



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0108092
(43) 공개일자 2013년10월02일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/34 (2006.01) C08G 65/26 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7032881</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년05월13일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년12월17일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/057739</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/144523
국제공개일자 2011년11월24일</p> <p>(30) 우선권주장
10163170.3 2010년05월18일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하
독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10</p> <p>(72) 발명자
귀르틀러, 크리스토프
독일 50676 쾰른 마우리티우스발 23
호프만, 외르크
독일 47800 크레펠트 파울-슈츠-스트라쎄 35
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
위혜숙, 양영준, 양영환</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 시아나이드-비함유 금속 염 또는 금속 시아나이드 염 또는 상기 염 둘 다가 (축매 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰 염기 당량의 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물을 포함하는, 적어도 하나의 이중 금속 시아나이드 축매의 존재 하에 하나 이상의 H-관능성 출발 물질, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

볼프, 아우렐

독일 42489 킬프라트 바일헨베크 18

그라서, 스테판

독일 51377 레버쿠젠 샤른호르스트스트라쎄 64

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재 하에 하나 이상의 H-관능성 출발 물질, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법이며, 여기서 이중 금속 시아나이드 촉매의 제조에 사용되는 시아나이드-비함유 금속 염 또는 금속 시아나이드 염 또는 상기 염 둘 다가 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰 염기 당량의 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물을 포함하는 것인 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매를, 하나 이상의 유기 착물 리간드의 존재 하에 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액을 금속 시아나이드 염의 수용액과 반응시키는 것에 의해 제조하고, 여기서 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액 또는 금속 시아나이드 염의 수용액 또는 상기 수용액 둘 다에 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물이 존재하고, 사용되는 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 합이 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰 염기 당량인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, DMC 촉매를,

(i) 제1 단계에서, 하나 이상의 유기 착물 리간드의 존재 하에 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액을 금속 시아나이드 염의 수용액과 반응시키고, 여기서 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액 또는 금속 시아나이드 염의 수용액 또는 상기 수용액 둘 다에 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물 및/또는 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물이 존재하고, 사용되는 알칼리 금속 수산화물 및/또는 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 합이 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰 염기 당량이고,

(ii) 제2 단계에서, (i)로부터 수득된 현탁액로부터 고체를 분리하고,

(iii) 제3 단계에서, 단리된 고체를 유기 착물 리간드의 수용액으로 세척하고,

(iv) 이어서 생성된 고체를 건조시키는 것

에 의해 제조하고, 여기서 제1 단계에서 또는 이중 금속 시아나이드 화합물의 침전 (제2 단계) 직후에, 하나 이상의 유기 착물 리간드를 첨가하는 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 이중 금속 시아나이드 촉매의 제조에 사용되는 시아나이드-비함유 금속 염 또는 금속 시아나이드 염 또는 상기 염 둘 다가 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 형태로 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.6 내지 1.6 몰 염기 당량을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물이 원소 주기율표의 1a 및 2a 족 금속의 산화물 또는 수산화물로 이루어진 군 중 적어도 하나로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 사용되는 알칼리 금속 수산화물, 금속 산화물 및/또는 금속 탄산염이 탄산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 산화칼슘, 수산화칼슘, 수산화바륨 및 산화바륨으로 이루어진 군 중 적어도 하나로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 7

제2항 또는 제3항에 있어서, DMC 화합물을 형성하는데 사용되는 시아나이드-비함유 금속 염이 아연 클로라이드, 아연 브로마이드, 아연 아이오다이드, 아연 아세테이트, 아연 아세틸아세토네이트, 아연 벤조에이트, 아연 니트레이트, 철(II) 술페이트, 철(II) 브로마이드, 철(II) 클로라이드, 코발트(II) 클로라이드, 코발트(II) 티오시아네이트, 니켈(II) 클로라이드 및 니켈(II) 니트레이트로 이루어진 군 중 적어도 하나로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 8

제2항 또는 제3항에 있어서, 사용되는 금속 시아나이드 염이 칼륨 헥사시아노코발테이트(III), 칼륨 헥사시아노페레이트(II), 칼륨 헥사시아노페레이트(III), 칼슘 헥사시아노코발테이트(III) 및 리튬 헥사시아노코발테이트(III)로 이루어진 군 중 적어도 하나로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

(α) H-관능성 출발 물질, 또는 둘 이상의 H-관능성 출발 물질의 혼합물을 반응 용기에 넣고, 임의로는 물 및/또는 기타 휘발하기 쉬운 화합물을 증온 및/또는 감압에 의해 제거하고 ("건조"), 여기서 DMC 촉매를 건조 전에 또는 후에, H-관능성 출발 물질, 또는 둘 이상의 H-관능성 출발 물질의 혼합물에 첨가하고,

(β) 활성화를 위해

($\beta 1$) 제1 활성화 단계에서, 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 (활성화 및 공중합에 사용되는 알킬렌 옥시드 양의 총량을 기준으로) 제1 부분 양을 단계 (α)로부터 생성된 혼합물에 첨가하고, 이어서 후속적 발열 화학 반응의 결과로서 발생하는 온도 최고점 ("핫스팟"), 및/또는 반응기 내 압력 강하가 일어날 때까지 대기 시간을 관찰하고,

($\beta 2$) 제2 활성화 단계에서, 선행 활성화 단계에서 온도 최고점에 도달한 후, 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 (활성화 및 공중합에 사용되는 알킬렌 옥시드 양의 총량을 기준으로) 제2 부분 양을 선행 활성화 단계로부터 생성된 혼합물에 첨가하고, 이어서 후속적 발열 화학 반응의 결과로서 발생하는 온도 최고점 ("핫스팟"), 및/또는 반응기 내 압력 강하가 일어날 때까지 대기 시간을 관찰하고,

(γ) 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소를 단계 (β)로부터 생성된 혼합물에 첨가하는 것 ("공중합")

을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 공중합을 1 내지 200 bar의 압력 하에 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 공중합 (단계 (γ))을 60 내지 150 °C의 온도 범위에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 관형 반응기, 교반기 용기 또는 루프 반응기에서 수행하는 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 교반기 용기에서 수행하며, 단계 (γ)에서 하나 이상의 H-관능성 출발 화합물을 반응 동안에 반응기로 연속적으로 계량투입하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

명세서

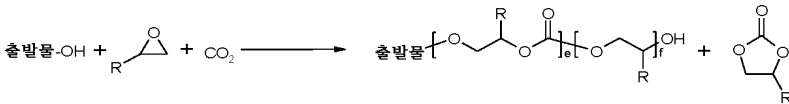
기술분야

[0001] 본 발명은, 적어도 하나의 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재 하에 하나 이상의 H-관능성 출발 물질, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법으로서, 여기서 이중 금속 시아나이드 촉매의 제조에 사용되는 시아나이드-비함유 금속 염 또는 금속 시아나이드 염 또는 상기 염 둘 다가 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 형태로 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰 염기 당량을 포함하는 것인 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] H-관능성 출발 물질 (출발물)의 존재 또는 부재 하에 알킬렌 옥시드 (에폭시드) 및 이산화탄소의 촉매 반응에 의한 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조는 40년 넘게 집중적인 연구의 대상이 되어 왔다 (예를 들어, 문헌 [Inoue *et al.*, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969]). 예를 들어, H-관능성 출발 화합물을 사용하는 이러한 반응은 하기 반응식 I (여기서, R은 유기 라디칼, 예컨대 알킬, 알킬아릴 또는 아릴 (이들 각각은 예를 들어 O, S, Si 등과 같은 헤테로원자를 또한 함유할 수 있음)을 나타내고, e 및 f는 정수를 나타내고, 폴리에테르 카르보네이트 폴리올에 대해 본원 반응식 I에서 나타낸 생성물은, 생성된 폴리에테르 카르보네이트 폴리올에서 도식된 구조를 갖는 블록이 원칙적으로 다시 발견될 수 있지만 출발물의 OH 관능기 뿐만 아니라 블록의 순서, 수 및 길이가 다양할 수 있고, 반응식 I에서 나타낸 폴리에테르 카르보네이트 폴리올로 제한되지 않는 것으로 단순히 이해되어야 함)에 개략적으로 도시되어 있다. 이 반응 (반응식 I 참조)은 생태학적으로 매우 유리한데, 이 반응이 CO₂와 같은 온실 가스의 중합체로의 전환을 나타내기 때문이다. 화학식 I로 나타낸 환형 카르보네이트 (예를 들어 R=CH₃인 경우 프로필렌 카르보네이트)는 추가 생성물, 실제로는 부차적 생성물로서 형성된다.

[0003] <반응식 I>



[0004]

[0005] 본 발명의 범주 내에서 활성화는, 임의로는 CO₂의 존재 하에 알킬렌 옥시드 화합물의 부분 양을 DMC 촉매에 첨가하고, 이어서 알킬렌 옥시드 화합물의 첨가를 중단하고, 후속적 발열 화학 반응의 결과로서 온도 최고점 ("핫스팟")을 야기할 수 있는 열 발생, 및 알킬렌 옥시드 및 임의로 CO₂의 반응 결과로서의 압력 강하가 반응기에서 관찰되는 단계를 의미한다. 활성화 공정 단계는 임의로는 CO₂의 존재 하의 알킬렌 옥시드 화합물의 부분 양의 DMC 촉매로의 첨가부터 발열 발생에 이르는 시간의 기간이다. 일반적으로, 활성화 단계는 DMC 촉매 및 임의로 출발물을 승온 및/또는 감압에서 건조시키는 단계 (이러한 건조 단계는 본 발명의 범주 내의 활성화 단계의 일 부분이 아님)에 의해 진행될 수 있다.

[0006] 에폭시드 (예를 들어, 프로필렌 옥시드) 및 이산화탄소로부터의 공중합체의 형성은 오랫동안 알려져 왔다. 예를 들어, US 4500704에서는 DMC 촉매를 사용한 이산화탄소 및 프로필렌 옥시드의 공중합을 서술하고 있다. 상기 명세서에서는, 예를 들어, 출발 물질 및 12.3 g의 프로필렌 옥시드 (212 mmol) 및 48 bar의 이산화탄소 압력으로부터 출발하여 71%의 프로필렌 옥시드가 35°C 반응기에서 48 시간 후에 전환되었다. 전환된 150.5 mmol의 프로필렌 옥시드 중 27 mmol (18%)이 반응하여 일반적으로 바람직하지 않은 부차적 생성물 프로필렌 카르보네이트를 형성하였다.

