

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08G 65/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월10일 10-0558232 2006년02월28일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7014052	(65) 공개번호	10-2002-0012566
(22) 출원일자	2001년11월03일	(43) 공개일자	2002년02월16일
번역문 제출일자	2001년11월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/003619	(87) 국제공개번호	WO 2000/68295
국제출원일자	2000년04월20일	국제공개일자	2000년11월16일

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

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

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

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

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

(30) 우선권주장	19920552.3	1999년05월05일	독일(DE)
	19924672.6	1999년05월28일	독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 옴스,피터
독일데-47800크레펠트도에르페르호프스트라쎄16

호프만,외르크
독일데-47829크레펠트올텐부르거백10

구프타,프라모트
독일데-50181베트부르크랑게마르크스트라쎄27

(74) 대리인

주성민
김영

심사관 : 김종섭

(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 신규한 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매에 관한 것으로, 여기서 촉매는 a) 이중 금속 시아나이드 화합물, b) c) 이외의 유기 착물 리간드, 및 c) α, β -불포화 카르복실산 에스테르를 함유한다. 본 발명에 따른 촉매는 폴리에테르 폴리올의 제조시에 크게 향상된 활성을 나타낸다.

색인어

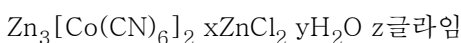
이중 금속 시아나이드 촉매, 폴리에테르 폴리올, 헥사시아노코발트산 아연, 유기 착물 리간드, 수용성 금속염, α, β -불포화 카르복실산 에스테르

명세서**기술분야**

본 발명은 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 신규한 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매에 관한 것이다.

배경기술

활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시키기 위한 이중 금속 시아나이드 (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 DMC 촉매를 사용하면 알칼리 금속 수산화물과 같은 알칼리 금속 촉매에 의한 폴리에테르 폴리올의 통상적인 제법과 비교하여 특히 말단 이중 결합을 갖는 일관능성 폴리에테르, 소위 모노올의 분율이 감소된다. 이렇게 얻어진 폴리에테르 폴리올은 고급 폴리우레탄 (예를 들어, 엘라스토머, 발포체, 코팅)으로 더 가공할 수 있다. DMC 촉매는 보통 유기 착물 리간드, 예를 들어 에테르의 존재 하에 금속염의 수용액을 금속 시아나이드염의 수용액과 반응시켜서 얻는다. 전형적인 촉매의 제법에서는, 예를 들어 염화아연 (과량)과 헥사시아노코발트산칼륨의 수용액을 혼합한 다음 형성된 현탁액에 디메톡시에탄 (글라임)을 첨가한다. 촉매를 여과하고 글라임 수용액으로 세척하면 하기 화학식의 활성 촉매가 얻어진다 (예를 들어, 유럽 특허 출원 공개 제700 949호 참조).



일본 특허 출원 공개 제4 145 123호, 미국 특허 제5 470 813호, 유럽 특허 출원 공개 제700 949호, 동 제743 093호, 동 제761 708호 및 국제 특허 출원 공개 제97/40086호에서는 유기 착물 리간드로 tert-부탄올을 사용함으로써 (단독으로 또는 폴리에테르와 함께 (유럽 특허 출원 공개 제700 949호, 유럽 특허 출원 공개 제761 708호, 국제 특허 출원 공개 제97/40086호)), 폴리에테르 폴리올의 제조에 있어서 말단 이중 결합을 갖는 일관능성 폴리에테르의 분율을 더욱 감소시키는 DMC 촉매를 개시하고 있다. 또한, 이러한 DMC 촉매를 사용하면 알킬렌 옥시드와 상응하는 출발 화합물과의 중부가 반응에서 유도 시간이 단축되고 촉매 활성이 증가된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 지금까지 알려진 종류의 촉매에 비해 증가된 촉매 활성을 갖는, 상응하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시키기 위한 한층 개선된 DMC 촉매를 제공하는 것이었다. 이 촉매는 알콕실화 시간을 단축시킴으로써 폴리에테르 폴리올의 제조 방법을 경제적으로 개선시킨다. 촉매의 활성이 증가하면, 생성물로부터 촉매를 분리하는 고도로 정교하고 고비용인 단계를 더 이상 필요로 하지 않고 생성물을 바로 폴리우레탄 제조에 사용할 수 있을 정도의 낮은 농도(25 ppm 이하)로 촉매를 사용할 수 있어 이상적이다.

