

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0141602 (43) 공개일자 2013년12월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08G 65/00</i> (2006.01) <i>C08G 65/08</i> (2006.01) <i>C08G 65/10</i> (2006.01) <i>C08G 18/48</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-7015805 (22) 출원일자(국제) 2011년12월19일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2013년06월19일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/073164 (87) 국제공개번호 WO 2012/084762 국제공개일자 2012년06월28일 (30) 우선권주장 10195882.5 2010년12월20일 유럽특허청(EPO)(EP)	(71) 출원인 바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하 독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10 (72) 발명자 로렌츠, 클라우스 독일 41539 도르마겐 한스-빅클러-스트라쎄 9아 호프만, 외르크 독일 47800 크레펠트 파울-쉴츠-스트라쎄 35 (74) 대리인 위혜숙, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리에테르 폴리올의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 산성 황산 염을 포함하는 출발 화합물에 대한 DMC-축매된 알킬렌 옥시드 부가에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조 방법, 폴리우레탄의 제조를 위한 그의 용도, 및 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올을 포함하는 폴리우레탄에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

히드록실가가 3 mg KOH/g 내지 150 mg KOH/g인 폴리에테르 폴리올 (1)의 제조 방법이며,

(i) (i-1) H-관능성 출발 화합물 A1.1)을 염기성 촉매의 존재 하에 하나 이상의 알킬렌 옥시드 A1.2)와 반응시켜, 등가 물 질량이 53 Da 내지 350 Da인 알콕실레이트를 생성시키고, 이어서

(i-2) 성분 A1)을 황산으로 중화시키며, 이때 조 알킬렌 옥시드 부가 생성물의 알칼리성 중합-활성 중심의 중화를, 사용된 산의 66 몰% 내지 100 몰%에 대하여, 단지 제1 해리 단계만으로 조 중합체 내에 포함된 촉매의 양의 중화에 유효하게 되도록 황산을 첨가하여 수행하고, 형성된 염의 분리는 생략하여, 성분 A)를 생성하고, 이어서

(ii) 성분 A)를 DMC 촉매 B2)의 존재 하에 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)과 반응시키는 것

을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (i-2) 후에 단계 (i-3)에서, 반응수(reaction water) 및 산과 함께 도입된 미량의 물의 제거를 1 내지 500 mbar의 절대 압력 및 20 내지 200℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 수소화물, 알칼리 토금속 수소화물, 알칼리 금속 카르복실레이트 및 알칼리 토금속 카르복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 염기성 촉매로서 사용하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물을 염기성 촉매로서 사용하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및/또는 수산화세슘을 염기성 촉매로서 사용하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 염기성 촉매의 농도가 생성물 A1)의 생성량에 대하여 40 ppm 내지 5,000 ppm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 아민을 염기성 촉매로서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)에서, 출발 폴리올 및 DMC 촉매 B2)를 반응 시스템 내로 초기에 도입하고, 성분 A)를 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)과 함께 연속적으로 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 단계 (ii)에서, 사전에 별도로 제조된 본 발명에 따른 최종 생성물 (1) 또는 성분 A)의 일부량을 출발 폴리올로서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)에서, 성분 A) 및 DMC 촉매의 전체량을 초기에 도입하고, 하나 이상의 H-관능성 출발 화합물을 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)과 함께 연속적으로 공급하는 것을 특징으로

로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)에서, 출발 폴리올 및 DMC 촉매 B2)의 일부량을 반응기 시스템 내로 초기에 도입하고, 성분 A)를 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1) 및 DMC 촉매와 함께 연속적으로 공동으로 공급하고, 폴리에테르 폴리올 (1)을 반응기 시스템으로부터 반응 생성물로서 연속적으로 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계 (ii)에서, 사전에 별도로 제조된 본 발명에 따른 최종 생성물 (1) 또는 성분 A)의 일부량을 출발 폴리올로서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (i-1)에서 계량되는 알킬렌 옥시드 A1.2)가 적어도 10%의 에틸렌 옥시드를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 수득가능한 폴리에테르 폴리올.

청구항 15

제14항에 따른 폴리에테르 폴리올을 포함하는 폴리우레탄.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 후처리가 없는 폴리에테르 폴리올의 제조 방법, 후처리 없이 본 방법에 의해 수득가능한 폴리에테르 폴리올, 및 폴리우레탄의 제조를 위한 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올의 용도를 제공한다.

배경기술

[0002] 폴리우레탄의 제조에 적합한 폴리에테르 폴리올은 다양한 제조 방법에 의해 수득될 수 있다. 한편으로는, H-관능성 출발 화합물에 대한 알킬렌 옥시드의 염기-촉매 부가, 그리고 다른 한편으로는, 촉매로서의 이중 금속 시아니드(double metal cyanide) 화합물("DMC 촉매")의 사용이 산업적 규모로의 H-관능성 출발 화합물에 대한 알킬렌 옥시드의 부가에 있어 중요하다. 적합한 출발 화합물에 대한 알킬렌 옥시드의 (루이스) 산-촉매 부가는 이차적으로 중요하다.

[0003] 알칼리 금속 수산화물의 촉매작용 하에서는 중합체의 몰 질량이 증가함에 따라 바람직하지 않은 이차 반응이 상당히 증가한다. 특히, 여기서는 알릴 알콜에 대한 프로필렌 옥시드의 이성질체화가 언급되어야 하는데, 이는 높은 당량(또는 낮은 히드록실가(hydroxyl value))에서, 반응 혼합물에서의 높은 비율의 일관능성 폴리에테르 종으로 이어진다. 일관능성 폴리에테르 분자는 폴리우레탄 시스템의 완전 경화 거동 및 물리적 특성의 프로파일에 대해 악영향을 갖는다.

[0004] DMC 촉매의 사용은, 알릴 알콜에 대한 프로필렌 옥시드의 상기 언급된 이성질체화가 상당한 범위로 일어나지 않고서, 매우 낮은 히드록실가까지 내려서 H-관능성 출발 화합물에 대한 알킬렌 옥시드, 특히 프로필렌 옥시드의 첨가를 추진하는 것을 가능하게 하였다. 게다가, 고효율 DMC 촉매(이는, 예를 들어 US-A 5,470,813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 및 WO-A 00/47649에 기술됨)는 이례적으로 높은 활성을 갖고 매우 낮은 촉매 농도(25 ppm 이하)에서 폴리에테르 폴리올의 제조를 허용하여, 최종 생성물로부터 촉매를 분리해내는 것이 더 이상 필요하지 않게 된다. 전형적인 예는 EP-A 700 949에 기술된 고효율 DMC 촉매인데, 이는 이중 금속 시아니드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트(III)) 및 유기 착화 리간드 (예를 들어, *tert*-부탄올)에 더하여, 수평균 몰 질량이 500 g/mol 초과인 폴리에테르 폴리올을 또한 포함한다.

[0005] DMC 촉매의 한 가지 특성은 고농도의 히드록실 기에 대한 이들의 현저한 민감성인데, 이때 고농도의 히드록실 기는, 예를 들어 대량의 출발물질, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 소

르비톨 또는 수크로스, 및 반응 혼합물의 극성 불순물에 의해 야기된다. 그때에는, DMC 촉매가 반응 개시 단계 동안 중합-활성 형태로 전환될 수 없거나, 또는 이미 실행되고 있는 알킬렌 옥시드 부가 반응이 고농도의 히드록실 기 및 극성 불순물의 연속 공급으로 인해 중단될 수 있다. 불순물은, 예를 들어 물, 근접해 있는 다수의 히드록실 기를 갖는 화합물, 예컨대 탄수화물 및 탄수화물 유도체, 또는 염기성 기를 갖는 화합물, 예컨대 아민일 수 있다. 근접해 있는 카르보닐 기들, 또는 히드록실 기에 인접한 카르보닐 기들을 갖는 물질이 또한 촉매 활성화에 대해 악영향을 갖는다. 그럼에도 불구하고, 고농도의 OH 기를 갖는 출발물질, 또는 DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 반응에 대한 촉매독(catalyst poison)으로 여겨지는 불순물을 갖는 출발물질을 대상으로 할 수 있게 하기 위하여, 각각, 히드록실 기의 농도를 낮추거나, 또는 촉매독을 무해하게 만들어야 한다. 이 목적을 위하여, 먼저 이들 출발 화합물로부터 염기 촉매작용에 의해 예비중합체가 제조될 수 있으며, 이어서 이 예비중합체가 후처리 후에, DMC 촉매작용에 의해 높은 물 질량의 원하는 알킬렌 옥시드 부가 생성물로 전환된다. 이 절차에 대해 불리한 것은, 예비중합체에 의해 도입된 미량의 염기성 촉매에 의한 DMC 촉매의 불활성화를 배제시키기 위하여, 염기 촉매작용에 의해 수득되는 예비중합체가 매우 신중하게 후처리되어야 한다는 것이다.

[0006] 이러한 불리한 점은 WO-A 97/29146에 개시된, 출발물질의 연속 계량 방법에 의해 극복될 수 있다. 이 경우에는, 중요한 출발 화합물이 반응기 내로 초기에 도입되지 않고, 반응 동안 알킬렌 옥시드에 더하여 반응기에 연속적으로 공급된다. 예비중합체가 이 방법에서 반응을 위한 출발 매질로서 초기에 도입될 수 있으며, 또한 출발 매질로서, 제조되는 생성물 그 자체를 소량 사용하는 것이 가능하다. 따라서, 별도로 먼저, 추가의 알킬렌 옥시드 부가에 적합한 예비중합체를 제조해야 할 필요성이 생략된다.

[0007] 마찬가지로, 폴리에테르 폴리올이 WO-A 98/03571에 기술된 바와 같은 방법에 따라 후처리 없이 완전히 연속적으로 제조될 수 있다. 이 경우에는, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 하나 이상의 출발물질에 더하여, DMC 촉매가 또한, 알콕실화 조건 하에서 반응기 또는 반응기 시스템에 연속적으로 공급되며, 생성물은 사전-선택가능한 평균 체류 시간 후에 반응기 또는 반응기 시스템으로부터 연속적으로 제거된다.

[0008] 출발물질의 연속 계량의 방법 및 완전 연속 폴리에테르 폴리올의 제조 방법 둘 다는 블록 구조를 갖는 폴리에테르, 특히 짧은 내부 블록을 갖는 것들이 단지 큰 어려움을 갖고서만 제조될 수 있다는 불리한 점을 가지며: 출발물질의 연속 계량의 방법의 경우에는, 균일하게 분포된 블록 길이를 갖는 생성물을 수득하기 위하여, 출발물질의 계량이 제1 알킬렌 옥시드 블록의 계량 전에 이미 완결되어야 한다. 이는 블록 당가 물 질량이 53 Da 내지 350 Da인 내부 블록이 요구될 때 특히 어려운데, 그 이유는 그때에는 계량된 추출물 스트림(educt stream) 내의 출발물질 대 알킬렌 옥시드의 비를 증가시키는 것이 필요하게 되어서, 역시 히드록실 기 및 극성 불순물의 임계 농도에 이를 위험이 있게 하기 때문이다. 그러한 경우에, 촉매는 출발물질의 계량 단계 동안 활성을 점점 더 상실하게 되고, 이는, 예를 들어 유리 알킬렌 옥시드의 증가하는 농도의 결과로서 반응기 내의 압력이 증가하는 것으로 나타난다. 완전 연속 폴리에테르 폴리올의 제조 방법에서는, 고가의 일련의 반응기들 및 연속 관통유동(throughflow)을 갖는 체류 섹션(hold-up section)이 블록 구조를 갖는 생성물을 위해 설치되어야 한다. 더욱이, 출발물질의 연속 계량의 방법 및 완전 연속 방법 둘 다는 고융점 출발 화합물 또는 용점 미만에서 분해되는 출발 화합물, 예컨대 당, 소르비톨 또는 펜타에리트리톨을 후처리 없이 장쇄 폴리올로 전환시키는 데 단지 불량하게 적합할 뿐이다. 그러한 출발물질은 많은 비용이 소요되어 가열된 계량 섹션을 통해 또는 용액 상태로 계량되어야 한다.

[0009] "당가 물 질량"은 활성 수소 원자를 포함하는 물질의 총 질량을 활성 수소 원자의 수로 나눈 값을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 히드록실 기를 함유하는 물질의 경우에, 이는 하기 화학식에 의해 계산된다.

[0010]
$$\text{당가 물 질량} = 56,100 / \text{히드록실기} [\text{mg KOH/g}]$$

[0011] 히드록실가는, 예를 들어, DIN 53240의 규격에 따라 적정에 의해 측정되거나, NIR에 의해 분광학적으로 측정될 수 있다.

[0012] EP-A 0 090 445는 더 오래된 세대의 DMC 촉매의 활성을 증가시키기 위하여 촉매 "촉진제"의 첨가를 청구한다. 그러한 "촉진제"는 적어도 2가의 금속 양이온 및 무금속 음이온, 및/또는 무금속 산의 염이다. "촉진제"는 촉매/출발물질 혼합물에 별도로 첨가된다. 알칼리 금속 염의 부재가 본질적임이 강조되는데, 그 이유는 이들은 DMC 촉매의 활성을 감소시키기 때문이다. 이러한 배경을 고려하면, 본 발명은 특히 놀랍다.

[0013] EP-A 1 400 281은 염-함유, 특히 알칼리 금속 할로젠화물-함유 DMC를 청구하는데, 이는 고분자량 불순물의 함량이 감소된 폴리에테르를 생성한다. 그러나 본 발명에서는, 염화칼륨을 함유하는 출발물질이, 촉매 활성이 관찰되지 않았기 때문에, 완전히 부적합하다는 것을 입증한다.

