



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2009년06월02일  
 (11) 등록번호 10-0900611  
 (24) 등록일자 2009년05월26일

(51) Int. Cl.  
*C08G 64/30* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2003-7016995  
 (22) 출원일자 2003년12월26일  
 심사청구일자 2007년05월31일  
 번역문제출일자 2003년12월26일  
 (65) 공개번호 10-2004-0030711  
 (43) 공개일자 2004년04월09일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2002/007106  
 국제출원일자 2002년06월27일  
 (87) 국제공개번호 WO 2003/002630  
 국제공개일자 2003년01월09일  
 (30) 우선권주장  
 10130882.5 2001년06월27일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US 5171830 A  
 DE 19829593 A  
 EP 0798327 A

(73) 특허권자  
**바이엘 악티엔게젤샤프트**  
 독일 데-51368 레버쿠셴  
 (72) 발명자  
**틸라크, 외르크**  
 독일51427베르기쉬글라트바흐루스타이데13  
**라우에, 외르크**  
 독일41541도르마겐하츠펠트스트라췌2아  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김영, 장수길**

전체 청구항 수 : 총 28 항

심사관 : 이상우

**(54) 지방족 올리고카르보네이트 디올의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 압력 하에서 디메틸 카르보네이트 (DMC)와의 에스테르교환에 의해 지방족 디올로부터 지방족 올리고카르보네이트 디올을 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자  
**비토세크, 헤르베르트**  
독일04157라이프지히코린트스트라쎄19

**슐레메나트, 안드레아스**  
독일47800크레펠트빌헬름쇼팔레134

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 지방족 디올과 디메틸 카르보네이트(DMC)를 1.5 bar 내지 100 bar의 압력에서 임의로 촉매의 존재 하에 반응 혼합물로서 에스테르교환 반응시키는 단계; 및

(b) 상기 반응을 완결하고 말단 OH 기를 언캡핑 (말단 OH 기를 유용하게 함)하기 위해, 메탄올 및 미반응 디메틸 카르보네이트를 1 bar 및 단계 (a)에서의 압력 사이의 압력에서 임의로 불활성 기체를 도입하면서 제거하는 단계

를 포함하는, 지방족 올리고카르보네이트 디올의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 단계 (a)에서, 디올 및 존재할 수 있는 촉매를 먼저 반응기에 투입하고, 상기 반응기를 가열하고, 압력을 가한 다음, DMC를 첨가하는 것인 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 단계 (a)에서, 초기에는 DMC를 반응기 내로 천천히 첨가하다가 이후에는 그 첨가 속도를 단계 (b)에서 DMC/메탄올 공비 혼합물이 증류 제거되는 정도까지 증가시키는 것인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 단계 (a)에서 상기 DMC를 한번에 첨가하는 것인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 필요량의 100% 이하의 DMC를 디올 및 존재할 수 있는 촉매와 함께 첨가하고, 반응기를 가열하고, 압력을 가하고, 증류액 내 DMC 함량이 일정한 수치로 감소될 때까지 증류액의 100%를 반응기로 재순환시키고, 이어서 DMC/메탄올 혼합물을 증류 제거하고, 필요량에 비해 부족한 DMC를 첨가하는 것인 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, DMC와 지방족 디올의 반응을 100 내지 300℃의 온도에서 수행하는 것인 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, (c) 상기 반응을 완결하고 말단 OH 기를 언캡핑 (말단 OH 기를 유용하게 함)하기 위해, 1 mbar 내지 1000 mbar의 압력에서 임의로 불활성 기체를 도입하면서 메탄올의 최종 잔류물 및 미반응 디메틸 카르보네이트의 최종 잔류물을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 언캡핑을 160℃ 내지 250℃의 온도에서 수행하는 것인 방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서, 말단 OH 기의 언캡핑을, 반응 (증류)의 완결 후에, 메탄올의 최종 잔류물을 추출하고, 불활성 기체 버블을 반응 혼합물에 도입함으로써 에스테르교환 반응을 완결시켜 실행하는 것인 방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서, 불활성 기체가, 질소, 영족 기체, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 디메틸 에테르, 무수 천연 가스 및 무수 수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서, 불활성 기체가, 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 석유 에테르, 디에틸 에테르 및 메틸 tert-부틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 저비등점 불활성 액체로부터 제조된 것인 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 메탄올 및 미반응 디메틸 카르보네이트를 기체 스트림으로 제거하고, 상기 기체 스트림을 부분적으로 올리고카르보네이트에 재순환시키는 것인 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, DMC의 총량이 지방족 디올과 반응하는 DMC의 양 및 반응을 수행하는 동안 증류 제거되는 DMC의 양의 합인 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, (d) 추가량의 디올 성분을 첨가한 후, 에스테르교환 반응을 다시 수행함으로써, 지방족 올리고카르보네이트의 분자량을 조절하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 지방족 디올이 3 내지 20개의 C 원자를 포함하는 것인 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 지방족 디올이 지방족 에스테르 디올을 포함하는 것인 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 지방족 에스테르 디올이 락톤과 디올의 부가 생성물을 포함하는 것인 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 락톤이 카프로락톤 또는 발레로락톤인 방법.

**청구항 19**

제16항에 있어서, 지방족 에스테르 디올이 디카르복실산과 디올의 축합 생성물을 포함하는 것인 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 디카르복실산이 아디프산, 글루타르산, 숙신산 또는 말론산인 방법.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 지방족 디올이 폴리에테르 폴리올을 포함하는 것인 방법.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 지방족 디올이 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 방법.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 지방족 디올이 1,6-헥산디올, 1,5-펜탄디올, 및 1,6-헥산디올과 카프로락톤의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 방법.

**청구항 24**

제16항, 제17항 및 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지방족 에스테르 디올이 지방족 올리고카르보네이트 디올의 제조 동안 미리 에스테르교환 반응을 하지 않고 원료 물질로부터 동일 반응계에서 생성된 것인 방법.

**청구항 25**

제1항에 있어서, 반응 혼합물 중 디올 대 DMC의 몰 비가 1.01 내지 2.0의 범위인 방법.

**청구항 26**

제1항에 있어서, 촉매가 가용성 에스테르교환 반응 촉매인 방법.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 가용성 에스테르교환 반응 촉매를 1000 ppm (0.1 중량%) 이하의 농도로 사용하는 것인 방법.

**청구항 28**

제1항에 있어서, 촉매가 불균일 에스테르교환 반응 촉매인 방법.

