

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>

B01J 27/26

C01C 3/08

C01C 3/11

(11) 공개번호

10-2005-0044276

(43) 공개일자

2005년05월12일

(21) 출원번호

10-2004-0089636

(22) 출원일자

2004년11월05일

(30) 우선권주장

10/703,928

2003년11월07일

미국(US)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 엘엘씨

미국 펜실베이니아주 피츠버그 바이엘로드 100

(72) 발명자

쿰스,조지

미국 15317 펜실베이니아주 맥머레이 브레이브 런 로드 109

(74) 대리인

장수길

김영

심사청구 : 없음

## (54) 활성 DMC 촉매의 리간드로서의 불포화 3차 알콜

## 요약

본 발명은, 이중 금속 시안화물 (DMC) 화합물을 함유하는 비-헥사니트로메탈레이트, 1종 이상의 불포화 3차 알콜, 및 촉매의 양을 기준으로 수 평균 분자량이 약 200을 초과하는 관능화된 중합체 약 0 내지 약 80 중량%로 제조된 활성 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매를 제공한다. 또한, 본 발명의 촉매의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 촉매는 폴리올의 제조에 사용될 수 있다.

## 대표도

도 2

## 색인어

이중 금속 시안화물 촉매, 비-헥사니트로메탈레이트, 불포화 3차 알콜, 관능화된 중합체, 폴리올

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

이제 본 발명은 도면과 관련하여 예시의 목적으로 서술될 것이며 제한하려는 것은 아니다.

도 1은 tert-부탄올을 리간드로 하여 제조한 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매의 적외선 (IR) 스펙트럼을 나타내고,

도 2는 2-메틸-3-부텐-2-올 (MBE)을 리간드로 하여 제조한 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매의 적외선 (IR) 스펙트럼을 나타낸다.

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로는 촉매 작용에 관한 것이며, 더 구체적으로는 착화 리간드로서 불포화 3차 알콜을 갖는 활성 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매에 관한 것이다.

이중 금속 시안화물(DMC) 촉매는 에폭시드 중합의 촉매화 용도로 당 업계에 잘 알려져 있다. 알킬렌 옥시드를 출발 화합물에 중부가할 때 사용되는, 활성 수소 원자를 갖는 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매는 예를 들어 US 제3,404,109호, 동 제3,829,505호, 동 제3,941,849호 및 동 제5,158,922호에 기재되어 있다. 이러한 활성 촉매는 염기성(KOH) 촉매 작용에 의해 제조된 유사 폴리올에 비해 불포화도가 낮은 폴리에테르 폴리올을 생성한다. DMC 촉매는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리에테르에스테르 폴리올을 비롯한 많은 중합체 생성물의 제조에 사용될 수 있다. DMC 촉매에 의해 얻어지는 폴리에테르 폴리올은 가공되어 고급 폴리우레탄(예를 들어, 엘라스토머, 발포체, 코팅 및 접착제)을 형성할 수 있다.

DMC 촉매는 일반적으로, 예를 들어 에테르 등의 유기 착화 리간드의 존재 하에 금속 염 수용액과 금속 시안화물 수용액의 반응에 의해 제조된다. 전형적인 촉매 제조에서는, 염화아연(과량)과 칼륨 헥사시아노코발테이트의 수용액을 혼합하고, 이어서 디메톡시에탄(글라임)을 형성된 현탁액에 첨가한다. 촉매를 여과 및 글라임 수용액으로 세척한 후, 화학식  $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot yH_2O \cdot z글라임$ 을 갖는 활성 촉매가 얻어진다.

제네럴 타이어사(General Tire)에 양도된 US 제3,404,109호에서 DMC 촉매가 최초로 개시된 이래로 그에 관련된 수많은 연구가 진행되어 왔다. 이 특허에서는 tert-부틸 알콜(TBA)을 비롯한 알콜, 에테르, 에스테르 및 기타 화합물이 활성 촉매의 획득에 착화제로 요구된다고 언급하였지만, 후속 연구들에서는 활성 촉매 제조에 있어서 글라임 및 디글라임 등의 에테르에 주로 집중하였다(US 제5,158,922호).

tert-부틸 알콜로 제조된 DMC 촉매(JP 제H4-145123호)가 향상된 촉매 안정성을 보인다는 것을 발견함으로써, TBA를 주된 착화 리간드로 하여 진행되는 개발로의 극적인 전환이 촉진되었다. TBA계 DMC 촉매의 우수한 활성은 계속해서 개선했었다(US 제5,470,813호; 동 제5,482,908호; 동 제5,712,216호; 동 제5,783,513호). 지금까지, 다른 3차 알콜들로 필적하는 결과를 얻기 위한 노력은 단지 글라임계 시스템과 유사하게 수행되는 DMC 촉매를 생성하는 정도에 그쳤다. 현재까지는, 3차 아밀 알콜 등의 다른 유사 알콜들은 반응성이 상당히 감소된 촉매를 생성했기 때문에 t-부틸 알콜에 의한 반응성의 향상은 굉장한 것으로 보였다. 또한, 다른 3차 알콜로 제조된 폴리올은 0.15 meq/g를 초과하는 높은 불포화도를 가지며 이러한 저활성 촉매를 다량으로 요구한다.