- [0014] EP-A 1 577 334는, 바람직하게는 출발물질의 연속 계량을 갖는 DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 방법에서 인산으로 산성화된 출발물질을 청구하는데, 이는 상대적으로 단쇄인 폴리에테르가 DMC 촉매작용에 의해 제조되는 경우, 즉, 상대적으로 높은 출발물질/알킬렌 옥시드 비가 계량 단계 동안 존재하는 경우, 증가된 촉매 수명을 초래한다. (산성) 염의 첨가는 언급되어 있지 않다. 본 발명과 관련하여 수행된 실시예는 포스페이트-함유 출발 화합물이 DMC 촉매의 활성을 방해함을 보여준다.
- [0015] 마찬가지로 WO-A 99/14258도 출발물질의 연속 계량을 갖는 DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 방법에서 산성화된 출발물질을 청구한다. 역시, 인산이 특히 바람직한 산으로서 강조된다. 황산의 염은 언급되어 있지 않다.
- [0016] US-B 6,642,423은 에틸렌 옥시드-함유 내부 블록을 갖는 폴리에테르를 수득하는 방법을 청구한다. 이들은 저분자량 출발 화합물, 예컨대 글리세롤에 이어, 프로필렌 옥시드 블록 또는 프로필렌 옥시드가 풍부한 블록에 대한 DMC-촉매된 에틸렌 옥시드 부가에 의해 직접 1단계로 수득될 수 있다. 이 방법은 황산 염의 존재가 고분자량 불순물의 형성의 억제에 미치는 유리한 효과를 이용하지 않으며, 더욱이 저분자량 출발 화합물, 예컨대 글리세롤과 접촉된 DMC 촉매가 단지 매우 높은 농도에서만 활성화될 수 있기 때문에 매우 고비용이다.
- [0017] EP-A 1 528 073은 반응기 내에서 에틸렌 옥시드 말단 블록을 갖는 전형적인 장쇄 폴리올의 2단계 제조를 청구한다. 각 경우에 선행 배치(batch)로부터 발생되는 잔류 알칼리성이 제거되는데, 이러한 제거는 후속 배치를 위하여 출발물질 및 DMC 촉매를 계량하기 전이나 계량하는 동안, 에틸렌 옥시드 말단 블록을 갖는 장쇄 폴리올 중에 가용성인 염을 형성하는 산의 첨가에 의해 수행된다. 일반적으로, 단지 알킬벤젠술포산만이 이에 적합한데, 그 이유는 반응기 내에 남아 있는 폴리올 잔류물이 높은 등가 물 질량을 가져서 순수 무기산의 염을 용해시킬 수 없기 때문이다. 알킬벤젠술포산을 사용할 때 불리한 것은 고비용인데, 이는 첫째로 산의 높은 가격에 의해 야기되며, 둘째로 산의 상대적으로 높은 물 질량에 의해 야기된다. 더욱이, 청구된 방법은 항상 증류/여과 또는 이온 교환과 같은 후처리 단계를 필요로 하는데, 이때 후처리 단계에서는 대량의 통상적으로 수득되는 양의 염이 제거된다.
- [0018] WO-A 2006/094979는 DMC 촉매의 제조를 위한 간소화된 방법을 청구하는데, 이 방법에서는 촉매 침전 동안 강한 광산의 존재로 인해 시아노메탈레이트 산이 계내 제조된다. 이렇게 제조된 촉매는 종래의 DMC 촉매로서, 이것 단독으로써는, 블록 등가 물 질량이 53 Da 내지 350 Da인 내부 블록을 갖는 장쇄 블록 코폴리에테르의 제조를 위한, 후처리 없는 원-포트(one-pot) 방법이 가능할 수 없다.
- [0019] WO-A 01/53381에서는, 루이스 또는 브린스테드 산 및 DMC 촉매의 조합이 사용되는데, 이는 알킬렌 옥시드 부가 반응의 개시 시 단축된 유도 기간을 가져온다고 한다. 특정 산/산성 염과 DMC 촉매의 조합에 의해 획득될 수 있는 폴리에테르 품질에 대한 상승작용적 효과는 실현되어 있지 않았으며; 오히려, 생성된 폴리에테르 폴리올의 분석 데이터, 특히 1급 히드록실 기의 상승된 함량은 단순히, 평행하게 일어나는 산-촉매된 또는 DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 반응임을 나타낸다.
- [0020] EP-A 1 073 689는 루이스 산 조건 하에서 히드록실가가 100 내지 150 mg KOH/g인 폴리올 전구체의 제조, 및 이에 이어지는 DMC-촉매된 프로필렌 옥시드 부가 단계를 청구한다. DMC 단계 전에 전구체로부터의 루이스 산 촉매, 실질적으로 란타늄 원소의 퍼플루오로알킬술포산 염의 분리가 일어나지 않는다. 따라서, 이는 후처리 없는 원-포트 방법이지만, 여기서는 이러한 루이스 산 촉매가 휘발성 부산물을 형성하는 현저한 경향(EP-A 0 855 417에 기재됨) 및 그의 고비용이 불리한 것으로서 분류되어야 한다.
- [0021] WO-A 2007/082596은 알칼리 또는 암모늄 염에 의해 개질된 DMC 촉매의 제조를 교시하는데, 이들 촉매는 증가된 활성에 의해 구별된다. WO-A 2007/082596에 개시된 방법에 의해서는, 저분자량 출발 화합물을 제거하는 후처리 없이 방법을 수행하는 것이 가능하지 않다. 고분자량 불순물의 형성에 관하여 황산 염을 함유하는 출발물질의 긍정적인 효과는 WO 2007/082596의 교시 내용에 따라서는 획득될 수 없다.
- [0022] 따라서, 본 발명의 목적은 고분자량 불순물을 형성하는 낮은 경향에 의해 구별되는, 후처리 없는 폴리에테르 폴리올의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 또한, 특히 접근가능한 친수성 내부 블록을 갖는 폴리에테르 폴리올을 제조하는 데 적합해야 한다. 더욱이, 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올을 기재로 한 연질 폴리우레탄 발포체는 종래 기술에 따른 충전제-비함유 폴리에테르 폴리올을 단지 기재로 한 연질 발포체보다 더 높은 압축 강도를 갖는다.

발명의 내용

- [0023] 놀랍게도, 상기 목적이, 히드록실가가 3 mg KOH/g 내지 150 mg KOH/g, 바람직하게는 10 mg KOH/g 내지 60 mg

KOH/mg, 특히 바람직하게는 20 mg KOH/g 내지 50 mg KOH/g인 폴리에테르 폴리올 (1)의 제조 방법으로서,

(i) (i-1) H-관능성 출발 화합물 A1.1)을 염기성 촉매의 존재 하에 하나 이상의 알킬렌 옥시드 A1.2)와 반응시켜, 등가 물 질량이 53 Da 내지 350 Da인 알콕실레이트를 생성하고, 이어서

(i-2) 성분 A1)을 황산으로 중화시키며, 이때 조(crude) 알킬렌 옥시드 부가 생성물의 알칼리성 중합-활성 중심의 중화를, 사용된 산의 66 몰% 내지 100 몰%에 대하여, 단지 제1 해리 단계만으로 조 중합체 내에 포함된 촉매의 양의 중화에 유효하게 되도록 황산을 첨가하여 수행하고, 형성된 염의 분리는 생략하여, 성분 A)를 생성하고, 이어서

(ii) 성분 A)를 DMC 촉매 B2)의 존재 하에 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)과 반응시키는 것

을 특징으로 하는 방법에 의해 달성된다는 것을 알아내었다.

본 발명은 본 발명의 방법에 따라 수득가능한, 산성 황산 염을 포함하는 폴리에테르 폴리올, 폴리우레탄의 제조를 위한 이들 폴리에테르 폴리올의 용도, 및 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올을 포함하는 폴리우레탄을 추가로 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서, 산성 황산 염 A2)가 폴리에테르 폴리올 A1)에 별도로 첨가되고, 이렇게 해서 수득가능한 성분 A)는 이어서 단계 ii)에서 추가로 반응한다. A2)는 A1)의 양에 대해 95 내지 12,000 ppm의 양으로, 바람직하게는 95 내지 2,400 ppm의 양으로, 특히 바람직하게는 95 내지 1,700 ppm의 양으로 A1)에 첨가된다.

산성 황산 염 A2)는 황산수소염 A2.1) : 황산염 A2.2)의 중량비가 (50 내지 100) : (50 내지 0)인 A2.1) 및 A2.2)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

황산수소염 A2.1)은

알칼리 금속 (즉, Li, Na, K, Rb, Cs) 황산수소염,

알칼리 토금속 (즉, Be, Ca, Mg, Sr, Ba) 황산수소염, 또는

화학식 $[NR^1R^2R^3H]^+[HSO_4]^-$ 의 암모늄 황산수소염 (여기서, $R^1R^2R^3$ 은 서로 독립적으로 가능하게는 H, C_1-C_{20} -알킬 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸), C_5-C_{20} -시클로알킬 (예를 들어, 시클로펜틸, 시클로헥실), C_6-C_{20} 아릴 (예를 들어, 페닐)이고, 라디칼 R^1 , R^2 및/또는 R^3 은 또한 가능하게는, 함께 결합되어 시클릭 암모늄 이온, 예컨대 피페라지늄, 이미다졸리늄, 피리디늄, 모르폴리늄이 생성되도록 함)이고,

황산염 A2.2)는

알칼리 금속 (즉, Li, Na, K, Rb, Cs) 황산염,

알칼리 토금속 (즉, Be, Ca, Mg, Sr, Ba) 황산염, 또는

화학식 $[NR^1R^2R^3H]^+[HSO_4]^-$ 의 암모늄 황산염 (여기서, $R^1R^2R^3$ 은 서로 독립적으로 가능하게는 H, C_1-C_{20} -알킬 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸), C_5-C_{20} -시클로알킬 (예를 들어, 시클로펜틸, 시클로헥실), C_6-C_{20} 아릴 (예를 들어, 페닐)이고, 라디칼 R^1 , R^2 및/또는 R^3 은 또한 가능하게는, 함께 결합되어 시클릭 암모늄 이온, 예컨대 피페라지늄, 이미다졸리늄, 피리디늄, 모르폴리늄이 생성되도록 함)이다.

본 발명에 따른 방법에서, 바람직하게는 알칼리 금속 황산수소염, 매우 특히 바람직하게는 황산수소칼륨이 황산수소염 A2.1)로서 사용되고, 알칼리 금속 황산염, 매우 특히 바람직하게는 황산칼륨이 황산염 A2.2)로서 사용된다.

본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 절차 동안 성분 A2)는 폴리에테르 폴리올 A1)을 황산에 의해 중화시켜 성분 A)를 형성함으로써 제조되고, 여과 단계 없이 직접 단계 (ii)에서, DMC 촉매작용을 이용하여 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)과 반응시켜 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올 (1)을 제조한다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 이 바람직한 실시양태에서, 성분 A)는 하기의 단계에 의해 제조된다.

