(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 65/28

(45) 공고일자 2001년03월15일
(11) 등록번호 특0284993
(24) 등록일자 2000년12월27일

| | | | |
|---|---|---|---|
| (21) 출원번호 | 10-1994-0006486 | (65) 공개번호 | 특1994-0021619 |
| (22) 출원일자 | 1994년03월30일 | (43) 공개일자 | 1994년10월19일 |
| (30) 우선권주장 | P 4310504.1 1993년03월31일 독일(DE) | | |

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트 빌프리더 하이더
독일 데-51368 레버쿠센
(72) 발명자 프라모트 굽타
독일연방공화국 50181 베드부르크 랑게마르크스트라쎄 27
한스-요아힘 산드하겐
독일연방공화국 41540 돌마겐 클라우디우스스트라쎄 32
베르너 베쯔
독일연방공화국 51519 오덴탈 발트블리크 2
울리히 로이레르
독일연방공화국 51375 레버쿠센 요하네스-도트-스트라쎄 11
마르틴 호페
독일연방공화국 51373 레버쿠센 발터-플렉스-스트라쎄 30
(74) 대리인 주성민

*심사관 : 권오식*

# (54) 저점도, 고관능성 및 담색의 수크로오스 기재 폴리에테르의 제조 방법

*요약*

본 발명은 i) 수크로오스 약 100 중량부, ii) 비교적 고원자가를 갖는 저분자량 알코올 및(또는) 이 알코올의 알콕실화 생성물 약 30 내지 약 1,000 중량부, 및 iii) 알칼리 금속 수산화물을 함유하고, 약 20 내지 약 110℃의 온도에서 제조된 출발 혼합물을 알킬렌 옥사이드와 약 90 내지 약 130℃의 온도에서 약 0.3 내지 약 4 바아 이상의 질소압 하에 반응시키는 것으로 이루어지는, 고관능성, 저점도 및 담색의 수크로오스 기재 폴리에테르의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 폴리에테르 폴리올은 폴리우레탄, 특히 강성 폴리우레탄 발포체를 제조하는데 특히 유용하다.

*명세서*

[발명의 명칭]

저점도, 고관능성 및 담색의 수크로오스 기재 폴리에테르의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 저점도 수크로오스 기재 폴리에테르 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다.

폴리우레탄 경질 발포체의 제조에 유용한 수크로오스 기재 폴리에테르 폴리올은 공지되어 있다. 이 폴리에테르 폴리올은 통상 수산화나트륨의 존재하에 수크로오스와 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 제조한다[예컨대, 제이. 더블유, 러 마이스트레(J. W. Le Maistre), 알. 비. 세이무어(R. B. Seymour), J. org. Chem. 782, 1948 참조].

미합중국 특허 제 3,085,085호 및 동 제 3,153,002호는 승온에서 촉매로서 수산화칼륨을 사용하여 수크로오스와 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 반응시켜 수크로오스 히드록시알킬 에테르를 제조하는 방법을 기재하고 있다.

이들 문헌에 기재된 각종 방법들에 의할 경우 순수한 수크로오스 폴리에테르의 관능가보다 상당히 낮은 관능가를 갖는 당 에테르가 생성된다. 이렇게 관능가가 감소되는 것은 물과 에폭시드의 반응 결과로 글리콜이 형성되기 때문이다.

미합중국 특허 제 2,902,478호는 수크로오스가 에폭시드 중에 현탁되어 있고, 반응하여 폴리에테르가 형성되는 방법에 대해 기재하고 있다. 이 방법은 글리콜 형성에 의해 관능가가 저하되지 않는 다른 이점을 갖고 있다. 그러나, 이러한 폴리에테르의 점도는 매우 높으며, 또한 그런 반응은 생산 공장에서 안정성 문제를 초래할 수 있다.

