(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 65/30
B01D 3/12
C08G 65/20

(45) 공고일자 1999년12월01일
(11) 등록번호 10-0233797
(24) 등록일자 1999년09월14일

(21) 출원번호	10-1994-0703092	(65) 공개번호	특1995-0700346
(22) 출원일자	1994년09월05일	(43) 공개일자	1995년01월16일
번역문제출일자	1994년09월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/01525	(87) 국제공개번호	WO 93/18083
(86) 국제출원일자	1993년02월26일	(87) 국제공개일자	1993년09월16일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	7/847466 1992년03월06일 미국(US)		

(73) 특허권자 이. 아이. 듀우판 드 네모아 앤드 컴퍼니 미리암 디. 메코너헤이
미합중국 19898 델라웨어주 윌밍톤 마킷트 스트리트 1007
(72) 발명자 도레이 스리야나라얀
미합중국 19707 델라웨어주 호키씬 피플즈 웨이 255
롤링즈 프랭크 레슬리 쥬니어
미합중국 19711 델라웨어주 뉴어크 캐리지 레인 32
슐츠 제임스 에이.
미합중국 08085 뉴저지주 스웨디스보로 페드릭타운-해리슨빌 로드 45에프
(74) 대리인 주성민

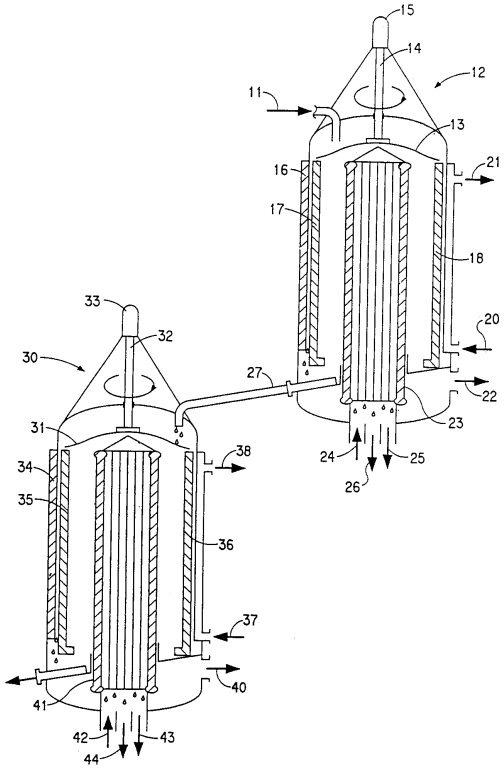
심사관 : 김홍균

(54) 단거리 증류에 의한 폴리에테르 글리콜의 분자량 분포의 감소 방법

요약

본 발명에 따르면, 적어도 하나의 단거리 증류 증발기를 포함하는 단위 조작에서 저분자량 분획을 증류하는 것으로 이루어진 방법에 의해 폴리에테르 글리콜, 특히 약 1.25 내지 1.80의 협소한 분자량 분포 또는 1.05 내지 1.90의 분산도를 가진 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜(PTMEG)이 제조된다. PTMEG의 상당한 협소화가 요구되는 경우에는 직렬로 연결된 두 개의 단거리 증류 증발기가 바람직하다. 이러한 유닛에서, PTMEG는 10 내지 200초 사이에서 변하는 체류 시간으로 150 내지 400℃ 범위의 온도에 노출된다. 저분자량 PTMEG의 분리를 강제하기 위해 필요한 진공은 0.001 내지 1.0 밀리바 사이에서 변한다. 증류 유닛에서 생기는 PTMEG 잔류물은 또한 그의 낮은 수분 함량과 시클릭 에테르 올리고머의 낮은 농도로 특징지울 수 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

단거리 종류에 의한 폴리에테르 글리콜의 분자량 분포의 감소 방법

[발명의 분야]

본 발명은 저압 및 승온에서 저분자량 분획을 분리함으로써 단거리 종류에 의해 폴리에테르 글리콜, 특히 폴리(테트라메틸렌 에티르) 글리콜의 분자량 분포 또는 다분산도를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[관련 기술]

본 발명은 분자량 분포가 협소한(NMWD) 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜(PTMEG) 의 제조 방법 및 특히, 단거리 종류 시스템에서 저분자량 물질을 증류 제거하는 개선된 배치식 또는 연속식 증류 제거법에 관한 것이다.

일본국 특허 출원 공개(소)60-42421호(미쯔비시)에는 평균 분자량 500 내지 3000의 PTMEG를 물과 메탄올을 함유하는 혼합 용매와 혼합시키는 것으로 이루어진 분자량 분포가 협소한 PTMEG의 제조 방법이 개시되어 있다. 물 함량이 총용매 기준으로 30 내지 70 중량%인 혼합 용매를 PTMEG에 비례하여 다량으로, 즉 1.2배(중량비) 이상으로 사용하면 저분자량의 PTMEG가 분리된다. 분리는 층분리에 사용되는 통상의 기술로 수행한다.

미합중국 특허 제3,478,109호에는 PTMEG 출발 물질로부터 PTMEG의 저분자량 분획을 제거하는 방법이 기재되어 있다. PTMEG 출발 물질을 지환족(시클로헥산) 및(또는) 방향족 용매에 용해시킨 다음 추출 용매로 사용되는 메탄올 수용액 중에 용해시켜서 출발 물질로부터 PTMEG의 저분자량 분획을 제거한다. 이 방법을 배치식으로 운용할 경우, 시클로헥산이 PTMEG 출발 물질의 중량에 대하여 과량으로 존재해야 한다.

1985년 6월 13일자로 일본 특허 공개 제108424/1985호로 공개된 일본 특허 출원 제215111호(1983)는 메탄올 및(또는) 에탄올의 존재 하에서 PTMEG출발 물질을 물과 접촉시키는 것을 포함하는 분자량 분포가 아주 좁은 PTMEG의 분별 침전법을 기재하고 있다. 필요한 물의 양은 메탄올 양의 1.7배 이하, 또는 에탄올 양의 3.0배 이하이며, 목적 PTMEG 분획의 침전은 존재하는 물의 양으로 제어할 수 있다.