- [0041] (i-1) H-관능성 출발 화합물 A1.1)을 염기성 촉매의 존재 하에, 성분 A1)이 53 Da 내지 350 Da의 증가 몰 질량에 이를 때까지, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 A1.2)와 반응시키는 단계, 및 이어서
- [0042] (i-2) 성분 A1)을 황산으로 중화시키며, 이때 조(crude) 알킬렌 옥시드 부가 생성물의 알칼리성 중합-활성 중심의 중화를, 사용된 산의 66 몰% 내지 100 몰%에 대하여, 단지 제1 해리 단계만으로 조 중합체 내에 포함된 촉매의 양의 중화에 유효하게 되도록 황산을 첨가하여 수행하고, 형성된 염의 분리는 생략하는 단계, 및
- [0043] (i-3) 필요한 경우, 반응수(reaction water) 및 산과 함께 도입된 미량의 물을 1 내지 500 mbar의 절대 압력 및 20 내지 200℃, 바람직하게는 80 내지 180℃의 온도에서 제거하는 단계.
- [0044] 본 발명에 따른 방법은 하기에서 상세하게 설명할 것이다.
- [0045] 단계 (i), 단계 (i-1) 내지 (i-3):
- [0046] (i-1)
- [0047] 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서는, H-관능성 출발 화합물(성분 A1.1)을 단계 (i-1)에서 반응기 내로 초기에 도입하고, 염기성 촉매를 여기에 첨가하고, 이 혼합물을 하나 이상의 알킬렌 옥시드 A1.2)와 반응시킨다.
- [0048] 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수소화물, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 카르복실레이트 또는 알칼리 토류 수산화물이 염기성 촉매로서 사용될 수 있다. 알칼리 금속은 Li, Na, K, Rb, Cs로 이루어진 군으로부터 선택되고, 알칼리 토금속은 Be, Ca, Mg, Sr, Ba으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0049] 마찬가지로, 예를 들어 아민과 같은 유기 염기성 촉매가 사용될 수 있다. 이들에는 지방족 아민 또는 알칸올아민, 예컨대 N,N-디메틸벤질아민, 디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노프로판올, N-메틸디에탄올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N-메틸피롤리딘, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 1,4-디메틸피페라진 또는 N-메틸모르폴린이 포함된다. 또한, 방향족 아민, 예컨대 이미다졸 및 알킬-치환된 이미다졸 유도체, N,N-디메틸아닐린, 4-(N,N-디메틸)아미노피리딘, 및 4-비닐피리딘 또는 비닐이미다졸 및 디비닐벤젠의 부분 가교된 공중합체가 마찬가지로 효과적으로 사용될 수 있다. 적합한 아민의 개괄적인 개관이 문헌 [M. Ionescu et al., "Advances in Urethanes Science and Technology", 1998, 14, 151-218]에 의해 제공되어 있다. 바람직한 아민 촉매는 3급 지방족 아민 또는 알칸올아민 및 또한 이미다졸 및 상기 언급된 이미다졸 또는 피리딘 유도체이다. 그러한 아민 촉매는 수득되는 생성물 A1)의 양에 대해 200 ppm 내지 10,000 ppm의 농도로 사용될 수 있으며; 바람직하게는, 농도 범위는 200 ppm 내지 5,000 ppm이다. 유기 염기성 촉매에서는 알칼리 금속 수산화물이 바람직하며, 수산화칼륨이 매우 특히 바람직하다. 그러한 알칼리 금속-함유 촉매는 수용액 또는 고체로서 H-관능성 출발 화합물에 공급될 수 있다. 유기 염기성 촉매에 사용하는 경우, 수득되는 생성물 A1)의 양에 대한 촉매 농도는 40 ppm 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 40 ppm 내지 1,000 ppm, 특히 바람직하게는 40 ppm 내지 700 ppm이다. 활성 수소 원자와 촉매의 반응 시에 방출되는 물 및/또는 용액의 물은 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 계량을 시작하기 전에, 20 내지 200℃의 온도에서, 바람직하게는 80 내지 180℃에서 1 내지 500 mbar의 절대 압력에서 진공 중에서 제거될 수 있다.
- [0050] 알콕실레이트 함량이 0.05 내지 50 당량%인, H-관능성 출발 화합물의 미리 제조된(ready-made) 알킬렌 옥시드 부가 생성물("중합체성 알콕실레이트"라 불리는 것임)이 또한 염기성 촉매로서 사용될 수 있다. 이 촉매의 알콕실레이트 함량은 이 촉매의 알킬렌 옥시드 부가 생성물 내에 원래 존재하는 모든 활성 수소 원자에 대한, 염기(통상, 알칼리 금속 수산화물)에 의한 탈양성자화에 의해 제거된 활성 수소 원자의 비율을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 사용되는 중합체성 알콕실레이트의 양은 물론, 앞선 절에서 기술된 바와 같이, 생성물 A1)의 양에 대해 요구되는 촉매 농도에 좌우될 것이다.
- [0051] H-관능성 출발 화합물은 적어도 하나의 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 수소 원자 (때때로 단지 "활성 수소"라고도 지칭됨)를 포함하는 화합물이다. N, O 또는 S에 결합된 수소가, 제레비티노프에 의해 발견된 방법에 따라 메틸 마그네슘 아이오다이드와의 반응에 의해 메탄을 생성하는 경우, 이를 제레비티노프-활성 수소라고 지칭한다. 제레비티노프-활성 수소를 갖는 화합물의 전형적인 예는 관능기로서 카르복실, 히드록실, 아미노, 이민노 또는 티올 기를 포함하는 화합물이다. 적합한 H-관능성 출발 화합물은 대개 1 내지 35개, 바람직하게는 1 내지 8개의 관능기를 갖는다. 이들의 몰 질량은 17 g/mol 내지 1,200 g/mol이다. 아미노관능성 출발물질이 또한, 바람직하게는 사용되는 히드록시-관능성 출발물질에 더하여 사용될 수 있다. 히드록시-관능성 출발 화합물의 예는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 및 더 고급의 지방족 모노-올, 특히 지방 알콜, 페놀, 알킬-치환된 페놀, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄

디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,12-도데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 히드로퀴논, 피코카테콜, 레조르시놀, 비스페놀 F, 비스페놀 A, 1,3,5-트리히드록시벤젠, 및 또한 메틸올 기를 함유하는 우레아 또는 페놀 및 포름알데히드의 축합물이다. 또한, 수소화된 전분 가수분해 생성물을 기재로 한 고도로 관능성인 출발 화합물이 사용될 수 있다. 그러한 것은, 예를 들어 EP-A 1 525 244에 기술되어 있다. 아미노 기를 함유하는 적합한 H-관능성 출발 화합물의 예는 암모니아, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 아닐린, 톨루이딘의 이성질체, 디아미노톨루엔의 이성질체, 디아미노디페닐메탄의 이성질체, 및 또한 아닐린과 포름알데히드의 축합 시에 생성되어 디아미노디페닐메탄을 제공하는 더 고급의 핵 생성물, 게다가 메틸올 기를 함유하는 포름알데히드 및 멜라민의 축합물, 및 또한 만니히 염기(Mannich base)이다. 더욱이 또한, 시클릭 카르복시산 무수물 및 폴리올로부터의 개환 생성물이 출발 화합물로서 사용될 수 있다. 예는, 한쪽으로는 프탈산 무수물, 숙신산 무수물 또는 말레산 무수물, 그리고 다른 한쪽으로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,12-도데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨 또는 소르비톨로부터의 개환 생성물이다. 게다가, 일관능성 또는 다관능성 카르복실산을 출발 화합물로서 직접 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0052] 추가로, 또한 언급된 출발 화합물의 이미 제조된 알킬렌 옥시드 부가 생성물, 즉, 폴리에테르 폴리올 (바람직하게는, 히드록실가가 160 내지 1,000 mg KOH/g, 바람직하게는 250 내지 1,000 mg KOH/g임)이 본 방법에 첨가될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 방법에서 폴리에테르-에스테르 제조를 목적으로 공출발물질(co-starter)로서, 바람직하게는 히드록실가가 6 내지 800 mg KOH/g의 범위인 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 것이 가능하다. 이에 적합한 폴리에스테르 폴리올은 공지된 방법에 따라, 예를 들어 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 유기 디카르복실산 및 2 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 다가 알콜, 바람직하게는 디올로부터 제조될 수 있다.

[0053] 더욱이, H-관능성 출발물질로서, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에스테르 카르보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 카르보네이트 폴리올, 바람직하게는 폴리카르보네이트 디올, 폴리에스테르 카르보네이트 디올 또는 폴리에테르 카르보네이트 디올(각 경우에 히드록실가가 6 내지 800 mg KOH/g의 범위임)이 공출발물질로서 사용될 수 있다. 이들은, 예를 들어 포스겐, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트 또는 디페닐 카르보네이트를 이관능성 또는 더 고급 관능성의 알콜 또는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올과 반응시킴으로써 제조된다.

[0054] 본 발명에 따른 방법에서, 바람직하게는 아미노 기가 없고 히드록실 기를 갖는 H-관능성 출발 화합물이 활성 수소를 위한 지지체로서의 역할을 하는데, 이러한 화합물은, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 및 더 고급의 지방족 모노-올, 특히 지방 알콜, 페놀, 알킬-치환된 페놀, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,12-도데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 히드로퀴논, 피코카테콜, 레조르시놀, 비스페놀 F, 비스페놀 A, 1,3,5-트리히드록시벤젠, 메틸올 기를 함유하는 포름알데히드 및 페놀의 축합물, 및 수소화된 전분 가수분해 생성물과 같은 것이다. 또한, 상이한 H-관능성 출발 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0055] 염기성 촉매와 함께 반응기 내로 초기에 도입되는 H-관능성 출발 화합물 A1.1)은 단계 (i-1)에서, 80 내지 180 °C의 온도에서, 바람직하게는 100 내지 170°C의 온도에서 불활성 가스 분위기 하에서, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 A1.2)와 반응하며, 이때 알킬렌 옥시드는 통상의 방법으로, 사용되는 반응기 시스템의 안전성 압력 한계가 초과되지 않도록 반응기에 연속적으로 공급된다. 특히, 에틸렌 옥시드를 함유하는 알킬렌 옥시드 혼합물 또는 순수한 에틸렌 옥시드를 계량하는 경우에, 개시 및 계량 단계 동안 충분한 불활성 가스 부분 압력이 반응기 내에 유지되도록 주의해야 한다. 이는, 예를 들어 회가스 또는 질소에 의해 설정될 수 있다. 반응 온도는 물론 알킬렌 옥시드 계량 단계 과정 중에서 기재된 한계 내에서 달라질 수 있다: 이는 알콕실레이트 민감성 H-관능성 출발 화합물, 예컨대 수크로스에 대해 초기에 낮은 반응 온도에 있고, 출발물질 전환율이 충분할 때까지 더 높은 반응 온도로 전환시키지 않는 것이 유리하다. 알킬렌 옥시드는 다양한 방법으로 반응기에 공급될 수 있다: 기체 상 내로 또는 직접 액체 상 내로 계량하는 것이 가능한데, 이는 예를 들어, 완전히 혼합된 구역 내에서 반응기의 염기 부근에 위치한 딥 파이프(dip pipe) 또는 분배기 고리(distributor ring)을 통해 행해진다. 액체 상 내로 계량할 때, 계량 유닛은, 예를 들어 분배기 고리의 아랫면에 계량 보어(metering bore)를 형성함으로써 스스로 비우도록(self-emptying) 설계되어야 한다. 일반적으로, 반응 매질의 계량 유닛 내로의 역류(flowing-back)가, 장비-관련 수단에 의해, 예를 들어 역류방지 밸브를 설치함으로써, 방지되어야 한다. 알킬렌 옥시드 혼합물이 계량되는 경우, 각각의 알킬렌 옥시드가 개별적으로 또는 혼합물로서 반응기에 공급될 수 있다. 알킬

렌 옥시드의 사전-혼합이, 예를 들어 공통 계량 섹션에 위치한 혼합 유닛에 의해 달성될 수 있다 ("인라인 블렌딩"). 또한, 펌프-압력 측 상에서, 개별적으로 또는 프리믹스 상태로의 알킬렌 옥시드를, 예를 들어 열 교환기 위로 안내되는 강제 순환 회로 내로 계량하는 것이 유용한 것으로 입증되었다. 그때에는, 반응 매질과의 완전한 혼합을 위해, 알킬렌 옥시드/반응 매질 스트림 내에 고전단 혼합 유닛을 일체화하는 것이 유리하다. 발열 알킬렌 옥시드 부가 반응의 온도는 냉각에 의해 원하는 수준으로 유지된다. 발열 반응을 위한 중합 반응기를 설계하기 위한 종래 기술에 따라 (예를 들어, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, p. 167 ff., 5th ed., 1992]), 그러한 냉각은 일반적으로 반응기 벽 (예를 들어, 이중 재킷, 하프-파이프 코일)을 통해, 그리고 또한 반응기 내에 내부적으로 및/또는 강제 순환 회로 내에 외부적으로 배열된, 예를 들어 냉각 코일, 냉각 카트리지, 판형 열 교환기, 셀-앤드-튜브 열 교환기 또는 혼합기 열 교환기 상의, 추가의 열교환 표면에 의해 일어난다. 이들은 계량 단계의 개시 시에도, 즉 낮은 충전 수준에 대해서도 냉각이 효과적으로 수행될 수 있도록 설계되어야 한다.

[0056] 일반적으로, 구매가능한 교반 요소의 설계 및 사용에 의해 모든 반응 단계에서 반응기 내용물의 완전한 혼합이 확보되어야 하는데, 이 경우에 특히, 충전 높이를 가로질러 큰 표면적에 걸쳐 작동하는 교반기 유형 또는 1단 또는 다단으로 배열된 교반기가 적합하다 (예를 들어, 문헌 [Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1st edition (1990), pp. 188-208] 참조). 기술적으로 말해서 이 경우에 특히 관련이 있는 것은 전체 반응기 내용물을 가로질러 평균적으로 도입되는 혼합 에너지인데, 이는 일반적으로 0.2 내지 5 W/l의 범위 내에 들어 있으며, 이때 이에 상응하여, 교반 요소 그 자체의 구역에서, 및 필요한 경우 더 낮은 충전 수준에서 더 높은 국소 성능 투입을 갖는다. 최적 교반 작동을 획득하기 위하여, 유동 스포일러(flow spoiler) (예를 들어, 평면형 또는 판형 유동 스포일러) 및 냉각 코일(또는 냉각 카트리지)의 조합이 일반적인 종래 기술에 따라 반응기 내에 배열될 수 있으며, 이때 이들은 가능하게는 또한 용기 바닥을 가로질러 연장된다. 임계 반응 단계에서의 특히 높은 에너지 투입을 보장하기 위하여, 혼합 유닛의 교반기 동력은 또한 계량 단계 동안 충전 수준에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 반응의 출발 시에 (예를 들어, 수크로스를 사용할 때) 존재할 수 있는 고체-함유 분산물을, 특히 완전히 혼합하는 것이 유리할 수 있다. 더욱이, 특히 고체 H-관능성 출발 화합물을 사용할 때에는, 교반기 유닛의 선택에 의해, 반응 혼합물 중에서의 고체의 충분한 분산이 보장됨이 확보되어야 한다. 바람직하게는, 바텀-스위핑(bottom-sweeping) 교반단(stirring stage) 및 또한 교반 요소 - 이는 현탁액에 특히 적합함 - 가 이 경우에 사용된다. 추가로, 교반기 기하형상이 반응 생성물의 발포를 감소시키는 데 기여해야 한다. 반응 혼합물의 발포는, 예를 들어 계량의 종료 후에, 그리고 잔류 알킬렌 옥시드가 1 내지 500 mbar 범위의 절대 압력에서 진공 중에서 추가적으로 제거된다면 후반응(after-reaction) 단계 후에 관찰될 수 있다. 액체 표면의 연속적으로 완전한 혼합을 달성하는 교반 요소가 그러한 경우에 적합한 것으로 입증되었다. 요건에 따라, 교반기 샤프트는 용기 내에 베이스 베어링 및 필요한 경우 추가의 지지 베어링을 갖는다. 그러한 경우에, 교반기 샤프트는 (샤프트의 중심 또는 편심 배열에 의해) 위 또는 아래로부터 구동될 수 있다.