[0007] WO-A 2006/103213에서는 환형 카르보네이트의 형성을 감소시키는 방법을 서술하고 있다. 이는 DMC 촉매에 CO₂-친화 물질 (예를 들어, 퍼플루오르화 화합물)을 첨가함으로써 달성되었다. 낮은 프로필렌 카르보네이트 함량은 62 bar의 고 CO₂ 압력에서도 발견되었다. 따라서, 예를 들어 공개공보 실시예 6에서 프로필렌 카르보네이트의 함량은 겨우 2.7%였지만 다분산도는 7.98로 바람직하게 낮게 높았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 프로필렌 카르보네이트가 정상 압력에서 240°C의 이례적으로 높은 비등점을 갖기 때문에, 반응 혼합물로부터의

그의 분리는 비용이 많이 들고 시간 소모가 크다. 따라서 형성된 환형 카르보네이트 (예컨대, 예를 들어, 프로필렌 카르보네이트)의 양이 가능한 적은 이산화탄소와 에폭시드의 공중합 방법을 개발하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 목적은, 온도 최고점이 공중합에서 발생할 때까지의 대기 시간 (표 1에서 "타임 1")이 120 분 미만이어야 하는, 개선된 선택성 (즉, 가능한 낮은 환형 카르보네이트 대 선형 폴리에테르 카르보네이트의 비)을 가지고 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이었다. 대기 시간이 짧을수록 공정의 경제성에 유리한 영향을 미친다.

과제의 해결 수단

[0009] 놀랍게도, 상기-언급한 목적은, 적어도 하나의 DMC 촉매의 존재 하에 하나 이상의 H-관능성 출발 물질, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법으로서, 여기서 DMC 촉매의 제조에 사용되는 시아나이드-비함유 금속 염 또는 금속 시아나이드 염 또는 상기 염 둘 다가 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 형태로 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰, 바람직하게는 0.6 내지 1.6 몰, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.4 몰 염기 당량을 포함하는 것인 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조 방법에 의해 달성되는 것으로 이제 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 범주 내에서, 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 염기 당량은 사용된 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물이 물에서 완전 해리 상태에 있을 때 생성되는 히드록시드 이온의 당량인 것으로 이해된다. 예를 들어, 0.5 몰의 금속 탄산염은 1.0 몰의 염기 당량을 생성한다.

[0011] 본 발명의 바람직한 실시양태는, DMC 촉매가 하나 이상의 유기 착물 리간드의 존재 하에, 예를 들어 에테르 또는 알콜의 존재 하에 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액을 금속 시아나이드 염의 수용액과 반응시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하고, 여기서 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액 또는 금속 시아나이드 염의 수용액 또는 상기 수용액 둘 다에 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물이 존재하고, 사용된 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 합이 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰, 바람직하게는 0.6 내지 1.6 몰, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.4 몰 염기 당량인, 적어도 하나의 DMC 촉매의 존재 하에 하나 이상의 H-관능성 출발 물질, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법이다.

[0012] DMC 촉매의 존재 하에 하나 이상의 H-관능성 출발 물질, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조하는 상기 방법은 연속식으로, 반-회분식으로 또는 불연속식으로 수행될 수 있다.

[0013] 본 발명에 따라 수득된 폴리에테르 카르보네이트 폴리올은 일반적으로는 1 이상, 바람직하게는 2 내지 8, 특히 바람직하게는 2 내지 6 및 가장 특히 바람직하게는 2 내지 4의 관능기를 갖는다. 분자량은 바람직하게는 400 내지 10,000 g/mol 및 특히 바람직하게는 500 내지 6000 g/mol이다.

[0014] 일반적으로, 본 발명에 따른 방법을 위해 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드를 사용할 수 있다. 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드는, 예를 들어 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 1-부텐 옥시드, 2,3-부텐 옥시드, 2-메틸-1,2-프로펜 옥시드 (이소부텐 옥시드), 1-펜텐 옥시드, 2,3-펜텐 옥시드, 2-메틸-1,2-부텐 옥시드, 3-메틸-1,2-부텐 옥시드, 1-헥센 옥시드, 2,3-헥센 옥시드, 3,4-헥센 옥시드, 2-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 2-에틸-1,2-부텐 옥시드, 1-헵텐 옥시드, 1-옥텐 옥시드, 1-노넨 옥시드, 1-데켄 옥시드, 1-운데켄 옥시드, 1-도데켄 옥시드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 부타디엔 모노시드, 이소프렌 모노시드, 시클로펜텐 옥시드, 시클로헥센 옥시드, 시클로헵텐 옥시드, 시클로옥텐 옥시드, 스티렌 옥시드, 메틸스티렌 옥시드, 피넨 옥시드, 모노-, 디- 및 트리-글리세리드로서의 모노- 또는 폴리-에폭시드화 지방, 에폭시드화 지방산, 에폭시드화 지방산의 C₁-C₂₄-에스테르, 에피클로로하이드린, 글리시돌 및 글리시돌의 유도체, 예컨대, 예를 들어, 메틸 글리시딜 에테르, 에틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 메타크릴레이트 뿐만 아니라 에폭시드-관능성 알콕시실란, 예컨대, 예를 들어, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리프로톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-메틸-디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-에틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리아소프로톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이다. 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드, 특히 프로필렌 옥시드가 알킬렌 옥시드로서 바람직하게 사용된다.

[0015] 알콕실화에 대해 활성인 H 원자를 갖는 화합물을 적합한 H-관능성 출발 물질로서 사용할 수 있다. 활성 H 원자를 갖고 알콕실화에 대해 활성인 기는, 예를 들어, -OH, -NH₂ (1급 아민), -NH- (2급 아민), -SH 및 -CO₂H이고; -OH 및 -NH₂가 바람직하고; -OH가 특히 바람직하다. H-관능성 출발 물질로서, 예를 들어, 일가 또는 다가 알콜, 일가 또는 다가 아민, 다가 티올, 카르복실산, 아미노알콜, 아미노카르복실산, 티오알콜, 히드록시 에스테르, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 에테르 폴리올, 폴리에테르 카르보네이트 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌이민, 폴리에테르 아민 (예를 들어, 이른바 헌츠만(Huntsman)으로부터의 제파민(Jeffamine)[®], 예컨대, 예를 들어, D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 또는 바스프(BASF)로부터의 상응하는 제품, 예컨대, 예를 들어, 폴리에테르 아민 D230, D400, D200, T403, T5000), 폴리테트라히드로푸란 (예를 들어, 바스프로부터의 폴리THF(PolyTHF)[®], 예컨대, 예를 들어, 폴리THF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), 폴리테트라히드로푸란아민 (바스프 제품 폴리테트라히드로푸란아민 1700), 폴리에테르 티올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 피마자 오일, 리시놀레산의 모노- 또는 디-글리세리드, 지방산의 모노글리세리드, 지방산의 화학적으로 개질된 모노-, 디- 및/또는 트리-글리세리드, 및 분자당 평균 적어도 2 개의 OH 기를 함유하는 C₁-C₂₄-알킬 지방산 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 화합물이 사용된다. 분자당 평균 적어도 2개의 OH 기를 함유하는 C₁-C₂₄-알킬 지방산 에스테르는, 예를 들어, 루프라놀 밸런스(Lupranol Balance)[®] (바스프 아게(BASF AG)), 메르지놀(Merginol)[®] 유형 (호범 올레오케미칼즈 게엠베하(Hobum Oleochemicals GmbH)), 소베르몰(Sovermol)[®] 유형 (코그니스 도이치란트 게엠베하 운트 코. 카게(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG)) 및 소이올(Soyol)[®] TM 유형 (유에스에스씨 코.(USSC Co.))와 같은 시판 제품이다.

[0016] 일관능성 출발 물질로서 알콜, 아민, 티올 및 카르복실산을 사용할 수 있다. 일관능성 알콜로서, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 3-부텐-1-올, 3-부틴-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 프로파르길 알콜, 2-메틸-2-프로판올, 1-tert-부톡시-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 페놀, 2-히드록시비페닐, 3-히드록시비페닐, 4-히드록시비페닐, 2-히드록시피리딘, 3-히드록시피리딘, 4-히드록시피리딘을 사용할 수 있다. 일관능성 아민으로서, 부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아닐린, 아지리딘, 피롤리딘, 피레피딘, 모르폴린이 적합하다. 일관능성 티올로서, 에탄티올, 1-프로판티올, 2-프로판티올, 1-부탄티올, 3-메틸-1-부탄티올, 2-부텐-1-티올, 티오페놀을 사용할 수 있다. 일관능성 카르복실산으로서, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 지방산, 예컨대 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산, 아크릴산을 언급할 수 있다.

[0017] H-관능성 출발 물질로서 적합한 다가 알콜은, 예를 들어, 2가 알콜 (예컨대, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,4-부틴디올, 1,4-부틴디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 메틸펜탄디올 (예컨대, 예를 들어, 3-메틸-1,5-펜탄디올), 1,6-헥산디올; 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 비스-(히드록시메틸)-시클로헥산 (예컨대, 예를 들어, 1,4-비스-(히드록시메틸)시클로헥산), 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜); 3가 알콜 (예컨대, 예를 들어, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트, 피마자 오일); 4가 알콜 (예컨대, 예를 들어, 펜타에리트리톨); 폴리알콜 (예컨대, 예를 들어, 소르비톨, 헥시톨, 수크로스, 전분, 전분 가수분해물, 셀룰로스, 셀룰로스 가수분해물, 히드록시-관능화 지방 및 오일, 특히 피마자 오일), 뿐만 아니라 상기-언급된 알콜과 상이한 양의 ε-카프로락톤의 개질 생성물이다.

