

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁸ (45) 공고일자 2006년02월07일
B01J 27/26 (2006.01) (11) 등록번호 10-0549729

(24) 등록일자 2006년01월31일

(21) 출원번호	10-1999-7008188	(65) 공개번호	10-2000-0076100
(22) 출원일자	1999년09월09일	(43) 공개일자	2000년12월26일
번역문 제출일자	1999년09월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/001155	(87) 국제공개번호	WO 1998/40162
국제출원일자	1998년03월02일	국제공개일자	1998년09월17일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 짐바브웨, 기니 비사우,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/816,611 1997년03월13일 미국(US)

(73) 특허권자 아르코 케미컬 테크날러쥐. 엘.피.
 미합중국, 델라웨어주 19807, 그린빌, 케네트 파이크 4001, 슈트 238, 투 그린빌 크로싱

(72) 발명자 콤브스, 죠오지
 미합중국, 펜실바니아 19335, 다우닝타운, 도노프리오드라이브 345

히네이, 해리, 알.
 미합중국, 웨스트버지니아 25313, 크로스랜스, 히든코브 27

보우맨, 폴, 티.
 미합중국, 웨스트버지니아 25526, 허리케인, 글래드우드랜 100

(74) 대리인 특허법인세신

심사관 : 김명희

(54) 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법

요약

본 발명은 개선된 활성 및 활용을 갖는 실질적 비-결정형 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명 제조방법은 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 약 0.2 내지 약 2.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖는 금속염의 이용을 포함한다. DMC 촉매를 제조하기 위한 금속염의 알칼리도를 적절하게 조절하는 경우에는 점성 및 불포화도와 같은 폴리올의 중요한 특성이 개선된다. 본 발명의 제조방법은 비교적 저가의 기술-등급 금속염을 사용하는 경우에도 촉매 제조자가 실질적 비-결정형 DMC 촉매의 이점을 향유할 수 있도록 한다.

색인어

DMC 촉매, 비결정형 촉매, 폴리올

명세서

기술분야

본 발명은 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 촉매 제조에 이용되는 금속염의 알칼리도를 조절함으로써 개선된 실질적 비-결정형 DMC 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

이중 금속 시안화 촉매는 에폭시화물 중합반응에 이용되는 공지 촉매이다. 상기 활성 촉매는 폴리에테르 폴리올을 제조하며, 상기 폴리올은 염기성 (KOH) 촉매를 이용하여 제조되는 유사한 폴리올과 비교하여 낮은 비포화도를 갖는다. 상기 촉매는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리에테르에스테르 폴리올을 포함하는 많은 중합체를 제조하는 데 이용된다. 상기 폴리올은 폴리우레탄, 도료, 엘라스토머, 밀폐제, 발포제 및 접착제에 유용하다.

DMC 촉매는 일반적으로 DMC 화합물의 침전을 형성시키는 금속염 및 이중 금속 시안화물 염의 수용액을 반응시켜 제조된다. 작은 분자량의 유기 착화제, 전형적으로 에테르 또는 알코올은 상기 촉매 제조에 포함된다. 상기 유기 착화제는 바람직한 촉매 활성을 위하여 필요로 한다. 전형적인 DMC 촉매의 제조는 미합중국 특허 제 3,427,256호, 제 3,829,505호 및 제 5,158,922호에 개시되어 있다.

지난 몇 십년동안, 비교적 높은 결정도를 갖는 DMC 촉매가 에폭시화 중합체의 제조에 이용되었다. 가장 많이 이용된 촉매는 유기 착화제 (일반적으로 글라임), 물, 과량의 금속염 (전형적으로 염화아연), 및 DMC 화합물을 포함하였다. 에폭시화물 중합반응에 대한 활성에 있어서, 이는 상업적 표준 (KOH)에서 얻을 수 있는 활성을 초과하므로 적합하다고 여겨졌다. 그 후, DMC 촉매로부터 폴리올의 성공적 상업화를 위해서는 보다 큰 활성의 촉매가 필요로 한다는 평가를 하게 되었다.

최근 DMC 촉매 기술의 개선은 에폭시화물 중합반응에 대한 우수한 활성을 갖는 촉매를 제공하였다. 예를 들어, 미합중국 특허 제 5,470,813호는 초기의 DMC 촉매와 비교하여 높은 활성을 갖는 실질적으로 무정형 또는 비-결정형의 촉매를 개시한다. 고활성의 다른 DMC 촉매는 저분자량의 유기 착화제 이외에 폴리옥시프로필렌 폴리올과 같은 폴리에테르 약 5 내지 약 80 wt%를 포함한다 (미합중국 특허 제 5,482,908호 및 제 5,545,601호). 더욱 최근에는, 폴리에테르 이외에 기능기화 중합체를 포함하는 DMC 촉매가 공지되었다 (미합중국 특허출원 제 08/731,495호).

