(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
B01J 27/26
B01J 31/02

(11) 공개번호 특2002-0085806
(43) 공개일자 2002년11월16일

(21) 출원번호 10-2002-0024668
(22) 출원일자 2002년05월06일

(30) 우선권주장 10122020.0 2001년05월07일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 옴스,피터
독일데-47800크레펠트되르퍼호프스트라쎄16
호프만,외르크
독일데-47829크레펠트올덴부르거베크10
쉐퍼,발터
독일데-42799라이흘링겐인덴바이덴25

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 폴리에테르 폴리올 제조용의 이중 금속 시아나이드 촉매

요약

본 발명은 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 이중 금속 시아나이드 (" DMC") 촉매에 관한 것으로, 여기서 DMC 촉매는 a) 1종 이상의 이중 금속 시아나이드 화합물; b) 1종 이상의 유기 착물 리간드; 및 c) 2종의 상이한 착물화 성분을 포함한다.

색인어
이중 금속 시아나이드 촉매, 폴리에테르 폴리올, 헥사시아노코발트산 아연, 유기 착물 리간드, 수용성 금속염, 담즙산

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 이중 금속 시아나이드 (" DMC") 촉매, 신규 DMC 촉매의 제조 방법, 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법, 및 이 방법에 의해 제조된 폴리에테르폴리올에 관한 것이다.

활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시키기 위한 DMC 촉매는 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제3,404,109호, 동 제3,829,505호, 동 제3,941,849호 및 동 제5,158,922호 참조. 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위해 이들 DMC 촉매를 사용하면 알칼리 금속 수산화물과 같은 알칼리 촉매를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제법과 비교하여 말단 이중 결합을 갖는 일관능성 폴리에테르, 소위 " 모노올" 의 함량이 감소된다.

DMC 촉매로 제조된 폴리에테르 폴리올은 고품질 폴리우레탄 (예를 들어, 엘라스토머, 발포체 및 코팅)을 가공하기 위해 사용될 수 있다. DMC 촉매는 보통 유기 착물 리간드, 예를 들어 에테르의 존재 하에 금속염의 수용액을 금속 시아나이드염의 수용액과 반응시켜서 얻는다. 전형적인 DMC 촉매의 제법에서는, 염화아연 (과량)과 헥사시아노코발트산 칼륨의 수용액을 혼합하여 분산액을 형성시킨다. 그다음 디메톡시에탄 (글림)을 분산액에 첨가한다. 여과하고 분산액을 글림 수용액으로 세척한 후, 하기 화학식의 활성 촉매를 얻는다. 예를 들어, EP 제700 949호 참조.

$Zn_3[Co(CN)_6]_2$ · $xZnCl_2$ · yH_2O · z글림

다음의 문헌에서는 폴리에테르 폴리올 제조에서 유기 착물 리간드로서 tert-부탄올을 사용함으로써 (단독으로 또는 폴리에테르와 함께), 말단 이중 결합을 갖는 일관능성 폴리에테르의 함량을 더욱 감소시키는 DMC 촉매를 개시하고 있다 : JP 제4145123호, U.S. 제5,470,813호, EP 제700 949호, EP 제743 093호, EP 제761 708호 및 WO 제97/40086호. 또한, 이러한 DMC 촉매를 사용함으로써 알킬렌 옥시드와 상응하는 출발 화합물과의 중부가 반응 동안의 유도 시간이 단축된다. 촉매 활성도 또한 증가된다. 알콕실화 시간의 단축으로 폴리에테르 폴리올 제조 방법의 비용은 더욱 효율적이 된다. 또한, 활성 증가의 결과로서 DMC 촉매는 폴리에테르 폴리올로부터 촉매를 제거하는 고비용의 절차를 더 이상 필요로 하지 않고 DMC 촉매를 낮은 농도 (25 ppm 이하)로 사용할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 개선된 DMC 촉매를 제공하는 것이다. 본 발명의 DMC 촉매는 공지된 DMC 촉매에 비해 증가된 촉매 활성을 갖는다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적은

a) 1종 이상의 DMC 화합물;

b) 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 알코올, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로즈, 폴리아세탈, 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 담즙산염, 담즙산 에스테르, 담즙산 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르,

또는 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물이 아닌 1종 이상의 유기 착물 리간드; 및

c) 각 착물화 성분이 독립적으로 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 알코올, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로즈, 폴리아세탈, 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 담즙산염, 담즙산 에스테르, 담즙산 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 또는 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물을 포함하는 2종의 상이한 착물화 성분

을 포함하는 이중 금속 시아나이드 촉매를 제공함으로써 달성된다.

본 발명의 DMC 촉매는 물을 바람직하게는 생성된 DMC 촉매의 총중량을 기준으로 1 내지 10 중량%의 양으로 임의로 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 DMC 촉매는 1종 이상의 수용성 금속염을 바람직하게는 생성된 DMC 촉매의 총중량을 기준으로 5 내지 25 중량%의 양으로 임의로 포함할 수 있다.

DMC 화합물 a)는 수용성 금속염과 수용성 금속 시아나이드염의 반응 생성물이다. DMC 화합물 a)의 제조에 적합한 수용성 금속염은 하기 화학식 1로 나타내진다.

화학식 1

$M(X)_n$

식 중,

M은 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 및 Cr(III)으로부터 선택되며, Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)이 바람직하고;

각각의 X는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 할로겐화물, 수산화물, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트으로부터 선택되고;

n은 1, 2 또는 3이다.

본 발명에서 유용한 적합한 수용성 금속염의 예에는 염화아연, 브롬화아연, 아세트산아연, 아세틸아세톤산아연, 벤조산아연, 질산아연, 황산철(II), 브롬화철(II), 염화철(II), 염화코발트(II), 티오시안산코발트(II), 염화니켈(II), 질산니켈(II) 및 이들의 혼합물이 있다.

DMC 화합물 a)의 제조에 적합한 수용성 금속 시아나이드염은 하기 화학식 2로 나타내진다.

화학식 2

$(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$

식 중,

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)로부터 선택되며, Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)이 바람직하고, 수용성 금속 시아나이드염은 1종 이상의 이들 금속을 포함할 수 있고;

각각의 Y는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

A는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 할로겐화물, 수산화물, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트로부터 선택되고;

a, b 및 c는 금속 시아나이드염이 전기적으로 중성이 되도록 선택되는 정수이다 (a는 1, 2, 3 또는 4가 바람직하고; b는 4, 5 또는 6이 바람직하며; c는 0이 바람직함).

본 발명에서 유용한 적합한 수용성 금속 시아나이드염의 예에는 헥사시아노코발트(III)산 칼륨, 헥사시아노철(II)산 칼륨, 헥사시아노철(III)산 칼륨, 헥사시아노코발트(III)산 칼슘 및 헥사시아노코발트(III)산 리튬이 있다.

본 발명에 따른 DMC 화합물 a)는 하기 화학식 3의 화합물이 바람직하다.

화학식 3

$M_x[M'_{x'}(CN)_y]_z$

식 중,

M은 화학식 1에서 정의한 바와 같고;

M'은 화학식 2에서 정의한 바와 같으며;

x, x', y 및 z는 DMC 화합물이 전기적으로 중성이 되도록 선택되는 정수이다.

바람직하게는, x = 3, x' = 1, y = 6 및 z = 2이고;

M = Zn(II), Fe(II), Co(II) 또는 Ni(II)이며;

M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) 또는 Ir(III)이다.

본 발명에서 유용한 적합한 DMC 화합물 a)의 예에는 헥사시아노코발트(III)산 아연, 헥사시아노이리듐(III)산 아연, 헥사시아노철(III)산 아연 및 헥사시아노코발트(III)산 코발트(II)가 있다. 적합한 DMC 화합물 a)의 추가 예는 미국 특허 제5,158,922호에서 찾을 수 있다. 본 발명에서 유용한 DMC 화합물로서는 헥사시아노코발트(III)산 아연이 바람직하다.

본 발명에서 유용한 유기 착물 리간드 b)는 공지되어 있고, 다음의 문헌에 기재되어 있다: U.S. 제5,158,922호, U.S. 제3,404,109호, U.S. 제3,829,505호, U.S. 제3,941,849호, EP 제700 949호, EP 제761 708호, JP 제4145123호, U.S. 제5,470,813호, EP 제743 093호 및 WO 제97/40086호. 본 발명에서 유용한 유기 착물 리간드는 DMC 화합물 a)와 착물을 형성할 수 있는, 산소, 질소, 인 또는 황과 같은 헤테로 원자를 갖는 수용성 유기 화합물이다.

본 발명에서 유용한 적합한 유기 착물 리간드에는 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아미드, 우레아, 니트릴, 술피드 및 이들의 혼합물이 있다. 바람직한 유기 착물 리간드는 수용성 지방족 알코올, 예를 들면 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, sec-부탄올 및 tert-부탄올이 있다. tert-부탄올이 특히 바람직하다.

유기 착물 리간드 b)는 DMC 촉매를 제조하는 동안 또는 DMC 화합물 a)의 침전 직후에 첨가한다. 유기 착물 리간드 b)는 보통 과량으로 사용한다.

