



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.
B01J 27/26 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년04월16일
(11) 등록번호 10-0707286
(24) 등록일자 2007년04월06일

(21) 출원번호	10-2002-7015604	(65) 공개번호	10-2003-0017976
(22) 출원일자	2002년11월19일	(43) 공개일자	2003년03월04일
심사청구일자	2005년06월08일		
번역문 제출일자	2002년11월19일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/018622	(87) 국제공개번호	WO 2001/90216
국제출원일자	2000년07월07일	국제공개일자	2001년11월29일

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 09/574,847 2000년05월19일 미국(US)

(72) 발명자 웨메이어리차드엠.
미국텍사스주77566레이크잭슨지나205

(74) 대리인
(56) 선행기술조사문
de19809538
* 신시코아이인

신사관 · 이재선

제3회 천구학 수 : 총 11 학

(54) 금속 시아나이드 촐매/풀리올 개시제 슬러리의 제조방법

(57) 유희

개시제 화합물 중의 금속 시아나이드 촉매 분산액은 불활성 유기 화합물 내에 촉매를 침전시키고, 생성된 슬러리를 개시제와 혼합하고 불활성 유기 화합물을 스트리핑함으로써 제조한다. 당해 방법을 사용하여, 활성 알킬렌 옥사이드 중합 촉매를 제조하며, 그 제조방법은 매우 간단하다. 또한, 제조시에 별도의 유기 착화제를 사용할 필요가 없다.

특허청구의 범위

청구항 1.

제1 불활성 유기 화합물 또는 이의 혼합물 중의 화학식 $H_W[M^1(CN)_r(X)_t]$ 의 금속 시아나이드 화합물(여기서, M^1 은 전이 금속 이온이고, 각각의 X 는 M^1 이온과 배위되는 시아나이드 이외의 그룹이고, r 은 4 내지 6이고, t 는 0 내지 2이고, W 는 $M^1(CN)_r(X)_t$ 그룹의 원자가의 절대값이다)의 용액 또는 분산액(a)과 제1 불활성 유기 화합물 또는 이의 혼합물과 동일하거나 혼화성인 제2 불활성 유기 화합물 또는 이의 혼합물 중의 화학식 M_xA_y 의 금속 염(여기서, M 은 금속 시아나이드 그룹 $M^1(CN)_r(X)_t$ 와 불용성 침전물을 생성하는 금속 이온이고, A 는 음이온이고, x 및 y 는 금속 염의 전하를 균형 있게 하는 정수이다)의 용액 또는 분산액(b)을 침전물이 생성되어 제1 및 제2 불활성 유기 화합물에 혼탁되도록 하는 조건하에서 혼합하는 단계(I),

생성된 혼합물을 개시제 화합물에 분산시키는 단계(II) 및

제1 유기 화합물 또는 혼합물과 제2 유기 화합물 또는 혼합물을 생성된 분산액으로부터 제거하는 단계(III)를 포함하는, 활성 금속 시아나이드 촉매의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 금속 시아나이드 화합물이 화학식 $H_3Co(CN)_6$ 의 화합물을 포함하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 금속 염이 아연 염인 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 개시제가 폴리알콜인 방법.

청구항 5.

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서, 제1 및 제2 불활성 유기 화합물이 각각 알콜인 방법.

청구항 6.

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제5항에 있어서, 제1 및 제2 불활성 유기 화합물이 동일한 방법.

청구항 7.

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제6항에 있어서, 제1 및 제2 불활성 유기 화합물이 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올인 방법.

청구항 8.

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 있어서, 개시제 화합물이, 당량이 125 내지 250인 저분자량 폴리에테르 폴리올인 방법.

청구항 9.

청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제8항에 있어서, 금속 시아나이드 화합물의 용액 또는 분산액이 화학식 $H_wM^2(X)_6$ 의 화합물(여기서, w는 2 또는 3이고, M^2 는 전이금속이며, X는 M^2 이온과 배위되는 시아나이드 이외의 그룹이다)을 추가로 함유하는 방법.

청구항 10.

알콜, 티올 또는 지방족 카복실산 그룹을 갖는 개시제 화합물 또는 당해 개시제 화합물의 혼합물 중의 화학식 $H_W[M^1(CN)_r(X)_t]$ 의 금속 시아나이드 화합물(여기서, M^1 은 전이금속 이온이고, 각각의 X는 M^1 이온과 배위되는 시아나이드 이외의 그룹이고, r은 4 내지 6이고, t는 0 내지 2이고, w는 $M^1(CN)_r(X)_t$ 그룹의 원자가의 절대값이다)의 제1 용액 또는 분산액(a)과 개시제 화합물 또는 이의 혼합물 중의 화학식 M_xA_y 의 금속 염(여기서, M은 금속 시아나이드 그룹 $M^1(CN)_r(X)_t$ 과 불용성 침전물을 생성하는 금속 이온이고, A는 음이온이고, x 및 y는 금속 염의 전하를 균형 있게 하는 정수이다)의 제2 용액 또는 분산액(b)을 침전물이 생성되어 개시제 화합물 또는 이의 혼합물에 혼탁되도록 하는 조건하에서 혼합하는 단계(I)를 포함하는, 활성 금속 시아나이드 촉매의 제조방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 금속 시아나이드 화합물이 화학식 $H_3Co(CN)_6$ 의 화합물을 포함하는 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 금속 염이 아연 염인 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 개시제가 폴리알콜인 방법.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

제13항에 있어서, 개시제 화합물이, 당량이 125 내지 250인 저분자량 폴리에테르 폴리올인 방법.

청구항 18.

청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제17항에 있어서, 금속 시아나이드 화합물의 용액 또는 분산액이 화학식 $H_wM^2(X)_6$ 의 화합물(여기서, w는 2 또는 3이고, M^2 는 전이금속이며, X는 M^2 이온과 배위되는 시아나이드 이외의 그룹이다)을 추가로 함유하는 방법.

청구항 19.

제1 불활성 유기 화합물 또는 이의 혼합물 중의 화학식 $H_W[M^1(CN)_r(X)_t]$ 의 금속 시아나이드 화합물(여기서, M^1 은 전이금속 이온이고, 각각의 X는 M^1 이온과 배위되는 시아나이드 이외의 그룹이고, r은 4 내지 6이고, t는 0 내지 2이고, w는 $M^1(CN)_r(X)_t$ 그룹의 원자가의 절대값이다)의 용액 또는 분산액(a)과 제1 불활성 유기 화합물 또는 이의 혼합물과 동일하거나 혼화성인 제2 불활성 유기 화합물 또는 이의 혼합물 중의 화학식 M_xA_y 의 금속 염(여기서, M은 금속 시아나이드 그룹 $M^1(CN)_r(X)_t$ 와 불용성 침전물을 생성하는 금속 이온이고, A는 음이온이고, x 및 y는 금속 염의 전하를 균형 있게 하는 정수이다)의 용액 또는 분산액(b)을 침전물이 생성되어 제1 및 제2 불활성 유기 화합물에 혼탁되도록 하는 조건하에서 혼합하는 단계(I),

생성된 혼합물을 개시제 화합물에 분산시키는 단계(II),

제1 유기 화합물 또는 혼합물과 제2 유기 화합물 또는 혼합물을 생성된 분산액으로부터 제거하는 단계(III) 및

생성된 분산액을 알킬렌 옥사이드와 혼합하고 생성된 혼합물을 알킬렌 옥사이드를 중합시키기에 충분한 조건하에서 중합시켜 개시제 화합물계 폴리(알킬렌 옥사이드)를 형성하는 단계(IV)를 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 중합방법.

청구항 20.

개시제 화합물 또는 이의 혼합물 중의 화학식 $H_W[M^1(CN)_r(X)_t]$ 의 금속 시아나이드 화합물(여기서, M^1 은 전이금속 이온이고, 각각의 X는 M^1 이온과 배위되는 시아나이드 이외의 그룹이고, r은 4 내지 6이고, t는 0 내지 2이고, w는 $M^1(CN)_r(X)_t$ 그룹의 원자가의 절대값이다)의 제1 용액 또는 분산액(a)과 개시제 화합물 또는 이들의 혼합물 중의 화학식 M_xA_y 의 금속 염(여기서, M은 금속 시아나이드 그룹 $M^1(CN)_r(X)_t$ 과 불용성 침전물을 생성하는 금속 이온이고, A는 음이온이고, x 및 y는 금속 염의 전하를 균형 있게 하는 정수이다)의 제2 용액 또는 분산액(b)을 침전물이 생성되어 개시제 화합물 또는 이의 혼합물에 혼탁되도록 하는 조건하에서 혼합하는 단계(I) 및

생성된 분산액을 알킬렌 옥사이드와 혼합하고 생성된 혼합물을 알킬렌 옥사이드를 중합시키기에 충분한 조건하에서 중합시켜 개시제 화합물계 폴리(알킬렌 옥사이드)를 형성하는 단계(II)를 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 중합방법.