다른 3차 알콜을 착화 리간드로 사용하는 것에 대한 특허 문헌은 상대적으로 적다. 다우사(Dow)에 양도된 WO 제01/04182 A1호 및 US 제6,376,645호에서는 불포화 알콜을 헥사니트로메탈레이트 개질된 DMC 촉매에서의 잠재적인 착화제로 언급한다. 그러나, 이러한 리간드가 사용된 어느 참고문헌에서도 실시예가 제공된 바 없고, 또한 다른 유형의 DMC 촉매에서 이 리간드의 적합성에 대해 언급된 바도 없다.

당 업계의 숙련자들이 알다시피, 최상의 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매라도 개선될 여지가 있다. 활성이 증가된 저비용의 촉매가 원하는 목표로 향상 남아 있다. 따라서, 당 업계에서는 TBA 이외의 리간드로 제조되어 동일하거나 보다 우수한 활성을 갖는 DMC 촉매에 대한 요구가 존재한다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 착화 리간드로서 불포화 3차 알콜을 갖는 활성 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매를 제공한다. 놀랍게도, 본 발명자는 2-메틸-3-부텐-2-올(MBE) 등의 3차 불포화 알콜을 착화제로 사용하여 얻은 촉매의 활성 및 이 촉매로 제조된 폴리올의 불포화도가(TBA가 사용되지 않아도) 기존의 DMC 촉매의 활성 및 이 촉매로 제조한 폴리올의 불포화도에 적어도 필적한다는 것을 알게 되었다.

본 발명의 상기 및 기타 장점과 이점은 하기의 발명의 상세한 설명에 의해 명백해질 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

이제 본 발명은 예시를 위해 기재될 것이나, 제한하려는 것은 아니다. 작업 실시예에서 또는 달리 명시된 경우를 제외하고는, 본 명세서에서 양, 백분율, 관능기 등을 표현하는 모든 숫자들은 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 변경될 수 있는 것으로 이해해야 한다.

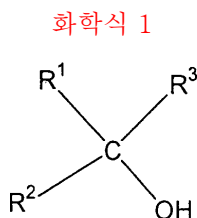
본 발명의 촉매는, 이중 금속 시안화물 화합물을 함유하는 비-헥사니트로메탈레이트, 1종 이상의 불포화 3차 알콜, 및 촉매의 양을 기준으로 수 평균 분자량이 200을 초과하는 관능화된 중합체 0 내지 80 중량%로부터 제조된 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매이다.

본 발명에서 유용한 이중 금속 시안화물(DMC) 화합물은 수용성 금속염과 수용성 금속 시안화물의 반응 생성물이다. 수용성 금속염은 바람직하게는 화학식  $M(X)_n$  (여기서, 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 선택됨)을 갖는다. 더 바람직하게는, M은 Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)로부터 선택된다. 상기 화학식에서, X는 바람직하게는 할로젠화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안화물, 옥살산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염 및 질산염으로부터 선택되는 음이온이다. n의 값은 1 내지 3이며, M의 원자가 상태와 부합한다. 적합한 금속염의 예로는, 아연 클로라이드, 아연 브로마이드, 아연 아세테이트, 아연 아세토닐아세토네이트, 아연 벤조에이트, 아연 니트레이트, 철(II) 설페이트, 철(II) 브로마이드, 코발트(II) 클로라이드, 코발트(II) 티오시아네이트, 니켈(II) 포르메이트, 니켈(II) 니트레이트 등 및 이들의 혼합물이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

이중 금속 시안화물 화합물의 제조에 사용되는 이중 금속 시안화염을 함유하는 수용성 비-헥사니트로메탈레이트는 바람직하게는 화학식  $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$  (여기서, 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)로부터 선택됨)을 갖는다. 더 바람직하게는, M'는 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로부터 선택된다. 수용성 이중 금속 시안화염은 이 금속들 중 1종 이상을 함유할 수 있다. 상기 화학식에서, Y는 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 이온이다. A는 할로젠화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안화물, 옥살산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염 및 카르복실산염으로부터 선택되는 이온이다. a 및 b는 1 이상의 정수이며; a, b 및 c의 전하의 합은 M'의 전하와 평형을 이룬다. 적합한 수용성 이중 금속 시안화염으로는 칼륨 헥사시아노코발테이트(III), 칼륨 헥사시아노페레이트(II), 칼륨 헥사시아노페레이트(III), 칼슘 헥사시아노코발테이트(III), 리튬 헥사시아노코발테이트(III) 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

본 발명에서 사용될 수 있는 이중 금속 시안화물 화합물의 예로는 아연 헥사시아노코발테이트(III), 아연 헥사시아노페레이트(III), 니켈 헥사시아노페레이트(II), 코발트 헥사시아노코발테이트(III) 등이 있다. 적합한 이중 금속 시안화물 착물의 추가적인 예들은 US 제5,158,922호에 열거되어 있으며, 그 교시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 아연 헥사시아노코발테이트(III)가 바람직하다.

