

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) . Int. Cl.<sup>7</sup>  
 C07C 45/64  
 C07C 45/82

(11) 공개번호 10-2005-0028834  
 (43) 공개일자 2005년03월23일

(21) 출원번호 10-2004-0074482  
 (22) 출원일자 2004년09월17일

(30) 우선권주장 10343471.2 2003년09월19일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게  
 독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 호파커, 스태펜  
 독일 51519 오덴탈 아우프 템 하이트헨 31아  
 바흐만, 롤프  
 독일 51469 베르기쉬 글라트바흐 델브뤼커 스트라쎄 246  
 백커, 로타르  
 독일 06773 고싸 발트스트라쎄 27  
 비토쎄크, 헤르베르트  
 독일 04157 라이프치히 코린트스트라쎄 19

(74) 대리인 장수길  
 김영

심사청구 : 없음

---

**(54) 지방족 올리고카르보네이트 디올의 제법**

---

**요약**

본 발명은 디메틸 카르보네이트 (DMC)와 지방족 디올을 에스테르 교환반응하여 지방족 올리고카르보네이트 디올을 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

**색인어**

디메틸 카르보네이트, 지방족 디올, 에스테르 교환반응, 지방족 올리고카르보네이트 디올

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 디메틸 카르보네이트 (DMC)와 지방족 디올을 에스테르 교환반응하여 지방족 올리고카르보네이트 디올을 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

올리고카르보네이트 디올은 원칙적으로 지방족 폴리올로부터 포스젠, 비스클로로탄산 에스테르, 디아릴 카르보네이트, 시클릭 카르보네이트 또는 디알킬 카르보네이트와의 반응에 의해 제조될 수 있다. 이러한 폴리올은 플라스틱, 페인트 및 접착제의 제조에 중요한 전구체이다. 이들은 예를 들어 이소시아네이트, 에폭시드, (시클릭) 에스테르, 산 또는 산무수물과 반응한다.

DE-A 101 30 882 호에는 올리고카르보네이트 디올을 제조하는 2단계 방법이 기재되어 있는데, 이 문헌에서는 디메틸 카르보네이트 (DMC)를 우선 1.5 내지 100 bar의 압력 및 100 내지 300 °C의 온도에서 1종 이상의 지방족 디올과 반응시키며, 이 반응 도중에 형성된 메탄올은 DMC와 함께 혼합물로서 상기 반응으로부터 제거한다. 2단계에서는, 주시간 동안 1 내지 1000 mbar의 압력 및 160 내지 250 °C의 온도를 가하여 말단 히드록실기를 탈캡핑시킨다. 상기 탈캡핑 단계에 대한 바람직한 반응 온도는 200 °C이고, 압력은 100 내지 200 mbar이다. 상기 변수에 따라,

200 °C에서의 반응 혼합물의 체류 시간은 9 내지 50 시간이다. 이렇게 제조된 수- 평균 분자량  $M_n$  2000 g/mol의 올리고카르보네이트 디올은 약 56 mgKOH/g의 OH가 (OHN)를 갖는다. 그러나, 이렇게 얻어진 생성물의 실제 OH 관능가는 이론치인 2.00에서 벗어난다. 이는, OH 관능가를 낮추는 원치 않는 말단기, 예컨대 메틸 에스테르, 메틸 에테르, 비닐기 등의 부산물이 형성되기 때문이다.

올리고카르보네이트 디올이 이용되는 많은 후속 용도에 있어서, OHN 뿐만 아니라 실제 OH 관능가 ( $f_{OH}$ ) 및 특히 이들의 일관성이 특히 중요하다. 상기 관능가가 이론치인 2.00으로부터 0.10을 넘게 벗어나는 경우에는, 중합 반응에서 연쇄 종결기로서 기능하는 일관능성 올리고카르보네이트 분획물에 의해 기계적 성질이 뚜렷히 열화된 물질이 얻어진다. 따라서, 이관능성 올리고카르보네이트 폴리올에 대한 실제 OH 관능가를 이론치인 2.00에 근접하며 일정하게 유지하는 것이 필요하다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 OH 관능가가 1.90 이상인 올리고카르보네이트 디올을 얻는, 디메틸 카르보네이트를 기재로 하는 올리고카르보네이트 디올의 개선된 제조 방법을 제공하여 당업계의 고질적인 문제점들을 제거한다.

