

쉐퍼,발터
독일데-42799라이프링겐인텐바이텐25

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 이재석

(54) 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 폴리에스테르를함유하는 이중 금속 시아니드 촉매

요약

본 발명은 알킬렌 옥시드를 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 다중첨가함으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 신규하고 개선된 이중 금속 시아니드 (DMC) 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매는 이중 금속 시아니드 화합물, 유기 착물 리간드 및 촉매의 양에 기준하여 5 내지 80 중량%의 폴리에스테르를 함유한다. 신규하고 개선된 촉매는 현저하게 폴리에테르 폴리올의 제조를 위하여 보다 단축된 감응 기간 및 동시에 현저하게 향상된 활성을 갖는다.

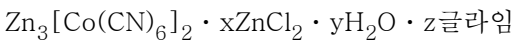
색인어

이중 금속 시아니드 (DMC) 촉매, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리올, 알킬렌 옥시드, 활성 수소 원자

명세서

본 발명은 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 다중첨가함으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 신규하고 개선된 이중-금속 시아니드 (DMC) 촉매에 관한 것이다.

활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 다중첨가하기 위한 이중-금속 시아니드 (DMC) 촉매는 공지되어 있다 (예를 들면, US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 및 US 5 158 922 참조). 폴리에테르-폴리올을 제조하기 위한 DMC 촉매의 용도는 특히 알칼리 금속 수산화물과 같은 알칼리 촉매에 의한 폴리에테르-폴리올의 통상적인 제법과 비교하여 말단 이중 결합을 갖는 1가의 폴리에테르, 즉 모노올 (monool)의 특정 부분을 환원시키는 효과가 있다. 따라서, 얻어진 폴리에테르-폴리올은 고급의 폴리우레탄 (예를 들면, 엘라스토머, 발포체, 코팅)으로 가공될 수 있다. DMC 촉매는 대개 저분자량 유기 착물 리간드, 예를 들면 에테르의 존재하에 금속 염의 수용액을 금속 시아니드 염의 수용액과 반응시켜서 얻는다. 전형적인 촉매의 제법에서는, 예를 들면 염화 아연 (과량) 및 칼륨 헥사시아노코발테이트의 수용액을 혼합한 후, 디메톡시에탄 (글라임)을 형성된 현탁액에 가한다. 글라임 수용액으로 촉매를 여과 및 세척한 후, 하기 일반식의 활성 촉매를 얻는다 (예를 들면, EP 700 949 참조).



JP 4 145 123, US 5 470 813, EP 700 949, EP 743 093 및 EP 761 708에서는 유기 착물 리간드로서 3급-부탄올을 사용함으로써 (그 자체 또는 폴리에테르와 함께(EP 700 949, EP 761 708)) 폴리에테르-폴리올의 제조에 있어 말단 이중 결합을 갖는 1가의 폴리에테르의 특정 부분을 추가로 환원시킬 수 있는 개선된 DMC 촉매를 개시하고 있다. 또한, 개선된 DMC 촉매를 사용함으로써 알킬렌 옥시드를 상응하는 출발 화합물에 다중첨가 반응시키기 위한 감응 시간이 감소되고 촉매 활성이 증가된다.

따라서, 본 발명의 목적은 더욱 개선되고, 공지된 형태의 촉매에 비하여 감응 시간이 현저하게 감소되고, 동시에 촉매 활성이 현저하게 증가되는 알킬렌 옥시드를 상응하는 출발 화합물에 다중첨가시키기 위한 DMC 촉매를 제공하는 것이다. 폴리에테르-폴리올을 제조하는 전체 반응 및 사이클 시간을 감소시킴으로써, 공정의 수익성을 개선시킨다. 이상적으로는, 증가된 활성으로 인해 비용이 매우 많이 드는 촉매의 제거를 더이상 필요로하지 않는 낮은 농도로 촉매가 사용될 수 있고, 생

성물이 폴리우레탄 제조에 직접적으로 사용될 수 있다. 놀랍게도, 최종 촉매의 양에 기준하여 5 내지 80 중량%의 폴리에스테르를 함유하는 DMC 촉매가 감응 시간을 현저하게 단축시키고, 동시에 폴리에테르-폴리올 제조에 있어서 현저하게 증가된 활성을 갖는다는 것이 밝혀져 있다.