DMC 화합물 a)는 DMC 촉매의 총중량을 기준으로 약 20 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 25 내지 85 중량%의 양으로 존재한다. 유기 착물 리간드 b)는 DMC 촉매의 총중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%의 양으로 존재한다. 본 발명에 따른 DMC 촉매는 DMC 촉매의 총중량을 기준으로 약 1 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 1 내지 40 중량%의 착물화 성분 c)의 혼합물을 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 촉매의 제조에 적합한 착물화 성분 c)에는 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 담즙산염, 담즙산 에스테르, 담즙산 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 및 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물이 포함된다.

본 발명에 따른 촉매의 제조에서 성분 c)로서 사용하기에 적합한 관능화 중합체는 공지되어 있고, EP 제700 949호, WO 제97/40086호, WO 제98/16310호 및 독일 특허 출원 제197 45 120.9호, 동 제197 57 574.9호, 동 제198 10 269.0호, 동 제198 34 573.9호 및 동 제198 42 382.9호 뿐만 아니라 미국 특허 제6,291,388호에 기재되어 있다. 적합한 관능화 중합체로는 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 알코올, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로즈 및 폴리아세탈이 포함된다.

바람직하게 사용되는 관능화 중합체는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리알킬렌 글리콜 소르비탄 에스테르 및 폴리알킬렌 글리콜 글리시딜 에테르이다.

성분 c)로 사용되는 폴레에테르는 히드록시 관능기가 1 내지 8개, 바람직하게는 1 내지 3개이고, 수평균 분자량이 150 내지 10^7, 바람직하게는 200 내지 $5 \cdot 10^4$인 폴리에테르 폴리올이다. 본 발명에서 사용되는 폴리에테르는 염기성, 산성 또는 동등한 촉매작용 (예를 들면, DMC 촉매작용) 하에서 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물의 존재하에 에폭시드를 개환 중합시켜 얻을 수 있다.

본 발명에 사용되는 적합한 폴리에테르 폴리올의 예로는 폴리(옥시프로필렌)폴리올, 폴리(옥시에틸렌)폴리올, EO-캡핑된 폴리(옥시프로필렌)폴리올, 혼합 EO/PO-폴리올, 부틸렌 옥시드 중합체, 에틸렌 옥시드 및(또는) 프로필렌 옥시드의 부틸렌 옥시드 공중합체 및 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜이 있다.

성분 c)로 바람직하게 사용되는 폴리에스테르에는 히드록시 말단기를 가지며 평균 분자량이 10,000 미만인 직쇄 및 일부 분지쇄 폴리에스테르가 포함된다. 이들 폴리에스테르는 독일 특허 출원 제197 45 120.9호에 보다 상세히 기재되어 있다. 폴리우레탄 제조에 적합한, 평균 분자량이 400 내지 6,000이고 OH가가 28 내지 300 ㎎ KOH/g인 폴리에스테르는 본 발명에 바람직하게 사용된다. 적합한 폴리에스테르의 예로는 폴리(에틸렌 글리콜 아디페이트), 폴리(디에틸렌 글리콜 아디페이트), 폴리(디프로필렌 글리콜 아디페이트), 트리메틸올프로판으로 분지된 폴리(디에틸렌 글리콜 아디페이트), 폴리(테트라메틸렌 글리콜 아디페이트) 및 폴리(2-메틸-1,3-프로필렌 글루타레이트)가 포함된다.

성분 c)로 바람직하게 사용되는 폴리카르보네이트에는 히드록시 말단기를 가지며 평균 분자량이 12,000 미만인 지방족 폴리카르보네이트가 포함된다. 이들 폴리카르보네이트는 독일 특허 출원 제197 57 574.9호에 보다 상세히 기재되어 있다. 평균 분자량이 400 내지 6,000인 지방족 폴리카르보네이트-디올이 본 발명에 바람직하게 사용된다. 적합한 폴리카르보네이트-디올의 예로는 폴리(1,6-헥산디올)-카르보네이트, 폴리(디에틸렌 글리콜)-카르보네이트, 폴리(디프로필렌 글리콜)-카르보네이트, 폴리(트리에틸렌 글리콜)-카르보네이트, 폴리(1,4-비스히드록시메틸시클로헥산)-카르보네이트, 폴리(1,4-부탄디올)-카르보네이트 및 폴리(트리프로필렌 글리콜)-카르보네이트가 포함된다.

성분 c)로 바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 글리콜 소르비탄 에스테르에는 폴리에틸렌 글리콜 소르비탄 에스테르 (폴리소르베이트)가 포함된다. 이들 폴리알킬렌 글리콜 소르비탄 에스테르는 본원의 참고문헌으로 포함된 EP 제1 115 489호 (WO 제00/15336호)에 보다 상세히 기재되어 있다. 6 내지 18개의 탄소 원자 및 2 내지 40 mol의 에틸렌 옥시드를 갖는 지방산의 폴리에틸렌 글리콜 소르비탄 모노-, 디- 및 트리에스테르가 본 발명에 바람직하게 사용된다.

성분 c)로 바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 글리콜 글리시딜 에테르로는 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜의 모노- 및 디글리시딜 에테르가 포함된다. 이들 폴리알킬렌 글리콜 글리시딜 에테르는 독일 특허 출원 제198 34 573.9호에 보다 상세하게 기재되어 있다.

단량체성 또는 중합체성 (2개 이상의 단량체 단위를 가짐) 지방족, 방향족 또는 아르지방족 일-, 이-, 삼-, 사- 또는 다관능성 알코올의 글리시딜 에테르가 본 발명에서 사용하기 적합하다.

부탄올, 헥산올, 옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 테트라데칸올, 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,2,3-프로판트리올, 1,6-헥산디올, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 테트라키스(히드록시메틸)메탄, 소르비톨, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜과 같은 일-, 이-, 삼-, 사- 또는 다관능성 지방족 알코올의 글리시딜 에테르가 본 발명에서 바람직하게 사용된다. 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 및 폴리에테르가 본 발명에서 사용하기 적합하다.

부탄올, 헥산올, 옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 테트라데칸올, 에탄디올 또는 1,4-부탄디올 뿐만 아니라, 바람직하게는 중합도가 2 내지 1000 단량체 단위인 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜의 모노- 또는 디글리시딜 에테르가 본 발명에서 사용하기 바람직하다.

글리시딜 에테르는 통상적으로 일-, 이-, 삼-, 사- 또는 다관능성 알코올을 루이스산, 예컨대 사염화주석 또는 삼플루오르화붕소 존재하에 에피클로로히드린과 반응시켜 상응하는 클로로히드린을 얻은 후에 염기 (예를 들면, 수산화물)로 탈할로겐화수소화시켜 얻는다.

글리시딜 에테르의 제조 방법은 일반적으로 공지되어 있으며, 문헌[, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, 4th Ed., 1994, p. 739 이하 및 , Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A9, 5th Ed., Weinheim/New York, 1987, p. 552]에 기재되어 있다.

본 발명에 사용되는 글리시딜 에테르는 원래 사용된 형태 또는 화학적으로 개질된 (예를 들어, 가수분해된) 형태로 최종 촉매에 존재할 수 있다.

성분 c)로 적합한 글리코시드는 탄수화물 (당) 및 비당(non-sugar) (아글리콘)으로 이루어진 화합물로, 여기서 아글리콘은 탄수화물의 헤미아세탈 C 원자와의 글리코시드 결합 방식으로 산소 원자에 의해 아세탈 전체에 결합한다.

글루코스, 갈락토스, 만노스, 프룩토스, 아라비노스, 크실로스 및 리보스와 같은 단당류, 수크로스 및 말토스와 같은 이당류, 및 녹말과 같은 올리고당류 및 다당류가 당 성분으로 사용될 수 있다.

탄소 원자수 1 내지 30의 아릴, 아르알킬 및 알킬기, 바람직하게는 아르알킬 및 알킬기, 더욱 바람직하게는 알킬기와 같은 C_1-C_{30} 탄화수소기가 비당 성분으로 사용될 수 있다.

바람직하게 사용되는 글리코시드는 보통 탄수화물을 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올과 같은 알코올과 반응시키거나, 산 존재 하에서 단쇄 알킬 글리코시드를 탄소 원자수 8 내지 20의 지방 알코올과 트랜스아세탈화시켜서 얻어진 알킬 폴리글리코시드이다.

알킬쇄의 길이가 C_8 내지 C_{16} 이고 평균 중합도가 1 내지 2인, 쇄에서 반복 단위로서 글루코스를 갖는 알킬 폴리글리코시드가 바람직하다.

글리코시드를 제조하는 방법은 일반적으로 공지되어 있고, 문헌[, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4, 4th Ed., 1992, p. 916 이하; , Vol. 2, 10th Ed., Stuttgart/New York, 1996, p. 1581 이하; Angewandte Chemie 110, p. 1394-1412 (1998)]에 기재되어 있다.