고활성의 DMC 촉매는 일반적으로 실질적 비-결정형으로서 이는 파우더 X-선 회절패턴에서 많은 명확한 선이 결여되어 있는 것으로 확인된다. 상기 촉매는 매우 낮은 농도에서 사용될 수 있을 정도로 활성이 크고, 이는 폴리올로부터 촉매를 제거하여야 하는 필요성을 극복할 수 있을 정도로 낮은 농도이다. EP-A-0755716호에는 다른 고활성 DMC 촉매와 상이한 고활성 이중 금속 시안화물 (DMC) 복합체 촉매가 개시되어 있는 바, 이는 실질적 결정형이고, DMC 화합물, 유기 착화제 및 금속염을 포함하며 DMC 화합물 1몰당 0.2몰 이하의 금속염을 포함한다.

한편, 가장 우수한 공지 DMC 촉매는 개선될 수 있다. 증가된 활성을 갖는 촉매가 여전히 요구된다. 또한, 낮은 점성, 감소된 비포화도 및 감소된 고분자량-폴리올 테일 불순물을 갖는 폴리올을 초래하는 촉매에 대한 필요성이 존재한다.

금속염 알칼리도의 영향에 대하여 DMC 촉매 제조 업계는 이를 언급하지 않는다. 상기 인용문헌들은 어떠한 등급의 금속염 또는 금속염 용액도 타겟이 전형적인 DMC 촉매 (예: 미합중국 특허 제 5,158,922호), 또는 보다 신규한, 활성이 증대된 비-결정형 유사체인지와는 무관하게 사용할 수 있다고 시사한다. 그러나, 금속염 알칼리도는 차이를 유발하며, 특히 실질적 비-결정형 DMC 촉매가 목표인 경우에 그러하다. 비교적 저가의 기술-등급 금속염 (예: 기술-등급 염화아연)이 실질적 비-결정형 DMC 촉매의 제조에 이용되는 경우에는, 활성이 종종 저하되고, 이로부터 제조되는 폴리올은 비교적 높은 점성, 높은 불포화도, 및 증가된 고분자량-테일의 양을 초래한다. 결론적으로, 비-결정형 DMC 촉매를 이용하는 이점이 감소된다.

종합적으로, DMC 촉매의 개선된 제조방법이 요구된다. 바람직하게는, 제조방법은 고효성, 실질적 비-결정형 DMC 촉매를 제조하는 것이다. 바람직하게는, 이 방법에 의해 제조되는 촉매는 낮은 불포화도 및 낮은 점성의 폴리올로부터 폴리올을 초래한다. 이상적으로는, 상기 방법은 매우 낮은 농도에서 이용될 수 있을 정도, 바람직하게는 폴리올로부터 제거되어야 하는 필요성을 극복할 수 있을 정도의 낮은 농도에서도 활성을 갖는 촉매를 제조하는 것이다. 바람직하게는, 상기 방법은 저가의 기술-등급 금속염을 촉매 제조시에 사용하는 경우에도 실질적 비-결정형 DMC 촉매의 이점을 제조자가 향유할 수 있는 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명은 실질적 비-결정형 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 유기 착화제 존재하에서의 금속염 및 금속 시안화물염 수용액의 반응 공정을 포함한다. 본 발명에서 이용되는 금속염 용액은 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 약 0.2 내지 약 2.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖는다.

한편, 발명자들은 이용되는 금속염 용액의 알칼리도가 차이를 유발하며, 특히 실질적 비-결정형 DMC 촉매를 제조하는 경우에 차이를 유발함을 발견하였다. DMC 촉매의 당업계에서는 금속염의 알칼리도에 대하여 언급을 하지 않았으나, 본 발명자들은 촉매활성 그리고 점성 및 불포화도와 같은 중요한 폴리올 특성이 금속염 용액의 알칼리도를 적절하게 조절하는 경우에는 개선됨을 발견하였다. 본 발명의 제조방법은 비교적 저가의 기술-등급 금속염을 이용하여 촉매를 제조하는 경우에도 고효성, 실질적 비-결정형 DMC 촉매의 모든 이점을 제조자가 향유할 수 있도록 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명 제조방법에 있어서, 금속염 및 금속 시안화물염 수용액은 유기 착화제 존재하에서 반응하여 실질적 비-결정형 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매를 제조한다.

바람직하게는 상기 금속염은 수용성이고, $M(X)_n$ 의 일반식을 갖으며, 상기 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)로 구성된 그룹에서부터 선택되는 것이다. 보다 바람직하게는, 상기 M은 Zn(II), Fe(II), Co(II), 및 Ni(II)로 구성된 그룹에서부터 선택되는 것이다. 상기 일반식에서, X는 바람직하게는 할리드, 히드록시드, 설페이트, 카보네이트, 시안화물, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 및 니트레이트로 구성된 그룹에서부터 선택되는 음이온이다. 상기 n 값은 1 내지 3이며, M의 원자가 상태를 만족시킨다. 적합한 금속염의 예는 염화아연, 브롬화아연, 징크 아세테이트, 징크 아세토닐아세테이트, 징크 벤조에이트, 징크 니트레이트, 철(II) 설페이트, 브롬화철(II), 염화코발트(II), 코발트(II) 티오시아네이트, 니켈(II) 포메이트, 니켈(II) 니트레이트 등 및 이의 혼합물을 포함하나, 이에 한정되는 것이다. 가장 바람직하게는 염화아연이다.