본 발명은

a) 이중-금속 시아니드 화합물 및

b) 유기 착물 리간드

를 포함하고, 최종 촉매의 양에 기준하여 5 내지 80 중량%의 폴리에스테르를 함유하는 것을 특징으로 하는 신규하고, 개선된 이중-금속 시아니드 (DMC) 촉매를 제공한다.

본 발명에 따른 촉매는 또한 이중-금속 시아니드 화합물의 제조시, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 물 및(또는), 바람직하게는 5 내지 25 중량%의 수용성 금속 염을 임의로 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 촉매에 적합한 이중-금속 시아니드 화합물 a)는 수용성 금속 염과 수용성 금속 시아니드 염의 반응 생성물이다.

수용성 금속 염은 바람직하게는 일반식 $M(X)_n$ 을 갖고, 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)과 같은 금속에서 선택된다. Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)이 특히 바람직하다. X는 음이온이고, 바람직하게는 할로겐화물, 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 또는 니트레이트로 이루어진 군에서 선택된다. n의 값은 1, 2 또는 3이다.

적합한 금속 염의 예로는 염화 아연, 브롬화 아연, 아세트산 아연, 아세틸아세톤산 아연, 벤조산 아연, 질산 아연, 황산 철(II), 브롬화 철(II), 염화 철(II), 염화 코발트(II), 티오시아나산 코발트(II), 염화 니켈(II) 및 질산 니켈(II)이 있다. 또한, 상이한 금속 염의 혼합물이 사용될 수 있다.

수용성 금속 시아니드 염은 바람직하게는 일반식 $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ 를 갖고, 여기서 M'은 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) 및 V(V)과 같은 금속에서 선택된다. M'은 특히 바람직하게는 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)과 같은 금속에서 선택된다. 수용성 금속 시아니드 염은 하나 이상의 이들 금속을 함유할 수 있다. Y는 알칼리 금속 이온 또는 알칼리토 금속 이온이다. A는 할로겐화물, 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 또는 니트레이트로 이루어진 군에서 선택되는 음이온이다. a 및 b 모두는 1 이상의 정수이고, a, b 및 c에 대한 값은 금속 시아니드 염의 전기중성도가 확보되도록 선택되며, c의 값은 바람직하게는 0이다. 적합한 수용성 금속 시아니드 염의 예로는 칼륨 헥사시아노코발테이트(III), 칼륨 헥사시아노페레이트(II), 칼륨 헥사시아노페레이트(III), 칼슘 헥사시아노코발테이트(III) 및 리튬 헥사시아노코발테이트(III)가 있다.

본 발명에 따른 촉매로 사용될 수 있는 적합한 이중-금속 시아니드 화합물 a)의 예로는 아연 헥사시아노코발테이트(III), 아연 헥사시아노페레이트(II), 아연 헥사시아노페레이트(III), 니켈(II) 헥사시아노페레이트(III) 및 코발트(II) 헥사시아노코발테이트(III)가 있다. 적합한 이중-금속 시아니드 화합물의 또다른 예를, 예를 들면 US 5 158 922 (칼럼 8, 29 내지 66행)에서 찾을 수 있다. 아연 헥사시아노코발테이트(III)가 바람직하게 사용된다.

본 발명에 따른 DMC 촉매는 유기 착물 리간드 b)를 함유하고, 이로 인해 촉매의 활성을 증가시킨다. 적합한 유기 착물 리간드가 일반적으로 공지되어 있고, 상기 언급한 선행 기술에 상세하게 기술되어 있다 (예를 들면, US 5 158 922의 칼럼 6, 9 내지 65행 참조). 착물 리간드는 촉매의 제조중 또는 촉매의 침전 직후에 첨가된다. 착물 리간드는 대개 과량으로 사용된다. 바람직한 착물 리간드는 이중-금속 시아니드 화합물과 착물을 형성할 수 있는, 이중원자를 갖는 수용성 유기 화합물이다. 적합한 유기 착물 리간드는, 예를 들면 알콜, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 술페이드 및 그의 혼합물이다. 바람직한 유기 착물 리간드는, 예를 들면 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 2급-부탄올 및 3급 부탄올과 같은 수용성 지방족 알콜이다. 3급-부탄올이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 DMC 촉매는 최종 촉매의 양에 기준하여 20 내지 85 중량%, 바람직하게는 25 내지 80 중량%의 이중-금속 시아니드 화합물 및 또한 최종 촉매의 양에 기준하여 1 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20 중량%의 유기 착물 리간드를 함유한다.