[0057] 대안적으로 또한, 열 교환기를 통해 안내되는 강제 순환 회로만을 오로지 통해서 필요한 완전한 혼합을 달성하거나, 또는 교반기 유닛에 더하여 추가의 혼합 구성요소로서 상기 회로를 작동시키는 것이 가능한데, 이때 반응기 내용물은 필요에 따라 (전형적으로 시간당 1 내지 50회) 순환된다.

[0058] 매우 다양한 유형의 반응기가 본 발명에 따른 방법을 구현하는 데 적합하다. 바람직하게는 높이 대 직경의 비가 1:1 내지 10:1인 원통형 용기가 사용된다. 예를 들어, 구형, 접시형, 평면형 또는 원추형 바닥이 반응기 바닥으로서 사용될 수 있다.

[0059] 잔류 알킬렌 옥시드가 반응 제거되는 후반응 단계가 단계 (i-1)에서 알킬렌 옥시드 계량 단계의 종료 후에 행해질 수 있다. 이 후반응 단계의 종료는 추가의 압력 강하가 반응 용기 내에서 검출될 수 없을 때 도달된다. 미량의 미반응 에폭시드가 이 반응 단계 후에, 필요한 경우, 1 내지 500 mbar의 절대 압력에서 진공 중에서 제거될 수 있다. 알칼리성 알킬렌 옥시드 부가 생성물은 물에 의해 가수분해될 수 있다. 그러나, 이 가수분해 단계는 본 발명에 따른 방법을 구현하는 데 본질적이지 않다. 이 경우에 물의 양은 알칼리성 알킬렌 옥시드 부가 생성물의 양에 대해 최대 15 중량%이다.

[0060] (i-2)

[0061] 단계 (i-1)로부터의 알킬렌 옥시드 부가 생성물 A1)인, 필요한 경우 가수분해된 조 생성물의 알칼리성 중합-활성 중심의 중화를 본 발명에 따라 단계 (i-2)에서, 사용된 산의 66 몰% 내지 100 몰%에 대하여, 단지 제1 해리 단계만으로 조 중합체 내에 포함된 촉매의 양의 중화에 유효하게 되도록 황산을 첨가하여 수행한다. 이는, 예를 들어, 염기성 촉매의 중화에 필요할 양보다 적어도 50% 더 많은 황산을 사용하는 것으로 달성될 수 있다.

황산의 제2 해리 단계 또한 충분한 pKa를 갖기 때문에, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨 및/또는 수산화세슘의 군으로부터 선택되는 중화되는 촉매의 몰당 0.75 내지 1 몰의 황산이 본 발명에 따른 방법에서 사용된다. 온도는 가수분해 및 중화의 경우에 다양한 범위 내에서 달라질 수 있으며; 이 경우에는 중화 용기 재료의 내부 식성에 의해 또는 폴리올 구조에 의해 한계가 설정될 수 있다. 가수분해에 민감한 기, 예컨대 에스테르 기가 생성물 내에 존재하는 경우, 중화는, 예를 들어 실온에서 수행될 수 있다. 그러한 경우에, 선행하는 별도의 가수분해 단계를 생략할 것이 또한 권장된다. 본 발명에 따른 방법에 따르면, 형성된 염의 분리는 생략된다.

[0062] (i-3)

[0063] 일단 중화가 일어났으면, 필요한 경우 단계 (i-3)에서, 묶은 산의 첨가에 의해 도입된 미량의 물, 또는 가수분해의 과량의 물이 1 내지 500 mbar의 절대 압력에서 진공 중에서 제거될 수 있다. 항노화제 또는 항산화제가 필요한 경우 중화 동안 또는 중화 후에, 이렇게 수득된 성분 A)에 첨가될 수 있다. 추가의 후처리 단계, 예컨대 여과는 필요하지 않다. 성분 A)는 등가 물 질량이 53 Da 내지 350 Da이다.

[0064] 단계 (ii)

[0065] DMC 촉매는 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서 단계 (ii)에서, 단계 (i-1) 내지 (i-3)으로부터 수득된 성분 A)에 첨가되고, 히드록실가가 3 mg KOH/g 내지 150 mg KOH/g, 바람직하게는 10 mg KOH/g 내지 60 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 20 mg KOH/g 내지 50 mg KOH/g인 폴리에테르 폴리올 (1)이 수득될 때까지, 이 혼합물이 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)과 반응한다. 더욱이, 예를 들어 WO 99/14258에 기술된 바와 같이, DMC 촉매의 첨가 전에, 추가로 소량(1 내지 500 ppm)의 다른 유기산 또는 무기산이 성분 A)에 첨가될 수 있다. 단계 (ii)에서의 DMC 촉매작용을 이용한 성분 A)와 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)의 반응은 원칙적으로 단계 (i-1) 내지 (i-3)에서의 성분 A)의 제조와 동일한 반응기 내에서 일어날 수 있다. 최종 생성물 (1)의 양에 대해 계산된 DMC-촉매 농도는 10 내지 1,000 ppm의 범위 내에 들어 있다.

[0066] DMC 촉매 B2)는 원칙적으로 종래 기술로부터 알려져 있다 (예를 들어, US-A 3,404,109, US-A 3,829,505, US-A 3,941,849 및 US-A 5,158,922 참조). 예를 들어 US-A 5,470,813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 및 WO 00/47649에 기술된 DMC 촉매는 에폭시드의 중합에서 매우 높은 활성을 가지며, 매우 낮은 촉매 농도(25 ppm 이하)로 폴리에테르 폴리올의 제조를 가능하게 하여, 완성된 생성물로부터 촉매를 분리해내는 것이 일반적으로 더 이상 필요하지 않게 된다. 전형적인 예는 EP-A 700 949에 기술된 고도로 활성인 DMC 촉매이며, 이는 이중 금속 시아니드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트(III)) 및 유기 착화 리간드 (예를 들어, *tert*-부탄올)에 더하여, 수평균 몰 질량이 500 g/mol 초과인 폴리에테르 폴리올을 또한 포함한다.

[0067] EP 출원 번호 10163170.3에 개시된 알칼리성 DMC 촉매를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0068] 이중 금속 시아니드 화합물의 제조에 적합한 시아니드-비함유 금속 염은 바람직하게는 화학식 I을 갖거나:

[0069] <화학식 I>

[0070] $M(X)_n$

[0071] (상기 식에서,

[0072] M은 금속 양이온 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Cu^{2+} 로부터 선택되며; 바람직하게는 M은 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} 또는 Ni^{2+} 이고,

[0073] X는 하나 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고,

[0074] X = 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우, n은 1이고,

[0075] X = 할라이드, 히드록시드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트인 경우, n은 2임), 또는

[0076] 적합한 시아니드-비함유 금속 염은 화학식 II를 갖거나:

[0077] <화학식 II>

- [0078] $M_r(X)_3$
- [0079] (상기 식에서,
- [0080] M은 금속 양이온 Fe^{3+} , Al^{3+} 및 Cr^{3+} 로부터 선택되고,
- [0081] X는 하나 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고,
- [0082] $X =$ 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우, r은 2이고,
- [0083] $X =$ 할라이드, 히드록시드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 또는 니트레이트인 경우, r은 1임), 또는
- [0084] 적합한 시아니드-비함유 금속 염은 화학식 III을 갖거나:
- [0085] <화학식 III>
- [0086] $M(X)_s$
- [0087] (상기 식에서,
- [0088] M은 금속 양이온 Mo^{4+} , V^{4+} 및 W^{4+} 로부터 선택되고,
- [0089] X는 하나 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고,
- [0090] $X =$ 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우, s는 2이고,
- [0091] $X =$ 할라이드, 히드록시드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 또는 니트레이트인 경우, s는 4임), 또는
- [0092] 적합한 시아니드-비함유 금속 염은 화학식 IV를 갖는다.
- [0093] <화학식 IV>
- [0094] $M(X)_t$
- [0095] (상기 식에서,
- [0096] M은 금속 양이온 Mo^{6+} 및 W^{6+} 로부터 선택되고,
- [0097] X는 하나 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고,
- [0098] $X =$ 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우, t는 3이고,
- [0099] $X =$ 할라이드, 히드록시드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 또는 니트레이트인 경우, t는 6임).
- [0100] 적합한 시아니드-비함유 금속 염의 예는 염화아연, 브로민화아연, 아이오딘화아연, 아세트산아연, 아연 아세틸 아세토네이트, 벤조산아연, 질산아연, 황산철(II), 브로민화철(II), 염화철(II), 염화코발트(II), 티오시아나코발트(II), 염화니켈(II) 및 질산니켈(II)이다. 또한, 상이한 금속 염들의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0101] 이중 금속 시아니드 화합물의 제조에 적합한 금속 시아니드 염은 화학식 V를 갖는다.
- [0102] <화학식 V>
- [0103] $(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$

- [0104] 상기 식에서,
- [0105] M'은 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) 및 V(V)로 이루어진 군의 하나 이상의 금속 양이온으로부터 선택되고; 바람직하게는 M'은 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로 이루어진 군의 하나 이상의 금속 양이온이고,
- [0106] Y는 알칼리 금속 (즉, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) 및 알칼리 토금속 (즉, Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})으로 이루어진 군의 하나 이상의 금속 양이온으로부터 선택되고,
- [0107] A는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트로 이루어진 군의 하나 이상의 음이온으로부터 선택되고,
- [0108] a, b 및 c는 정수이고, a, b 및 c에 대한 값은 금속 시아니드 염이 전기적으로 중성이 되도록 선택되며; a는 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4이고; b는 바람직하게는 4, 5 또는 6이고; c는 바람직하게는 0의 값을 갖는다.
- [0109] 적합한 금속 시아니드 염의 예는
- [0110] 칼륨 헥사시아노코발테이트(III), 칼륨 헥사시아노페레이트(II), 칼륨 헥사시아노페레이트(III), 칼슘 헥사시아노코발테이트(III) 및 리튬 헥사시아노코발테이트(III)이다.
- [0111] 본 발명에 따른 DMC 촉매 내에 포함되는 바람직한 이중 금속 시아니드 화합물은 화학식 VI의 화합물이다.
- [0112] <화학식 VI>
- [0113] $\text{M}_x[\text{M}'_x, (\text{CN})_y]_z$
- [0114] 상기 식에서,
- [0115] M은 화학식 I 내지 화학식 IV에서와 같이 정의되고,
- [0116] M'은 화학식 V에서와 같이 정의되고,
- [0117] x, x', y 및 z는 정수이고, 이들은 이중 금속 시아니드 화합물이 전기적으로 중성이 되도록 선택된다.
- [0118] 바람직하게는
- [0119] $x = 3$, $x' = 1$, $y = 6$ 및 $z = 2$ 이고,
- [0120] $\text{M} = \text{Zn(II)}$, Fe(II) , Co(II) 또는 Ni(II) 이고,
- [0121] $\text{M}' = \text{Co(III)}$, Fe(III) , Cr(III) 또는 Ir(III) 이다.
- [0122] 적합한 이중 금속 시아니드 화합물의 예는 아연 헥사시아노코발테이트(III), 아연 헥사시아노이리데이트(III), 아연 헥사시아노페레이트(III) 및 코발트(II) 헥사시아노코발테이트(III)이다. 적합한 이중 금속 시아니드 화합물의 추가의 예는, 예를 들어 US-A 5,158,922 (제8 컬럼, 제29 내지 66행)로부터 추론될 수 있다. 아연 헥사시아노코발테이트(III)가 특히 바람직하게는 사용된다.
- [0123] DMC 촉매의 제조 동안 첨가되는 유기 착화 리간드는, 예를 들어 US-A 5,158,922 (특히 제6 컬럼, 제9 내지 65행 참조), US-A 3,404,109, US-A 3,829,505, US-A 3,941,849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4145123, US-A 5,470,813, EP-A 743 093 및 WO-A 97/40086에 개시되어 있다. 예를 들어, 이중 금속 시아니드 화합물과 함께 착물을 형성할 수 있는, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 인 또는 황을 갖는 수용성 유기 화합물이 유기 착화 리간드로서 사용된다. 바람직한 유기 착화 리간드는 알콜, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 술폰드 및 이들의 혼합물이다. 특히 바람직한 유기 착화 리간드는 지방족 에테르 (예컨대, 디메톡시에탄), 수용성 지방족 알콜 (예컨대, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 2-메틸-3-부텐-2-올 및 2-메틸-3-부틴-2-올), 지방족 또는 시클로지방족 에테르 기 및 지방족 히드록실기 둘 다를 포함하는 화합물 (예컨대, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄메탄올)이다. 매우 바람직한 유기 착화 리간드는 디메톡시에탄, tert-부탄올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄메탄올로 이루어진 군의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