명세서

본 발명은 금속 시아나이드 촉매 착물을 제조하기 위한 방법 및 금속 시아나이드 촉매의 존재하에 알킬렌 옥사이드를 중합시키기 위한 방법에 관한 것이다.

알킬렌 옥사이드, 예를 들면, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 중합을 통해 상업적으로 대량의 폴리에테르가 제조된다. 이러한 중합반응은 통상적으로 개시제 화합물 및 촉매의 존재하에 수행된다. 개시제 화합물은 통상적으로 관능가(중합체의 분자당 하이드록실 그룹의 수)를 결정하며, 어떤 경우에는 다소 바람직한 관능가를 제공한다. 촉매는 경제적인 속도의 중합 반응을 제공하기 위해 사용된다.

금속 시아나이드 착물은 점점 중요한 알킬렌 옥사이드 중합 촉매가 되고 있다. 이들 착물은 종종 "이중 금속 시아나이드" 또는 "DMC"촉매라고 불리며, 예를 들면, 미국 특허공보 제3,278,457호, 미국 특허공보 제3,278,458호, 미국 특허공보 제3,278,459호, 미국 특허공보 제3,404,109호, 미국 특허공보 제3,427,256호, 미국 특허공보 제3,427,334호, 미국 특허공보 제3,427,335호 및 미국 특허공보 제5,470,813호를 포함하는 다수의 특허공보의 주제이다. 어떤 경우에는, 이들 착물은 신속한 중합 속도 및 좁은 다분산성의 이점을 제공한다. 또한, 이들 촉매는 매우 낮은 수준의 일관능성 불포화 화합물을 갖는 폴리에테르의 제조와 관련이 있다.

개발 노력은 주로 특정 착화제, 즉 t-부탄올로 착화된 한 가지 특정 금속 시아나이드 촉매 착물, 즉 아연 헥사시아노코발테이트에 초점을 맞춘다. 촉매는 통상적으로 다단계 공정으로 제조된다. 우선, 염화아연 및 칼륨 헥사시아노코발테이트의 분리 용액이 제조된다. 이어서, 이들 용액을 함께 혼합한 다음, 즉시 물과 착화제인 t-부탄올의 혼합물을 첨가한다. 촉매 착물이 침전되고 회수한 다음 물 및 t-부탄올의 혼합물로 여러번 세척한다. 이 세척 공정은 원하지 않는 흡장 이온, 특히 칼륨 및 염소를 제거하며, 촉매 착물의 구조물에 착화제를 제공한다. 종종, 이들 한 번 이상의 세척에 폴리에테르 폴리올이 포함된다. 결국, 촉매 착물이 건조 및 분쇄된다. 이어서, 이를 개시제 화합물 및 알킬렌 옥사이드와 혼합하여 목적하는 폴리에테르를 제조한다.

상술한 공정은 다수의 세척 단계를 필요로 하므로 복잡하다. 또한 과량의 물 및 t-부탄올이 사용될 것이 요구된다. t-부탄올 착화제 자체는 착물을 처리하기 어렵게 만든다. 종종, 폴리에테르 폴리올이 촉매 착물의 취급을 용이하게 하기 위해 첨가되어야 한다.

따라서, 금속 시아나이드 촉매 착물을 제조하기 위한 보다 저렴하고 보다 편리한 방법 및 이러한 촉매 착물을 이용하기 위한 간단한 방법을 제공하는 것이 요구된다.

제1 양태에 있어서, 본 발명은, 제1 불활성 유기 화합물 또는 이들의 혼합물 중의 화학식 $H_W[M^1(CN)_r(X)_t]$ 의 금속 시아나이드 화합물(여기서, M^1 은 전이금속 이온이고, 각각의 X는 M^1 이온과 배위되는 시아나이드 이외의 그룹이고, r은 4 내지 6이고, t는 0 내지 2이고, W는 $M^1(CN)_r(X)_t$ 그룹의 원자가의 절대값이다)의 용액 또는 분산액(a)과 제1 불활성 유기 화합물 또는 이의 혼합물과 동일하거나 혼화성인 제2 불활성 유기 화합물 또는 이들의 혼합물 중의 화학식 M_xA_y 의 금속 염(여기서, M은 금속 시아나이드 그룹 $M^1(CN)_r(X)_t$ 와 불용성 침전물을 생성하는 금속 이온이고, A는 음이온이고, x 및 y는 금속 염의 전하를 균형 있게 하는 정수이다)의 용액 또는 분산액(b)을 침전물이 생성되어 제1 및 제2 불활성 유기 화합물에 혼탁되도록 하는 조건하에서 혼합하는 단계(I),

생성된 혼합물을 개시제 화합물에 분산시키는 단계(II) 및

제1 불활성 유기 화합물 또는 혼합물과 제2 불활성 유기 화합물 또는 혼합물을 생성된 분산액으로부터 제거하는 단계(III)를 포함하는, 활성 금속 시아나이드 촉매의 제조방법이다.

당해 제조방법은 개시제 화합물 내의 미세한 분산액으로서의 금속 시아나이드 촉매를 제조하기에 편리한 방식을 제공한다. 바람직하게는, 제조시에 별도의 유기 착화제 화합물이 존재하지 않으므로 착화제의 사용과 관련된 비용을 절감하게 된다. 이러한 방법에서는, 다수의 공정 단계, 특히 촉매 세척 단계를 삭제할 수 있다. 촉매 착물을 건조시키고 고체를 취급하는 것과 관련된 비용을 또한 감소시키거나 제거할 수 있다.

제2 양태에 있어서, 본 발명은, 개시제 화합물 또는 이들의 혼합물 중의 화학식 $H_W[M^1(CN)_r(X)_t]$ 의 금속 시아나이드 화합물(여기서, M^1 은 전이금속 이온이고, 각각의 X 는 M^1 이온과 배위되는 시아나이드 이외의 그룹이고, r 은 4 내지 6이고, t 는 0 내지 2이고, w 는 $M^1(CN)_r(X)_t$ 그룹의 원자가의 절대값이다)의 제1 용액 또는 분산액(a)과 개시제 화합물 또는 이들의 혼합물 중의 화학식 M_xA_y 의 금속 염(여기서, M 은 금속 시아나이드 그룹 $M^1(CN)_r(X)_t$ 와 불용성 침전물을 생성하는 금속 이온이고, A 는 음이온이고, x 및 y 는 금속 염의 전하를 균형 있게 하는 정수이다)의 제2 용액 또는 분산액(b)을 침전물이 생성되어 개시제 화합물 또는 이의 혼합물에 혼탁되도록 하는 조건하에서 혼합하는 단계(I)를 포함하는, 활성 금속 시아나이드 촉매의 제조방법이다.

제3 양태에 있어서, 본 발명은 제1 또는 제2 양태의 분산액을 알킬렌 옥사이드와 혼합하고 그 결과 수득한 혼합물을 알킬렌 옥사이드를 중합시키기에 충분한 조건하에 적용시켜 개시제 화합물계 폴리(알킬렌 옥사이드)를 생성하는 방법이다.

본 발명의 제1 양태에서는, 유기 화합물 내의 금속 화합물의 용액 또는 분산액이 유기 화합물 내의 금속염의 용액 또는 분산액과 혼합된다. 금속 화합물은 화학식 $H_W[M^1(CN)_r(X)_t]$ 로 표현되는데, 여기서 M^1 , X , r , t 및 w 는 상술한 바와 같다.

M^1 은 바람직하게는 Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} 및 V^{+5} 이다. 상술한 것들 중에서, +3 산화상태의 것이 보다 바람직하다. Co^{+3} 및 Fe^{+3} 이 더 바람직하며, Co^{+3} 이 가장 바람직하다.

바람직한 그룹 X 는 음이온, 예를 들면, 할로겐화물(특히 염화물), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, C_{1-4} 카복실레이트 및 니트레이트(NO_2^-), 및 비전하 종, 예를 들면, CO , H_2O 및 NO 를 포함한다. 특히 바람직한 그룹 X 는 NO , NO_2^- 및 CO 이다.

r 은 바람직하게는 5 또는 6, 가장 바람직하게는 6이고; t 는 바람직하게는 0 또는 1, 가장 바람직하게는 0이다. w 는 통상적으로 2 또는 3이고, 가장 통상적으로는 3이다. 대부분의 경우에는 $r + t$ 는 6이 될 것이다.

두 개 이상의 금속 시아나이드 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다. 게다가, 용액은 $H_WM^2(X)_6$ 의 구조를 갖는 화합물을 또한 포함할 수 있는데, M^2 는 전이금속이고 X 는 상술한 바와 같다. M^2 는 M^1 과 동일하거나 상이할 수 있다. $M^2(X)_6$ 중의 X 그룹은 모두 동일하지 않으면 안된다.