[0018] H-관능성 출발 물질은 또한 폴리에테르 폴리올의 물질 부류, 특히 분자량 Mn이 100 내지 4000 g/mol 범위인 것으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 35 내지 100% 프로필렌 옥시드 유닛 함량, 특히 바람직하게는 50 내지 100% 프로필렌 옥시드 유닛 함량을 갖는, 반복 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 유닛으로 구성된 폴리에테르 폴리올이 바람직하다. 이들은 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 랜덤 공중합체, 구배 공중합체, 교호 또는 블록 공중합체일 수 있다. 반복 프로필렌 옥시드 및/또는 에틸렌 옥시드 유닛으로 구성된 적합한 폴리에테르 폴리올은, 예를 들어, 데스모펜(Desmophen)[®], 아클라임(Acclaim)[®], 아르콜(Arcol)[®], 베이콜(Baycoll)[®], 베이필(Bayfill)[®], 베이플렉스(Bayflex)[®], 베이갈(Baygal)[®], PET[®] 및 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer

MaterialScience AG)로부터의 폴리에테르 폴리올 (예컨대, 예를 들어, 데스모펜[®] 3600Z, 데스모펜[®] 1900U, 아클라임[®] 폴리올 2200, 아클라임[®] 폴리올 4000I, 아르콜[®] 폴리올 1004, 아르콜[®] 폴리올 1010, 아르콜[®] 폴리올 1030, 아르콜[®] 폴리올 1070, 베이콜[®] BD 1110, 베이필[®] VPPU 0789, 베이갈[®] K55, PET[®] 1004, 폴리에테르[®] S180)이다. 추가로 적합한 호모-폴리에틸렌 옥시드는, 예를 들어, 바스프 에스이(BASF SE)로부터의 플루리올 (Pluriol)[®] E 브랜드이고, 적합한 호모-폴리프로필렌 옥시드는, 예를 들어, 바스프 에스이로부터의 플루리올[®] P 브랜드이고, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 적합한 혼합 공중합체는, 예를 들어, 바스프 에스이로부터의 플루로닉(Pluronic)[®] PE 또는 플루리올[®] RPE 브랜드이다.

[0019] H-관능성 출발 물질은 또한 폴리에스테르 폴리올의 물질 부류, 특히 분자량 Mn이 200 내지 4500 g/mol 범위인 것으로부터 선택될 수 있다. 적어도 이관능성 폴리에스테르가 폴리에스테르 폴리올로서 사용된다. 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 교호 산 및 알콜 유닛으로 이루어진다. 산 성분으로서, 예를 들어, 숙신산, 말레산, 말레산 무수물, 아디프산, 프탈산 무수물, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물 또는 언급한 산 및/또는 무수물의 혼합물이 사용된다. 알콜 성분으로서, 예를 들어, 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-비스-(히드록시메틸)-시클로헥산, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨 또는 언급한 알콜의 혼합물이 사용된다. 이가 또는 다가 폴리에테르 폴리올이 알콜 성분으로서 사용되는 경우, 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조를 위한 출발 물질로서 또한 사용될 수 있는 폴리에스테르 에테르 폴리올이 수득된다. 바람직하게는, Mn이 150 내지 2000 g/mol인 폴리에테르 폴리올이 폴리에스테르 에테르 폴리올의 제조에 사용된다.

[0020] 폴리카르보네이트 디올, 특히 분자량 Mn이 150 내지 4500 g/mol, 바람직하게는 500 내지 2500 g/mol 범위인 폴리카르보네이트 디올이 또한 H-관능성 출발 물질로서 사용될 수 있고, 이들은, 예를 들어, 포스겐, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트 또는 디페닐 카르보네이트 및 이관능성 알콜 또는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올의 반응에 의해 제조된다. 폴리카르보네이트의 예는, 예를 들어, EP-A 1359177에서 찾아볼 수 있다. 예를 들어, 폴리카르보네이트 디올로서 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 데스모펜[®] C 유형, 예컨대, 예를 들어, 데스모펜[®] C 1100 또는 데스모펜[®] C 2200이 사용될 수 있다.

[0021] 본 발명의 추가 실시양태에서, 폴리에테르 카르보네이트 폴리올은 H-관능성 출발 물질로서 사용될 수 있다. 특히, 본원에 서술된 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 폴리에테르 카르보네이트 폴리올이 사용된다. H-관능성 출발 물질로서 사용되는 이들 폴리에테르 카르보네이트 폴리올은 개별 반응 단계에서 미리 제조된다.

[0022] H-관능성 출발 물질은 일반적으로는 1 내지 8, 바람직하게는 2 또는 3의 관능가 (즉, 분자 당 중합에 대해 활성인 H 원자의 수)를 갖는다. H-관능성 출발 물질은 개별적으로 또는 둘 이상의 H-관능성 출발 물질의 혼합물의 형태로 사용된다.

[0023] 바람직한 H-관능성 출발 물질은 화학식 II의 알콜이다.

[0024] <화학식 II>

[0025] HO-(CH₂)_x-OH

[0026] 상기 식에서, x는 1 내지 20의 수, 바람직하게는 2 내지 20의 짝수이다. 상기 화학식 II에 따른 알콜의 예는 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올 및 1,12-도데칸디올이다. 추가 바람직한 H-관능성 출발 물질은 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 화학식 II에 따른 알콜과 ε-카프로락톤의 반응 생성물, 예를 들어 트리메틸올프로판과 ε-카프로락톤의 반응 생성물, 글리세롤과 ε-카프로락톤의 반응 생성물, 뿐만 아니라 펜타에리트리톨과 ε-카프로락톤의 반응 생성물이다. H-관능성 출발 물질로서, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 피마자 오일, 소르비톨, 및 반복 폴리알킬렌 옥시드 유닛으로 구성된 폴리에테르 폴리올이 추가로 바람직하다.

[0027] 특히 바람직하게는, H-관능성 출발 물질은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 이- 및 삼-관능성 폴리에테르 폴리올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이고, 폴리에테르 폴리올은 이- 또는 삼-H-관능성 출발 물질 및 프로필렌

옥시드로 구성되거나 또는 이- 또는 삼-H-관능성 출발 물질, 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드로 구성된다. 폴리에테르 폴리올은 바람직하게는 분자량 Mn이 62 내지 4500 g/mol 범위이고, 관능가가 2 내지 3이며, 특히 분자량 Mn이 62 내지 3000 g/mol 범위이고, 관능가가 2 내지 3이다.

- [0028] 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조는 H-관능성 출발 물질에의 이산화탄소 및 알킬렌 옥시드의 촉매적 첨가에 의해 수행된다. 본 발명의 범주 내에서, "H-관능성"은 출발 물질의 분자 당 알콕실화에 대해 활성인 H 원자의 수로서 이해된다.
- [0029] DMC 촉매는 원칙적으로 선행 기술에 공지되어 있다 (예를 들어, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 및 US-A 5 158 922 참조). 예를 들어, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 및 WO 00/47649에 서술된 DMC 촉매는 에폭시드의 단독중합에서 매우 높은 활성도를 갖고 매우 낮은 촉매 농도 (25 ppm 이하)에서 폴리에테르 폴리올의 제조를 허용하여, 일반적으로 최종 생성물로부터의 촉매의 분리를 더 이상 필요로 하지 않게 된다. 전형적인 예는 EP-A 700 949에 서술된 고 활성 DMC 촉매이며, 이것은 이중 금속 시아나이드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트(III)) 및 유기 착물 리간드 (예를 들어, tert-부탄올) 이외에, 수-평균 분자량이 500 g/mol을 초과하는 폴리에테르를 또한 포함한다.
- [0030] 알칼리성 DMC 촉매의 제조는 US 5 783 513에 개시되어 있다. 서술된 본 발명은 금속 산화물로서 촉매를 제조하는데 사용된 금속 염의 질량을 기준으로 0.2 내지 약 2.0 중량% 범위의 알칼리도를 갖는 DMC 촉매를 제공하였다. 이들 실질적으로 비결정질인 촉매는 알킬렌 옥시드로부터의 폴리에테르 폴리올의 제조시 개선된 점도 및 보다 낮은 불포화도를 야기했다. 따라서 촉매는 프로필렌 옥시드의 단독중합에만 사용되었다. 명세서에는 이산화탄소를 사용한 공중합에 대한 어떠한 언급도 포함하고 있지 않다.
- [0031] US 6 716 788 B2에서는, 금속 시아나이드 염과 반응하는, 사용된 금속 염의 양을 기준으로 0.03 내지 0.4 몰의 알칼리 금속 화합물의 존재 (산화물 및/또는 수산화물의 첨가) 하의 알칼리성 DMC 촉매의 제조를 개시하고 있다. 그렇게 제조된 DMC 촉매를 이산화탄소의 부재 하에 에폭시드의 단독중합에 사용하였다. 이산화탄소를 사용한 공중합에 대한 어떠한 언급도 없었다.
- [0032] 본 발명에 따른 DMC 촉매는 바람직하게는
- [0033] (i) 제1 단계에서, 하나 이상의 유기 착물 리간드의 존재 하에, 예를 들어 에테르 또는 알콜의 존재 하에 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액을 금속 시아나이드 염의 수용액과 반응시키고 (여기서, 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액 또는 금속 시아나이드 염의 수용액 또는 상기 수용액 둘 다에 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물이 존재하고, 사용되는 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 합이 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰, 바람직하게는 0.6 내지 1.6 몰, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.4 몰 염기 당량임),
- [0034] (ii) 제2 단계에서, (i)로부터 얻은 현탁액로부터 공지된 기법 (예컨대, 원심분리 또는 여과)에 의해 고체를 분리하고,
- [0035] (iii) 임의로는 제3 단계에서, 단리된 고체를 유기 착물 리간드의 수용액으로 세척하고 (예를 들어, 재현탁시킨 후 여과 또는 원심분리에 의해 다시 단리시킴),
- [0036] (iv) 이어서, 임의로는 분쇄 후, 생성된 고체를 일반적으로는 20 내지 100°C의 온도 및 일반적으로는 0.1 mbar 내지 정상 압력 (1013 mbar)의 압력에서 건조시킴으로써 수득되고,
- [0037] 여기서 제1 단계에서 또는 이중 금속 시아나이드 화합물의 침전 (제2 단계) 직후에, 바람직하게는 과량의 (이중 금속 시아나이드 화합물을 기준으로) 하나 이상의 유기 착물 리간드, 및 임의로는 추가 착물-형성 성분이 첨가된다.
- [0038] 본 발명에 따른 DMC 촉매에 함유된 이중 금속 시아나이드 화합물은 수용성 시아나이드-비함유 금속 염 및 수용성 금속 시아나이드 염의 반응 생성물이며, 여기서 DMC 촉매의 제조에 사용되는 시아나이드-비함유 금속 염, 금속 시아나이드 염 또는 상기 언급한 두 염은 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 형태로 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰, 바람직하게는 0.6 내지 1.6 몰, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.4 몰 염기 당량을 포함한다.
- [0039] 예를 들어, 아연 클로라이드의 수용액 (바람직하게는, 금속 시아나이드 염, 예컨대, 예를 들어, 칼륨 헥사시아노코발테이트를 기준으로 과량으로) 및 칼륨 헥사시아노코발테이트를 혼합하고, 이어서 디메톡시에탄 (글라임) 또는 tert-부탄올 (바람직하게는, 아연 헥사시아노코발테이트를 기준으로 과량으로)을 생성된 현탁액에 첨가하

되, 여기서 사용된 칼륨 헥사시아노코발테이트는 미리 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰, 바람직하게는 0.6 내지 1.6 몰, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.4 몰 염기 당량의 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물과 혼합하였다.