- [0124] 선택적으로, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리알킬렌 글리콜 소르비탄 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜 글리시딜 에테르, 폴리아크릴아미드, 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산), 폴리아크릴산, 폴리(아크릴산-코-말레산), 폴리아크릴로니트릴, 폴리알킬 아크릴레이트, 폴리알킬 메타크릴레이트, 폴리비닐 메틸 에테르, 폴리비닐 에틸 에테르, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌 이민, 말레산 및 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로스 및 폴리아세탈의 화합물 부류, 또는 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알콜의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 이의 염, 에스테르 또는 아마이드, 시클로헥스트린, 인 화합물, α, β -불포화 카르복실산 에스테르 또는 이온성 표면-활성 또는 계면-활성 화합물의 화합물 부류로부터의 하나 이상의 착화 성분(들)이 본 발명에 따른 DMC 촉매의 제조에 사용된다.
- [0125] 바람직하게는, 본 발명에 따른 DMC 촉매의 제조 시에, 제1 단계에서, 금속 시아니드 염에 대해 화학량론적 과량 (50 몰% 이상)으로 사용되는 금속 염 (예를 들어, 염화아연)의 수용액 (즉, 시아니드-비함유 금속 염 대 금속 시아니드 염의 몰비가 적어도 2.25 내지 1.00임)과 금속 시아니드 염 (예를 들어, 칼륨 헥사시아노코발테이트)의 수용액이 유기 착화 리간드 (예를 들어, *tert*-부탄올)의 존재 하에 반응하여, 이중 금속 시아니드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트), 물, 과량의 시아니드-비함유 금속 염 및 유기 착화 리간드를 포함하는 현탁액이 형성되게 한다. 이 경우에 유기 착화 리간드는 시아니드-비함유 금속 염의 수용액 및/또는 금속 시아니드 염의 수용액 내에 존재할 수 있거나, 또는 이는 이중 금속 시아니드 화합물의 침전 후에 수득된 현탁액에 직접 첨가된다. 시아니드-비함유 금속 염의 수용액 및 금속 시아니드 염의 수용액과 유기 착화 리간드를 격렬하게 교반하면서 혼합하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 선택적으로, 이어서, 제1 단계에서 형성된 현탁액은 추가의 착화 성분으로 처리된다. 이 경우에 착화 성분은 바람직하게는 물 및 유기 착화 리간드와의 혼합물 형태로 사용된다. 제1 단계 (즉, 현탁액의 제조)를 수행하는 바람직한 방법은 혼합 노즐을 사용하여, 특히 바람직하게는 WO-A 01/39883에 기술된 바와 같은 제트 분산기(jet disperser)를 사용하여 일어난다.
- [0126] 제2 단계에서는, 공지된 기술, 예컨대 원심분리 또는 여과에 의해, 현탁액으로부터의 고체 (즉, 본 발명에 따른 촉매의 전구체)의 단리가 일어난다.
- [0127] 촉매의 제조를 위한 바람직한 변형 실시양태에서, 제3 방법 단계에서 단리된 고체는 이어서 유기 착화 리간드의 수용액으로 세척된다 (예를 들어, 재현탁, 및 이에 이어지는, 여과 또는 원심분리에 의한 새로운 단리에 의한). 이러한 방식으로, 예를 들어 수용성 부산물, 예컨대 염화칼륨이 본 발명에 따른 촉매로부터 제거될 수 있다. 바람직하게는, 세척 수용액 내의 유기 착화 리간드의 양은 총 용액에 대해 40 내지 80 중량%이다.
- [0128] 선택적으로, 제3 단계에서, 바람직하게는 총 용액에 대해 0.5 내지 5 중량% 범위의 추가의 착화 성분이 세척 수용액에 첨가된다.
- [0129] 더욱이, 단리된 고체는 1회 초과로 세척하는 것이 유리하다. 이를 위하여, 예를 들어 제1 세척 작업이 반복될 수 있다. 그러나, 추가의 세척 작업에는 비수성 용액, 예를 들어 유기 착화 리간드 및 추가의 착화 성분의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0130] 이어서, 단리되고 필요한 경우 세척된 고체는, 필요한 경우 분쇄 후에, 일반적으로 20 내지 100°C의 온도에서, 그리고 일반적으로 0.1 mbar 내지 상압(1013 mbar)의 압력에서 건조된다.
- [0131] 여과, 여과-케이크 세척 및 건조에 의해 현탁액으로부터 본 발명에 따른 DMC 촉매를 단리하는 바람직한 방법은 WO-A 01/80994에 기술되어 있다.
- [0132] DMC-촉매된 반응 단계 (ii)는 일반적으로, 염기 촉매작용을 이용하여 일어나는 단계 (i-1) 내지 (i-3)에서의 성분 A)의 제조와 동일한 방법-관련 원리에 따라 수행될 수 있다. DMC-촉매된 반응 단계 (ii)의 몇 가지 방법-관련 특징이 하기에서 논의될 것이다.
- [0133] 한 실시양태에서, DMC 촉매가 성분 A)에 첨가된다. 60 내지 160°C, 바람직하게는 100 내지 140°C, 매우 특히 바람직하게는 120 내지 140°C의 온도로 가열한 후에, 방법의 바람직한 변형 형태에서, 반응기 내용물은, 교반하면서, 바람직하게는 10 내지 60 min의 기간에 걸쳐 불활성 가스를 이용하여 스트리핑된다. 불활성 가스를 이용한 스트리핑 시에, 휘발성 성분들이 제거되는데, 이때 불활성 가스는 5 내지 500 mbar의 절대 압력에서 진공을 동시에 적용하면서 액체 상 내로 도입된다. 초기에 도입된 성분 A)의 양에 대해 전형적으로 5 내지 20 중량%로 알킬렌 옥시드를 계량한 후에, DMC 촉매가 활성화된다. 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 첨가가 반응기 내용물을 60 내지 160°C, 바람직하게는 100 내지 140°C, 매우 특히 바람직하게는 120 내지 140°C의 온도로 가열 전에, 가열 동안 또는 가열 후에 일어날 수 있으며; 이는 바람직하게는 스트리핑 후에 일어난다. 촉매의 활성화는 반응

기 압력의 가속화된 강하로 나타나는데, 이러한 강하는 알킬렌 옥시드 전환의 개시를 나타낸다. 이어서, 알킬렌 옥시드 또는 알킬렌 옥시드 혼합물의 원하는 양이 반응 혼합물에 연속적으로 공급될 수 있으며, 이때 20 내지 200℃, 그러나 바람직하게는 50 내지 160℃의 반응 온도가 선택된다. 많은 경우에, 촉매의 활성화는 이미 신속하게 일어나서, 촉매의 활성화를 위한 별도의 양의 알킬렌 옥시드의 계량이 생략될 수 있으며, 알킬렌 옥시드 또는 수 개의 알킬렌 옥시드의 연속 계량이 직접 시작될 수 있다. 또한, DMC-촉매된 반응 단계에서, 알킬렌 옥시드 계량 단계 동안의 반응 온도는 기술된 한계 내에서 달라질 수 있다. 마찬가지로, 하나 이상의 알킬렌 옥시드가 상이한 방법으로 DMC-촉매된 반응 단계에서 반응기에 공급될 수 있다: 기체 상 내로 또는 직접 액체 상 내로 계량하는 것이 가능한데, 이는 예를 들어, 완전히 혼합된 구역 내에서 반응기의 염기 부근에 위치한 디파이프 또는 분배기 고리를 통해 행해진다. DMC-촉매 공정의 경우에, 액체 상 내로 계량하는 것이 바람직한 변형 형태이다.

[0134] 일단 알킬렌 옥시드 계량이 종료되었으면, 후반응 단계가 이어질 수 있는데, 이 단계에서 미반응 알킬렌 옥시드의 농도의 감소는 압력을 모니터링함으로써 정량화될 수 있다. 필요한 경우, 후반응 단계의 종료 후에 반응 혼합물은 소량의 미반응 알킬렌 옥시드가, 예를 들어 스트리핑에 의해, 또는 1 내지 500 mbar의 절대 압력에서 진공 중에서 완전히 제거되게 할 수 있다. 휘발성 성분들, 예컨대 (잔류) 알킬렌 옥시드가 스트리핑에 의해 제거되는데, 이때 불활성 가스 또는 수증기는 (예를 들어, 5 내지 500 mbar의 절대 압력에서 불활성 가스를 통과시킴으로써) 진공을 동시에 적용하면서 액체 상 내로 도입된다. 진공 중에서의 또는 스트리핑에 의한 휘발성 성분들, 예컨대 미반응 알킬렌 옥시드의 제거는 20 내지 200℃의 온도에서, 바람직하게는 50 내지 160℃에서, 그리고 바람직하게는 교반하면서 일어난다. 그러한 스트리핑 작업은 또한 스트리핑 컬럼이라 불리는 것에서 수행될 수 있는데, 여기서 불활성 가스 또는 수증기의 스트림이 생성물 스트림에 대해 향류로 안내된다. 일정 압력에 도달했거나 휘발성 성분들이 진공 및/또는 스트리핑에 의해 제거된 후에, 생성물은 반응기로부터 방출될 수 있다.

[0135] 본 발명에 따른 방법의 추가의 실시양태에서는, 단계 (ii)에서, 출발 폴리올 및 DMC 촉매 B2)가 반응기 시스템 내로 초기에 도입되고, 성분 A)가 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)과 함께 연속적으로 공급된다. 알킬렌 옥시드 부가 생성물, 예컨대 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에스테르 카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 카르보네이트 폴리올(각 경우에, 예를 들어 히드록실가가 3 내지 1,000 mg KOH/g, 바람직하게는 3 내지 300 mg KOH/g의 범위임), 사전에 별도로 제조된 본 발명에 따른 최종 생성물 (1), 및/또는 성분 A)의 일부량이 단계 (ii)에서의 출발 폴리올로서 적합하다. 바람직하게는, 사전에 별도로 제조된 본 발명에 따른 최종 생성물 (1) 또는 성분 A)의 일부량이 단계 (ii)에서의 출발 폴리올로서 사용된다. 특히 바람직하게는, 사전에 별도로 제조된 본 발명에 따른 최종 생성물 (1)이 단계 (ii)에서의 출발 폴리올로서 사용된다.

[0136] 일단 성분 A)의 계량이 종료되었다면 알킬렌 옥시드의 조성을 변경시키는 경우, 다중블록 구조를 갖는 폴리에테르 폴리올이 역시 이 절차로 제조될 수 있다. 그러나, 성분 A)의 계량 및 알킬렌 옥시드 계량의 종료를 동시에 행하는 것이 또한 가능하다. 일단 시약들이 계량되었으면, 후반응 단계가 이어질 수 있는데, 이 단계에서 알킬렌 옥시드의 소비는 일반적으로 압력을 모니터링함으로써 정량화될 수 있다. 일단 일정 압력에 도달하였으면, 필요한 경우 전술된 바와 같이, 미반응 알킬렌 옥시드를 제거하기 위하여 스트리핑에 의해 또는 진공 적용 후에 생성물이 방출될 수 있다.

[0137] 단계 (ii)에서, 성분 A) 및 DMC 촉매의 전체량을 초기에 도입하고, 하나 이상의 H-관능성 출발 화합물, 특히 등가 몰 질량이, 예를 들어 9.0 내지 350 Da, 바람직하게는 30.0 내지 350 Da의 범위인 것들을 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1)과 함께 연속적으로 공급하는 것이 또한 가능하다.

[0138] 본 발명에 따른 방법의 추가의 실시양태에서, 반응 생성물 (1)은 반응기로부터 연속적으로 제거된다. 이 절차에서, 단계 (ii)에서, 출발 폴리올 및 DMC 촉매 B2)의 일부량이 반응기 시스템 내로 초기에 도입되고, 성분 A)가 하나 이상의 알킬렌 옥시드 B1) 및 DMC 촉매 B2)와 함께 연속적으로 공급되고, 반응 생성물 (1)은 반응기로부터 연속적으로 제거된다. 알킬렌 옥시드 부가 생성물, 예컨대 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에스테르 카르보네이트 폴리올, 폴리에테르 카르보네이트 폴리올(이들은, 예를 들어 히드록실가가 3 내지 1000 mg KOH/g, 바람직하게는 3 내지 300 mg KOH/g의 범위임), 사전에 별도로 제조된 본 발명에 따른 최종 생성물 (1), 및/또는 성분 A)의 일부량이 단계 (ii)에서의 출발 폴리올로서 적합하다. 바람직하게는, 사전에 별도로 제조된 본 발명에 따른 최종 생성물 (1) 또는 성분 A)의 일부량이 단계 (ii)에서의 출발 폴리올로서 사용된다. 특히 바람직하게는, 사전에 별도로 제조된 본 발명에 따른 최종 생성물 (1)이 단계 (ii)에서의 출발 폴리올로서 사용된다.