상기 제조방법에 이용되는 금속염의 알칼리도는 본 발명에서 있어서 중요하다. 금속염 알칼리도의 조절은 촉매 활성 및 폴리올의 물리적 특성의 개선에서 중요한 요소이다. 본 발명 제조방법에 있어서, 상기 금속염 수용액은 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 약 0.2 내지 약 2.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖는다. 예컨대, 이용된 금속염이 염화아연 (징크 헥사시아노코발테이트의 제조에 일반적으로 이용되는 것과 같이)인 경우, 본 발명 제조방법에 이용되는 염화아연 수용액의 알칼리도는 용액내의 염화아연 총량에 대하여 아연 산화물 약 0.2 내지 2.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖는다. 보다 바람직하게는 금속염은 금속 산화물 약 0.3 내지 약 1.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖으며; 가장 바람직하게는 금속 산화물 약 0.4 내지 약 0.9 wt% 범위의 알칼리도를 갖는다.

금속염의 알칼리도는 종종 금속염원에 따라 결정된다. 기술-등급 금속염, 예컨대 기술-등급 염화아연은 특히 큰 스케일의 촉매 제조에서 바람직한 바, 이는 비교적 저가이기 때문이다. 그러나, 기술-등급 금속염은 종종 산성 불순물을 포함하고 그 수용액은 매우 낮은 알칼리도 (금속 산화물 0.2 wt% 미만)를 갖는다. 예를 들어, 기술-등급 염화아연 용액은 전형적으로 아연 산화물 약 0 내지 0.3 wt%의 알칼리도를 갖는다. 본 발명자들은 실질적 비-결정형 DMC 촉매를 제조하는 경우에 비교적 낮은 알칼리도를 갖는 금속염을 사용하면, 상기 촉매가 저하된 활성을 갖으며, 이로부터 제조되는 폴리올은 덜 만족스러운 물성을 갖음을 확인하였다.

기술-등급 금속염을 본 발명 제조방법에 이용하는 경우에, 금속 산화물 약 0.2 내지 2.0 wt%의 범위로 알칼리도를 조절하기 위해서는 일반적으로 상기 수용액에 염기를 첨가하여야 함을 확인하였다. 적합한 염기는 순수한 물에 첨가되는 경우 7.0 이상의 pH를 야기하는 화합물이다. 상기 염기는 금속 산화물, 알칼리 금속 히드록시드 또는 알칼리 금속 카보네이트와 같은 무기 염기, 또는 아민과 같은 유기 염기이다. 하기 실시예 A는 알칼리도를 측정하는 방법을 보여준다.

바람직하게는 금속 시안화물은 수용성이고, 일반식 $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ 를 갖으며, 상기 M'은 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV), 및 V(V)로 구성된 그룹에서부터 선택되는 것이다. 보다 바람직하게는, M'은 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III), 및 Ni(II)로 구성된 그룹에서부터 선택되는 것이다. 금속 시안화물염은 상기 금속중 하나 또는 그 이상을 포함한다. 상기 일반식에서, Y는 알칼리 금속이온 또는 알칼리 토금속이온이다. A는 할리드, 히드록시드, 설페이트, 카보네이트, 시안화물, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 및 니트레이트로 구성된 그룹에서부터 선택되는 음이온이다. a 및 b는 1보다 큰 정수이거나 1이며; a, b 및 c의 차지 (charge)의 합은 M'의 차지와 균형을 이룬다. 적합한 금속 시안화물염은 포타슘 헥사시아노코발테이트(III), 포타슘 헥사시아노페레이트(II), 포타슘 헥사시아노페레이트(III), 칼슘 헥사시아노코발테이트(III), 리튬 헥사시아노이리데이트(III) 등이나, 이에 한정되는 것은 아니다. 가장 바람직하게는 알칼리 금속 헥사시아노코발테이트이다.

본 발명 제조방법에 의해 제조되는 이중 금속 시안화물의 예는 예컨대, 징크 헥사시아노코발테이트(III), 징크 헥사시아노페레이트(III), 징크 헥사시아노페레이트(II), 니켈(II) 헥사시아노페레이트(II), 코발트(II) 헥사시아노코발테이트(III) 등을 포함한다. 적합한 이중 금속 시안화물의 다른 예는 미합중국 특허 제 5,158,922호에 개시되어 있으며, 이에 의해 교시되는 것은 본원에 참조로서 기재되어 있다. 가장 바람직하게는 징크 헥사시아노코발테이트이다.

본 발명에 의해 제조되는 DMC 촉매는 유기 착화제를 포함한다. 일반적으로, 상기 착화제는 비교적 수용성을 갖는다. 적합한 착화제는 미합중국 특허 제 5,158,922호와 같이 당업계에 공지되어 있다. 상기 착화제는 촉매의 제조과정중 또는 침전 후 바로 즉시 첨가된다. 일반적으로, 상기 착화제의 과량이 이용된다. 바람직한 착화제는 수용성 헤테로원자-포함 유기화합물이며, 이는 이중 금속 시안화물과 착물을 형성한다. 적합한 착화제는 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아미드, 우레아, 니트릴, 설피드, 및 이의 혼합물이나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 착화제는 에탄올, 이소프로필 알코올, *n*-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, *sec*-부틸 알코올 및 *t*-부틸 알코올로 구성된 그룹에서부터 선택되는 수용성 지방족 알코올이다. 가장 바람직하게는 *t*-부틸 알코올이다.

