



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월24일
 (11) 등록번호 10-2080958
 (24) 등록일자 2020년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 64/34 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
 C08G 64/18 (2006.01) C08G 64/30 (2006.01)
 C08G 65/26 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08G 64/34 (2013.01)
 C08G 18/4833 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-7006213
 (22) 출원일자(국제) 2013년08월23일
 심사청구일자 2018년08월22일
 (85) 번역문제출일자 2015년03월10일
 (65) 공개번호 10-2015-0048769
 (43) 공개일자 2015년05월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/067578
 (87) 국제공개번호 WO 2014/033070
 국제공개일자 2014년03월06일
 (30) 우선권주장
 12181905.6 2012년08월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2003029325 A1
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 코베스트로 도이칠란드 아게
 독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
 (72) 발명자
 뮐러, 토마스 에른스트
 독일 52062 아헨 하인리히살레 64
 귀틀러, 크리스토프
 독일 50735 쾰른 암 보타니켄 가르텐 42
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 (α) H-작용성 그룹을 함유하지 않고, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드(lactide), 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트, 지방족 사이클릭 무수물 및 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 군의 하나 이상의 화합물로부터 선택된 현탁화제를 반응기에 공급하고; (β) 알킬렌 옥사이드 일부를 임의로 (α)의 혼합물에 90 내지 150 °C에서 첨가하고, 이후 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가를 중지하고; (γ) 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들)을 반응기에 연속적으로 반응 중에 계량첨가하는 것을 특징으로 하는, 이 중 금속 시아나이드 촉매 존재 하에서 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소를 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들)에 결합하여 폴리에테르 카보네이트 폴리올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 64/183 (2013.01)
C08G 64/305 (2013.01)
C08G 65/2603 (2013.01)
C08G 65/2606 (2013.01)
C08G 65/2663 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

W02008092767 A1
KR1019990071642 A
KR1020090088377 A
KR1020120069681 A

(72) 발명자

보하크, 마티아스

독일 41541 도마젠 뮤지엄슈트라베 7

호프만, 외르크

독일 47800 크레펠트 파울-쉬츠-슈트라베 35

슈바니, 무함마드 아프잘

독일 52066 아헨 외펜슈트라쎄 29

라이트너 발터

독일 52074 아헨 브뤼셀러 링 37

페커만, 일리야

독일 50735 쾰른 가르테슈트라쎄 23

볼프, 아우렐

독일 42489 뵐프라스 바일헨베그 18

명세서

청구범위

청구항 1

(α) H-작용성 그룹을 함유하지 않고, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드(lactide), 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트, 지방족 사이클릭 무수물 및 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 군의 하나 이상의 화합물로부터 선택된 현탁화제를 먼저 반응기에 투입하고,

(γ) 반응 동안 하나 이상의 H-작용성 출발 물질(들)을 반응기에 연속적으로 계량 첨가하는 것

을 특징으로 하는, 이 중 금속 시아나이드 촉매 존재 하에서 알킬렌 옥사이드 및 이산화탄소를 하나 이상의 H-작용성 출발 물질(들)에 첨가하여 폴리에테르 카보네이트 폴리올을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (α)에서 H-작용성 그룹을 함유하지 않고, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드, 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트, 지방족 사이클릭 무수물 및 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 군의 하나 이상의 화합물로부터 선택된 현탁화제가 먼저 반응기에 투입되고, 그에 따라 H-작용성 출발 물질이 먼저 반응기에 투입되지 않는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (α)에서 H-작용성 그룹을 함유하지 않고, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드, 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트, 지방족 사이클릭 무수물 및 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 군의 하나 이상의 화합물로부터 선택된 현탁화제와, 추가적으로 일부량의 H-작용성 출발 물질이 먼저 반응기에 투입되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 (α)에서 H-작용성 그룹을 함유하지 않고, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드, 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트, 지방족 사이클릭 무수물 및 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 군의 하나 이상의 화합물로부터 선택된 현탁화제가 DMC 촉매와 함께 먼저 반응기에 투입되는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계 (α) 이후에

(β) 일부량의 알킬렌 옥사이드를 단계 (α)로부터의 혼합물에 90 내지 150 °C의 온도에서 첨가하고, 이후 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가를 중지하는

방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 (β)가 불활성 기체 분위기 하, 불활성 기체와 이산화탄소의 혼합물 분위기 하 또는 이산화탄소 분위기 하에서 수행되는 것인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 단계 (β)에서

(β 1) 제1 활성화 단계에서, 불활성 기체 분위기 하에 제1 일부량의 알킬렌 옥사이드 첨가를 수행하고,

(β 2) 제2 활성화 단계에서, 이산화탄소 분위기 하에 제2 일부량의 알킬렌 옥사이드 첨가를 수행하는

방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 (γ)에서 하나 이상의 H-작용성 출발 물질(들), 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(들)이 이산화탄소 존재 하에 연속적으로 계량 첨가되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 (γ)에서 하나 이상의 H-작용성 출발 물질(들)의 계량 첨가가 시간에 대하여 알킬렌 옥사이드 첨가 전에 종료되는 것인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 단계 (γ)에서 DMC 촉매가 반응기에 연속적으로 계량 첨가되고, 얻어진 반응 혼합물이 반응기로부터 연속적으로 제거되는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, DMC 촉매가 H-작용성 출발 화합물 중 현탁액으로 연속적으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

(δ) 상기 단계 (γ)에서 연속적으로 제거된, 0.05 wt.% 내지 10 wt.%의 알킬렌 옥사이드 함량을 갖는 반응 혼합물이 포스트-반응기(post-reactor)로 이송되고, 여기서 자유 알킬렌 옥사이드의 함량이 포스트-반응 동안 반응 혼합물 중에서 0.05 wt.% 미만으로 감소되는 것인 방법.

청구항 13

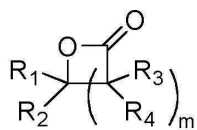
제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 (α)에서

하기 화학식 (II), (III), (IV) 또는 (V)의 화합물, 또는

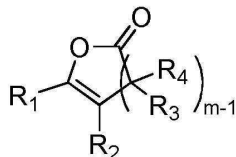
하기 화학식 (VI)의 화합물, 또는

하기 화학식 (VII), (VIII) 또는 (IX)의 화합물

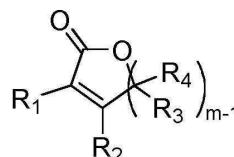
로 구성되는 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물이 현탁화제로 사용되는 것인 방법:



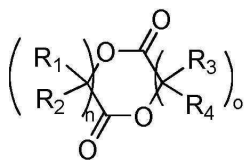
(II)



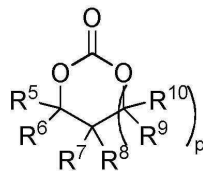
(III)



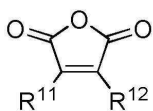
(IV)



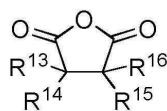
(V)



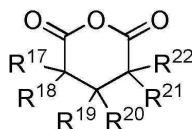
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

상기 화학식 (II), (III), (IV) 또는 (V)에서,

R1, R2, R3 및 R4는 서로 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C1 내지 C22 알킬 라디칼, 선형 또는 분지형 C2 내지 C22 알케닐 라디칼, 또는 C6 내지 C18 아릴 라디칼을 나타내거나, 임의로 에테르 그룹을 함유하는 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고,

화학식 (II)의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있고,

m은 1 이상의 정수이고,

반복단위 (m > 1)에서 R3 및 R4는 다를 수 있고,

n과 o는 서로 독립적으로 1 이상의 정수, 또는 1, 2, 3 또는 4이고,

반복단위 (n > 1)에서 R1과 R2, 및 반복단위 (o > 1)에서 R3와 R4는 다를 수 있고;