미합중국 특허 제4,762,951호(율러에게 허여, 바스프사에 양도)는 폴리테트라히드로푸란(PTHF=PTMEG) 및 테트라히드로푸란과 알킬렌 옥사이드의 공증합체의 분자량 분포를 협소화하는 방법을 기재하고 있는데, 이 방법은 정치시 3상으로 분리되도록 조절한 알칸올, 탄화수소, 및 물로 이루어진 용매 혼합물에 중합체를 혼합시키고, 3상을 서로 분리해 내고, 하부 2상 각각으로부터 분자량 분포가 더 협소한 중합체를 단리해내는 것이다. 최상층을 본질적으로 모든 시클릭 에테르 올리고머를 포함한다고 기재하고 있다.

상기한 모든 방법은 PTMEG를 분별하여 분자량 분포가 협소한 PTMEG를 생산하는데 용매 혼합물을 사용한다. 상업적으로 사용되는 용매 추출 기술에는 높은 투자 비용과 다수의 단위 공정이 연관되어 있다.

미합중국 특허 제3,925,484호(베이커에게 허여, 듀폰사에 양도)는 약 120 내지 150℃의 온도에서 PTMEG를 부분적으로 해중합시켜 약 1.3내지 1.7의 협소한 분자량 분포를 가지는 PTMEG를 생산하는 방법을 특허 청구하고 있다. 이 경우에 저분자량 분획은 부분적인 해중합 방법에 의하여 테트라히드로푸란(THF)으로 매우 빨리 전환된다. 이 방법이 분자량 분포가 협소한 PTMEG를 생산한다고는 하지만, 중합체의 상당량이 보다 저가의 THF로 전환되기 때문에 이 방법의 사용에는 제한이 있다.

미합중국 특허 제4,585,592호(율러에게 허여, 바스프사에 양도)는 폴리옥시부틸렌/폴리옥시알킬렌 글리콜 중에서 시클릭 에테르 올리고머 (OCE)의 함량을 감소시키는 방법을 기재하고 있는데, 이 방법에서는 표백토의 촉매 작용 하에 반응성 수소를 함유하는 화합물의 존재 하에서 테트라히드로푸란과 1,2-알킬렌 옥사이드의 공중합으로 생성된 공중합체를 승온 및 감압 하에서 증류한다. 이 방법의 개선점은 : 증류에 앞서 공중합체를 20 내지 110℃의 온도에서 산소 또는 산소-함유 기체로 처리하고 ; 이어서 200℃ 이상의 온도에서 감압 하에 증류를 수행하는 것이다.

테트라히드로푸란/프로필렌 옥사이드 공중합체로부터 잔류 단량체를 제거하고 80℃에서 공기로 처리한 후에 얻은 생성물을 회전 증발기에 넣고 2밀리바의 압력 하에서 220℃로 가열하였다. 그러면 증류액(7 중량%)은 주로(80%) 휘발성 시클릭 에테르 올리고머로 이루어져 있었는데, 이들의 고리는 1 내지 3개의 옥시프로필 또는 옥시부틸기를 함유하였다. PTMEG 방법이 공기를 배제하는 대책과 함께 운용되는 것에 유의한다. 그 이유는 말단 히드록실기가 카르복실산기로 산화되어 소실되고, 그러면 사용자는 중합체 용도로서 그들이 부적합하다는 것을 발견하게 되기 때문이다. 상기 특허의 제3단, 25 내지 35행에서는 210℃ 이상에서 시판 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜이 불안정함을 언급하고 있다. 따라서, 본 발명자들은 350 내지 400℃의 높은 온도에서 PTMEG가 안정하다는 것은 선행 기술로는 기대하기 어렵다고 믿는다.

테트라히드로푸란의 중합에 중합체 촉매를 사용하는 것 역시 보고되어 있다. 미합중국 특허 제4,163,115호(하인존 등에게 허여, 듀폰사에 양도)는 술폰산 말단기를 함유한 플루오르화 수지를 촉매로 사용하면 반응 매질에 아실륨 이온 전구체를 첨가함으로써 PTMEG의 분자량을 조절할 수 있다고 기재하고 있다. 전형적으로는 아실륨 이온 전구체가 카르복실산의 무수물이다. 아세트산 무수물이 이 목적을 위해 통상적으로 사용된다. 몇몇 다른 고상 비가수분해성, 재활용성 촉매 역시 보고되어 있다. 반응 생성물은 말단봉쇄된 PTMEG의 에스테르로서 그를 알칸올(메탄올)과 용이하게 반응시켜 최종 생성물 PTMEG를 제공하고 부산물로서 메틸 아세테이트를 생성시킨다. 이 방식으로 생산된 PTMEG의 분자량 분포 매개변수는 플루오로술폰산(FSA) 촉매 중합 공정을 사용하여 생산된 미세적 PTMEG와 유사하다.

즉 :

분산도 = 2.0-2.1

MWR = 2.3-2.6

저분자량(LMW) 분획을 중합체로부터 쉽게 세척해 제거할 수 있지만 세척 단계에 연관된 환경 및 에너지 비용은 엄청난 것이다. 이 밖에도, 분자량 분포가 협소한(NMWD) PTMEG는 이 방법으로 생산할 수 없다.

미합중국 특허 제4,510,333호(프록메이어에게 허여, 듀폰사는 양도)는 테트라히드로푸란 단량체와 음이온성 개시제를 중합의 정도가 최소한이 되는 몰비로, 최대량의 삼급 옥소늄 이온의 형성을 촉진하는 온도, 바람직하게는 40 내지 60℃에서 합한 다음, 반응물을 신속히 -25 내지 +25℃로 냉각시키고, 그 다음 중합을 완결시키기에 충분한 테트라히드로푸란을 첨가함으로써 분자량 분포가 협소한 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜을 제조하는 방법을 기재하고 있다. 목적하는 분자량 및 분자량 분포가 달성되었을 때 중합을 중지시키고 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜을 단리한다.

이 방법으로 얻은 분자량 분포(MWD)가 1.1 내지 1.4인 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜이 특허청구되어 있다.