본 발명에서는 1종 이상의 불포화 3차 알콜이 착화 리간드로 사용된다. 용어 "불포화"는 본 명세서에서 3차 알콜의 히드록실-함유 탄소에 결합된 탄소 원자를 수반하는 모든 종류의 불포화를 의미하는 것으로 사용된다. 본 발명에서 유용한 3차 불포화 알콜은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

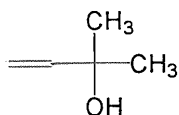


식 중,  $R_1$ 은 불포화 탄소 원자가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미한다. 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있다.  $R_1$ 은 방향족기일 수 있다.

$R_2$ 는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미한다. 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있다.  $R_2$ 는 방향족기일 수 있다.

$R_3$ 는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미한다. 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있다.

이러한 불포화 3차 알콜 중 하나인 2-메틸-3-부텐-2-올 (MBE)의 구조가 하기에 제시된다.



2-메틸-3-부텐-2-올 (MBE)

본 발명의 DMC 촉매는 또한 촉매의 양을 기준으로 수 평균 분자량이 200을 초과하는 관능화된 중합체 0 내지 80 중량%를 포함한다. 관능화된 중합체로는 폴리에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 또는 US 제5,714,428호에 기재된 것과 같은 기타 관능화된 중합체들이 있으며, 이 문헌의 전체 내용은 본 명세서에서 참고로 포함된다. 바람직한 촉매는 중합체를 10 내지 70 중량% 포함하고, 더 바람직한 촉매는 중합체를 15 내지 60 중량% 포함한다. 폴리에테르의 부재 하에 제조된 촉매와 비교시, 촉매 활성을 유의하게 개선시키기 위해서는 중합체 5 중량% 이상이 필요할 수 있지만, 본 발명의 범주 내의 촉매는 중합체 없이 제조될 수 있다. 중합체는 본 발명의 촉매 내에 상기 언급한 수치들을 포함하여 이러한 수치들을 조합한 범위의 양으로 존재할 수 있다. 중합체를 80 중량% 넘게 함유하는 촉매는 일반적으로 더이상 활성이 아니며, 이들은 본 발명 고체라기 보다는 전형적인 점착성 페이스트이므로 단리 및 사용에 있어 비실용적이다.

본 발명에 사용되는 적합한 관능화된 중합체로는 고리형 에테르의 개환 중합에 의해 생성된 폴리에테르, 및 에폭시드 중합체, 옥세탄 중합체, 테트라하드로푸란 중합체 등이 있다. 임의의 촉매화 방법이 폴리에테르의 제조에 사용될 수 있다. 폴리에테르는 예를 들어 히드록실, 아민, 에스테르, 에테르 등을 비롯한 임의의 원하는 말단기를 가질 수 있다. 바람직한 폴리

에테르는 평균 히드록실 관능가가 1 내지 8이고 수 평균 분자량이 1000 내지 10,000, 더 바람직하게는 1000 내지 5000 범위 내의 폴리에테르 폴리올이다. 이들은 일반적으로 활성 수소-함유 개시제 및 염기성, 산성 또는 유기금속성 촉매(DMC 촉매를 포함함)의 존재 하에 에폭시드의 중합에 의해 제조된다. 유용한 폴리에테르 폴리올로는 일관능성 폴리에테르, 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 폴리(옥시에틸렌) 폴리올, EO-캡핑된 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 혼합 EO-PO 폴리올, 부틸렌 옥시드 중합체, 에틸렌 옥시드 및(또는) 프로필렌 옥시드와의 부틸렌 옥시드 공중합체, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 등이 있다. 수 평균 분자량이 2000 내지 4000 범위 내의 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 특히 디올 및 트리올이 가장 바람직하다.

본 발명은 또한 에폭시드 중합에 유용한 DMC 촉매의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 수 평균 분자량이 200을 초과하는 중합체의 존재 하에 DMC 촉매를 제조하는 단계를 수반하며, 이때 DMC 촉매는 중합체 0 내지 80 중량%를 함유한다.

간단히, 이 방법은 불포화 3차 알콜 및 임의로 중합체의 존재 하에 수용액 중에서 금속염(과량) 및 금속 시안화염을 반응시키는 단계를 수반한다. 중합체가 포함되는 경우, 충분한 양의 중합체를 사용하여 중합체 0 내지 80 중량%를 함유하는 DMC 촉매를 생성한다. 본 발명의 방법을 사용하여 제조된 촉매는 중합체의 부재 하에 제조된 유사 촉매와 비교시 에폭시드 중합에서 향상된 활성을 갖는다.