[0040] 이중 금속 시아나이드 화합물의 제조에 적합한 시아나이드-비함유 금속 염은 바람직하게는 화학식 III을 갖는다.

[0041] <화학식 III>

[0042] $M(X)_n$

[0043] 상기 식에서,

[0044] M은 금속 양이온 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Cu^{2+} 로부터 선택되고, M은 바람직하게는 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} 또는 Ni^{2+} 이고,

[0045] X는 하나 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고;

[0046] X가 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우, n은 1이고,

[0047] X가 할라이드, 히드록시드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트인 경우, n은 2이다.

[0048] 또는, 적합한 시아나이드-비함유 금속 염은 화학식 IV를 갖는다.

[0049] <화학식 IV>

[0050] $M_r(X)_3$

[0051] 상기 식에서,

[0052] M은 금속 양이온 Fe^{3+} , Al^{3+} 및 Cr^{3+} 로부터 선택되고,

[0053] X는 하나 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고;

[0054] X가 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우, r은 2이고,

[0055] X가 할라이드, 히드록시드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 또는 니트레이트인 경우, r은 1이다.

[0056] 또는, 적합한 시아나이드-비함유 금속 염은 화학식 V를 갖는다.

[0057] <화학식 V>

[0058] $M(X)_s$

[0059] 상기 식에서,

[0060] M은 금속 양이온 Mo^{4+} , V^{4+} 및 W^{4+} 로부터 선택되고,

[0061] X는 하나 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고;

[0062] X가 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우, s는 2이고,

[0063] X가 할라이드, 히드록시드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 또는 니트레이트인 경우, s는 4이다.

- [0064] 또는, 적합한 시아나이드-비함유 금속 염은 화학식 VI을 갖는다.
- [0065] <화학식 VI>
- [0066] $M(X)_t$
- [0067] 상기 식에서,
- [0068] M은 금속 양이온 Mo^{6+} 및 W^{6+} 로부터 선택되고,
- [0069] X는 하나 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고;
- [0070] X가 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우, t는 3이고,
- [0071] X가 할라이드, 히드록시드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 또는 니트레이트인 경우, t는 6이다.
- [0072] 적합한 시아나이드-비함유 금속 염의 예는 아연 클로라이드, 아연 브로마이드, 아연 아이오다이드, 아연 아세테이트, 아연 아세틸아세토네이트, 아연 벤조에이트, 아연 니트레이트, 철(II) 술페이트, 철(II) 브로마이드, 철(II) 클로라이드, 코발트(II) 클로라이드, 코발트(II) 티오시아네이트, 니켈(II) 클로라이드 및 니켈(II) 니트레이트이다. 상이한 금속 염의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.
- [0073] 이중 금속 시아나이드 화합물의 제조에 적합한 금속 시아나이드 염은 바람직하게는 화학식 VII을 갖는다.
- [0074] <화학식 VII>
- [0075] $(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$
- [0076] 상기 식에서,
- [0077] M'는 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 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 금속 양이온으로부터 선택되고, M'는 바람직하게는 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 금속 양이온이고,
- [0078] Y는 알칼리 금속 (즉, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) 및 알칼리 토금속 (즉, Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})으로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 금속 양이온으로부터 선택되고,
- [0079] A는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 또는 니트레이트로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 음이온으로부터 선택되고,
- [0080] a, b 및 c는 정수이고, a, b 및 c에 대한 값은 금속 시아나이드 염의 전기적 중성이 주어지도록 선택되며; a는 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4이고; b는 바람직하게는 4, 5 또는 6이고; c는 바람직하게는 0의 값을 갖는다.
- [0081] 적합한 금속 시아나이드 염의 예는 칼륨 헥사시아노코발테이트(III), 칼륨 헥사시아노페레이트(II), 칼륨 헥사시아노페레이트(III), 칼슘 헥사시아노코발테이트(III) 및 리튬 헥사시아노코발테이트(III)이다.
- [0082] 본 발명에 따른 DMC 촉매에 함유된 바람직한 이중 금속 시아나이드 화합물은 화학식 VIII의 화합물이다.
- [0083] <화학식 VIII>
- [0084] $M_x[M'_x(CN)_y]_z$
- [0085] 상기 식에서, M은 화학식 III 내지 VI에 정의된 바와 같고,
- [0086] M'는 화학식 VII에 정의된 바와 같고,
- [0087] x, x', y 및 z는 정수이고, 이중 금속 시아나이드 화합물의 전기적 중성이 주어지도록 선택된다.
- [0088] 바람직하게는, x는 3, x'는 1, y는 6, z는 2이고,

- [0089] M은 Zn(II), Fe(II), Co(II) 또는 Ni(II)이고,
- [0090] M'는 Co(III), Fe(III), Cr(III) 또는 Ir(III)이다.
- [0091] 적합한 이중 금속 할라이드 화합물 a)의 예는 아연 헥사시아노코발테이트(III), 아연 헥사시아노이리데이트(III), 아연 헥사시아노페레이트(III) 및 코발트(II) 헥사시아노코발테이트(III)이다. 적합한 이중 금속 시아나이드 화합물의 추가 예는, 예를 들어, US 5 158 922 (8칼럼, 29행 내지 66행)에서 찾아 볼 수 있다. 아연 헥사시아노코발테이트(III)가 특히 바람직하게 사용된다.
- [0092] 본 발명에 따른 DMC 촉매의 제조에 사용되는 알칼리 금속 수산화물, 탄산염 및 산화물은 바람직하게는 원소 주기율표의 1a 및 2a 족 금속의 산화물 또는 수산화물이다 (예를 들어, 문헌 ["Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition"] 참조). 적합한 알칼리 금속 수산화물, 금속 산화물 및 금속 탄산염의 예는 탄산나트륨, 수산화나트륨, 탄산칼륨, 수산화칼륨, 산화칼슘, 수산화칼슘, 수산화바륨 또는 산화바륨이다.
- [0093] DMC 촉매의 제조에 첨가되는 유기 착물 리간드는, 예를 들어, US 5 158 922 (특히, 6칼럼, 9행 내지 65행 참조), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 및 WO-A 97/40086에 개시되어 있다. 예를 들어, 유기 착물 리간드로서, 헤테로원자, 예컨대, 산소, 질소, 인 또는 황을 갖는 수용성 유기 화합물이 사용되며, 이것은 이중 금속 시아나이드 화합물과 착물을 형성할 수 있다. 바람직한 유기 착물 리간드는 알콜, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 술폰드 및 그의 혼합물이다. 특히 바람직한 유기 착물 리간드는 지방족 에테르 (예컨대, 디메톡시에탄), 수용성 지방족 알콜 (예컨대, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 2-메틸-3-부텐-2-올 및 2-메틸-3-부텐-2-올), 지방족 또는 시클로지방족 에테르 기 및 지방족 히드록실 기 (예컨대, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄-메탄올)를 둘다 포함하는 화합물이다. 가장 바람직한 유기 착물 리간드는 디메톡시에탄, tert-부탄올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄-메탄올로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.
- [0094] 본 발명에 따른 DMC 촉매의 제조에서, 임의로는 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 알콜, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬렌아민, 말레산 및 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸셀룰로스 및 폴리아세탈의 화합물 부류, 또는 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알콜의 카르복실산 에스테르, 갈산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아마이드, 시클로텍스트린, 인 화합물, α , β -불포화 카르복실산 에스테르 또는 이온성 표면-활성 화합물의 화합물 부류로부터의 하나 이상의 착물-형성 성분(들)이 사용된다.
- [0095] 본 발명에 따른 DMC 촉매의 제조에서, 바람직하게는 제1 단계에서 유기 착물 리간드 (예를 들어, tert-부탄올)의 존재 하에, 금속 시아나이드 염을 기준으로 (적어도 50 몰%) 화학량론적 과량으로 사용되는 금속 염 (예를 들어, 아연 클로라이드) (즉, 시아나이드-비함유 금속 염 대 금속 시아나이드 염의 몰비는 적어도 2.25 내지 1.00임)의 수용액, 및 금속 시아나이드 염 (예를 들어, 칼륨 헥사시아노코발테이트)의 수용액을 반응시키되, 여기서 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액 또는 금속 시아나이드 염의 수용액 또는 상기 수용액 둘 다에 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물이 존재하여, 이중 금속 시아나이드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트), 물, 과량의 시아나이드-비함유 금속 염, 및 유기 착물 리간드를 함유하는 현탁액을 형성한다.
- [0096] 유기 착물 리간드는 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액 및/또는 금속 시아나이드 염의 수용액 중에 존재할 수 있거나, 또는 이것을 이중 금속 시아나이드 화합물의 침전 후에 수득되는 현탁액에 직접 첨가한다. 격렬하게 교반하면서, 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액 및 금속 시아나이드 염의 수용액 (여기서, 시아나이드-비함유 금속 염의 수용액 또는 금속 시아나이드 염의 수용액 또는 상기 수용액 둘 다에 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물이 존재함), 및 유기 착물 리간드를 혼합하는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 임의로는, 이어서, 제1 단계에서 형성된 현탁액을 추가 착물-형성 성분으로 처리한다. 착물-형성 성분은 바람직하게는 물 및 유기 착물 리간드와의 혼합물로 사용된다. 제1 단계 (즉, 현탁액의 제조)를 수행하는 바람직한 방법은 혼합 노즐을 사용하여, 특히 바람직하게는 WO-A 01/39883에 서술된 제트 분산기를 사용하여 수

행된다.