상기 화학식 (VI)에서,

R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 서로 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C1 내지 C22 알킬 라디칼, 선형 또는 분지형 C2 내지 C22 알케닐 라디칼, 또는 C6 내지 C18 아릴 라디칼을 나타내거나, 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고,

p는 1 이상의 정수, 또는 1, 2 또는 3이고,

반복단위 (p > 1)에서 R9 및 R10은 다를 수 있고,

화학식 (VI)의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있고;

상기 화학식 (VII), (VIII) 또는 (IX)에서,

R11 및 R12는 수소, 할로젠, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, 또는 C6-C18-아릴을 나타내거나, R11 및 R12는 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있거나, 또는 R11 및 R12는 함께 벤젠 고리를 형성하며,

R13, R14, R15 및 R16은 수소, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, 또는 C6-C18-아릴을 나타내거나, 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고,

R17, R18, R19, R20, R21 및 R22는 수소, C1-C22-알킬, C2-C22-알케닐, 또는 C6-C18-아릴을 나타내거나, 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고,

화학식 (VII) 및 (VIII) 및 (IX)의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있다.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 (a)에서 현탁화제로서 ϵ -카프로락톤, 디하이드로쿠마린, 트리메틸렌 카보네이트, 네오펜틸 글리콜 카보네이트, 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온, 숙신산 무수물, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물 또는 상기한 현탁화제 2 이상의 혼합물이 사용되는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, H-작용성 출발 물질이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 및 150 내지 4500 g/mol 범위의 분자량 Mn과 2 내지 3의 작용그룹(functionality)을 갖는 폴리 에테르 폴리올로 구성되는 군의 적어도 하나로부터 선택되는 것인 방법.

발명의 설명

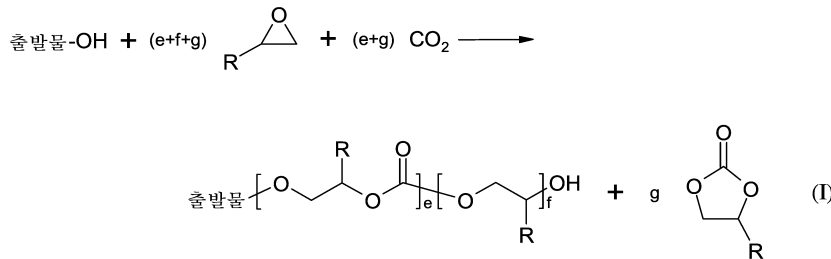
기술 분야

[0001]

본 발명은 하나 이상의 H-작용성 출발물질 존재 하에 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 촉매적 공중합에 의한 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] H-작용성 출발물질 ("출발물")의 존재 하에 알킬렌 옥사이드(에폭시드)와 이산화탄소의 촉매적 반응에 의한 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조는 40년 이상 집중적인 연구 주제였다(예를 들어, 이노우에(Inoue) 등의 문헌 [Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969]). 이러한 반응을 하기 반응식 (I)에 도식적으로 나타내었으며, 하기 반응식에서, R은 유기 라디칼, 예컨대 알킬, 알킬아릴 또는 아릴(이들 각각은, 예를 들어 O, S, Si 등과 같은 헤테로원자를 함유할 수도 있다)을 나타내고, e 및 f는 각각 정수를 나타내고, 폴리에테르 카보네이트 폴리올에 대해서 본 명세서의 하기 반응식 I에 도시된 생성물은 생성된 폴리에테르 카보네이트 폴리올에서 도시된 구조를 갖는 블록이 원칙적으로 발견될 수 있지만, 블록의 순서, 수 및 길이뿐만 아니라 출발물의 OH 작용가는 다양할 수 있고, 하기 반응식 I에 도시된 폴리에테르 카보네이트 폴리올에 제한되지 않음이 잘 이해될 것이다. 이 반응 (하기 반응식 I 참고)은 생태학적으로 매우 유리한데, 그 이유는 이 반응이 온실 가스, 예컨대 CO₂가 폴리머로 전환되는 것으로 구성되기 때문이다. 하기 반응식 I에 도시된 사이클릭 카보네이트 (예를 들어, R = CH₃인 경우, 프로필렌 카보네이트)가 실질적 부산물로서 추가 생성물로 형성된다.



[0003]

[0004] EP-A 0 222 453호에는 DMC 촉매 및 공촉매, 예컨대 황산아연을 포함하는 촉매계를 사용하여 알킬렌 옥사이드 및 이산화탄소로부터 폴리카보네이트를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 공정에서는 알킬렌 옥사이드의 일부를 촉매계와 한번 접촉시킴으로써 중합이 개시된다. 그 후에만, 알킬렌 옥사이드의 나머지 양 및 이산화탄소가 동시에 계량첨가된다. EP-A 0 222 453호에서 실시예 1 내지 7의 활성화 단계에 기재된 H-작용성 출발 화합물과 관련하여 60 중량%의 알킬렌 옥사이드 화합물의 양은 많은 양이며, 알킬렌 옥사이드 화합물의 단일중합이 매우 고도의 발열성이기 때문에 산업적 적용을 위해 어느 정도 안전성 위험을 나타내는 단점이 있다.

[0005] WO-A 2003/029325호는 고분자량 지방족 폴리에테르 카보네이트 폴리올 (30,000 g/mol 초과)의 중량-평균 분자량)의 제조방법을 개시하였으며, 여기에서는 아연 카복실레이트 및 다중금속 시아나이드 화합물로 구성된 균으로부터의 촉매가 사용되고; 상기 촉매는 무수이고, 알킬렌 옥사이드 첨가 전 먼저 이산화탄소의 적어도 일부와 접촉된다. 150 바까지의 최종 CO₂ 압력은 반응기 및 안정성에 매우 높은 부담을 지운다. 심지어 150 바의 극히 높은 압력 하에서조차, 불과 약 33 wt% CO₂ 내지 최대 42 wt% CO₂ 만이 결합되었다. 제시된 실시예는 반응 후 열적으로 다시 분리되어야만 하여 더 많은 시간과 비용을 가중시키는 용매 (톨루엔)의 사용을 기술하였다. 또한, 폴리머는 2.7 이상의 다분산도 또는 불균질도로 물질량 분포가 매우 광범위하다.

[0006] WO-A 2008/092767호는 하나 이상의 H-작용성 출발물질이 초기에 반응기에 배치되고 하나 이상의 H-작용성 출발 물질이 반응기에 연속적으로 반응 동안 계량첨가되는 것을 특징으로 하는 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조 방법을 기술하고 있다. 따라서, 이 방법은 하나 이상의 H-작용성 출발물질이 초기에 반응기에 있어야 하는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 H-작용성 출발물질이 초기에 반응기에 투입되지 않는 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 방법은 생성된 폴리에테르 카보네이트 폴리올 내에 결합된 CO₂의 함량이 높은 생성물을 얻고, 동시에 유리한 선택성(즉, 사이클릭 카보네이트 대 직선형 폴리머 결합 카보네이트의 낮은 비율)이 얻어진다.