- [0139] 이 경우에, 연속적인 후반응 단계들이, 예를 들어 일련의 반응기들 내에서 또는 관형 반응기 내에서 이어질 수 있다. 휘발성 성분들은 전술된 바와 같이 진공 중에서 및/또는 스트리핑에 의해 제거될 수 있다.
- [0140] DMC 촉매 촉매작용을 이용한 알킬렌 옥시드 부가 방법에 따른 폴리에테르의 제조 방법의 다양한 변형 형태가, 예를 들어 WO-A 97/29146 및 WO-A 98/03571에 기술되어 있다.
- [0141] 바람직하게는, DMC 촉매는 최종 생성물 내에 남아 있지만, 그러나 이는 또한, 예를 들어 흡착제로 처리함으로써 분리해낼 수 있다. DMC 촉매의 분리 방법은, 예를 들어 US-A 4,987,271, DE-A 3132258, EP-A 406 440, US-A 5,391,722, US-A 5,099,075, US-A 4,721,818, US-A 4,877,906 및 EP-A 385 619에 기재되어 있다.
- [0142] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드(에폭시드)가 성분 A1)을 수득하기 위한 염기-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 단계 (i-1) 및 DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 단계 (ii) 둘 다에 사용될 수 있다. 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드는, 예를 들어, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 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-옥텐 옥시드, 1-노넨 옥시드, 1-데센 옥시드, 1-운데센 옥시드, 1-도데센 옥시드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 부타디엔 모노옥시드, 이소프렌 모노옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 시클로헥센 옥시드, 시클로헵텐 옥시드, 시클로옥텐 옥시드, 스티렌 옥시드, 메틸스티렌 옥시드, 피넨 옥시드, 모노글리세리드, 디글리세리드 및 트리글리세리드로서 1 회 이상 에폭시화된 지방, 에폭시화된 지방산, 에폭시화된 지방산의 C₁-C₂₄ 에스테르, 에피클로로히드린, 글리시돌, 및 글리시돌의 유도체, 예컨대 메틸 글리시딜 에테르, 에틸 글리시딜 에테르, 2-에틸 헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 메타크릴레이트 및 또한 에폭시드-관능성 알킬옥시실란, 예컨대 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필 트리프로폭시실란, 3-글리시딜옥시프로필 메틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필 에틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필 트리이소프로폭시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이다.
- [0143] 바람직하게는, 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드, 바람직하게는 적어도 10%의 에틸렌 옥시드, 그리고 매우 특히 바람직하게는 순수한 에틸렌 옥시드가 폴리에테르 폴리올 A1)의 제조를 위한 알킬렌 옥시드 A1.2)로서 사용된다.
- [0144] 바람직하게는, 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드가 단계 (ii)에서의 알킬렌 옥시드 B1)로서 사용된다.
- [0145] 본 발명의 방법에 따르면, 마찬가지로 알킬렌 옥시드 혼합물의 조성, 염기-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 단계 (i-1) 내지 (i-3)으로부터 DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 단계 (ii)로 변경할 때, 변경되는 것이 바람직하다. 상이한 알킬렌 옥시드가 DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 단계 (ii) 동안 사용되는 경우, 이들 역시 혼합물로서 또는 연속해서 계량될 수 있다. 후자의 계량 방법의 경우에, DMC 촉매작용 하에서 추가로 성장하는 폴리에테르 사슬은 더 복잡한 블록 구조를 얻는다. 출발물질/성분 A)의 연속 계량 방법의 방법에 따라, 정의된 DMC 블록 구조를 얻기 위하여, 출발물질/성분 A)의 연속 계량은 제1 알킬렌 옥시드 블록의 계량을 종료하기 조금 전에 또는 이와 공동으로 종결되어야 한다. 흔히 순수한 에틸렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드의 비율이 높은 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드의 혼합물이 말단 블록으로서 계량되어, 제조된 폴리에테르 폴리올이 40 내지 100%의 1 급 OH 말단 기를 갖게 한다.
- [0146] 본 발명의 방법에 따라 DMC 촉매작용을 이용하여 알킬렌 옥시드와 공중합될 수 있는 추가의 단량체는, 예를 들어 락톤, 락티드, 산 무수물, 시클릭 카르보네이트 및 이산화탄소이다. 이들의 사용은 US-A 3,538,043, US-A 4,500,704, US-A 5,032,671, US-A 6,646,100, EP-A 222 453 및 WO-A 2008/013731에 기술되어 있다.
- [0147] DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 단계 (ii) 후에 수득된 폴리에테르 폴리올 (1)의 히드록실가는 3 mg KOH/g 내지 150 mg KOH/g, 바람직하게는 10 내지 60 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 20 내지 50 mg KOH/g의 값을 갖는다. 마찬가지로 필요한 경우 항산화제, 예컨대 항산화제가 최종 생성물에 첨가될 수 있다.
- [0148] 폴리에테르 폴리올 (1)은, 필요한 경우 발포제의 존재 하에, 촉매의 존재 하에, 그리고 필요한 경우 추가의 첨가제, 예컨대 발포제 안정화제를 사용하여, 단독으로 또는 필요한 경우 추가의 이소시아네이트-반응성 성분과의 혼합물 형태로 유기 폴리이소시아네이트와 반응할 수 있으며, 따라서 이는 고체 또는 발포 폴리우레탄, 특히 연질 폴리우레탄 발포체, 예컨대 연질 슬래브스톡(slabstock) 폴리우레탄 발포체 및 연질 성형 폴리우레탄 발포체의 성분으로서의 역할을 할 수 있다.

- [0149] 본 발명에 따른 폴리에테르 폴리올 (1)을 포함하는 폴리우레탄, 바람직하게는 고체 또는 발포 폴리우레탄, 특히 연질 폴리우레탄 발포체, 예컨대 연질 슬래브스톡 폴리우레탄 발포체 및 연질 성형 폴리우레탄 발포체가 마찬가지로 본 발명에 의해 제공된다.
- [0150] <실시예>
- [0151] **고분자량 불순물의 함량 측정**
- [0152] US 6,013,596에 기술된 방법에 따라 고분자량 불순물의 함량을 측정하였다.
- [0153] **히드록실가 및 점도**
- [0154] DIN 53240의 규격에 따라 히드록실가를 측정하였다. DIN 53018의 규격에 따라 회전 점도계(피지카(Physica) MCR 51, 안톤 파르(Anton Paar)에 의해 제조됨)에 의해 점도를 측정하였다.
- [0155] **물 질량 분포**
- [0156] 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 물 질량 분포를 측정하였다. 아질런트(Agilent)로부터의 아질런트 1100 시리즈 장비를 사용하였다. 물 질량 분포 M_w/M_n 을 위해 다분산도 PD가 제공되며, 이때 M_w 는 중량 평균 물 질량을 의미하고, M_n 은 수평균 물 질량을 의미한다. 추가의 상세사항:
- [0157] - 컬럼 조합: 1개의 전치컬럼(precolumn) PSS, 5 μ l, 8 x 50 mm; 2 PSS SVD, 5 μ l, 100 Å, 8 x 300 mm; 2 PSS SVD, 5 μ l, 1000 Å, 8 x 300 mm; PSS는 컬럼의 제조업체(폴리머 스탠더드 솔루션즈(Polymer Standard Solutions), 독일 마인츠 소재)임.
- [0158] - 계산 소프트웨어: PSS로부터의 WIN GPC
- [0159] - 용매: THF (머크 리크로솔브(Merck LiChrosolv))
- [0160] - 유량: 1 ml/min
- [0161] - 검출기 유형: RI 검출기 (굴절률), 쇼덱스(Shodex) RI 74
- [0162] - 사용된 교정 표준물: 폴리스티렌을 기재로 한 PSS로부터의 교정 표준물.
- [0163] **사용된 원료 물질**
- [0164] **알킬렌 옥시드 부가를 위한 촉매(DMC 촉매):**
- [0165] 아연 헥사시아노코발테이트, *tert*-부탄올 및 수평균 물 질량이 1000 g/mol인 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 이중 금속 시아나이드 촉매; WO-A 01/80994, 실시예 6에 기술됨.
- [0166] **중합체성 알콕실레이트 I (화합물 A1)의 제조를 위한 염기성 촉매)의 제조**
- [0167] 3677.2 g의 글리세롤 및 13.33 g의 물 중 KOH의 45 중량% 용액을 질소 분위기 하에서 10 l 실험실용 오토클레이브 내에 넣었다. 오토클레이브를 닫고, 교반기 속도를 450 rpm으로 설정하고, 혼합물을 110°C로 가열하였다. 절대 압력을 100 mbar로 감소시키고, 2313.7 g의 프로필렌 옥시드를 4.6 h의 기간에 걸쳐 오토클레이브 내로 계량하였다. 110°C에서 180 min의 후반응 시간 후, 절대 압력을 100 mbar로 서서히 다시 감소시키고, 18 mbar의 절대 압력에서 진공 중에서, 10 mbar의 절대 압력이 110°C의 온도에서 얻어질 때까지, 배치(batch)로부터 최종적으로 물을 제거하였다. 중합체성 알콕실레이트 I의 알칼리가(alkali number)는 1.0 mg KOH/g이었으며, 따라서 그의 KOH 함량은 0.1%였다. 그의 히드록실가는 1121 mg KOH/g이었다. 따라서 알콕실레이트 함량은 0.09%였다.
- [0168] **중합체성 알콕실레이트 II (화합물 A1)의 제조를 위한 염기성 촉매)의 제조**
- [0169] 1278.5 g의 트리메틸을 프로판 및 21.7 g의 물 중 KOH의 45 중량% 용액을 질소 분위기 하에서 10 l 실험실용 오토클레이브 내에 넣었다. 오토클레이브를 닫고, 교반기 속도를 450 rpm으로 설정하고, 혼합물을 107°C로 가열하였다. 절대 압력을 100 mbar로 감소시키고, 653.4 g의 프로필렌 옥시드를 3 h의 기간에 걸쳐 오토클레이브 내로 계량하였다. 107°C에서 30 min의 후반응 시간 후, 배치를 10 mbar의 절대 압력에서 30 min 동안 완전히 가열하였다. 25°C로 냉각시킨 후, 45.1 g의 물 중 KOH의 45 중량% 용액을 질소 분위기 하에서 첨가하였다. 이 혼합물을 107°C로 가열하고, 10 mbar의 절대 압력에 도달할 때까지 물을 진공 중에서 제거하였다. 이어서, 4063.6 g의 프로필렌 옥시드를 107°C에서 8.5 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣고, 120 min의 후반응 후, 혼합물을 1

mbar의 절대 압력에서 진공 중에서 30 min 동안 완전히 가열하였다. 25℃로 냉각시킨 후, 539.4 g의 물 중 KOH의 45 중량% 용액을 질소 분위기 하에서 첨가하였다. 이 혼합물을 107℃로 가열하고, 10 mbar의 절대 압력에 도달할 때까지 물을 진공 중에서 제거하였다. 중합체성 알콕실레이트 II의 알칼리가는 44.1 mg KOH/g이었으며, 따라서 그의 KOH 함량은 4.41%였다. 히드록실가는 260 mg KOH/g이었다. 따라서 알콕실레이트 함량은 17%였다.

[0170] 이르가녹스(IRGANOX)® 1076

옥타데실-3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트. (바스프 에스이(BASF SE))

[0172] 실시예 1

325.5 g의 소르비톨 및 3.075 g의 물 중 KOH의 44.82% 농도 용액을 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내에 넣었다. 오토클레이브를 닫고, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 450 rpm의 교반기 속도로 그리고 3 h의 기간에 걸쳐 110℃에서, 5개의 보어를 구비하고 액면(liquid level) 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 액체 상 내로 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이 혼합물을 교반하면서(450 rpm) 150℃로 가열하고, 1135.1 g의 프로필렌 옥시드를, 5 bar의 일정한 절대 압력이 얻어지도록, 3.22 h의 기간에 걸쳐 오토클레이브 내로 계량하였다. 2.45 h의 후반응 시간 후, 반응기 압력을 질소를 사용하여 2.7 bar의 절대 압력으로 설정하고, 4540.2 g의 에틸렌 옥시드를 9.07 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다. 이 계량 시간 동안, 5 bar의 반응기 절대 압력에 도달했을 때 계량을 2회 중단하고, 각 경우에 혼합물이 계속 반응되게 하였으며, 질소를 방출함으로써 압력을 2.5 bar (절대 압력)로 감소시키고, 이어서 알킬렌 옥시드 계량을 재개하였다. 일단 에틸렌 옥시드 계량이 종료되었으면, 1.5 h의 후반응 시간이 이어졌다. 10 mbar의 압력(절대)에서 30 min의 완전한 가열 시간 후, 혼합물을 25℃로 냉각시켰다. KOH에 대해 계산된 촉매 농도는 230 ppm이었다. 6.475 g의 11.82% 농도 황산을 80℃에서 2006.2 g의 알칼리성 생성물(A1-1)에 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 0.5 h 동안 교반하였다. 1.028 g의 이르가녹스® 1076의 첨가 후, 1 mbar의 절대 압력에서 3 h 동안 110℃에서 탈수를 수행하였다. 25℃에서의 점도가 730 mPas인 투명한 생성물(A-1)을 수득하였다.

558.3 g의 폴리에테르 폴리올 A-1)을 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내로 이송하였다. 0.051 g의 DMC 촉매의 첨가 후, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 진공 중에서 450 rpm으로 교반하면서(게이트 교반기(gate agitator)) 130℃에서 30 min 동안, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이어서, 마찬가지로 130℃에서 그리고 450 rpm으로 교반하면서, 441.7 g의 프로필렌 옥시드를 이 분배기 고리를 통해 3.05 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다. 프로필렌 옥시드 계량은 0.05 bar의 압력(절대)에서 시작하였으며; 계량 단계 동안에 도달된 최대 절대 압력은 0.8 bar였다. 0.35 h의 후반응 시간 후, 혼합물을 1 mbar의 절대 압력에서 130℃에서 0.5 h 동안 완전히 가열하고, 이어서 80℃로 냉각시키고, 0.535 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하였다. 폴리에테르 폴리올 1의 히드록실가는 57.2 mg KOH/g이었으며, 25℃에서의 점도는 1010 mPas이었다. 크기 배제 크로마토그래피(폴리스티렌 표준물)에 의해 1.10의 다분산도(Mw/Mn)가 측정되었다. 고분자량 불순물의 함량은 표 1에 열거되어 있다.

[0175] 실시예 2 (비교 실시예)

단지 촉매 농도(KOH)를 230 ppm으로부터 1960 ppm으로 상승시켜서, 실시예 1과 유사한 방식으로 알칼리성 예비 생성물을 제조하였다. 201.5 g의 물 및 31.52 g의 11.95% 농도 황산을 80℃에서 2123 g의 알칼리성 예비 생성물(A1-2)에 첨가하였다. 80℃에서 0.5 h 교반한 후, 0.849 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하였으며, 물을 증류 제거하고, 혼합물을 1 mbar의 절대 압력에서 110℃에서 3 h 동안 완전히 가열하였다. 80℃에서 탭스 필터(depth filter) (T 750) 위로 여과 후, 25℃에서의 점도가 720 mPas인 투명한 중간 생성물을 수득하였다.