놀랍게도 본 발명에 와서야, 착물 리간드로서 α, β -불포화 카르복실산 에스테르를 함유하는 DMC 촉매가 폴리에테르 폴리올 제조시 매우 증가된 활성을 갖는다는 것을 알게 되었다.

따라서, 본 발명은

- a) 1종 이상, 바람직하게는 1종의 이중 금속 시아나이드 화합물,
 - b) 1종 이상, 바람직하게는 1종의 c) 이외의 유기 착물 리간드, 및
 - c) 1종 이상, 바람직하게는 1종의 α, β -불포화 카르복실산 에스테르
- 를 함유하는 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매를 제공한다.

본 발명에 따른 촉매는 임의로 d) 물을 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 양으로 및(또는) e) 이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 제조에서 유래된 화학식 (I) $M(X)_n$ 의 수용성 금속염 1종 이상을 바람직하게는 5 내지 25 중량%의 양으로 함유할 수 있다. 화학식 (I)에서, M은 금속 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 선택된다. Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)이 특히 바람직하다. X는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염, 옥살산염 또는 질산염을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. n 값은 1, 2 또는 3이다.

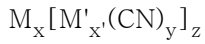
본 발명에 따른 촉매에 함유된 이중 금속 시아나이드 화합물 a)는 수용성 금속염과 수용성 금속 시아나이드염의 반응 생성물이다.

이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 제조에 적합한 수용성 금속염은 화학식 (I) $M(X)_n$ 이 바람직하고, 여기서 M은 금속 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 선택된다. Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)이 특히 바람직하다. 음이온 X는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염, 옥살산염 또는 질산염을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. n 값은 1, 2 또는 3이다.

적합한 수용성 금속염의 예에는 염화아연, 브롬화아연, 아세트산아연, 아세틸아세톤산아연, 벤조산아연, 질산아연, 황산제일철(II), 브롬화제일철(II), 염화제일철(II), 염화코발트(II), 티오시안산코발트(II), 염화니켈(II) 및 질산니켈(II)이 있다. 또한, 다양한 수용성 금속염들의 혼합물도 사용할 수 있다.

이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 제조에 적합한 수용성 금속 시아나이드염은 바람직하게는 화학식 (II) $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ 를 갖고, 여기서 M'은 금속 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)으로부터 선택된다. M'은 금속 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다. 수용성 금속 시아나이드염은 이들 금속을 1종 이상 함유할 수 있다. 양이온 Y는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온을 포함하는 군으로부터 선택된다. 음이온 A는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염, 옥살산염 또는 질산염을 포함하는 군으로부터 선택된다. a 뿐만 아니라 b 및 c 값은 금속 시아나이드염의 전자 중성이 보장되도록 선택되는 정수이고; a는 1, 2, 3 또는 4가 바람직하고; b는 4, 5 또는 6이 바람직하며; c는 0이 바람직하다. 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 촉매에 함유된 바람직한 이중 금속 시아나이드 화합물 a)는 하기 화학식 (III)의 화합물이다.



식 중,

M은 화학식 (I)에서 정의된 바와 같고,

M'은 화학식 (II)에서 정의된 바와 같으며,

x, x', y 및 z는 이중 금속 시아나이드 화합물의 전자 중성이 보장되도록 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.