성분 c)로 유용한 적합한 다가 알코올의 카르복실산 에스테르는 C_2-C_{30} 카르복실산과 분자당 2개 이상의 히드록실기를 갖는 지방족 또는 지환족 알코올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2,3-프로판트리올 (글리세롤), 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 부탄 트리올, 1,6-헥산디올, 1,1,1-트리메틸올에탄, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 탄수화물 (당), 및 소르비톨 및 소르비탄과 같은 당 알코올과의 에스테르이다. 본 발명에서 유용한 적합한 당으로는 글루코스, 갈락토스, 만노스, 프룩토스, 아라비노스, 크실로스 및 리보스와 같은 단당류, 수크로스 및 말토스와 같은 이당류, 및 녹말과 같은 올리고당류 및 다당류가 포함된다.

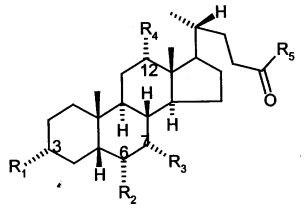
C_2-C_{30} 카르복실산, 예를 들면, 아릴-, 아르알킬- 및 알킬카르복실산, 바람직하게는 아르알킬- 및 알킬카르복실산, 더욱 바람직하게는 아세트산, 부티르산, 이소발레르산, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 레놀렌산과 같은 알킬카르복실산이 카르복실산으로 사용될 수 있다.

바람직한 다가 알코올의 카르복실산 에스테르는 1,2,3-프로판트리올 (글리세롤), 1,1,1-트리메틸프로판, 펜타에리트리톨, 말토스 및 소르비탄과 C_2-C_{18} 알킬카르복실산과의 에스테르이다.

더욱 바람직한 다가 알코올의 카르복실산 에스테르는 1,2,3-프로판트리올 (글리세롤), 펜타에리트리톨 및 소르비탄과 C_2-C_{18} 알킬카르복실산과의 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라에스테르이다.

다가 알코올의 카르복실산 에스테르의 제조 방법 또는 지방에서 다가 알코올의 카르복실산 에스테르의 단리 방법은 일반적으로 공지되어 있고, 문헌[, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, 3rd Ed., 1980, p. 795 이하; Roempp, Lexikon Chemie, 8th Ed., Stuttgart/New York, 1981; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A10, 5th Ed., 1987, p. 173 내지 218]에 기재되어 있다.

성분 c)로 유용한 적합한 담즙산은 C_{24}-스테로이드-카르복실산이며, 이는 콜레스테롤의 분해 생성물이고 C-3, C-6, C-7 및 C-12의 α-위치에 히드록실기를 도입함으로써 5β-콜란-24-오산으로부터 유도될 수 있다. 바람직한 담즙산은 하기 화학식으로 나타내지며, 유리산, 그의 염, 바람직하게는 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염, 및 담즙산의 에스테르, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 30의 알킬기와의 에스테르, 및 담즙산의 아미드, 바람직하게는 산 또는 염형태의 알킬기, 술포알킬기, 술포알킬아미노알킬기, 술포히드록시알킬아미노알킬기 및 카르복시알킬기와의 아미드가 본 발명에서 사용될 수 있다.



식 중,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 H 또는 OH를 나타내고;

R_5는 OH, NH-CH_2-COOH, NH-CH_2-CH_2-SO_3H, NH-$(CH_2)_3$-$N^+(CH_3)_2$-CH_2-CHOH-CH_2-SO_3^- 또는 NH-$(CH_2)_3$-$N^+(CH_3)_2$-$(CH_2)_3$-SO_3^- 이다.

적합한 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드의 예에는 콜산 (3α,7α,12α-트리히드록시-5β-콜란-24-오산; $R_1=R_3=R_4=R_5=OH$, $R_2=H$), 콜산 나트륨염 (콜산 나트륨), 콜산 리튬, 콜산 칼륨, 글리코콜산 (3α,7α,12α-트리히드록시-5β-콜란-24-오산 N-[카르복시메틸]-아미드; $R_1=R_3=R_4=OH$, $R_2=H$, $R_5=NH-CH_2-COOH$), 글리코콜산 나트륨, 타우로콜산 (3α,7α,12α-트리히드록시-5β-콜란-24-오산 N-[2-술포에틸]아미드; $R_1=R_3=R_4=OH$, $R_2=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), 타우로콜산 나트륨, 데옥시콜산 (3α,12α-디히드록시-5β-콜란-24-오산; $R_1=R_4=R_5=OH$, $R_2=R_3=H$), 데옥시콜산 나트륨, 데옥시콜산 칼륨, 데옥시콜산 리튬, 글리코데옥시콜산 (3α,12α-디히드록시-5β-콜란-24-오산 N-[카르복시메틸]아미드; $R_1=R_4=OH$, $R_2=R_3=H$, $R_5=NH-CH_2-COOH$), 글리코데옥시콜산 나트륨, 타우로데옥시콜산 (3α,12α-디히드록시-5β-콜란-24-오산 N-[2-술포에틸]아미드; $R_1=R_4=OH$, $R_2=R_3=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), 타우로데옥시콜산 나트륨, 체노데옥시콜산 (3α,7α-디히드록시-5β-콜란-24-오산; $R_1=R_3=R_5=OH$, $R_2=R_4=H$), 체노데옥시콜산 나트륨, 글리코체노데옥시콜산 (3α,7α-디히드록시-5β-콜란-24-오산 N-[카르복시메틸]-아미드; $R_1=R_3=OH$, $R_2=R_4=H$, $R_5=NH-CH_2-COOH$), 글리코체노데옥시콜산 나트륨, 타우로체노데옥시콜산 (3α,7α-디히드록시-5β-콜란-24-오산 N-[2-술포에틸]아미드; $R_1=R_3=OH$, $R_2=R_4=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), 타우로체노데옥시콜산 나트륨, 리토콜산 (3α-히드록시-5β-콜란-24-오산; $R_1=R_5=OH$, $R_2=R_3=R_4=H$), 리토콜산 나트륨, 리토콜산 칼륨, 히오콜산 (3α,6α,7α-트리히드록시-5β-콜란-24-오산; $R_1=R_2=R_3=R_5=OH$, $R_4=H$), 히오콜산 나트륨, 히오콜산 리튬, 히오콜산 칼륨, 히오데옥시콜산 (3α,6α-디히드록시-5β-콜란-24-오산; $R_1=R_2=R_5=OH$, $R_3=R_4=H$), 히오데옥시콜산 나트륨, 히오데옥시콜산 리튬, 히오데옥시콜산 칼륨, 콜산 메틸 에스테르, 콜산 에틸 에스테르, 데옥시콜산 에틸 에스테르 및 히오콜산 메틸 에스테르가 있다.

콜산, 글리코콜산, 타우로콜산, 데옥시콜산, 글리코데옥시콜산, 타우로데옥시콜산, 체노데옥시콜산, 글리코체노데옥시콜산, 타우로체노데옥시콜산, 리토콜산, 히오콜산, 히오데옥시콜산의 나트륨, 리튬 또는 칼륨염 또는 메틸 또는 에틸 에스테르, 및 이들의 혼합물이 바람직하다.

담즙산, 예를 들어 우르소콜산 (3α,7β,12α-트리히드록시-5β-콜란-24-오산), 우르소데옥시콜산 (3α,7α-디히드록시-5β-콜란-24-오산), 7-옥소-리토콜산 (3α-히드록시-7-옥소-5β-콜란-24-오산), 리토콜산-3-술페이트 (3α-히드록시-5β-콜란-24-오산 3-술페이트), 노르콜산 및 비스노르콜산, 및 이들의 염, 에스테르 및 아미드가 본 발명에서 사용될 수 있다.

담즙산 및 그의 염, 에스테르 및 아미드는 공지되어 있고, 문헌[Nachr. Chem. Tech. Lab. 43 (1995) 1047, 외, The Bile Acids, Vol. 4, Plenum, New York 1998 및 , Stuttgart, New York 1997, p.248 이하]에 기재되어 있다.

성분 c)로 유용한 적합한 시클로덱스트린은 비치환 시클로덱스트린 및 그의 에스테르, 알킬 에테르, 히드록시알킬 에테르, 알콕시카르보닐알킬 에테르 및 카르복시알킬 에테르 유도체, 및 이들의 염이다.

시클로덱스트린은 시클로덱스트린 글리코실 트랜스퍼라제, 예를 들면, α-, β-, γ- 또는 δ-시클로덱스트린의 작용 하에서 바실루스 마세란(Bacillus maceran) 또는 바실루스 서큘란스(Bacillus circulans)에 의해 녹말이 분해되는 동안 생성되는 1,4-결합의 글루코스 단위가 6, 7 또는 8개인 시클로헥사-, 시클로헵타- 및 시클로옥타-아밀로스이다.

탄소 원자수 2 내지 30, 바람직하게는 탄소 원자수 2 내지 24, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 2 내지 20의 아릴-, 아르알킬- 및 알킬카르복실산, 바람직하게는 아르알킬- 및 알킬카르복실산, 더욱 바람직하게는 알킬카르복실산이 시클로덱스트린 에스테르에 적합한 카르복실산이다.

시클로덱스트린 알킬 에테르, -히드록시알킬 에테르, -알콕시카르보닐알킬 에테르 및 -카르복시알킬 에테르에 적합한 알킬 성분으로서 탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 24, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이 사용될 수 있다.