과제의 해결 수단

[0008] 놀랍을게도, 본 발명에 따른 목적이 다음을 특징으로 하는, DMC 촉매 존재 하에서 하나 이상의 H-작용성 출발물

질(들), 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(들) 및 이산화탄소로부터 폴리에테르 카보네이트 폴리올을 제조하는 방법에 의해 달성되는 것을 발견하였다:

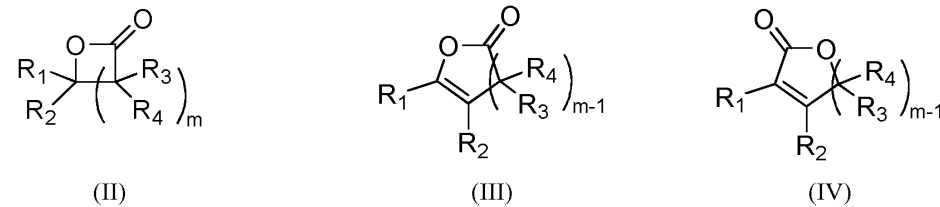
- [0009] (α) H-작용성 그룹을 함유하지 않고, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드(lactide), 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트, 지방족 사이클릭 무수물 및 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 군의 하나 이상의 화합물로부터 선택된 현탁화제를 임의로 DMC 촉매와 함께 먼저 반응기에 투입하고,
- [0010] (β) 알킬렌 옥사이드 일부를 임의로 단계 (α)의 혼합물에 90 내지 150 °C에서 첨가하고, 이후 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가를 중지하고,
- [0011] (γ) 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들)을 반응기에 연속적으로 반응 중에 계량첨가한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따른 방법에서는, H-작용그룹을 함유하지 않는 현탁화제를 먼저 반응기에 투입한다. 이후, 바람직하게 활성화되지 않고, 다중첨가(polyaddition)에 필요한 DMC 촉매를 반응기에 첨가한다. 첨가의 순서는 중요하지 않다. 또한, 먼저 반응기에 DMC 촉매를 투입하고, 이후 현탁화제를 투입할 수 있다. 선택적으로, DMC 촉매를 또한 먼저 불활성 현탁화제에 현탁하고, 이후 현탁액을 반응기에 투입할 수 있다. 현탁화제로 인하여 반응기 벽 또는 반응기 내에 장착된 냉각요소와의 충분한 열교환 표면을 사용할 수 있고, 따라서 유리된 반응열이 잘 소멸될 수 있다. 또한, 현탁화제는 냉각이 실패하는 경우에 열 용량을 제공하여 이러한 경우에서 온도가 반응 혼합물의 분해 온도 미만으로 유지될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명에 따라 사용된 현탁화제는 H-작용그룹을 함유하지 않고, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드, 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트, 지방족 사이클릭 무수물 및 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 군에서 선택된다. 언급된 현탁화제들 중 둘 이상의 혼합물도 현탁화제로 사용될 수 있다.
- [0014] 본 발명 범위 내의 지방족 또는 방향족 락톤은 고리 내에 에스테르 결합을 함유하는 사이클릭 화합물, 바람직하게 화학식 (II), (III) 또는 (IV)의 화합물이다:



- [0015] 상기 식에서,
- [0016] R1, R2, R3 및 R4는 서로에 대해 독립적으로 수소, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지형 C1 내지 C22 알킬 라디칼, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지형, 모노- 또는 폴리-불포화 C1 내지 C22 알케닐 라디칼, 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 임의로 단일- 또는 다중 치환된 C6 내지 C18 아릴 라디칼을 나타내거나, 헤테로원자 및/또는 에테르 그룹을 임의로 함유하는 포화 또는 불포화 4- 내지 7-원환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고,
- [0018] 화학식 (II)의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있고,
- [0019] m은 1 이상의 정수, 바람직하게 1, 2, 3 또는 4이고,
- [0020] 반복단위(m > 1)에서 R3 및 R4는 다를 수 있다.
- [0021] 바람직한 화학식 (II), (III) 또는 (IV)의 화합물은 다음과 같다:
- [0022] 4-원 사이클릭 락톤, 예컨대 β-프로피오락톤, β-부티로락톤, β-이소발레로락톤, β-카프로락톤, β-이소카프로락톤, β-메틸-β-발레로락톤,
- [0023] 5-원 사이클릭 락톤, 예컨대 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 5-메틸푸란-2(3H)-온, 5-메틸리덴디하이드로푸란-

2(3H)-온, 5-하이드록시퓨란-2(5H)-온, 2-벤조퓨란-1(3H)-온 및 6-메틸-2-벤조퓨란-1(3H)-온,

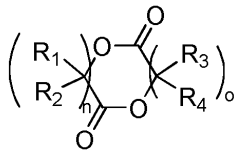
[0024] 6-원 사이클릭 락톤, 예컨대 δ-발레로락톤, 1,4-디옥산-2-온, 디하이드로쿠마린, 1H-이소크로멘-1-온, 8H-피라노[3,4-b]피리딘-8-온, 1,4-디하이드로-3H-이소크로멘-3-온, 7,8-디하이드로-5H-피라노[4,3-b]피리딘-5-온, 4-메틸-3,4-디하이드로-1H-피라노[3,4-b]피리딘-1-온, 6-하이드록시-3,4-디하이드로-1H-이소크로멘-1-온, 7-하이드록시-3,4-디하이드로-2H-크로멘-2-온, 3-에틸-1H-이소크로멘-1-온, 3-(하이드록시메틸)-1H-이소크로멘-1-온, 9-하이드록시-1H,3H-벤조[de]-이소크로멘-1-온, 6,7-디메톡시-1,4-디하이드로-3H-이소크로멘-3-온 및 3-페닐-3,4-디하이드로-1H-이소크로멘-1-온,

[0025] 7-원 사이클릭 락톤, 예컨대 ε-카프로락톤, 1,5-다옥세판-2-온, 5-메틸옥세판-2-온, 옥세판-2,7-디온, 티에판-2-온, 5-클로로옥세판-2-온, (4S)-4-(프로판-2-일)옥세판-2-온, 7-부틸옥세판-2-온, 5-(4-아미노부틸)옥세판-2-온, 5-페닐옥세판-2-온, 7-헥실옥세판-2-온, (5S,7S)-5-메틸-7-(프로판-2-일)옥세판-2-온, 4-메틸-7-(프로판-2-일)옥세판-2-온,

[0026] 그 이상 원자를 갖는 사이클릭 락톤, 예컨대 (7E)-옥사사이크로헵타데크-7-엔-2-온.

[0027] ε-카프로락톤과 디하이드로쿠마린이 특히 바람직하다.

[0028] 본 발명의 범위 내에서 락타이드는 고리 내에 2 이상의 에스테르 결합을 함유하는 사이클릭 화합물, 바람직하게 화학식 (V)의 화합물이다:



(V)

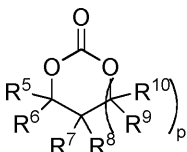
[0029] 상기 식에서, R1, R2, R3 및 R4는 위에서 정의한 바와 같고,
 [0030] n과 o는 서로에 대해 독립적으로 1 이상의 정수, 바람직하게 1, 2, 3, 또는 4이고,

[0031] 반복단위(n > 1)에서 R1과 R2 및 반복단위(o > 1)에서 R3와 R4는 각각의 경우에서 다를 수 있다.

[0032] 바람직한 화학식 (V)의 화합물은 글리콜라이드 (1,4-디옥산-2,5-디온), L-락타이드 (L-3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온), D-락타이드, DL-락타이드, 메조락타이드 및 3-메틸-1,4-디옥산-2,5-디온, 3-헥실-6-메틸-1,4-디옥산-2,5-디온, 3,6-디(부트-3-엔-1-일)-1,4-디옥산-2,5-디온이다(각 경우에서 광학적 활성형태 포함). L-락타이드가 특히 바람직하다.