미합중국 특허 제 3,941,769호는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 또는 클로로벤젠과 같은 유기 분산제(비점 범위 80-180℃) 중에서 수크로오스를 에폭시드와 반응시키는 방법에 대해 기재하고 있다. 이 방법은 몇가지의 심각한 결점을 갖고 있다. 첫번째 문제점은, 분산제가 반응 용량을 10-40 % 저하시키는 것이다. 두번째 문제점은, 분산제를 제조 공정의 말기에 제거하여야 한다는 것이다. 이 방법에 의해 얻어진

생성물은 알콕시화도에 의해 고도로 관능성이고 고도로 점성(104,000-400,000 mPa·s)이며, 짙은 갈색을 갖는다. 이러한 짙은 색은 바람직하지 못한 부반응 및 사용된 수크로오스의 카라멜화에 의해 생긴다.

미합중국 특허 제 4,230,824호는 톨루엔 중의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 분산제로 사용하는 것만 제외하면 미국 특허 제 3,941,765호에 기재된 방법에 상응하는 방법에 의해 폴리알킬렌 폴리아민 및 수크로오스 기재 고관능성(즉, 관능가>6.5) 폴리에테르를 제조하는 방법을 기재하고 있다. 이 방법으로 얻어진 생성물은 가드너(Gardener) 색 지수가 12이다.

미합중국 특허 제 4,996,310호는 에틸렌 옥사이드의 함량이 높고 4.4-4.5의 관능가, 25℃에서 830-2,500 mPa·s의 점도, 및 10-40의 가드너 색 지수를 갖는 저점도 수크로오스 기재 폴리에테르의 제조 방법을 기재하고 있다.

고관능성, 저점도 및 담색의 수크로오스 폴리에테르의 제조 방법은 알려져 있지 않다. 상기한 선행 기술의 방법들은 이러한 요건들을 단지 부분적으로 충족시킨다.

본 발명의 목적은, 고관능성, 저점도 및 담색의 수크로오스 기재 폴리에테르 폴리올의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 심각한 안정성 문제를 일으키거나 상당양의 불필요 부산물을 생성시키지 않는 고관능성, 저점도 및 담색의 수크로오스 기재 폴리에테르 폴리올의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 실질적인 안정성의 위험을 부가시키지 않는 양호한 특성들을 보유하는 수크로오스 기재 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 간단하고 복잡하지 않은 방법을 제공하는 것이다.

당업자들에게는 명백한 이들 및 기타 목적들은 극소량의 알칼리 금속 수산화물 촉매의 존재하에 수크로오스와 저분자량 폴리올의 혼합물을 알콕실화 반응시킴으로써 성취될 수 있다.

본 발명은 수크로오스의 알콕실화 반응에 의한 수크로오스 기재 폴리에테르 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법에서는, 수크로오스와 저분자량 다관능성 폴리올 또는 저분자량 폴리올의 알콕실화 생성물과의 혼합물을 약 20-약 110℃의 온도에서 제조한다. 이 혼합물은 (a) 수크로오스 약 100 중량부 및 (b) 저분자량 다관능성 폴리올 및(또는) 그의 알콕실화 생성물 약 30-약 1000 중량부로 구성된다. 이 혼합물에 소량의 알칼리 금속 수산화물 촉매는 직접 첨가하거나 또는 다관능성 폴리올의 알칼리성 알콕실화 생성물을 사용하여 첨가한다. 이어서, 생성 혼합물은 약 85-130℃의 온도 및 약 0.3-4 바아를 초과하는 질소압에서 1종 이상의 알킬렌 옥사이드와 반응시킨다.

본 발명의 바람직한 실시 태양에서, 본 발명의 방법은 약 800- 약 1,200의 OH가 및 약 62-약 420의 분자량을 갖는 폴리올을 사용하여 수행한다.

약 25-약 80℃의 온도에서 수크로오스를 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 헥산트리올, 펜타에리쓰리톨 또는 소르비톨과 같은 폴리올 및(또는) 이러한 다관능성 알코올의 알콕실화 생성물에 현탁시키는 것도 역시 바람직하다.