[발명의 요약]

본 발명은 약 400 내지 약 4000의 분자량을 가지며, 약 1.20 내지 1.8의 분산도를 가지는 PTMEG의 개선된 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 약 400 내지 약 3000의 평균 분자량을 가지며, 약 1.6 내지 2.3의 분산도를 가진 PTMEG를 함유한 출발 물질을 이용한 것이다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 방법의 주요 구성부 및 그들의 연결관계를 예시하는 단순화된 공정 흐름도이다.

[도면의 상세한 설명]

제1도는 2단계식 단거리 증발 시스템을 도시한 것이다. 공급 PTMEG는 11을 통해 12에 전반적으로 도시된 1단계단거리 증발기로 공급된다. 공급 PTMEG는 기어 모터(15)에 연결된 축(14)에 의해 회전되는 생성물 분배판(13)위로 떨어진다. 공급 PTMEG는 원심력에 의해 가열 피복(16)의 내벽으로 뿌려지고 가열 피복(16)을 따라 아래로 흐른다. 가열 피복(16)의 내벽은 17 및 18로 표시된 회전 와이퍼로 연속적으로 닦여진다. 일반적으로 생성물 분배판(13)에 의해 환상 경로로 구동되는 축에 각각 부착된 3쌍의 롤러가 사용된다. 롤러는 목적하는 두께의 얇은 막이 가열 피복(16)의 내벽에 유지되는 것을 보장하는 역할을 한다. 가열기 순환 유체는 20에서 가열 피복(16)의 내부로 공급되고 21에서 제거되어 가열 피복(16)의 내벽을 원하는 온도로 유지해 준다. 1단계 단거리 증발기(12) 내에 원하는 압력을 유지하기 위해 도시되지 않은 수단에 의해 배기용 진공이 22에 연결된다. 내부 응축기(23)에서 24를 통해 냉각수가 공급되고 냉각수는 25에서 배출되어 내부 응축기(23)을 원하는 온도로 유지시켜 준다. 내부 응축기(23) 상에 응축되는 증류액은 26에서 수거된다. 가열 피복(16)의 내벽을 흘러내료온 PTMEG 잔류물은 수집되어 27에서 배출된다.

잔류물 배출관(27)은 30에 전반적으로 도시된 또다른 단거리 증발기에 연결되어 있다. PTMEG 잔류물은 기어 모터(33)에 연결된 축(32)에 의해 회되도는 생성물 분배판(31) 위로 떨어진다. 잔류 PTMEG는 원심력에 의해 가열 피복(34)의 내벽으로 뿌려지고 가열 피복(34)를 따라 아래로 흐른다. 가열 피복(34)의 내벽은 35 및 36으로 표시된 회전 와이퍼로 연속적으로 닦여진다. 여기서도 각 축이 생성물 분배판(31)에 의해

환상 경로로 구동되는 3쌍의 롤러가 일반적으로 사용된다. 롤러는 역시 목적하는 두께의 얇은 막이 가열 피복(34)의 내벽에 유지되는 것을 보장하는 역할을 한다. 가열기 순환 유체는 37에서 가열 피복(34)의 내부로 공급되고 38에서 제거되어 가열 피복(34)의 내벽을 원하는 온도로 유지해 준다. 2단계 단거리 증발기(30) 내에 원하는 압력을 유지하기 위해 도시되지 않은 수단에 의해 배기용 진공이 40에 연결된다. 내부 응축기(41)에서 42를 통해 냉각수가 공급되고 냉각수는 43에서 배출되어 내부 응축기(41)을 원하는 온도로 유지시켜 준다. 내부 응축기(41) 상에 응축되는 증류액은 44에서 수거된다. 가열 피복(34)의 내벽을 흘러내려온 PTMEG 잔류물(생성물)은 수집되어 45에서 배출된다.

제1도에 도시된 증류 기구의 유형은 본 발명의 방법의 성공에 필수적인 아주 낮은 압력을 사용할 수 있게 해 준다. 1단계식 단거리 증류 기구에서는 0.001 내지 1.0 밀리바의 증발 압력을 사용하였다. 직렬로 연결된 두 개의 단거리 증류 기구를 사용하는 바람직한 2단계식 시스템에서는 최종 단거리 증류 기구에서의 증발 압력이 바람직하게는 0.01 밀리바 정도로써, 이것은 1.2 내지 1.8 범위의, 바람직하게는 1.25 내지 1.40의 분산도에 해당하는 협소한 수 평균 분자량 분포를 제공한다. 일반적으로 단거리 증류 기구에 사용되는 온도는 140 내지 400℃가 되며, 170 내지 350℃가 바람직한 범위이다.

[발명의 상세한 설명]

본 명세서에서는 대표적인 분자량 분포 매개변수이면서 하기에 나타낸 의미를 가지는 몇 가지 용어를 본 발명을 설명하기 위해 사용한다 :

수 평균 분자량 (Mn)

$$Mn = \frac{\text{모든 i 값에 대한 (Wi)의 합}}{\text{(Wi/Mi)의 합}} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

여기서 : Wi는 중합체류/올리고머 "i" 의 중량

Mi는 중합체루/올리고머 "i" 의 분자량

Mn은 적정에 의한 말단기 분석으로 결정한다.

중량 평균 분자량 (Mw)

$$Mw = \frac{\text{모든 i 값에 대한 [(Wi)(Mi)]의 합}}{\text{모든 i 값에 대한 (Wi)의 합}}$$

Mw는 겔 투과 크로마토그래피 또는 액체 크로마토그래피로 결정한다.

[분산도/다분산도(Mw/Mn)]

본 명세서에서 상호교환적으로 사용되는 분산도 또는 다분산도는 분자량 분포 또는 MWD의 보편적으로 용인된 척도이다. 분산도의 값이 낮을수록 대상 PTMEG 시료의 분자량 분포가 더 협소하다.

[분자량 비(MWR)]

분바량 비(MWR)는 분자량 분포의 폭의 또다른 척도로서, 중합체의 용융 점도에 다음과 같이 관련된다 :

$$MWR = \frac{(1160)(n)(0.493)}{Mn} \quad \cdots\cdots \quad (2)$$

여기서 : n은 포아즈(poise)로 나타낸 용융 점도이고,

Mn은 식(1)에서 정의한 수 평균 분자량이며, 적정에 의한 말단기 분석으로 결정한다.