[0033] 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트로서, 바람직하게 화학식 (VI)의 화합물이 사용된다:

[0034] 상기 식에서,



(VI)

[0035] 상기 식에서,

[0036] R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 서로에 대해 독립적으로 수소, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지형 C1 내지 C22 알킬 라디칼, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지형, 모노- 또는 폴리-불포화 C1 내지 C22 알케닐 라디칼, 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 임의로 단일- 또는 다중 치환된 C6 내지 C18 아릴 라디칼을 나타내거나, 임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화된 4- 내지 7-원환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고,

[0037] p는 1 이상의 정수, 바람직하게 1, 2 또는 3이고,

[0038] 반복단위(p > 1)에서 R9 및 R10은 서로 다를 수 있고,

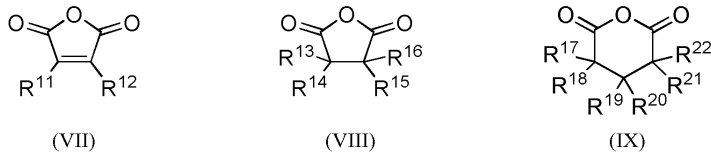
[0039] 화학식 (VI)의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있다.

[0041] 바람직한 화학식 (VI)의 화합물은 트리메틸렌 카보네이트, 네오펜틸 글리콜 카보네이트 (5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-온), 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 카보네이트, 2,2-디메틸-1,3-부탄디올 카보네이트, 1,3-부탄디올 카보네이트, 2-메틸-1,3-프로판디올 카보네이트, 2,4-펜탄디올 카보네이트, 2-메틸-부탄-1,3-디올 카보네이트, TMP 모노알릴 에테르 카보네이트, 펜타에리트리톨 디알릴 에테르 카보네이트, 5-(2-하이드록시에틸)-1,3-디옥산-2-온, 5-[2-(벤질옥시)에틸]-1,3-디옥산-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-디옥솔란-2-온, 5-에틸-5-메틸-1,3-디옥산-2-온, 5,5-디에틸-1,3-디옥산-2-온, 5-메틸-5-프로필-1,3-디옥산-2-온, 5-(페닐아미노)-1,3-디옥산-2-온 및 5,5-디프로필-1,3-디옥산-2-온이다. 트리메틸렌 카보네이트 및 네오펜틸 글리콜 카보네이트가 특히 바람직하다.

[0042] 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 3개 미만의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트는 에폭사이드와 CO₂의 공중합을 위한 본 발명에 따른 방법의 조건 하에서 폴리머 사슬에 소량만 포함되거나 포함되지 않는다.

[0043] 그러나, 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 3개 미만의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트는 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드, 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트, 지방족 사이클릭 무수물 및 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 현탁화제와 함께 사용될 수 있다. 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 3개 미만의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 바람직한 사이클릭 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 2,3-부탄디올 카보네이트, 2,3-펜탄디올 카보네이트, 2-메틸-1,2-프로판디올 카보네이트, 2,3-디메틸-2,3-부탄디올 카보네이트이다.

[0044] 사이클릭 무수물로서, 바람직하게 화학식 (VII), (VIII) 또는 (IX)의 화합물이 사용된다:



[0045] (VII)

(VIII)

(IX)

[0046] 상기 식에서,

[0047] R11 및 R12는 수소, 할로젠, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지된 C1-C22-알킬 치환체, 직선형 또는 분지된, 임의로 헤테로원자를 함유하는 모노- 또는 폴리-불포화 C1-C22-알케닐 치환체, 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 임의로 단일- 또는 다중-치환된 C6-C18-아릴 치환체를 나타내거나, R11 및 R12는 임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화 4- 내지 7-원환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고, 바람직하게 R11 및 R12는 함께 벤젠 고리를 형성하며,

[0048] R13, R14, R15 및 R16은 수소, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지된 C1-C22-알킬 치환체, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지된, 모노- 또는 폴리-불포화 C1-C22-알케닐 치환체, 또는 임의로 단일- 또는 다중-치환된, 임의로 헤테로원자를 함유하는 C6-C18-아릴 치환체를 나타내거나, 임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화 4- 내지 7-원환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고,

[0049] R17, R18, R19, R20, R21 및 R22는 수소, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지된 C1-C22-알킬 치환체, 임의로 헤테로원자를 함유하는 직선형 또는 분지된, 모노- 또는 폴리-불포화 C1-C22-알케닐 치환체, 또는 임의로 단일- 또는 다중-치환된 임의로 헤테로원자를 함유하는 C6-C18-아릴 치환체를 나타내거나, 임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화 4- 내지 7-원환 또는 폴리사이클릭 시스템의 멤버일 수 있고,

[0050] 화학식 (VII) 및 (VIII) 및 (IX)의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있다.

[0051] 화학식 (VII), (VIII) 또는 (IX)의 바람직한 화합물은 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 1,2-사이클로헥산디카복실산 무수물, 디펜산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 노르보넨디옥산 무수물 및 그의 염소화 생성물, 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 디글리콜산 무수물, 1,8-나프탈산 무수물, 숙신산 무수물, 도데세닐숙신산 무수물, 테트라데세닐숙신산 무수물, 헥사데세닐숙신산 무수물, 옥타데세닐숙신산 무수물, 3- 및 4-니트로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 테트라브로모프탈산 무수물, 이타콘산 무수물, 디메틸말레산 무수물, 알릴노르보넨디옥산 무수물, 3-메틸퓨란-2,5-디온, 3-메틸디하이드

로퓨란-2,5-디온, 디하이드로-2H-피란-2,6(3H)-디온, 1,4-디옥산-2,6-디온, 2H-피란-2,4,6(3H,5H)-트리온, 3-에틸디하이드로퓨란-2,5-디온, 3-메톡시디하이드로퓨란-2,5-디온, 3-(프로프-2-엔-1-일)디하이드로퓨란-2,5-디온, N-(2,5-디옥소테트라하이드로퓨란-3-일)포름아미드 및 3[(2E)-부트-2-엔-1-일]디하이드로퓨란-2,5-디온이다. 숙신산 무수물, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물이 특히 바람직하다.

[0052] 가장 바람직하게, 현탁화제로서 ϵ -카프로락톤, 디하이드로쿠마린, 트리메틸렌 카보네이트, 네오헨틸 글리콜 카보네이트, 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온, 숙신산 무수물, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물 및 2 이상의 상기한 현탁화제의 혼합물이 사용된다.

[0053] 이미 언급된 바와 같이 본 발명에 따른 H-작용그룹을 함유하지 않는 상기한 현탁화제 1 이상의 혼합물은 DMC 촉매를 활성화하는데 사용될 수 있다. 바람직하게, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락타이드, 또는 카보네이트 그룹의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 그룹을 갖는 사이클릭 카보네이트로 구성되는 제1 군에서 선택된 현탁화제와, 지방족 사이클릭 무수물 또는 방향족 사이클릭 무수물로 구성되는 제2 군에서 선택된 현탁화제의 혼합물을 사용한다. 특히 바람직하게, ϵ -카프로락톤, 디하이드로쿠마린, 트리메틸렌 카보네이트 및 네오헨틸 글리콜 카보네이트로 구성되는 제1 군에서 선택된 현탁화제와, 숙신산 무수물, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물로 구성되는 제2 군에서 선택된 현탁화제의 혼합물을 사용한다.

[0054] 단계 (a):

[0055] 바람직하게, 단계 (a)에서 본 발명에 따른 H-작용그룹을 함유하지 않는 적어도 하나의 현탁화제는 먼저 반응기에, 임의로 DMC 촉매와 함께 투입되고, 따라서 H-작용성 출발물질이 먼저 반응기에 투입되지 않는다. 선택적으로, 단계 (a)에서, 본 발명에 따른 H-작용그룹을 함유하지 않는 적어도 하나의 현탁화제 및, 또한 일부량의 H-작용성 출발물질(들) 및 임의로 DMC 촉매가 먼저 반응기에 투입될 수도 있다.