유기 화합물은 몇 가지 요건을 충족시키는 것이다. 우선, 금속 시아나이드 화합물 및 존재할 수도 있는 $H_WM^2(X)_6$ 에 대하여 불활성이 있다. 또한, 금속염에 대하여 불활성이 있다. 유기 화합물은 금속염 및 금속 시아나이드 화합물의 반응에서 생성되는 금속 시아나이드 촉매 착물의 용매가 아니다. 바람직하게는, 유기 화합물은 금속 시아나이드 화합물 및 사용할 수도 있는 $H_WM^2(X)_6$ 화합물을 위한 용매이다. 또한, 유기 화합물은 바람직하게는 후속의 알킬렌 옥사이드 중합에 사용되는 개시제 화합물과 혼합될 수 있다. 더 바람직하게는, 유기 화합물은 비등점이 비교적 낮거나 그렇지 않으면 개시제 화합물과 용이하게 분리된다.

따라서, 적당한 유기 화합물로는, 극성 물질, 예를 들면, 모노알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n -프로판올 및 이소프로판올; 폴리알콜, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 고급 폴리에틸렌 글리콜 및 글리세린; 에테르, 예를 들면, 테트라하이드로푸란 및 1,4-디옥산; 케톤, 예를 들면, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; 에스테르, 예를 들면, 메틸 아세세이트 및 에틸 아세테이트, 니트릴, 예를 들면, 아세토니트릴 및 디메틸 살포사이드가 있다. 바람직한 유기 화합물은 메탄올이다.

금속 시아나이드 화합물의 용액에서 물을 최소화하거나 제거하는 것이 바람직하다.

금속 시아나이드 화합물의 용액은 몇 가지 방식으로 제조할 수 있다. 제1 제조기술에서는, 상응하는 알칼리 금속 시아나이드 염(즉, $B_w[M^1(CN)_r(X)_t]$, 여기서 B 는 알칼리 금속 이온이다)의 수용액이 생성된다. 이는 금속 시아나이드 염을 용해할

필요가 있는 경우 약간의 승온에서 실행할 수 있다. 수용액은 화학량론적으로 약간 과량의 H_dJ 형태(여기서, J는 B와 불용성 염을 생성하는 음이온이고, d는 J의 원자가의 절대값이다)의 농축 광산과 혼합된다. 통상의 광산, 예를 들면, 황산 및 염산이 바람직하다. 황산은 바람직하게는 75% 이상의 농축물로 사용된다. 염산은 바람직하게는 37%의 농축물로 사용된다. HCl은 또한 기체 HCl을 유기 화합물에 도입하거나 HCl의 용액을 적당한 용매(예를 들면, 디에틸 에테르 또는 이소프로판올)에 첨가함으로써 첨가할 수 있다. B 및 J의 염이 침전하여 수용액에 목적하는 금속 시아나이드 화합물($H_w[M^1(CN)_r(X)_t]$)이 남는다. 이어서, 용액내에 $H_w[M^1(CN)_r(X)_t]$ 화합물을 유지하기 위해 통상적으로는 교반하에, 바람직하게는 약간의 승온에서 유기 화합물을 첨가한다. B 및 J의 염은 수득한 용액으로부터 분리된다. B 및 J의 염이 통상적으로 습기를 흡수하기 쉬우므로, 염을 갖는 용액으로부터 상당한 양의 물이 제거된다. 여과, 원심 분리 또는 기타 고체-액체 분리 기술에 의해 염이 상층액으로부터 용이하게 분리된다. 경우에 따라서는, 염은 흡장된 임의의 $H_w[M^1(CN)_r(X)_t]$ 화합물을 회수하기 위해 추가량의 유기 화합물로 세척될 수 있다.

금속 시아나이드 화합물의 용액을 제조하기 위한 제2 방법은, 우선 유기 화합물 및 화학량론적 과량의 광산, 바람직하게는 염산의 혼합물에, 상응하는 알칼리 금속 시아나이드 염(즉, $B_w[M^1(CN)_r(X)_t]$)의 슬러리를 생성하는 것이다. 염산은 다양한 방식, 예를 들면, 농축 수성 HCl을 첨가하고, 기체 HCl을 유기 화합물에 도입하거나 HCl의 용액을 적당한 용매(예를 들면, 디에틸 에테르 또는 이소프로판올)에 첨가하는 방식으로 공급될 수 있다. 산의 알칼리 금속 염이 생성되고, 용액으로부터 침전되어 유기 화합물에 용해된 목적하는 $H_w[M^1(CN)_r(X)_t]$ 화합물이 남게 된다. 상술한 바와 같이 침전물이 분리되고 경우에 따라서는 세척된다.

금속 시아나이드 화합물의 용액을 제조하기 위한 종래의 제3 방법은 이온 교환에 의한 것이다. 상응하는 알칼리 금속 염(즉, $B_w[M^1(CN)_r(X)_t]$)의 수용액은 양이온 교환 수지 또는 본래 수소(H^+) 형태의 막을 통해 용출된다. 과량의 H^+ 이온을 제공하기에 충분한 수지가 사용된다. 적합한 이온 교환 수지로는 시판되는 겔 또는 다공성의 가교결합된 폴리스티렌 양이온 교환 수지, 예를 들면, 도웨스(DOWEX[®]) MSC-1, 도웨스 50WX4라는 상표명으로 더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)에 의해 시판중인 것들 뿐만 아니라 르운트 하스(Rohm & Haas)에 의해 시판중인 암베르리스트(AMBERLYST[®]) 이온 교환 수지가 있다. 목적하는 금속 시아나이드 화합물이 회수될 때까지 컬럼은 통상적으로 물로 용출된다. 물을 용출액으로부터 제거하고, 목적하는 금속 시아나이드 화합물을 고체 침전물로서 수득한다. 그리고 나서 상기 침전물은 유기 화합물에 용해되거나 분산된다. 경우에 따라서는, 유기 화합물과 혼합될 때 금속 시아나이드 화합물에 소량의 물이 남아 있을 수 있다.

금속염은 화학식 M_xA_y 로 나타낸다. M은 바람직하게는 Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , V^{+5} , Sr^{+2} , W^{+4} , W^{+6} , Mn^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} 및 Cr^{+3} 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속이온이다. M은 더 바람직하게는 Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , La^{+3} 및 Cr^{+3} 이다. M은 가장 바람직하게는 Zn^{+2} 이다.

적당한 음이온 A로는 할로겐화물, 예를 들면 염화물 및 브롬화물, 니트레이트, 설페이트, 카보네이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 퍼클로로레이트, 이소티오시아네이트, 알칸설포네이트, 예를 들면, 메탄설포네이트, 아릴렌설포네이트, 예를 들면, p-톨루엔설포네이트, 트리플루오로메탄설포네이트(트리플레이트) 및 C_{1-4} 카복실레이트가 있다. 염화물 이온이 특히 바람직하다.

두 개 이상의 금속염의 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 경우에, 금속염 화합물 내의 금속은 동일할 필요가 없다.

금속염의 용액은 통상적으로 금속염을 유기 화합물에 직접 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 유기 화합물은 상술한 바와 같다. 이 용액에서, 유기 화합물은 바람직하게는 금속 시아나이드 화합물 용액에 사용되는 것과 동일하다. 상이한 유기 화합물을 사용하는 경우에는 금속 시아나이드 화합물 용액에 사용된 것과 혼화성인 것이 바람직하다.

용액은 금속 시아나이드 화합물의 양에 기초하여 적어도 화학량론의 금속염이 제공되는 비율로 혼합된다. 바람직하게는 약 1.2 내지 약 2 당량의 금속 이온(M)이 $M^1(CN)_r(X)_t$ 이온(또는 $M^2(X)_6$ 이온이 존재하는 경우, $M^1(CN)_r(X)_t$ 및 $M^2(X)_6$

이온의 배합된 당량)의 당량당 제공된다. 혼합은 교반하에 행하는 것이 바람직하다. 교반은 바람직하게는 혼합이 완결된 후의 기간 동안 계속되는 것이 바람직하다. 금속 시아나이드 촉매인 $M_b[M^1(CN)_r(X)_t]_cM^2(X)_d$ 가 침전되고 유기 화합물 내에 미세한 분산액을 생성한다.

과량의 금속염을 사용하는 경우, 촉매 성능이 보다 우수해지는 경향이 있음이 발견되었다. 따라서, 침전 단계에서 단지 화학량론의 금속염을 사용하는 경우, 촉매는 후속 단계에서 추가의 금속 염으로 처리될 수 있다.

본 발명의 제1 양태에 있어서, 수득한 분산액은 그 후 개시제 화합물과 혼합된다. 개시제 화합물은, 알킬렌 옥사이드와 반응하여 알킬렌 옥사이드의 탄소 원자 및 헤테로 원자 사이에 공유결합을 형성하는 헤테로 원자 함유 그룹 하나 이상을 가지며, 알킬렌 옥사이드를 개환하여 말단 하이드록실 그룹을 생성하는 물질이다. 개시제 화합물은 불활성 유기 화합물과 상이하며 바람직하게는 이로부터 용이하게 분리된다. 적당한 개시제 화합물로는 알콜, 티올(R-SH 화합물) 및 지방족 카복실산이 있다. 개시제 화합물은, 생성물 폴리에테르의 목적하는 공칭 관능가에 따라서 헤테로 원자 함유 그룹을 1개 또는 8개 이상 함유할 수 있다. 또한, 개시제 화합물은 생성물 폴리에테르, 예를 들면, 알케닐 또는 알키닐 불포화에서 바람직할 수 있는 기타 관능 그룹을 하나 이상 함유할 수 있다.