본 발명에 따른 DMC 촉매는 최종 촉매의 양에 기준하여 5 내지 80 중량%의 폴리에스테르를 함유한다. 바람직한 촉매는 10 내지 60 중량%의 폴리에스테르를 함유한다.

본 발명에 따른 촉매를 제조하기에 적합한 폴리에스테르는쇄내에서 반복 단위로서 에스테르기 (-OCO-)를 함유하는 고분자량의 물질이다. 이들은 일반적으로 다가의 카르복실산과 히드록시 화합물의 중축합에 의해 얻어진다. 폴리에스테르에 대한 또다른 통상적인 제조 방법은 히드록시카르복실산의 중축합, 시클릭 에스테르 (락톤)의 중합, 에폭시드를 갖는 폴리 카르복실산 무수물의 다중침가 및 산 클로라이드와 히드록시 화합물의 알칼리 금속 염과의 반응을 포함한다. 또한, 히드록시 및 카르복시 화합물 모두를 사용하는 에스테르교환 반응이 가능하다.

폴리에스테르를 제조하는 방법은 일반적으로 공지되어 있고, 예를 들면 "Kunststoff Handbuch", volume 7, Polyurethane, 3rd edition, 1993, p. 67 - 74, "High Polymers", volume 16, Polyurethanes; Chemistry and Technology, I. Chemistry, 1st edition, 1962, p.44 - 46, "Ullmanns Encyclopaedie der Technischen Chemie", volume 19, 4th edition, 1982, p. 61 - 88 및 "Houben-Weyl", Methoden der organischen Chemie", volume E20, Makromolekulare Stoffe, 4th edition, 1987, p. 1405 - 1457 등과 같은 문헌에 상세하게 기술되어 있다.

바람직하게 사용되는 폴리에스테르는 일반적으로 포화 또는 불포화 지방족 또는 지환족 또는 방향족 디카르복실산을 히드록실기를 함유하는 이가 또는 삼가 또는 이- 및 삼가 화합물의 혼합물과 중축합시키거나, 출발 물질로서 디올 및(또는) 트리올을 사용하여 락톤 (예를 들면, 카프로락톤)을 개환 중합시킴으로써 얻어지는 평균 분자량이 10,000 미만인 선형 또는 부분적으로 분지된 폴리에스테르이다.

폴리우레탄의 제조에 적합한 평균 분자량이 400 내지 6,000이고 OH 수가 28 내지 300 mg KOH/g인 폴리에스테르가 특히 바람직하게 사용된다. 이러한 폴리에스테르는 일반적으로 다가의 카르복실산과 히드록시 화합물의 중축합에 의해 제조된다. 상기 다가의 히드록시 화합물로 가능한 것에는, 특히 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,12-도데칸디올, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세롤 및 드문 경우에 다소 더 긴 장쇄 트리히드록시 화합물이 있다.

다가의 카르복실산으로 가능한 것에는, 특히 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아젤라산, 세바크산, 푸마르산, 말레산 및 드문 경우에 식물성 불포화 지방산의 이량체화에 의해 얻을 수 있는 소위 "이량체산"이 있다.

감소된 감응 기간 및 증가된 활성 (실시에 7 내지 8 및 비교예 6 및 9를 참조)으로 DMC 촉매를 제조하는데 유기 착물 리간드 및 폴리에스테르 모두가 필요하다. 촉매의 조성은 대개 원소 분석 및 열무게분석법으로 분석된다.

본 발명에 따른 촉매는 결정형, 부분적으로 결정형 또는 무정형일 수 있다. 결정화도는 대개 분말 X-선 회절법에 의해 분석된다.