소량의 알칼리 금속 수산화물은 약 20-약 110℃, 바람직하게는 약 80-약 110℃의 온도에서 질소 분위기하에 바람직하게는 수크로오스/폴리올 현탁액 형태인 수크로오스에 첨가한다. 수크로오스가 다관능성 알코올의 알칼리성 알콕실화 생성물 중에 현탁될 경우, 알칼리 금속 수산화물의 첨가량은 줄이거나 또는 완전히 배제시킬 수 있다.

이어서, 이렇게 얻어진 쉽게 교반가능한 페이스트상 혼합물을 약 85-약 130℃, 바람직하게는 약 95-약 110℃의 온도로 가열한 후, 약 0.3-약 4 바아의 고질소압, 바람직하게는 약 0.5-2.5 바아의 고질소압하에서 알킬렌 옥사이드와 반응시킨다.

알킬렌 옥사이드는 폴리올의 OH기 당 약 0.5-약 4 몰의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

알킬화 반응이 종결되면, 반응 혼합물을 약 100-약 130℃, 바람직하게는 약 105-약 120℃의 온도에서 적정 기간동안 유지시킨다. 이어서, 중부가(polyaddition) 생성물을 묽은 무기산으로 중화시킨다. 중화된 생성물에 2,6-디-tert.-부틸-1-히드록시-톨루엔(BHT)과 같은 산화방지제를 첨가할 수도 있다. 존재하는 물 및 임의의 부산물들은 진공하에 제거한다. 얻어진 염은 여과 제거한다.

본 발명의 방법에 사용될 저분자량 폴리올은 100℃ 이하의 융점 및 일반적으로 약 62-약 420 g/몰의 분자량을 갖는 수용성 화합물이다. 이러한 화합물에는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 펜타에리쓰리톨, 소르비톨, 트리메틸프로판 및 이들과 에틸렌 옥사이드 및(또는) 프로필렌 옥사이드와의 알콕실화 생성물 등이 있다. 단일 폴리올 대신에 2종 이상의 이들 폴리올의 혼합물을 수크로오스와 함께 사용할 수 있음은 물론이다.

수크로오스와 알킬렌 옥사이드와의 반응은 알칼리 금속 수산화물 촉매, 바람직하게는 수산화칼륨의 존재하에 수행된다. 사용된 알칼리 금속 수산화물의 양은 최종 폴리올의 중량을 기준으로 일반적으로 약 500-약 3,000 ppm, 바람직하게는 약 600-약 2,500 ppm이다.

본 발명의 방법에 사용된 알킬렌 옥사이드는 바람직하게는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및(또는) 1,2-부틸렌 옥사이드이다. 수크로오스와 저분자량 폴리올의 혼합물은 순차적으로 또는 1반응 배치(batch) 중의 혼합물로서, 알킬렌 옥사이드의 총 양을 기준으로, 약 2-약 90 중량 %의 에틸렌 옥사이드 및 약 10-약 98 중량 %의 프로필렌 옥사이드 및(또는) 부틸렌 옥사이드와 반응시킨다.

이 공정은 일반적으로 약 95-약 130℃, 바람직하게는 약 100-약 120℃의 온도에서 수행된다. 알킬렌 옥사이드의 반응은 약 0.3-약 4.0 바아의 고질소압, 바람직하게는 약 0.5-약 2.5 바아의 고질소압 하에서 수행된다.

본 발명의 방법에 의하여 고관능성, 저점도, 및 담색의 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위해서는 알킬렌 옥사이드를 수크로오스 각 몰이 평균적으로 약 4-약 32 몰의 알킬렌 옥사이드와 반응하도록 하는 양으로

사용한다. 본 발명의 방법에 의해 얻어진 폴리에테르는 약 200-약 600, 바람직하게는 약 250-약 500의 OH가를 갖는다. 이 폴리에테로 폴리올의 산술적으로 계산된 관능가는 약 5.3-약 7.5 이다.