본 발명의 한 방법에서는, 염화아연 등의 금속염과 칼륨 헥사시아노코발테이트 등의 금속 시안화염을 함유하는 비-헥사니트로메탈레이트의 수용액을 우선 충분히 혼합하면서 불포화 3차 알콜의 존재 하에 반응시켜 촉매 슬러리를 제조한다. 금속염은 과량으로 사용한다. 촉매 슬러리는 이중 금속 시안화물 화합물인 금속염과 금속 시안화염의 반응 생성물을 함유한다. 또한 과량의 금속염, 물 및 불포화 3차 알콜이 존재하며, 각각은 어느 정도 촉매 구조에 포함된다.

불포화 3차 알콜은 염 수용액 중 하나 또는 모두에 포함될 수 있거나, 또는 DMC 화합물의 침전 직후에 촉매 슬러리에 첨가할 수 있다. 반응물들을 혼합하기 전에 불포화 3차 알콜을 수용액 중 하나 또는 모두와 예비-혼합하는 것이 바람직하다.

금속염 및 금속 시안화염 용액을 함유하는 비-헥사니트로메탈레이트 수용액(또는 이들의 DMC 반응 생성물)을 바람직하게는 불포화 3차 알콜과 효율적으로 혼합하여 최대 활성 형태의 촉매를 제조할 수 있다. 균일화기 또는 고-전단 교반기가 효율적인 혼합의 달성에 편리하게 사용될 수 있다.

1단계에서 제조된 촉매 슬러리를 임의로는 수 평균 분자량이 200을 초과하는 중합체와 혼합할 수 있다. 이러한 2단계는 바람직하게는 저-전단 혼합으로 실시된다. 이 단계에서 매우 효율적인 혼합이 사용된다면, 혼합물은 진해지고 응고되는 경향이 있으며, 이는 촉매의 단리를 어렵게 만든다. 또한, 촉매는 종종 원하는 향상된 활성이 부족하다.

3단계에서는, 중합체-함유 촉매를 촉매 슬러리로부터 단리시킨다. 이는 여과, 원심분리 등의 편리한 임의의 방법으로 달성된다.

단리된 중합체-함유 촉매를 이어서 불포화 3차 알콜을 추가로 함유하는 수용액으로 세척할 수 있다. 세척은 바람직하게는 불포화 3차 알콜 수용액에서의 촉매의 재슬러리화에 의해 실시될 수 있으며, 이어서 촉매 단리 단계를 실시한다. 이 세척 단계에서 촉매의 불순물을 제거한다. 바람직하게는, 이 수용액에서 사용되는 불포화 3차 알콜의 양은 40 내지 70 중량% 범위 내이다. 불포화 3차 알콜의 수용액에 어느 정도의 중합체가 포함되는 것도 바람직하다. 세척 용액 중의 중합체의 양은 바람직하게는 2 내지 8 중량% 범위 내이다. 세척 단계에서 중합체를 포함시키는 것은 일반적으로 촉매 활성을 향상시킨다.

단 1회의 세척 단계로도 향상된 활성을 갖는 촉매를 생성하기에 충분하지만, 촉매를 2회 이상 세척하는 것이 바람직하다. 후속 세척에서는 처음 시행한 세척을 반복할 수 있다. 바람직하게는, 후속 세척액은 비수성인데, 즉, 오직 불포화 3차 알콜 또는 불포화 3차 알콜과 중합체의 혼합물만을 포함한다.

촉매를 세척한 후, 촉매가 일정 중량에 도달할 때까지 진공(26 내지 30 in. Hg) 하에 건조시키는 것이 바람직하다. 촉매는 40 내지 90 °C 범위 내의 온도에서 건조될 수 있다.

#### <실시예>

본 발명은 하기 실시예로 더 예시되지만, 제한하려는 것은 아니다.

#### <비교예 C1>

##### tert-부틸 알콜(TBA)을 갖는 DMC 화합물의 제조

비교 촉매를 US 제5,712,216호의 실시예 13에 기재된 절차에 따라 제조하였다.

#### <실시예 2>

##### 2-메틸-3-부텐-2-올(MBE)을 갖는 DMC 화합물의 제조

11들이 둥근 바닥 배플 플라스크에 기계식 패들형 교반기, 가열 맨틀 및 온도계를 장착하였다. 증류수(275 g) 및 공업용 등급의 염화아연(27 g)을 플라스크에 차례로 첨가하였다. 충분한 양의 산화아연을 첨가하여 계의 알칼리도를 ZnO 1.63%로 만들었다. 혼합물을 고체가 모두 용해될 때까지 400 rpm에서 교반하고 50 °C로 가열하였다. 이후, 2-메틸-3-부텐-2-올("MBE", 46.5 g)을 용액에 첨가하고, 온도를 50 °C로 유지시켰다.