- [0097] 제2 단계에서, 고체 (즉, 본 발명에 따른 촉매의 전구체)를 공지된 기법, 예컨대, 원심분리 또는 여과에 의해 현탁액로부터 단리시킨다.
- [0098] 바람직한 변형에서, 이어서 단리된 고체를 제3 공정 단계에서 유기 착물 리간드의 수용액으로 세척한다 (예를 들어, 재현탁하고, 이어서 여과 또는 원심분리에 의해 다시 단리시킨다). 이러한 방식으로, 수용성 부차적 생성물, 예를 들어, 예컨대 칼륨 클로라이드를 본 발명에 따른 촉매로부터 제거할 수 있다. 바람직하게, 수성 세척 용액 중의 유기 착물 리간드의 양은 전체 용액을 기준으로 40 내지 80 중량%이다.
- [0099] 임의로는, 전체 용액을 기준으로 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 범위의 추가 착물-형성 성분을 제3 단계에서 수성 세척 용액에 첨가한다.
- [0100] 단리된 고체를 한 번 넘게 세척하는 것이 또한 유리하다. 예를 들어, 수용성 부차적 생성물, 예컨대 칼륨 클로라이드를 본 발명에 따른 촉매로부터 제거하기 위해서, 바람직하게는 고체를 제1 세척 단계 (iii-1)에서 불포화 알콜의 수용액으로 세척한다 (예를 들어, 재현탁하고, 이어서 여과 또는 원심분리에 의해 다시 단리시킨다). 특히 바람직하게, 수성 세척 용액 중의 불포화 알콜의 양은 제1 세척 단계의 전체 용액을 기준으로 40 내지 80 중량%이다. 추가 세척 단계 (iii-2)에서, 제1 세척 단계를 한 번 또는 여러 번, 바람직하게는 1 내지 3 번 반복하거나, 또는 바람직하게는, 비-수용액, 예컨대, 예를 들어, 유기 착물 리간드 및 추가 착물-형성 성분의 혼합물 또는 용액 (바람직하게는 단계 (iii-2)의 세척 용액의 총량을 기준으로, 0.5 내지 5 중량%의 범위)을 세척 용액으로 사용하고 고체를 이것으로 한 번 또는 여러 번, 바람직하게는 1 내지 3 번 세척한다.
- [0101] 이어서, 단리시킨 그리고 임의로 세척한 고체를, 임의로는 분쇄 후, 일반적으로 20 내지 100°C의 온도 및 일반적으로 0.1 mbar 내지 정상 압력 (1013 mbar)의 압력에서 건조시킨다.
- [0102] 여과, 필터 케이크 세척 및 건조에 의해 현탁액로부터 본 발명에 따른 DMC 촉매를 단리시키는 바람직한 방법은 WO-A 01/80994에 서술되어 있다.
- [0103] 본 발명은 또한 적어도 하나의 DMC 촉매의 존재 하에 하나 이상의 H-관능성 출발 물질, 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법을 제공하되, 여기서 DMC 촉매의 제조에 사용된 시아나이드-비함유 금속 염, 금속 시아나이드 염 또는 언급한 두 염은 알칼리 금속 수산화물, 금속 탄산염 및/또는 금속 산화물의 형태로 (촉매의 합성에 사용되는 금속 시아나이드 염의 1 몰을 기준으로) 0.3 내지 1.8 몰, 바람직하게는 0.6 내지 1.6 몰, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.4 몰 염기 당량을 함유하고, 여기서
- [0104] (α) H-관능성 출발 물질, 또는 둘 이상의 H-관능성 출발 물질의 혼합물을 반응 용기에 넣고, 임의로는 물 및/또는 기타 휘발하기 쉬운 화합물을 승온 및/또는 감압에 의해 제거하고 ("건조"), 여기서 상기 건조 전에 또는 후에, DMC 촉매를 H-관능성 출발 물질, 또는 둘 이상의 H-관능성 출발 물질의 혼합물에 첨가하고,
- [0105] (β) 활성화를 위해
- [0106] (β1) 제1 활성화 단계에서, 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 (활성화 및 공중합에 사용된 알킬렌 옥시드 양의 총량을 기준으로) 제1 부분 양을 단계 (α)로부터 생성된 혼합물에 첨가하고, 여기서 이 알킬렌 옥시드의 부분 양의 첨가는 임의로는 CO₂의 존재 하에 수행할 수 있지만 바람직하게는 CO₂의 부재 하에 수행하고, 이어서 후속적 발열 화학 반응의 결과로서 발생하는 온도 최고점 ("핫스팟"), 및/또는 반응기 내 압력 강하가 일어날 때까지 대기 시간을 관찰하고,
- [0107] (β2) 제2 활성화 단계에서, 선행 활성화 단계에서 온도 최고점에 도달한 후, 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 (활성화 및 공중합에 사용된 알킬렌 옥시드 양의 총량을 기준으로) 제2 부분 양을 선행 활성화 단계로부터 생성된 혼합물에 첨가하고, 여기서 이 알킬렌 옥시드의 부분 양의 첨가는 임의로는 CO₂의 존재 하에 수행할 수 있지만 바람직하게는 CO₂의 부재 하에 수행하고, 이어서 후속적 발열 화학 반응의 결과로서 발생하는 온도 최고점 ("핫스팟"), 및/또는 반응기 내 압력 강하가 일어날 때까지 대기 시간을 관찰하고,
- [0108] (β3) 임의로는 제3 활성화 단계, 또는 추가의 활성화 단계에서, 선행 활성화 단계에서 온도 최고점에 도달한 후, 단계 (β2)를 0 번 내지 5 번, 바람직하게는 1 번 내지 4 번, 특히 바람직하게는 정확히 한 번 반복하고, 여기서 이 알킬렌 옥시드의 부분 양의 첨가, 또는 이들 부분 양들의 첨가는 CO₂의 부재 하에 수행하고, 이어서 후속적 발열 화학 반응의 결과로서 발생하는 온도 최고점 ("핫스팟"), 및/또는 반응기 내 압력 강하가 일어날

때까지 대기 시간을 관찰하고,

[0109] (β 4) 임의로는 제4 활성화 단계, 또는 추가의 활성화 단계들에서, 선행 활성화 단계에서 온도 최고점에 도달한 후, 단계 (β 3)을 1 번 내지 5 번, 바람직하게는 1 번 내지 4 번, 특히 바람직하게는 정확히 한 번 반복하고, 여기서 알킬렌 옥시드의 이 부분 양의 첨가, 또는 이들 부분 양들의 첨가는 CO₂의 존재 하에 수행하고, 이어서 후속적 발열 화학 반응의 결과로서 발생하는 온도 최고점 ("핫스팟"), 및/또는 반응기 내 압력 강하가 일어날 때까지 대기 시간을 관찰하고,

[0110] (γ) 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소를 단계 (β)로부터 생성된 혼합물로 연속적으로 계량투입("공중합")한다. 공중합에 사용된 알킬렌 옥시드는 활성화에 사용된 알킬렌 옥시드와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0111] 바람직한 실시양태에서, 단계 β 1 내지 β 4의 활성화 단계에서 사용된 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 부분 양은 각각의 경우에 (활성화 및 공중합에 사용된 알킬렌 옥시드 양의 총량을 기준으로) 2.0 내지 15.0 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 14.0 중량%, 특히 바람직하게는 3.0 내지 13.0 중량%이다.

[0112] 단계 (α):

[0113] 본 발명에 따라 DMC 촉매의 존재 하에 H-관능성 출발 물질 (출발물)에의 알킬렌 옥시드 (에폭시드) 및 이산화탄소의 촉매적 첨가에 의한 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조를 위해, H-관능성 출발 물질, 또는 둘 이상의 H-관능성 출발 물질의 혼합물을 반응 용기에 넣었다. 임의로는 단계 (α)에서

[0114] (α 1) H-관능성 출발 물질, 또는 둘 이상의 H-관능성 출발 물질의 혼합물을 반응 용기에 넣고,

[0115] (α 2) 상기 출발 물질 또는 혼합물의 온도를 50 내지 200°C, 바람직하게는 80 내지 160°C, 특히 바람직하게는 100 내지 140°C에 이르게 하고/하거나, 반응기 내의 압력을 500 mbar 미만, 바람직하게는 5 mbar 내지 100 mbar 까지 낮춘다. 질소 스트림을 또한 반응기에 통과시킬 수 있다.

[0116] DMC 촉매가 이미 H-관능성 출발 물질, 또는 둘 이상의 H-관능성 출발 물질의 혼합물에 존재할 수 있지만, 무수 DMC 촉매를, 건조시킨 후에만 H-관능성 출발 물질, 또는 H-관능성 출발 물질의 혼합물에 또한 첨가할 수 있다. DMC 촉매는 고체 형태 또는 H-관능성 출발 물질 중의 현탁액의 형태로 첨가된다. 촉매를 현탁액의 형태로 첨가하는 경우, 바람직하게는 건조시키기 전에 H-관능성 출발 물질(들)에 첨가한다.