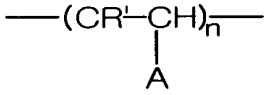
본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 촉매는 실질적 비-결정형이다. "실질적 비-결정형"은 잘 정돈된 결정구조의 결여를 의미하거나, 파우더 X-선 회절 패턴에서 명확한 선의 실질적 결여를 의미하는 것이다. 종래의 징크 헥사시아노코발테이트-글라임 촉매 (예컨대 미합중국 특허 제 5,158,922호에 개시된 것)는 다수의 명확한 선을 포함하는 파우더 X-선 회절 패턴을 보여주며, 이는 촉매의 결정도가 높다는 것을 나타낸다. 착화제 없이 제조된 징크 헥사시아노코발테이트 또한, 큰 결정도를 보인다 (그리고 에폭시화물 중합반응에 대해 불활성을 나타낸다). 반대로, 본 발명에 의해 제조되는 촉매는 실질적 비-결정형이다.

고활성, 실질적 비-결정형 DMC 촉매의 다양한 제조방법들이 개시되어 있다. 본 발명의 제조방법은 실질적 비-결정형 DMC 촉매를 제조하기 위하여 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 약 0.2 내지 약 2.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖는 금속염의 사용을 포함한다. 예를 들어, 본원에 참조로서 기재되어 있는 미합중국 특허 제 5,470,813호는 바람직한 착화제로서 *t*-부틸 알코올을 이용하여 실질적 비-결정형 DMC 화합물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제 5,482,908호 및 제 5,545,601호는 고효율 실질적 비-결정형 DMC 촉매를 개시하고 있으며, 이는 저분자량 유기 착화제 이외에 폴리옥시프로필렌 폴리올과 같은 폴리에테르 약 5 내지 약 80 wt%를 포함한다.

본 발명 제조방법에 의해 제조되는 DMC 촉매는 선택적으로 기능기화 중합체 또는 이의 수용성염을 포함한다. "기능기화 중합체"는 산소, 질소, 황, 인 또는 할로젠을 포함하는 기능기 하나 또는 그 이상을 포함하는 중합체를 의미하며, 상기 중합

체 또는 이로부터 유도되는 수용성염은 비교적 양호한 수용해도, 즉 실온에서 물 또는 물과 물에 혼합되는 유기용매의 혼합물에서 최소 약 3 wt%의 중합체 또는 염이 용해된다. 상기 물에 혼합되는 유기용매의 예는 테트라히드로푸란, 아세톤, 아세토니트릴, t-부틸 알코올 등이다. 수용해도는 이중 금속 시안화물의 형성 및 침전중 기능기화 중합체를 촉매 구조에 추가시키는 경우에 중요하다.

바람직한 기능기화 중합체는 다음과 같은 일반 구조를 갖는다:



상기 화학식에서, R'은 수소, -COOH, 또는 C₁-C₅ 알킬기이고, 그리고 A는 -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -COR, -CN, -Cl, -Br, -C₈H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, 피리딜, 및 피롤리도닐로 구성된 그룹에서부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 기능기이며, R은 C₁-C₅ 알킬기 또는 알킬렌기이고, n은 약 5 내지 약 5,000의 값이다. 더욱 바람직하게는 상기 n은 약 10 내지 약 500의 값이다.

선택적으로, 상기 중합체 또는 이로부터 유도되는 염이 물 또는 물과 물에 혼합되는 유기용매의 혼합물에서 비교적 양호한 용해도를 갖는 경우에는 상기 기능기화 중합체는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌 등을 포함하는 올레핀 또는 디엔과 같은 비-기능기화 비닐 단량체로부터 유도되는 반복단위를 포함한다.

예를 들어, 적합한 기능기화 중합체는 폴리(아크릴아미드), 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산), 폴리(아크릴산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산), 폴리(아크릴산-코-말레산), 폴리(아크릴로니트릴), 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(비닐메틸에테르), 폴리(비닐에틸에테르), 폴리(비닐아세테이트), 폴리(비닐알코올), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드), 폴리(비닐메틸케톤), 폴리(4-비닐페놀), 폴리(4-비닐피리딘), 폴리(비닐클로리드), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 폴리(비닐설페이트), 폴리(비닐설페이트)소듐염 등을 포함한다.

적합한 기능기화 중합체는 폴리에테르를 포함한다. 폴리에테르가 추가된 촉매는 미합중국 특허 제 5,482,908호 및 제 5,545,601호에서 교시하고 있고, 이는 본원에 참조로서 기재되어 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서 상기 기능기화 중합체는 폴리에테르 폴리올이다.

본 발명 제조방법에 의해 제조된 바람직한 다른 구현예에 있어서, 상기 기능기화 중합체는 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌이민, 말레산 및 말레산 무수 공중합체, 히드록시에틸 셀룰로스, 전분, 그리고 폴리아세탈로 구성된 그룹에서부터 선택되는 것이다. 따라서, 기능기화 중합체는 예컨대, 폴리(에틸렌 글리콜 아디페이트), 폴리(디프로필렌 글리콜 아디페이트), 폴리(1,6-헥사네디올 카보네이트), 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐-알코올-코-비닐 아세테이트) 등 및 이의 혼합물이다.