본 발명의 상기 및 기타 이점들은 하기 본 발명의 상세한 설명에 의해 명확해 질 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

이제 본 발명은 예시를 위해 기재될 것이나, 제한하려는 것은 아니다. 작업 실시에 또는 달리 명시된 경우를 제외하고는, 본 명세서에서 양 및 백분율 등을 표현하는 모든 숫자들은 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 변경될 수 있는 것으로 이해해야 한다.

반응 혼합물로부터 메탄올을 신속히 제거하고 탈캡핑 단계 중의 반응 온도를 모니터링함과 동시에 DMC를 연속적으로 계량 투입함으로써, 상기 목적이 달성될 수 있다는 것을 알게 되었다.

본 발명은, 1단계에서는 3 내지 6 bar의 압력 및 100 내지 200 °C, 바람직하게는 130 내지 200 °C, 더 바람직하게는 140 내지 200 °C의 온도에서 에스테르 교환반응 측매 첨가하에 DMC를 액체상의 반응 혼합물에 연속적으로 혼입시키고, 메탄올/디메틸 카르보네이트의 기체상 혼합물의 형태로 형성되는 메탄올을 반응 혼합물로부터 중류에 의해 연속적으로 제거하면서 디메틸 카르보네이트를 디올 성분(지방족 디올, 지방족 디올의 혼합물 또는 지방족 디올과 락톤의 혼합물이 될 수 있음)과 반응시키고, 2단계에서는 DMC의 연속적인 계량 첨가의 완료시 반응 혼합물의 온도를 우선 190 °C 이하, 바람직하게는 180 °C 이하로 낮추고, 이어서 압력을 대기압까지 천천히 감압시키고, 이 과정에서 추가의 메탄올/디메틸 카르보네이트 혼합물을 동시에 중류시키고, 대기압에 도달하면 압력을 단계적으로 더 낮추고, 100 mbar 이하의 압력에 도달하면 불활성 기체 스트림을 반응 혼합물로 도입하는, 올리고카르보네이트 디올의 제조 방법을 제공한다.

에스테르 교환반응 단계 중 중류 손실의 결과로 화학량론적 요구량을 기준으로 5 내지 25%, 바람직하게는 5 내지 20%의 DMC가 더 요구된다. 100 내지 200 °C의 에스테르 교환반응 온도 및 3 내지 6 bar의 압력에서 DMC를 연속적으로 추가하고 상기 반응 혼합물로부터 메탄올을 즉각 제거함으로써 메틸 에테르 말단기의 부생성이 상당히 감소 또는 방지될 수 있으며, 이로써 OH 관능가가 증가된다.

한편으로는 부생성 및 요구되는 DMC 과량은 최소화하고, 다른 한편으로는 공간-시간 수율은 손상되지 않게 반응 혼합물에서의 DMC 농도를 조정하는 것이 본 발명에 있어서 필수적이다. 이는 압력 및 온도를 일정하게 유지함으로써 바람직하게 이루어지는데, 이로써 (온도에 따라) 디메틸 카르보네이트의 소정의 부분압이 얻어진다. 총압은 바람직하게는 불활성 기체를 반응기로 도입시킴으로써 얻는다. 달성된 DMC의 자생 압력이 소정의 총압을 초과하지 않도록 DMC를 첨가하는 것이 중요하다. 이로써, 부생성을 상당히 줄일 수 있으며, DMC의 요구되는 화학량론적 과량을 최소화할 수 있다. 나아가, 일정한 에스테르 교환반응 온도가 얻어지도록 압력을 연속적으로 조절하고 DMC의 계량 투입을 제어함으로써 화학량론에 대한 후속 보정 (예컨대, 추가 DMC 또는 디올 혼합물을 첨가) 없이도 원하는 분자량 또는 분자량 분포를 갖는 올리고카르보네이트 디올을 제조하는 것이 가능하게 된다.

본 발명의 제조 2단계 (탈캡핑)에서는, DMC의 연속적인 계량 첨가의 완료시, 우선 반응 혼합물의 온도를 190 °C 이하, 바람직하게는 180 °C 이하로 낮춘다. 그 후, 압력을 대기압으로 천천히 낮추고, 이 과정에서 추가의 메탄올/DMC 혼합물을 동시에 중류 제거한다. 대기압에 도달하면, 압력을 단계적으로 더 낮춘다. 100 mbar 이하의 압력에 도달하면, 불활성 기체 스트림을 반응 혼합물로 도입한다. 진공 상태에서 뿐만 아니라, 이러한 조건에 의해서도 형성된 메탄올 또는 여전히 존재하는 DMC가 추가로 비밀 동반하는 효과를 나타낸다. 이 과정은 추가의 말단 히드록실기 형성을 촉진하여 OH 관능가를 증가시키고, 따라서 생성물의 질을 향상시킨다.