561.0 g의 중간 생성물을 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내로 이송하였다. 0.054 g의 DMC 촉매의 첨가 후, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 450 rpm으로 교반하면서(게이트 교반기) 130℃에서 30 min 동안, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이어서, 마찬가지로 130℃에서 그리고 450 rpm으로 교반하면서, 440.0 g의 프로필렌 옥시드를 이 분배기 고리를 통해 2.93 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다. 프로필렌 옥시드 계량은 0.05 bar의 절대 압력에서 시작하였으며; 계량 단계 동안에 도달된 최대 절대 압력은 0.75 bar였다. 0.33 h의 후반응 시간 후, 혼합물을 10 mbar의 압력(절대)에서 130℃에서 0.5 h 동안 완전히 가열하고, 이어서 80℃로 냉각시키고, 0.545 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하였다. 폴리에테르 폴리올 2의 히드록실가는 58.9 mg KOH/g이었으며, 25℃에서의 점도는 1010 mPas이었다. 크기 배제 크로마토그래피(폴리스티렌 표준물)에 의해 1.18의 다분산도(Mw/Mn)가 측정되었다. 고분자량 불순물의 함량은 표 1에 열거되어 있다.

[0178] <표 1>

	실시예 1	실시예 2 (비교 실시예)
알칼리성 예비 생성물(A1)을 중화시키기 위한 mol 황산/mol KOH	0.95	0.52
히드록실가 [mg KOH/g]	57.2	58.9
25℃에서의 점도[mPas]	1010	1010
Mw/Mn	1.10	1.18
고분자량 불순물의 함량 [ppm]:		
40,000 – 100,000 Da	801	3790
100,000 – 200,000 Da	0	216
> 200,000 Da	0	0

[0179]

[0180] 실시예 3

[0181]

820.7 g의 글리세롤 및 1.471 g의 물 중 KOH의 44.82% 농도 용액을 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내에 넣었다. 오토클레이브를 닫고, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 450 rpm의 교반기 속도로(게이트 교반기) 그리고 3 h의 기간에 걸쳐 110℃에서, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이 혼합물을 교반하면서(450 rpm) 150℃로 가열하고, 오토클레이브에 최대 2.5 bar의 절대 압력까지 질소를 공급하였다. 이어서, 1289.2 g의 프로필렌 옥시드 및 3884.5 g의 에틸렌 옥시드의 혼합물을, 5 bar 이하의 절대 압력이 얻어지도록 10.53 h의 기간에 걸쳐 오토클레이브 내로 계량하였다. 알킬렌 옥시드 계량이 종료된 후, 3.25 h의 후반응 시간이 이어졌다. 10 mbar의 절대 압력에서 30 min의 완전한 가열 시간 후, 혼합물을 25℃로 냉각시켰다. KOH에 대해 계산된 촉매 농도는 110 ppm이었다. 3.547 g의 11.80% 농도 황산을 80℃에서 질소 분위기 하에서 2417.1 g의 반응 생성물(A1-3)에 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 1 h 동안 교반하였다. 1.210 g의 이르가녹스® 1076의 첨가 후, 생성물을 18 mbar (물 제트 진공)의 절대 압력에서 1 h 동안 탈수하고, 이어서 3시간 동안 110℃ 및 1 mbar의 압력(절대)에서 탈수하였다. 25℃에서의 점도가 231 mPas인 투명한 생성물(A-3)을 수득하였다.

[0182]

896.1 g의 생성물 A-3)을 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내로 이송하였다. 0.1054 g의 인산의 첨가 후, 혼합물을 실온에서 20 min 동안 교반하였다. 이어서, 0.185 g의 DMC 촉매를 첨가하고, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 진공 중에서 450 rpm으로 교반하면서 130℃에서 30 min 동안, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이어서, 마찬가지로 130℃에서 그리고 450 rpm으로 교반하면서, 1275.3 g의 프로필렌 옥시드 및 3828.1 g의 에틸렌 옥시드의 혼합물을 이 분배기 고리를 통해 6.02 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다. 프로필렌 옥시드 계량은 2.5 bar의 절대 압력에서 시작하였으며; 계량 단계 동안에 도달된 최대 절대 압력은 3.94 bar였다. 0.4 h의 후반응 시간 후, 혼합물을 10 mbar의 압력(절대)에서 130℃에서 0.55 h 동안 완전히 가열하고, 이어서 80℃로 냉각시키고, 3.008 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하였다. 폴리에테르 폴리올 3의 히드록실가는 36.5 mg KOH/g이었으며, 25℃에서의 점도는 1380 mPas이었다. 크기 배제 크로마토그래피(폴리스티렌 표준물)에 의해 1.30의 다분산도(Mw/Mn)가 측정되었다.

[0183]

실시예 4 (비교 실시예)

[0184]

실시예 3에서와 같이 알칼리성 예비 생성물 A1-4를 제조하였다. 2.5888 g의 10.35% 농도 질산을 80℃에서 2148.2 g의 알칼리성 예비 생성물 A1-4에 첨가하였다. 80℃에서 1 h 교반한 후, 1.081 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하고, 혼합물을 1 mbar의 압력(절대)에서 110℃에서 3 h 동안 완전히 가열하였다. 25℃에서의 점도가 229 mPas인 투명한 생성물 A-4를 수득하였다.

[0185]

500 g의 생성물 A-4를 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내로 이송하였다. 0.093 g의 인산의 첨가 후, 혼합물을 25℃에서 20 min 동안 교반하였다. 이어서, 0.120 g의 DMC 촉매를 첨가하고, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 450 rpm으로 교반하면서 130℃에서 30 min 동안, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이어서, 마찬가지로 130℃에서 그리고 450 rpm으로 교반하면서, 1198 g의 프로필렌 옥시드를 이 분배기 고리를 통해 4.33 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다: 프로필렌 옥시드 계량은 0.05 bar의 절대 압력에서 시작하였으며; 일단 프로필렌 옥시드 계

량을 중단했으면 가속된 압력 강하에 의해 인식가능한 DMC 촉매의 초기 활성화 후, 절대 압력은 계량 단계 동안 연속적으로 상승해서, 계량을 2회 중단하도록 해야 했으며, 상기 언급된 1198 g의 프로필렌 옥시드(원래 의도된 프로필렌의 70%)를 계량한 후에 최종적으로 계량을 종결하였다.

[0186] 실시예 5

[0187] 466.5 g의 중합체성 알콕실레이트 I 및 560.4 g의 글리세롤을 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내에 넣었다. 오토클레이브를 닫고, 450 rpm의 교반기 속도로 교반하면서(게이트 교반기) 150℃로 오토클레이브의 내용물을 가열하였다. 일단 이 온도에 도달하였으면, 오토클레이브에 최대 2.6 bar의 절대 압력까지 질소를 공급하였다. 이어서, 5178.3 g의 에틸렌 옥시드를, 5 bar 이하의 절대 압력이 얻어지도록 총 11.2 h의 기간에 걸쳐 오토클레이브 내로 계량하였다. 상승하는 충전 레벨(filling level)로 인한 가스 공간의 압축 때문에, 에틸렌 옥시드 계량은 4회 중단해야 했으며, 각 경우에 일정 압력 레벨까지 혼합물이 계속 반응되게 하였으며, 절대 압력을 2.6 bar로 재설정 한 후, 다음 분량을 계량하였다. 에틸렌 옥시드 계량이 종료된 후, 1.42 h의 후반응 시간이 이어졌다. 진공 중에서 30 min의 완전한 가열 시간 후, 혼합물을 25℃로 냉각시켰다. KOH에 대해 계산된 촉매 농도는 100 ppm이었다. 3.910 g의 11.82% 농도 황산을 80℃에서 질소 분위기 하에서 2938.8 g의 반응 생성물 A1-5에 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 1 h 동안 교반하였다. 1.472 g의 이르가녹스® 1076의 첨가 후, 생성물을 18 mbar(물 제트 진공)의 절대 압력에서 1 h 동안 탈수하고, 이어서 3시간 동안 110℃ 및 1 mbar의 절대 압력에서 완전히 가열하였다. 25℃에서의 점도가 235 mPas인 투명한 생성물 A-5를 수득하였다.

[0188] 260.4 g의 생성물 A-5를 질소 분위기 하에서 2 ℓ 실험실용 오토클레이브 내로 이송하였다. 0.061 g의 DMC 촉매의 첨가 후, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 450 rpm으로 교반하면서(다단 프로펠러 교반기) 130℃에서 30 min 동안, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이어서, 마찬가지로 130℃에서 그리고 450 rpm으로 교반하면서, 939.6 g의 프로필렌 옥시드를 이 분배기 고리를 통해 4.65 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다. 프로필렌 옥시드 계량은 0.05 bar의 절대 압력에서 시작하였으며; 계량 단계 동안에 도달된 최대 절대 압력은 1.2 bar였다. 0.33 h의 후반응 시간 후, 혼합물을 10 mbar의 압력(절대)에서 130℃에서 0.5 h 동안 완전히 가열하고, 이어서 80℃로 냉각시키고, 0.628 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하였다. 폴리에테르 폴리올 5의 히드록실가는 53.4 mg KOH/g이었으며, 25℃에서의 점도는 602 mPas이었다. 크기 배제 크로마토그래피(폴리스티렌 표준물)에 의해 1.03의 다분산도(Mw/Mn)가 측정되었다. 고분자량 불순물의 함량은 표 2에 열거되어 있다.

[0189] 실시예 6 (비교 실시예)

[0190] 실시예 5에서와 같이 알칼리성 예비 생성물 A1-6을 제조하였다. 2.5376 g의 20.35% 농도 과염소산을 80℃에서 2869.1 g의 알칼리성 생성물 A1-6에 첨가하였다. 80℃에서 1 h 교반한 후, 생성물을 18 mbar(물 제트 진공)의 압력(절대)에서 1 h 동안 탈수하고, 이어서 1.455 g의 이르가녹스® 1076의 첨가 후, 3 h의 기간에 걸쳐 110℃ 및 1 mbar의 압력(절대)에서 완전히 가열하였다. 25℃에서의 점도가 236 mPas인 투명한 생성물 A-6을 수득하였다.

[0191] 259.6 g의 생성물 A-6을 질소 분위기 하에서 2 ℓ 실험실용 오토클레이브 내로 이송하였다. 0.060 g의 DMC 촉매의 첨가 후, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 450 rpm으로 교반하면서(다단 프로펠러 교반기) 130℃에서 30 min 동안, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 50 ml 질소/min을 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이어서, 마찬가지로 130℃에서 그리고 450 rpm으로 교반하면서, 940.4 g의 프로필렌 옥시드를 이 분배기 고리를 통해 4.65 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다. 프로필렌 옥시드 계량은 0.05 bar의 절대 압력에서 시작하였으며; 계량 단계 동안에 도달된 최대 절대 압력은 1.3 bar였다. 0.97 h의 후반응 시간 후, 혼합물을 10 mbar의 압력(절대)에서 130℃에서 0.5 h 동안 완전히 가열하고, 이어서 80℃로 냉각시키고, 0.657 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하였다. 폴리에테르 폴리올 6의 히드록실가는 53.6 mg KOH/g이었으며, 25℃에서의 점도는 613 mPas이었다. 크기 배제 크로마토그래피(폴리스티렌 표준물)에 의해 1.05의 다분산도(Mw/Mn)가 측정되었다. 고분자량 불순물의 함량은 표 2에 열거되어 있다.

[0192] <표 2>

	실시예 5	실시예 6 (비교 실시예)
중화산(neutralising acid) (알칼리성 예비 생성물 A1을 중화시키기 위한 mol 산/mol KOH)	황산 (0.9)	과염소산 (1.0)
히드록실가 [mg KOH/g]	53.4	53.6
25℃에서의 점도[mPas]	602	613
Mw/Mn	1.03	1.05
고분자량 불순물의 함량 [ppm]:		
40,000 – 100,000 Da	656	945
100,000 – 200,000 Da	0	260
> 200,000 Da	0	0

[0193]

[0194] 실시예 7

[0195] 13.56 g의 중합체성 알콕실레이트 II 및 1215.2 g의 트리메틸올 프로판을 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내에 넣었다. 오토클레이브를 닫고, 80℃로 가열함으로써 오토클레이브의 내용물을 용융시켰다. 일단 충전 노즐을 닫았으면, 25℃에서 질소를 사용하여 3 bar의 절대 압력으로 3회 가압하고, 이어서 이 과잉 압력을 대기압까지 내려서 해제함으로써 잔류 산소를 제거하였다. 이어서, 이 혼합물을 450 rpm의 교반기 속도로 교반하면서(케이트 교반기) 150℃로 가열하였다. 일단 이 온도에 도달하였으면, 오토클레이브에 최대 2.4 bar의 절대 압력까지 질소를 공급하였다. 이어서, 4771.5 g의 에틸렌 옥시드를, 4.8 bar 이하의 절대 압력이 얻어지도록 총 8.41 h의 기간에 걸쳐 오토클레이브 내로 계량하였다. 상승하는 충전 레벨로 인한 가스 공간의 압축 때문에, 에틸렌 옥시드 계량은 3회 중단해야 했으며, 각 경우에 일정 압력 레벨까지 혼합물이 계속 반응되게 하였으며, 절대 압력을 2.4 bar로 재설정 한 후, 다음 분량을 계량하였다. 에틸렌 옥시드 계량이 종료된 후, 50 min의 후반응 시간이 이어졌다. 10 mbar의 절대 압력에서 30 min의 완전한 가열 시간 후, 혼합물을 25℃로 냉각시켰다. KOH에 대해 계산된 촉매 농도는 100 ppm이었다. 3.690 g의 11.887% 농도 황산을 80℃에서 질소 분위기 하에서 2783.0 g의 반응 생성물 A1-7에 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 1 h 동안 교반하였다. 이어서, 생성물을 18 mbar(물 제트 진공)의 압력(절대)에서 1 h 동안 탈수하고, 이어서 3시간 동안 110℃ 및 1 mbar의 압력(절대)에서 완전히 가열하였다. 1.401 g의 이르가녹스® 1076의 첨가 후, 25℃에서의 점도가 269 mPas인 투명한 생성물 A-7을 수득하였다.