본 발명 제조방법에 의해 제조된 촉매는 선택적으로 약 2 내지 약 80 wt% (촉매 전체량에 대하여)의 기능기화 중합체를 포함한다. 바람직하게는 촉매는 약 5 내지 약 70 wt%의 중합체를 포함하며, 가장 바람직하게는 약 10 내지 약 60 wt%의 중합체를 포함한다. 중합체 부존재하에서 제조된 촉매와 비교하여 촉매활성을 상당히 개선하기 위해서는 최소 약 2 wt%의 중합체가 필요하다. 약 80 wt% 이상의 중합체를 포함하는 촉매는 일반적으로 활성이 증가되지 않고, 종종 분리하기도 어렵다.

기능기화 중합체의 분자량은 상당 광범위에 걸쳐 다양화 될 수 있다. 바람직하게는, 수평균분자량은 약 300 내지 약 500,000이고, 보다 바람직한 범위는 약 500 내지 약 50,000이다.

본 발명의 실질적 비-결정형 촉매는 바람직하게는 파우더 또는 페이스트이다. 본 발명의 바람직한 페이스트 촉매는 약 10 내지 약 60 wt%의 이중 금속 시안화물, 약 40 내지 약 90 wt%의 유기 착화제, 및 약 1 내지 약 20 wt%의 물을 포함한다.

본 발명의 바람직한 페이스트 촉매에 있어서, 최소 약 90%의 촉매 입자는 약 10 마이크론 이하의 입자크기를 갖으며, 이는 촉매 입자의 폴리에테르 폴리올 분산액에서 광산란을 통해 측정된다. 페이스트 촉매 및 이의 제조방법은 미합중국 특허출원 제 08/588,751호에 개시되어 있으며, 이는 본원에 참조로서 기재되어 있다.

본 발명의 제조방법에 의해 제조된 촉매는 특유한 적외선 스펙트럼을 갖으며, 이는 비교적 높은 알칼리도를 갖는 금속염 사용에 따른 것이다. 바람직하게는 촉매는 약 640 내지 약 645 cm^{-1} ("642 cm^{-1} 피크")에서 약 0.2 내지 약 2의 정규 흡수도를 갖으며; 보다 바람직하게는 약 0.3 내지 약 0.8의 정규 적외선 흡수도를 갖는다. "정규 흡수도"는 촉매의 금속 시안화물 함량의 차이가 보정된 흡수도를 의미한다. 징크 헥사시아노코발테이트 촉매의 경우에 있어서, 정규 흡수도는 촉매내 코발트 함량의 차이가 보정된 것을 의미한다. 일반적으로, 642 cm^{-1} 피크의 강도는 촉매를 제조하기 위하여 사용된 금속염 용액의 알칼리도가 증가할수록 증가한다. 하기 실시예 B에는 642 cm^{-1} 피크의 흡수도를 측정하는 방법이 설명되어 있다.

촉매를 제조하는 전형적인 방법에 있어서, 먼저 금속염(예: 염화아연) 수용액이 제조된다. 금속염 용액의 알칼리도는, 필요한 경우에 염기를 이용하여 금속염의 총량에 대하여 금속 산화물 약 0.2 내지 약 2.0 wt% 범위로 조절된다. 이어, 조절된 금속염 용액을 금속 시안화물염(예: 포타슘 헥사시아노코발테이트) 수용액과 혼합하고, 효과적인 교반을 이용하여 유기 착화제(예: *t*-부틸 알코올)의 존재하에서 반응시켜 촉매 슬러리를 제조한다. 폴리에테르와 같은 기능기화 중합체가 선택적으로 포함된다. 금속염은 과량 사용된다. 촉매 슬러리는 금속염 및 금속 시안화물염의 반응 결과물을 포함하며, 이는 이중 금속 시안화물이다. 또한, 과량의 금속염, 물, 유기 착화제 및 기능기화 중합체가 존재하게 되며; 각각은 어느 정도 촉매 구조에 포함된다.

반응물은 어떤 바람직한 온도에서 혼합된다. 바람직하게는 촉매는 약 실온 내지 약 80°C에서 제조되며; 보다 바람직하게는 약 35°C 내지 약 60°C이다.

유기 착화제 및 선택적 기능기화 중합체는 염수용액 어느 한쪽 또는 양쪽에 포함될 수 있고, 또는 DMC 화합물의 침전 바로 직후에 촉매 슬러리에 첨가될 수도 있다. 일반적으로, 착화제를 반응물과 혼합하기 전에 수용액의 어느 한쪽 또는 양쪽과 전-교반하는 것이 바람직하다. 만일 착화제를 촉매 침전물에 첨가하는 경우에는 촉매의 최대 활성 형태를 제조하기 위하여 반응혼합물을 호모게나이저 또는 고-전단력 교반기로 반응혼합물을 효과적으로 교반하여야 한다. DMC 화합물의 침전에 이어 기능기화 중합체를 첨가하는 것이 일반적으로 바람직하다. 이어, 촉매는 여과, 원심분리, 디캔팅 등과 같은 통상적인 방법으로 촉매 슬러리로부터 분리된다.