**명세서**

**기술분야**

- <1> 본 발명은 승압 하에서 지방족 디올을 디메틸 카르보네이트 (DMC)와 에스테르교환하여 지방족 올리고카르보네이트 디올을 제조하는 신규 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명에 따른 방법은 입수 용이한 DMC로부터 큰 공업적 규모 및 높은 공간-시간 수율 (space-time yields (STYs))로 지방족 올리고카르보네이트 디올을 생산할 수 있게 한다.
- <2> 지방족 올리고카르보네이트 디올은 예를 들어 플라스틱, 라커 및 접착제의 생산을 위한 중요한 전구체이다. 이들은 예를 들어 이소시아네이트, 에폭시드, (시클릭) 에스테르, 산 또는 산 무수물과 반응한다. 주로, 이들은 지방족 디올로부터 포스젠 (예를 들어, DE-A 1 595 446), 비스-클로로탄산의 에스테르 (예를 들어, DE-A 857 948), 디알킬 카르보네이트 (예를 들어, DE-A 1 915 908), 시클릭 카르보네이트 (예를 들어, DE-A 2 523 352: 에틸렌 카르보네이트) 또는 디알킬 카르보네이트 (예를 들어, DE-A 2 555 805)과 지방족 디올의 반응에 의해 제조될 수 있다.
- <3> 카르보네이트 공급원 중에서, 디알킬 카르보네이트인 디페닐 카르보네이트 (DPC)가 특히 중요한데, 이는 DPC로부터 특히 양질의 지방족 올리고카르보네이트 디올을 제조할 수 있기 때문이다 (예를 들어, US-A 3 544 524, EP-A 292 772). 다른 모든 카르보네이트 공급원과 대조적으로, DPC는 지방족 OH 관능기와 정량적으로 결합하므로, 생성된 페놀을 제거한 후 올리고카르보네이트 디올의 모든 말단 OH 기는 예를 들어 이소시아네이트기와의 반응에 이용될 수 있다. 더욱이, 단지 매우 낮은 농도의 가용성 촉매만이 요구되므로, 생성물에 잔존해도 무방하다.
- <4> 그러나, DPC에 근거한 방법은 하기 단점을 갖는다:
- <5> 총 DPC 양의 단지 약 13 중량%만이 올리고카르보네이트에 CO 기로서 잔존한다; 나머지는 페놀로서 증류 제거된다. 알킬 라디칼에 따라 상당히 더 높은 비율의 디알킬 카르보네이트가 올리고카르보네이트에 잔존한다. 따라서, 약 31 중량%의 디메틸 카르보네이트 (DMC)가 올리고카르보네이트에 대한 CO로서 이용가능한데, 이는 증류되는 메탄올이 페놀보다 상당히 낮은 분자량을 갖기 때문이다.
- <6> 고-비등성 페놀 (통상 비점: 182°C)은 반응 혼합물로부터 분리되어야 하기 때문에, 증류에 의해 디올이 원하지 않게 제거되는 것을 방지하기 위해서 상기 반응에 사용될 수 있는 것은 오직 182°C보다 상당히 큰 비점을 갖는 디올이다.
- <7> 디알킬 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트 (DMC)는 이들의 제조 용이성 때문에 보다 쉽게 입수가 가능한 출발 물질로서 출중하다. 예를 들어, DMC는 MeOH 및 CO로부터의 직접적 합성에 의해 수득될 수 있다 (예를 들어, EP-A 0 534 454, DE-A 19 510 909).
- <8> 많은 간행물 (예를 들어, US-A 2 210 817, US-A 2 787 632, EP-A 364 052)은 디알킬 카르보네이트와 지방족 디올과의 반응에 관한 것이다.
- <9> 종래 기술에서, 지방족 디올은 촉매 및 디알킬 카르보네이트 (예를 들어, 디에틸 카르보네이트, 디알릴 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트)와 함께 반응 용기에 정치되고, 생성된 알코올 (예를 들어, 에탄올, 부탄올, 알릴 알코올)은 컬럼을 통해 반응 용기로부터 증류 제거된다. 컬럼에서, 보다 높은 비등성의 디알킬 카르보네이트는 보다 낮은 비등성의 알코올로부터 분리되고, 반응 혼합물로 재순환된다.
- <10> 디메틸 카르보네이트의 입수 용이성에도 불구하고, 지방족 올리고카르보네이트 디올의 제조를 위한 디메틸 카르

보네이트 (DMC)의 용도는 단지 최근에 알려지게 되었다 (예를 들어, US-A 5 171 830, EP-A 798 327, EP-A 798 328, DE-A 198 29 593).