적합한 이중 금속 시아나이드 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 이중 금속 시아나이드 화합물의 또다른 예는 예를 들면, 미국 특허 제5 158 922호에서 찾을 수 있다. 헥사시아노코발트(III)산 아연을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 DMC 촉매에 함유된 유기 착물 리간드 b)는 대체로 공지되어 있고, 선행 기술에 상세히 기재되어 있다 (예를 들어, 미국 특허 제5 158 922호, 동 제3 404 109호, 동 제3 829 505호, 동 제3 941 849호, 유럽 특허 출원 공개 제700 949호, 동 제761 708호, 일본 특허 출원 공개 제4 145 123호, 미국 특허 제5 470 813호, 유럽 특허 출원 공개 제743 093호 및 국제 특허 출원 공개 제97/40086호 참조). 이중 금속 시아나이드 화합물 a)와 착물을 형성할 수 있는 산소, 질소, 인 또는 황과 같은 헤테로 원자를 갖는 수용성 유기 화합물이 유기 착물 리간드로 바람직하다. 적합한 유기 착물 리간드에는 예를 들어, 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 술파이드 및 이들의 혼합물이 있다. 바람직한 유기 착물 리간드로는 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, sec-부탄올 및 tert-부탄올과 같은 수용성 지방족 알코올이 있다. tert-부탄올이 특히 바람직하다.

유기 착물 리간드는 촉매를 제조하는 동안 또는 이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 침전 직후에 첨가한다. 유기 착물 리간드는 보통 과량으로 사용한다.

본 발명에 따른 DMC 착물은 이중 금속 시아나이드 화합물 a)를 최종 촉매의 양에 대해 20 내지 90 중량%, 바람직하게는 25 내지 80 중량%의 양으로 함유하고 유기 착물 리간드 b)를 최종 촉매의 양에 대해 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%의 양으로 함유한다. 본 발명에 따른 DMC 촉매는 통상적으로 최종 촉매의 양에 대해 1 내지 80 중량%, 바람직하게는 1 내지 40 중량%의 α,β-불포화 카르복실산 에스테르 c)를 함유한다.

본 발명에 따른 촉매 제조에 적합한 α,β-불포화 카르복실산 에스테르 c)는 예를 들어, 아크릴산 및 알킬-, 알콕시-, 알콕시 카르보닐- 및 알콕시카르보닐알킬아크릴산과 탄소수 1 내지 30의 알코올 또는 폴리에테르 폴리올과의 모노-, 디- 또는 폴리에스테르이다.

알코올 성분으로서는 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 탄소수 1 내지 24, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 1가, 2가, 3가 또는 다가 아릴, 아르알킬, 알콕시알킬 및 알킬 알코올이 적합하고, 아르알킬, 알콕시알킬 및 알킬 알코올이 바람직하며, 알콕시알킬 및 알킬 알코올이 특히 바람직하다.

알코올 성분으로서는 폴리알킬렌 글리콜 및 폴리알킬렌 글리콜 에테르 또한 적합하며, 분자량 200 내지 10000, 바람직하게는 300 내지 9000, 특히 바람직하게는 400 내지 8000의 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜 또는 이들의 에테르가 바람직하다.

α,β -불포화 카르복실산은 2-메틸아크릴산 (메타크릴산), 3-메틸아크릴산 (크로톤산), 트랜스-2,3-디메틸아크릴산 (티글산), 3,3-디메틸아크릴산 (세네시옥산) 또는 3-메톡시아크릴산과 같은 탄소수 1 내지 20의 아크릴산 및 알킬-, 알콕시- 및 알콕시카르보닐알킬아크릴산이 적합하고, 아크릴산, 2-메틸아크릴산, 3-메틸아크릴산 및 3-메톡시아크릴산이 바람직하며, 아크릴산 및 2-메틸아크릴산이 특히 바람직하다.

일반적으로, 본 발명에 따른 촉매 제조에 사용되는 α,β -불포화 카르복실산 에스테르는 경우에 따라서는 촉매 존재 하에서 탄소수 1 내지 30의 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 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, 또는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜과 같은 폴리에테르 폴리올과 상응하는 α,β -불포화 카르복실산과의 에스테르화 반응으로 얻어진다.

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.