PTMEG는 상업적으로는 무수 THF를 강산 촉매의 존재 하에서 중합시킴으로써 제조된다. 대부분의 상업적인 공장에서는 플루오로술폰산(FSA)을 촉매로 사용한다. FSA를 촉매로 사용할 때에는, 중합 반응기에서 생산된 중합체는 PTMEG의 황산 에스테르인 것으로 여겨지며, 폴리올 생산물을 더 높고, 더 경제적인 수율로 얻기 위해 이것을 물로 가수분해한다. 그 결과 얻어지는 수성 중합체 분산액으로부터 통상적인 증기 스트리핑에 의해 미반응 THF를 제거한다. 그 다음 불순한 PTMEG의 산성 수성 분산액을 물로 세척한다. 세척의 목적은 두 가지 : (1) 중합체 분산액으로부터 황산 및 플루오르화수소산을 제거하는 것과 (2) 저분자량 물질의 물에 대한 더 높은 용해도를 이용하여 중합체로부터 저분자량 PTMEG를 제거하는 것이다. 전형적으로는 중합 단계에서 생성된 중합체의 분자량 분포 매개변수는 :

분산도 = 2.0-2.1

MWR = 2.3-2.6

그러나, 상업적으로 시판 가능한 정규 PTMEG의 분자량 분포는 반응기에서 생산된 중합체보다 더 협소하다 :

분산도 = 1.5-1.8

MWR = 1.95-2.05

몇몇 특별한 용도에 요구되는 분자량 분포가 협소한(NMWD) PTMEG의 분자량 분포 매개변수는 극도로 엄격하다 :

분산도 = 1.25-1.40

MWR = 1.5-1.7

통상적인 FSA 촉매식 THF 중합 시스템에서는 저분자량(LMW) PTMEG 분획은 중합체에서 세척 제거된다. 일반적으로 PTMEG 세척에서 상당량의 수성 산성 유출액이 생겨난다. 미합중국 특허 제4,115,408호(베이커에게 허여, 듀폰사에 양도)에 LMW PTMEG를 고온 해중합 공정에 의해 테트라히드로푸란으로 전환시킴으로써 용해된 LMW PTMEG를 회수하는 방법이 제공되어 있다.

[방법의 구성]

분산도를 감소시키는 방법은 플루오로술폰산을 중합 촉매로 사용한 상기에 기술한 전형적인 상업적 제조 방법에서 얻어지는 분자량 분포가 폭넓은 PTMEG 생성물에서 출발한다. 이 방법은 또한 상이한 분자량의 PTMEG 롯트의 배합물을 비롯한 다른 유사한 방법 어느 것에서나 PTMEG의 MWD를 협소화시키는데 사용할 수 있다.

PTMEG의 분자량 분포를 협소화하는 본 방법은 먼저 실험실 내에서 제1도에 나타낸 단계 중의 하나와 유사한 1단계식 유리 단거리 증류 유닛으로 수행되었다. 이 유닛 "조제실" 은 PTMEG 공급 물질을 위한 공급 저장고이다. 증류에 요구되는 온도는 고온 오일 시스템에 의해 150 또는 210℃로 유지되고, 전체 증류 경로는 진공 펌프에 의해 1.0 내지 0.1 밀리바로 유지되었다. PTMEG는 증류 컬럼 내에서 약 100 회전/분으로 회전되는 롤러 또는 와이퍼가 달린 기계팔을 이용하여 가열된 수직면을 가로질러 얇은 막 내로 균일하게 분배되었다. 증발한 저비점 분획은 내부 응축기의 표면에서 응축되고, 응축물은 하부 보일러 플라스크에 수집되었다. 가열된 막으로부터 고분자량 PTMEG 분획은 상부 보일러 플라스크에 수집되었다. 이 유닛 내의 중합체 체류 시간은 10분이었다. PTMEG 공급속도는 대략 1mL/분 이었다. 이 실험의 결과를 표 1에 나타내었다.

테라탄(TERATHANE)(R) 1,000은 명목상 수 평균 분자량이 1,000이고, Mw/mN이 1.75인 시판 PTMEG이다. 테라판(R) 2,000은 명목상 수 평균 분자량이 2,000이고, Mw/Mn이 1.85인 시판 PTMEG이다. PTMEG 250은 명목상 수 평균 분자량이 250이고, Mw/Mn이 낮은 상업적으로 구할 수 있는 PTMEG이다.

[표 1]

PTMEG의 단거리 증류

실시예 1

테라탄(R) 1,000의 증류

	Mn	Mw/Mn	Mn 계산치	압력 밀리바	고온 오일 ℃
공급 PTMEG	1008	1.74			
증류액	294			0.1	150
잔류물	1055	1.70		0.1	150