- <11> EP-A 0 798 328에는 정상압 하에서 공비 혼합물의 증류로 상응하는 디올 성분과 DMC를 반응시키는 것이 기재되어 있다. 계속해서 언캡핑 (uncapping)을 진공 증류로 수행하는데, 약 98%의 말단 OH 기의 이용 정도가 매우 강렬한 진공 조건 (1 토르, 약 1.3 mbar) 하에서 달성된다 (EP-A 0 798 328: 표 1).
- <12> EP-A 798 327에는 디올이 먼저 정상압 하에서 공비 혼합물의 증류로 과량의 DMC와 반응하여 메톡시카르보닐 말단기로서 존재하고 완전히 접근불가능한 말단 OH 기인 올리고카르보네이트를 생성하는 상응하는 2 단계 방법이 기재되어 있다. 촉매를 제거하고 진공 (65 토르, 86 mbar) 하에서 과량의 DMC를 증류한 후, 추가량의 디올 및 생성된 메탄올을 위한 포획제로서의 용매 (예를 들어, 톨루엔)를 첨가함으로써 두번째 단계에서 올리고카르보네이트 디올을 수득한다. 그런 다음, 용매의 잔존체를 진공 (50 토르, 67 mbar) 하에서 증류 제거해야 한다. 이 방법의 단점은 용매의 사용에 의해 이를 수행하는데 드는 비용이 높은 것, 반복되는 증류가 요구되는 것, 및 DMC가 매우 많이 소비되는 것이다.
- <13> DE-A 198 29 593에는 디올과 DMC를 반응시키고, 생성된 메탄올을 정상압 하에서 증류 제거하는 것이 교시되어 있다. "본 발명에 따른 방법의 공정 도식"이라는 표제의 표에서 "공비 혼합물"이라는 단어의 단일한 언급과 별도로, 거기에는 공비 혼합물의 전체 문제에 대한 고려가 없다. DMC가 과량으로 사용되고 공비적으로 증류 제거된다는 것은 실시예로부터 계산될 수 있다. 사용된 DMC 중 약 27.8 중량%의 DMC가 소실된다.
- <14> US-A 5 171 830에 따르면, 디올을 먼저 DMC와 함께 가열한 다음, 휘발성 성분을 (공비적으로) 증류 제거한다. 강렬한 조건 (1 토르, 1.3 mbar) 하에서 진공 증류하고, 생성물을 클로로포름에 흡수시키고, 생성물을 메탄올로 침전시키고, 생성물을 건조한 후, 올리고카르보네이트 디올을 이론치의 55 중량%의 수율로 수득한다 (상기 문헌, 실시예 6). 말단 OH 기의 이용 정도 및 공비 혼합물의 문제는 상세히 고려되지 않는다. US-A 5 171 830은 컬럼 5의 24 내지 26행에서 이 방법이 진공 하에서, 정상압에서 및 승압에서 수행될 수 있고, 따라서 일반적으로 모든 압력 하에서 수행될 수 있다고 언급하고 있지만, 사용되는 압력 조건에 관해 특히 바람직한 것은 확인할 수 없다. 이는 단지 언급된 휘발성 성분을 제거하기 위해 감압을 사용하는 방법일 뿐이다.
- <15> 따라서, 지금까지 공지된 상기 간행물에서, 높은 공간-시간 수율 및 높은 정도의 말단 OH 기의 이용으로 DMC와 지방족 디올을 반응시켜 올리고카르보네이트 디올을 제조는 공업적으로 간단히 수행되는 방법에 대한 기재는 없다.
- <16> 따라서, 본 발명의 목적은 또한 큰 공업적 규모로 수행될 수 있고, 임의로 반응의 완료 후에 생성물에 잔존하도록 충분히 적은 양의 촉매를 사용하여, 간단한 기기에서, 높은 공간-시간 수율 및 높은 정도의 말단 OH 기의 언캡핑으로, 지방족 디올의 디메틸 카르보네이트와의 에스테르교환에 의해 올리고카르보네이트 디올을 생산할 수 있는 간단하고, 생산적인 방법을 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명자들은 이제 승압에서 반응이 임의로 촉매에 의해 가속되는 지방족 디올과 디메틸 카르보네이트와의 반응에 의해 지방족 올리고카르보네이트 디올을 제조하면 높은 공간-시간 수율을 가져온다는 것을 밝혀 내었다. 반응을 완결하고, 말단 OH 기를 언캡핑 (말단 OH 기를 유용하게 함)하기 위해, 메탄올의 최종 잔류물 및 흔적량의 디메틸 카르보네이트를 감압 하에서, 임의로는 불활성 기체를 도입하면서 생성물로부터 제거한다.
- <18> 따라서, 본 발명은 승압에서 반응을 임의로는 촉매에 의해 가속시키면서 지방족 디올을 디메틸 카르보네이트와 반응시키고, 이어서 반응을 완결하고 말단 OH 기를 언캡핑 (말단 OH 기를 유용하게 함)하기 위해 감압 하에서, 임의로는 불활성 기체를 도입하면서 계속해서 미반응 메탄올 및 디메틸 카르보네이트를 제거하는 것을 특징으로 하는 지방족 올리고카르보네이트 디올의 제조 방법에 관한 것이다.
- <19> 본 발명에 따른 방법은 승압에서, 바람직하게는 1.5 내지 100 bar의 압력에서, 가장 바람직하게는 3 내지 16 bar의 압력에서, 그리고 이용되는 압력에 따라 100 내지 300℃의 온도에서, 바람직하게는 160 내지 240℃의 온도에서 수행된다.
- <20> 일정한 촉매 농도에서, 승압은 DMC가 보다 잘 전환되게 하며, 반응 시간을 짧게 하고, 이는 공간-시간 수율에 긍정적 효과를 준다.
- <21> 반응의 완결 및 말단 OH기의 언캡핑 (말단 OH 기를 유용하게 함)은 감압 하에 메탄올의 최종 잔류물 및 미량의 디메틸 카르보네이트를 최후로 제거함으로써 달성된다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 반응의 완결 및 말단 OH기의 언캡핑 (말단 OH 기를 유용하게 함)은 약 150 mbar의 단지 약간의 진공 하에 불활성 기체 (예를 들어,

N<sub>2</sub>)를 올리고카르보네이트 디올로 도입함으로써 수행한다. 기체 버블은 메탄올 또는 DMC로 포화되므로 상기 메탄올은 반응 배치 (batch)로부터 거의 완전히 배출된다. 불활성 기체로 스트립핑하여 메탄올을 제거함으로써, 반응 평형은 생성물쪽으로 더 옮겨질 수 있고, 에스테르교환이 완결되어 말단기가 유용해질 수 있다. 생성된 올리고카르보네이트 디올의 품질은 DPC 기체 올리고카르보네이트 디올의 수준으로 증가할 수 있고, 말단 OH기의 유용화 정도는 98% 초과, 바람직하게는 99.0 내지 99.95%, 가장 바람직하게는 99.5% 내지 99.9%로 증가한다.