적당한 개시제 화합물로는 1가알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 1-t-부톡시-2-프로판올, 옥탄올, 옥타데칸올, 3-부틴-1-올, 3-부텐-1-올, 프로파르길 알콜, 2-메틸-2-프로판올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 3-부틴-1-올 및 3-부텐-1-올이 있다. 적당한 모노알콜 개시제 화합물로는 할로겐화 알콜, 예를 들면, 2-클로로에탄올, 2-브로모에탄올, 2-클로로-1-프로판올, 3-클로로-1-프로판올, 3-브로모-1-프로판올, 1,3-디클로로-2-프로판올, 1-클로로-2-메틸-2-프로판올 뿐만 아니라 니트로알콜, 케토-알콜, 에스테르-알콜, 시아노알콜, 및 기타 불활성적으로 치환된 알콜이 있다. 적당한 다가알콜 개시제로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 1,1,1-트리메틸올 프로판, 1,1,1-트리메틸올 에탄, 1,2,3-트리하이드록시부탄, 펜타에리트리톨, 크릴리톨, 아라비톨, 만니톨, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데카인-4,7-디올, 수크로스, 소르비톨, 알킬 글루코사이드, 예를 들면, 메틸 글루코사이드 및 에틸 글루코사이드가 있다. 저분자량 폴리에테르 폴리올, 특히 약 350 이하, 더 바람직하게는 약 125 내지 250의 당량을 갖는 것들이 또한 유용한 개시제 화합물이다.

개시제 혼합물에 촉매 유효량의 촉매 착물을 제공하기에 적어도 충분한 금속 시아나이드 촉매 착물의 분산액이 개시제에 첨가된다. 따라서, 첨가된 촉매 착물의 양은 일반적으로 개시제와 촉매 착물의 배합량을 기준으로 하여 약 50ppm 이상, 바람직하게는 약 200ppm 이상, 더 바람직하게는 약 1000ppm 이상이다. 개시제에서 보다 많은 금속 촉매의 농축 분산액을 생성하는 것이 더 바람직하다. 이와 같이 보다 많이 농축된 분산액은 폴리에테르를 제조하기 위해 사용되는 경우 추가의 개시제로 분배 및/또는 희석될 수 있다. 바람직하게는, 농축된 개시제/촉매 착물 혼합물은 $(M_b[M^1(CN)_r(X)_t]_c[M^2(X)_6]_d \cdot nM^3_xA_y$ 로서의) 금속 촉매 착물 및 개시제의 배합량을 기준으로 하여 약 0.2중량%, 더 바람직하게는 약 0.5중량%, 가장 바람직하게는 약 1중량% 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 25중량%, 더 바람직하게는 약 10중량%의 금속 촉매 착물을 함유할 것이다.

금속 촉매 용액 및 개시제를 혼합한 후, 유기 화합물을 제거한다. 이를 달성하는 방법은 특히 유기 화합물 및 개시제에 따라서 다소 달라질 것이다. 그러나, 대부분의 경우에 유기 화합물은 개시제보다 더 휘발성을 띠게 될 것이고, 열 및/또는 진공의 적용을 통해 편리하게 스트리핑(stripping)된다.

본 발명의 제2 양태에 있어서, 촉매가 개시제 화합물에서 직접 침전된다. 금속 시아나이드 화합물 및 금속염(둘 다 상술한 바와 같다)의 별도의 용액이 개시제 또는 개시제의 혼합물에서 생성된다. 상기와 같이, 금속 시아나이드 화합물의 혼합물이 사용될 수 있고, $H_wM^2(X)_6$ 화합물이 필요에 따라서는 포함될 수 있다. 용액을 혼합할 때, 촉매는 침전하여 후술하는 바와 같이 폴리(알킬렌 옥사이드) 중합체 및 공중합체의 제조에 직접 사용될 수 있는 촉매/개시제 슬러리를 생성한다. 이러한 양태에서는, 금속 시아나이드 화합물 또는 금속염의 용해를 향상시킬 필요가 있을 경우, 다량의 물 또는 유기 화합물이 출발 용액에 혼합될 수 있다. 물 또는 유기 화합물이 사용되는 경우, 상술한 바와 같은 생성물 슬러리로부터 유리하게 스트리핑된다.

수득한 생성물은 통상적으로 개시제 내의 금속 시아나이드 촉매 착물의 미세한 분산액이다. 금속 시아나이드 촉매 착물은 활성 형태로 존재하며, 어떠한 기타 처리 또는 제조도 필요하지 않다. 금속 함유 시아나이드 촉매는 화학식 $M_b[M^1(CN)_r(X)_t]_c[M^2(X)_6]_d \cdot nM^3_xA_y$ (여기서, M, M¹, M², X, A, n, r, t, x 및 y는 모두 상술한 바와 같으며, M³은 M과 동일한 방식

으로 정의되고, b, c 및 d는 정전기학적으로 중성 촉물을 나타내는 수이고, n은 $M_x^{3-x}A_y$ 의 상대 몰수를 나타내는 수이다)로 나타낼 수 있다. M^3 은 M과 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다. M^3 은, 예를 들면, 화학량론적 양의 금속염 $M_x^{3-x}A_y$ 이 촉매 촉물을 침전시키는데 사용되고 나서 침전된 촉매가 추가량의 $M_x^{3-x}A_y$ 염으로 처리되는 경우 M과 상이할 것이다.

특히 흥미로운 촉매 중에는:

아연 헥사시아노코발테이트 · nZnCl₂;

Zn[Co(CN)₅NO] · nZnCl₂;

$Zn_s[Co(CN)_6]_0[Fe(CN)_5NO]_p \cdot nZnCl_2$ (o, p = 양수, s = 1.5o + p);

$Zn_s[Co(CN)_6]_0[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot nZnCl_2$ (o, p, q = 양수, s = 1.5(o+p)+q);

아연 헥사시아노코발테이트 · nLaCl₃;

Zn[Co(CN)₅NO] · nLaCl₃;

$Zn[Co(CN)_6]_0[Fe(CN)_5NO]_p \cdot nLaCl_3$ (o, p = 양수, s = 1.5o + p);

$Zn_s[Co(CN)_6]_0[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot nLaCl_3$ (o, p, q = 양수, s = 1.5(o+p)+q);

아연 헥사시아노코발테이트 · nCrCl₃;

Zn[Co(CN)₅NO] · nCrCl₃;

$Zn_s[Co(CN)_6]_0[Fe(CN)_5NO]_p \cdot nCrCl_3$ (o, p = 양수, s = 1.5o + p);

$Zn_s[Co(CN)_6]_0[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot nCrCl_3$ (o, p, q = 양수, s = 1.5(o+p)+q);

마그네슘 헥사시아노코발테이트 · nZnCl₂;

Mg[Co(CN)₅NO] · nZnCl₂;

$Mg_s[Co(CN)_6]_0[Fe(CN)_5NO]_p \cdot nZnCl_2$ (o, p = 양수, s = 1.5o + p);

$Mg_s[Co(CN)_6]_0[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot nZnCl_2$ (o, p, q = 양수, s = 1.5(o+p)+q);

마그네슘 헥사시아노코발테이트 · nLaCl₃;

Mg[Co(CN)₅NO] · nLaCl₃;

$Mg_s[Co(CN)_6]_0[Fe(CN)_5NO]_p \cdot nLaCl_3$ (o, p = 양수, s = 1.5o + p);

$Mg_s[Co(CN)_6]_0[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot nLaCl_3$ (o, p, q = 양수, s = 1.5(o+p)+q);

마그네슘 헥사시아노코발테이트 · nCrCl₃;

Mg[Co(CN)₅NO] · nCrCl₃;

Mg_s[Co(CN)₆]₀[Fe(CN)₅NO]_p · nCrCl₃(o, p = 양수, s = 1.5o + p);

Mg_s[Co(CN)₆]₀[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q · nCrCl₃(o, p, q = 양수, s = 1.5(o+p)+q);

뿐만 아니라 미국 특허공보 제3,404,109호의 컬럼 3에 기술되어 있는 바와 같은 각종 착물이 있다.

