

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0131255
(43) 공개일자 2012년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 301/32 (2006.01) C07D 303/04 (2006.01)
C07B 63/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0049291

(22) 출원일자 2011년05월25일

심사청구일자 2011년05월25일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

엔에이치케미칼주식회사

경상남도 사천시 용현면 안점봉수대길 47

(72) 발명자

서양곤

경상남도 진주시 순환로 528, 908호 (평거동, 원정 스카이 팰리스)

이은호

서울특별시 구로구 경인로 643, 동아2차 아파트 201동 1603호 (신도림동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 이중 금속 시아나이드 촉매 제거방법**

(57) 요약

본 발명은 단일 반응기에서 이중금속 시아나이드(Double Metal Cyanide, DMC)촉매 및 알칼리금속의 수산화물 촉매를 이용하여 제조된 에틸렌옥사이드 캡핑 폴리올을 정제하는 새로운 방법에 관한 것으로, 이중금속 시아나이드(Double Metal Cyanide, DMC)촉매를 효율적으로 제거하고 알칼리금속 촉매에서 나타나는 갈변성을 개선하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

김기호

경상남도 사천시 정동면 사천강1길 11, 한보3차아
파트 102동 1209호

고봉성

울산광역시 울주군 삼남면 교동리 306-12번지

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 반응기에 폴리프로필렌글리콜과 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매를 투입하여 80 ~ 170℃에서 부가반응하여 폴리올을 제조하는 단계;
- b) 상기 폴리올을 상온으로 냉각 후, 과량의 알칼리금속의 수산화물을 투입하여 80 ~ 150℃로 승온하여 재활성화시킨 후 프로필렌옥사이드를 투입하여 폴리(옥시프로필렌)폴리올을 제조하는 단계;
- c) 상기 폴리(옥시프로필렌)폴리올에 에틸렌옥사이드를 최종 폴리올 중량 중 5 ~ 20 중량%가 되는 함량으로 서서히 부가하여 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 양 말단에 에틸렌옥사이드가 캡핑된 형태의 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올을 제조하는 단계;
- d) 상기 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올을 60 ~ 90℃로 조절한 후, 폴리올 중량에 대해 0.5 ~ 5.0 중량%의 마그네슘실리케이트 또는 규조토를 투입하여 반응시키는 단계;
- 를 포함하는 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 제거방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 d)단계 후, e) 상기 반응기의 하단에서 폴리올 중량에 대해 0.1 ~ 1.0 중량%의 과산화물을 주입하여 반응시키는 단계;를 더 포함하는 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 제거방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 a)단계에서 부가반응 후 반응을 중단하고, 프로필렌옥사이드를 스트리핑 하는 것을 포함하는 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 제거방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 b)단계에서 알칼리금속의 수산화물은 수산화칼륨 또는 수산화나트륨인 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 제거방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,
상기 e)단계에서 과산화물은 과산화수소인 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 제거방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 이중 금속 시안화물 촉매가 아연 헥사시아노코발테이트인 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 제거방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 중량평균분자량이 6000 ~ 9000g/mol인 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 제거방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 단일 반응기(Single Reactor) 구성이며, 이중금속 시아나이드(Double Metal Cyanide, DMC)촉매 및 알칼리 메탈 하이드록사이드(Alkali Metal Hydroxide)촉매를 이용하여 제조된 에틸렌옥사이드 캡핑 폴리올을 정제하는 새로운 방법에 관한 것으로, 이중금속 시아나이드(Double Metal Cyanide, DMC)촉매를 효율적으로 제거하고 알칼리금속 촉매에서 나타나는 갈변성을 개선하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이중금속 시아나이드(Double Metal Cyanide, DMC)촉매는 프로필렌 옥사이드(propylene oxide, 이하 PO)의 개환 중합에는 속도가 빠르고, 만들어진 제품의 불포화도가 낮은 뛰어난 장점은 있지만, 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, 이하 EO)를 캡핑할 수 없는 단점이 있다.