- <22> 기체 버블은 불활성 기체, 예컨대 질소, 영족 기체, 예를 들어 아르곤, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 디메틸 에테르, 무수 천연 가스 또는 무수 수소를 반응기에 도입함으로써 생성될 수 있고, 올리고카르보네이트는 남기고 메탄올 및 디메틸 카르보네이트를 함유하는 기체 스트림의 일부는 포화를 위해 올리고카르보네이트로 재순환시킬 수 있다. 질소를 사용하는 것이 바람직하다. 공기는, 생성물의 강한 착색 때문에 이러한 점에 있어서 엄격하지 않은 최종 생성물의 제조에 사용될 수 있다.
- <23> 또한 기체 버블은 불활성, 저비점 액체, 예컨대 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 석유 에테르, 디에틸 에테르 또는 메틸 tert-부틸 에테르 등을 도입함으로써 제조될 수 있고, 이러한 물질은 액체 또는 기체 형태로 도입될 수 있으며, 올리고카르보네이트는 남기고 메탄올 및 디메틸 카르보네이트를 함유하는 기체 스트림의 일부는 포화를 위해 올리고카르보네이트로 재순환시킬 수 있다.
- <24> 기체 버블을 제조하기 위한 물질을 간단한 잠김 튜브를 통해, 바람직하게는 환상 노즐 또는 기체화 교반기를 사용하여 올리고카르보네이트로 도입할 수 있다. 달성되는 말단 OH기의 유용화 정도는 언캡핑 지속 시간 및 기체 버블의 양, 크기 및 분산 정도에 따라 달라지며; 언캡핑 지속 시간이 증가되고 분산 정도가 보다 양호해지면 (예를 들어, 이후에 기체화 교반기를 통해 도입될 때 보다 소형인 수많은 기체 버블에 의한 더 나은 분산 및 더 큰 상 경계), 유용화의 정도는 더 나아진다. 예를 들어 기체화 교반기를 통해 질소를 도입할 때 (예를 들어, 시간 당 150 mbar 및 8 용기 부피에서), 1시간 후에 약 99%의 유용화 정도가 달성되고, 약 5 내지 10시간 후에 약 99.8%의 유용화 정도가 달성된다.
- <25> 기체 버블을 반응 혼합물에 도입함으로써 임의로 보조되는 언캡핑은 160°C 내지 250°C의 온도, 바람직하게는 200°C 내지 240°C의 온도에서, 1 내지 1000 mbar의 압력, 바람직하게는 30 내지 400 mbar의 압력, 가장 바람직하게는 70 내지 200 mbar의 압력하에 수행된다.
- <26> 올리고카르보네이트 디올의 제조 동안, DMC는 제조 공정 동안 증류 제거된다. 반응 배치로부터 증류에 의해 제거된 DMC의 양은 증류액의 DMC 함량을 측정함으로써 측정된다. 이렇게 제거된 양은 말단기를 유용하게 하기 위해 진공 하에 불활성 기체로 메탄올을 스트립핑 제거하기 전에 보충된다. 따라서 DMC 및 메탄올의 혼합물을 다시 형성한다. 손실된 DMC는 다시 보충되고, 일부는 다시 증류 제거된다. 매번 보충할 때마다, 증류 제거되는 DMC의 양은 적어지게 되고, 이로써 원하는 화학량론으로 접근하게 된다.
- <27> 이러한 소모적인 절차는 개별적인 보충 단계를 조합함으로써 간단해질 수 있다. 개별적인 보충 단계에서 이전의 배치로부터 증류 제거된 DMC의 양은 알고 있다. 따라서 이후에 단일 단계에서 DMC의 총량을 한번에 보충하는 것이 가능하다.
- <28> 따라서, 필요한 DMC의 총량, 즉 반응을 수행하는 동안 증류 제거되는 DMC의 양과 함께 원하는 생성물의 화학량론으로 미리 결정된 양의 합을 제1 단계에 직접적으로 첨가한다.
- <29> 불활성 기체 버블이 도입될 때 반응의 마지막에서 메탄올을 증류하고 말단 OH 기를 언캡핑하는 동안, 소량의 DMC가 손실된다. 이 양은 DMC의 첨가로 미리 계산되어야 한다. 필요한 양은 경험을 바탕으로 하여, 이전 배치로부터 결정될 수 있다.
- <30> 하나의 바람직한 방법에서, 계산된 과량의 DMC를 반응의 개시시에 첨가하면, 공비 혼합물을 증류 제거하고 언캡핑한 후에, 말단 OH기의 완전한 관능기를 포함하지만, 그 중합 정도가 매우 높은 생성물이 형성된다. 다음, 추가량의 디올 성분을 첨가하고 간단한 에스테르교환 단계를 다시 수행함으로써 보정한다. 보정량은 먼저 모든 증류액에서 DMC의 양을 결정하고 첨가된 총량을 비교하는 질량 균형을 통해, 또는 중합 정도가 매우 높은 생성물의 측정가능한 특성 (예를 들어, OH 수, 점도, 평균 분자량 등)으로부터 결정될 수 있다. 말단 OH기 모두는 보정 전에 이미 자유롭게 유용해졌기 때문에, 이러한 보정 후에 갱신된 언캡핑은 필요하지 않으며, 디올 성분의 첨가는 갱신된 캡핑을 초래하지 않는다.
- <31> 매우 소량의 DMC를 함유하는 생성물을 위해 불활성 기체로 기체화시킴으로써 언캡핑시킨 후 DMC의 첨가에 의한

보정은 갱신된 캡핑을 초래한다.

