한 폴리에테르 폴리올을 임의로 추가의 이소시아네이트-반응성 성분과 혼합하고 유기 폴리이소시아네이트와, 임의로 발포제, 촉매 및/또는 기타 첨가제, 예를 들어 셀 안정화제의 존재 하에 반응시킨다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 실시예

[0062] 사용된 원료:

[0063] 이르가녹스(IRGANOX)[®] 1076:

[0064] 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 (시바 스페셜티 케미칼즈 (Ciba Specialty Chemicals (현, 바스프 (BASF)))

[0065] 시험 및 측정 방법:

[0066] OH가 및 점도

[0067] OH가는 DIN 53240의 방법에 의해 측정되었다. 점도는 회전식 점도계(피지카 (Physica) MCR 51, 제조원: 안톤 파르 (Anton Paar))를 이용하여 DIN 53019(CC27 스핀들 형, 전단 속도 범위 16-128 s⁻¹)의 방법으로 측정되었다.

[0068] 실시예 1

[0069] 질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.3 g, 및 44.87 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.391 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 mL의 질소를 3 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 120 °C로 가열하고, 208.0 g의 프로필렌 옥시드(3.581 mol)를 5.88 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 1.0 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 120°C에서 시작하여, 총 933.4 g의 에틸렌 옥시드를 총 9.95 h에 걸쳐 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였다. 일단 360 g의 에틸렌 옥시드가 계량투입되면, 에틸렌 옥시드의 추가 계량된 첨가 도중 반응 온도를 150°C로 상승시키는데, 이는 370 g의 추가량의 에틸렌 옥시드를 계량투입한 후 얻어졌다. 남은 에틸렌 옥시

드를 150°C에서 계량투입하였다. 0.87 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 17.395 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5431 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1 h에 이어, 110°C 및 1 mbar에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠(Seitz)의 제품)를 통해 여과 후, 102 mg KOH/g의 OH가 및 711 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0070] 실시예 2

[0071] 질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.6 g, 및 44.87 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.303 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 208.5 g의 프로필렌 옥시드(3.590 mol)를 4.05 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 0.32 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 8.58 h에 걸쳐 총 936.3 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 0.80 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 17.129 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5427 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1 h에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 100 mg KOH/g의 OH가 및 707 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0072] 실시예 3

[0073] 질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 151.5 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.297 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.2 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 337.4 g의 프로필렌 옥시드(5.809 mol)를 1.75 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 0.88 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 3.32 h에 걸쳐 총 757.1 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 0.87 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 18.381 g의 11.74 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5446 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1 h에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 160 mg KOH/g의 OH가 및 694 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0074] 실시예 4

[0075] 질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 176.5 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.179 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 2.87 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 196.2 g의 프로필렌 옥시드(3.378 mol)를 1.1 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 0.82 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 4.35 h에 걸쳐 총 880.7 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 0.35 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 17.971 g의 11.74 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다.

반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5537 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1시간에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 191 mg KOH/g의 OH가 및 744 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0076] 실시예 5

[0077] 질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 133.5 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.060 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 201.7 g의 프로필렌 옥시드(3.473 mol)를 1.47 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 1.1 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 4.53 h에 걸쳐 총 905.2 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 0.92 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 1.45 h에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C 까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 19.8417 g의 11.74 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5410 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1시간에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 143 mg KOH/g의 OH가 및 692 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0078] 실시예 6, 비교

[0079] 질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.27 g, 및 44.87 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.667 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 207.3 g의 프로필렌 옥시드(3.569 mol)를 1.62 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 0.38 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 8.58 h에 걸쳐 총 928.3 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 0.28 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C 까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 18.280 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5388 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1 h에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 102 mg KOH/g의 OH가를 갖는 초기에는 투명한 생성물이 수득되었다. 상기 물질은 실온으로 식히는 과정에서 고체화되었다. 40°C에서 316 mPas의 점도가 관찰되었다.

[0080] 실시예 7, 비교

[0081] 질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.4 g, 및 44.87 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 2.793 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 208.1 g의 프로필렌 옥시드(3.583 mol)를 1.75 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 1.05 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 8.55 h에 걸쳐 총 934.4 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 0.50 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C 까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 9.8637 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5331 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1시간에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층

필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 102 mg KOH/g의 OH가를 갖는 초기에는 투명한 생성물이 수득되었다. 상기 물질은 실온에서 몇 일간 보관 후 탁해졌다. 25°C에서 723 mPas의 점도가 관찰되었다.