α,β -불포화 카르복실산 에스테르는 폴리에틸렌 글리콜 아크릴산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴산 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 아크릴산 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴산 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴산 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올 디아크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올 디메타크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올 트리아크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올-1,3-(2-히드록시프로폭실레이트) 디아크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올-프로폭실레이트 트리아크릴산 에스테르, 1,4-부탄디올 아크릴산 에스테르, 1,4-부탄디올 디메타크릴산 에스테르, 1,6-헥산디올 디아크릴산 에스테르, 2-히드록시프로필 메타크릴산 에스테르, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 트리아크릴산 에스테르, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-에톡실레이트 트리아크릴산 에스테르, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-에톡실레이트 트리메타크릴산 에스테르, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-프로폭실레이트 트리아크릴산 에스테르 또는 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-프로폭실레이트 트리메타크릴산 에스테르가 특히 바람직하다.

α,β -불포화 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법은 일반적으로 잘 알려져 있고, 예를 들면, 문헌["Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology", 제1권, 4판 1991, p.291 이하 참조; "Roempp: Lexikon Chemie", 제I권, 10판, Stuttgart/New York 1996, p.49 제4권, 10판, Stuttgart/New York 1998, p.2629 이하 참조; "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 제A1권, 5판, 1995, p.161 이하 참조]에 자세하게 기재되어 있다.

또한, 상기한 α,β -불포화 카르복실산 에스테르의 임의의 혼합물을 사용할 수도 있다.

촉매 조성은 통상적으로 원소 분석, 열무게 측정 또는 α,β -불포화 카르복실산 에스테르 부분의 추출에 의한 제거후 무게 측정에 의해 분석한다.

본 발명에 따른 촉매는 결정질, 부분 결정질 또는 비결정질일 수 있다. 결정도는 통상적으로 분말 X-선 회절법에 의해 분석된다.

본 발명에 따른 촉매가

- a) 헥사시아노코발트(III)산 아연,
- b) tert-부탄올, 및
- c) α,β -불포화 카르복실산 에스테르

를 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 DMC 촉매는 통상적으로 수용액 중에서 α) 금속염, 특히 화학식 (I)의 금속염과 금속 시아나이드염, 특히 화학식 (II)의 금속 시아나이드염, β) α, β -불포화 카르복실산 에스테르 이외의 유기 착물 리간드 b), 및 γ) α, β -불포화 카르복실산 에스테르를 반응시킴으로써 제조한다.

먼저 금속염 (예를 들어, 화학양론적 과량(금속 시아나이드염에 대하여 50 mol% 이상)으로 사용하는 염화아연)의 수용액과 금속 시아나이드염 (예를 들어, 헥사시아노코발트산 칼륨)의 수용액을 유기 착물 리간드 b) (예를 들어, tert-부탄올)의 존재 하에서 반응시켜서, 이중 금속 시아나이드 화합물 a) (예를 들어, 헥사시아노코발트산 아연), 물 d), 과량의 금속염 e) 및 유기 착물 리간드 b)를 함유하는 현탁액을 형성하는 것이 바람직하다.

유기 착물 리간드 b)는 금속염 및(또는) 금속 시아나이드염의 수용액 중에 존재하거나, 또는 이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 침전 후 얻어진 현탁액에 직접 첨가할 수 있다. 수용액과 유기 착물 리간드 b)를 격렬하게 교반하면서 혼합하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 이어서, 형성된 현탁액을 통상적으로 α, β -불포화 카르복실산 에스테르 c)로 처리한다. α, β -불포화 카르복실산 에스테르 c)는 물 및 유기 착물 리간드 b)와의 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다.

그다음 원심분리 또는 여과와 같은 공지 기술에 의해 현탁액으로부터 촉매를 분리한다. 바람직한 변형법에서는 분리된 촉매를 그다음 유기 착물 리간드 b)의 수용액으로 세척한다 (예를 들어, 재현탁시킨 다음 여과 또는 원심분리에 의해 다시 분리함). 이렇게 하여, 본 발명에 따른 촉매로부터 예를 들면 염화칼륨과 같은 수용성 2차산물을 제거할 수 있다.