본 발명에 따른 바람직한 촉매는

a) 아연 헥사시아노코발테이트 (III) 및

b) 3급-부탄올

을 포함하고, 최종 촉매의 양에 기준하여 5 내지 80 중량%의 평균 분자량이 400 내지 6,000이고 OH 수가 28 내지 300 mg KOH/g인 폴리에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 것이다.

본 발명에 따른 개선된 DMC 촉매는 대개 금속 염 (과량)과 금속 시아니드 염을 유기 착물 리간드 및 폴리에스테르의 존재 하에 반응시킴으로써 수용액중에서 제조된다.

바람직하게는, 이러한 제조 방법에서 금속 염 (예를 들면, 화학량론적 과량으로 사용되는 염화 아연 (금속 시아니드 염에 기준하여 50% 이상)) 및 금속 시아니드 염 (예를 들면, 칼륨 헥사시아노코발테이트)의 수용액을 유기 착물 리간드 (예를 들면, 3급-부탄올), 이중-금속 시아니드 화합물 (예를 들면, 아연 헥사시아노코발테이트), 과량의 금속 염, 물 및 형성된 유기 착물 리간드를 포함하는 현탁액의 존재하에 최초 반응시켰다.

유기 착물 리간드는 본 명세서에서 수용액중 하나 또는 모두에 존재하거나 또는, 이중-금속 시아니드 화합물의 침전 직후 현탁액에 첨가된다. 수용액 및 유기 착물 리간드를 격렬하게 교반하며 혼합하는 것이 유리한 것으로 밝혀져 있다.

이어서, 형성된 촉매 현탁액을 폴리에스테르로 처리한다. 폴리에스테르는 바람직하게는 본 과정에서 물과 유기 착물 리간드의 혼합물로 사용된다.

폴리에스테르를 함유하는 촉매를 원심분리 또는 여과와 같은 공지된 기술에 의해 현탁액에서 단리한다.

이어서, 촉매의 활성을 증가시키기 위해, 단리된 촉매를 유기 착물 리간드의 수용액으로 세척하는 것이 유리하다 (예를 들면, 여과 또는 원심분리에 의한 재현탁 및 후속의 새로운 단리에 의해서). 이러한 방법으로, 예를 들면 다중첨가 반응에 불리하게 영향을 주는 염화 칼륨과 같은 수용성 부산물이 본 발명에 따른 촉매에서 제거된다.

수성 세척액중 유기 착물 리간드의 양은 바람직하게는 40 내지 80 중량%이다. 또한, 소량의 폴리에스테르, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%를 수성 세척액에 가하는 것이 유리하다.

촉매를 1회 이상 세척하는 것 또한 유리하다. 예를 들면, 이러한 경우 최초 세척 작업을 반복할 수 있다. 그러나, 추가 세척의 경우 비수성 용액, 예를 들면 유기 착물 리간드 및 폴리에스테르의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

세척된 촉매는 최종적으로 20 내지 100°C의 온도 및 0.1 mbar 내지 정상 압력 (1013 mbar)하에서 임의로는 분쇄 후에 건조될 수 있다.

또한, 본 발명은 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 다중첨가함으로써 폴리에테르-폴리올을 제조하기 위한 본 발명에 따른 개선된 DMC 촉매의 용도를 제공한다.

바람직하게 사용되는 알킬렌 옥시드에는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및 그의 혼합물이 있다. 폴리에테르쇄는, 예를 들면 단 하나의 단량체 에폭시드, 또는 무작위 또는 2 또는 3개의 상이한 단량체 에폭시드를 갖는 블럭을 사용하는 알콕실화에 의해 구성될 수 있다. 추가의 상세한 설명은 문헌["Ullmanns Encyclopaedie der industriellen Chemie", 영문판, 1992, volume A21, p. 670 - 671]에서 찾을 수 있다.

18 내지 2,000의 분자량 및 1 내지 8개의 히드록실기를 갖는 화합물이 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물로서 사용될 수 있다. 예로서 언급되는 것에는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 헥사메틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로오스, 분해된 전분 및 물이 있다.

예를 들면, 상기 언급된 저분자량의 출발 물질로부터 통상적인 알칼리 촉매에 의해 제조되고 200 내지 2,000의 분자량을 갖는 올리고머 알콕실화 생성물인, 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물을 사용하는 것이 유리하다.