사용되는 불활성 기체는 화학 과정에 개입하지 않는 것들이다. 예를 들어 질소, 아르곤, 메탄 및 천연가스가 있다. 질소를 사용하는 것이 바람직하다.

탈캡핑 단계의 주요 특징은 이 단계에서의 온도 조절이다. 반응 온도가 190 °C를 넘어 상승하는 경우, 부생성 정도가 증가한다. 이는 실질적으로 OH 관능가를 심하게 감소시키는 말단 비닐기를 얻게 한다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 탈캡핑 단계 중의 온도를 190 °C 이하로, 바람직하게는 180 °C 이하로 설정하는 것이 필수적이다. 이는 말단 비닐기의 형성을 방지하여 OH 관능가를 증가하게 한다.

100 mbar 이하의 압력 및 190 °C 이하, 바람직하게는 180 °C 이하의 온도에서 10 내지 50 시간의 휴지 시간 후, 불활성 기체, 바람직하게는 질소를 주입하여 압력을 대기압으로 높였다. 이어서, OH가, 점도, 수-평균 분자량, OH 관능가 등과 같은 생성물 특성을 결정할 수 있다.

탈캡핑 단계 후 생성물의 수-평균 분자량이 너무 큰 경우, 디올 및(또는) 디올 혼합물을 적당량 첨가하고, 반응 혼합물을 1 내지 5 시간 동안 100 내지 200 °C (1단계와 유사)의 온도로 재가열하여 보정한다. 보정 전 모든 말단 OH기가 이미 자유 형태로 존재하고, 디올 성분의 첨가로 말단 히드록실기의 재캡핑이 형성되지 않는다면, 이러한 보정 후 새로운 탈캡핑 단계가 반드시 요구되는 것은 아니다.

탈캡핑 단계 후 생성물의 수-평균 분자량이 너무 작은 경우, DMC를 적당량 첨가하고, 반응 혼합물을 1 내지 5 시간 동안 100 내지 200 °C (1단계와 유사)의 온도로 재가열하여 보정한다. 이 과정으로 새로운 캡핑이 형성되므로, 새로운 탈캡핑 단계 (2단계와 유사)를 후속적으로 행한다. 그러나, 비교적 소량의 DMC 보정량의 첨가로 새로운 탈캡핑 수행 시간은 크게 감소할 수 있다. 그러나, 역시 여기에서도 상기 기재한 제조 2단계와 유사한 방법으로 온도를 조절하는 것이 필수적이다.

본 발명에 따른 방법에서 사용되는 에스테르 교환반응 촉매로는 티타늄 화합물 (예를 들어, 티타늄 테트라이소프로록시드, 티타늄 테트라부톡시드 등) 또는 이테르븀 화합물 (예를 들어, 이테르븀(III) 헵타디오네이트, 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 등) 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 티타늄 테트라이소프로록시드 및(또는) 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 티타늄 테트라이소프로록시드를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

사용된 촉매 함량은 제조된 올리고카르보네이트 디올 총량을 기준으로 0.01 내지 1000 ppm, 바람직하게는 0.1 내지 500 ppm, 보다 바람직하게는 1 내지 200 ppm이다. 티타늄 화합물을 촉매로 사용하고 소정의 특성치에 도달하면, 사용된 촉매량을 기준으로 1 내지 2배의 디부틸 포스페이트를 첨가하여 이를 불활성화시킨다. 이테르븀 화합물을 촉매로 사용하는 경우, 촉매를 불활성화 하지 않아도 된다. 후속적인 마스킹, 침전 또는 기타 제거 또는 불활성화가 전혀 필요하지 않다.

본 발명에 따른 방법에서, 디올 성분으로는 지방족 디올 또는 지방족 디올의 혼합물 또는 지방족 디올과 락톤의 혼합물이 사용된다.