증류수 100 g 중의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.4 g)로 두번째 용액을 제조하였다. 칼륨 헥사시아노코발테이트 용액을 1 시간에 걸쳐 염화아연 용액에 첨가하였다. 첨가 완료 후, 추가 60 분간 50 °C에서 교반을 계속하였다. 세번째 용액 (1k 디올 (7.9 g), MBE (27.1 g) 및 물 (14.9 g))을 제조하고 60 분 후 플라스크에 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 3 분간 더 교반한 후, 여과에 의해 고체 습윤 케이크를 수집하였다. 여과 케이크를 78/22 (w/w) MBE/증류수 용액 (100 g)이 담긴 비이커에서 균일화기를 사용하여 재현탁하였다. 현탁된 슬러리를 초기의 반응 용기로 옮기고, 물질을 모두 옮기기 위해서 78/22 용액 (72 g)으로 비이커를 세정하였다. 슬러리를 400 rpm 및 50 °C에서 60 분간 교반하였다. 1k 디올 (2.0 g)을 플라스크에 첨가하고 슬러리를 3 분간 교반하였다. 혼합물을 여과하고 여과 케이크를 MBE (123 g)가 담긴 비이커에서 균일화기를 사용하여 재현탁하였다. 현탁된 슬러리를 초기의 반응 용기로 옮기고, 물질을 모두 옮기기 위해서 MBE (44 g)로 비이커를 세정하였다. 슬러리를 400 rpm 및 50 °C에서 60 분간 교반하였다. 1k 디올 (1.0 g)을 첨가하고 혼합물을 3 분간 더 교반하였다. 슬러리를 여과하여 고체를 수집하고 40 내지 50 °C의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 최종 수득량은 건조 분말 10.4 g (Zn=22.9%, Co=10.1%, Cl=4.0%)이었다.

### <실시예 3>

#### 2-메틸-3-부틴-2-올 (MBY)을 갖는 DMC 화합물의 제조

11 들이 둥근 바닥 배플 플라스크에 기계식 패들형 교반기, 가열 맨틀 및 온도계를 장착하였다. 증류수 (275 g) 및 공업용 등급의 염화아연 (27 g)을 플라스크에 차례로 첨가하였다. 충분한 양의 산화아연을 첨가하여 계의 알칼리도를 ZnO 1.63%로 만들었다. 혼합물을 고체가 모두 용해될 때까지 400 rpm에서 교반하고 50 °C로 가열하였다. 이후, 2-메틸-3-부틴-2-올 ("MBY", 45.4 g)을 용액에 첨가하고, 온도를 50 °C로 유지시켰다.

증류수 100 g 중의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.4 g)로 두번째 용액을 제조하였다. 칼륨 헥사시아노코발테이트 용액을 1 시간에 걸쳐 염화아연 용액에 첨가하였다. 첨가 완료 후, 추가 60 분간 50 °C에서 교반을 계속하였다. 세번째 용액 (1k 디올 (7.9 g), MBY (30.8 g) 및 물 (14.9 g))을 제조하고 60 분 후 플라스크에 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 3 분간 더 교반한 후, 여과에 의해 고체 습윤 케이크를 수집하였다. 여과 케이크를 78/22 (w/w) MBY/증류수 용액 (100 g)이 담긴 비이커에서 균일화기를 사용하여 재현탁하였다. 현탁된 슬러리를 초기의 반응 용기로 옮기고, 물질을 모두 옮기기 위해서 78/22 용액 (72 g)으로 비이커를 세정하였다. 슬러리를 400 rpm 및 50 °C에서 60 분간 교반하였다. 1k 디올 (2.0 g)을 플라스크에 첨가하고 슬러리를 3 분간 교반하였다. 혼합물을 여과하고 여과 케이크를 MBY (123 g)가 담긴 비이커에서 균일화기를 사용하여 재현탁하였다. 현탁된 슬러리를 초기의 반응 용기로 옮기고, 물질을 모두 옮기기 위해서 MBY (44 g)로 비이커를 세정하였다. 슬러리를 400 rpm 및 50 °C에서 60 분간 교반하였다. 이후, 1k 디올 (1.0 g)을 첨가하고 혼합물을 3 분간 더 교반하였다. 슬러리를 여과하여 고체를 수집하고 40 내지 50 °C의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 최종 수득량은 건조 분말 11.6 g (Zn=22.2%, Co=9.9%, Cl=4.2%)이었다.

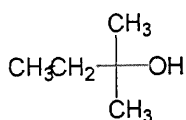
### <비교예 C4>

#### tert-아밀 알콜 (TAA)을 갖는 DMC 화합물의 제조

11 들이 둥근 바닥 배플 플라스크에 기계식 패들형 교반기, 가열 맨틀 및 온도계를 장착하였다. 증류수 (275 g) 및 공업용 등급의 염화아연 (38 g)을 플라스크에 차례로 첨가하였다. 충분한 양의 산화아연을 첨가하여 계의 알칼리도를 ZnO 1.26%로 만들었다. 혼합물을 고체가 모두 용해될 때까지 400 rpm에서 교반하고 50 °C로 가열하였다. 이후, tert-아밀 알콜 ("TAA", 45.4 g)을 용액에 첨가하고, 온도를 50 °C로 유지시켰다.