본 발명에 따른 촉매에 의해 촉매되는, 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 다중첨가하는 것은 일반적으로 20 내지 200°C, 바람직하게는 40 내지 180°C, 특히 바람직하게는 50 내지 150°C의 온도에서 수행된다. 반응은 0 내지 20 bar의 전체 압력하에서 수행될 수 있다. 다중첨가는 톨루엔 및(또는) THF와 같은 벌크 또는 불활성 유기 용매에서 수행될 수 있다. 용매의 양은 제조되는 폴리에테르-폴리올의 양에 기준하여 대개 10 내지 30 중량%이다.

촉매의 농도는 부여된 반응 조건하에서 다중첨가 반응의 양호한 제어가 가능하도록 선택된다. 촉매의 농도는 일반적으로 제조되는 폴리에테르-폴리올의 양에 기준하여 0.0005 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.1 중량%이다.

본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 폴리에테르-폴리올의 분자량은 500 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 1,000 내지 50,000 g/mol, 보다 바람직하게는 2,000 내지 20,000 g/mol이다.

다중첨가는 연속적으로, 또는 배치 또는 반배치 공정으로 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 촉매는 일반적으로 몇 분에서 수 시간의 감응 시간을 필요로 한다.

폴리에테르-폴리올의 제조에 있어서 감응 시간은 현재까지 공지된 DMC 촉매와 비교하여 본 발명에 따른 신규 촉매의 보조로 현저하게 단축될 수 있다.

동시에, 증가된 활성에 의해 알콕실화 시간이 결과적으로 현저하게 감소된다.

이는 현재까지 공지된 DMC 촉매에 비교하여 전형적으로 60 내지 75%까지 전체 반응 시간 (감응 시간 및 알콕실화 시간의 합)의 단축을 야기한다.

현저하게 증가된 활성으로 인해, 본 발명에 따른 촉매는 일반적으로 생성물의 품질에 불리한 영향을 주지 않고 폴리우레탄의 제조에 있어서의 사용시 폴리올로부터의 촉매의 제거가 생략될 수 있을 정도의 낮은 농도 (제조되는 폴리에테르-폴리올의 양에 기준하여 15 ppm 이하, 실시예 10 참조)로 사용될 수 있다.

실시예

촉매의 제조

<비교예 1>

폴리에스테르를 사용하지 않고, 유기 착물 리간드로서 3급-부탄올을 갖는 DMC 촉매의 제조 (촉매 A, JP 4 145 123에 따른 합성).

15 ml의 증류수중 10 g (73.3 mol)의 염화 아연의 용액을 75 ml의 증류수중 4 g (12 mmol)의 칼륨 헥사시아노코발테이트의 용액에 격렬히 교반하면서 가했다. 이어서 즉시, 50 g의 3급-부탄올과 50 g의 증류수의 혼합물을 형성된 현탁액에 가한 후, 혼합물을 10분 동안 격렬하게 교반하였다. 여과하여 고체를 단리한 후, 125 g의 3급-부탄올과 증류수 (70/30, w/w)의 혼합물을 사용하여 10분 동안 교반하고 다시 여과 제거하였다. 최종적으로, 125 g의 3급-부탄올을 사용하여 10분 동안 1회 더 교반하였다. 여과한 후에, 촉매를 정상 압력하 50°C에서 일정한 중량으로 건조하였다.

건조 분쇄한 촉매의 수득량 : 3.08 g

원소 분석 : 코발트 = 13.6%, 아연 = 27.35%, 3급-부탄올 = 14.2% (폴리에스테르 = 0%).

<실시예 2>

유기 착물 리간드로서 3급-부탄올을 갖고, 선형 폴리에스테르를 사용하는 DMC 촉매의 제조 (촉매 B).