수성 세척액 중의 유기 착물 리간드 b)의 양은 전체 용액에 대하여 40 내지 80 중량%인 것이 바람직하다. 또한, 수성 세척액에 소량, 바람직하게는 전체 용액에 대하여 0.5 내지 5 중량%의 양으로 α, β -불포화 카르복실산 에스테르를 첨가하는 것이 유리하다.

또한, 촉매를 1회 이상 세척하는 것이 유리하다. 이를 위해, 예를 들면 첫번째 세척 조작을 반복할 수 있다. 그러나, 추가의 세척 조작에서는, 비수성 용액, 예를 들면 유기 착물 리간드 및 α, β -불포화 카르복실산 에스테르의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

그다음 세척된 촉매를 임의로 분쇄한 후 일반적으로 20 °C 내지 100 °C의 온도 및 일반적으로 0.1 mbar 내지 표준압 (1013 mbar)의 압력에서 건조시킨다.

또한, 본 발명은 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가함으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법에서 본 발명에 따른 DMC 촉매의 용도를 제공한다.

에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및 이들의 혼합물이 알킬렌 옥시드로서 사용하기에 바람직하다. 알콕실화에 의한 폴리에테르쇄의 합성은 예를 들어 단지 1종의 단량체성 에폭시드를 사용하여 수행할 수 있거나, 또는 2 또는 3종의 상이한 단량체성 에폭시드를 사용하여 통계적으로 또는 블록식으로 분포시킬 수도 있다. 더 상세한 사항은 문헌 ["Ullmanns Encyclopaedie der industriellen Chemie", 제A21권, 1992, pp. 670 이하 참조]에서 찾을 수 있다.

활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물로서 (수평균) 분자량이 18 내지 2,000이고 히드록실기를 1 내지 8개 함유하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 헥사메틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 원당, 분해 전분 또는 물을 언급할 수 있다.

사용되는 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물은 예를 들어 상기한 저분자량 출발 화합물로부터 통상의 알칼리 촉매 작용에 의해 제조되고 분자량 (수평균 분자량)이 200 내지 2000인 올리고머성 알콕실화 생성물을 형성하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 촉매로 촉진된 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드의 중부가 반응은 일반적으로 20 °C 내지 200 °C, 바람직하게는 40 °C 내지 180 °C, 특히 바람직하게는 50 °C 내지 150 °C의 온도에서 수행된다. 반응은 0.001 내지 20 bar의 전체 압력에서 수행할 수 있다. 중부가 반응은 용매 없이 또는 톨루엔 및(또는) THF와 같은 불활성 유기 용매 중에서 수행할 수 있다. 용매의 양은 통상적으로 제조될 폴리에테르 폴리올의 양에 대하여 10 내지 30 중량%이다.

촉매 농도는 상술한 반응 조건 하에서 중부가 반응을 양호하게 제어할 수 있도록 선택된다. 촉매 농도는 일반적으로 제조될 폴리에테르 폴리올의 양에 대하여 0.0005 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.1 중량%, 특히 바람직하게는 0.001 내지 0.0025 중량%이다.

본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올의 분자량 (수평균 분자량)은 500 내지 100,000 g/몰, 바람직하게는 1,000 내지 50,000 g/몰, 특히 바람직하게는 2,000 내지 20,000 g/몰이다.

중부가 반응은 연속식 또는 불연속식으로, 예를 들면 회분식 또는 반회분식 공정으로 수행할 수 있다.

촉매의 현저하게 향상된 활성 때문에, 본 발명에 따른 촉매는 극히 낮은 농도 (제조될 폴리에테르 폴리올의 양에 대하여 25 ppm 이하)로 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 촉매의 존재 하에 제조된 폴리에테르 폴리올을 폴리우레탄 제조에 사용하는 경우 [Kunststoffhandbuch, 제7권, Polyurethanes, 3판, 1993, p.25-32 및 57-67], 이렇게 얻어진 폴리우레탄의 품질에 불리한 영향없이 폴리에테르 폴리올로부터 촉매를 제거하는 단계를 생략할 수 있다.