- <32> 본 발명에 따라, 디올 및 임의로 존재하는 촉매를 반응 용기에 넣고, 반응기를 가열하고, 압력을 가하고 이어서 DMC를 계량한다.
- <33> 따라서, 본 발명에 따른 방법은:
- <34> - 디올 성분 및 임의로 촉매를 용기에 넣는 단계,
- <35> - 가열 및 압력을 가하는 단계,
- <36> - DMC를 도입하고 반응시키는 단계 (DMC의 양은 모든 단계 (DMC의 첨가 및 언캡핑)에서 증류 제거 된 후 DMC의 필요량 또는 대안적으로 이의 약간의 과량이 반응 용액에 남아 있도록 계산되고, 계량 첨가는 하기의 상이한 2 가지 방법:
- <37> a) DMC의 완전한 양은 하나의 단계에서 즉시 계량되고, 결과에 따라, STY가 최적화되고, DMC-메탄올 혼합물을 증류 제거하여 무압력 방법에서 수득된 것보다 상당히 적지만 비교적 높은 DMC 함량 (예를 들어, 공비 혼합물)을 갖는 증류액을 형성하는 방법,
- <38> b) DMC를 두개의 부분적인 단계로 계량하는 방법으로서, DMC를 먼저 천천히 계량 투입하여 DMC 함량이 낮은 DMC-메탄올 혼합물을 증류 제거하고, 나중 시점에, 심지어 동일하게 느린 첨가 속도에서라도 증류물에서 DMC 함량이 상당히 증가한 때에 DMC를 신속 계량 투입하여 DMC 함량이 높은 증류액 (예를 들어, DMC-메탄올 공비 혼합물)을 형성하는 방법으로 수행될 수 있으며,
- <39> 방법 b)는 더 나은 DMC 유용성 및 하급의 STY를 초래함)
- <40> - 언캡핑하는 단계로서, 메탄올 및 DMC의 최종 잔류물을 감압하에 추출하고, 임의로 기체 버블을 형성함으로써 (예를 들어, N<sub>2</sub>와 같은 불활성 기체를 도입함으로써) 말단 OH기를 유용하게 하는 단계,
- <41> - 보정하는 단계로서, 필요에 따라, 추가량의 디올 성분을 첨가하고 간단히 에스테르교환함으로써 화학량론적으로 보정하는 단계를 포함한다.
- <42> 물론, 본 발명에 따른 방법을 과량의 디올로 수행하는 것도 가능하다. 이러한 유형의 방법에서, 보정한 다음에 위트 (wit) DMC가 제조되어야 한다. 다음, 이것은 반복적인 언캡핑 단계를 초래한다.
- <43> 본 발명의 추가의 실시양태에서, 100% 이하, 바람직하게는 70%이하, 보다더 바람직하게는 50%이하, 가장 바람직하게는 30%이하의 DMC를 개시시 디올 및 임의로 존재하는 촉매와 함께 반응 용기에 넣는다. 이후에 반응기를 밀폐하고, 가열하고, 압력을 가한다. 먼저 증류액의 100%를 반응기로 재순환시킨다 (재순환됨). DMC 함량은 증류액 스트림으로부터 샘플을 취함으로써 결정될 수 있다. 최적 목적 (DMC 수율 또는 STY)에 따라, 증류액에서 최소의 DMC 함량을 달성할 때까지, 또는 증류 (DMC/메탄올 혼합물이 증류 제거됨)로 전환되는 한정된 시간이 고정될 때까지 100%의 환류율을 사용할 수 있다. 이후에 잔여의 DMC를 계량하고, 언캡핑하고, 화학량론적으로 임의의 필수적인 보정을 추가량의 디올 성분의 첨가 및 갱신된 간단한 에스테르교환에 의해 수행한다.
- <44> 사슬에 3 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 디올을 본 발명에 따른 방법에 사용하며, 예로는 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,6-헥산디올, 1,5-펜탄디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 3,3,5-트리메틸-1,6-헥산디올, 2,3,5-트리메틸-1,6-헥산디올, 시클로헥산-디메탄올 등 뿐만 아니라, 상이한 디올의 혼합물이 있다.
- <45> 락톤과 디올의 부가 생성물 (에스테르 디올) 또한 사용될 수 있고, 예로는 카프로락톤, 발레로락톤 등이 있고, 락톤을 가진 디올의 혼합물도 사용될 수 있으며, 이 때 미리 락톤 및 디올을 에스테르교환시킬 필요는 없다.
- <46> 또한, 디카르복실산, 예컨대 아디프산, 글루타르산, 숙신산, 말론산 등 또는 디카르복실산의 에스테르와 디올의 부가 생성물, 및 디올과 디카르복실산 또는 디카르복실산의 에스테르의 혼합물도 사용될 수 있으며, 미리 디카르복실산 및 디올을 에스테르교환시킬 필요는 없다.
- <47> 또한 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 공중합에 의해 수득된 폴리에테르 폴리올, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜, 또는 예를 들어 테트라히드로푸란 (THF)의 개환 중합반응에 의해 수득된 폴리테트라메틸렌 글리콜을 사용할 수 있다.
- <48> 상이한 디올의 혼합물, 락톤 및 디카르복실산이 사용될 수 있다.

- <49> 1,6-헥산디올, 1,5-펜탄디올 및(또는) 1,6-헥산디올 및 카프로락톤의 혼합물을 본 발명에 따른 방법에 사용하는 것이 바람직하다.
- <50> ε-카프로락톤 에스테르를 동일계에서, 올리고카르보네이트 디올의 제조 동안 미리 반응시키지 않고 반응계 내에서 원료 물질로부터 생성하는 것이 바람직하다.
- <51> 원칙적으로, 에스테르교환 반응에 대해 공지된 모든 가용성 촉매는 임의로 촉매 (균일 촉매)로서 사용될 수 있고, 불균일 에스테르교환 촉매도 또한 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 촉매의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다.
- <52> 원소의 주기율표의 주족 I, II, III 및 IV의 금속, 하위족 III 및 IV의 금속, 및 희토류족으로부터의 원소, 특히 Ti, Zr, Pb, Sn 및 Sb의 화합물의 금속의 수산화물, 산화물, 금속 알코올레이트, 카르보네이트 및 유기금속 화합물은 본 발명에 따른 방법에 특히 적합하다.
- <53> 적합한 예로는 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, NaOH, KOMe, NaOMe, MeOMgOAc, CaO, BaO, KOt-Bu, TiCl<sub>4</sub>, 티타늄 테트라알코올레이트 또는 테레프탈레이트, 지르코늄 테트라알코올레이트, 주석 옥토에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석, 비스트리부틸주석 옥시드, 주석 옥살레이트, 납 스테아레이트, 안티몬 트리옥시드, 지르코늄 테트라이소프로필레이트 등을 들 수 있다.
- <54> 방향족 질소 헤테로고리도 R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N (여기서, R<sub>1-3</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 히드록시알킬, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 아릴 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬을 나타냄)에 상응하는 3급 아민, 특히 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디메틸에탄올아민, 1,8-디아자-비시클로-(5.4.0)운데스-7-엔, 1,4-디아자비시클로-(2.2.2)옥탄, 1,2-비스(N,N-디메틸-아미노)-에탄, 1,3-비스(N-디메틸-아미노)프로판 및 피리딘으로서 사용될 수 있다.
- <55> 나트륨 및 칼륨의 알코올레이트 및 수산화물 (NaOH, KOH, KOMe, NaOMe), 티타늄, 주석 또는 지르코늄의 알코올레이트 (예를 들어, Ti(OPr)<sub>4</sub>) 뿐만 아니라 유기주석 화합물을 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 티타늄, 주석 및 지르코늄 테트라알코올레이트는 에스테르 관능기를 함유하는 디올과 함께 또는 디올과 락톤의 혼합물과 함께 사용하는 것이 바람직하다.
- <56> 본 발명에 따른 방법에서, 균일 촉매는 1000 ppm (0.1%) 이하, 바람직하게는 1 ppm 내지 500 ppm (0.05%), 가장 바람직하게는 5 ppm 내지 100 ppm (0.01%)의 농도 (사용된 지환족 디올에 대한 금속의 중량%로 표현됨)로 사용된다. 반응이 완결된 후, 촉매는 생성물에 남아 있거나, 분리되거나, 중화되거나 차폐될 수 있다. 촉매는 생성물에 남아 있는 것이 바람직하다.
- <57> 본 발명에 따른 방법에 의해 생성된 올리고카르보네이트 디올의 분자량은 디올/DMC의 몰비에 의해 조정될 수 있으며, 상기 디올/DMC의 몰비는 1.01 내지 2.0, 바람직하게는 1.02 내지 1.8, 가장 바람직하게는 1.05 내지 1.6 범위일 수 있다. 상기한 비는 물론 생성물의 화학량론, 즉 DMC-메탄올 혼합물을 증류 제거한 후 디올/DMC의 유효비로 기재된다. 각각의 경우에 사용되는 DMC의 양은 DMC의 공비 증류에 의해 더 커진다. 예를 들어 1,6-헥산디올이 디올 성분으로서 사용될 때, 본 발명에 따른 방법에 의해 생성된 올리고카르보네이트 디올의 계산된 분자량의 범위는 260 내지 15,000 g/몰, 바람직하게는 300 내지 7300 g/몰, 가장 바람직하게는 350 내지 3000 g/몰이다. 더 높은 또는 더 낮은 분자량의 디올이 사용되면, 본 발명에 따라 생성된 올리고카르보네이트 디올의 분자량은 상응하게 더 높거나 더 낮다.
- <58> 본 발명에 따른 방법은 탄소수가 7 내지 1300, 바람직하게는 9 내지 600, 가장 바람직하게는 11 내지 300인 화학식 HO-R<sup>1</sup>-[-O-CO-O-R<sup>1</sup>]<sub>n</sub>-OH의 올리고카르보네이트 디올을 생성할 수 있게 하며, 여기서, R<sup>1</sup>은 탄소수를 3 내지 50, 바람직하게는 4 내지 40, 가장 바람직하게는 4 내지 20개 가진 (상응하는 지환족 디올로부터의) 알킬기를 나타낸다.
- <59> 디올은 에스테르, 에테르, 아마이드 및(또는) 니트릴 관능기를 추가로 함유할 수 있다. 디올 또는 에스테르 관능기를 가진 디올, 예컨대 카프로락톤 및 1,6-헥산디올의 사용으로 수득된 것이 바람직하다. 2개 이상의 디올 성분이 사용된다면 (예를 들어, 상이한 디올의 혼합물 또는 디올과 락톤의 혼합물), 분자에서 2개의 인접한 R<sup>1</sup>기는 서로 상이하게 정의될 수 있다 (임의의 정의).
- <60> 본 발명에 따른 방법은 양호한 공간-시간 수율 및 말단 OH기의 낮은 정도의 캡핑으로 DMC로부터 고품질의 올리고카르보네이트 디올을 생성할 수 있게 한다.