본 발명의 촉매 착물은 알킬렌 옥사이드를 중합시켜 폴리에테르를 제조하는데 사용된다. 일반적으로, 당해 방법은 촉매 유효량의 촉매/개시제 분산액을 중합 조건하에서 알킬렌 옥사이드와 혼합시키는 단계 및 알킬렌 옥사이드의 공급이 본질적으로 소모될 때까지 중합을 진행시키는 단계를 포함한다. 촉매의 농도는 목적하는 속도로 또는 목적하는 기간내에 알킬렌 옥사이드를 중합시키도록 선택된다. 촉매의 양은 알킬렌 옥사이드 및 존재하는 경우, 개시제 및 공단량체의 배합된 백만 중량부 당 금속 시아나이드 촉매 약 5 내지 약 10,000중량부(M_b[M¹(CN)_r(X)_t]_c[M²(X)₆]_d · nM³_xA_y로서 계산됨, 관련된 물 및 개시제 제외)를 제공하기에 충분하다. 보다 바람직한 촉매 수준은 동일한 것을 기준으로 하여 약 20ppm, 특히 약 30ppm 내지 약 5000ppm, 더 바람직하게는 약 1000ppm, 더 바람직하게는 100ppm이다.

본 발명의 촉매 착물로 중합시킬 수 있는 알킬렌 옥사이드 중에는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드 및 이들의 혼합물이 있다. 각종 알킬렌 옥사이드는 블록 공중합체를 제조하기 위해 순차적으로 중합될 수 있다. 더 바람직하게는, 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드의 혼합물이다. 특히 바람직하게는 프로필렌 옥사이드 단독 또는 75중량% 이상의 프로필렌 옥사이드 및 약 25중량% 이하의 에틸렌 옥사이드의 혼합물이다.

또한, 촉매 착물의 존재하에서 알킬렌 옥사이드와 공중합될 단량체는 변성된 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 공단량체는 미국 특허공보 제3,278,457호 및 미국 특허공보 제3,404,109호에 기술되어 있는 바와 같은 옥세탄 및 미국 특허공보 제5,145,883호 및 미국 특허공보 제3,538,043호에 기술되어 있는 바와 같은 무수물을 포함하는데, 각각 폴리에테르 및 폴리에스테르 또는 폴리에테르에스테르 폴리올을 수득한다. 하이드록시알카노에이트, 예를 들면, 락트산, 3-하이드록시부티레이트, 3-하이드록시발레레이트 (및 이들의 이량체), 락톤 및 이산화탄소는 본 발명의 촉매와 중합될 수 있는 기타 적당한 단량체의 예이다.

중합 반응은 통상적으로 약 25°C 내지 약 150°C 이상, 바람직하게는 약 80°C 내지 130°C의 온도에서 양호하게 진행된다. 편리한 중합 기술은, 촉매 분산액을 반응기에 채워넣는 단계 및 알킬렌 옥사이드를 함유하는 반응기를 가압하는 단계를 포함한다. 중합 반응은 반응기내의 압력의 손실에 의해 나타내지는 바와 같이 짧은 유발기간 후에 진행된다. 중합 반응이 일단 시작되고 나면, 목적하는 당량의 중합체를 생성하기에 충분한 알킬렌 옥사이드가 첨가될 때까지 요구에 응하여 추가의 알킬렌 옥사이드가 반응기에 편리하게 공급된다.

기타의 편리한 중합 기술은 연속적인 방법이다. 이와 같은 연속 방법에 있어서, 활성화 촉매/개시제 분산액은 연속 교반 탱크 반응기(CSTR: continuously stirred tank reactor) 또는 관형 반응기와 같은 연속 반응기로 연속적으로 공급된다. 알킬렌 옥사이드의 공급물이 반응기에 도입되고 생성물이 연속적으로 제거된다.

본 발명의 촉매는 특히 프로필렌 옥사이드 단일 중합체 및 프로필렌 옥사이드의 랜덤 공중합체 및 (단량체 전체를 기준으로 하여) 약 15중량% 이하의 에틸렌 옥사이드를 제조할 때 유용하다. 특히 흥미로운 중합체는, 하이드록실 당량이 약 800, 바람직하게는 약 1000 내지 약 5000, 바람직하게는 약 4000, 더 바람직하게는 약 2500이며, 불포화도가 0.02meq/g 이하, 바람직하게는 약 0.01meq/g 이하이다.

생성물 중합체는 이의 분자량, 당량, 관능가 및 특정 관능성 그룹의 존재에 따라서 각종 용도를 가질 수 있다. 이렇게 제조된 폴리에테르 폴리올은 폴리우레탄을 제조하기 위한 원료로서 유용하다. 폴리에테르는 또한 기타 용도 중에서 계면활성제, 유압액으로서, 계면활성제를 제조하기 위한 원료로서, 그리고 아민화 폴리에테르를 제조하기 위한 출발 물질로서 사용될 수 있다.

이하의 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 것이나, 그 범위를 제한하지는 않는다. 부 및 백분율은 달리 지시되지 않는 한 모두 중량으로 나타낸다. 촉매 하중은 출발 물질로부터 산출되고 관련된 물 및 개시제를 무시하는, $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 의 중량을 기준으로 한다.

실시예 1

A. 메탄올 중의 $H_3Co(CN)_6$ 용액의 제조

$K_3Co(CN)_6$ (FW 332.35, 8.0g, 24.07mmol)을 탈이온수(14g)에 가볍게 가온(40 내지 50°C)시키면서 용해한다. 95 내지 98% H_2SO_4 (FW 98.08, 3.78g, 38.5mmol)를 물(1.26g)에 서서히 첨가함으로써 75% H_2SO_4 용액을 제조한다. 75% H_2SO_4 용액을 $K_3Co(CN)_6$ 의 교반된 따뜻한 용액에 5분에 걸쳐서 서서히 적가한다. 첨가하는 동안, K_2SO_4 가 백색의 과립 고체로서 수용액으로부터 침전되기 시작한다. 수득한 슬러리를 40 내지 50°C에서 5 내지 10분 동안 교반한다.

그리고 나서 동일한 온도에서 메탄올(60mL)을 첨가하기 시작한다. 우선 메탄올 5mL를 서서히 첨가하고 슬러리를 5분 동안 교반한다. 그리고 나서 나머지 메탄올 충진량을 15분에 걸쳐서 서서히 첨가한다. 메탄올 충진량 전체를 첨가한 후, 슬러리를 15분 동안 교반하고 나서 실온(25°C)으로 냉각시킨다. 이 때, (반응기의 바닥부에 신속하게 침전되는) 과립의 K_2SO_4 고체가 메탄올 상층액으로부터 여과되어 축적된다.

K_2SO_4 고체가 추가의 메탄올(25mL) 중에서 5분 동안 실온에서 재슬러리된다. 메탄올 상층액이 상술한 바와 같이 분리되어 이미 축적된 것과 배합된다. 제2 메탄올 추출은 상층액이 이미 축적되어 있는 것에 다시 첨가되면서 동일한 방식으로 수행된다. 메탄올 중에 축적된 $H_3Co(CN)_6$ 의 엷은 황색 용액을 보관병으로 옮긴다. 매우 소량의 침전물이 이 용액으로부터 침전되어 분리된다.

메탄올 용액의 최종 질량은 109.9g인데, 이는 이론상 4.8중량% $H_3Co(CN)_6$ 을 함유한다. 이 메탄올 용액은, K_2SO_4 가 이를 완전히 건조시키지 않으므로 소량의 물을 함유한다. 분리된 K_2SO_4 고체의 최종 질량은 진공 오븐에서 50°C에서 3시간 동안 건조시킨 후 6.28g이다. K_2SO_4 고체의 이론상의 질량은 대략 6.52g이다.

B. 촉매 착물의 제조

파트 A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(3.01mmol $H_3Co(CN)_6$)의 분취량 13.74g을 메탄올 10mL 중의 $ZnCl_2$ 0.82g(6.00mmol)의 용액에 10분에 걸쳐서 서서히 교반하면서 첨가한다. $H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 슬러리를 1시간 동안 교반한다.

C. 촉매 착물/개시제 슬러리의 제조

파트 B로부터의 슬러리는 공칭 분자량이 700인 글리세롤 프로포실레이트[보라놀(VORANOL®) 2070 폴리올, 다우 케미칼(Dow Chemical)사제] 66.21g을 함유하는 스트리핑 플라스크에 옮긴다. 그 결과 수득한 메탄올/개시제 내의 촉매 착물의 혼탁액은 휘발성 물질(주로 메탄올)을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전 증발기 상에서 스트리핑된다. 촉매 착물/개시제 슬러리를 보다 효과적으로 건조시키기 위해 질소 스윕(sweep)으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 1시간 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 그 결과 수득한 생성물은 개시제 내의 촉매 착물의 고도로 분산된 백색의 반투명, 본질적으로 불투명한 혼탁액 67.21g이다. 생성물은 $(Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 1.5 내지 2.0중량% 함유한다.