추가의 해태로 원자, 예컨대 산소(O), 황(S) 또는 질소(N)에 의해 단속될 수도 있는 쇄 (분지쇄 또는 비분지쇄)에 4 내지 50 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디올을 사용하는 것이 가능하다. 적합한 디올의 예로 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,12-도데칸디올, 시클로헥산디메탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 비스(2-히드록시에틸)에테르, 비스(6-히드록시헥실)에테르, 이량체화 불포화 지방산을 환원하여 제조한 디올 ("이량체 디올") 또는 수-평균 분자량 700 g/mol 미만인 단쇄 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 또는 C<sub>4</sub> 폴리에테르 디올, 및 이들의 혼합물이 있다.

락톤과 디올의 부가 생성물 (에스테르 디올), 예를 들어 ε-카프로락톤, 발레로락톤 등, 및 또한 디올과 락톤의 혼합물을 사용할 수도 있으며, 이런 경우 락톤과 디올의 초기 에스테르 교환반응은 필요하지 않다.

본 발명에 따른 방법에서, 1,6-헥산디올 및(또는) 1,5-펜탄디올 및(또는) 1,4-부탄디올과 ε-카프로락톤 및(또는) 발레로락톤의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하며, 1,6-헥산디올과 ε-카프로락톤의 혼합물을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 방법으로, 수-평균 분자량이 500 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 500 내지 2000 g/mol이고, OH 관능기가 1.85 내지 2.00, 바람직하게는 1.90 내지 2.00이고, 각 경우에 메탄올 및 DMC의 잔류 함량이 0.10 mol% 미만이고, 말단 비닐기의 함량이 0.10 mol% 미만이며, 말단 메틸 에테르기의 함량이 5.0 mol% 미만인 올리고카르보네이트 디올, 올리고카르보네이트 에스테르 디올, 올리고카르보네이트 에테르 디올 또는 이들의 혼합물을 제조할 수 있다. 명시된 mol% 함량은 2 개의 말단 히드록실기를 갖는 이론상의 표적 화합물 1 몰을 기준으로 한 기재된 화합물의 분획으로 고려할 수 있다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 올리고카르보네이트 디올을 이소시아네이트, 에폭시드, (시클릭) 에스테르, 산 또는 산무수물과 반응시켜 고분자, 플라스틱, 섬유, 코팅재, 페인트 및 접착제를 제조하는 데 사용할 수 있다. 또한 본 발명에 따라 제조된 올리고카르보네이트 디올을 폴리우레탄계 주조 엘라스토머 용도에서의 구성 성분으로도 사용할 수 있다. 이들은 수경화 코팅재의 구성 요소로서, 결합제 또는 결합제 성분 및(또는) 용매 계 또는 수계 폴리우레탄 코팅재에서의 반응성 희석제로서도 적합하다. 이들은 또한 자유 NCO기를 함유하는 폴리우레탄 예비 중합체 또는 폴리우레탄 분산액 또는 폴리우레탄 용액에서의 구성 요소로서 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 방법으로 제조된 올리고카르보네이트 디올을 또한 열가소성 물질, 예컨대 지방족 및(또는) 방향족 폴리카르보네이트, 열가소성 폴리우레탄 등을 제조하는 데 사용할 수 있다.

### <실시 예>

이론상의 표적 화합물과는 달리 말단 히드록실기를 단 1 개 함유하거나 함유하지 않는 화합물들의 실시예에 열거된 함량은 <sup>1</sup>H NMR 분석 및 적합한 시그널의 적분값으로 측정하였으며, 수-평균 분자량도 마찬가지로 측정하였다. mol%로 기록된 함량은 2 개의 말단 히드록실기를 갖는 이론상의 표적 화합물 1 몰을 기준으로 한 기재된 화합물의 분획으로 고려할 수 있다. OH 관능가의 계산에서, 이렇게 계산된 수치는 연쇄 종결기 분자의 분획으로서 해석되고, 적절히 고려된다.

실시예 1

우선, 컬럼 및 전축기를 갖춘 교반 반응기에 70 °C에서 1,6-헥산디올 9,270 kg 및  $\epsilon$ -카프로락톤 8,950 kg을 충전하였다. 티타늄 테트라이소프로록시드 1.5 kg을 첨가하였다. 이어서, 질소를 도입하여 탱크 압력을 5.2 bar의 절대압으로 높인 후 일정하게 유지하고, 탱크 내용물을 200 °C로 가열하였다. 15 시간 이내에, 디메틸 카르보네이트 7,300 kg을 계량 투입하였다. 동시에, 형성된 메탄올을 디메틸 카르보네이트 분획물과 함께 증류 제거하였다. 상기 첨가 완료시, 0.5 시간 동안 교반을 계속하였다. 이어서, 온도를 180 °C로 낮추고 반응기 압력을 3 시간 이내에 대기압으로 낮추었다.