증류수 100 g 중의 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.4 g)로 두번째 용액을 제조하였다. 칼륨 헥사시아노코발테이트 용액을 1 시간에 걸쳐 염화아연 용액에 첨가하였다. 첨가 완료 후, 추가 60 분간 50 °C에서 교반을 계속하였다. 세번째 용액 (1k 디올 (7.9 g), TAA (31.5 g) 및 물 (14.9 g))을 제조하고 60 분 후 플라스크에 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 3 분간 더 교반한 후, 여과에 의해 고체 습윤 케이크를 수집하였다. 여과 케이크를 70/30 (w/w) TAA/증류수 용액 (100 g)이 담긴 비이커에서 균일화기를 사용하여 재현탁하였다. 현탁된 슬러리를 초기의 반응 용기로 옮기고, 물질을 모두 옮기기 위해서 70/30 용액 (72 g)으로 비이커를 세정하였다. 슬러리를 400 rpm 및 50 °C에서 60 분간 교반하였다. 1k 디올 (2.0 g)을 플라스크에 첨가하고 슬러리를 3 분간 교반하였다. 혼합물을 여과하고 여과 케이크를 TAA (123 g)가 담긴 비이커에서 균일화기를 사용하여 재현탁하였다. 현탁된 슬러리를 초기의 반응 용기로 옮기고, 물질을 모두 옮기기 위해서 TAA (44 g)로 비이커를 세정하였다. 슬러리를 400 rpm 및 50 °C에서 60 분간 교반하였다. 이후, 1k 디올 (1.0 g)을 첨가하고 혼합물을 3 분간 더 교반하였다. 슬러리를 여과하여 고체를 수집하고 40 내지 50 °C의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 최종 수득량은 건조 분말 11.6 g (Zn=21.9%, Co=9.7%, Cl=4.2%)이었다.

하기 표 1의 데이터는 상대물로서의 포화 알콜인 tert-아밀 알콜 (TAA)로 제조한 DMC 촉매에 대한 불포화 알콜로 제조한 DMC 촉매의 우수한 성능을 예시한다.



tert-아밀 알콜 (TAA)

불포화 알콜 리간드로 제조된 촉매 모두 (실시예 2 및 실시예 3) 산화물 중합의 상대 속도가 TAA를 기재로 한 촉매 (비교예 C4)보다 빠르고, TAA를 기재로 한 촉매로 제조한 폴리올보다 불포화도가 적은 폴리올을 생성한다.

표 1.

	비교예 C1	실시예 2	실시예 3	비교예 C4
리간드	TBA	MBE	MBY	TAA
상대 속도	1.0	0.67	0.61	0.40
OH# (mg KOH/g)	28.8	28.0	29.0	29.8
불포화도 (meq/g)	0.0047	0.0070	0.0116	0.0163
점도(cks)	1150	1211	1152	1186

통상적인 포화 3차 알콜이 촉매 매트릭스에 알칼리성을 포함시키지 못하는 조건에서 불포화 3차 알콜은 촉매 매트릭스에 알칼리성을 포함시키는 것으로 보이므로, 불포화 3차 알콜로 제조된 촉매들은 우수하다. tert-아밀 알콜 (TAA)로 제조된 DMC 촉매는 글라임에 필적하는 프로폭실화 활성 및 높은 불포화도를 보인다. 이 촉매들에 대한 적외선 스펙트럼에서 알칼리성 포함과 관련된 특징적인 피크는  $633\text{ cm}^{-1}$  (MBE),  $639\text{ cm}^{-1}$  (MBY) 및  $643\text{ cm}^{-1}$  (TAA)이다. 알칼리성 피크에 대한 MBE 및 MBY의 수치는, 염화아연 알칼리도를 제어하여 제조된 활성 DMC 촉매가 적외선 스펙트럼에서 약  $642\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 보임을 교시하는 US 제5,783,513호에 개시된 범위 밖에 있다. tert-부탄올을 리간드로 하여 제조한 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매에 대한 적외선 스펙트럼은 도 1에 나타나 있고, 2-메틸-3-부텐-2-올 (MBE)로 제조한 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매에 대한 적외선 스펙트럼은 도 2에 나타나 있다.

본 발명의 지금까지의 실시예들은 예시를 목적으로 제시되며, 제한하려는 것이 아니다. 본 명세서에 기재된 실시양태들이 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않고서 변경 또는 수정될 수 있다는 것이 당 업계의 숙련자들에게는 명백할 것이다.

### 발명의 효과

중전 기술의 DMC 촉매에 비해 3차 불포화 알콜을 착화제로 사용하여 제조한 본 발명의 활성 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매는 활성이 우수하며, 이 촉매에 의해 제조된 폴리올의 불포화도도 낮았다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

이중 금속 시안화물 화합물을 함유하는 비-헥사니트로메탈레이트,

1종 이상의 불포화 3차 알콜, 및

촉매의 양을 기준으로 수 평균 분자량이 약 200을 초과하는 관능화된 중합체 약 0 내지 약 80 중량%

을 포함하는 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매.