D. 프로필렌 옥사이드의 중합

파트 C로부터의 촉매/개시제 슬러리는 밀폐된 유리 바이알(vial)에서 추가량의 동일한 개시제(보라놀 2070 폴리올, 0.12g) 및 프로필렌 옥사이드(0.58g)와의 반응에서 평가한다. 우선, 바이알은 103ppm의 촉매(슬러리 내의 촉매의 2.0% 농축물이라고 가정한다)를 제공하기 위해 동일한 개시제 0.12g, 프로필렌 옥사이드 0.58g 및 파트 C로부터 수득된 충분한

촉매/개시제 슬러리로 충진한다. 바이알을 밀폐시키고 90°C에서 18시간 동안 가열한다. 중합 온도에서 두 시간 정도 경과 후, 반응 혼합물은, 실질적인 중합 반응이 일어났다는 것을 나타내는, 탁하지만 교반가능한 혼합물로 관찰된다. 18시간 후, 프로필렌 옥사이드의 본질적인 양의 소모가 일어났다. 생성물의 젤 투과 크로마토그래피(GPC) 분석에서, 반응하지 않은 개시제에 상응하는 피크가 없음을 보고 고분자량의 폴리(프로필렌 글리콜)의 존재를 확인할 수 있다.

이 때 485ppm의 촉매를 이용하여 당해 실험을 반복하는 경우, 반응 혼합물은 30분 내에 가시적으로 탁해진다. 프로필렌의 양적인 소모는 GPC 분석으로 확인되는 바와 같이, 18시간 내에 일어난다.

실시예 2

A. 메탄올 중의 $H_3Co(CN)_6$ 용액의 제조

100g(무수 중량)의 도웨스 MSC-1(H^+ 형태, 용량 4.9meq H^+ /g의 다공성 설포네이트 스티렌-디비닐벤젠 공중합체)로부터 이온 교환 컬럼을 제조한다. 수지는 대략 0.49 당량의 H^+ 이온을 제공한다. 컬럼 치수는 대략 직경 1인치 × 높이 12 내지 13인치이다. 충진된 컬럼은 모든 경우 컬럼 위에 항상 액체 층을 유지하면서, 색을 제거하기 위해 물로 광범위하게 용출된다.

$K_3Co(CN)_6$ (10.0g, 30.09mmol)을 탈이온수 90g에 용해시킨다. $K_3Co(CN)_6$ 용액을 충진된 이온 교환 컬럼의 상부에 첨가하고 용질이 컬럼으로부터 용출되도록 한다. 컬럼은 추가로 물($4 \times 100mL$ 분취량에서 총 400mL)로 용출된다. 용출액이 배합되어 짙은 황색의 용액(대략 총 500mL)을 제공한다. 용출액은 물을 제거하기 위해 회전증발기 상에서 스트리핑한다(70 내지 75°C/25 내지 30인치 Hg). 회백색의 고체 침전물이 중류시 늦게 생성된다. 침전물을 추가로 70 내지 75°C, 30 인치 미만의 Hg 진공하에서 스트리핑하여 잔류물을 플레이크형의 회백색의 고체로 건조시킨다. 고체 $H_3Co(CN)_6$ 의 최종 질량은 이론량인 6.56g과 비교하여 6.41g이다. 당해 고체를 약 226.6g의 메탄올과 혼합시켜 약 2.75중량%의 $H_3Co(CN)_6$ 을 함유하는 혼합물을 생성한다. 그 결과 수득한 혼합물은 약간 흐릿하여, $H_3Co(CN)_6$ 의 불완전한 용해를 나타낸다.

B. 촉매 착물의 제조

파트 A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(3.01mmol $H_3Co(CN)_6$) 23.3g을 메탄올 10mL 중의 $ZnCl_2$ 0.82g(6.00mmol)의 용액에 10분에 걸쳐서 서서히 교반하면서 첨가한다. $H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 슬러리를 1시간 동안 교반한다.

C. 촉매 착물/개시제 슬러리의 제조

파트 B로부터의 슬러리를 개시제(보라돌 2070 폴리에테르 폴리올) 66.22g을 함유하는 스트리핑 플라스크에 옮긴다. 그 결과 수득한 혼탁액은 휘발성 물질을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 질소 스윕으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 1시간 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 혼탁액의 최종 질량은 67.15g이다. 이는 고도로 분산된 백색의 반투명, 본질적으로 불투명한 혼탁액으로 여겨진다. 혼탁액은 ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 약 1.5 내지 2.0% 함유한다.

D. 프로필렌 옥사이드의 중합

파트 C로부터의 촉매/개시제 슬러리는 실시예 1D와 동일한 방식으로 평가한다. 105ppm의 촉매 하중에서, 본질적인 양(99%)의 프로필렌 옥사이드의 소모가 18시간 내에 일어난다. 생성물의 젤 투과 크로마토그래피(GPC) 분석에서, 반응하지 않은 개시제에 상응하는 피크가 없음을 보고 고분자량의 폴리(프로필렌 글리콜)의 존재를 확인할 수 있다.

이 때 501ppm의 촉매를 이용하여 당해 실험을 반복하는 경우, 반응 혼합물은 30분 내에 가시적으로 탁해진다. 프로필렌의 양적인 소모는 GPC 분석으로 확인되는 바와 같이, 18시간 내에 일어난다.

실시예 3

A. 메탄올/2-프로판올 중의 $H_3Co(CN)_6$ 용액의 제조

$K_3Co(CN)_6$ (FW 332.35, 8.0g, 24.1mmol)을 마그네틱 교반 막대와 함께 삼각 플라스크에 첨가한다. 메탄올(50mL)을 첨가하고 황색을 띤 $K_3Co(CN)_6$ 고체의 슬러리를 마그네틱 교반기로 신속하게 교반한다. 그리고 나서 2-프로판올 중의 염화수소 용액(2-프로판올 중의 5 내지 6노르말의 HCl, 39.4g, 43.3mL, 대략 217mmol HCl)을 10 내지 15분에 걸쳐서 서서히 첨가한다. HCl을 $K_3Co(CN)_6$ 슬러리에 첨가할 때 미세하게 분할된 백색의 고체가 생성된다. 플라스크를 고무 격막으로 캡핑하고 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다.

하룻밤 반응시킨 후, 혼합물은 주로 매우 얇은 황색 용액 내에 전환되지 않은 소량의 황색을 띤 고체 $K_3Co(CN)_6$ 와 함께 미세하게 분할된 백색의 고체로 이루어진다. 불용성 고체는 와트만(Whatman[®]) #1 여과지를 사용하여 진공 여과에 의해 분리된다. 당해 고체를 순수한 메탄올 5 내지 10mL(매번)로 2회 세정한다. 그 결과 수득한 메탄올/2-프로판올 중의 $H_3Co(CN)_6$ 의 매우 얇은 황색의 청정액을 보관병으로 옮긴다. 여과액의 최종 질량은 95.7g인데, 이는 이론상으로 최대(반응 완료로 가정) 5.5중량%의 $H_3Co(CN)_6$ 을 함유한다. 분리된 고체(KCl)의 최종 질량은 진공 오븐, 50°C에서 3시간 동안 건조시킨 후 5.44g이다. 이는 KCl의 이론량, 즉 대략 5.39g과 비교된다.

B. 촉매 착물의 제조

파트 A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(최대 3.01mmol $H_3Co(CN)_6$)의 분취량 11.96g을 2-프로판올 5mL 중의 $ZnCl_2$ 0.82g(6.00mmol)의 용액에 5 내지 10분에 걸쳐서 서서히 교반하면서 첨가한다. $H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 수득한 슬러리를 1.5시간 동안 교반한다. 추가로 2-프로판올을 10 내지 15mL 첨가하여 슬러리의 점도를 감소시킨다.

C. 촉매 착물/개시제 슬러리의 제조

파트 B로부터의 슬러리를 개시제(보라놀 2070 폴리에테르 폴리올) 66.22g을 함유하는 스트리핑 플라스크에 옮긴다. 그 결과 수득한 혼탁액은 휘발성 물질(주로 메탄올 및 2-프로판올)을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 촉매 착물/개시제 슬러리를 보다 효과적으로 건조시키기 위해 질소 스윕으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 1시간 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 수득한 생성물은 개시제 내의 촉매 착물의 고도로 분산된 약간 황색을 띤 반투명, 본질적으로 불투명한 혼탁액 67.35g이다. 생성물은 $(Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 1.5 내지 2.0% 함유한다.

D. 프로필렌 옥사이드의 중합

파트 C로부터의 촉매/개시제 슬러리는 실시 예 1D와 동일한 방식으로 평가한다. 약 100ppm의 촉매 하중(개시제 중의 2.0%의 농축물이라 가정)에서, 프로필렌 옥사이드 77%가 18시간 내에 중합체로 전환된다.

이 때 433ppm의 촉매를 이용하여 당해 실험을 반복하는 경우, 반응 혼합물은 30분 내에 가시적으로 탁해지며, 프로필렌의 양적인 소모는 GPC 분석으로 확인되는 바와 같이, 18시간 내에 일어난다.