[0003] 상기와 같은 EO 부가 전후에는 남아있는 DMC 촉매는 폴리올 저장 중에 불순물을 증가시키고, 폴리우레탄 제품 제조 반응 시에 반응을 빠르게 하거나, 폴리우레탄 포몰레이션(formulation)시 촉매독으로 작용할 수 있으므로 제거되어야한다. 기존에 사용되던 염기성 촉매 제거 방법들은 DMC 촉매 제거에 효과가 없으며, 따라서 폴리올에서 DMC 촉매를 제거하기 위한 다양한 방법들이 연구되고 있다.

[0004] 또한, 에틸렌 옥사이드(EO) 캡핑된 폴리올의 제조하기 위하여 많은 노력들을 기울이고 있으며, 에틸렌 옥사이드(EO) 캡핑된 폴리올로부터 이중금속 시아나이드(Double Metal Cyanide, DMC)촉매를 효율적으로 제거하는 방법에 대한 연구가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올에서 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매를 효율적으로 제거하는 방법에 관한 것이며, 또한, 알칼리금속 촉매에서 나타나는 갈변성을 개선하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올로부터 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매를 효율적으로 제거하는 방법에 관한 것으로,

[0007] a) 반응기에 폴리프로필렌글리콜과 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매를 투입하여 80 ~ 170℃에서 부가반응하여 폴리올을 제조하는 단계;

[0008] b) 상기 폴리올을 상온으로 냉각 후, 과량의 알칼리금속의 수산화물을 투입하여 80 ~ 150℃로 승온하여 재활성화시킨 후 프로필렌옥사이드를 투입하여 폴리(옥시프로필렌)폴리올을 제조하는 단계;

[0009] c) 상기 폴리(옥시프로필렌)폴리올에 에틸렌옥사이드를 최종 폴리올 중량 중 5 ~ 20 중량%가 되는 함량으로 서서히 부가하여 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 양 말단에 에틸렌옥사이드가 캡핑된 형태의 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올을 제조하는 단계;

[0010] d) 상기 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올을 60 ~ 90℃로 조절한 후, 폴리올 중량에 대해 0.5 ~ 5.0 중량%의 마그네슘실리케이트 또는 규조토를 투입하여 반응시키는 단계;

[0011] 를 포함한다.

[0012] 또한 본 발명은 필요에 따라, e) 상기 반응기의 하단에서 폴리올 중량에 대해 0.1 ~ 1.0 중량%의 과산화물을 투입하여 반응시키는 단계; 및 f) 감압하고, 탈수하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0013] 본원발명의 제조방법은 하나의 반응기에서 연속적으로 반응을 실시함으로써, 경제적으로 폴리올을 제조할 수 있

으며, 또한 본원발명의 공정순서에 따라 반응을 실시함으로써 효율적으로 촉매를 제거할 수 있다.