그 다음, 반응기 압력을 12 시간 이내에 90 mbar의 절대압으로 낮추었다. 90 mbar에 도달하면, 질소 2 m<sup>3</sup>/h를 운반 퓨브를 통해서 반응 혼합물에 도입시켜 잔류 메탄올을 제거하였으며, 진공을 또한 대략 30 mbar로 낮추었다. 상기 혼합물을 총 26 시간 동안 180 °C의 온도 및 60 mbar 미만의 압력에서 교반하였다. OH가 및 점도를 4 시간마다 측정하였다. 대략 총 250 kg의 1,6-헥산디올을 첨가하여 생성물의 OH가를 목표치로 보정하였다.

총 탈캡핑 시간이 만료된 후, 디부틸 포스페이트 2.0 kg을 반응 혼합물에 첨가 및 교반하였다. 이어서, 반응기에 공기를 주입하고 반응 혼합물을 100 °C로 냉각시켰다. 실온에서 결정화되지 않은 무색 투명의 수지 20,000 kg이 얻어졌으며, 특성 데이터는 다음과 같다.

수-평균 분자량: 2,000 g/mol

OH가: 57.8 mgKOH/g

23 °C에서의 점도: 15,800 mPas

색가 (APHA): 60 헤이즌

OH 관능가: 1.94

말단 비닐기의 함량: 0.0 mol%

말단 메틸 에테르기의 함량: 1.7 mol%

비교예 1

우선, 교반 탱크에  $\epsilon$ -카프로락톤 67.1 kg, 1,6-헥산디올 69.5 kg, 디메틸 카르보네이트 30.2 kg 및 티타늄 테트라이소프로록시드 11 g을 충전하였다. 진공을 만들고 이어서 질소를 주입하여 2회 불활성화한 후, 상기 혼합물을 140 °C로 가열하였다. 질소를 이용하여 압력을 5.2 bar의 절대압으로 높이고 압력 조절기로 이 압력을 일정하게 유지하였다. 환류 상태하에, 온도를 2 시간 이내에 194 °C로 높이고 1 시간 동안 이러한 상태를 유지하였다. 그 후로, 수용기로의 통로를 열고 메탄올 및 DMC로 구성된 증류액을 증류 제거하였다. 2 시간 동안 증류한 후, 7 시간 이내에 186 대지 192 °C의 온도에서 잡겨있는 퓨브를 통해 DMC 30.2 kg를 추가로 계량 투입하였다. 동시에, 메탄올 및 DMC로 구성된 증류액을 수용기 상부로 증류 제거하였다. DMC 첨가 완료시, 먼저 1 시간 동안 온도를 196 °C로 높이고 4 시간 동안 이러한 조건하에 교반을 계속하였다. 이어서, 1 시간 이내에 온도를 200 °C로 높이고 2 시간 동안 교반을 계속하였다.

1 시간 이내에, 압력을 대기압 (1040 mbar)으로 낮춘 다음, 4 시간 이내에 100 mbar로 낮추었다. 온도는 여전히 200 °C로 일정하였다. 17 시간 후, OH가 35.1 mgKOH/g 및 점도 50,000 mPas를 갖는 반응 생성물을 얻었다. 1,6-헥산디올 총 3 kg을 140 °C 및 대기압에서 첨가한 후, 온도를 200 °C로 높이고 압력을 100 mbar로 낮춘 다음, 반응 혼합물을 10 시간 더 탈캡핑하였다. 추가의 1,6-헥산디올 2 kg을 상기 조건하에 첨가한 후, 200 °C 및 100 mbar에서 30 시간 더 탈캡핑하였다. 80 °C로 냉각하고 질소를 주입한 후, 디부틸 포스페이트 14 g을 반응 혼합물에 첨가 및 교반하였다. 하기 특성 데이터를 갖는 반응 생성물을 얻었다.