실시예 2

PTMEG 250 6.5 %를 테라탄(R) 1,000과 배합시킴

공급 PTMEG	863	1.91	830		
증류액	268			0.3	150
잔류물	974	1.77		0.3	150

실시예 3

PTMEG 250 1.56 %를 테라탄(R) 2,000과 배합시킴

공급 PTMEG	1802	2.075		
증류액	261		0.3	150
잔류물	2099	1.82	0.3	150

실시예 4

테라탄(R) 1,000의 증류

공급 PTMEG	1000	1.75		
증류액	361		0.1	210
잔류물	1165	1.66	0.1	210

PTMEG시료의 단거리 증류의 두 번째 시리즈는 제1도에 나타낸 기구인 공급 속도를 높이도록 설계된 시험 유닛을 사용하여 수행되었다. 에르트베크(Klaus J. Erdweg)의 "분자 및 단거리 증류"에 대한 훌륭한 설명이 문헌[(Chemistry and Industry (London), 1983년 5월 2일, pp. 342-345]에 기재되어 있다. 이러한 유닛에서, PTMEG 공급 속도는 대개 8 내지 10Kg/시로 조절된다. 사용된 시험 유닛의 개략도가 제1도에 나타나 있다. 사용한 시스템은 2단계식 강철(316) 유닛이고, 증발기 표면은 0.1㎡/증발기였다. 공급 PTMEG는 첫 번째 단거리 증발기내로 펌프되고, 여기서 일리노이주 졸리엣 소재 유아이씨 사(UIC Inc., Joliet, Illinois)로부터 구할 수 있는 고효율의 자가세척 롤러 와이퍼 시스템을 이용하여 얇은 막 내로 분배되었다. 롤러 와이퍼 시스템은 상부 받침판이 달린 와이퍼 통 및 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE) 롤러를 위한 인도용 막대의 받침에 의해 상호 연결된 안정화 고리로 이루어졌다. 공급 PTMEG는 원심력에 의해 상부의 회전 분배판에서 증발기 표면의 상부로 뿌려졌다. 유리 섬유 강화 PTFE로 된 후속 롤러가 즉시 생성물을 균일한 두께의 막으로 펼쳤다. 인도용 막대 위에 아주 큰 틈을 두고 지지된 롤러 역시 원심력에 의해 생성물 막 내로 압착되었다. 롤러 내부에는 생성물 잔류물이 전혀 남아있지 않았다. 소량의 물질도 원심력에 의해 쉽사리 롤러 내부에서 압착되어 나왔다. 따라서, 열분해를 일으킬 생성물 잔류물은 없었다. 눈에 띄는 분해가 전혀 없이 내부 응축기의 표면에 응축된 증발된 저분자량 PTMEG는 응축물 플라스크에 수집되었다. 외부 냉각 트랩이 존재할 수도 있는 잔류 증기를 모두 응축시켰다. 마지막으로, 있을지도 모르는 비응축성 성분은 3개의 진공 펌프-날개 펌프, 루츠(Roots) 송풍기 및 확산 펌프에 의해 흡인되었다. 세 개의 펌프 모두는 요구되는 진공의 정도에 따라 사용되었다. 고분자량 종류는 후속적으로 압력 배리어를 거쳐 두 번째의 단거리 증발기로 흘러들어가고, 거기서 증류액 수용기에 수집되는 증류액 II와 잔류물로 분리되었다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

PTMEG 시료의 시험 유닛 종류

공급 PTMEG는 6.5%(Mn 250)와 93.5%(Mn=982,MWR=2.06) 배합물로 구성되어 최종적으로 PTMEG(Mn=818, MWR=2.40, 점도=40℃에서 2.90 포아즈)가 되었다.

실시예 5,6,7 및 8에서는 유아이씨(UIC) 사의 단일 단계식 KD-10 유닛을 사용하였다. 이 실시예들에서는 각 단계에 D16A 날개 펌프로 된 진공 펌프를 사용하였다.

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
공급 열	51 ℃	53℃	56 ℃	57 ℃
공급 온도	49 ℃	51℃	55 ℃	57 ℃
증발기 1 내부 온도	172 ℃	178 ℃	178 ℃	184 ℃
증발기 1 외부 온도	171 ℃	177 ℃	179 ℃	182 ℃
배출관 잠금쇠	104 ℃	99 ℃	98 ℃	99 ℃
증발기 2 내부 온도	175 ℃	179 ℃	179 ℃	184 ℃
증발기 2 외부 온도	174 ℃	178 ℃	178 ℃	183 ℃
응축기 1	41 ℃	42 ℃	40 ℃	41 ℃
응축기 2	41 ℃	43.6 ℃	19 ℃	40 ℃
잔류물 온도	76 ℃	72 ℃	75 ℃	78 ℃
트랩 1 온도	-29 ℃	-36 ℃	-35 ℃	-37 ℃
트랩 2 온도	-30 ℃	-37 ℃	-37 ℃	-37 ℃
압력 1	0.8 밀리바	0.4 밀리바	0.4 밀리바	0.4 밀리바
압력 2	0.8 밀리바	0.05 밀리바	0.06 밀라바	0.1 밀리바
증류액 1	2.04 %	3.63 %	3.07 %	2.30 %
증류액 2	1.20 %	4.12	4.06	3.87
잔류물	96.75 %	92.25	92.87	93.83
총중량	3589.30 g	2948.40 g	2403.60 g	3325.20 g
중지 시간	30분	25분	15분	13분
공급 시간	7.2 kg/시	7.2 kg/시	9.6 kg/시	15.3 kg/시
공급 PTMEG Mn	982	982	982	982
공급 PTMEG MWR	2.40	2.40	2.40	2.40
증류액 Mn	356	269	267	269
증류액 MW	362	279	277	269
잔류물:				
Mn	933	1035	1014	989
MWR	2.13	1.97	2.00	2.05
분산도	1.76	1.68	1.70	1.72
물, ppm	<20	<20		
OCE, ppm				

이 단거리 증류 시리즈의 공급물 및 잔류물은 기체 크로마토그래피(GC)에 의하면 하기의 직쇄 올리고머(2,3,4,5) 및 시클릭 올리고머(C3,C4,C5) 에테르 함량을 가진 것으로 나타났다. 비교를 위해 시판 PTMEG "테라판" Mn 1000의 올리고머 함량을 표시하였다. 이하 실시예들에서 이들 수치는 내부 표준에 대한 면적 백분율로 나타낸 값이다.

올리고머	PTMEG Mn 1000	공급	실시예 6
2	0.20	2.71	검출되지 않음
C3	0.03	0.05	검출되지 않음
3	1.72	4.62	0.30
C4	0.39	0.31	0.02
4	3.40	3.01	2.97
C5	0.29	0.17	0.07
5	1.33	0.83	1.67

실시예 9,10 및 11의 공급 물질은 상기 실시예 1 내지 8의 것과 동일한 것이었다.

이 실시예들에서 자료 수치는 단일 단계식 KD-10 유닛에서 얻은 것이다.

실시예 9,10 및 11에 사용된 진공 펌프는 WA-150 루츠 펌프/D16A로 구성되었다.