- [0014] 또한, DMC촉매를 이용하여 폴리올의 중량평균분자량을 5000이상, 더욱 구체적으로는 6000 ~ 9000까지 증가시킬 수 있으며, 이후 알칼리금속의 수산화물을 첨가하여 DMC 촉매의 활성을 감소시킴으로써, 에틸렌옥사이드가 캡핑된 폴리올을 용이하게 제조할 수 있다. 즉, 본 발명자들은 종래 DMC촉매를 이용하여 폴리올을 제조하는 경우, 촉매의 활성이 높아 분자량이 높은 폴리올을 제조할 수 있으나 에틸렌옥사이드와의 반응성이 낮아 에틸렌옥사이드가 캡핑된 폴리올을 제조할 수 없는 문제점을 해소하기 위하여 연구한 결과 알칼리금속 수산화물을 첨가하는 경우 DMC촉매의 활성이 낮아지며, 에틸렌옥사이드를 캡핑할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성한 것이다. 또한, DMC촉매와 알칼리금속 수산화물을 함께 사용함으로써 이후 제품화 하였을 때 발생하는 물성 저하를 개선하기 위하여 연구한 결과, 특정 온도에서 마그네슘실리케이트 또는 규조토를 투입하여 반응시키는 경우, DMC촉매의 잔류량이 매우 낮아지며, 또한, 과산화물을 주입하여 반응시키는 경우 갈변현상을 막을 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성한 것이다.
- [0015] 이하 본 발명의 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 제조방법 및 상기 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올로부터 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매를 제거하는 각 공정에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0016] 본 발명의 a)단계에 대하여 구체적으로 설명하면, 본 발명에서 상기 프로필렌글리콜은 개시제로 사용되는 것으로, 분자량 400 ~ 700인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 분자량이 상기 범위에서 반응개시시간을 줄이고 필요한 촉매의 양을 줄일 수 있으므로 바람직하다.
- [0017] 상기 이중금속 시아나이드 촉매는 이 분야에서 통상적으로 사용하는 것이라면 제한되지 않고 사용 가능하다. 보다 바람직하게는 아연 헥사시아노코발테이트를 사용하는 것이 기존의 염기성 촉매에 비하여 촉매 활성도가 크므로 바람직하다.
- [0018] 상기 이중금속 시아나이드 촉매의 함량은 최종 제품인 폴리올의 함량 기준으로 25 ~ 100 ppm의 함량으로 사용하는 것이 바람직하다. 25 ppm 미만으로 사용하는 경우 그 효과가 미미하며, 100ppm을 초과하여 사용하는 경우는 폴리올이 과도하게 중합되어 점도가 상승될 뿐만 아니라 다음 단계인 EO Capping을 위한 DMC 촉매 제거도 상당히 어렵게 되므로 바람직하지 않다.
- [0019] 그러나 폴리올 중합 시 사용된 DMC 촉매는 폴리올 저장 중에 불순물을 증가시키고, 폴리우레탄 제품 제조 반응시에 반응을 빠르게 하거나, 폴리우레탄 포몰레이션(formulation)시 촉매독으로 작용할 수 있으므로 제거되어야 한다.
- [0020] 상기 프로필렌글리콜과 이중금속 시아나이드 촉매를 혼합한 후 80 ~ 170℃에서 목적으로 하는 분자량까지 부가 반응을 실시한다. 목적 분자량까지 부가반응 후 프로필렌옥사이드를 스트리핑 하여 미반응 물질을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 다음으로 본 발명의 b)단계에 대하여 구체적으로 설명하면, 상기 a)단계에서 제조된 폴리올을 상온으로 냉각하여, 안정적인 공정 환경을 확보하고 다음으로, 최종 제품인 폴리올의 함량 기준으로 0.2~0.5 중량%의 알칼리금속의 수산화물을 투입하여 80 ~ 150℃로 승온하여 재활성화시킨다. 이때 상기 온도범위에서 목적으로 하는 분자량의 폴리올이 제조될 수 있으며, 온도가 너무 낮은 경우는 반응이 잘 이뤄지지 않고, 온도가 너무 높은 경우는 반응이 급격하게 진행되어 폴리올의 색상 및 물성이 저하될 수 있다. 상기 알칼리금속의 수산화물은 DMC촉매로써 EO Capping이 불가능하기 때문에 사용되는 것으로, 수산화칼륨 또는 수화나트륨을 도입하는 것이 바람직하다. 상기 알칼리금속의 수산화물을 투입함으로써, DMC 촉매를 활성을 제거하고 재활성화시킨 후, 프로필렌옥사이드를 투입하여 상기 폴리(옥시프로필렌)폴리올에 EO Capping을 가능한 조건으로 활성화 시킨다.
- [0022] 다음으로 본 발명의 c)단계에 대하여 구체적으로 설명하면, 상기 폴리(옥시프로필렌)폴리올에 에틸렌옥사이드를 최종 폴리올 중량 중 5 ~ 20 중량%가 되는 함량으로 서서히 부가하여 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 양 말단에 에틸렌옥사이드가 캡핑된 형태의 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올을 제조하는 단계이다. 이때 일 반적인 반응온도는 80 ~ 150℃에서 바람직하게는 100 ~ 120℃ 범위에서 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 반응이 완료되면 반응을 중단하고, 스트리핑 공정으로 미반응물질과 알칼리금속 수산화물 도입으로 형성된 물을 제거 하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 다음으로 d)단계 이후는, 앞서 제조된 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올로부터 촉매를 제거하는 공정으로, a) ~ c)단계와 동일한 반응기를 이용하여 반응함으로써 공정을 단축할 수 있다. 본 발명에서 d)단계는 상기 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올을 60 ~ 90℃로 조절한 후, 폴리올 중량에 대해 0.5 ~

5.0 중량%의 마그네슘실리케이트 또는 규조토를 투입하여 알카리금속 촉매 성분을 제거시키는 단계이다.