20 ml의 증류수중 12.5 g (91.5 mol)의 염화 아연의 용액을 70 ml의 증류수중 4 g (12 mmol)의 칼륨 헥사시아노코발테이트의 용액에 격렬하게 교반하면서 (24,000 rpm) 가했다. 이어서 즉시, 50 g의 3급-부탄올과 50 g의 증류수의 혼합물을 형성된 현탁액에 가한 후, 혼합물을 10분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 rpm). 이어서, 1 g의 아디프산과 에틸렌 글리콜 (폴리(에틸렌 아디페이트))의 평균 분자량이 2,000 (OH 수 = 55 mg KOH/g)인 선형 폴리에스테르, 1 g의 3급-부탄올 및 100 g의 증류수의 혼합물을 가하고, 혼합물을 3분 동안 교반하였다 (1,000 rpm). 여과하여 고체를 단리한 후, 70 g의 3급-부탄올, 30 g의 증류수 및 1 g의 상기 폴리에스테르의 혼합물을 사용하여 교반하고 (10,000 rpm) 다시 여과 제거하였다. 최종적으로, 100 g의 3급-부탄올 및 0.5 g의 상기 폴리에스테르를 사용하여 10분 동안 1회 더 교반하였다. 여과한 후에, 촉매를 정상 압력하 50°C에서 일정한 중량으로 건조하였다.

건조 분쇄한 촉매의 수득량 : 4.87 g

원소 분석 및 열무게 분석 :

코발트 = 10.0%, 아연 = 20.9%, 3급-부탄올 = 7.5%, 폴리에스테르 = 22.1%.

<실시예 3>

유기 착물 리간드로서 3급-부탄올을 갖고, 부분적으로 분지된 폴리에스테르를 사용하는 DMC 촉매의 제조 (촉매 C).

실시예 2의 폴리에스테르 대신 아디프산과 디에틸렌 글리콜의 트리메틸올프로판에 의해 약하게 분지된 평균 분자량이 2,300 (OH 수 = 50 mg KOH/g)인 폴리에스테르를 사용하는 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 제조하였다.

건조 분쇄한 촉매의 수득량 : 3.85 g

원소 분석 및 열무게 분석 :

코발트 = 12.2%, 아연 = 25.7%, 3급-부탄올 = 7.1%, 폴리에스테르 = 12.3%.

<비교예 4>

폴리에스테르를 사용하고, 유기 착물 리간드로서 3급-부탄올을 사용하지 않는 DMC 촉매의 제조 (촉매 D).

20 ml의 증류수중 12.5 g (91.5 mol)의 염화 아연의 용액을 70 ml의 증류수중 4 g (12 mmol)의 칼륨 헥사시아노코발테이트의 용액에 격렬하게 교반하며 (24,000 rpm) 가했다. 이어서 즉시, 1 g의 실시예 2의 폴리에스테르 및 100 g의 증류수의 혼합물을 형성된 현탁액에 가한 후, 혼합물을 10분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 rpm). 여과하여 고체를 단리한 후, 1 g의 폴리에스테르 및 100 g의 증류수의 혼합물을 사용하여 10분 동안 교반하고 (10,000 rpm) 다시 여과 제거하였다. 최종적으로, 0.5 g의 폴리에스테르 및 100 g의 증류수의 혼합물을 사용하여 10분 동안 1회 더 교반하였다. 여과한 후에, 촉매를 정상 압력하 50°C에서 일정한 중량으로 건조하였다.

건조 분쇄한 촉매의 수득량 : 5.27 g

원소 분석 및 열무게 분석 :

코발트 = 9.5%, 아연 = 16.6%, 폴리에스테르 = 25.0% (3급-부탄올 = 0%).

<비교예 5>

유기 착물 리간드로서 3급-부탄올을 갖고, 폴리에스테르를 사용하는 DMC 촉매의 제조 (촉매 E, EP 700 949에 따른 합성).