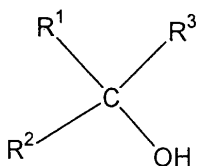
#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 이중 금속 시안화물 화합물이 아연 헥사시아노코발테이트인 촉매.

#### 청구항 3.

제1항에 있어서, 1종 이상의 불포화 3차 알콜이 하기 화학식 1의 화합물인 촉매.

<화학식 1>



식 중,

$R_1$ 은 불포화 탄소 원자가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있고,



R<sub>2</sub>는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있고,

R<sub>3</sub>는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있다.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 2-메틸-3-부텐-2-올 (MBE)인 촉매.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 2-메틸-3-부틴-2-올 (MBY)인 촉매.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서, 관능화된 중합체가 수 평균 분자량이 약 1000 내지 약 10,000인 폴리에테르 폴리올인 촉매.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서, 관능화된 중합체가 수 평균 분자량이 약 2000 내지 약 4000인 폴리(옥시프로필렌) 디올인 촉매.

#### 청구항 8.

제1항에 있어서, 관능화된 중합체를 약 5 내지 약 80 중량% 함유하는 촉매.

#### 청구항 9.

제1항에 있어서, 관능화된 중합체를 약 10 내지 약 70 중량% 함유하는 촉매.

#### 청구항 10.

제1항에 있어서, 관능화된 중합체를 약 15 내지 약 60 중량% 함유하는 촉매.

#### 청구항 11.

1종 이상의 불포화 3차 알콜 및 수 평균 분자량이 약 200을 초과하는 관능화된 중합체의 존재 하에 금속염 수용액과 금속 시안화염을 함유하는 비-헥사니트로메탈레이트 수용액을 반응시키는 것을 포함하는, 약 0 내지 약 80 중량%의 중합체를 함유하는 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매의 제조 방법.

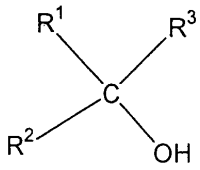
#### 청구항 12.

제11항에 있어서, DMC 촉매가 아연 헥사시아노코발테이트인 것인 방법.

#### 청구항 13.

제11항에 있어서, 1종 이상의 불포화 3차 알콜이 하기 화학식 1의 화합물인 것인 방법.

<화학식 1>



식 중,

R<sub>1</sub>은 불포화 탄소 원자가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있고,

R<sub>2</sub>는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있고,

R<sub>3</sub>는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있다.

#### 청구항 14.

제11항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 2-메틸-3-부텐-2-올 (MBE)인 것인 방법.

#### 청구항 15.

제11항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 2-메틸-3-부틴-2-올 (MBY)인 것인 방법.

#### 청구항 16.

제11항에 있어서, 관능화된 중합체가 수 평균 분자량이 약 200 내지 약 10,000인 폴리에테르 폴리올인 것인 방법.

#### 청구항 17.

제11항에 있어서, 관능화된 중합체가 수 평균 분자량이 약 2000 내지 약 4000인 폴리(옥시프로필렌) 디올인 것인 방법.

#### 청구항 18.

제11항에 있어서, DMC 촉매가 관능화된 중합체를 약 5 내지 약 80 중량% 함유하는 것인 방법.

#### 청구항 19.

제11항에 있어서, DMC 촉매가 관능화된 중합체를 약 10 내지 약 70 중량% 함유하는 것인 방법.

#### 청구항 20.

제11항에 있어서, DMC 촉매가 관능화된 중합체를 약 15 내지 약 60 중량% 함유하는 것인 방법.



## 청구항 21.

1종 이상의 불포화 3차 알콜의 존재 하에 효율적으로 교반하면서 금속 시안화염에 비해 과량인 금속염과 금속 시안화염을 함유하는 비-헥사니트로메탈레이트의 수용액을 반응시켜 촉매 슬러리를 제조하는 단계,

촉매 슬러리를 수 평균 분자량이 약 200을 초과하는 관능화된 중합체와 혼합하는 단계,

슬러리로부터 중합체-함유 고체 촉매를 분리하는 단계,

중합체-함유 고체 촉매를 추가의 불포화 3차 알콜을 함유하는 수용액으로 세척하는 단계, 및

DMC 촉매의 양을 기준으로 중합체 약 0 내지 약 80 중량%를 함유하는 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매를 회수하는 단계를 포함하는 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매의 제조 방법.

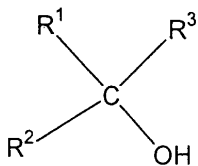
## 청구항 22.

제21항에 있어서, 이중 금속 시안화물 촉매가 아연 헥사시아노코발테이트인 것인 방법.

## 청구항 23.

제21항에 있어서, 1종 이상의 불포화 3차 알콜이 하기 화학식 1의 화합물인 것인 방법.

<화학식 1>



식 중,

$R_1$ 은 불포화 탄소 원자가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있고,

$R_2$ 는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있고,

$R_3$ 는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있다.

## 청구항 24.

제21항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 2-메틸-3-부텐-2-올 (MBE)인 것인 방법.