본 발명에 바람직하게 사용되는 시클로덱스트린은 α-, β- 및 γ-시클로덱스트린, 및 α-, β- 및 γ-시클로덱스트린의 모노-, 디- 및 트리에테르, 모노-, 디- 및 트리에스테르 및 모노에스테르/디에테르이며, 이는 통상적으로 α-, β- 및 γ-시클로덱스트린과 알킬화제, 예를 들면, 디메틸 술페이트 및 탄소 원자수 1 내지 30의 알킬 할라이드, 예컨대, 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 헵틸-, 옥틸클로라이드, 브로마이드, 요오다이드와의 에테르화 반응 및(또는) 산 존재 하에서 아세트산 및 숙신산과의 에스테르화 반응으로 얻어진다.

메틸-α-시클로덱스트린, 메틸-β-시클로덱스트린, 메틸-γ-시클로덱스트린, 에틸-β-시클로덱스트린, 부틸-α-시클로덱스트린, 부틸-β-시클로덱스트린, 부틸-γ-시클로덱스트린, 2,6-디메틸-α-시클로덱스트린, 2,6-디메틸-β-시클로덱스트린, 2,6-디메틸-γ-시클로덱스트린, 2,6-디에틸-β-시클로덱스트린, 2,6-디부틸-β-시클로덱스트린, 2,3,6-트리메틸-α-시클로덱스트린, 2,3,6-트리메틸-β-시클로덱스트린, 2,3,6-트리메틸-γ-시클로덱스트린, 2,3,6-트리옥틸-α-시클로덱스트린, 2,3,6-트리옥틸-β-시클로덱스트린, 2,3,6-트리아세틸-α-시클로덱스트린, 2,3,6-트리아세틸-β-시클로덱스트린, 2,3,6-트리아세틸-γ-시클로덱스트린, (2-히드록시)프로필-α-시클로덱스트린, (2-히드록시)프로필-β-시클로덱스트린, (2-히드록시)-프로필-γ-시클로덱스트린, 부분 또는 완전 아세틸화 또는 숙시닐화된 α-, β- 또는 γ-시클로덱스트린, 2,6-디메틸-3-아세틸-β-시클로덱스트린 및 2,6-디부틸-3-아세틸-β-시클로덱스트린이 바람직하다.

시클로덱스트린의 제조 방법은 공지되어 있고, 문헌[, 10th Ed., Stuttgart/New York 1997, p. 845 이하 및 Chemical Reviews 98 (1998) 1743]에 기재되어 있다.

성분 c)로 적합한 유기 포스페이트는 탄소 원자수 1 내지 30의 알코올과 인산과의 모노-, 디- 또는 트리에스테르, 피로인산과의 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라에스테르, 및 폴리인산과의 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 및 폴리에스테르이다.

적합한 유기 포스파이트는 포스폰산과 탄소 원자수 1 내지 30의 알코올과의 모노-, 디- 또는 트리에스테르이다.

적합한 유기 포스포네이트는 탄소 원자수 1 내지 30의 알코올과 포스폰산, 알킬포스폰산, 아릴포스폰산, 알콕시카르보닐알킬포스폰산, 알콕시카르보닐포스폰산, 시아노알킬 포스폰산 및 시아노 포스폰산과의 모노- 또는 디에스테르, 또는 알킬디포스폰산과의 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라에스테르이다.

적합한 포스포나이트는 탄소 원자수 1 내지 30의 알코올과 아포스폰산 및 아릴아포스폰산과의 디에스테르이다.

적합한 포스피네이트는 탄소 원자수 1 내지 30의 알코올과 포스핀산, 알킬포스핀산, 디알킬포스핀산 및 아릴포스핀산과의 에스테르이다.

적합한 포스피나이트는 탄소 원자수 1 내지 30의 알코올과 알킬아포스핀산, 디알킬아포스핀산 및 아릴아포스핀산과의 에스테르이다.

탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 24, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 20의 일- 또는 다가 아릴-, 아르알킬-, 알콕시알킬- 및 알킬 알코올, 바람직하게는 아르알킬-, 알콕시알킬- 및 알킬 알코올, 더욱 바람직하게는 알콕시알킬- 및 알킬 알코올이 알코올 성분으로 사용될 수 있다.

본 발명에서 유용한 유기 포스페이트, 포스파이트, 포스포네이트, 포스포나이트, 포스피네이트 및 포스피나이트는 통상적으로 인산, 피로인산, 폴리인산, 포스폰산, 알킬포스폰산, 아릴포스폰산, 알콕시카르보닐알킬포스폰산, 알콕시카르보닐포스폰산, 시아노알킬 포스폰산, 시아노 포스폰산, 알킬디포스폰산, 아포스폰산, 포스폰산, 포스핀산, 아포스핀산 또는 이들의 할로겐 유도체, 또는 인 산화물을 탄소 원자수 1 내지 30의 히드록시 화합물, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올, 노나데칸올, 메톡시메탄올, 에톡시메탄올, 프로폭시메탄올, 부톡시메탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 페놀, 히드록시아세트산 에틸 에스테르, 히드록시아세트산 프로필 에스테르, 히드록시프로피온산 에틸 에스테르, 히드록시프로피온산 프로필 에스테르, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,2,3-트리히드록시프로판, 1,1,1-트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨과 반응시켜서 얻는다.

인산 트리에틸 에스테르, 인산 트리부틸 에스테르, 인산 트리옥틸 에스테르, 인산 트리스(2-에틸헥실)에스테르, 인산 트리스(2-부톡시에틸) 에스테르, 부틸포스폰산 디부틸 에스테르, 페닐포스폰산 디옥틸 에스테르, 포스포노포름산 트리에틸 에스테르, 포스포노아세트산 트리메틸 에스테르, 포스포노아세트산 트리에틸 에스테르, 2-포스포노프로피온산 트리메틸 에스테르, 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르, 2-포스포노프로피온산 트리프로필 에스테르, 2-포스포노프로피온산 트리부틸 에스테르, 3-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르, 트리부틸포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 트리스-(3-에틸옥세타닐-3-메틸)포스파이트 및 헵타키스(디프로필렌글리콜)포스파이트가 바람직하다.

인산, 포스폰산, 포스폰산, 아포스폰산, 포스핀산 및 아포스핀산의 제조 방법은 공지되어 있으며, 문헌[: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th edition, 1996, p. 737 이하; Roempp Lexikon Chemie, Vol. 4, 10th Ed., Stuttgart/New York, 1998, p. 3280 이하; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A19, 5th Ed., 1991, p. 545 이하; , Methoden der organischen Chemie, Vol. XII/1 and XII/2, Stuttgart 1963/1964]에 기재되어 있다.

성분 c)로서 적합한 α,β-불포화 카르복실산 에스테르는 아크릴산 및 알킬-, 알콕시-, 알콕시카르보닐- 및 알콕시카르보닐알킬아크릴산과 탄소 원자수 1 내지 30의 알코올 및 폴리에테르 폴리올과의 모노-, 디-, 트리- 및 폴리에스테르이다.

탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 24, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 20의 1가, 2가, 3가 및 다가 아릴-, 아르알킬-, 알콕시알킬- 및 알킬알코올, 바람직하게는 아르알킬-, 알콕시알킬- 및 알킬알코올, 더욱 바람직하게는 알콕시알킬- 및 알킬알코올이 알코올 성분으로 사용될 수 있다.

폴리알킬렌 글리콜 및 폴리알킬렌 글리콜 에테르, 바람직하게는 분자량 200 내지 10,000, 바람직하게는 300 내지 9000, 더욱 바람직하게는 400 내지 8000의 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜, 및 이들의 에테르가 또한 알코올 성분으로 사용될 수 있다.

본 발명에 유용한 α,β-불포화 카르복실산은 2-메틸아크릴산 (메타크릴산), 3-메틸아크릴산 (크로톤산), 트랜스-2,3-디메틸아크릴산 (티글산), 3,3-디메틸아크릴산 (세네시오산) 및 3-메톡시아크릴산과 같은 탄소 원자수 1 내지 20의 아크릴산 및 알킬-, 알콕시- 및 알콕시카르보닐알킬아크릴산, 바람직하게는 아크릴산, 2-메틸아크릴산, 3-메틸아크릴산 및 3-메톡시아크릴산, 더욱 바람직하게는 아크릴산 및 2-메틸아크릴산이다.

본 발명에서 유용한 α,β-불포화 카르복실산 에스테르는 탄소 원자수 1 내지 30의 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 및 폴리히드록시 화합물, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 에탄디올 (에틸렌 글리콜), 1-프로판올, 2-프로판올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2,3-프로판트리올 (글리세롤), 부탄올, 2-부탄올, i-부탄올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2,3-부탄트리올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 1-노난올, 1-데칸올,

1-도데칸올, 1-트리데칸올, 1-테트라데칸올, 1-헥사데칸올, 1-헵타데칸올, 9-옥타데칸올, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 펜타에리트리톨, 메톡시메탄올, 에톡시메탄올, 프로폭시메탄올, 부톡시메탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 히드록시아세트산 메틸 에스테르, 히드록시아세트산 에틸 에스테르, 히드록시아세트산 프로필 에스테르, 히드록시프로피온산 메틸 에스테르, 히드록시프로피온산 에틸 에스테르, 히드록시프로피온산 프로필 에스테르 및 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜과 같은 폴리에테르 폴리올을 상응하는 α,β-불포화 카르복실산과 임의로 촉매 존재하에 임의로 에스테르화시켜 얻는다.