분리된 촉매는 바람직하게는 추가 유기 착화제 및/또는 추가 기능기화 중합체를 포함하는 수용액으로 세척된다. 촉매를 세척한 다음, 촉매가 일정량에 도달할 때까지 진공하에서 건조시키는 것이 바람직하다. 적합한 촉매 세척 및 분리 기술은 미합중국 특허 제 5,482,908호에 개시되어 있다.

본 발명의 제조방법은 상당한 이점을 제공한다. 첫째, 금속염 알칼리도를 조절함으로써 비록 저가의 기술-등급 금속염을 사용하는 경우에도 고효성, 실질적 비-결정형 DMC 촉매의 제조를 가능케 한다. 만일 금속염 용액의 알칼리도가 조절되지 않는 경우에는 실질적 비-결정형 DMC 촉매 변형체의 고효성이 손상된다. 금속 산화물 약 0.2 내지 약 2.0 wt% 범위의 알칼리도로 조절함으로써, 저가의 금속염원이 요구되는 경우에도 촉매의 고효성이 유지된다. 고효성이 유지되기 때문에 본 발명 제조방법으로부터 제조되는 촉매는 매우 낮은 농도, 종종 폴리올로부터 제거되어야 하는 필요성이 극복될 수 있을 정도의 낮은 농도에서도 유용하다.

둘째, 본 발명 제조방법이 촉매를 제조하는데 이용되는 경우에는 촉매로부터 제조되는 폴리올이 개선된다. 본원에서 청구된 범위 이외의 알칼리도를 갖는 금속염으로부터 제조된 폴리올과 비교하여, 본 발명의 경우에는 저하된 점성, 협소화된 분자량 분포, 저하된 불포화도 및 저하된 고분자량 폴리올 테일을 보인다. 낮은 점성 및 좁은 분자량 분포는 전중합체 및 원-샷(one-shot) 기술에 의한 폴리우레탄의 처리를 도와주고, 고필러 함량의 이용을 가능케 한다. 또한, 좁은 분자량 분포 및 낮은 불포화도를 갖는 폴리올은 개선된 물성을 갖는 폴리우레탄을 제공한다. 최종적으로, 고분자량 폴리올 테일 불순물 함량의 저하는 기포 붕괴에 따른 문제점을 저하시키거나 제거한다.

다음의 실시예는 단지 본 발명을 상세하게 설명하기 위한 것으로서, 당업자라면 본 발명의 요지 및 청구범위내에서 다양한 변형을 인식할 수 있다.

실시예

실시예 A

염화아연 수용액의 알칼리도 측정

염화아연 수용액의 알칼리도는 다음과 같이 표준화 0.1 N 염산 수용액을 이용하여 전위차 적정으로 측정하였다.

HCl 수용액 (약 0.1 N)을 증류수 (80 ml)내 건조 트리스(히드록시메틸) 아미노메탄 (THAM)의 정확한 측정 시료 (약 0.15 g)를 전위차 측정함으로써 표준화하였다. 적정점은 그래프로 결정하였다. HCl 용액의 노르말농도 = THAM의 # 그램 / (0.12114 × HCl의 부피 ml).

염화아연 시료는 다음과 같이 분석하였다. 시료를 증류수에 용해하여 약 8.5 wt% 염화아연 용액을 얻는다. 이어, 시료를 표준화된 0.1 N 염산 수용액으로 적정한다. 당량점에 도달하는 데 필요로 하는 적정액의 부피를 그래프로 결정하였다.

알칼리도 (wt% ZnO로 표현)는 다음과 같이 계산한다:

$$\text{wt\% ZnO} = (V \times N \times 4.0685 \times 100) / (W \times \% \text{ZnCl}_2)$$

상기 식에서, V는 당량점에 도달하는 데 필요로 하는 HCl의 부피 (ml), N은 HCl 용액의 노르말농도, W는 염화아연 시료의 무게 (g), 그리고 %ZnCl₂는 원시료내 염화아연의 질량 백분율이다.

실시예 B

징크 헥사시아노코발테이트 촉매의 적외선 642 cm⁻¹ 피크의 흡수도 측정

포타슘 브로미드 파우더내 징크 헥사시아노코발테이트 촉매의 8 wt% 용액을 확산 반사계에 투입하며, 이 곳에서 다음과 같은 지수에 따라 최소 550 cm⁻¹의 작동 범위의 감지기를 갖는 FTIR에서 스캔된다: 스캔 수 = 128; 해상도 = 4; 언더샘플링비 = 2; 아포디제이션 (apodization): 삼각관계; 제로 필링 팩터:2.

용액의 쿠벨카-몽크 (Kubelka-Munk) 스펙트럼은 배경 스펙트럼으로서 순수 KBr 파우더를 이용하여 계산한다. 642 cm⁻¹ 피크의 높이를 수작업 또는 다음과 같이 행하는 컴퓨터 매크로를 통하여 측정한다: 663 및 559 cm⁻¹에서의 스펙트럼 기초 점을 연결하는 탄젠트 선을 작도한다. 642 cm⁻¹ (플러스 또는 마이너스 4 cm⁻¹, 기록 해상도)에서의 피크 최대점으로부터 상기 탄젠트 선으로 두번째 선을 작도한다. 상기 두번째 선의 길이를 측정 흡수도 (A) 단위로 측정 또는 전환한다.