실시 예 4

A. $H_3Co(CN)_6$ 의 공비 건조 및 메탄올 중의 $H_3Co(CN)_6$ 용액의 제조

실시 예 3A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(최대 3.01mmol의 $H_3Co(CN)_6$)의 분취량 11.96g을 휘발성 물질(주로 메탄올 및 2-프로판올)을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 물을 제거하기 위해, 수득한 백색의 고체를 대략 20mL의 2-프로판올에서 2회 혼탁시키고 매번 회전증발기 상에서 휘발성 물질을 제거한다. 고체 생성물(0.91g)을 메탄올(35mL)에 재용해하여 얇은 황색의 약간 흐린 용액을 제공한다.

B. 촉매 착물의 제조

실시예 4A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 메탄올 용액(최대 3.01mmol의 $H_3Co(CN)_6$)을 메탄올 5mL 중의 $ZnCl_2$ 0.82g (6.00mmol)의 용액에 5 내지 10분에 걸쳐서 서서히 교반하면서 첨가한다. $H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 슬러리를 1.5시간 동안 교반한다.

C. 촉매 착물/개시제 슬러리의 제조

파트 B로부터의 슬러리는 공칭 분자량이 700인 글리세롤 프로폭실레이트(보라놀 2070 폴리올) 66.21g을 함유하는 스트리핑 플라스크에 옮긴다. 그 결과 수득한 메탄올/개시제 내의 촉매 착물의 혼탁액은 휘발성 물질을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 촉매 착물/개시제 슬러리를 보다 효과적으로 건조시키기 위해 질소 스윕으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 1시간 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 그 결과 수득한 생성물은 개시제 내의 촉매 착물의 고도로 분산된 백색의 반투명, 본질적으로 불투명한 혼탁액 67.29g이다. 생성물은 ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 약 1.5 내지 2.0% 함유한다.

D. 프로필렌 옥사이드의 중합

파트 C로부터의 촉매/개시제 슬러리는 실시예 1D와 동일한 방식으로 평가한다. 촉매의 약 115ppm의 촉매 하중(개시제 내의 2.0% 농축물이라고 가정)에서, 실질적인 중합 반응은 두 시간 후에 관찰되며, 89%의 프로필렌 옥사이드가 18 시간 내에 중합체로 전환된다.

이 때 507ppm의 촉매를 이용하여 당해 실험을 반복하는 경우, 반응 혼합물은 30분 내에 가시적으로 탁해진다. 프로필렌의 양적인 소모는 GPC 분석으로 확인되는 바와 같이, 18시간 내에 일어난다.

실시예 5

A. 촉매 착물의 제조

실시예 3A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(1.50mmol의 $H_3Co(CN)_6$)의 분취량 5.98g을 메탄올 5mL 중의 $ZnCl_2$ 0.41g (3.00mmol)의 용액에 5 내지 10분에 걸쳐서 서서히 교반하면서 첨가한다. $H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 슬러리를 0.5시간 동안 교반한다.

B. 촉매 착물/개시제 슬러리의 제조

파트 A로부터의 슬러리를 글리세롤 33.10g을 함유하는 스트리핑 플라스크에 옮긴다. 그 결과 수득한 메탄올/개시제 내의 촉매 착물의 혼탁액은 휘발성 물질을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 촉매 착물/개시제 슬러리를 보다 효과적으로 건조시키기 위해 질소 스윕으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 45분 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 수득한 생성물은 글리세롤 개시제 내의 촉매 착물의 고도로 분산된 백색의 반투명, 본질적으로 불투명한 혼탁액 33.72g이다. 생성물은 ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 약 1.5 내지 2.0% 함유한다.

C. 프로필렌 옥사이드의 중합

파트 B로부터의 촉매/개시제 슬러리는 실시예 1D와 동일한 방식으로 평가한다. 촉매의 약 535ppm의 촉매 하중(개시제 내의 2.0% 농축물이라고 가정)에서, 실질적인 중합 반응은 두 시간 이내에 관찰된다. 88%의 프로필렌 옥사이드가 GPC 분석에 의해 확인된 바와 같이 18시간 내에 중합체로 전환된다.

실시예 6

A. 메탄올/2-프로판올 $H_3Co(CN)_6$ 용액의 글리세롤 용매로의 용매 변화

실시예 3A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(1.50mmol의 $H_3Co(CN)_6$)의 분취량 5.98g을 글리세롤(16.56g)을 함유하는 스트리핑 플라스크에 첨가한다. 혼합물을 휘발성 물질을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다.

B. 촉매 착물의 제조

염화아연(0.41g, 3.0mmol)을 글리세롤(16.96g) 및 메탄올(10mL)에 첨가하고 혼합물을 약하게 가온하면서 교반한다. 실시예 6A에서 제조된 글리세롤/ $H_3Co(CN)_6$ 용액을 5 내지 10분에 걸쳐서 $ZnCl_2$ 용액에 서서히 교반하면서 첨가한다.

$H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 글리세롤/ $H_3Co(CN)_6$ 용액을 함유하는 플라스크를 소량(5mL)의 메탄올로 세정하고 그 세정액을 마찬가지로 생성물을 슬러리에 첨가한다. 슬러리를 1시간 동안 교반한다.

그 결과 수득한 메탄올/글리세롤 개시제 중의 촉매 착물의 혼탁액은 메탄올 및 기타 휘발성 물질을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 촉매 착물/개시제 슬러리를 보다 효과적으로 건조시키기 위해 질소 스윕으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 45분 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 그 결과 수득한 생성물은 글리세롤 개시제 내의 촉매 착물의 고도로 분산된 백색의 반투명, 본질적으로 불투명한 혼탁액 33.92g이다. 생성물은 ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 1.5 내지 2.0% 함유한다.

C. 프로필렌 옥사이드의 중화

파트 B로부터의 촉매/개시제 슬러리는 실시예 1D와 동일한 방식으로 평가한다. 촉매의 약 526ppm의 촉매 하중(개시제 내의 2.0% 농축물이라고 가정)에서, 프로필렌 옥사이드 13%가 18시간 동안 중합체로 전환된다.

실시예 7

A. 생성물의 2-프로판올 추출액을 이용한 수용액 중의 $H_3Co(CN)_6$ 용액의 제조

$K_3Co(CN)_6$ (FW 332.35, 8.0g, 24.1mmol) 및 물 16mL를 삼각 플라스크에 첨가한다. 고체가 용해될 때까지 혼합물을 가볍게 가온시키면서 교반한다. 그리고 나서 농축된 염산 용액(대략 37중량%의 수성 HCl, 용액의 21.3g, 대략 217mmol의 HCl)을 10 내지 15분에 걸쳐서 서서히 첨가한다. 혼합물을 대략 2시간 동안 교반하고 나서 2-프로판올(75mL)을 용액에 첨가한다. 2-프로판올을 용액/슬러리에 첨가할 때 미세하게 분할된 백색의 고체가 생성된다. 플라스크를 고무 격막으로 캡핑하고 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다.

하룻밤 반응시킨 후, 혼합물은 주로 매우 얇은 황색 용액 내에 미세하게 분할된 백색의 고체로 이루어진다. 불용성 고체는 와트만 #1 여과지를 사용하여 진공 여과에 의해 분리시키고 순수한 2-프로판올 5 내지 10mL(매번)로 2회 세정한다. 2-프로판올 세정액을 미리 청정한 여과액과 배합시킨 경우, 용액으로부터 약간의 고체가 침전된다. 배합된 흐린 여과액을 다시 여과한다. 그 결과 수득한 2-프로판올(과 초기 물) 중의 $H_3Co(CN)_6$ 의 매우 얇은 황색의 청정액을 보관병으로 옮긴다. 2-프로판올 여과액의 최종 질량은 이론상으로 최대 4.9중량%의 $H_3Co(CN)_6$ 을 함유하는 107.5g이다. 분리된 고체(KCl)의 최종 질량은 진공 오븐, 50°C에서 3시간 동안 건조시킨 후 6.03g이다. KCl의 이론량은 대략 5.39g이다. 기대치보다 많은 양(KCl)이 회수되는 경우, 염 케이크(cake)가 약간의 잔여 $H_3Co(CN)_6$ 및/또는 $H_3Co(CN)_6$ 의 칼륨염의 혼합물을 함유하는 것으로 여겨진다.

B. 촉매 착물의 제조

파트 A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(최대 3.01mmol $H_3Co(CN)_6$)의 분취량 13.4g을 2-프로판올 5mL 중의 $ZnCl_2$ 0.82g(6.00mmol)의 용액에 5 내지 10분에 걸쳐서 서서히 교반하면서 첨가한다. $H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 수득한 슬러리를 1.5시간 동안 교반한다.

C. 촉매 착물/개시제 슬러리의 제조

파트 B로부터의 슬러리는 공칭 분자량이 700인 글리세롤 프로포실레이트(보라놀 2070 폴리올) 66.2g을 함유하는 스트리핑 플라스크에 옮긴다. 그 결과 수득한 2-프로판올/개시제 내의 촉매 착물의 혼탁액은 휘발성 물질을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 촉매 착물/개시제 슬러리를 보다 효과적으로 건조시키기 위해 질소 스윕으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 1.5시간 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 그 결과 수득한 생성물은 개시제 내의 촉매 착물의 고도로 분산된 백색의 반투명, 본질적으로 불투명한 혼탁액 67.1g이다. 생성물은 ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 약 1.5 내지 2.0% 함유한다.