## 청구항 25.

제21항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 2-메틸-3-부틴-2-올 (MBY)인 것인 방법.

**청구항 26.**

제21항에 있어서, 관능화된 중합체가 수 평균 분자량이 약 200 내지 약 10,000인 폴리에테르 폴리올인 것인 방법.

**청구항 27.**

제21항에 있어서, 폴리에테르가 수 평균 분자량이 약 2000 내지 약 4000인 폴리(옥시프로필렌) 디올인 것인 방법.

**청구항 28.**

제21항에 있어서, 촉매 슬러리가 저-전단 혼합에 의해 폴리에테르와 혼합되는 방법.

**청구항 29.**

제21항에 있어서, 세척 단계에서의 불포화 3차 알콜 수용액이 중합체를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 30.**

제29항에 있어서, 세척 단계 후에 촉매를 추가의 불포화 3차 알콜로 재세척하는 방법.

**청구항 31.**

제30항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 중합체를 더 포함하는 것인 방법.

**청구항 32.**

이중 금속 시안화물 화합물을 함유하는 비-헥사니트로메탈레이트, 1종 이상의 불포화 3차 알콜 및 촉매의 양을 기준으로 수 평균 분자량이 약 200을 초과하는 관능화된 중합체 약 0 내지 약 80 중량%를 포함하는 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매의 존재 하에 중부가를 실시하는 단계를 포함하는 개선점을 갖는, 알킬렌 옥시드를 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 중부가하여 폴리올을 제조하는 방법.

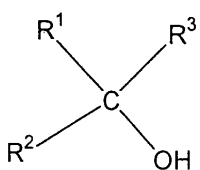
**청구항 33.**

제32항에 있어서, DMC 촉매가 아연 헥사시아노코발테이트인 것인 방법.

**청구항 34.**

제32항에 있어서, 1종 이상의 불포화 3차 알콜이 하기 화학식 1의 화합물인 것인 방법.

<화학식 1>



식 중,

$R_1$ 은 불포화 탄소 원자가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있고,

$R_2$ 는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있고,

$R_3$ 는 불포화 탄소가 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 1개 이상인 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기, 또는 화학식 1의 히드록실-함유 탄소에 결합되는 불포화 지점이 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미하며, 탄소 및 수소 외의 원자들이 존재할 수 있다.

### 청구항 35.

제32항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 2-메틸-3-부텐-2-올 (MBE)인 것인 방법.

### 청구항 36.

제32항에 있어서, 불포화 3차 알콜이 2-메틸-3-부틴-2-올 (MBY)인 것인 방법.

### 청구항 37.

제32항에 있어서, 관능화된 중합체가 수 평균 분자량이 약 200 내지 약 10,000인 폴리에테르 폴리올인 것인 방법.

### 청구항 38.

제32항에 있어서, 관능화된 중합체가 수 평균 분자량이 약 2000 내지 약 4000인 폴리(옥시프로필렌) 디올인 것인 방법.

### 청구항 39.

제32항에 있어서, DMC 촉매가 관능화된 중합체를 약 5 내지 약 80 중량% 함유하는 것인 방법.

### 청구항 40.

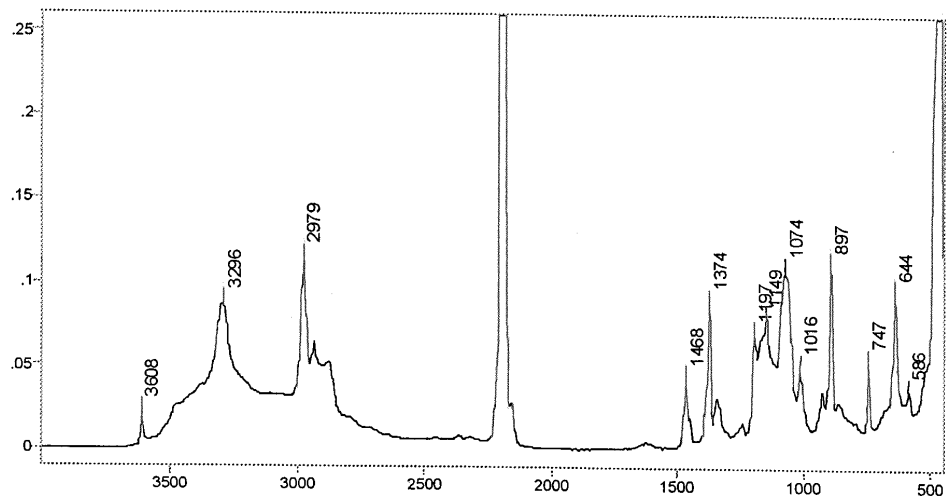
제32항에 있어서, DMC 촉매가 관능화된 중합체를 약 10 내지 약 70 중량% 함유하는 것인 방법.

### 청구항 41.

제32항에 있어서, DMC 촉매가 관능화된 중합체를 약 15 내지 약 60 중량% 함유하는 것인 방법.

도면

도면1



도면2