[0117] 단계 (β):

[0118] 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 임의로는 이산화탄소의 계량 첨가는, 출발 물질 또는 복수의 출발 물질의 혼합물의 건조 후에, 그리고 출발 물질의 건조 전 또는 후에 고체의 형태로 또는 현탁액의 형태로 첨가되는 DMC 촉매의 첨가 후에 수행한다. 출발 물질의 건조 후에 DMC 촉매를 첨가하는 경우, DMC 촉매는 바람직하게는 예를 들어, 출발 물질의 건조와 유사한 방법으로 건조시켜야 한다. 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 계량 첨가는 원칙적으로는 상이한 방식으로 수행할 수 있다. 계량 첨가의 시작은 진공부터 또는 미리 선택된 예비 압력에서 수행할 수 있다. 예비 압력은 바람직하게는 예를 들어, 질소와 같은 불활성 기체에 통과시킴으로써 확립되며, 상기 압력 (절대압)은 10 mbar 내지 10 bar, 바람직하게는 100 mbar 내지 8 bar, 더욱 바람직하게는 500 mbar 내지 6 bar로 설정된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 단계 (α)로부터 생성된 하나 이상의 출발 물질 및 DMC 촉매의 혼합물을 100°C 내지 130°C의 온도에서 적어도 한 번, 바람직하게는 세 번, 1.5 bar 내지 10 bar (절대압), 특히 바람직하게는 3 bar 내지 6 bar (절대압)의 불활성 기체 압력 (질소 또는 예를 들어, 아르곤과 같은 영족 기체)에 적용하고, 그 직후 15분 이하의 기간 내에, 과압을 각 경우에 1 bar (절대압)로 감소시킨다. 대안적으로, 또한 특히 바람직한 실시양태에서는, 불활성 기체 (질소 또는 예를 들어, 아르곤과 같은 영족 기체)를 40°C 내지 150°C의 온도에서 단계 (α)로부터 생성된 하나 이상의 출발 화합물 및 DMC 촉매의 혼합물로 통과시키고, 동시에 10 mbar 내지 800 mbar, 특히 바람직하게는 50 mbar 내지 200 mbar의 감압 (절대압)을 적용한다.

[0119] 단계 (γ):

[0120] 하나 이상의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 계량 첨가는 동시에 또는 순차적으로 수행할 수 있으며, 이산화탄소의 총량을 한 번에 또는 전 반응 시간에 걸쳐서 계량투입되는 방식으로 첨가할 수 있다. 바람직하게는 이산화탄소의 계량 첨가를 수행한다. 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 계량 첨가는 이산화탄소의 계량 첨가와 동시에 또는 순차적으로 수행한다. 복수의 알킬렌 옥시드를 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 합성에 사용하는 경우, 그 때 그의 계량 첨가는 개별 계량 첨가를 통해서 또는 한 번 이상의 계량 첨가를 통해서 동시에 또는 순차적으로

로 수행할 수 있으며, 적어도 두 알킬렌 옥시드를 혼합물로서 계량투입한다. 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 계량 첨가 유형을 통해서, 랜덤, 교호, 블록형 또는 구배형 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 합성하는 것이 가능하다. 반응 혼합물 중 반응 동안의 유리 알킬렌 옥시드의 농도는 바람직하게는 0 초과 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 0 초과 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 0 초과 내지 15 중량% (각 경우에 반응 혼합물의 중량을 기준으로 함)이다.

[0121] 이산화탄소의 느린 반응성으로 인해 과량의 이산화탄소가 유리하기 때문에, 바람직하게는 폴리에테르 카르보네이트 폴리올에 혼합되는 이산화탄소의 계산된 양을 기준으로 과량의 이산화탄소를 사용한다. 이산화탄소의 양은 고려되는 반응 조건 하에서 전체 압력을 통해서 확립될 수 있다. 0.01 내지 120 bar, 바람직하게는 0.1 내지 110 bar, 특히 바람직하게는 1 내지 100 bar의 범위가 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조를 위한 공중합에 전체 압력 (절대압)으로서 유리한 것으로 밝혀졌다. 본 발명에 따른 방법의 경우, 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조를 위한 공중합은 유리하게는 50 내지 150°C, 바람직하게는 60 내지 145°C, 특히 바람직하게는 70 내지 140°C, 가장 특히 바람직하게는 110 내지 120°C에서 수행하는 것이 추가로 밝혀졌다. 50°C 미만의 온도가 설정된 경우, 반응은 멈춘다. 150°C를 초과하는 온도에서는, 바람직하지 않은 부차적 생성물의 양이 상당히 증가한다. CO₂가 가능한 한 선택된 반응 조건 하에 기체 상태에서 액체 및/또는 초임계 액체 상태로 변화하도록 추가 보장되어야 한다. 그러나, CO₂는 또한 고체 형태로 반응기에 첨가된 후 선택된 반응 조건 하에서 액체 및/또는 초임계 액체 상태로 변할 수 있다.

[0122] 특히 바람직한 반응기는 관형 반응기, 교반기 용기, 루프 반응기이다. 폴리에테르 폴리카르보네이트 폴리올은 교반기 용기에서 제조할 수 있으며, 교반기 용기는 작업의 설계 및 모드에 따라 반응기 자켓, 내부 냉각 표면 및/또는 펌프 회로에 위치한 냉각 표면을 통해서 냉각된다. 안전상의 이유로, 유리 에폭시드의 함량은 교반기 용기의 반응 혼합물에서 15 중량%를 초과해서는 안 된다 (예를 들어, WO-A 2004/081082; 3면; 14행 참조). 따라서, 생성물이 반응의 끝까지 제거되지 않는 반-회분식 작동, 및 생성물이 연속적으로 제거되는 연속식 작동 둘다에서 에폭시드의 계량투입 속도에 특별히 주의를 기울여야 한다. 에폭시드의 계량투입 속도는, 이산화탄소의 억제 효과에도 불구하고 에폭시드가 충분히 신속하게 완전히 반응하도록 조정되어야 한다. 이산화탄소를 연속적으로 또는 불연속적으로 공급하는 것이 가능하다. 이것은 에폭시드가 충분히 빨리 소모되는지 그리고 생성물이 임의로 CO₂-비함유 폴리에테르 블록을 함유하는지에 좌우된다. 이산화탄소의 양 (압력으로서 표시됨)은 또한 에폭시드의 첨가 동안에 변할 수 있다. 에폭시드의 첨가 동안 CO₂ 압력을 서서히 증가시키거나 또는 이를 낮추거나 또는 이를 동일하게 유지하는 것이 가능하다.

[0123] 공중합 (단계 (γ))을 위한 교반기 용기에서의 추가 가능한 실시양태는, 하나 이상의 H-관능성 출발 화합물을 반응 동안에 반응기에 연속적으로 계량투입하는 것을 특징으로 한다. 반응 동안에 반응기에 연속적으로 계량투입되는 H-관능성 출발 화합물의 양은 바람직하게는 적어도 20 몰% 당량, 특히 바람직하게는 70 내지 95 몰% 당량 (각 경우에 H-관능성 출발 화합물의 총량을 기준으로 함)이다.

[0124] 활성화 촉매/출발 혼합물을 교반기 용기에서 또는 상이한 반응 용기 (관형 반응기 또는 루프 반응기)에서 에폭시드 및 이산화탄소와 (추가) 공중합시킬 수 있다.

[0125] 관형 반응기의 경우, 활성화 촉매 및 출발물 뿐만 아니라 에폭시드 및 이산화탄소를 튜브를 통해 연속적으로 펌핑한다. 반응물의 물비는 목적하는 중합체에 따라 다르다. 바람직한 실시양태에서, 이산화탄소는 성분의 더 우수한 혼화성을 허용하기 위해, 그의 초임계 형태로, 즉 사실상 액체 형태로 계량투입된다. 유리하게는, 예를 들어, 에흐르펠트 마이크로테크닉 베테에스 게엠베하(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)에 의해 시판되는, 반응물의 우수한 혼합을 위한 혼합 부재, 또는 혼합 및 열 소산을 동시에 개선하는 혼합기/열 교환기 부재가 장착되어 있다.

[0126] 폴리에테르 폴리카르보네이트 폴리올의 제조를 위해 심지어 루프 반응기를 사용할 수 있다. 일반적으로, 이는 예를 들어, 또한 연속적으로 작동될 수 있는 제트 루프 반응기, 또는 루프를 가진 관형 반응기와 같이 물질이 재순환되는 반응기를 포함한다. 루프 반응기의 사용이 특히 유리한데, 에폭시드 농도가 낮아질 수 있도록 여기서 역혼합이 수행될 수 있기 때문이다. 완전한 전환을 달성하기 위해, 튜브 ("드웰 튜브(dwel tube)")가 종종 다운스트림에 제공된다.

[0127] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 폴리에테르 카르보네이트 폴리올은 부차적 생성물 함량이 낮고, 특히 디- 및/또는 폴리-이소시아네이트와의 반응에 의해 폴리우레탄, 특히 가요성 폴리우레탄 형태로 어려움 없이 가공될 수 있다. 폴리우레탄 적용을 위해, 바람직하게는 H-관능성 출발 화합물을 기재로 하고 관능가가 적어도 2

인 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 사용한다. 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 폴리에테르 카르보네이트 폴리올은 세척제 및 세정제 제제, 시추 유체, 연료 첨가제, 이온성 및 비이온성 계면활성제, 윤활제, 종이 또는 섬유 제조용 공정 약품, 또는 화장품 제제와 같은 용도에 추가 사용될 수 있다. 당업자는, 고려되는 적용 분야에 따라, 사용될 폴리에테르 카르보네이트 폴리올이 예를 들어, 분자량, 점도, 다분산도, 관능기 및/또는 히드록실기와 같은 특정 물질의 성질을 충족시켜야 한다는 것을 알고 있다.

[0128] **실시예**

[0129] 생성된 중합체의 중량- 및 수-평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정하였다. DIN 55672-1: "Gel permeation chromatography, Part 1 - Tetrahydrofuran as elution solvent"에 따른 절차를 따랐다. 보정을 위해 물 질량이 알려진 폴리스티렌 샘플을 사용하였다.

[0130] DIN 53240-2의 기초 하에 OH가 (히드록실기)를 측정하였지만, 용매로서 THF/디클로로메탄 대신 피리딘을 사용하였다. 0.5 몰의 에탄올성 KOH를 사용하여 적정을 수행하였다 (전위차 측정을 사용한 종말점 확인). 인증된 OH기를 갖는 피마자 오일을 시험 물질로서 사용하였다. "mg/g" 단위의 표시는 mg [KOH]/g [폴리에테르 카르보네이트 폴리올]을 지칭한다.

[0131] 생성된 폴리에테르 카르보네이트 폴리올에 혼입된 CO₂의 양, 및 프로필렌 카르보네이트 대 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 비는 ¹H-NMR (브루커(Bruker), DPX 400, 400 MHz; 펄스 프로그램 zg30, 대기 시간 d1: 10 s, 64 스캔)을 사용하여 측정하였다. 샘플을 각 경우에 중수소로 치환된 클로로포름 중에 용해시켰다. ¹H-NMR (TMS = 0 ppm을 기준으로 함)에서 관련된 공명은 다음과 같다.