[0056] DMC 촉매는 바람직하게 얻어진 반응 생성물에서 DMC 촉매의 함량이 10 내지 10,000 ppm, 특히 바람직하게 20 내지 5000 ppm, 가장 바람직하게 50 내지 500 ppm이 되는 양으로 사용된다.

[0057] 바람직한 구체예에서, 불활성 기체(예를 들어 아르곤 또는 질소), 불활성 기체/이산화탄소 혼합물 또는 이산화탄소를 현탁화제와 DMC 촉매의 얻어진 혼합물에 90 내지 150 °C, 특히 바람직하게 100 내지 140 °C의 온도에서 투입하고, 동시에 10 mbar 내지 800 mbar, 특히 바람직하게 50 mbar 내지 200 mbar의 감압(절대압력)을 적용하였다.

[0058] 바람직한 대안적 구체예에서, 현탁화제와 DMC 촉매의 얻어진 혼합물을 적어도 한 번, 바람직하게 3번, 1.5 bar 내지 10 bar (절대압력), 특히 바람직하게 3 bar 내지 6 bar (절대압력)의 불활성 기체 (예를 들어 아르곤 또는 질소), 불활성 기체/이산화탄소 혼합물 또는 이산화탄소로 90 내지 150 °C, 특히 바람직하게 100 내지 140 °C의 온도에서 처리하고, 이후 각각의 경우에서 초과압을 약 1 bar (절대압력)로 감소시켰다.

[0059] DMC 촉매는 현탁화제 또는 적어도 2개 현탁화제의 혼합물 내에 고체 형태 또는 현탁액 형태로 첨가될 수 있다.

[0060] 다른 바람직한 구체예에서, 단계 (a)에서

[0061] (a-I) 현탁화제 또는 적어도 2개 현탁화제의 혼합물을 먼저 반응기에 투입하고,

[0062] (a-II) 현탁화제 또는 적어도 2개 현탁화제의 혼합물의 온도는 50 내지 200 °C, 바람직하게 80 내지 160 °C, 특히 바람직하게 100 내지 140 °C가 되게 하거나/하고 반응기의 압력은 500 mbar 미만, 바람직하게 5 mbar 내지 100 mbar로 낮추고, 불활성 기체 스트림(예를 들어 아르곤 또는 질소), 불활성 기체/이산화탄소 스트림 또는 이산화탄소 스트림은 임의로 반응기를 통과하며,

[0063] 여기서 이중 금속시아나이드 촉매를 단계 (a-I) 또는 그 직후 단계 (a-II)에서 현탁화제 또는 적어도 2개 현탁화제의 혼합물에 첨가하고,

[0064] 현탁화제는 H-작용그룹을 함유하지 않는다.

[0065] 단계 (b):

[0066] 단계 (b)는 DMC 촉매를 활성화하는 작용을 한다. 이 단계는 임의로 불활성 기체 분위기, 불활성 기체/이산화탄

소 혼합물 분위기, 또는 이산화탄소 분위기 하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 범위 내에서 활성화는 일부량의 알킬렌 옥사이드 화합물이 90 내지 150 °C의 온도에서 DMC 촉매 현탁액에 첨가된 다음 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가를 중지하는 단계를 나타내며, 여기서 온도 피크 ("핫스팟")를 유발할 수 있는 후속 발열 화학반응의 결과로서 열 발생과, 알킬렌 옥사이드 및 임의로 CO₂의 반응 결과로서 반응기의 압력 강하가 관찰된다. 활성화 공정 단계는 임의로 CO₂ 존재 하에서 DMC 촉매에 일부량의 알킬렌 옥사이드 화합물 첨가부터 발열의 발생까지의 기간이다. 일부량의 알킬렌 옥사이드 화합물은 임의로 DMC 촉매에 여러 번의 개별 단계로 임의로 CO₂ 존재 하에서 첨가될 수 있고, 이후 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가는 각각의 경우에서 중지될 수 있다. 이 경우에, 활성화의 공정 단계는 임의로 CO₂ 존재 하에서 DMC 촉매에 제1 일부량의 알킬렌 옥사이드 화합물 첨가부터 알킬렌 옥사이드 화합물의 최종 일부량을 첨가한 후 발열의 발생까지의 기간이다. 일반적으로, 활성화 단계는 고온 및/또는 감압 하에서 DMC 촉매 및 임의로 H-작용성 출발 화합물을 건조하는 단계가, 필요에 따라 불활성 기체를 반응 혼합물에 통과시키면서 선행될 수 있다.

[0067] 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(및 임의로 이산화탄소)의 계량첨가는 기본적으로 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 계량첨가의 시작은 진공에서 또는 이전에 선택한 예비 압력으로 할 수 있다. 예비 압력은 바람직하게 불활성 기체 (예를 들어, 질소 또는 아르곤) 또는 이산화탄소 내에 통과시켜서 구축되며, 압력(절대)은 5 mbar 내지 100 bar, 바람직하게 10 mbar 내지 50 bar, 더욱 바람직하게 20 mbar 내지 50 bar이다.

[0068] 바람직한 구체예에서, 단계 (β)의 활성화에서 사용된 하나 이상의 알킬렌 옥사이드의 양은 (단계 (α)에서 사용된 현탁화제의 양에 대하여) 0.1 내지 25.0 wt.%, 바람직하게 1.0 내지 20.0 wt.%, 특히 바람직하게 2.0 내지 16.0 wt.%이다. 알킬렌 옥사이드는 한 번에 또는 부분적으로 일부량을 여러번 첨가할 수 있다. 알킬렌 옥사이드 화합물의 일부량을 첨가한 후, 알킬렌 옥사이드 화합물 첨가를 바람직하게 열이 발생할 때까지 중지하고, 그 이후에만 알킬렌 옥사이드 화합물의 다음 일부량을 첨가한다. 2-스테이지의 활성화(단계 β)가 또한 바람직하고, 여기서는

[0069] (β1) 제1 활성화 스테이지에서, 불활성 기체 분위기 하에 제1 부분량의 알킬렌 옥사이드를 첨가하고,

[0070] (β2) 제2 활성화 스테이지에서, 이산화탄소 분위기 하에 제2 부분량의 알킬렌 옥사이드를 첨가한다.

[0071] 단계 (γ):

[0072] 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들), 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(들) 및 임의로 또한 이산화탄소는 동시에 또는 순차적으로(부분적으로) 계량첨가할 수 있으며; 예를 들어, 단계 (γ)에서 계량된 이산화 탄소 전체, H-작용성 출발물질의 양 및/또는 알킬렌 옥사이드의 양을 단일 बै치로 또는 연속적으로 첨가할 수 있다. 여기서 사용된 "연속적으로"란 용어는 반응물을 첨가하는 방식으로, 공중합에 효과적인 반응물의 농도가 유지되는 것, 다시 말하면, 예를 들어 계량첨가가 일정한 계량첨가 속도, 다양한 계량첨가 속도 또는 부분적으로 일어날 수 있는 것으로 정의될 수 있다.