	실시예 9	실시예 10	실시예 11
공급 열	49 ℃	49 ℃	49 ℃
공급 온도	42 ℃	42 ℃	45 ℃
증발기 1 내부 온도	적용 불가능		
증발기 1 외부 온도	적용 불가능		
배출관 잠금쇠	적용 불가능	적용 불가능	적용 불가능
증발기 2 내부 온도	180 ℃	191 ℃	199 ℃
증발기 2 외부 온도	179 ℃	190 ℃	197 ℃
응축기 1	적용 불가능		
응축기 2	40 ℃	40 ℃	41 ℃
잔류물 온도	71 ℃	72 ℃	76 ℃
트랩 1 온도	적용 불가능		
트랩 2 온도	-41 ℃	-40 ℃	-40 ℃
압력 1	적용 불가능		
압력 2	0.04 밀리바	0.06 밀리바	0.08 밀리바
증류액 1	적용 불가능		
증류액 2	8.85 %	7.88 %	6.87 %
잔류물	91.15 %	92.12 %	93.13 %
총중량	765.90 g	2492.60 g	2687.40 g
중지 시간	11분	15분	10분
공급 시간	4.2 kg/시	10.0 kg/시	16.1 kg/시
공급 PTMEG Mn	982	982	982
공급 PTMEG MWR	2.40	2.40	2.40
증류액 Mn	269	257	254
증류액 Mw	284	268	264
잔류물:			
Mn	1076	1017	1001
NWR	1.97	2.04	2.04
분산도	1.70	1.71	1.73
OCE, ppm			

실시예 9의 공급물 및 잔류물의 올리고머 함량은 하기와 같다.

올리고머	공급	잔류물
2	2.71	검출되지 않음
C3	0.05	검출되지 않음
3	4.62	0.07
올리고머	공급	잔류물
C4	0.31	검출되지 않음
4	3.01	0.93
C5	0.17	검출되지 않음
5	0.83	1.16

실시예 12 내지 15의 공급 PTMEG는 시판 PTMEG(Mn=982, MWR=2.06)이었다.

진공 펌프 셋트는 1단계에서는 WA-150/D16A로, 2단계에서는 JET 170 확산 펌프/D16A로 구성되었다.

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
공급 열	51 ℃	52℃	53 ℃	54 ℃
공급 온도	50 ℃	50℃	52 ℃	53 ℃
증발기 1 내부 온도	304 ℃	304 ℃	305 ℃	291 ℃
증발기 1 외부 온도	300 ℃	302 ℃	302 ℃	289 ℃
배출관 잠금쇠	101 ℃	15 ℃	101 ℃	98 ℃
증발기 2 내부 온도	350 ℃	315 ℃	305 ℃	290 ℃
증발기 2 외부 온도	348 ℃	314 ℃	303 ℃	288 ℃
응축기 1	48 ℃	46 ℃	48 ℃	46 ℃
응축기 2	47 ℃	46 ℃	47 ℃	45 ℃
잔류물 온도	73 ℃	75 ℃	71 ℃	71 ℃
트랩 1 온도	-38 ℃	-36 ℃	-37 ℃	-36 ℃
트랩 2 온도	-38 ℃	-37 ℃	-37 ℃	-37 ℃
압력 1	0.04 밀리바	0.04	0.03	0.03
압력 2	0.008	0.004	0.005	0.005
증류액 1	22.59 %	24.57%	17.47 %	22.93 %
증류액 2	14.02 %	7.22 %	34.52 %	4.48 %
잔류물	63.39 %	68.21 %	48.00 %	72.60 %
총 중량	1481.7 g	2153.6 g	3054.1 g	3424.0 g
중지 시간	18분	37분	40분	67분
공급 시간	4.9 kg/시	3.5 kg/시	4.6 kg/시	3.1 kg/시
공급 PTMEG Mn	982	982	982	982
공급 PTMEG MWR	2.06	2.06	2.06	2.06
1단계 증류액:				
Mn	540	445	452	
MWR	1.97			
분산도		1.16	1.16	
2단계 증류액:				
Mn		635	637	724
분산도		0.18	0.16	1.10
잔류물:				
Mn	1760	1548	1530	1528
MWR		1.59	1.59	1.56
분산도	1.32	1.30	1.30	1.30
물, ppm	<20			
OCE, ppm				

실시예 14의 공급물 및 잔류물의 저분자량 직쇄 및 시클릭 올리고머의 함량을 다음에 나타내었다.

올리고머	공급	실시예 14
2	0.25	GC 피크 검출되지 않음
C3	0.05	GC 피크 검출되지 않음
3	2.59	GC 피크 검출되지 않음
C4	0.58	GC 피크 검출되지 않음
4	3.68	GC 피크 검출되지 않음
C5	0.39	GC 피크 검출되지 않음
5	0.99	GC 피크 검출되지 않음

실시예 16 내지 21에 사용된 공급 PTMEG는 98.5% PTMEG 1800중에 1.5% PTMEG 250를 가한 배합물로서 Mn이 1605이고 MWR이 2.19였다.

실시예 16 내지 18에 사용된 진공 펌프 셋트는 각 단계에 D16A로 구성되었다.

실시예 19 내지 21에 사용된 진공 펌프 셋트는 단일 단계식 KD-10에 WA-150 루츠 펌프/D16A로 구성되었다.

	실시예 16	실시예 17	실시예 18
공급 열	52 ℃	54 ℃	55 ℃
공급 온도	50 ℃	53 ℃	55 ℃
증발기 1 내부 온도	179 ℃	184 ℃	189 ℃
증발기 1 외부 온도	171 ℃	177 ℃	179 ℃
배출관 잠금쇠	103 ℃	107 ℃	116 ℃
증발기 2 내부 온도	179 ℃	184 ℃	190 ℃
증발기 2 외부 온도	178 ℃	183 ℃	189 ℃
응축기 1	42 ℃	42 ℃	42 ℃
응축기 2	41 ℃	41 ℃	41 ℃
잔류물 온도	71 ℃	76 ℃	80 ℃
트랩 1 온도	-34 ℃	-33 ℃	-33 ℃
트랩 2 온도	-34 ℃	-34 ℃	-34 ℃
압력 1	0.4 밀리바	0.4	0.5
압력 2	0.05 밀리바	0.06	0.06
증류액 1	1.00 %	0.78	0.65
증류액 2	1.08 %	1.16	1.14
잔류물	97.92 %	98.05	98.21
총중량	3011.10 g	3133.80	2613.10
중지 시간	25분	17분	10분
공급 시간	7.2 kg/시	11.1	15.79
공급 PTMEG Mn	1605	1605	1605
공급 PTMEG MWR	2.19	2.19	2.19
증류액 1과 2 통합:			
Mn	355	273	258
분산도	1.38	1.08	1.05
잔류물:			
Mn	1806	1804	1787
분산도	1.83	1.77	1.83
MWR	1.92	2.00	2.01
물, ppm	<20		