본 발명의 방법으로 얻어진 폴리에테르는 투명하고 색상이 담색 내지 담황색인 저점도의 생성물이다. 점도는 OH가 및 첨가제 함량에 따라 일반적으로 약 1,000(250 이하의 OH가) 내지 약 19,000(OH가 470) mPa·s 이다.

본 발명의 방법의 이점으로는 다음과 같은 것들이 있다:

(1) 디-비스-6관능성 첨가제 및 이들의 알콕실화 생성물을 사용함으로 인하여 반응 혼합물을 쉽게 교반할 수 있기 때문에 분산제가 필요하지 않다.

(2) 반응 혼합물을 용이하게 교반할 수 있으므로 용기의 벽에 반응 혼합물이 고결(caking)되지 않는다.

(3) 폴리에테르 폴리올 생성물의 색이 짙어지는 것을 피할 수 있다.

(4) 출발 혼합물은 물함량이 매우 낮으므로 폴리에테르 폴리올의 관능가를 낮추는 글리콜의 형성을 최소화시킨다.

(5) 출발 물질의 혼합물에 에틸렌 옥사이드를 첨가함으로 인해 촉매 소요량을 현저히 감소시킬 수 있다.

(6) 우세하게는 1차인 히드록실기는 프로필렌 옥사이드 및(또는) 1,2-부틸렌 옥사이드와의 후속 반응에 이용될 수 있기 때문에 저농도의 촉매가 요구된다.

(7) 저농도의 촉매로 인해 부반응이 크게 감소된다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 고관능성, 저점도 및 담색의 폴리올(즉, 약 120-약 450의 색 지수 APHA를 갖는 폴리올)은 폴리우레탄 발포체의 제조에 매우 귀중한 원료이다. 폴리우레탄 발포체는 공지된 모든 방법에 따라 통상적인 보조제 및 첨가제의 존재하에서 상기 폴리올을 방향족 폴리이소시아네이트와 반응시켜 제조할 수 있다.

위와 같은 본 발명은 설명하였고, 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 다음의 실시예들을 나타내었다. 이들 실시예에 주어진 모든 부 및 백분율은 별도의 언급이 없는 한 중량을 기준으로 한다.

[실시예]

다음의 각 실시예들은 가열 및 냉각 기구, 교반 기구, 공기를 불활성 가스, 예컨대 질소로 교체하기 위한 기구, 및 알킬렌 옥사이드를 도입하기 위한 기구가 장착된 반응 용기 내에서 수행한다.

[실시예 1]

글리세롤 471.6g을 교반하면서 실온에서 반응 용기 내로 도입하였다. 글리세롤을 95℃로 가열시켰다. 이어서, 수크로오스 1,493g을 이 온도에서 교반하면서 반응 용기에 도입하였다. 생성된 현탁액은 쉽게 교반 가능하였다. 이어서 KOH(45.0%) 33.3g을 첨가하였다. 현탁액의 교반성을 향상시켰다. 이 현탁액을 105℃로 가열하고, 0.4-0.6 바아의 고질소압 및 103-107℃의 온도에서 프로필렌 옥사이드 2420g을 서서히 첨가하였다. 이어서 에틸렌 옥사이드 1210.5g을 첨가하였다. 프로필렌 옥사이드 403.5 g을 재차 첨가하고, 프로필렌 옥사이드 전량을 모두 첨가한 후 100-110℃에서 5시간 계속 교반시켰다.

이어서, 알칼리성 중합체 혼합물을, 예를 들면 앞에서 언급한 미국 특허 제3,085,085호 및 제3,153,802호에 개시된 바와 같은 통상적인 방법으로 마무리 처리하였다.