D. 프로필렌 옥사이드의 중합

파트 C로부터의 촉매/개시제 슬러리는 실시 예 1D와 동일한 방식으로 평가한다. 약 110ppm의 촉매의 촉매 하중(개시제 중의 2.0%의 농축물이라 가정)에서, GPC 분석으로 확인되는 바와 같이 프로필렌 옥사이드 27%가 18시간 내에 중합체로 전환된다.

이 때 약 537ppm의 촉매를 이용하여 당해 실험을 반복하는 경우, 반응 혼합물은 30분 내에 가시적으로 탁해진다. 프로필렌의 양적인 소모는 GPC 분석으로 확인되는 바와 같이 18시간 내에 일어난다.

실시 예 8

A. 슬러리 공정을 이용한 메탄올 중의 $H_3Co(CN)_6$ 용액의 제조

$K_3Co(CN)_6$ (FW 332.35, 1.00g, 3.01mmol) 및 메탄올(15mL)을 삼각 플라스크에 첨가하고 신속하게 교반한다. 그리고 나서 농축된 염산 수용액(대략 37중량%의 HCl, 용액 2.00g, 대략 20.3mmol의 HCl)을 첨가한다. 미세하게 분할된 백색의 고체가 생성된다. 플라스크를 고무 격막으로 캡핑하고 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다.

하룻밤 반응시킨 후, 혼합물은 주로 매우 짙은 황색의 거의 색이 나타나지 않는 용액 내에 미세하게 분할된 백색의 고체로 이루어진다. 상층액을 고체가 용액과 함께 이동되지 않도록 주의하면서 불용성 고체로부터 경사 여과한다. 그리고 나서 고체를 약 5mL의 순수한 메탄올로 슬러리한다. 메탄올 세정액을 주사기 필터 카트리지를 통해 여과시켜서 경사 여과된 메탄올 용액과 배합시킨다.

B. 촉매 착물의 제조

파트 A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(최대 3.01mmol $H_3Co(CN)_6$)을 메탄올 5mL 중의 $ZnCl_2$ 0.82g(6.00mmol)의 용액에 1분에 걸쳐서 서서히 교반하면서 첨가한다. $H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 수득한 슬러리를 1시간 동안 교반한다.

C. 촉매 착물/개시제 슬러리의 제조

파트 B로부터의 슬러리는 공칭 분자량이 700인 글리세롤 프로포실레이트(보라놀 2070 폴리올) 66.15g을 함유하는 스트리핑 플라스크에 옮긴다. 그 결과 수득한 메탄올/개시제 내의 촉매 착물의 혼탁액은 휘발성 물질(주로 메탄올 및 물)을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 촉매 착물/개시제 슬러리를 보다 효과적으로 건조시키기 위해 질소 스윕으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 1시간 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 그 결과 수득한 생성물은 개시제 내의 촉매 착물의 고도로 분산된 백색의 반투명, 본질적으로 불투명한 혼탁액 67.15g이다. 생성물은 ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 약 1.5 내지 2.0% 함유한다.

D. 프로필렌 옥사이드의 중합

파트 C로부터의 촉매/개시제 슬러리는 실시 예 1D와 동일한 방식으로 평가한다. 약 119ppm의 촉매의 촉매 하중(개시제 중의 2.0%의 농축물이라 가정)에서, GPC 분석으로 확인되는 바와 같이 프로필렌 옥사이드 91%가 18시간 내에 중합체로 전환된다.

510ppm 및 추가로 1049ppm의 촉매를 이용하여 당해 실험을 반복하는 경우, 각각의 경우에 반응 혼합물은 30분 내에 가시적으로 탁해지고, 프로필렌의 양적인 소모는 GPC 분석으로 확인되는 바와 같이 18시간 내에 일어난다.

실시예 9

A. 메탄올 중의 $H_3Co(CN)_6$ 용액의 제조

$K_3Co(CN)_6$ (FW 332.35, 4.00g, 12.0mmol)을 탈이온수(8g)에 가볍게 가온시키면서 용해한다. 95 내지 98% H_2SO_4 (FW 98.08, 1.88g, 19.2mmol)를 물(1.88g)에 서서히 첨가함으로써 H_2SO_4 용액을 제조한다. H_2SO_4 용액을 $K_3Co(CN)_6$ 의 교반된 용액에 5 내지 10분에 걸쳐서 적가한다. 수득한 청정액을 5 내지 10분 동안 교반한다.

그리고 나서 주위 온도에서 메탄올(총 75mL)을 첨가하기 시작한다. 우선 메탄올 5mL를 메탄올이 첨가될 때 생성되는 백색 침전물과 함께 서서히 첨가한다. 슬러리를 5분 동안 교반한다. 그리고 나서 나머지 메탄올 충진량을 15분에 걸쳐서 서서히 첨가한다. 메탄올 충진량 전체(총 75mL)를 첨가한 후, 슬러리를 15분 동안 교반한다. 이 때, 메탄올 상층액을(반응기의 바닥부에 신속하게 침전되는) 과립의 K_2SO_4 고체로부터 분리하고, 여과에 의해 제거한다.

K_2SO_4 고체가 실온에서 5분 동안 추가의 메탄올(25mL) 중에 재슬러리되고, 메탄올 상층액이 상술한 바와 같이 분리된다. 당해 K_2SO_4 염 재슬러리를 K_2SO_4 염 케이크의 총 두 개의 슬러리 추출액으로 한번 더(25mL 메탄올) 반복한다. 그 결과 수득된 메탄올 중의 $H_3Co(CN)_6$ 의 얇은 황색 용액을 보관병으로 옮긴다. 냉각시 매우 소량의 침전물이 이 용액으로부터 침전되나 실온에서 재용해된다.

매우 얇은 황색의 메탄올 용액의 최종 질량은 93.6g인데, 이는 이론상 2.8중량%의 $H_3Co(CN)_6$ 을 함유한다. 이 메탄올 용액은 K_2SO_4 가 이를 완전히 건조시키지 않으므로 소량의 물을 함유한다. 분리된 K_2SO_4 고체의 최종 질량은 진공 오븐에서 50°C에서 3시간 동안 건조시킨 후 3.18g이다. K_2SO_4 의 이론상의 질량은 대략 3.25g이다.

B. 촉매 착물의 제조

파트 A에서 제조된 $H_3Co(CN)_6$ 용액(최대 3.01mmol $H_3Co(CN)_6$)의 분취량 23.40g을 메탄올 10mL 중의 $ZnCl_2$ 0.82g(6.00mmol)의 용액에 10분에 걸쳐서 교반하면서 첨가한다. $H_3Co(CN)_6$ 을 첨가하기 시작하자 마자 백색의 미세한 침전물이 생성된다. 첨가를 완료한 후, 슬러리를 1시간 동안 교반한다.

C. 촉매 착물/개시제 슬러리의 제조

파트 B로부터의 슬러리는 공청 분자량이 700인 글리세롤 프로폭실레이트(보라놀 2070 폴리올) 66.20g을 함유하는 스트리핑 플라스크에 옮긴다. 그 결과 수득한 메탄올/개시제 내의 촉매 착물의 현탁액은 휘발성 물질(주로 메탄올)을 제거하기 위해 하우스(25 내지 26인치의 Hg) 진공하에서 70 내지 75°C에서 회전증발기 상에서 스트리핑한다. 촉매 착물/개시제 슬러리를 보다 효과적으로 건조시키기 위해 질소 스윕으로 30인치 미만의 Hg 진공하에서 70 내지 75°C에서 1시간 이하 동안 최종 스트리핑을 수행한다. 그 결과 수득한 생성물은 개시제 내의 촉매 착물의 고도로 분산된 백색의 반투명, 본질적으로 불투명한 현탁액 67.11g이다. 생성물은 ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZnCl_2$ 로서의) 촉매를 1.5 내지 2.0중량% 함유한다.

D. 프로필렌 옥사이드의 중합

파트 C로부터의 촉매/개시제 슬러리는 실시예 1D와 동일한 방식으로 평가한다. 약 96ppm의 촉매의 촉매 하중(개시제 중의 2.0%의 농축물이라 가정)에서, 두 시간 이내에 실질적인 중합 반응이 일어난다. GPC 분석으로 확인되는 바와 같이 프로필렌 옥사이드 77%가 18시간 내에 중합체로 전환된다.

이 때 498ppm의 촉매를 이용하여 당해 실험을 반복하는 경우, 반응 혼합물은 30분 내에 가시적으로 탁해진다. 프로필렌의 양적인 소모는 GPC 분석으로 확인되는 바와 같이 18시간 내에 일어난다.