실시예

촉매 제조

실시예 A: 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르를 사용한 DMC 촉매 (촉매 A)의 제조.

증류수 20 ml 중 염화아연 12.5g (91.5 mmole)의 용액을 격렬하게 교반하면서 (24,000 revs/분) 증류수 70 ml 중 헥사시아노코발트산 칼륨 4 g (12 mmole)의 용액에 첨가하였다. 그 직후, 형성된 현탁액에 tert-부탄올 50 g과 증류수 50 g의 혼합물을 첨가한 다음 10 분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 revs/분). 그다음 수평균 분자량이 575인 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 (시그마 알드리치 케미 게엠베하(Sigma Aldrich Chemie GmbH), D-89552 Steinheim) 1 g, tert-부탄올 1 g 및 증류수 100 g의 혼합물을 첨가하고 3분 동안 교반하였다 (1,000 revs/분). 고형분을 여과하여 제거한 다음 tert-부탄올 70 g, 증류수 30 g 및 상기 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 1 g의 혼합물과 함께 10 분 동안 교반하고 (10,000 revs/분) 재여과하였다. 그다음 생성물을 tert-부탄올 100 g과 상기 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 0.5 g의 혼합물과 함께 10분 동안 1회 더 교반하였다 (10,000 revs/분). 여과한 후, 50 °C 및 표준압에서 촉매를 향량으로 건조시켰다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.4 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출:

코발트 = 10.9 중량%, 아연 = 22.8 중량%, tert-부탄올 = 6.2 중량%, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 = 19.5 중량%

실시예 B: 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴산 에스테르를 사용한 DMC 촉매 (촉매 B)의 제조.

실시예 A에 기재된 방법을 사용하되, 실시예 A의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 대신에 (수평균) 분자량이 875인 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴산 에스테르 (시그마 알드리치 케미 게엠베하, D-89552 Steinheim)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.4 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출 :

코발트 = 11.2 중량%, 아연 = 24.3 중량%, tert-부탄올 = 4.9 중량%, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴산 에스테르 = 18.5 중량%

실시예 C: 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴산 에스테르를 사용한 DMC 촉매 (촉매 C)의 제조.

실시예 A에 기재된 방법을 사용하되, 실시예 A의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 대신에 (수평균) 분자량이 375인 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴산 에스테르 (시그마 알드리치 케미 게엠베하, D-89552 Steinheim)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 6.2 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출 :

코발트 = 10.2 중량%, 아연 = 23.9 중량%, tert-부탄올 = 6.6 중량%, 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴산 에스테르 = 20.6 중량%

실시예 D: 1,6-헥산디올 디메타크릴산 에스테르를 사용한 DMC 촉매 (촉매 D)의 제조.

실시예 A에 기재된 방법을 사용하되, 실시예 A의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 대신에 1,6-헥산디올 디메타크릴산 에스테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.5 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출 :

코발트 = 10.0 중량%, 아연 = 23.3 중량%, tert-부탄올 = 10.2 중량%, 1,6-헥산디올 디메타크릴산 에스테르 = 15.5 중량%

실시예 E: 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 트리아크릴산 에스테르를 사용한 DMC 촉매 (촉매 E)의 제조.

실시예 A에 기재된 방법을 사용하되, 실시예 A의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 대신에 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 트리아크릴산 에스테르를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 5.0 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출 :

코발트 = 11.8 중량%, 아연 = 27.7 중량%, tert-부탄올 = 11.8 중량%, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 트리아크릴산 에스테르 = 2.4 중량%

실시예 F: 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-에톡실레이트 트리아크릴산 에스테르를 사용한 DMC 촉매 (촉매 F)의 제조.