얻어진 담황색의 저점도 생성물은 다음의 물성을 갖고 있었다.

| | |
|---|---|
| 히드록실가(mg KOH/g) | 468 |
| 물 함량(%) | 0.015 |
| 25℃에서의 점도(mPa·s) | 12276 |
| 평균관능가(계산치) | 5.3 |
| 색 | 담황색 |

[실시예 2]

OH가가 1,000이고 KOH 14.23g을 함유하며 소르비톨 및 프로필렌 옥사이드로부터 제조한 소르비톨 폴리에테르 1993.5g을 25℃에서 실시예 1에 기술된 반응 용기속에 도입하였다. 이어서, 여기에 수크로오스 226.1g을 교반하면서 첨가하였다. 출발 물질의 혼합물을 105℃로 가열하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드 970g을 100-110℃ 및 0.4-0.6 바아 이상의 질소압에서 서서히 첨가하였다. 이어서 100-110℃ 및 0.4-0.6 바아 이상의 질소압에서 에틸렌 옥사이드 470.1g을 첨가하고, 마지막으로 프로필렌 옥사이드 2350.2g을 상기 반응 조건하에서 첨가하였다. 프로필렌 옥사이드 전량의 첨가가 끝나면 이를 100-110℃에서 5시간 동안 계속 교반시켰다.

이어서, 알칼리성 중합체 혼합물을, 예를 들면 앞에서 언급한 미국 특허 제3,085,085호 및 제3,153,802호에 개시된 바와 같은 통상적인 방법으로 마무리 처리하였다.

얻어진 담황색의 저점도 생성물은 다음의 물성을 갖고 있었다.

| | |
|---|---|
| 히드록실가(mg KOH/g) | 367 |
| 물 함량(%) | 0.02 |
| 25℃에서의 점도(mPa·s) | 8652 |

관능가(계산치) 6.2

색(APHA) 150

[실시예 3]

OH가가 1,000이고 KOH 5.2g을 함유하며 소르비톨 및 에틸렌 옥사이드로부터 제조한 폴리에테르 724.3g을 실온에서 실시예 1에 기술된 반응 용기속에 도입하였다. 이어서, 여기에 수크로오스 731.7g 및 45 % KOH 27.7g을 교반하면서 첨가하였다. 출발 물질의 혼합물을 100-110℃로 가열하였다. 이어서, 에틸렌 옥사이드 2108g을 103-110℃ 에서 0.4-0.6 바아 이상의 질소압하에서 서서히 첨가하였다. 이어서 프로필렌 옥사이드 2439.2g을 상기 반응 조건하에서 서서히 첨가하였다. 프로필렌 옥사이드 전량의 첨가가 끝나면 이를 100-110℃에서 5시간 동안 계속 교반시켰다. 알칼리성 중합체는 통상적인 방법으로 마무리 처리하였다. 얻어진 생성물은 다음의 물성을 갖고 있었다.

히드록실가(mg KOH/g) 280

물 함량(%) 0.02

25℃에서의 점도(mPa·s) 2075

관능가(계산치) 7.0

색(APHA) 350

[실시예 4]

KOH 2.44g을 함유하는 실시예 3의 폴리에테르 336g을 실온에서 실시예 1에서 기술된 반응 용기속에 도입하였다. 이어서, 여기에 수크로오스 1025g을 실온에서 교반하면서 첨가하였다. 출발 물질의 혼합물을 100-110℃로 가열하였다.

에틸렌 옥사이드 4159.7g을 103-110℃ 및 0.3-0.6 바아 이상의 질소압하에서 서서히 첨가하였다. 이어서 프로필렌 옥사이드 479.3g을 상기 반응 조건하에서 첨가하였다. 프로필렌 옥사이드 전량의 첨가가 끝나면 이를 100-110℃에서 5시간 동안 계속 교반시켰다.

알칼리성 중합체 혼합물을, 예를 들면 앞에서 언급한 미국 특허 제3,085,085호 및 제3,153,802호에 개시된 바와 같은 통상적인 방법으로 마무리 처리하였고, 얻어진 생성물은 다음의 물성을 갖고 있었다.