<61> 본 발명에 따른 방법에 의해 생성된 올리고카르보네이트 디올은, 예를 들어 이소시아네이트와 반응시킴으로써 플라스틱 중합체, 섬유, 코팅, 래커 및 접착제의 제조나, 또는 에폭시드, (시클릭) 에스테르, 산 또는 산 무수물의 제조에 사용될 수 있다. 이들은 결합제 비히클, 결합제 비히클 구성 요소로서 및(또는) 폴리우레탄 코팅에서 반응성 희석제로서 사용될 수 있다. 이들은 수분 경화 코팅제의 구성 성분으로서, 또는 용매 함유 또는 수성 폴리우레탄 코팅제에서 결합제 비히클 또는 결합제 비히클 구성 요소로서 적합하다. 또한 이들은 자유 NCO기를 함유하는 폴리우레탄 예비중합체의 합성을 위한 구성 단위로서, 또는 폴리우레탄 분산체에 사용될 수 있다.

<62> 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 가공되는 올리고카르보네이트 디올은 합성 열가소성 물질, 예컨대 지환족 및(또는) 방향족 폴리카르보네이트, 열가소성 폴리우레탄 등의 제조를 위해 사용될 수 있다.

**실시예**

<63> 본 발명에 따른 실시예 1 내지 6은 가압 방법으로 생성되는 OH 수가 53 내지 58 mg KOH/g이고 잔류 메탄올 함량이 10 ppm 미만인 올리고카르보네이트 디올의 합성법의 일부 예이다. 비교예는 무압력 방법을 사용한 합성을 실시하였다.

<64> 실시예 1

<65> 1,6-헥산디올 2316 kg, ε-카프로락톤 2237 kg 및 티타늄 테트라이소프로필레이트 0.54 kg을 완목 교반기가 장착된 반응 용기에 넣었다. 압력을 질소로 5.2 bar (절대 압력)로 증가시켰다. 이후에 배치를 3시간에 걸쳐 205℃로 가열하였다. 압력을 압력 제어 시스템으로 5.2 bar로 유지시켰다. 원하는 온도에 이른 후, 디메틸 카르보네이트 800 kg을 잠김 튜브를 통해 4시간에 걸쳐 첨가하였다(약 200 kg/시). 동시에, 약 11% 함량의 DMC를 가진 증류액을 수용기로 증류 제거 하였다. 이후에, 온도를 195℃로 감소시키고, 추가로 디메틸 카르보네이트 1200 kg을 12시간에 걸쳐 계량 첨가하였다(약 100 kg/시). 1200 kg 중 400 kg을 계량 첨가한 후에는, 증류액 중 DMC의 함량이 약 15%이었고, 800 kg을 계량 첨가한 후에는 약 24%이었고, 계량 첨가의 마지막에는 약 29%이었다. 4시간 더 반응시킨 후, 온도를 200℃로 가열하였고, 압력을 7시간에 걸쳐 5.2 bar 내지 100 mbar로 감소시켰다. 10 Nm<sup>3</sup> 질소를 잠김 주입 튜브를 통해 도입하였다. 잔류 메탄올을 제거하였다. 4시간 후에, OH 수는 42.5 mg KOH/g이었고 점도는 25,464 mPa.s.이었다. 추가의 1,6-헥산디올 80 kg을 첨가하였다. 9시간이 더 지난 후, OH 수는 50.0 mg KOH/g이었고, 점도는 20,748 mPa.s.이었다. 추가의 1,6-헥산디올 50 kg을 첨가하였다. 5시간이 더 지난 후에, OH 수는 57.9 mg KOH/g이었고, 점도는 14,513 mPa.s.이었다. 잔류 메탄올 함량은 10 ppm 미만이었다. 총 수행 시간은 약 48시간이었다.