실시예 A에 기재된 방법을 사용하되, 실시예 A의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 대신에 (수평균) 분자량이 약 912인 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-에톡실레이트 (14:3 EO/OH) 트리아크릴산 에스테르 (시그마 알드리치 케미 게엠베하, D-89552 Steinheim)를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 6.1 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출 :

코발트 = 10.9 중량%, 아연 = 24.9 중량%, tert-부탄올 = 5.1 중량%, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-에톡실레이트 (14:3 EO/OH) 트리아크릴산 에스테르 = 5.7 중량%

실시예 G: 2-히드록시프로필 메타크릴레이트를 사용한 DMC 촉매 (촉매 G)의 제조.

실시예 A에 기재된 방법을 사용하되, 실시예 A의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르 대신에 2-히드록시프로필 메타크릴레이트를 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 4.9 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출 :

코발트 = 12.4 중량%, 아연 = 24.8 중량%, tert-부탄올 = 11.7 중량%, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 = 9.1 중량%

실시예 H (비교예): α, β -불포화 카르복실산 에스테르가 없는 DMC 촉매 (촉매 H, 일본 특허 출원 공개 제4 145 123호에 따라 합성)의 제조

증류수 15 ml 중 염화아연 10 g (73.3 mmole)의 용액을 격렬하게 교반하면서 (24,000 revs/분) 증류수 75 ml 중의 헥사시아노코발트산 칼륨 4 g (12 mmole)의 용액에 첨가하였다. 그 직후, 형성된 현탁액에 tert-부탄올 50 g과 증류수 50 g의 혼합물을 첨가한 다음 10 분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 revs/분). 고형분을 여과하여 제거한 다음, tert-부탄올과 증류수 (70:30; 중량/중량)의 혼합물 125 g과 함께 교반하고 (10,000 revs/분) 재여과하였다. 그다음 생성물을 tert-부탄올 125 g과 함께 10분 더 교반하였다 (10,000 revs/분). 여과한 후, 50 °C 및 표준압에서 촉매를 향량으로 건조시켰다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 3.08 g

원소 분석:

코발트 = 13.6 중량%, 아연 = 27.4 중량%, tert-부탄올 = 14.2 중량%

폴리에테르 폴리올의 제조

일반적인 방법

폴리프로필렌 글리콜 출발 물질 (수평균 분자량 1,000 g/mol) 50 g 및 촉매 4.5 mg (제조될 폴리에테르 폴리올의 양에 대하여 25 ppm)을 보호 기체 (아르곤) 하의 500 ml 용량 가압 반응기에 두고, 교반하면서 105 °C로 가열하였다. 그다음 전체 압력이 2.5 bar로 올라갈 때까지 프로필렌 옥시드 (약 5 g)를 1 회분씩 첨가하였다. 반응기에서 가속된 압력 강하가 관찰되는 경우에만 프로필렌 옥시드를 더 첨가하였다. 가속된 압력 강하는 촉매가 활성화되었다는 것을 나타낸다. 그다음 남아 있는 프로필렌 옥시드 (145 g)를 2.5 bar의 일정한 전체 압력에서 연속적으로 첨가하였다. 프로필렌 옥시드를 모두 첨가하고, 105 °C에서 2 시간 동안 후반응시킨 후, 휘발성 부분을 90 °C (1 mbar)에서 증류 제거한 다음 반응기를 실온으로 냉각시켰다.

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

반응의 진행은 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 활성화에서 중요한 프로폭실화 시간은 촉매 활성화 (유도 시간의 종료 시점)와 프로필렌 옥시드 첨가 완료 사이의 시간에 상응한다. 전체 반응 시간은 유도 시간과 프로폭실화 시간의 합이다.

실시예 1

촉매 A (25 ppm)에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 87 분

프로폭실화 시간: 54 분

전체 반응 시간: 141 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 29.4

이중 결합 함량 (mmole/kg): 8

25 °C에서의 점도 (mPas): 836

촉매를 제거하지 않은 경우 폴리올 중 금속 함량: Zn = 6 ppm, Co = 3 ppm.