아크릴산 및 메타크릴산과 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2,3-프로판트리올 (글리세롤), 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 에톡실레이트, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 프로폭실레이트, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜과의 모노-, 디- 및 트리에스테르가 바람직하다.

폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,2,3-프로판트리올 디아크릴레이트, 1,2,3-프로판트리올 디메타크릴레이트, 1,2,3-프로판트리올 트리아크릴레이트, 1,2,3-프로판트리올-1,3-(2-히드록시프로폭실레이트) 디아크릴레이트, 1,2,3-프로판트리올-프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 1,4-부탄디올 아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 트리아크릴레이트, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 에톡실레이트 트리메타크릴레이트, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트 및 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 프로폭실레이트 트리메타크릴레이트가 더욱 바람직한 α,β-불포화 카르복실산 에스테르이다.

α,β-불포화 카르복실산 에스테르의 제조 방법은 공지되어 있고, 문헌[: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th Ed., 1996, p.737 이하; , Vol. 4, 10th Ed., Stuttgart/New York, 1998, p. 3286 이하; , Vol. A19, 5th Ed. p. 991 이하; : Methoden der organischen Chemie Vol. XII/1 and XII/2, Stuttgart 1963/1964]에 기재되어 있다.

성분 c)로 적합한 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물의 구조 특징에는 그의 양친성 분자 구조가 포함된다. " 양친성 분자 구조" 란 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물이 하나 이상의 친수성 이온기 (또는 하나 이상의 친수성 이온 분자 부분) 및 하나 이상의 소수성기 (또는 하나 이상의 소수성 분자 부분)를 갖는 것을 의미한다. 이러한 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물의 예로는 계면 활성제, 비누, 유화제, 세제 및 분산제가 포함된다.

친수성 이온기는 음이온성, 양이온성, 또는 쯔비터이온성 (양쪽성)일 수 있다. 음이온기의 예에는 카르복실레이트, 술포네이트, 술페이트, 티오술페이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 포스페이트 또는 디티오포스페이트기가 있다. 양이온기의 예에는 암모늄, 포스포늄 또는 술포늄기가 있다. 쯔비터이온기의 예에는 베타인, 술포베타인 또는 아민 옥시드기가 있다.

소수성기는 바람직하게는 C_2-C_{50} 탄화수소기, 예를 들면 아릴, 아르알킬 및 알킬기이다. 하지만, 플루오로알킬, 실라알킬, 티아알킬 또는 옥사알킬기도 또한 본 발명에 적합하다.

친수성 음이온기를 갖는 적합한 화합물류의 예로는 카르복실레이트, 예를 들면 알킬카르복실레이트 (비누), 에테르 카르복실레이트 (카르복시메틸화 에톡실레이트), 폴리카르복실레이트, 예를 들면 말로네이트 및 숙시네이트, 담즙산염, 예를 들면 염 형태에서 술포알킬 및 카르복시알킬기를 갖는 담즙산 아미드, 아미노산 유도체, 예를 들면 사르코시드 (알카노일사르코시네이트), 술폰아미도카르복실레이트, 술페이트, 예를 들면 알킬 술페이트, 에테르 술페이트, 예를 들면, 지방 알코올 에테르 술페이트, 아릴 에테르 술페이트 또는 아미도 에테르 술페이트, 술페이트화 카르복실레이트, 술

페이트화 카르복실산 글리세리드, 술페이트화 카르복실산 에스테르, 술페이트화 카르복실산 아미드, 술포네이트, 예를 들면 알킬-, 아릴- 및 알킬아릴술포네이트, 술포네이트화 카르복실레이트, 술포네이트화 카르복실산 에스테르, 술포네이트화 카르복실산 아미드, 카르복실 에스테르 술포네이트, 예를 들면 α-술포 지방산 에스테르, 카르복시아미드 술포네이트, 술포숙신산 에스테르, 에테르 술포네이트, 티오술페이트, 포스페이트, 예를 들면 알킬포스페이트 또는 글리세롤 포스페이트, 포스포네이트, 포스피네이트 및 디티오포스페이트이 있다.

친수성 양이온기를 갖는 적합한 화합물류의 예로는 알킬, 아릴 및 아르알킬기를 갖는 1급, 2급, 3급 및 4급 암모늄염, 알콕실화 암모늄염, 4급 암모늄 에스테르, 벤질암모늄염, 알칸올암모늄염, 피리디늄염, 이미다졸리늄염, 옥사졸리늄염, 티아졸리늄염, 아민 옥시드의 염, 술포늄염, 퀴놀리늄염, 이소퀴놀리늄염 및 트로필륨염이 있다.

친수성 쯔비터이온 (양쪽성)기를 갖는 적합한 화합물류의 예로는 아민 옥시드, 이미다졸리늄 유도체, 예를 들면 이미다졸리늄 카르복실레이트, 베타인, 예를 들면 알킬- 및 아미도프로필베타인, 술포베타인, 아미노카르복실산 및 포스포리피드, 예를 들면 포스파티딜콜린 (레시틴)이 있다.

이온성 표면 또는 계면 활성 화합물은 또한 수종 이상의 친수성 (음이온 및(또는) 양이온 및(또는) 쯔비터이온)기 또는 분자 부분을 함유할 수도 있다.

본 발명에 사용하기에 적합한 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물은 일반적으로 잘 알려져 있고 예를 들면 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5판, 제A25권, pp. 747-817, VCH, Weinheim, 1994; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4판, 제23권, pp. 477-541, John Wiley & Sons, New York, 1997; Tensid-Taschenbuch, 2판, H. Stache (ed.), Carl Hanser Verlag, Munich, 1982; Surfactant Science Series, 제1-74권, M.J. Schick (consulting editor), Marcel Decker, New York, 1967-1998; Methods in Enzymology, 제182권, M.P. Deutscher (ed.), pp. 239-253, Academic Press, San Diego, 1990]에 상세하게 기재되어 있다.

본 발명의 DMC 촉매의 성분 c)는 상기 기재된 2종의 상이한 착물화 성분을 포함한다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서, DMC 촉매는 인 화합물과 α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 인 화합물과 시클로덱스트린, 인 화합물과 폴리에스테르, 인 화합물과 글리코시드, 또는 인 화합물과 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드의 조합물을 포함하는 착물화 성분을 포함한다. 인 화합물과 α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 인 화합물과 폴리에스테르, 인 화합물과 글리코시드, 또는 인 화합물과 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드의 조합물을 포함하는 착물화 성분이 특히 바람직하다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시태양에서, DMC 촉매는 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 시클로덱스트린, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 폴리에스테르, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 글리시딜 에테르, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 또는 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 인 화합물의 조합물을 포함하는 착물화 성분을 포함한다. 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 폴리에스테르, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 글리시딜 에테르, 또는 다가 알코올의 카르복실산 에스테르와 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드의 조합물을 포함하는 착물화 성분이 특히 바람직하다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시태양에서, DMC 촉매는 α,β-불포화 카르복실산 에스테르와 시클로덱스트린, α,β-

불포화 카르복실산 에스테르와 폴리에스테르, α,β-불포화 카르복실산 에스테르와 글리코시드, α,β-불포화 카르복실산 에스테르와 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, α,β-불포화 카르복실산 에스테르와 인 화합물, 또는 α,β-불포화 카르복실산 에스테르와 다가 알코올의 카르복실산 에스테르의 조합물을 포함하는 착물화 성분을 포함한다. α,β-불포화 카르복실산 에스테르와 글리코시드, α,β-불포화 카르복실산 에스테르와 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 또는 α,β-불포화 카르복실산 에스테르와 인 화합물의 조합물을 포함하는 착물화 성분이 특히 바람직하다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시태양에서, DMC 촉매는 시클로덱스트린과 글리시딜 에테르, 시클로덱스트린과과 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 시클로덱스트린과 인 화합물, 시클로덱스트린과 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 또는 시클로덱스트린과 α,β-불포화 카르복실산 에스테르의 조합물을 포함하는 착물화 성분을 포함한다. 시클로덱스트린과 글리시딜 에테르, 시클로덱스트린과과 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 또는 시클로덱스트린과 α,β-불포화 카르복실산 에스테르의 조합물을 포함하는 착물화 성분이 특히 바람직하다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시태양에서, DMC 촉매는 폴리에스테르와 인 화합물, 폴리에스테르와 다가 알코올의 카르복실산, 또는 폴리에스테르와 α,β-불포화 카르복실산 에스테르의 조합물을 포함하는 착물화 성분을 포함한다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시태양에서, DMC 촉매는 글리코시드와 글리시딜 에테르, 글리코시드와 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 글리코시드와 인 화합물, 글리코시드와 다가 알코올의 카르복실산, 또는 글리코시드와 α,β-불포화 카르복실산 에스테르의 조합물을 포함하는 착물화 성분을 포함한다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시태양에서, DMC 촉매는 글리시딜 에테르와 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 글리시딜 에테르와 인 화합물, 글리시딜 에테르와 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 글리시딜 에테르와 α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 글리시딜 에테르와 시클로덱스트린, 또는 글리시딜 에테르와 글리코시드의 조합물을 포함하는 착물화 성분을 포함한다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시태양에서, DMC 촉매는 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드와 인 화합물, 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드와 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드와 α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드와 시클로덱스트린, 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드와 글리코시드, 또는 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드와 글리시딜 에테르의 조합물을 포함하는 착물화 성분을 포함한다.