[0073] 알킬렌 옥사이드 및/또는 H-작용성 출발물질을 첨가하는 동안, CO₂ 압력은 서서히 또는 단계적으로 증가 또는 저하되거나 동일하게 남아있을 수 있다. 바람직하게, 전체 압력은 추가 이산화탄소의 계량첨가로 반응 동안 일정하게 유지된다. 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(들) 및/또는 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들)의 계량첨가는 계량된 이산화탄소 첨가와 동시에 또는 순차적으로 일어난다. 일정한 계량 속도로 알킬렌 옥사이드 중에 투입하거나 계량 속도를 서서히 또는 단계적으로 증가 또는 감소하거나 알킬렌 옥사이드를 일부씩 첨가할 수 있다. 알킬렌 옥사이드는 바람직하게 반응 혼합물에 일정한 계량 속도로 첨가한다. 다수의 알킬렌 옥사이드가 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 합성에서 사용된다면, 알킬렌 옥사이드는 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 계량첨가될 수 있다. 알킬렌 옥사이드 또는 H-작용성 출발물질의 계량첨가가 동시에 또는 순차적으로 별도의 계량첨가(첨가)에 의해 또는 하나 이상의 계량첨가에 의해 일어날 수 있고, 알킬렌 옥사이드 또는 H-작용성 출발물질은 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 첨가될 수 있다. H-작용성 출발물질, 알킬렌 옥사이드 및/또는 이산화탄소의 계량첨가 성질 및/또는 순서에 따라 랜덤, 교대(alternating), 블록 또는 그라디언트형 폴리에테르 카보네이트 폴리올을 합성할 수 있다.

[0074] 바람직한 구체예에서, 단계 (γ)에서 하나 이상의 H-작용성 출발물질의 계량첨가는 알킬렌 옥사이드의 첨가 전 시간에 대해 종료된다.

- [0075] 바람직하게, 폴리에테르 카보네이트 폴리올 중 포함된 이산화탄소의 계산된 양에 대하여 과량의 이산화탄소가 사용되는데, 왜냐하면 이산화탄소의 과량이 반응하는 이산화탄소의 저속으로 인해 유리하기 때문이다. 이산화탄소의 양은 해당하는 반응 조건 하에서 전체 압력에 의해 정해질 수 있다. 0.01 내지 120 bar, 바람직하게 0.1 내지 110 bar, 특히 바람직하게 1 내지 100 bar의 범위가 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조를 위한 공중합에 전체 압력(절대)으로서 유리한 것으로 확인되었다. 이산화탄소를 연속적으로 또는 불연속적으로 공급할 수 있다. 이것은 알킬렌 옥사이드가 얼마나 빨리 소모되는지와 생성물이 임의로 CO₂가 없는 폴리에테르 블록을 함유하는 지에 달려있다. 마찬가지로 (압력으로서 표시된) 이산화탄소의 양은 알킬렌 옥사이드를 첨가하는 동안 변화할 수 있다. CO₂는 또한 반응기에 고체 형태로 첨가된 다음, 선택된 반응 조건 하에 기체 상태, 용해된 상태, 액체 및/또는 초임계 상태로 변경될 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체에는 특히 단계 (γ)에서 하나 이상의 H-작용성 출발물질의 총량이 첨가되는 것을 특징으로 한다. 첨가는 일정한 계량첨가 속도로, 다양한 계량첨가 속도로 또는 부분적으로 일어날 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 방법을 위해, 폴리에테르 카보네이트 폴리올을 제조하는 공중합(단계 (γ))은 50 내지 150 °C, 바람직하게 60 내지 145 °C, 특히 바람직하게 70 내지 140 °C, 가장 특히 바람직하게 90 내지 130 °C에서 유리하게 수행되는 것으로 나타났다. 50 °C 미만의 온도로 설정되면 반응이 일반적으로 매우 늦어진다. 150 °C 초과 온도에서는 바람직하지 않은 부산물의 양이 상당히 증가한다.
- [0078] 알킬렌 옥사이드, H-작용성 출발 화합물 및 DMC 촉매의 계량첨가는 별도 또는 공통 계량첨가 위치를 통해 일어날 수 있다. 바람직한 구체예에서, 알킬렌 옥사이드와 H-작용성 출발 화합물은 반응 혼합물에 연속적으로 별도 계량첨가 위치를 통해 공급된다. 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들)의 첨가는 반응기 내로 연속 계량첨가의 형태로 또는 분할하여 일어날 수 있다.
- [0079] 단계 (α), (β) 및 (γ)는 동일한 반응기에서 또는 별도로 상이한 반응기에서 수행될 수 있다. 특히 바람직한 반응기 종류는: 관형 반응기, 교반용기, 루프 반응기이다.
- [0080] 폴리에테르 카보네이트 폴리올은 교반용기에서 제조될 수 있으며, 교반용기는 반응기 자켓, 내부 냉각표면 및/또는 펌프 씨킷에 위치한 냉각 표면을 통해 디자인과 작동방식에 따라 냉각된다. 반응 말단까지 생성물이 제거되지 않는 세미배치(semi-batch) 작업과 생성물이 연속적으로 제거되는 연속 작업, 모두에서 알킬렌 옥사이드의 계량 속도에 특히 주의해야 한다. 알킬렌 옥사이드가 이산화탄소의 억제작용에도 불구하고 충분히 신속하게 완료까지 반응하도록 조절되어야 한다. 활성단계(단계 β)에서 반응 혼합물 중 자유 알킬렌 옥사이드의 농도는 바람직하게 (각각의 경우에 반응 혼합물의 중량에 대해) > 0 내지 100 wt.%, 특히 바람직하게 > 0 내지 50 wt.%, 가장 바람직하게 > 0 내지 20 wt.%이다. 반응(단계 γ) 동안 반응 혼합물 중 자유 알킬렌 옥사이드의 농도는 바람직하게 (각각의 경우에 반응 혼합물의 중량에 대해) > 0 내지 40 wt.%, 특히 바람직하게 > 0 내지 25 wt.%, 가장 바람직하게 > 0 내지 15 wt.%이다.
- [0081] 바람직한 구체예에서, 단계 (α)와 (β)에 따라 얻어진 활성화된 DMC 촉매/현탁화제 혼합물을 추가로 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(들), 하나 이상의 출발물질(들) 및 이산화탄소와 동일한 반응기에서 반응시켰다. 다른 바람직한 구체예에서, 단계 (α)와 (β)에 따라 얻어진 활성화된 DMC 촉매/현탁화제 혼합물을 추가로 알킬렌 옥사이드들, 하나 이상의 출발물질(들) 및 이산화탄소와 상이한 반응기(예를 들어, 교반용기, 관형 반응기 또는 루프형 반응기)에서 반응시켰다.
- [0082] 반응이 관형 반응기에서 수행되는 경우, 단계 (α) 및 (β)에 따라 얻어진 활성화된 촉매/현탁화제 혼합물, 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들), 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(들), 및 이산화탄소는 튜브를 통해 연속 펌핑된다. 반응물의 몰비는 목적하는 폴리머에 따라 다르다. 바람직한 일 구체예로서, 이산화탄소는 성분들의 혼화성을 최적화하도록 그의 액체 또는 초임계 형태로 계량첨가된다. 유리하게, 반응물의 혼합을 향상시키기 위한 혼합 요소, 예를 들어 에흐르펠트 마이크로테크닉 베테에스 게엠베하(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)에 의해서 시판되는 것, 또는 동시에 혼합 및 열방산을 향상시키는 믹서/열교환 요소를 설치한다.
- [0083] 루프 반응기가 또한 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조에 사용될 수 있다. 일반적으로, 이것은 물질을 리사이클링하는 반응기, 예를 들어 연속적으로 작동될 수도 있는 제트 루프 반응기, 또는 반응 혼합물의 재순환을 위한 적합한 장치들을 갖는 루프 형태 또는 시리즈로 연결된 여러 개의 관형 반응기의 루프를 갖는 관형 반응기를 포함한다. 여기서 역혼합(backmixing)이 수행될 수 있기 때문에 루프 반응기 사용이 특히 바람직하며, 따라서 반응 혼합물 중 자유 알킬렌 옥사이드의 농도는 최적 범위, (각각의 경우에서 반응 혼합물의 중량에 대하여)바

람직하게 > 0 내지 40 wt.%, 특히 바람직하게 > 0 내지 25 wt.%, 가장 바람직하게 > 0 내지 15 wt.% 범위로 유지될 수 있다.