20 ml의 증류수중 12.5 g (91.5 mol)의 염화 아연의 용액을 70 ml의 증류수중 4 g (12 mmol)의 칼륨 헥사시아노코발테이트의 용액에 격렬하게 교반하며 (24,000 rpm) 가했다. 이어서 즉시, 50 g의 3급-부탄올과 50 g의 증류수의 혼합물을 형성된 현탁액에 가한 후, 혼합물을 10분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 rpm). 이어서, 1 g의 평균 분자량이 2,000 (OH 수 = 56 mg KOH/g)인 폴리프로필렌 글리콜, 1 g의 3급-부탄올 및 100 g의 증류수의 혼합물을 가하고, 혼합물을 3분 동안 교반하였다 (1,000 rpm). 여과하여 고체를 단리한 후, 70 g의 3급-부탄올, 30 g의 증류수 및 1 g의 상기 폴리에테르의 혼합물을 사용하여 교반하고 (10,000 rpm) 다시 여과 제거하였다. 최종적으로, 100 g의 3급-부탄올 및 0.5 g의 상기 폴리에스테르의 혼합물을 사용하여 10분 동안 1회 더 교반하였다. 여과한 후에, 촉매를 정상 압력하 50°C에서 일정한 중량으로 건조하였다.

건조 분쇄한 촉매의 수득량 : 6.23 g

원소 분석 및 열무게 분석 :

코발트 = 11.6%, 아연 = 24.6%, 3급-부탄올 = 3.0%, 폴리에스테르 = 25.8%.

<폴리에테르-폴리올의 제조>

일반적인 방법

50 g의 폴리프로필렌 글리콜 출발 물질 (분자량 = 1,000 g/mol) 및 3 내지 20 mg의 촉매 (제조되는 폴리에테르-폴리올의 양에 기준하여 15 내지 100 ppm)를 초기에 불활성 가스 (아르곤)의 존재하에 500 ml의 압력 반응기에 채우고, 교반하며 105°C로 가열하였다. 이어서, 프로필렌 옥시드 (대략 5 g)를 전체 압력이 2.5 bar로 상승할 때까지 한 번에 계량투여하였다. 또한, 반응기내 압력의 강하가 가속될 경우에만 추가로 프로필렌 옥시드를 계량투여하였다. 이러한 압력 강하의 가속화는 촉매가 활성화됨을 나타낸다. 이어서, 잔류 프로필렌 옥시드 (145 g)를 전체 압력이 2.5 bar로 일정하게 유지되도록 계량투여하였다. 프로필렌 옥시드의 계량투여가 종결된 경우 및 105°C에서 5시간 동안 반응시킨 후, 휘발성 내용물을 90°C (1 mbar)에서 증류 제거하고, 이어서 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

얻어진 폴리에테르-폴리올을 OH 수, 이중 결합 함량 및 분자량 분포 Mw/Mn (MALDI-TOF-MS)의 측정에 의해 분석하였다.

반응의 진행은 시간/전환 곡선 (프로필렌 옥시드 소비 [g] 대 반응 시간 [분])을 사용하여 모니터하였다. 감응 시간은 시간/전환 곡선의 가장 경사가 급한 점에서의 접선과 시간/전환 곡선의 연장된 기준선의 교차점으로부터 결정되었다.

촉매의 활성을 나타내는 프로폭실화 시간은 촉매 활성 (감응 기간의 종결)과 프로필렌 옥시드 계량투여의 종결 사이의 기간에 상응하였다.

총 반응 시간은 감응 및 프로폭실화 시간의 합이었다.

<비교예 6>

촉매 A (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르-폴리올의 제조

감응 시간		290 분
프로폭실화 시간		165 분
총 반응 시간		455 분
폴리에테르-폴리올	OH 수 (mg KOH/g)	28.5
	이중 결합 함량 (mmol/kg)	6
	M _w /M _n	1.12

<실시예 7>

촉매 B (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르-폴리올의 제조

감응 시간		80 분
프로폭실화 시간		55 분
총 반응 시간		135 분
폴리에테르-폴리올	OH 수 (mg KOH/g)	29.7
	이중 결합 함량 (mmol/kg)	5
	M _w /M _n	1.04

<실시예 8>

촉매 C (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르-폴리올의 제조

감응 시간		70 분
프로폭실화 시간		50 분
총 반응 시간		120 분
폴리에테르-폴리올	OH 수 (mg KOH/g)	29.6
	이중 결합 함량 (mmol/kg)	5
	M _w /M _n	1.04

<비교예 9>

촉매 D (100 ppm)를 사용하는 폴리에테르-폴리올의 제조

감응 시간	700 분 초과
프로폭실화 시간	활성 없음

실시에 7 내지 8과 비교예 6간의 비교는 유기 착물 리간드 (3급-부탄올) 및 폴리에스테르를 포함하는 본 발명에 따른 DMC 촉매를 사용하는 폴리에테르-폴리올의 제조에 있어서, 단지 유기 착물 리간드 (3급-부탄올) 만을 포함하는 DMC 촉매와 비교하여 감응 시간이 현저하게 감소되고, 동시에 본 발명에 따른 촉매는 현저하게 증가된 활성 (결과적으로 단축된 프로폭실화 시간으로부터 측정가능함)을 갖는다는 것을 설명한다.