[0082] 실시예 8, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 162.4 g, 및 44.87 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 10.798 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 869.1 g의 프로필렌 옥시드(14.964 mol)를 3.32 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 2.63 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 100 ml의 중류수 및 33.209 g의 12.22 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 1.7081 g의 이르가노스® 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1시간에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 208 mg KOH/g의 OH가 및 1225 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0084] 실시예 9, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.6 g, 및 44.87 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.320 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 207.2 g의 프로필렌 옥시드(3.567 mol)를 1.8 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 0.47 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 시작하여, 총 10.2 h에 걸쳐 총 936.3 g의 에틸렌 옥시드를 오토클레이브의 상부공간 내에 계량투입하였다. 일단 360 g의 에틸렌 옥시드가 계량투입되면, 에틸렌 옥시드의 추가 계량된 첨가 도중 반응온도를 120°C로 낮추는데, 이는 370 g의 추가량의 에틸렌 옥시드를 계량투입한 후에 얻어졌다. 남은 에틸렌 옥시드를 120°C에서 계량투입하였다. 0.85 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 120°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 17.172 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5436 g의 이르가노스® 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1 h에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 98.1 mg KOH/g의 OH가를 갖는 초기에는 투명한 생성물이 수득되었다. 상기 물질은 실온에서 몇 일간 보관 후 탁해졌다. 40°C에서 347 mPas의 점도가 관찰되었다.

[0086] 실시예 10, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.5 g, 및 44.87 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.324 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 208.9 g의 프로필렌 옥시드(3.597 mol)를 1.52 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 0.81 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 11.7 h에 걸쳐 총 935.9 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 0.30 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 17.184 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.548 g의 이르가노스® 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1시간에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 99.6 mg KOH/g의 OH가를 갖는 초기에는 투명한 생성물이 수득되었

다. 상기 물질은 실온으로 식히는 과정에서 고체화되었다. 40°C에서 335 mPas의 점도가 관찰되었다.

[0088] 실시예 11, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.1 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.195 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 1135.1 g의 프로필렌 옥시드(19.544 mol)를 5.0 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 3.6 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 100 ml의 중류수 및 17.50 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5441 g의 이르가노스® 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1 h에 이어, 8 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 101 mg KOH/g의 OH가 및 652 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0090] 실시예 12, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.1 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.085 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 1135.1 g의 프로필렌 옥시드(19.544 mol)를 6.8 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 2.0 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 100 ml의 중류수 및 17.049 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5381 g의 이르가노스® 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1시간에 이어, 8 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 101 mg KOH/g의 OH가 및 265 mPas(40°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0092] 실시예 13, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 65.7 g의 글리세롤, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.134 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 206.1 g의 프로필렌 옥시드(3.549 mol)를 2.08 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 0.50 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 9.6 h에 걸쳐 총 928.3 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 1.20 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 18.148 g의 12.15 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5467 g의 이르가노스® 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1시간에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 100.3 mg KOH/g의 OH가 및 383 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 투명 생성물이 수득되었다.

[0094] 실시예 14, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 79.9 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.174 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 2.67 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을

150°C로 가열하고, 352.9 g의 프로필렌 옥시드(6.076 mol)를 5.68 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 1.08 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 8.70 h에 걸쳐 총 791.8 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 1.20 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 17.971 g의 11.74 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5390 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1 h에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 89.6 mg KOH/g의 OH가 및 699 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 초기에는 투명한 생성물이 수득되었다. 상기 물질은 실온으로 식히는 과정에서 급속히 탁해졌다.

[0096] 실시예 15, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 69.2 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.502 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.05 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 461.5 g의 프로필렌 옥시드(7.946 mol)를 6.38 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 1.65 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 8.55 h에 걸쳐 총 690.4 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 2.88 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 20.003 g의 11.74 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5580 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar(물-분사 진공)에서 1 h에 이어, 1 mbar 및 110°C에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 74.4 mg KOH/g의 OH가 및 783 mPas(25°C에서)의 점도를 갖는 초기에는 투명한 생성물이 수득되었다. 상기 물질은 실온으로 식히는 과정에서 급속히 탁해졌다.