- [0084] 폴리에테르 카보네이트 폴리올은 바람직하게 연속 공정으로 제조되며, 이것은 연속 공중합과 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들)의 연속 첨가를 모두 포함한다.
- [0085] 따라서, 본 발명은 또한 단계 (γ)에서, 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들), 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(들) 및 DMC 촉매를 반응기에 연속적으로 이산화탄소 존재 하에 계량첨가하고("공중합"), (반응 생성물을 포함하는) 얻어진 반응 혼합물을 반응기에서 연속적으로 제거하는 방법을 제공한다. 바람직하게, 단계 (γ)에서, DMC 촉매는 연속적으로 현탁액으로 H-작용성 출발 화합물 중에 첨가된다.
- [0086] 예를 들어, 단계 (α) 및 (β)에 따른 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조를 위한 연속 공정에서는, 활성화된 DMC 촉매/현탁화제 혼합물을 제조한 다음, 단계 (γ)에 따라,
- [0087] (γ1) 각각의 경우에서 하나 이상의 H-작용성 출발물질(들), 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(들) 및 이산화탄소의 일부량을 공중합을 개시하기 위해 계량첨가하고,
- [0088] (γ2) 공중합이 진행됨에 따라, DMC 촉매, 하나 이상의 출발물질(들) 및 알킬렌 옥사이드(들)의 남은 양을 연속적으로 이산화탄소 존재 하에 계량첨가하고, 여기서 형성된 반응 혼합물은 동시에 연속적으로 반응기에서 제거된다.
- [0089] 단계 (γ)에서, DMC 촉매는 바람직하게 현탁액으로 H-작용성 출발 화합물에 첨가되며, 그 양은 바람직하게 얻어진 반응 생성물 중 DMC 촉매의 함량이 10 내지 10,000 ppm, 특히 바람직하게 20 내지 5000 ppm, 가장 바람직하게 50 내지 500 ppm이 되도록 선택된다.
- [0090] 바람직하게, 단계 (α) 및 (β)는 제1 반응기에서 수행된 다음, 얻어진 반응 혼합물을 단계 (γ)에 따른 공중합을 위해 제2 반응기로 이송한다. 그러나, 단계 (α), (β) 및 (γ)를 하나의 반응기에서 수행할 수도 있다.
- [0091] 또한, 본 발명의 방법을 사용하여 다량의 폴리에테르 카보네이트 폴리올 생성물을 제조할 수 있는 것을 발견하였고, 여기서 단계 (α) 및 (β)에 따라 현탁화제 중에서 활성화된 DMC 촉매는 초기에 사용되고 공중합 (γ) 동안, DMC 촉매는 사전 활성화 없이 첨가된다.
- [0092] 따라서, 본 발명의 바람직한 구체예의 특히 유리한 특징은 단계 (γ)에서 연속적으로 첨가된 일부 DMC 촉매의 활성화 없이 "새로운" DMC 촉매를 사용하는 능력이다. 단계 (β)와 유사하게 수행되어야 하는 DMC 촉매의 활성화는 제조비의 증가를 유발하는 오퍼레이터에 의한 추가적인 감시를 포함할 뿐만 아니라, 해당 제조설비를 건설할 때 자본경비를 증가시키는 가압 반응용기를 필요로 한다. "새로운" 촉매는 여기서 출발물질 또는 현탁화제 중의 고체 형태 또는 현탁액 형태의 비활성화 DMC 촉매로서 정의된다. 단계 (γ)에서 새로운, 비활성화 DMC 촉매를 사용하는 본 방법의 능력은 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 상업적 제조시 상당한 절약을 가능하게 하며 본 발명의 바람직한 구체예이다.
- [0093] 관련 촉매 또는 반응물을 첨가하는 방법으로서 여기서 사용된 "연속적으로"란 용어는 DMC 촉매 또는 반응물의 실질적으로 연속적인 유효 농도가 유지되는 것으로 정의될 수 있다. 촉매의 공급은 실제로 연속적으로 또는 상대적으로 좁은 간격의 증가로 일어날 수 있다. 마찬가지로, 출발물질의 연속적 첨가는 실제로 연속적이거나 증가하면서 일어날 수 있다. 이는 첨가된 물질의 농도가 다음 증량 첨가 전 단기간 동안 실질적으로 0까지 떨어지는 방법으로 DMC 촉매 또는 반응물을 증량적으로 첨가하는 본 방법에서 벗어나지 않는다. 그러나, DMC 촉매 농도가 연속 반응 과정의 주요 부분에서 실질적으로 동일한 농도를 유지하고 출발물질이 공중합 공정의 주요 부분 동안 존재하는 것이 바람직하다. 생성물의 성질에 실질적으로 영향을 주지않는 DMC 촉매 및/또는 반응물의 증량 첨가는 그럼에도 불구하고 여기서 사용된 용어의 측면에서 "연속적"이다. 예를 들어, 반응 혼합물의 일부를 공정의 이전 시점에 다시 공급하여 증량 첨가로 발생된 불연속성이 안정되는 리사이클링 루프를 준비할 수 있다.
- [0094] 단계 (δ)
- [0095] 단계 (γ)에서 연속적으로 제거된 반응 혼합물은, 일반적으로 0.05 wt.% 내지 10 wt.%의 알킬렌 옥사이드 함량을 가지며, 임의로 단계 (δ)에서 포스트-반응기로 이송될 수 있고, 여기서 자유 알킬렌 옥사이드의 함량은 포스트-반응의 반응 혼합물 중에서 0.05 wt.% 미만으로 감소된다. 관형 반응기, 루프 반응기 또는 교반용기는, 예를 들어 포스트-반응기로 사용될 수 있다.