본 발명의 DMC 촉매는 통상적으로 원소 분석, 열무게 측정, 또는 착물화 성분의 추출 제거 후 중량 측정에 의해 분석한다. 본 발명에 따른 촉매는 결정질, 부분 결정질 또는 비정질일 수 있다. 결정도의 분석은 통상적으로 분말 X-선 회절법에 의해 수행한다.

본 발명에 따른 바람직한 DMC 촉매는 성분 a)로 헥사시아노코발트(III)산 아연 및 성분 b)로 tert-부탄올을 포함한다.

본 발명의 DMC 촉매는 통상적으로 수용액 중에서 유기 착물 리간드 b) (관능화 중합체, 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르 및 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물이 아님) 존재하에 및 착물화 성분 c)의 존재하에 금속염, 바람직하게는 화학식 1의 금속염과 금속 시아나이드염, 바람직하게는 화학식 2의 금속 시아나이드염을 반응시킴으로써 제조된다.

바람직하게는, 금속염 (예를 들면, 화학량론적 과량 (금속 시아나이드염을 기준으로 50 몰% 이상)으로 사용한 염화아연) 및 금속 시아나이드염 (예를 들면, 헥사시아노코발트산 칼륨)의 수용액을 유기 착물 리간드 b) (예를 들면, tert-부탄올) 존재하에 반응시킨다. DMC 화합물 a) (예를 들면, 헥사시아노코발트산 아연), 물, 과량의 금속염 및 유기 착물 리간드 b)를 포함하는 현탁액이 형성된다.

유기 착물 리간드 b)는 금속염 및(또는) 금속 시아나이드염의 수용액 중에 존재하거나, 또는 DMC 화합물 a)의 침전 후 얻어진 현탁액에 직접 첨가된다. 수용액과 유기 착물 리간드 b)의 혼합물을 격렬하게 교반하는 것이 바람직하다. 그 다음, 형성된 현탁액을 착물화 성분 c)의 혼합물로 처리한다. 착물화 성분 c)의 혼합물은 물과 유기 착물 리간드 b)의 혼합물에서 사용하는 것이 바람직하다.

그다음, 원심분리 또는 여과와 같은 공지된 기술을 사용하여 현탁액으로부터 DMC 촉매를 단리시킨다. 본 발명의 바람직한 실시태양에서는, 단리된 DMC 촉매를 유기 착물 리간드 b)의 수용액으로 세척한다 (예를 들어, 재현탁시킨 후 여과 또는 원심분리에 의해 다시 단리시킴). 수용성 부산물, 예컨대 염화칼륨은 DMC 촉매를 유기 착물 리간드 b)의 수용액으로 세척함으로써 DMC 촉매로부터 제거한다.

수성 세척액 중의 유기 착물 리간드 b)의 양은 수성 세척액 총중량을 기준으로 40 내지 80 중량%인 것이 바람직하다. 소량, 바람직하게는 수성 세척액 총중량을 기준으로 0.5 내지 5 중량%의 착물화 성분 c)를 수성 세척액에 첨가하는 것이 바람직하다.

DMC 촉매를 1회 이상 세척하는 것이 바람직하다. 이는 상기한 수성 세척액 과정을 반복함으로써 달성될 수 있다. 그러나, 추가의 세척 과정에서는 비수성 세척액을 사용하는 것이 바람직하다. 비수성 세척액은 유기 착물 리간드 b)와 착물화 성분 c)의 혼합물을 포함한다.

그다음 세척된 촉매를 임의로 분쇄한 후, 20 내지 100 ℃의 온도 및 0.1 mbar 내지 1,013 mbar의 압력에서 건조시킨다.

본 발명은 또한 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법에 있어서 본 발명에 따른 DMC 촉매의 용도에 관한 것이다.

에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및 이들의 혼합물이 본 발명에서 알킬렌 옥시드로서 바람직하게 사용된다. 알콕실화에 의한 폴리에테르쇄의 합성은 단지 1종의 단량체성 에폭시드를 사용하여 수행되거나 또는 2 또는 3종의 상이한 단량체성 에폭시드를 사용하여 랜덤하게 또는 블록 방식으로 수행될 수 있다. 더 상세한 사항은 문헌[Ullmanns Encyclopaedie der industriellen Chemie, 제A21권, 1992, p. 670 이하]에서 찾을 수 있다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물은 수평균 분자량이 18 내지 2,000이고 히드록실기가 1 내지 8개인 화합물이다. 이러한 출발 화합물의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 헥사메틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 분해 전분 또는 물이 있다.

상기한 저분자량 출발 화합물로부터 통상의 알칼리 촉매에 의해 제조되고, 수평균 분자량이 200 내지 2,000인 올리고머성 알콕실화 생성물인, 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물이 본 발명에서 바람직하게 사용된다.

본 발명의 DMC 촉매로 촉진된 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물로의 알킬렌 옥시드의 중부가 반응은 20 내지 200 ℃, 바람직하게는 40 내지 180 ℃, 더욱 바람직하게는 50 내지 150 ℃의 온도에서 진행된다. 이 반응은 0.0001 내지 20 bar의 전체 압력에서 수행할 수 있다. 중부가 반응은 벌크로 또는 톨루엔 및(또는) 테트라히드로푸란(" THF")과 같은 불활성 유기 용매 중에서 수행할 수 있다. 용매의 양은 통상적으로 제조될 폴리에테르 폴리올의 총중량을 기준으로 10 내지 30 중량%이다.

DMC 촉매 농도는 상술한 반응 조건 하에서 중부가 반응을 충분히 조정할 수 있도록 선택된다. 촉매 농도는 제조될 폴리에테르 폴리올의 총중량을 기준으로 0.0005 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.001 내지 0.0025 중량%이다.

본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올의 수평균 분자량은 500 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 1,000 내지 50,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 2,000 내지 20,000 g/mol이다.

중부가 반응은 연속식 또는 불연속식으로 (예를 들면, 배치식 또는 반배치식 공정) 수행할 수 있다.

DMC 촉매의 현저하게 증가된 활성 때문에 본 발명의 DMC 촉매는 저농도 (제조될 폴리에테르 폴리올의 양을 기준으로 100 ppm 이하)로 사용할 수 있다. 폴리우레탄 제조에서, 폴리에테르 폴리올을 본 발명에 따른 DMC 촉매의 존재 하에서 제조하면 얻어진 폴리우레탄의 제품 품질에 불리한 영향없이 폴리에테르 폴리올로부터 DMC 촉매의 제거 단계를 생략할 수 있다 [, 제7권, Polyurethane, 3판, 1993, p.25-32 및 57-67].

< 실시예>

촉매 제조

실시예 1

인 화합물 및 α,β-불포화 카르복실산 에스테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 I)의 제조:

증류수 20 ㎖ 중의 염화아연 12.5 g (91.5 mmol)의 용액을 증류수 70 ㎖ 중의 헥사시아노코발트산 칼륨 4 g (12 mmol)의 용액에 격렬하게 교반 (24,000 rpm)하면서 첨가하였다. 그 직후, tert-부탄올 50 g과 증류수 50 g의 혼합물을 형성된 현탁액에 첨가하고, 이 혼합물을 10분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 rpm). 그다음 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (M_n 575 g/mol) 0.5 g, 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 0.5 g, tert-부탄올 1 g 및 증류수 100 g의 혼합물을 첨가하고, 이 혼합물을 3분 동안 교반하였다 (1,000 rpm). 고형분을 여과하여 단리시키고, 후속적으로 tert-부탄올 70 g, 증류수 30 g, 글리세롤 트리카프로에이트 0.5 g 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 0.5 g의 혼합물과 함께 10분 동안 교반하고 (10,000 rpm), 다시 여과하였다. 마지막으로, tert-부탄올 100 g, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (M_n 575 g/mol) 0.5 g과 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 0.5 g의 혼합물과 함께 고형분을 10분 동안 다시 교반하였다 (10,000 rpm). 여과한 후, 정상 압력하의 50 ℃에서 촉매를 일정한 양으로 건조시켰다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 6.0 g

원소 분석:

코발트 = 10.9 중량%, 아연 = 24.9 중량%.