[0196] 100 g의 생성물 A-7을 질소 분위기 하에서 1 ℓ 고급 강(high-grade steel) 압력 반응기 내로 이송하였다. 0.014 g의 DMC 촉매의 첨가 후, 혼합물을 130℃로 가열하고, 분당 50 ml의 질소를 통과시킴으로써 그리고 교반하면서 0.1 bar의 절대 압력에서 30 min 동안 스트리핑하였다. 이어서, 364 g의 프로필렌 옥시드의 계량을 0.1 bar의 반응기 절대 압력에서 시작하였으며, 이때 DMC 촉매는 계량의 시작 시점에서 바로 활성이었다. 계량 시간은 30 min이었으며, 이 동안에 반응기 절대 압력은 2.8 bar로 상승하였다. 130℃에서 30 min의 후반응 시간 후, 용이하게 휘발성 성분들을 10 mbar의 절대 압력에서 30 min의 기간에 걸쳐 90℃에서 증류 제거하고, 이어서 반응 혼합물을 25℃로 냉각시켰다.

[0197] 폴리에테르 폴리올 7의 히드록실가는 701 mPas의 점도(25℃)에서 52.4 mg KOH/g이었다.

[0198] 실시예 8 (비교 실시예)

[0199] 실시예 7에서와 같이 알칼리성 예비 생성물 A1-8을 제조하였다. 0.2055 g의 85% 농도 인산을 80℃에서 987.1 g의 알칼리성 예비 생성물 A1-8에 첨가하였다. 이어서, 생성물을 18 mbar(물 제트 진공)의 절대 압력에서 1 h 동안 탈수하고, 이어서 3 h 동안 110℃ 및 1 mbar의 절대 압력에서 완전히 가열하였다. 0.495 g의 이르가녹스® 1076의 첨가 후, 25℃에서의 점도가 268 mPas인 투명한 생성물 A-8을 수득하였다.

[0200] 100 g의 생성물 A-8을 질소 분위기 하에서 1 ℓ 고급 강 압력 반응기 내로 이송하였다. 0.014 g의 DMC 촉매의 첨가 후, 혼합물을 130℃로 가열하고, 분당 50 ml의 질소를 통과시킴으로써 그리고 교반하면서 0.1 bar의 절대 압력에서 30 min 동안 스트리핑하였다. 이어서, 프로필렌 옥시드의 계량을 0.1 bar의 반응기 절대 압력에서 시작하였다. 총 75 g의 프로필렌 옥시드를 6분 이내에 130℃에서 계량해 넣었는데, 이때 DMC 촉매의 활성은 관찰되지 않았다. 프로필렌 옥시드 계량 동안 반응기 내의 절대 압력은 5.8 bar로 상승하였다. 일단 프로필렌

옥시드 계량을 중단하였으면, 촉매의 활성은 30 min 이내에 일어나지 않았다.

[0201] 실시예 9

[0202] 1049.0 g의 프로필렌 글리콜 및 2.748 g의 물 중 KOH의 44.63% 농도 용액을 질소 분위기 하에서 10 ℓ 실험실용 오토클레이브 내에 넣었다. 일단 충전 노즐을 닫았으면, 25℃에서 질소를 사용하여 3 bar의 절대 압력으로 4회 가압하고, 이어서 이 과잉 압력을 대기압까지 내려서 해제함으로써 잔류 산소를 제거하였다. 이 혼합물을 교반하면서(450 rpm으로의 다단 프로펠러 교반기) 150℃로 가열하고, 3963.0 g의 프로필렌 옥시드를 14 h의 기간에 걸쳐 오토클레이브 내로 계량하였다. 알킬렌 옥시드 계량이 종료된 후, 6 h의 후반응 시간이 이어졌다. 150℃ 및 10 mbar의 절대 압력에서 30 min의 완전한 가열 시간 후, 혼합물을 80℃로 냉각시켰다. KOH에 대해 계산된 촉매 농도는 245 ppm이었다. 17.862 g의 12.01% 농도 황산을 80℃에서 질소 분위기 하에서 반응 생성물 A1-9에 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 1 h 동안 교반하였다. 3.015 g의 이르가녹스® 1076의 첨가 후, 생성물을 18 mbar(물 제트 진공)의 절대 압력에서 1 h 동안, 그리고 이어서 110℃ 및 1 mbar의 절대 압력에서 3시간 동안 탈수하였다. 수득된 생성물 A-9는 25℃에서의 점도가 57 mPas이고, 히드록실가가 309 mg KOH/g이었다.

[0203] 217.9 g의 생성물 A-9를 질소 분위기 하에서 2 ℓ 실험실용 오토클레이브 내로 이송하였다. 0.041 g의 DMC 촉매의 첨가 후, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 450 rpm으로 교반하면서(프로펠러 교반기) 130℃에서 30 min 동안, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이어서, 마찬가지로 130℃에서 그리고 450 rpm으로 교반하면서, 41.1 g의 프로필렌 옥시드를 이 분배기 고리를 통해 0.42 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었으며; 이 계량은 0.05 bar의 절대 압력에서 시작하였다. 30 min의 후반응 시간 후, 반응기에 최대 2.5 bar의 절대 압력까지 질소를 공급하였다. 이어서, 342.9 g의 에틸렌 옥시드를 1.18 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다. 이 경우에, 이 절차는 5 bar 이하의 절대 압력이 얻어지도록 하였다. 0.25 h의 후반응 시간 후, 추가 418.3 g의 프로필렌 옥시드를 3.85 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었다. 이후에, 0.95 h의 후반응 시간이 이어졌으며, 그리고는 곧바로 생성물을 10 mbar의 절대 압력에서 진공 중에서 130℃에서 0.5 h 동안 완전히 가열하고, 이어서 80℃로 냉각시키고, 0.616 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하였다. 폴리에테르 폴리올 9의 히드록실가는 66.1 mg KOH/g이었다. 크기 배제 크로마토그래피(폴리스티렌 표준물)에 의해 1.22의 다분산도(Mw/Mn)가 측정되었다.

[0204] 실시예 10

[0205] 244.3 g의 프로필렌 글리콜 및 0.595 g의 이미다졸을 질소 분위기 하에서 2 ℓ 실험실용 오토클레이브 내에 넣었다. 일단 충전 노즐을 닫았으면, 25℃에서 질소를 사용하여 3 bar의 절대 압력으로 4회 가압하고, 이어서 이 과잉 압력을 대기압까지 내려서 해제함으로써 잔류 산소를 제거하였다. 이 혼합물을 교반하면서(800 rpm으로의 앵커형 교반기) 105℃로 가열하고, 901.3 g의 에틸렌 옥시드를 6 h의 기간에 걸쳐 오토클레이브 내로 계량하였다. 에틸렌 옥시드 계량이 종료된 후, 0.72 h의 후반응 시간이 이어졌다. 105℃ 및 10 mbar의 절대 압력에서 30 min의 완전한 가열 시간 후, 혼합물을 80℃로 냉각시켰다. 촉매 농도는 519 ppm이었다. 7.153 g의 12.01% 농도 황산을 80℃에서 질소 분위기 하에서 반응 생성물 A1-10에 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 0.5 h 동안 교반하였다. 0.625 g의 이르가녹스® 1076의 첨가 후, 생성물을 18 mbar(물 제트 진공)의 절대 압력에서 1 h 동안 탈수하고, 이어서 110℃ 및 1 mbar의 절대 압력에서 3시간 동안 탈수하였다. 수득된 생성물 A-10은 25℃에서의 점도가 68 mPas이고, 히드록실가가 333 mg KOH/g이었다.

[0206] 101.1 g의 생성물 A-10을 질소 분위기 하에서 2 ℓ 실험실용 오토클레이브 내로 이송하였다. 0.243 g의 DMC 촉매의 첨가 후, 100 내지 120 mbar의 절대 압력에서 450 rpm으로 교반하면서(프로펠러 교반기) 130℃에서 30 min 동안, 액면 바로 아래에 위치한 분배기 고리를 통해 분당 50 ml의 질소를 도입함으로써, 오토클레이브의 내용물을 스트리핑하였다. 이어서, 마찬가지로 130℃에서 그리고 800 rpm으로 교반하면서, 1099.8 g의 프로필렌 옥시드를 이 분배기 고리를 통해 7.22 h의 기간에 걸쳐 계량해 넣었으며; 이 계량은 0.05 bar의 절대 압력에서 시작하였다. 30 min의 후반응 시간 후, 생성물을 10 mbar의 절대 압력에서 130℃에서 30 min 동안 완전히 가열하고, 이어서 80℃로 냉각시키고, 0.631 g의 이르가녹스® 1076을 첨가하였다. 폴리에테르 폴리올 10의 히드록실가는 29.2 mg KOH/g이었다. 크기 배제 크로마토그래피(폴리스티렌 표준물)에 의해 1.19의 다분산도(Mw/Mn)가 측정되었다.

[0207] 실시예 1(발명예) 및 실시예 2(비교 실시예)에 따라 제조된 폴리에테르 폴리올을 갖는 연질 슬래브스톡 폴리우레탄 발포체의 제조

[0208] 사용된 추가 원료:

- [0209] 아르콜(Arcol)® 1108: 완전 연속 DMC-촉매된 알킬렌 옥시드 부가 방법에 의해 제조된, 히드록실가가 48 mg KOH/g인 폴리에테르 폴리올이며, 중량비 89.2/10.8의 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드의 혼합물이 출발 화합물의 혼합물(중량비 83.5/16.5의 글리세롤 및 프로필렌 글리콜)에 첨부됨.
- [0210] 테고스타브(Tegostab)® B2370: 폴리에테르 실록산계 발포체 안정화제(에보닉 골드슈미트 게엠베하(Evonik Goldschmidt GmbH), 독일 소재).
- [0211] 아도캐트(Addocat)® 108: 연질 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 아민형 촉매의 혼합물
- [0212] 다브코(Dabco)® T-9 촉매: 2-에틸헥산산의 주석(II) 염
- [0213] T80: 2,4- 및 2,6-TDI의 중량비가 80 : 20이고, NCO 함량이 48 중량%인, 2,4- 및 2,6-TDI의 혼합물.
- [0214] T65: 2,4- 및 2,6-TDI의 중량비가 65 : 35이고, NCO 함량이 48 중량%인, 2,4- 및 2,6-TDI의 혼합물.
- [0215] 연질 슬래브스톡 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 종래의 가공 조건 하에서, 출발 성분들을 슬래브스톡 발포에 의해 1-단계 방법으로 가공하였다. 가공의 특성치는 모든 경우에 108이었다. 이 특성치는 폴리이소시아네이트 내의 이소시아네이트에 대해 반응하는 폴리올 제제 내의 탄화수소에 대한 폴리이소시아네이트 내의 이소시아네이트 기의 비율을 나타낸다. 특성치 108은 이소시아네이트에 대해 반응하는 탄화수소에 대한 이소시아네이트 기의 비가 1.08인 것에 상응한다.
- [0216] 특성치=[(사용된 이소시아네이트의 양):(계산된 이소시아네이트의 양)] · 100
- [0217] DIN EN ISO 845에 따라 밀도를 측정하였다.
- [0218] 40%의 변형, 네 번째 사이클에서 DIN EN ISO 3386-1-98에 따라 압축 강도(CLD 40%)를 측정하였다.
- [0219] DIN EN ISO 1798에 따라 인장 강도를 측정하였다.
- [0220] 90% 변형에서 DIN EN ISO 1856-2000에 따라 압축영구변형(compression set) (DVR 90%)을 측정하였다.
- [0221] <표 3> 연질 슬래브스톡 폴리우레탄 발포체; 제제 및 특성

실시예		11	12 (비교 실시예)
폴리올 에테르 폴리올 1 (실시예 1로부터)		50	-
폴리올 에테르 폴리올 2 (실시예 2로부터)		-	50
아르콜® 1108		50	50
물		3.50	3.50
테고스타브® B 2370		1.20	1.20
아도캐트® 108		0.10	0.10
다브코® T9 촉매		0.16	0.16
T80		22.61	22.69
T65		22.61	22.69
셀(cell) 구조		미세	미세
밀도	[kg/m³]	30.0	30.9
인장 강도	[kPa]	74	75
압축 강도	[kPa]	5.5	4.6
DVR 90%	[%]	5.6	5.6

- [0222]
- [0223] 표 3에 열거된 결과는 본 발명의 방법에 따라 제조된 폴리에테르 폴리올을 포함하는 폴리에테르 폴리올의 혼합물로 생성된 연질 발포체가, 오로지 본 발명에 따르지 않는 폴리에테르 폴리올만을 기재로 하여 생성된 연질 발포체(비교 실시예 12)보다 상당히 더 높은 압축 강도를 갖는다(실시예 11)는 것을 보여준다.