[0024] 상기 마그네슘실리케이트 또는 규조토 함량은 최종 폴리올 중량에 대해 0.5 ~ 5.0 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 0.5 중량% 미만으로 사용하는 경우 그 효과가 미미하며, 5 중량%를 초과하여 사용하는 경우 수율이 낮아질 수 있다.

[0025] 이때, 반응기 하부에 반자동 필터 프레스 등을 추가로 장착하고, 여과 필터하는 과정을 포함할 수 있다.

[0026] 다음으로 e)단계는 상기 반응기의 하단에서 폴리올 중량에 대해 0.5 ~ 10 중량%의 과산화물을 주입하여 반응시키는 단계이다. 상기 과산화물은 DMC 촉매 성분들을 제거하기 위하여 사용되는 것으로, 보다 구체적으로는 구입이 용이한 과산화수소를 사용한다. 그 함량은 최종 폴리올 중량에 대해 0.1 ~ 1.0 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 0.1 중량% 미만으로 사용하는 경우 그 효과가 미미하며, 1.0 중량%를 초과하여 사용하는 경우 제품 안정성에 문제가 된다. 상기 과산화물을 투입 시 반응기 하단에서 투입하는 것이 보다 효율적인 공정 하므로 바람직하며, 보다 바람직하게는 스파저(sparger) 등을 이용하여 투입하는 것이 바람직하다.

[0027] 다음으로 상기 f)단계는 최종 폴리올 내의 수분을 제거하기 위한 과정으로, 압력하에서 2 ~ 4 시간동안 탈수하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올은 에틸렌옥사이드가 캡핑되면서도 분자량이 5000 이상인 폴리올을 제공할 수 있다.

[0029] 또한, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매가 제거되므로 반응성이 우수하고, 안정적이며 색상변화가 없는 폴리올을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 이하 물성은 다음의 방법으로 측정하였다.

[0032] a) 중량평균분자량

[0033] 분자량 분포는 테트라하이드로퓨란(THF)을 용매로 사용하여 25℃에서 Styragel HR 4E, HR3, HR1, HR0.5 컬럼을 장착한 겔투과크로마토그래피(Waters Model 410)로 측정하였다. 검정선 곡선은 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol) 표준시료를 이용하였다.

[0034] b) DMC 촉매잔분(ppm)

[0035] 제조된 폴리올의 DMC 촉매 잔분의 물성측정은 한국기초과학지원연구원에 의뢰하였으며, 원자분광분석(AAS)를 이용하여 측정하였다.

[0036] 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0037] [실시예 1]

[0038] 분자량 9000인 EO 캡핑 폴리올 제조 및 정제

[0039] 40리터 반응기에 KOH가 제거된 분자량 600인 프로필렌글리콜(PPG) 2000g을 넣고, DMC 촉매(아연 헥사시아노코발테이트) 1.5g을 넣어 DMC의 최종 농도를 50ppm으로 하였다. 120℃로 승온하면서, 프로필렌옥사이드(PO)를 28000g 첨가하여 150℃에서 반응하였다. 반응이 완료되면 반응을 종료하고 20분간 더 숙성시켰다. 이어서 PO를 스트리핑하였다. 제조된 폴리올의 이론적인 분자량은 9000이다.