비교예 9는 유기 착물 리간드를 포함하지 않고 폴리에스테르만을 포함하는 DMC 촉매가 불활성임을 나타낸다.

<실시에 10>

촉매 C (15 ppm)를 사용하는 폴리에테르-폴리올의 제조

총 반응 시간		335 분
폴리에테르-폴리올	OH 수 (mg KOH/g)	27.4
	이중 결합 함량 (mmol/kg)	5
	M_w/M_n	1.05

촉매를 제거하지 않는 경우, 폴리올중 금속의 함량: Zn = 4 ppm, Co = 2 ppm.

실시에 10은 현저하게 증가된 활성으로 인해, 본 발명에 따른 신규 DMC 촉매가 폴리에테르-폴리올 제조에 있어서 폴리올로부터 촉매를 분리하는 과정이 생략될 수 있을 정도의 낮은 농도로 사용될 수 있음을 나타낸다.

<비교예 11>

촉매 E (15 ppm)를 사용하는 폴리에테르-폴리올의 제조

총 반응 시간		895 분
폴리에테르-폴리올	OH 수 (mg KOH/g)	29.8
	이중 결합 함량 (mmol/kg)	6
	M_w/M_n	1.04

실시에 10과 비교예 11간의 비교는 유기 착물 리간드 (3급-부탄올) 및 폴리에스테르를 포함하는 본 발명에 따른 신규 DMC 촉매가 결과적으로 현재까지 공지된 유기 착물 리간드 (3급-부탄올) 및 폴리에테르 (본 발명에 따른 촉매에 사용되는 폴리에스테르와 비교가능한 분자량 및 OH 수를 갖음)를 포함하는 매우 활성이 큰 DMC 촉매보다 더 활성이 크다는 것을 나타내고 있다. 따라서, 본 발명에 따른 신규 촉매를 사용하여 현저하게 단축된 총 반응 시간으로 폴리에테르-폴리올을 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 이중-금속 시아니드 화합물 및
- b) 유기 착물 리간드

를 포함하고, 최종 촉매의 양에 기준하여 5 내지 80 중량%의 폴리에스테르를 함유하는 것을 특징으로 하는 결정형 이중-금속 시아니드 (DMC) 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, 이중-금속 시아니드 화합물이 아연 헥사시아노코발테이트 (III)인 것을 특징으로 하는 DMC 촉매.

청구항 3.

제1항에 있어서, 유기 착물 리간드가 3급-부탄올인 것을 특징으로 하는 DMC 촉매.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 10 내지 60 중량%의 폴리에스테르를 함유하는 것을 특징으로 하는 DMC 촉매.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 포화 또는 불포화 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복실산과 히드록실기를 함유하는 이가 및(또는) 삼가 화합물의 반응에 의해, 또는 디올 및(또는) 트리올을 사용하는 락톤 개환 중합 반응에 의해 얻어지는, 평균 분자량이 10,000 미만인 선형 또는 부분적으로 분지된 폴리에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 DMC 촉매.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 분자량이 400 내지 6,000이고, OH 수가 28 내지 300 mg KOH/g인 폴리에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 DMC 촉매.

청구항 7.

과량의 금속 염을 수용액중에서 유기 착물 리간드 및 폴리에스테르의 존재하에 금속 시아니드 염과 반응시키고, 생성된 촉매를 단리하고, 세척한 후, 건조시키는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 결정형 DMC 촉매의 제조 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 알킬렌 옥시드를 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 다중첨가함으로써 폴리에테르-폴리올을 제조하기 위해 사용되는 DMC 촉매.