정규 흡수도 (A*), 즉 징크 헥사시아노코발테이트 촉매의 코발트 함량에 대해 보정된 흡수도는, A* = 100 × A / 8 × %Co이다.

예를 들어, 9.0 wt%의 코발트를 포함하고 0.26의 측정 흡수도 (A)를 나타내는 촉매는 A* = 100 × 0.26 / 8 × 9.0 = 0.36이다.

실시예 1-7 및 비교 실시예 8

다양한 알칼리도의 염화아연을 이용한 징크 헥사시아노코발테이트의 제조 및 이를 이용한 8K Mol. Wt. 폴리에테르 디올의 제조

미합중국 특허 제 5,482,908호의 방법은 일반적으로 징크 헥사시아노코발테이트 촉매의 제조를 따른다. *t*-부틸 알코올이 유기 착화제이다. 촉매는 폴리에테르 성분으로서 1000 mol. wt.의 폴리옥시프로필렌 디올 약 20 wt%를 포함한다. 각각의 촉매를 제조하기 위하여 사용된 염화아연의 알칼리도는 상이한 염화아연원을 사용하거나 알칼리도를 조절하기 위하여 염화아연 수용액에 아연 산화물을 첨가하여 표 1과 같이 다양하게 한다.

각각의 촉매는 8000 mol. wt.의 폴리옥시프로필렌 디올을 제조하기 위하여 다음과 같이 사용된다: 2-갤런 반응기에 750 mol. wt. 폴리프로필렌 글리콜 출발물질 (618 g) 및 징크 헥사시아노코발테이트 (0.16 g)를 투입하고, 상기 반응기를 건조 질소로 세척한다. 교반된 혼합물을 약한 진공하에서 130°C까지 가열한다. 프로필렌 산화물 (72 g)을 첨가하고, 신속하게

압력을 감소시켜 촉매활성을 확인한다. 프로필렌 산화물 (5810 g)을 8 g/min으로 추가한다. 프로필렌 산화물의 첨가후, 혼합물을 130℃에서 1시간동안 정치시킨다. 잔여 프로필렌 산화물은 진공하에서 반응기로부터 제거한다. 폴리올 생성물을 냉각하고 방출한다. 표 1은 각각의 촉매로 제조된 폴리올의 적외선, 불포화도 및 점성 결과이다.

[표 1]

표 1. 촉매 ² 제조에 이용된 금속염 알칼리도 ¹ 의 폴리올 ³ 특성에 미치는 효과				
실시예 #	ZnCl ₂ 알칼리도(%)	642cm ⁻¹ 에서의 정규 적외선 흡수도 ⁴ (A*)	폴리올 불포화도 (meq/g)	폴리올 점성(cps)
1	0.27	0.27	0.0057	3400
2	0.45	0.46	0.0051	3240
3	0.45	--	0.0050	3420
4	0.55	--	0.0046	3600
5	0.50	--	0.0051	3370
6	0.69	--	0.0041	3380
7	1.13	0.62	0.0053	4790
C8	0.0	<0.1	0.016	4100

¹ 염화아연의 알칼리도는 실시예 A에 기재된 방법에 따라 측정한다.
² 실시예에서 제조된 징크 헥사시아노코발테이트-t-부틸 알코올-1K 폴리프로필렌 글리콜 복합체
³ 8000 mol. wt. 폴리옥시프로필렌 디올 (실시예 참조)
⁴ 시료의 코발트 함량 차이를 보정하여 정규화한 실시예 B에서 측정된 흡수도

실시예 9-10 및 비교 실시예 11

다양한 알칼리도의 염화아연을 이용한 징크 헥사시아노코발테이트의 제조 및 이를 이용한 8K Mol. Wt. 폴리에테르 디올의 제조

징크 헥사시아노코발테이트/t-부틸 알코올 복합체 촉매는 다음과 같이 제조된다. 기계적 교반장치, 추가적 폰넬 및 온도계가 구비된 둥근-바닥 플라스크에 증류수 (302 g), 포타슘 헥사시아노코발테이트 (7.4 g) 및 t-부틸 알코올 (39 g)을 첨가한다. 이어, 포타슘염 전부가 용해될 때까지 혼합물을 교반한다. 제조된 용액을 30℃까지 가열한다. 교반된 용액에 50 wt%의 염화아연 (152 g) 수용액을 첨가한다. 각각의 촉매를 제조하기 위하여 사용된 염화아연의 알칼리도는 상이한 염화아연원을 사용하거나 알칼리도를 조절하기 위하여 염화아연 수용액에 아연 산화물을 첨가하여 표 2와 같이 다양하게 한다. 30℃에서 30분동안 교반을 계속한다. 생성된 백색 현탁액을 30 psig 압력하에서 여과한다. 필터 케이크 8.0-g 부분을 t-부틸 알코올 (110 g) 및 물 (60 g)의 용액내에서 격렬하게 교반하여 재현탁한다. 고체가 세척 용액에서 완벽하게 현탁된 다음, 30분동안 교반을 계속한다. 혼합물을 상기한 바와 같이 여과한다. 필터 케이크 전체를 99.5% t-부틸 알코올 (144 g)에서 재현탁하고, 상기한 바와 같이 분리한다. 필터 케이크를 진공 및 45℃에서 하룻밤동안 건조시킨다. 8000 mol. wt.의 폴리옥시프로필렌 디올을 제조하기 위하여 상기한 실시예와 같이 촉매를 사용한다. 8K 디올의 특성은 표 2와 같다.