[0132] 4.5 ppm에서의 환형 카르보네이트 (부차적 생성물로서 형성됨) 공명, 폴리에테르 카르보네이트 폴리올에 혼입된 이산화탄소로부터 생성된 카르보네이트 (5.1 내지 4.8 ppm에서의 공명), 2.4 ppm에서의 공명을 갖는 미반응 PO, 1.2 내지 1.0 ppm에서의 공명을 갖는 폴리에테르 폴리올 (즉, 이산화탄소가 혼입되지 않은 것), 1.6 내지 1.52 ppm에서의 공명을 갖는 출발 분자로서 혼입된 1,8-옥탄디올.

[0133] 반응 혼합물 중의 중합체에 혼입된 카르보네이트의 몰 양은 다음과 같은 수학적 식 IX에 따라 계산되며, 하기 식에서 다음의 약어가 사용된다.

[0134] F(4.5) = 환형 카르보네이트 (H 원자에 해당)에 대한 4.5 ppm에서의 공명 영역

[0135] F(5.1-4.8) = 폴리에테르 카르보네이트 폴리올 및 환형 카르보네이트의 H 원자에 대한 5.1 내지 4.8 ppm에서의 공명 영역

[0136] F(2.4) = 유리 미반응 PO에 대한 2.4 ppm에서의 공명 영역

[0137] F(1.2-1.0) = 폴리에테르 폴리올에 대한 1.2 내지 1.0 ppm에서의 공명 영역

[0138] F(1.6-1.52) = 1,8-옥탄디올 (출발물)에 대한 1.6 내지 1.52 ppm에서의 공명 영역.

[0139] 상대적인 강도를 고려하여, 반응 혼합물 중의 중합체-결합된 카르보네이트 ("선형 카르보네이트" LC)를 다음의 수학적 식 IX에 따라 몰%로 전환하였다.

[0140] <수학적 식 IX>

$$LC = \frac{F(5.1-4.8) - F(4.5)}{F(5.1-4.8) + F(2.4) + 0.33 * F(1.2-1.0) + 0.25 * F(1.6-1.52)} * 100$$

[0142] 반응 혼합물 중의 중합체-결합된 카르보네이트 (LC')의 중량 (중량%)을 수학적 식 X에 따라 계산하였다.

[0143] <수학적 식 X>

$$LC' = \frac{[F(5.1-4.8) - F(4.5)] * 102}{N} * 100\%$$

[0145] 상기 식에서, N ("분모" N)에 대한 값은 수학적 식 XI에 따라 계산한다.

[0146] <수학적 식 XI>

$$N = [F(5.1-4.8) - F(4.5)] * 102 + F(4.5) * 102 + F(2.4) * 58 + 0.33 * F(1.2-1.0) * 58 + 0.25 * F(1.6-1.52) * 146$$

- [0148] 인자 102는 CO₂의 몰 질량 (몰 질량 44 g/mol) 및 프로필렌 옥시드의 몰 질량 (몰 질량 58 g/mol)의 합으로부터 비롯되고, 인자 58은 프로필렌 옥시드의 몰 질량으로부터 비롯되고, 인자 146은 사용된 출발물, 1,8-옥탄디올의 몰 질량으로부터 비롯된다.
- [0149] 반응 혼합물 중의 환형 카르보네이트 (CC')의 중량 (중량%)은 수학적 XII에 따라 계산하였다.
- [0150] <수학적 XII>
- $$CC' = \frac{F(4.5) * 102}{N} * 100\%$$
- [0151]
- [0152] 상기 식에서, N에 대한 값은 수학적 XI에 따라 계산한다.
- [0153] 반응 혼합물의 조성 값으로부터 계산하기 위해, 반응 혼합물 중의 중합체 성분 (CO₂-비합유 조건 하에 수행된 활성화 단계 동안 출발물 및 프로필렌 옥시드로부터 합성된 폴리에테르 폴리올, 및 CO₂의 존재 하에 수행된 활성화 단계 동안 및 공중합 동안 출발물, 프로필렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 합성된 폴리에테르 카르보네이트 폴리올로 이루어짐), 비-중합체 구성성분 (즉, 존재하는 임의의 미반응 프로필렌 옥시드 뿐만 아니라 환형 프로필렌 카르보네이트)을 기준으로 조성을 계산하여 제거하였다. 폴리에테르 카르보네이트 폴리올 내의 카르보네이트 반복 유닛의 중량을 인자 F=44/(44+58)을 사용하여 이산화탄소의 중량으로 전환하였다. 폴리에테르 카르보네이트 폴리올 내의 CO₂ 함량의 표시 ("혼입된 CO₂"; 하기 실시예 및 표 1 참조)를 CO₂의 존재 하에 공중합 및 임의로는 활성화 단계에서 형성된 폴리에테르 카르보네이트 폴리올 분자의 비율 (즉, 출발물 (1,8-옥탄디올)로부터 및 CO₂-비합유 조건 하에 첨가된 출발물과 에폭시드의 반응으로부터 생성되는 폴리에테르 카르보네이트 폴리올 분자의 비율은 여기에서 고려하지 않았음)로 정규화하였다.
- [0154] 사용한 H-관능성 출발 화합물:
- [0155] 1,8-옥탄디올 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)
- [0156] 실시예 1 내지 7: 촉매를 다음과 같이 제조하였음:
- [0157] 실시예 1 (비교 실시예): NaOH의 첨가 없이 DMC 촉매의 제조
- [0158] WO-A 01/39883의 도 4에 따른 기구를 사용하여 촉매를 제조하였다.
- [0159] 937 g의 증류수 중 258 g의 아연 클로라이드 용액 및 135 g의 tert-부탄올을, 보어(bore) (직경 0.7 mm)를 가진 WO-A 01/39883의 도 2에 따른 제트 분산기를 포함한 루프 반응기 안에서 50°C에서 순환시켰다. 332 g의 증류수 중 26 g의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (0.078 mol)의 용액을 거기에 첨가했다. 제트 분산기 내의 압력 손실은 2.5 bar였다. 이어서 형성된 분산액을 60분간 50°C에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다. 그 후, 5.7 g의 tert-부탄올, 159 g의 증류수 및 27.6 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물을 첨가하고, 이어서 분산액을 80분간 50°C에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다.
- [0160] 230 g의 생성된 분산액을 20 cm³의 필터 표면을 가진 흡입 필터에서 여과시키고 이어서 82 g의 tert-부탄올, 42.3 g의 증류수 및 1.7 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물로 세척하였다. 세척한 필터 케이크를 두 스트림의 여과지 사이에서 기계적으로 압축시키고 마지막으로 약 0.05 bar (절대압)에서의 고 진공 하에 60°C에서 2 시간 동안 건조시켰다.
- [0161] 실시예 2 (비교 실시예): 칼륨 헥사시아노코발테이트의 몰 당 0.25 몰 염기 당량을 가진 DMC 촉매의 제조
- [0162] WO-A 01/39883의 도 4에 따른 기구를 사용하여 촉매를 제조하였다.
- [0163] 937 g의 증류수 중 258 g의 아연 클로라이드 용액, 135 g의 tert-부탄올 및 7.8 g의 10% 수성 NaOH (0.0195 몰 염기 당량)를 보어 (직경 0.7 mm)를 가진 WO-A 01/39883의 도 2에 따른 제트 분산기를 포함한 루프 반응기 안에서 50°C에서 순환시켰다. 332 g의 증류수 중 26 g의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (0.078 mol)의 용액을 거기에 첨가했다. 제트 분산기 내의 압력 손실은 2.5 bar였다. 이어서 형성된 분산액을 60분간 50°C에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다. 그 후, 5.7 g의 tert-부탄올, 159 g의 증류수 및 27.6 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물을 첨가하고, 이어서 분산액을 80분간 50°C에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다.
- [0164] 230 g의 생성된 분산액을 20 cm³의 필터 표면을 가진 흡입 필터에서 여과시키고 이어서 82 g의 tert-부탄올,

42.3 g의 증류수 및 1.7 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물로 세척하였다. 세척한 필터 케이크를 두 스트립의 여과지 사이에서 기계적으로 압축시키고 마지막으로 약 0.05 bar (절대압)에서의 고 진공 하에 60℃에서 2 시간 동안 건조시켰다.