[0040] 상기 폴리올을 상온으로 냉각시킨 후, 미리 준비된 45 농도% KOH 수용액 0.3 중량%를 추가하여, 다시 50℃에서 150℃까지 승온시켜 알칼리금속의 수산화물 촉매를 재활성화하고, 촉매와 함께 투입된 수분을 0.1%이하로 제거한다. 수분이 제거된 폴리(옥시프로필렌)폴리올에 프로필렌옥사이드를 123g 투입하여 EO Capping 가능한 조건으

로 만들었다. 반응 온도를 120℃로 유지하면서 에틸렌옥사이드(EO)를 전체 물질수지에 5 중량%(1500g)으로 천천히 가하고 반응 완료 후 약 20분간 유지하고, EO를 스트리핑하였다.

[0041] 상기 제조된 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 온도를 90℃로 조정한 후, 마그네슘실리케이트(magnesium silicate) 240g을 넣어, 2시간 동안 반응시켰다. 반응기 하부에 장착한 상용화된 반자동 필터 프레스로 시료 약 2kg을 여과 필터하였다. 반응기에 남아 있는 폴리올에 반응기 하부의 스파저를 통하여 30% 과산화수소수 150g을 주입하고 2시간 반응시켰다. 120℃로 승온하여 2시간 동안 5mmHg에서 수분을 제거하여 폴리올의 물성을 확인하였다. 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0042] [실시에 2]

[0043] 40리터 반응기에 KOH가 제거된 분자량 600인 프로필렌글리콜(PPG) 2000g을 넣고, DMC 촉매(아연 헥사시아노코발테이트) 0.35g을 넣어 DMC의 최종 농도를 50ppm으로 하였다. 80~170℃에서, 보다 바람직하게는 130~150℃를 유지하면서 프로필렌옥사이드(PO)를 21333g 첨가하여 반응하였다. 규정된 물질수지가 완료되면 반응을 종료하고 20분간 더 숙성시켰다. 이어서 PO를 스트리핑하였다. 제조된 폴리올의 이론적인 분자량은 7000이다.

[0044] 상기 폴리올을 상온으로 냉각시킨 후, 미리 준비된 45 농도% KOH 수용액 0.3 중량%를 추가하여, 다시 50℃에서 150℃까지 승온시켜 알칼리금속의 수산화물 촉매를 재활성화하고, 촉매와 함께 투입된 수분을 0.1%이하로 제거한다. 수분이 제거된 폴리(옥시프로필렌)폴리올에 프로필렌옥사이드를 96g 투입하여 EO Capping 가능한 조건으로 만들었다. 반응 온도를 120℃로 유지하면서 에틸렌옥사이드(EO)를 전체 물질수지에 5 중량%(1166g)으로 천천히 가하고 반응 완료 후 약 20분간 유지하고, EO를 스트리핑하였다.

[0045] 상기 제조된 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 온도를 90℃로 조정한 후, 마그네슘실리케이트(magnesium silicate) 240g을 넣어, 2시간 동안 반응시켰다. 반응기 하부에 장착한 상용화된 반자동 필터 프레스로 시료 약 2kg을 여과 필터하였다. 반응기에 남아 있는 폴리올에 반응기 하부의 스파저를 통하여 30% 과산화수소수 150g을 주입하고 2시간 반응시켰다. 120℃로 승온하여 2시간 동안 5mmHg에서 수분을 제거하여 폴리올의 물성을 확인하였다. 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0046] [실시에 3]

[0047] 40리터 반응기에 KOH가 제거된 분자량 600인 프로필렌글리콜(PPG) 2000g을 넣고, DMC 촉매(아연 헥사시아노코발테이트) 1.5g을 넣어 DMC의 최종 농도를 50ppm으로 하였다. 120℃로 승온하면서, 프로필렌옥사이드(PO)를 28000g 첨가하여 150℃에서 반응하였다. 반응이 완료되면 반응을 종료하고 20분간 더 숙성시켰다. 이어서 PO를 스트리핑하였다. 제조된 폴리올의 이론적인 분자량은 9000이다.