[0098] 실시예 16, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 97.6 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 5.082 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.0 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 156.6 g의 프로필렌 옥시드(2.696 mol)를 1.20 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 2.20 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 8.57 h에 걸쳐 총 975.4 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 0.80 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 ml의 중류수 및 19.8122 g의 11.74 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.5439 g의 이르가녹스[®] 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar (물-분사 진공) 및 80°C 내지 110°C에서 1시간에 이어, 110°C 및 1 mbar에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 104.3 mg KOH/g의 OH가 및 335 mPas(40 °C에서)의 점도를 갖는 초기에는 투명한 생성물이 수득되었다. 상기 물질은 실온으로 식히는 과정에서 고체화되었다.

[0100] 실시예 17, 비교

질소 대기 하의 2 리터 들이 실험실용 오토클레이브에 70 중량% 소르비톨을 함유하는 소르비톨 수용액 93.4 g, 및 46.59 중량%의 KOH를 함유하는 KOH 수용액 12.285 g을 투입하였다. 다음 오토클레이브의 내용물을 교반(크로스-빔 교반기, 200 rpm)하면서 감압 적용 하에 115°C에서 탈수시키며, 동시에 분당 50 ml의 질소를 3.17 h에 걸쳐 도입하였다. 상기 과정에서, 탈수 시간이 종료될 무렵 100 내지 120 mbar의 압력이 수립되었다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 908.2 g의 프로필렌 옥시드(15.637 mol)를 6.75 h에 걸쳐 800 rpm의 교반 속도에서 오토

클레이브의 상부공간에 계량투입하였고; 계량된 첨가는 0.05 bar의 절대 압력에서 시작되었다. 프로필렌 옥시드의 계량된 첨가가 종료된 후, 0.92 h의 후-반응 시간이 뒤따랐다. 다음, 반응기 압력을 질소를 이용하여 2.55 bar로 조절하고, 150°C에서 총 2.27 h에 걸쳐 총 227.0 g의 에틸렌 옥시드를 계량투입하였다. 2.73 h의 후-반응 시간 후, 생성물을 감압 하 (10 mbar) 150°C에서 30분에 걸쳐 가열함으로써 휘발성 물질을 제거하였다. 80°C까지 식힌 후, 120 mL의 중류수 및 42.621 g의 11.74 중량% 황산 수용액을 가하고, 혼합물을 80°C에서 30분에 걸쳐 교반하였다. 형성된 혼합물을 유리 플라스크 내에 배출시키고, 0.6066 g의 이르가녹스® 1076을 가하였다. 그 후, 생성물을 18 mbar (물-분사 진공) 및 80°C에서 1 h에 이어, 110°C 및 8 mbar에서 3 h에 걸쳐 탈수하였다. 심층 필터(T 750, 세이츠의 제품)를 통해 여과 후, 101 mg KOH/g의 OH가를 갖는 초기에는 투명한 생성물이 수득되었다. 상기 물질은 실온으로 식히는 과정에서 급속히 탁해졌다.

[0102]

시험 결과를 하기 표 1에서 비교한다.

표 1

실험	x _m (PO) [mol]	x(OH) [mol]	t _m (PO) [h]	calc. OHZ [mg KOH/g]	$\frac{x_m(PO)}{x(OH) \cdot t_m(PO) \cdot OHZ}$ [g/(h * {mg KOH})]	성상	비고
1	3.58	2.15	5.88	100	0.0028	투명	
2	3.59	2.16	4.05	100	0.0041	투명	
3	5.81	3.49	1.75	160	0.0058	투명	
4	3.38	4.07	1.10	190	0.0040	투명	
5	3.47	3.08	1.47	144	0.0053	투명	
6 (비교)	3.57	2.15	1.62	100	0.0102	고체	
7 (비교)	3.58	2.15	1.75	100	0.0095	탁함	
8 (비교)	14.96	3.74	3.32	213	0.0057	투명	에틸렌 옥시드 비사용
9 (비교)	3.57	2.16	1.80	100	0.0092	탁함	
10 (비교)	3.60	2.15	1.52	99.9	0.0110	고체	
11 (비교)	19.54	2.15	5.00	100	0.0182	투명	에틸렌 옥시드 비사용
12 (비교)	19.54	2.15	6.80	100	0.0134	투명	에틸렌 옥시드 비사용
13 (비교)	3.55	2.14	2.08	100	0.0080	투명	실온에서 액체인 출발물질 사용
14 (비교)	6.08	1.84	5.68	86.0	0.0068	탁함	
15 (비교)	7.94	1.59	6.38	74.5	0.0105	탁함	
16 (비교)	2.70	2.25	1.20	105	0.0095	고체	
17 (비교)	15.64	2.15	6.75	101	0.0107	탁함	

[0103]