	실시예 19	실시예 20	실시예 21
공급 열	49 ℃	49 ℃	49 ℃
공급 온도	38 ℃	38 ℃	38 ℃
증발기 1 내부 온도	--- 적용 불가능 ----------		
증발기 1 외부 온도	--- 적용 불가능 ----------		
배출관 잠금쇠	--- 적용 불가능 ----------		
증발기 2 내부 온도	205 ℃	215 ℃	225 ℃
증발기 2 외부 온도	203 ℃	214 ℃	223 ℃
응축기 1	--- 적용 불가능 ----------		
응축기 2	41 ℃	40 ℃	40 ℃
잔류물 온도	71 ℃	76 ℃	80 ℃
트랩 1 온도	--- 적용 불가능 ----------		
트랩 2 온도	-39 ℃	-40 ℃	-39 ℃
압력 1	--- 적용 불가능 ----------		
압력 2	0.15 밀리바	0.09	0.09
증류액 1	--- 적용 불가능 ----------		
증류액 2	2.06 %	2.85 %	2.53 %
잔류물	97.94 %	97.15 %	97.47 %
총 중량	912.00 g	1625.70 g	2359.00 g
중지 시간	11분	10분	10분
공급 시간	5.0 kg/시	9.8 kg/시	14.2 kg/시
공급 PTMEG Mn		1605	1605
공급 PTMEG MWR		2.19	2.19
증류액:			
Mn		254	259
분산도		1.05	1.06
잔류물:			
Mn		1864	1864
분산도		1.93	1.94
물, ppm		1.76	1.76

실시예 20 및 21의 공급물 및 잔류물의 저분자량 직쇄 및 시클릭 올리고머의 함량을 다음에 나타내었다.

올리고머	공급	실시예 20	실시예 21
2	0.99	검출되지 않음	검출되지 않음
C3	0.07	검출되지 않음	검출되지 않음
3	2.02	0.11	0.17
C4	0.52	검출되지 않음	검출되지 않음
4	0.86	0.14	0.18
C5	0.26	검출되지 않음	검출되지 않음
5	0.26	0.13	0.14

다음의 단거리 증류 실험은 0.1㎡의 증발기 표면적을 가진 KD-10 유닛 내에서 수행하였다. 공급 속도는 4.5kg/시(10 1b/시)였고, 단거리 증류 유닛 내에서의 체류 시간은 35초였다.

	실시예 22 내지 25	실시예 26 내지 28	실시예 29 내지 31
Mn	992	1314	1763
점도	3.06	6.53	9.79
MWR	2.03	2.23	2.03
분산도	1.70	1.92	1.85
회분	<5 ppm	0	0
칼슘, 철	0 ppm	0	0
카르보닐 비	0.6	1.8	0.5
안정화제	0.062 %	0.04 %	0.065 %
플루오르	203 ppm	128 ppm	83.5 ppm
공급 속도	4.5 kg/시	4.5 kg/시	4.5 kg/시
단거리 증류에서 체류시간	35.초	35.초	35.초

	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25
온도	275 ℃	300 ℃	325 ℃	350 ℃
증류액 분석				
GC로 측정한 Mn	472	491	527	572
분산도	1.08	1.15	1.09	1.09
증류량, 중량%	18.6	24.2	30.3	35.0
플루오르				315 ppm
잔류물 분석				
GC로 측정한 Mn	1374.	1435.	1525	1627
분산도	1.32	1.28	1.25	1.20
말단기 적정으로				
측정한 Mn	1365.	1450.	1580.	1681.
점도	4.01	4.25	4.53	4.80
MWR	1.69	1.63	1.55	1.50
회분,	<5.	<5.	<5.	<5.
칼슘,	0	0	0	0
철,	0	0	0	0
플루오르				95 ppm
카르보닐 비	1.77	3.16	7.3	11.8
안정화제, %	0.022 %	0.033 %	0.002 %	0.001 %

실시예 26 내지 28

출발 물질

Mn	1314.
점도	6.53
MWR	2.23
분산도	1.92
회분, ppm	0
칼슘, ppm	0
철, ppm	0
카르보닐 비	1.8
안정화제, %	0.04
플루오르, ppm	128.
공급속도, kg/시(lb/hr)	4.5(10).
체류시간, 초	35.

	실시예 26	실시예 27	실시예 28
온도	275 ℃	300 ℃	325 ℃
증류액			
GC로 측정한 Mn	465	478	518
분산도	1.06	1.07	1.09
증류량, 중량 %	12.1	15.3	18.7
플루오르, ppm			313.
잔류물 분석			
GC로 측정한 Mn	1718.	1797.	1886.
분산도	1.69	1.67	1.52
말단기 적정으로			
측정한 Mn	1701.	1815.	1901.
점도	6.84	7.10	7.29
MWR	1.76	1.68	1.63
회분, ppm	<5.	<5.	<5.
칼슘	0	0	0
철	0	0	0
카르보닐 비	0	4.5	0
안정화제, %	0.078	0.002	0.067

실시예 29 내지 31

출발 물질

Mn	1763.
점도	9.79
MWR	2.03
분산도	1.85
칼슘, ppm	0
철, ppm	0
안정화제, %	0.065
카르보닐 비	0.5
플루오르, ppm	83.5
공급 속도, kg/시(lb/시)	4.5(10)
단거리 증류시	
체류시간, 초.	35.