실시예 2

인 화합물 및 시클로덱스트린을 포함하는 DMC 촉매 (촉매 II)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 2,6-디메틸-β-시클로덱스트린 (BETA W 7 M 1.8, 와커-케미 게엠베하 (Wacker-Chemie GmbH), 뮌헨 데-81737 소재) 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.8 g

원소 분석:

코발트 = 10.7 중량%, 아연 = 24.3 중량%.

실시예 3

인 화합물 및 폴리에스테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 III)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리(2-메틸-1,3-프로필렌 글루타레이트) (M_n1,020) 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.4 g

원소 분석:

코발트 = 9.9 중량%, 아연 = 23.4 중량%.

실시예 4

인 화합물 및 글리코시드를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 IV)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 알킬 폴리글리코시드 (GLUCOPON(등록상표) 650 EC, 헨켈 (Henkel) KGaA, 뒤셀도르프 데-40589 소재) 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.3 g

원소 분석:

코발트 = 11.2 중량%, 아연 = 25.2 중량%.

실시예 5

인 화합물 및 담즙산 유도체를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 V)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 콜산 나트륨염 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.7 g

원소 분석:

코발트 = 14.0 중량%, 아연 = 32.0 중량%.

실시예 6

다가 알코올의 카르복실산 에스테르 및 α,β-불포화 카르복실산 에스테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 VI)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리에틸렌 글리콜 소르비탄 모노올레에이트 (DISPONIL(등록상표) SMO 120, 헨켈 KGaA, 뒤셀도르프 데-40589 소재) 및 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (M_n575 g/mol)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.2 g

원소 분석:

코발트 = 9.6 중량%, 아연 = 21.9 중량%.

실시예 7

다가 알코올의 카르복실산 에스테르 및 시클로덱스트린을 포함하는 DMC 촉매 (촉매 VII)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리에틸렌 글리콜 소르비탄 모노올레에이트 (DISPONIL(등록상표) SMO 120) 및 2,6-디메틸-β-시클로덱스트린 (BETA W 7 M 1.8)을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.6 g

원소 분석:

코발트 = 10.1 중량%, 아연 = 22.1 중량%.

실시예 8

다가 알코올의 카르복실산 에스테르 및 폴리에스테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 VIII)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 글리세롤 트리카프로에이트 및 폴리(2-메틸-1,3-프로필렌 글루타레이트) (M_n 1,020)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.2 g

원소 분석:

코발트 = 10.1 중량%, 아연 = 23.8 중량%.

실시예 9

다가 알코올의 카르복실산 에스테르 및 글리코시드를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 IX)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 글리세롤 트리카프로에이트 및 알킬 폴리글리코시드 (GLUCOPON(등록상표) 650 EC)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 3.8 g

원소 분석:

코발트 = 10.2 중량%, 아연 = 24.7 중량%.

실시예 10

다가 알코올의 카르복실산 에스테르 및 글리시딜 에테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 X)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 글리세롤 트리카프로에이트 및 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (M_n 640 g/mol)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.4 g

원소 분석:

코발트 = 11.1 중량%, 아연 = 24.9 중량%.

실시예 11

다가 알코올의 카르복실산 에스테르 및 담즙산 유도체를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XI)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 글리세롤 트리카프로에이트 및 콜산 나트륨염을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.5 g

원소 분석:

코발트 = 13.0 중량%, 아연 = 30.0 중량%.

실시예 12

α,β-불포화 카르복실산 에스테르 및 시클로덱스트린을 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XII)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (M_n 575 g/mol) 및 2,6-디메틸-β-시클로덱스트린 (BETA W 7 M 1.8)을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.7 g

원소 분석:

코발트 = 10.5 중량%, 아연 = 23.5 중량%.

실시예 13

α,β-불포화 카르복실산 에스테르 및 폴리에스테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XIII)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (M_n 575 g/mol) 및 폴리(2-메틸-1,3-프로필렌 글루타레이트) (M_n 1,020)을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.6 g

원소 분석:

코발트 = 11.3 중량%, 아연 = 25.6 중량%.

실시예 14

α,β-불포화 카르복실산 에스테르 및 글리코시드를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XIV)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (M_n 575 g/mol) 및 알킬 폴리글리코시드 (GLUCOPON(등록상표) 650 EC)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.7 g

원소 분석:

코발트 = 9.5 중량%, 아연 = 21.9 중량%.

실시예 15

α,β-불포화 카르복실산 에스테르 및 글리시딜 에테르 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XV)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (M_n 575 g/mol) 및 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (M_n 640 g/mol)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.3 g

원소 분석:

코발트 = 8.4 중량%, 아연 = 20.4 중량%.

실시예 16

α,β-불포화 카르복실산 에스테르 및 담즙산 유도체를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XVI)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (M_n 575 g/mol) 및 콜산 나트륨염을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.6 g

원소 분석:

코발트 = 11.5 중량%, 아연 = 26.4 중량%.

실시예 17

시클로덱스트린 및 글리시딜 에테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XVII)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (M_n 640 g/mol) 및 2,6-디메틸-β-시클로덱스트린 (BETA W 7 M 1.8)을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.1 g

원소 분석:

코발트 = 9.4 중량%, 아연 = 22.4 중량%.

실시예 18

시클로덱스트린 및 담즙산 유도체를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XVIII)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 2,6-디메틸-β-시클로덱스트린 (BETA W 7 M 1.8) 및 콜산 나트륨염을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.3 g

원소 분석:

코발트 = 11.4 중량%, 아연 = 26.7 중량%.

실시예 19

글리코시드 및 글리시딜 에테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XIX)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 알킬 폴리글리코시드 (GLUCOPON(등록상표) 650 EC) 및 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (M_n640 g/mol)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 6.3 g

원소 분석:

코발트 = 10.0 중량%, 아연 = 22.6 중량%.

실시예 20

글리코시드 및 담즙산 유도체를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XX)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 알킬 폴리글리코시드 (GLUCOPON(등록상표) 650 EC) 및 콜산 나트륨염을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.4 g

원소 분석:

코발트 = 11.6 중량%, 아연 = 27.8 중량%.

실시예 21

글리시딜 에테르 및 담즙산 유도체를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XXI)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (M_n 640 g/mol) 및 콜산 나트륨염을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 6.6 g

원소 분석:

코발트 = 9.0 중량%, 아연 = 21.4 중량%.

실시예 22

인 화합물 및 α,β-불포화 카르복실산 에스테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XXII)의 제조:

실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 착물화 성분으로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 대신에 트리메틸올프로판 에톡실레이트 (14/3 EO/OH) 트리아크릴레이트 및 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 6.3 g

원소 분석:

코발트 = 9.2 중량%, 아연 = 21.2 중량%.

실시예 23 (비교예)

다가 알코올의 카르복실산을 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XXIII)의 제조:

증류수 20 ㎖ 중의 염화아연 12.5 g (91.5 mmol)의 용액을 증류수 75 ㎖ 중의 헥사시아노코발트산 칼륨 4 g (12 mmol)의 용액에 격렬하게 교반 (24,000 rpm)하면서 첨가하였다. 그 직후, tert-부탄올 50 g과 증류수 50 g의 혼합물을 형성된 현탁액에 첨가하고, 이 혼합물을 10분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 rpm). 그다음 글리세롤 트리카프로에이트 1 g, tert-부탄올 1 g 및 증류수 100 g의 혼합물을 첨가하고, 이 혼합물을 3분 동안 교반하였다 (10,000 rpm). 고형분을 여과하여 단리시키고, 후속적으로 tert-부탄올 70 g, 증류수 30 g 및 글리세롤 트리카프로에이트 1 g의 혼합물과 함께 10분 동안 교반하고 (10,000 rpm), 다시 여과하였다. 마지막으로, tert-부탄올 100 g 및 글리세롤 트리카프로에이트 0.5 g의 혼합물과 함께 고형분을 10분 동안 다시 교반하였다 (10,000 rpm). 여과한 후, 정상 압력 하의 50 ℃에서 촉매를 일정한 양으로 건조시켰다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.3 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출:

코발트 = 12.3 중량%, 아연 = 27.0 중량%, tert-부탄올 = 7.0 중량%, 글리세롤 트리카프로에이트 = 3.7 중량%.

실시예 24 (비교예)

인 화합물을 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XXIV)의 제조:

실시예 23에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 글리세롤 트리카프로에이트 대신에 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.9 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출:

코발트 = 10.2 중량%, 아연 = 25.3 중량%, tert-부탄올 = 2.3 중량%, 2-포스포노프로피온산 트리에틸 에스테르 = 26.1 중량%.

실시예 25 (비교예)

글리시딜 에테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XXV)의 제조:

실시예 23에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 글리세롤 트리카프로에이트 대신에 평균 분자량이 640인 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 6.0 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출:

코발트 = 8.7 중량%, 아연 = 20.2 중량%, tert-부탄올 = 4.2 중량%, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 = 30.5 중량%.

실시예 26 (비교예)

폴리에스테르를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XXVI)의 제조:

실시예 23에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 글리세롤 트리카프로에이트 대신에 평균 분자량이 2,300이고 OH가가 50 ㎎ KOH/g인 디에틸렌 글리콜을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 3.9 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출:

코발트 = 12.2 중량%, 아연 = 25.7 중량%, tert-부탄올 = 7.1 중량%, 폴리에스테르 = 12.3 중량%.