- [0165] 실시예 3: 칼륨 헥사시아노코발테이트의 몰 당 0.55 몰 염기 당량을 가진 DMC 촉매의 제조
- [0166] 7.4 g (0.022 mol)의 칼륨 헥사시아노코발테이트, 39 g의 tert-부탄올 및 302 g의 증류수의 용액을 1-리터 둥근-바닥 플라스크에 넣고 실험실 교반기 (1000 rpm)를 사용하여 격렬하게 교반하면서 30℃로 가열하였다. 3 분 동안에, 152 g의 50% 아연 클로라이드 수용액 (알칼리도 0.64 중량% ZnO는 0.012 몰 염기 당량에 상응함)을 교반된 용액에 적가하였다. 이어서 교반을 추가 30분간 30℃에서 수행하였다 (1000 rpm). 형성된 현탁액을 흡입 필터를 사용하여 여과시켰다. 이어서 8.0 g의 촉촉한 필터 케이크를 110 g의 tert-부탄올 및 60 g의 증류수의 혼합물 중에서 격렬하게 교반하면서 (1000 rpm) 분산시켰다. 모든 교체를 세척 용액에서 균일하게 분산시킨 경우, 교반을 추가 30분간 수행하였다. 현탁액을 다시 흡입 필터를 사용하여 여과시키고, 촉촉한 필터 케이크를 마지막으로 144g의 tert-부탄올에서 다시 분산시켰다. 분산액의 여과 후, 필터 케이크를 하룻밤동안 45℃에서 진공 (300 mbar) 하에 건조시켰다.
- [0167] 실시예 4: 칼륨 헥사시아노코발테이트의 몰 당 0.372 몰 염기 당량을 가진 DMC 촉매의 제조
- [0168] WO-A 01/39883의 도 4에 따른 기구를 사용하여 촉매를 제조하였다.
- [0169] 937 g의 증류수 중 258 g의 아연 클로라이드 용액, 135 g의 tert-부탄올 및 15.3 g의 10% 탄산나트륨 수용액 (0.0145 몰)을 보어 (직경 0.7 mm)를 가진 WO-A 01/39883의 도 2에 따른 제트 분산기를 포함한 루프 반응기 안에서 50℃에서 순환시켰다. 332 g의 증류수 중 26 g의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (0.078 mol)의 용액을 거기에 첨가했다. 제트 분산기 내의 압력 손실은 2.5 bar였다. 이어서 형성된 분산액을 60분간 50℃에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다. 그 후, 5.7 g의 tert-부탄올, 159 g의 증류수 및 27.6 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물을 첨가하고, 이어서 분산액을 80분간 50℃에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다.
- [0170] 230 g의 생성된 분산액을 20 cm²의 필터 표면을 가진 흡입 필터에서 여과시키고 이어서 82 g의 tert-부탄올, 42.3 g의 증류수 및 1.7 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물로 세척하였다. 세척한 필터 케이크를 두 스트립의 여과지 사이에서 기계적으로 압축시키고 마지막으로 약 0.05 bar (절대압)에서의 고 진공 하에 60℃에서 2 시간 동안 건조시켰다.
- [0171] 실시예 5 (비교 실시예): 칼륨 헥사시아노코발테이트의 몰 당 0.20 몰 염기 당량을 가진 DMC 촉매의 제조
- [0172] WO-A 01/39883의 도 4에 따른 기구를 사용하여 촉매를 제조하였다.
- [0173] 937 g의 증류수 중 258 g의 아연 클로라이드 용액, 135 g의 tert-부탄올 및 15.3 g의 10% 모노메틸 탄산나트륨 수용액 (0.0156 몰)을 보어 (직경 0.7 mm)를 가진 WO-A 01/39883의 도 2에 따른 제트 분산기를 포함한 루프 반응기 안에서 50℃에서 순환시켰다. 332 g의 증류수 중 26 g의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (0.078 mol)의 용액을 거기에 첨가했다. 제트 분산기 내의 압력 손실은 2.5 bar였다. 이어서 형성된 분산액을 60분간 50℃에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다. 그 후, 5.7 g의 tert-부탄올, 159 g의 증류수 및 27.6 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물을 첨가하고, 이어서 분산액을 80분간 50℃에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다.
- [0174] 230 g의 생성된 분산액을 20 cm²의 필터 표면을 가진 흡입 필터에서 여과시키고 이어서 82 g의 tert-부탄올, 42.3 g의 증류수 및 1.7 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물로 세척하였다. 세척한 필터 케이크를 두 스트립의 여과지 사이에서 기계적으로 압축시키고 마지막으로 약 0.05 bar (절대압)에서의 고 진공 하에 60℃에서 2 시간 동안 건조시켰다.
- [0175] 실시예 6: 칼륨 헥사시아노코발테이트의 몰 당 1.25 몰 염기 당량을 가진 DMC 촉매의 제조
- [0176] WO-A 01/39883의 도 4에 따른 기구를 사용하여 촉매를 제조하였다.
- [0177] 937 g의 증류수 중 427 g의 아연 브로마이드 용액, 135 g의 tert-부탄올 및 39.0 g의 10% 수성 NaOH (0.0975 몰)을 보어 (직경 0.7 mm)를 가진 WO-A 01/39883의 도 2에 따른 제트 분산기를 포함한 루프 반응기 안에서 50℃에서 순환시켰다. 332 g의 증류수 중 26 g의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (0.078 mol)의 용액을 거기에 첨가했다. 제트 분산기 내의 압력 손실은 2.5 bar였다. 이어서 형성된 분산액을 60분간 50℃에서 그리고 2.5 bar의

제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다. 그 후, 5.7 g의 tert-부탄올, 159 g의 증류수 및 27.6 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물을 첨가하고, 이어서 분산액을 80분간 50℃에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다.

[0178] 230 g의 생성된 분산액을 20 cm²의 필터 표면을 가진 흡입 필터에서 여과시키고 이어서 82 g의 tert-부탄올, 42.3 g의 증류수 및 1.7 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물로 세척하였다. 세척한 필터 케이크를 두 스트립의 여과지 사이에서 기계적으로 압축시키고 마지막으로 약 0.05 bar (절대압)에서의 고 진공 하에 60℃에서 2 시간 동안 건조시켰다.

[0179] 실시예 7 (비교 실시예): 칼륨 헥사시아노코발테이트의 몰 당 2.0 몰 염기 당량을 가진 DMC 촉매의 제조

[0180] WO-A 01/39883의 도 4에 따른 기구를 사용하여 촉매를 제조하였다.

[0181] 937 g의 증류수 중 427 g의 아연 브로마이드 용액, 135 g의 tert-부탄올 및 62.4 g의 10% 수성 NaOH (0.156 몰)을 보어 (직경 0.7 mm)를 가진 WO-A 01/39883의 도 2에 따른 제트 분산기를 포함한 루프 반응기 안에서 50℃에서 순환시켰다. 332 g의 증류수 중 26 g의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (0.078 mol)의 용액을 거기에 첨가했다. 제트 분산기 내의 압력 손실은 2.5 bar였다. 이어서 형성된 분산액을 60분간 50℃에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다. 그 후, 5.7 g의 tert-부탄올, 159 g의 증류수 및 27.6 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물을 첨가하고, 이어서 분산액을 80분간 50℃에서 그리고 2.5 bar의 제트 분산기 내 압력 손실로 순환시켰다.

[0182] 230 g의 생성된 분산액을 20 cm²의 필터 표면을 가진 흡입 필터에서 여과시키고 이어서 82 g의 tert-부탄올, 42.3 g의 증류수 및 1.7 g의 폴리프로필렌 글리콜 1000의 혼합물로 세척하였다. 세척한 필터 케이크를 두 스트립의 여과지 사이에서 기계적으로 압축시키고 마지막으로 약 0.05 bar (절대압)에서의 고 진공 하에 60℃에서 2 시간 동안 건조시켰다.

[0183] 실시예 8 내지 14: 폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조에서 다음과 같이 촉매를 시험하였음:

[0184] 실시예 1 내지 7 중 하나에 따른 무수 DMC 촉매 (하기 표 1 참조) 141 mg 및 무수 1,8-옥탄디올 (출발물) 51 g을 기체-계량투입 장치가 구비된 1-리터 가압 반응기에 넣었다. 반응기를 130℃로 가열하고, 약 5 bar까지 그리고 후속적 압력 강하로 약 1 bar까지 질소를 반복 적용하여 불활성으로 만들었다. 이 절차를 3 번 수행하였다. CO₂의 부재 하에 25 g의 프로필렌 옥시드 (PO)를 130℃에서 반응기로 신속하게 계량투입하였다. 촉매의 활성화는 온도 최고점 ("핫스팟") 및 출발 압력 (약 1 bar)으로의 압력 강하로 표시되었다. 제1 압력 강하 후, 20 g의 PO 및 이어서 19 g의 PO를 신속하게 계량투입하고, 이것의 결과로서 각 경우에 온도 최고점 및 압력 강하가 다시 일어났다. 대기 시간 [타임 1] 후 발생하는 온도 최고점에서, 50 bar CO₂를 반응기에 적용한 후, 50 g의 PO를 신속히 계량투입하였다. 동시에, 이산화탄소 CO₂ 압력이 떨어지기 시작하였다. 압력을 잘 제어하여 압력이 목적하는 값 미만으로 떨어졌을 때 새로운 CO₂를 첨가하였다. 이어서, 10 분 후 온도를 5 분 당 5℃의 단계로 105℃로 낮추면서, 다만 남아 있는 프로필렌 옥시드 (435 g)를 약 1.8 g/분으로 반응기로 연속적으로 펌핑하였다. PO 첨가를 완료한 경우, 어떠한 추가 CO₂ 소비가 관찰되지 않을 때까지 105℃ 및 상기 표시된 압력에서 교반 (1500 rpm)을 계속하였다.

표 1

폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조

실시예	실시예로부터 사용된 촉매	알칼리도 $K_3[Co(CN)_6]$ 의 몰 당 몰 염기 당량	타임 1 [min]	혼입된 CO_2 [wt.%]	선택성 환형/선형	OH 가 [mg/g]	다분산도
8 (comp.)	1 (comp.)	--	30	21.0	0.20	65.5	1.70
9 (comp.)	2 (comp.)	0.25	38	21.0	0.21	64.6	1.52
10	3	0.55	74	19.3	0.16	66.6	1.68
11	4	0.372	58	18.7	0.17	65.3	1.52
12 (comp.)	5 (comp.)	0.20	114	22.4	0.22	75.2	1.91
13	6	1.25	50	18.8	0.14	48.7 *	1.44
14 (comp.)	7 (comp.)	2.0	188	18.5	0.14	57.3 *	1.59

comp. = 비교 실시예

*) 형성된 프로필렌 카르보네이트가 사전에 분리되지 않은, 반응 혼합물의 OH 가

[0185]

[0186]

첨가된 염기 없이 DMC 촉매에 대한 선택성 개선을 달성하는데 최소량의 염기가 필요함은 표 1의 결과로부터 자명하다. 예를 들어, 첨가된 염기가 없는 선택성 (실시예 8 (비교 실시예))은 DMC 촉매의 제조시 $K_3[Co(CN)_6]$ 의 몰 당 0.2 (실시예 12 (비교 실시예)) 또는 0.25 (실시예 9 (비교 실시예)) 몰 염기 당량의 첨가에 의해 개선되지 않았다. 오직 $K_3[Co(CN)_6]$ 의 몰 당 0.25 몰 염기 당량 초과, 예를 들어 실시예 11에 따른 $K_3[Co(CN)_6]$ 의 몰 당 0.37 몰 염기 당량의 알칼리도로부터, 목적하는 선형 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 선호하는 선택성이 개선되었다. 한편, $K_3[Co(CN)_6]$ 의 몰 당 염기 당량의 양이 너무 높으면 공정의 경제성을 떨어뜨리는데; 심지어 $K_3[Co(CN)_6]$ 의 몰 당 겨우 2.0 몰 염기 당량의 양으로도 타임 1을 120 분 넘게 연장시킨다 (실시예 14 (비교 실시예)).