히드록실가(mg KOH/g) 276

물 함량(%) 0.03

25℃에서의 점도(mPa·s) 2245

관능가(계산치) 7.5

색(APHA) 400

[실시예 5]

KOH 6.28g 및 디에틸렌 글리콜 227.1g을 함유하는 실시예 3의 폴리에테르 875.5g을 실온에서 실시예 1에서 기술된 반응 용기속에 도입하였다. 이어서, 여기에 수크로오스 888.0g을 실온에서 첨가하였다. 출발 물질의 혼합물을 100-110℃로 가열하였다.

에틸렌 옥사이드 1323.3g을 103-110℃에서 0.3-0.6 바아 이상의 질소압하에서 서서히 첨가하였다. 이어서 프로필렌 옥사이드 3087.8g을 상기 반응 조건하에서 첨가하였다. 프로필렌 옥사이드 전량의 첨가가 끝나면 이를 100-110℃에서 5시간 동안 계속 교반시켰다.

알칼리성 중합체 혼합물을, 예를 들면 앞에서 언급한 미국 특허 제3,085,085호 및 제3,153,802호에 개시된 바와 같은 통상적인 방법으로 마무리 처리하였고, 얻어진 폴리에테르 폴리올 생성물은 다음의 물성을 갖고 있었다.

히드록실가(mg KOH/g) 371

물 함량(%) 0.02

25℃에서의 점도(mPa·s) 5242

관능가(계산치) 5.54

색(APHA) 황색

제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않고서 각종의 변경을 가할 수 있음이 이해될 것이다.

## *(57) 청구의 범위*

### 청구항 1

a) i) 수크로오스 약 100 중량부, ii) 히드록실가가 약 800 내지 약 1200이고 분자량이 약 62 내지 약 420 g/mol인 폴리올, 또는 이러한 폴리올의 알콕실화 생성물, 또는 상기 폴리올과 상기 알콕실화 생성물의 혼합물 약 30 내지 약 1,000중량부, 및 iii) 알칼리 금속 수산화물을 함유하는, 약 20 내지 약 110℃의 온도에서 제조된 혼합물과 b) 알킬렌 옥사이드를 약 90 내지 약 130℃의 온도에서 약 0.3 내지 약 4 바아의 압력의 질소 분위기하에 반응시키는 것을 포함하는 고관능성, 저점도 및 담색의 폴리에테르의 제조 방

법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 수산화물이 약 500 내지 약 3,000 ppm의 양으로 사용되는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 성분 a) ii)가 수용성인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 성분 a) ii)가 폴리올의 혼합물, 또는 폴리올의 알콕실화 반응 생성물, 또는 폴리올의 혼합물과 폴리올의 알콕실화 생성물의 혼합물과의 조합인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 수산화물 a) iii)가 수산화칼륨인 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 수산화칼륨이 진한 수용액으로서, 또는 폴리에테르 폴리올의 알코올레이트로서, 또는 진한 수용액과 폴리에테르 폴리올의 알코올레이트와의 조합으로서 사용되는 것인 방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 상기 수산화칼륨이 약 600 내지 약 2,500 ppm의 농도로 사용되는 것인 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 성분 b)로서, (1) 에틸렌 옥사이드 약 2 내지 약 90 중량% 및 (2) 프로필렌 옥사이드 또는 1,2-부틸렌 옥사이드 또는 이둘의 조합 약 10 내지 약 98 중량%를 함유하는 알킬렌 옥사이드의 혼합물이 사용되는 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 알킬렌 옥사이드 혼합물의 성분들을 연속적으로 또는 혼합물로서 혼합물 a)에 도입하는 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 알킬렌 옥사이드 b)가 각 OH기에 대하여 약 0.5 내지 약 4.0 몰의 알킬렌 옥사이드가 존재하도록 하는 양으로 사용되는 것인 방법.