<66> 실시예 2

<67> 1,6-헥산디올 2316 kg, ε-카프로락톤 2237 kg, 티타늄 테트라이소프로필레이트 0.54 kg 및 디메틸 카르보네이트 1000 g을 완목 교반기가 장착된 반응 용기에 넣었다. 압력을 질소로 5.2 bar (절대 압력)로 증가시켰다. 이후에 배치를 2시간에 걸쳐 180℃로 가열하였다. 압력을 압력 제어 시스템으로 5.2 bar로 유지시켰다. 반응 용기로 되돌아 온 액체에서 약간의 환류가 일어났다. 180℃에 이른 지 1시간 후에 환류 중 디메틸 카르보네이트 함량은 약 17%이었고, 5시간이 더 지난 후에는 약 12.5%로 감소하였다.

<68> 수용기로 증류 제거하여 기기를 교체하였고, 배치를 194℃로 가열하였다. 약 12%의 DMC 함량을 가진 메탄올을 증류하였다. 약 4시간 후, 증류를 완결하였다.

<69> 디메틸 카르보네이트 1000 kg을 잠김 튜브를 통해 250 kg/시의 속도로 첨가하고 약 20 내지 25% 함량의 DMC를 가진 메탄올/DMC 공비 혼합물을 증류 제거하였다. 이후에 배치를 1시간에 걸쳐 200℃로 가열하였다. 2시간 더 교반한 후, 압력을 7시간에 걸쳐 200 mbar로 감소시켰다. 다음, 8 Nm<sup>3</sup> 질소를 잠김 주입 튜브를 통해 도입하고, 잔류 메탄올을 제거하였다. 6시간 후에, OH 수는 43.2 mg KOH/g이었고 점도는 23,371 mPa.s.이었다. 다음, 1,6-헥산디올 74 kg을 첨가하였다. 추가의 6시간 후에, OH 수는 48.8 mg KOH/g이었고, 점도는 20,001 mPa.s.이었다. 잔류 메탄올 함량은 20 ppm이었다. 추가의 1,6-헥산디올 55 kg을 첨가하였다. 6시간 더 반응시킨 후에, OH 수는 56.5 mg KOH/g이었고 점도는 15,500 mPa.s.이었다. 잔류 메탄올 함량은 10 ppm 미만이었다. 총 수행 시간은 약 45시간이었다.

<70> 실시예 3

<71> 폐들 혼합기를 구비한 200 L 교반 용기에 길이 2.5 m(외경 11 cm, 폴(Pa11) 충전물로 채워짐)의 패킹된 컬럼,

응축기 및 100 L 수용기를 장착하였다. 수용기로 들어온 증류액을 바닥 펌프 및 기저 플랜지(flange)를 통해 반응기로 재순환시킬 수 있었다.

<72> 아디폴 62,353 kg, ε-카프로락톤 60,226 kg, 티타늄 테트라이소프로필레이트 12 g 및 DMC 23.5 kg을 반응기에 넣었다. 반응기 대기를 300 mbar로 2번 배기시키고, 이후에 질소로 채움으로써 불활성으로 만든 후, 배치를 1 시간에 걸쳐 80℃로 가열하고 균질화시켰다. 압력하에 질소로 채움으로써 압력을 5.2 bar로 맞추고, 압력 제어 시스템으로 상기 압력을 유지시켰다. 이후에 배치를 2시간에 걸쳐 194℃로 가열하고, 이 온도로 2시간 동안 유지시켰다.

<73> 추가로 DMC 33.49 kg을 2시간에 걸쳐 194℃에서 교반 용기로 계량하였다. DMC를 첨가한 후, 배치를 30분에 걸쳐 196℃로 가열하고 이 온도에서 5시간 동안 유지시켰다. 이후에 배치를 30분에 걸쳐 200℃로 가열하고 전체 DMC/메탄올 혼합물 (31 kg, 25.7%의 DMC 함량)을 2시간에 걸쳐 증류 제거하였다. 다음, 압력을 1시간에 걸쳐 100 mbar로 감소시키고 질소를 배치에 통과시켰다. 질소를 배치에 통과시키는 동안 100 mbar 및 200℃에서 7시간 동안 진공 증류한 후, OH 수 60.3 mg KOH/g 및 점도 8,667 mPa.s (23℃)를 획득하였고, 추가의 2시간 후에는 OH 수 55.8 mg KOH/g 및 점도 13,099 mPa.s (23℃)를 획득하였고, 추가의 7시간 후에는, OH 수 53.7 mg KOH/g 및 점도 15,794 mPa.s를 획득하였다.

<74> 수행 시간은 40시간이고 증류액 중 DMC 함량은 25.7%이었다.

<75> 실시예 4

<76> 1,6-헥산디올 9,267 kg 및 테트라이소프로필 티타네이트 0.13 g을 완목 교반기, 컬럼 및 하류스트림 응축기 및 수용기가 장착된 20 L 압력 오토클레이브에 넣었다. 반응기의 대기를 300 mbar로 2번 배기시키고 이후에 N<sub>2</sub>로 채움으로써 불활성으로 만든 후, 반응기의 압력 및 이의 주변 부분 (컬럼, 응축기, 수용기)을 N<sub>2</sub>로 5.2 bar로 맞추었다. 이후에 배치를 197℃로 가열하고 DMC 9.63 kg을 6시간에 걸쳐 반응기로 계량 첨가하였다. 계량 첨가 후에, 배치를 200℃로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 증류시켰다. 25.1%의 DMC 함량을 가진 증류액 6.17 kg을 획득하였다. 압력을 100 mbar로 감소시키고 질소를 배치에 통과시켰다. 9시간 후에, OH 수 159 mg KOH/g을 획득하였다. 압력을 5.2 bar로 다시 맞추고 DMC 1 kg을 1시간에 걸쳐 계량 첨가하였다. 계량 첨가 후, 배치를 먼저 2시간 동안 교반한 다음, 압력을 100 mbar로 다시 감소시키고, 배치에 질소를 통과시키는 동안 증류시켰다. 18시간 동안 100 mbar 및 200℃에서 진공 증류시킨 후, OH 수는 65.5 mg KOH/g이었다. 압력은 5.2 bar로 증가시키고, DMC 96 g을 계량 첨가하고, 배치를 2시간 동안 교반하고, 감압하고, 100 mbar로 배기시키고, 질소를 통과시키는 동안 증류시켰다. 19시간 후, OH 수 56.0 mg KOH/g 및 점도 1,699 mPa.s(75℃)인 생성물을 최종적으로 획득하였다.