수-평균 분자량: 1,880 g/mol

OH가: 60.3 mgKOH/g

23 °C에서의 점도: 13,000 mPas

색가 (APHA): 8 헤이즌

OH 관능가: 1.88

말단 비닐기의 함량: 4.0 mol%

말단 메틸 에테르기의 함량: 1.9 mol%

## 비교예 2

우선, 교반 텅크에  $\varepsilon$ -카프로락톤 192.4 kg, 1,6-헥산디올 199.2 kg, 디메틸 카르보네이트 86.7 kg 및 티타늄 테트라이소프로포시드 32 g을 충전하였다. 진공을 만들고 이어서 질소를 주입하여 2회 불활성화한 후, 상기 혼합물을 140 °C로 가열하였다. 이어서, 질소를 이용하여 압력을 5.2 bar의 절대압으로 높이고 압력 조절기로 이 압력을 일정하게 유지하였다. 환류 상태하에, 온도를 2 시간 이내에 194 °C로 높이고 1 시간 동안 이러한 상태를 유지하였다. 그후로, 수용기로의 통로를 열고 메탄올 및 DMC로 구성된 증류액을 증류 제거하였다. 2 시간 동안 증류한 후, 3 시간 이내에 194 °C의 온도에서 잠겨 있는 투브를 통해 DMC 86.7 kg를 추가로 계량 투입하였다. 동시에, 메탄올 및 DMC를 혼유하는 증류액을 수용기 상부로 증류 제거하였다. DMC 첨가 완료시, 먼저 온도를 196 °C로 높이고 3 시간 동안 이러한 조건하에 교반을 계속하였다. 이어서, 0.5 시간 이내에 온도를 200 °C로 높이고 2 시간 동안 교반을 계속하였다.

1.5 시간 이내에, 압력을 대기압 (1040 mbar)으로 낮추고, 이어서 4 시간 이내에 135 mbar로, 추가 8 시간 이내에 100 mbar로 낮추었다. 온도는 여전히 200 °C로 일정하였다. 100 mbar 및 200 °C에서 40 시간 더 탈캡핑한 후, 혼합물을 80 °C로 냉각하고 질소를 주입하였다. 마지막으로, 디부틸 포스페이트 42 g을 반응 혼합물에 첨가 및 교반하였다. 하기 특성 데이터를 갖는 반응 생성물을 얻었다.

수-평균 분자량: 1,920 g/mol

OH가: 53.3 mgKOH/g

23 °C에서의 점도: 15,000 mPas

색가 (APHA): 477 헤이즌

OH 관능가: 1.79

말단 비닐기의 함량: 2.5 mol%

말단 메틸 에테르기의 함량: 3.4 mol%

본 발명을 예시를 목적으로 하여 상세히 기재하였지만, 이러한 상세한 내용은 오직 이러한 목적만을 위한 것이며, 청구항에 의해 제한될 수 있는 경우를 제외하고는 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않고서 당업계의 숙련자들에 의해 변경될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

### 발명의 효과

본 발명에서는, 반응 혼합물로부터 메탄올을 신속히 제거하고 탈캡핑 단계 중의 반응 온도를 모니터링함과 동시에 DMC를 연속적으로 계량 투입함으로써 당업계의 고질적인 문제점들이 없는 양질의 올리고카르보네이트 디올 (OH 관능가 1.90 이상)을 보다 효율적으로 제조할 수 있었다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

3 내지 6 bar의 압력 및 100 내지 200 °C의 온도에서 에스테르 교환반응 촉매 존재하에 DMC를 액체상의 반응 혼합물에 연속적으로 혼입시키고, 메탄올/메틸 카르보네이트의 기체상 혼합물로 형성된 메탄올을 반응 혼합물로부터 증류에 의해 연속적으로 제거하면서 디메틸 카르보네이트와 디올 성분을 반응시키고, 디메틸 카르보네이트의 연속적인 계량 첨가의 완료시 반응 혼합물의 온도를 190 °C 이하로 낮추고, 압력을 대기압으로 낮추어 메탄올/디메틸 카르보네이트 혼합물을 동시에 더 증류 제거하고, 대기압에 도달하면 압력을 더 낮추고, 100 mbar 이하의 압력에 도달하면 불활성 기체 스트림을 반응 혼합물에 도입하는 것을 포함하는, 올리고카르보네이트 디올의 제조 방법.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 사용되는 에스테르 교환반응 촉매가 티타늄 테트라이소프로포시드인 것인 방법.

#### 청구항 3.

제1항에 있어서, 사용되는 에스테르 교환반응 촉매가 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트인 것인 방법.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 디올 성분이 1,6-헥산디올과  $\varepsilon$ -카프로락톤의 혼합물인 것인 방법.