[표 2]

표 2. 촉매 ² 제조에 이용된 금속염 알칼리도 ¹ 의 폴리올 ³ 특성에 미치는 효과			
실시예 #	ZnCl ₂ 알칼리도(%)	폴리올 불포화도 (meq/g)	폴리올 점성(cps)
9	0.64	0.005	3530
10	0.24	0.006	3920
C11	0.0	0.017	8100

¹ 염화아연의 알칼리도는 실시예 A에 기재된 방법에 따라 측정한다.
² 실시예에서 제조된 징크 헥사시아노코발테이트-t-부틸 알코올-1K 폴리프로필렌 글리콜 복합체
³ 8000 mol. wt. 폴리옥시프로필렌 디올 (실시예 참조)

상기 실시예는 본 발명을 상세하게 설명하기 위한 것이며, 다음의 청구범위가 본 발명의 범위를 결정한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유기 착화제 존재하에서의 금속염 및 금속 시안화물염 수용액의 반응 공정을 포함하는 실질적 비-결정형 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 금속염 용액의 알칼리도는 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 0.2 내지 2.0 wt% 범위를 갖도록 조절된 것이며, 상기 금속염 용액의 조절 전의 알칼리도는 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 0-0.2 wt%인 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 금속염은 염화아연인 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 DMC 촉매는 징크 헥사시아노코발테이트인 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 착화제는 t-부틸 알코올인 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 기능기화 중합체 2 내지 80 wt%를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 기능기화 중합체는 폴리에테르 폴리올인 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 상기 금속염 용액은 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 0.3 내지 1.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖도록 조절된 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 금속염 용액은 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 0.4 내지 0.9 wt% 범위의 알칼리도를 갖도록 조절된 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

상기 제 1 항의 제조방법으로 제조되고 640 내지 645 cm^{-1} 에서 0.2 내지 2의 정규 적외선 흡수도를 갖는 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 촉매는 640 내지 645 cm^{-1} 에서 0.3 내지 0.8의 정규 적외선 흡수도를 갖는 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매.

청구항 12.

유기 착화제 존재하에서의 금속염 및 금속 시안화물염 수용액의 반응 공정을 포함하는 청구항 10의 촉매의 제조방법.

청구항 13.

다음과 같은 단계를 포함하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법:

- (a) 금속염 용액의 알칼리도가 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 0-0.2 wt%인 금속염 수용액의 제조단계;
- (b) 0.2 내지 2.0 wt%의 금속산화물이 되도록 상기 수용액의 알칼리도 조절단계; 및
- (c) 실질적 비-결정형 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매를 제조하기 위하여 유기 착화제 존재하에서 금속 시안화물염 수용액의 상기 조절된 수용액과의 반응단계.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 알칼리도는 단계 (b)의 수용액에 염기를 첨가하여 조절되는 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 15.

t-부틸 알코올 존재하에서의 염화아연 및 알칼리 금속 헥사시아노코발테이트수용액의 반응 공정을 포함하는 실질적 비-결정형 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 염화아연의 알칼리도는 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 0.2 내지 2.0 wt% 범위를 갖도록 조절된 것이며, 상기 염화아연의 조절 전 알칼리도는 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 0-0.3 wt%인 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 상기 촉매는 기능기화 중합체 2 내지 80 wt%를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 17.

제 15 항에 있어서, 상기 염화아연은 염화아연 총량에 대하여 아연 산화물 0.3 내지 1.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖도록 조절된 것을 특징으로 하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.

청구항 18.

삭제

청구항 19.

상기 제 15 항의 제조방법으로 제조되고 640 내지 645 cm^{-1} 에서 0.2 내지 2의 정규 적외선 흡수도를 갖는 것을 특징으로 하는 징크 헥사시아노코발테이트 촉매.

청구항 20.

제 18 항에 있어서, 상기 촉매는 640 내지 645 cm^{-1} 에서 0.3 내지 0.8의 정규 적외선 흡수도를 갖는 것을 특징으로 하는 징크 헥사시아노코발테이트 촉매.

청구항 21.

실질적 비-결정형 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매를 제조하기 위하여 금속 산화물 0-0.3 wt% 범위의 알칼리도를 갖는 금속염 용액의 알칼리도를 조절하여 금속염 총량에 대하여 금속 산화물 0.3 내지 1.0 wt% 범위의 알칼리도를 갖도록 제조된 금속염 용액을 이용하는 공정을 포함하는 이중 금속 시안화물 촉매의 제조방법.