[0048] 상기 폴리올을 상온으로 냉각시킨 후, 미리 준비된 45 농도% KOH 수용액 0.3 중량%를 추가하여, 다시 50℃에서 150℃까지 승온시켜 알칼리금속의 수산화물 촉매를 재활성화하고, 촉매와 함께 투입된 수분을 0.1%이하로 제거한다. 수분이 제거된 폴리(옥시프로필렌)폴리올에 프로필렌옥사이드를 123g 투입하여 EO Capping 가능한 조건으로 만들었다. 반응 온도를 120℃로 유지하면서 에틸렌옥사이드(EO)를 전체 물질수지에 5 중량%(1500g)으로 천천히 가하고 반응 완료 후 약 20분간 유지하고, EO를 스트리핑하였다.

[0049] 상기 제조된 에틸렌옥사이드 캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올의 온도를 90℃로 조정한 후, 마그네슘실리케이트(magnesium silicate) 240g을 넣어, 2시간 동안 반응시켰다. 반응기 하부에 장착한 상용화된 반자동 필터 프레스로 시료 약 2kg을 여과 필터하였다. 120℃로 승온하여 2시간 동안 5mmHg에서 수분을 제거하여 폴리올의 물성을 확인하였다. 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0050] [비교예 1]

[0051] 40리터 반응기에 KOH가 제거된 분자량 600인 프로필렌글리콜(PPG) 2000g을 넣고, DMC 촉매(아연 헥사시아노코발테이트) 1.5g을 넣어 DMC의 최종 농도를 50ppm으로 하였다. 120℃로 승온하면서, 프로필렌옥사이드(PO)를 28000g 첨가하여 150℃에서 반응하였다. 반응이 완료되면 반응을 종료하고 20분간 더 숙성시켰다. 이어서 PO를 스트리핑하였다. 제조된 폴리올의 이론적인 분자량은 9000이다.

[0052] 합성된 폴리올을 상온으로 냉각시킨 후, 미리 준비된 45 농도% KOH 수용액 0.3 중량%를 추가하여, 다시 50℃에서 150℃까지 승온시켜 알칼리금속의 수산화물 촉매를 재활성화하고, 촉매와 함께 투입된 수분을 0.1%이하로 제거한다. 수분이 제거된 폴리(옥시프로필렌)폴리올에 프로필렌옥사이드를 123g 투입하여 EO Capping 가능한 조건으로 만들었다. 반응 온도를 120℃로 유지하면서 에틸렌옥사이드(EO)를 전체 물질수지에 5 중량%(1500g)으로 천천히 가하고 반응 완료 후 약 20분간 유지하고, EO를 스트리핑하였다.

[0053] 제조된 폴리올의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1
중량평균분자량 (g/mol)		8990	6950	8990	8990
DMC 촉매 잔분 (ppm)	Co	0.5 ppm 이하	0.5 ppm 이하	0.5 ppm 이하	7.346
	K	12.32ppm	12.12ppm	15.58ppm	0.25 % 이하
	Mg	17.6ppm	17.5ppm	22.24ppm	0.25 % 이하
	Zn	0.5 ppm 이하	0.5 ppm 이하	0.5 ppm 이하	15.09

[0055]

[0056] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이, DMC 촉매 잔분인 코발트(Co)와 아연(Zn)의 경우 본원발명의 제조방법으로 정 제함으로써 0.5ppm이하로 매우 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이에 따라 본원발명은 중량평균분자량이 6000이상 으로 높으면서도 에틸렌 옥사이드가 캡핑된 폴리올을 안정적으로 제조할 수 있음을 알 수 있으며, 또한 폴리올 의 물성에 영향을 주는 DMC촉매와 알칼리금속의 수산화물 촉매가 매우 낮은 함량까지 제거됨을 확인하였다.

[0057] 또한, 실시예 3과 같이 마그네슘실리케이트만을 사용한 경우에 비하여, 과산화수소를 함께 처리한 경우 칼륨과 마그네슘의 함량이 더욱 낮아지므로 갈변현상을 더욱 방지할 수 있음을 알 수 있었다.

[0058] 비교예 1은 실시예 1과 동일하게 폴리올을 제조하고 DMC촉매를 제거하는 공정을 제외한 경우, 폴리올의 물성을 측정한 것으로, 코발트와 아연의 함량이 높아 제품으로 사용하기에는 부적합한 것을 알 수 있었다.