실시예 27 (비교예)

담즙산 유도체를 포함하는 DMC 촉매 (촉매 XXVII)의 제조:

실시예 23에 기재된 바와 같은 절차를 수행하였으나, 글리세롤 트리카프로에이트 대신에 콜산 나트륨염을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.2 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출:

코발트 = 12.6 중량%, 아연 = 27.3 중량%, tert-부탄올 = 10.9 중량%, 콜산 나트륨염 = 4.3 중량%.

폴리에테르 폴리올의 제조:

폴리프로필렌 글리콜 출발물질 (수평균 분자량 = 1,000 g/mol) 50 g과 DMC 촉매 20 ㎎ (제조될 폴리에테르 폴리올의 양을 기준으로 100 ppm)을 불활성 기체 (아르곤) 하의 500 ㎖ 압력 반응기에 도입하고, 교반하면서 105 ℃로 가열하였다. 그다음 프로필렌 옥시드 (약 5 g)를 전체 압력이 2.5 bar로 상승할 때까지 한번에 모두 첨가하였다. 반응기에서 가속된 압력 강하가 관찰되면 프로필렌 옥시드만을 더 첨가하였다. 가속된 압력 강하는 DMC 촉매가 활성화되었다는 것을 나타낸다. 그다음 나머지 프로필렌 옥시드 (145 g)를 2.5 bar의 일정한 전체 압력에서 연속적으로 첨가하였다. 프로필렌 옥시드의 첨가를 완료하고 105 ℃에서 2 시간 동안 반응시킨 후, 휘발성 성분을 90 ℃ (1 mbar)에서 증류 제거한 다음 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.

얻어진 폴리에테르 폴리올을 OH가, 이중 결합 함량 및 점도를 측정하여 특성화하였다.

반응 과정은 시간/전환 곡선 (프로필렌 옥시드 소모량 [g] 대 반응 시간 [분])을 사용하여 추적하였다. 유도 시간은 시간/전환 곡선의 가장 가파른 지점에서의 접선과 이 곡선의 연장 기준선과의 교점으로부터 결정하였다. 촉매 활성에서 중요한 프로폭실화 시간은 촉매 활성화 (유도 시간의 종료 시점)와 프로필렌 옥시드 첨가 완료 사이의 기간에 상응한다. 전체 반응 시간은 유도 시간과 프로폭실화 시간의 합이다.

실시예 28

촉매 I (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 251 분

프로폭실화 시간: 27 분

전체 반응 시간: 278 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 29.2

이중 결합 함량 (mmol/kg): 7

25 ℃에서의 점도 (mPas): 871

실시예 29

촉매 III (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 126 분

프로폭실화 시간: 50 분

전체 반응 시간: 176 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 29.9

이중 결합 함량 (mmol/kg): 9

25 ℃에서의 점도 (mPas): 878

실시예 30

촉매 IV (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 163 분

프로폭실화 시간: 52 분

전체 반응 시간: 215 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 30.1

이중 결합 함량 (mmol/㎏): 7

25 ℃에서의 점도 (mPas): 821

실시예 31

촉매 V (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 165 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 175 분

실시예 32

촉매 VI (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 160 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 170 분

실시예 33

촉매 VII (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 240 분

프로폭실화 시간: 5 분

전체 반응 시간: 245 분

실시예 34

촉매 VIII (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 165 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 175 분

실시예 35

촉매 IX (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 100 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 110 분

실시예 36

촉매 X (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 150 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 160 분

실시예 37

촉매 XI (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 155 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 165 분

실시예 38

촉매 XII (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 320 분

프로폭실화 시간: 5 분

전체 반응 시간: 325 분

실시예 39

촉매 XIII (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 106 분

프로폭실화 시간: 43 분

전체 반응 시간: 149 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 29.3

이중 결합 함량 (mmol/㎏): 6

25 ℃에서의 점도 (mPas): 835

실시예 40

촉매 XIV (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 205 분

프로폭실화 시간: 5 분

전체 반응 시간: 210 분

실시예 41

촉매 XV (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 320 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 330 분

실시예 42

촉매 XVI (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 160 분

프로폭실화 시간: 43 분

전체 반응 시간: 203 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 29.5

이중 결합 함량 (mmol/㎏): 8

25 ℃에서의 점도 (mPas): 842

실시예 43

촉매 XVII (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 265 분

프로폭실화 시간: 5 분

전체 반응 시간: 270 분

실시예 44

촉매 XVIII (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 250 분

프로폭실화 시간: 5 분

전체 반응 시간: 255 분

실시예 45

촉매 XIX (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 105 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 115 분

실시예 46

촉매 XX (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 265 분

프로폭실화 시간: 5 분

전체 반응 시간: 270 분

실시예 47

촉매 XXI (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 135 분

프로폭실화 시간: 5 분

전체 반응 시간: 140 분

실시예 48

촉매 XXII (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 135 분

프로폭실화 시간: 10 분

전체 반응 시간: 145 분

실시예 49 (비교예)

촉매 XXIII (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 133 분

프로폭실화 시간: 50 분

전체 반응 시간: 183 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 30.0

이중 결합 함량 (mmol/㎏): 6

25 ℃에서의 점도 (mPas): 845

실시예 50 (비교예)

촉매 XXIV (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 99 분

프로폭실화 시간: 110 분

전체 반응 시간: 209 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 29.9

이중 결합 함량 (mmol/㎏): 10

25 ℃에서의 점도 (mPas): 862

실시예 51 (비교예)

촉매 XXV (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 154 분

프로폭실화 시간: 37 분

전체 반응 시간: 191 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 30.7

이중 결합 함량 (mmol/kg): 7

25 ℃에서의 점도 (mPas): 809

실시예 52 (비교예)

촉매 XXVI (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 130 분

프로폭실화 시간: 150 분

전체 반응 시간: 280 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 29.5

이중 결합 함량 (mmol/kg): 5

25 ℃에서의 점도 (mPas): 861

실시예 53 (비교예)

촉매 XXVII (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 217 분

프로폭실화 시간: 33 분

전체 반응 시간: 250 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (㎎ KOH/g): 29.6

이중 결합 함량 (mmol/kg): 6

25 ℃에서의 점도 (mPas): 855

발명의 효과

활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시키는 폴리에테르 폴리올 제조에서 본 발명의 촉매를 사용함으로써 활성이 증가되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 1종 이상의 이중 금속 시아나이드 화합물;

b) 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 알코올, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로즈, 폴리아세탈, 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 담즙산염, 담즙산 에스테르, 담즙산 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 또는 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물이 아닌 1종 이상의 유기 착물 리간드; 및

c) 각 착물화 성분이 독립적으로 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 알코올, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로즈, 폴리아세탈, 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 담즙산염, 담즙산 에스테르, 담즙산 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 또는 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물을 포함하는 2종의 상이한 착물화 성분

을 포함하는 이중 금속 시아나이드 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, 물 및(또는) 수용성 금속염을 추가로 포함하는 이중 금속 시아나이드 촉매.

청구항 3.

제1항에 있어서, 이중 금속 시아나이드 화합물이 헥사시아노코발트(III)산 아연인 이중 금속 시아나이드 촉매.

청구항 4.

제1항에 있어서, 유기 착물 리간드가 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르 ,에스테르, 아미드, 우레아, 니트릴, 술피드 및(또는) 이들의 혼합물인 이중 금속 시아나이드 촉매.

청구항 5.

제1항에 있어서, 유기 착물 리간드가 tert-부탄올인 이중 금속시아나이드 촉매.

청구항 6.

제1항에 있어서, 이중 금속 시아나이드 촉매가 그의 총중량을 기준으로 약 80 중량% 이하의 착물화 성분 c)의 혼합물을 포함하는 이중 금속 시아나이드 촉매.

청구항 7.

(a) 수용액 중에서 (i) 1종 이상의 금속염을 (ii) 1종 이상의 금속 시아나이드염과 (iii) 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 알코올, 폴리-N-비닐 피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로즈, 폴리아세탈, 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 담즙산염, 담즙산 에스테르, 담즙산 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 또는 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물이 아닌 유기 착물 리간드의 존재 하에서 반응시키는 단계; 및

(b) 각 착물화 성분이 독립적으로 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 알코올, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로즈, 폴리아세탈, 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카르복실산 에스테르, 담즙산 또는 담즙산염, 담즙산 에스테르, 담즙산 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 또는 이온성 표면 또는 계면 활성 화합물을 포함하는 2종의 상이한 착물화 성분으로 상기 현탁액을 처리하는 단계

를 포함하는, 제1항에 따른 이중 금속 시아나이드 촉매의 제조 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서,

(c) 단계 (b) 이후에 현탁액으로부터 촉매를 단리하는 단계;

(d) 단리된 촉매를 세척하는 단계; 및

(e) 단리된 촉매를 건조시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9.

제1항의 이중 금속 시아나이드 촉매 존재하에서 알킬렌 옥시드의 중부가 반응을 실시하는 것을 포함하는, 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법.

청구항 10.

제9항의 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올.