	실시예 29	실시예 30	실시예 31
온도	275 ℃	300 ℃	325 ℃
증류액 분석			
Mn	464	493	529
분산도	1.08	1.09	1.11
플루오르, ppm		235	
증류량, 중량 %	6.3	8.0	9.0
잔류물 분석			
GC로 측정한 Mn	2155.	2280.	2306.
분산도	1.62	1.57	1.54
말단기 적정으로			
측정한 Mn	2092.	2237.	2346.
점도	11.3	11.95	13.01
MWR	1.83	1.76	1.75
회분, ppm	<5.	<5.	<5.
칼슘, ppm	0	0	0
철, ppm	0	0	0
카르보닐 비	0.5	1.6	1.26
안정화제, %	0.013	0.007	0.006

단거리 증류의 상업적 활용이 제공하는 장점은 특정한 중합체 최종 용도를 위해 조정되거나 최적화된 각종 등급의 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜을 생산하는 융통성을 강조한다. 처리 설비 내에서의 20 내지 24시간의 체류 시간 때문에 종래의 연속식 공장으로는 이것을 해낼 수 없다. 예를 들어, 정상 상태 조건하의 상업적 공장에서 Mn이 1,000인 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜에서 Mn이 1,800인 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜을 생산하도록 변경하는 것은 1년의 시간과 수십만 파운드의 분자량 1200 내지 1300에 극도로 높은 다분산도를 가진 전이 물질을 초래한다. 전이 생성물은 대개 중요한 용도에서의 성능에 대한 부정적인 영향 때문에 정규 등급과 배합될 수 없다. 사용 불능 전이 물질의 적절한 처분에는 처리가 어떤 방식으로 수행되든지 비용이 많이 든다. 그러나, 달거리 증류 설비로는 전이 물질이 유용하거나 배합가능한 물질로 분별되도록 할 수 있다.

예를 들어, 단거리 증류의 사용에 의한 Mn 1200 내지 1300의 전이 물질을 사용하기 적당한 Mn 1000등급의 증류액과 Mn 1800 잔류물과 만족스럽게 배합될 수 있는 Mn 1600의 잔류물로 전환될 수 있다. 또는 동일한 Mn 1200 내지 1300의 전이 물질은 Mn 650 등급의 판매용 증류액과 Mn 1800 잔류물과 배합시킬 Mn 1700의 잔류물로 전환될 수 있다. 그렇지 않으면, 단거리 증류에 의한 첫 번째 실시예로부터 생긴 Mn 1600의 잔류물은 증류액으로서 Mn 250을, 그리고 우수한 Mn 1800 잔류물을 배출할 수 있다. 또다른 변법은 반응기에서 Mn 800 물질을 제조하고, 단거리 증류를 사용하여 Mn 250 증류액과 Mn 1000 등급의 잔류물을 얻는 것이다.

PTMEG는 흡습성이 매우 강하다. 물은 폴리올과 경쟁하며 이소시아네이트와 반응하여 폴리우레탄의 분자량 및 화학양론적 성질을 변화시키기 때문에 PTMEG 내의 물은 폴리우레탄 제조자들에게 지속적인 염려의 원인이다. PTMEG의 단거리 증류에서 물의 함량은 언제나 < 20ppm(무수)로 나타났다.

시판되는 조 PTMEG를 물로 세척하여 저분자량 직쇄형 글리콜 올리고머를 제거한다. 동시에, 다소의 극저분자량 시클릭 에테르 올리고머도 부분적으로 제거될 수 있다. 이 수세 단계는 또한 생성물의 다분산도를

낮추기 위해 취해진다. 수세는 자본 집약적인데 이것은 수세의 결과 배출하기 전에 저분자량 분획으로부터 물을 증류시켜 제거하는 것을 필요로 하는 수류가 생겨나기 때문이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기계적으로 닦이는 원통형 증발기 표면을 가진 단거리 증류 기구에 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜을 공급하고, 상기 증발기 표면에 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜의 막을 형성시키고, 상기 증발기 표면은 140 내지 400℃ 및 0.001 내지 1.0 밀리바의 압력으로 유지하고, 증발된 물질을 상기 원통형 증발기의 내부에 부착된 내부 응축기 상에 응축시키고, 1.5 내지 2.05의 감소된 분자량 비와 1.2 내지 1.8의 분산도를 가진 미증발된 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜을 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단거리 증류 기구에 공급되는 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜이 400 내지 4,000의 수평균 분자량을 가지는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단거리 증류 기구에 공급되는 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜의 분자량 비가 2.0 내지 2.6이고, 그의 분산도가 1.8 내지 2.3인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 단거리 증류 기구가 둘 이상의 직렬 연결된 증발기 표면을 가지는 방법.

청구항 5

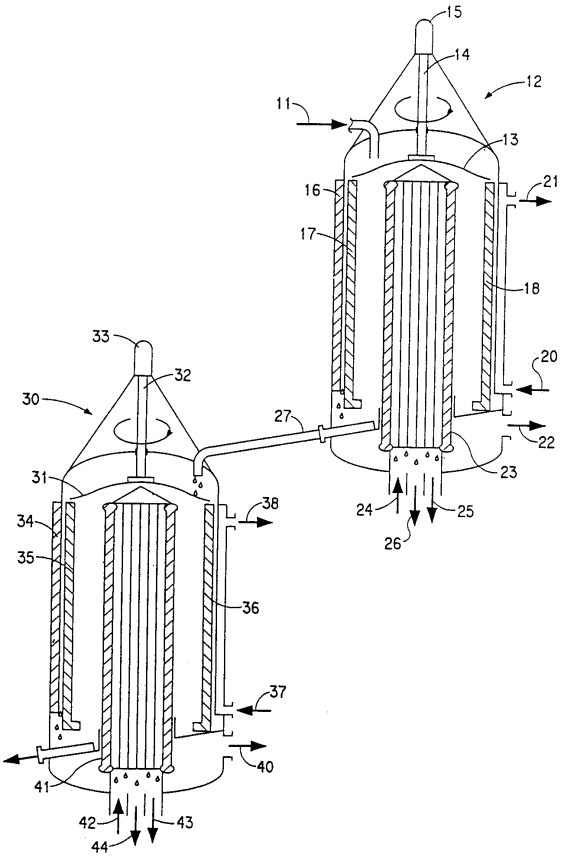
제4항에 있어서, 최종의 단거리 증류 기구의 증발 압력이 0.001 내지 0.01 밀리바인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 분자량 분포가 협소한 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜 생성물이 1.25 내지 1.40의 분산도를 가지는 방법.

도면

도면1


15
14
12
11
13
16
21
17
18
33
20
32
30
27
22
23
31
38
24
25
34
26
35
36
37
40
41
42
43
44