실시예 2

촉매 B (25 ppm)에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 136 분

프로폭실화 시간: 98 분

전체 반응 시간: 234 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 31.3

이중 결합 함량 (mmole/kg): 11

25 ℃에서의 점도 (mPas): 832

실시예 3

촉매 C (25 ppm)에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 151 분

프로폭실화 시간: 209 분

전체 반응 시간: 360 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 30.1

이중 결합 함량 (mmole/kg): 8

25 ℃에서의 점도 (mPas): 937

실시예 4

촉매 D (25 ppm)에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 318 분

프로폭실화 시간: 511 분

전체 반응 시간: 829 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 30.0

이중 결합 함량 (mmole/kg): 7

25 ℃에서의 점도 (mPas): 1060

실시예 5

촉매 E (25 ppm)에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 120 분

프로폭실화 시간: 87 분

전체 반응 시간: 207 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 29.8

이중 결합 함량 (mmole/kg): 7

25 °C에서의 점도 (mPas): 922

실시예 6

촉매 F (25 ppm)에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 88 분

프로폭실화 시간: 99 분

전체 반응 시간: 187 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 30.0

이중 결합 함량 (mmole/kg): 8

25 °C에서의 점도 (mPas): 889

실시예 7

촉매 G (25 ppm)에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 120 분

프로폭실화 시간: 143 분

전체 반응 시간: 265 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 29.9

이중 결합 함량 (mmole/kg): 7

25 °C에서의 점도 (mPas): 990

실시예 8 (비교예)

상기한 반응 조건 하에서 촉매 H (25 ppm)는 10 시간의 유도 시간 후에도 전혀 활성을 나타내지 않았다.

실시예 1 내지 8은 본 발명에 따른 신규한 DMC 촉매가 그의 현저하게 증가된 활성 때문에 폴리에테르 폴리올의 제조에서 폴리올로부터 촉매를 분리하는 단계를 생략할 수 있을 정도로 낮은 농도로 사용할 수 있다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 1종 이상의 이중 금속 시아나이드 화합물,
 - b) 1종 이상의 c) 이외의 유기 착물 리간드, 및
 - c) 1종 이상의 α, β -불포화 카르복실산 에스테르
- 를 함유하는 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, d) 물 및(또는) e) 수용성 금속염을 추가로 함유하는 DMC 촉매.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이중 금속 시아나이드 화합물이 헥사시아노코발트(III)산 아연인 DMC 촉매.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 착물 리간드가 tert-부탄올인 DMC 촉매.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매가 α, β -불포화 카르복실산 에스테르를 1 내지 80 중량% 함유하는 DMC 촉매.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, α, β -불포화 카르복실산 에스테르가 폴리에틸렌 글리콜 아크릴산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴산 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 아크릴산 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴산 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴산 에스테르, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올 디아크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올 디메타크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올 트리아크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올-1,3-(2-히드록시프로폭실레이트) 디아크릴산 에스테르, 1,2,3-프로판트리올-프로폭실레이트 트리아크릴산 에스테르, 1,4-부탄디올 아크릴산 에스테르, 1,4-부탄디올 디메타크릴산 에스테르, 1,6-헥산디올 디아크릴산 에스테르, 2-히드록시프로필 메타크릴산 에스테르, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판 트리아크릴산 에스테르, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-에톡실레이트 트리아크릴산 에스테르, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-에톡실레이트 트리메타크릴산 에스테르, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-프로폭실레이트 트리아크릴산 에스테르 또는 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판-프로폭실레이트 트리메타크릴산 에스테르인 DMC 촉매.

청구항 7.

- i) a) 금속염과 금속 시아나이드염,
- β) α, β -불포화 카르복실산 에스테르 이외의 유기 착물 리간드, 및

γ) α,β-불포화 카르복실산 에스테르

를 수용액 중에서 반응시키는 단계, 및

ii) 단계 i)에서 얻어진 촉매를 분리, 세척 및 건조시키는 단계

를 포함하는, DMC 촉매의 제조 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 따른 1종 이상의 DMC 촉매 존재 하에서 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법.

청구항 9.

제8항에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 폴리에테르 폴리올.

청구항 10.

삭제