<77> 실시예 5

<78> 반응기: 완목 교반기, 컬럼 및 하류스트림 응축기 및 수용기가 장착된 20 L 하게만 (Hagemann) 반응기. 디메틸 카르보네이트를 격막식 펌프 (잠기지 않았음)를 통해 반응기로 직접적으로 계량하였다.

<79> 1,6-헥산디올 6.68 kg (0.057 kmol), ε-카프로락톤 6.45 kg (0.057 kmol) 및 테트라이소프로필 티타네이트 1 g을 반응기에 넣었다. 반응기 대기를 300 mbar로 2번 배기시키고 이후에 질소로 채움으로써 불활성으로 만든 후, 배치를 먼저 1시간에 걸쳐 80℃로 가열한 다음 1시간에 걸쳐 194℃로 가열하였다.

<80> 194℃에서, 디메틸 카르보네이트 6.14 kg (0.068 kmol)을 약 5시간에 걸쳐 계량 첨가하였다. 계량 첨가를 완결한 후, 배치를 4시간 동안 196℃에서 유지시킨 다음 온도를 200℃로 증가시켰다. 200℃에서 2시간 후 반응기를 표준압으로 감압시키고 통과된 증류액 (2.9 kg)을 수용기로부터 제거하였다. 증류액을 제거한 후, 압력을 100 mbar로 감소시키고, 질소를 배치에 통과시켰다. 6시간 후, 점도 42,135 mPa.s 및 OH 수 29.8 mg KOH/g을 획득하였다. 이후에 원하는 OH 수 53 내지 58 mg KOH/g을 달성하기 위해, 1,6-헥산디올 0.413 kg을 첨가하고, 배치를 질소를 통과시키는 동안 6시간 더 200℃ 및 압력 100 mbar로 유지시켰다. OH 수 45.8 mg KOH/g 및 점도 21,725 mPa.s를 획득하였다. 추가로 아디폴 0.150 kg을 첨가하였다. 8시간이 더 지난 후에, 점도 18,330 mPa.s 및 OH 수 56.8 mg KOH/g을 획득하였다.

<81> 총 반응 시간은 약 36시간이었다.

<82> 실시예 6

<83> 1,6-헥산디올 9270 kg 및 ε-카프로락톤 8950 kg을 100℃에서 완목 교반기로 교반되고 컬럼 및 종합 응축기가

장착된 반응기에 넣었다. 티타늄 테트라이소프로필레이트 1.5 kg을 첨가하였다. 용기 압력을 이후에 질소를 도입함으로써 5.2 bar (절대 압력)로 증가시킨 후, 배치를 200℃로 가열하였다. 다음, 디메틸 카르보네이트 7300 kg을 15시간에 걸쳐 균일하게 첨가하였다. 디메틸 카르보네이트 함량이 15 내지 19 중량%인 형성된 메탄올을 동시에 증류 제거하였다. 이후에 온도를 180℃로 감소시키고 압력을 3시간에 걸쳐 표준압으로 감소시켰다. 이후에, 진공을 12시간에 걸쳐 60 mbar 절대 압력으로 증가시켰다. 다음, 잔류 메탄올을 제거하기 위해, 2 Nm<sup>3</sup> 질소를 잠김 주입 튜브를 통해 반응 혼합물에 도입하고, 진공을 20 mbar로 증가시켰다. 비말단 OH 기 (특히 메틸 카르보네이트기)를 총량 중 5 몰% 미만의 수치로 감소시키기 위해 배치를 추가의 24시간 동안 180℃에서 교반하였다. OH 수 및 점도를 결정하고 필요에 따라 보정하였다. 이후에 반응기에 공기를 공급하고, 배치를 100℃로 냉각시키고 여과하였다. 맑은, 무색의 수치 20,000 kg을 수득하였고, 이는 실온에서 결정화되지 않았고, 23℃에서 OH 수 56 및 점도 15,000 mPa.s를 가졌다.

- <84> 비교예
- <85> 무압력 방법에 의한 실시예 5로부터의 생성물의 제조
- <86> 반응기: 완목 교반기, 컬럼 및 하류스트림 응축기 및 수용기가 장착된 20 L 하계만 반응기. 디메틸 카르보네이트를 격막식 펌프 (잠기지 않았음)를 통해 반응기로 직접적으로 계량 첨가하였다.
- <87> 1,6-헥산디올 6.68 kg (0.057 kmol), ε-카프로락톤 6.45 kg (0.057 kmol) 및 테트라이소프로필 티타네이트 1 g을 반응기에 넣었다. 반응기 대기를 300 mbar로 2번 배기시킨 후 질소로 채움으로써 불활성으로 만든 후, 배치를 먼저 1시간에 걸쳐 80℃로 가열한 다음 1시간 더 140℃로 가열하였다. 140℃에서, 디메틸 카르보네이트 6.14 kg (0.068 kmol)을 계량 첨가하여 컬럼 상부의 온도가 67℃를 초과하지 않게 하였다. 컬럼 하부 온도 140 내지 182℃에서 계량 첨가를 약 24시간 동안하였다. 계량 첨가를 완결한 후, 온도를 약 1시간에 걸쳐 200℃로 증가시켰다. 200℃에 이른 지 4시간 후, OH 수 85.7 mg KOH/g을 측정하였다. 배치를 140℃로 냉각시키고 컬럼 상부 온도를 65℃로 제한하는 동안 순수한 디메틸 카르보네이트 0.357 kg으로 보정하였다. 계량 첨가 시간은 약 3.5시간이었다. 이후에 배치를 2시간에 걸쳐 200℃로 다시 가열하였다. 이후에, 표준압 하에서 200℃에서 3시간 동안 및 100 mbar에서 5시간 동안 교반하였다. 이후에 OH 수 31.3 mg KOH/g 및 점도 33,320 mPa.s을 수득하였다. 이후에 원하는 OH 수를 달성하기 위해, 아디폴 0.395 kg을 첨가하였다. 반응을 200℃ 및 표준압에서 약 3시간 동안 및 100 mbar에서 7시간 동안 다시 진행시킨 후에, OH 수는 52.5 mg KOH/g이었고 점도는 15,737 mPa.s.이었다.
- <88> 총 반응 시간은 약 36시간이었다.
- <89> 실시예 5와 비교하여, 반응 시간이 더 길었고, 촉매가 더 많이 필요하였고, DMC가 더 많이 손실되었다.