- [0096] 포스트-반응기의 압력은 바람직하게 반응 단계 (γ)가 수행된 반응장치에서와 같은 압력이다. 그러나, 하부 반응기의 압력은 또한 그보다 더 높거나 낮도록 선택될 수 있다. 바람직한 다른 구체예에서, 이산화탄소의 전체 또는 일부는 반응 단계 (γ) 이후에 방출되고, 하부 반응기는 정상 압력 또는 약간 과압에서 작동된다. 하부 반응기의 온도는 바람직하게 50 내지 150 °C, 특히 바람직하게 80 내지 140 °C이다.
- [0097] 본 발명에 따라 얻어진 폴리에테르 카보네이트 폴리올은, 예를 들어 적어도 1, 바람직하게 1 내지 8, 특히 바람직하게 1 내지 6, 가장 특히 바람직하게 2 내지 4의 작용그룹을 갖는다. 분자량은 바람직하게 400 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게 500 내지 6000 g/mol이다.
- [0098] 일반적으로, 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥사이드(에폭시드)를 본 발명에 따른 방법에 사용할 수 있다. 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥사이드는 예를 들어, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1-부텐 옥사이드, 2,3-부텐 옥사이드, 2-메틸-1,2-프로펜 옥사이드(이소부텐 옥사이드), 1-펜텐 옥사이드, 2,3-펜텐 옥사이드, 2-메틸-1,2-부텐 옥사이드, 3-메틸-1,2-부텐 옥사이드, 1-헥센 옥사이드, 2,3-헥센 옥사이드, 3,4-헥센 옥사이드, 2-메틸-1,2-펜텐 옥사이드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥사이드, 2-에틸-1,2-부텐 옥사이드, 1-헵텐 옥사이드, 1-옥텐 옥사이드, 1-노넨 옥사이드, 1-데센 옥사이드, 1-운데센 옥사이드, 1-도데센 옥사이드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥사이드, 부타디엔 모노사이드, 이소프렌 모노사이드, 사이클로펜텐 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 사이클로헵텐 옥사이드, 사이클로옥텐 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 메틸스티렌 옥사이드, 피렌 옥사이드, 모노- 또는 폴리-에폭시화 지방, 예를 들어 모노-, 디- 및 트리-글리세리드, 에폭시화 지방산, 에폭시화 지방산의 C₁-C₂₄-에스테르, 에피클로로히드린, 글리시돌 및 글리시돌의 유도체, 에컨대 메틸 글리시딜 에테르, 에틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 메타크릴레이트 및 에폭사이드-작용성 알킬옥시실란, 에컨대 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리프로폭시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-에틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리이소프로폭시실란으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이다. 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드, 특히 프로필렌 옥사이드가 알킬렌 옥사이드로서 바람직하게 사용된다.
- [0099] 적합한 H-작용성 출발물질("출발물")로서 알콕시화에 활성인 H 원자를 가지며 18 내지 4500 g/mol, 바람직하게 62 내지 500 g/mol, 특히 바람직하게 62 내지 182 g/mol의 몰 질량을 갖는 화합물이 사용될 수 있다. 낮은 몰 질량의 출발물을 사용하는 능력은 종래 옥시알킬화에 의해 제조된 올리고머성 출발물을 사용하는 것보다는 상당한 이점이 있다. 특히 경제적이며, 이것은 별도의 옥시알킬화 공정을 생략하는 것이 가능할 수 있다.
- [0100] 활성 H 원자를 갖고 알콕시화에 활성인 그룹은, 예를 들어 OH, -NH₂ (1차 아민), -NH- (2차 아민), -SH 및 -CO₂H이고; -OH 및 -NH₂가 바람직하고; -OH가 특히 바람직하다. H-작용성 출발물질로서, 예를 들어 다음으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용된다: 일가 또는 다가 알코올, 다가 아민, 다가 티올, 아미노 알코올, 티오알코올, 하이드록시 에스테르, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 에테르 폴리올, 폴리에테르 카보네이트 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌아민, 폴리에테르 아민, 폴리테트라하이드로퓨란(예를 들어, PolyTHF[®] BASF 제조), 폴리테트라하이드로퓨란아민, 폴리에테르 티올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 피마자유, 리시놀레산의 모노- 또는 디글리세라이드, 지방산의 모노글리세라이드, 지방산의 화학적으로 개질된 모노-, 디- 및/또는 트리글리세라이드, 및 분자 당 평균 적어도 2개의 OH 그룹을 함유하는 C₁-C₂₄-알킬 지방산 에스테르. 분자 당 평균 적어도 2개의 OH 그룹을 함유하는 C₁-C₂₄-알킬 지방산 에스테르는 예를 들어, Lupranol Balance[®] (바스프 아게(BASF AG)), Merginol[®] 종류 (호범 올레오케미컬스 게엠베하(Hobum Oleochemicals GmbH)), Sovermol[®] 종류 (코그니스 도이치란트 게엠베하 운트 코. 카게(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG)) 및 Soyol[®] TM 종류 (USSC Co.)와 같은 시판 제품이다.
- [0101] 일작용성 출발물질로서 알코올, 아민, 티올 및 카복실산을 사용할 수 있다. 일작용성 알코올로는: 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, 프로파길 알코올, 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-하이드록시비페닐, 3-하이드록시비페닐, 4-하이드록시비페닐, 2-하이드록시피리딘, 3-하이드록시피리딘, 4-하이드록시피리딘을 사용할 수 있다. 일작용성 아민으로는: 부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아닐린, 아지리딘, 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린이 적합하다. 일작용성 티올로는: 에탄티올, 1-프로판티올, 2-프로판티올, 1-부탄티올, 3-메틸-1-부탄티올, 2-부텐-1-티올, 티오페놀을 사용할 수

있다. 일작용성 카복실산으로는: 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 지방산, 예컨대 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산, 아크릴산을 언급할 수 있다.

- [0102] H-작용성 출발물질로서 적합한 다가 알코올은, 예를 들어 2가 알코올(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,4-부텐디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 메틸펜탄디올(예를 들어, 3-메틸-1,5-펜탄디올), 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 비스(하이드록시메틸)사이클로헥산 (예를 들어, 1,4-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산), 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜); 3가 알코올 (예를 들어, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 트리스(하이드록시에틸) 이소시아누레이트, 피마자유); 4가 알코올 (예를 들어, 펜타에리트리톨); 폴리알코올 (예를 들어, 소르비톨, 헥시톨, 수크로스, 전분, 전분 가수분해물, 셀룰로스, 셀룰로스 가수분해물, 하이드록시-작용성 지방 및 오일, 특히 피마자유), 뿐만 아니라 상기 언급된 알코올과 상이한 양의 ϵ -카프로락톤의 임의의 개질 생성물이다.
- [0103] H-작용성 출발물질은 또한 18 내지 4500 g/mol 범위의 분자량 M_n 과 2 내지 3의 작용그룹을 갖는 폴리에테르 폴리올의 물질 종류에서 선택될 수 있다. 반복하는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 단위로 구성된 폴리에테르 폴리올, 바람직하게 35 내지 100% 프로필렌 옥사이드 단위의 함량, 특히 바람직하게 50 내지 100% 프로필렌 옥사이드 단위의 함량을 갖는 폴리에테르 폴리올이 바람직하다. 이들은 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 랜덤 공중합체, 그래디언트 공중합체, 교대 또는 블록 공중합체일 수 있다.
- [0104] H-작용성 출발물질은 또한 폴리에스테르 폴리올의 물질 종류에서 선택될 수 있다. 적어도 이작용성 폴리에스테르가 폴리에스테르 폴리올로서 사용된다. 바람직하게 폴리에스테르 폴리올은 교대 산 및 알코올 단위로 이루어진다. 산 성분으로서, 예를 들어 숙신산, 말레산, 말레산 무수물, 아디프산, 프탈산 무수물, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물 또는 언급된 산 및/또는 무수물의 혼합물이 사용된다. 알코올 성분으로서, 예를 들어 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨 또는 언급된 알코올의 혼합물이 사용된다. 이가 또는 다가 폴리에테르 폴리올이 알코올 성분으로서 사용되면, 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조를 위한 출발물질로서 마찬가지로 사용될 수 있는 폴리에스테르 에테르 폴리올이 수득된다.
- [0105] 폴리카보네이트 디올이 또한 H-작용성 출발물질로서 사용될 수 있고, 이들은 예를 들어, 포스젠, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 또는 디페닐 카보네이트와 이작용성 알코올 또는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올의 반응에 의해 제조된다. 폴리카보네이트의 예는, 예를 들어 EP-A 1359177에서 찾을 수 있다.
- [0106] 본 발명의 다른 구체예에서, 폴리에테르 카보네이트 폴리올은 H-작용성 출발물질로서 사용할 수 있다. 특히, 여기서 기술된 본 발명에 따른 방법으로 얻어질 수 있는 폴리에테르 카보네이트 폴리올이 사용된다. H-작용성 출발물질로 사용된 폴리에테르 카보네이트 폴리올은 이를 위하여 별도의 반응단계에서 미리 제조한다.
- [0107] H-작용성 출발물질은 일반적으로 1 내지 8개, 바람직하게는 2개 또는 3개의 작용그룹(즉, 분자 당 중합에 대해 활성인 H 원자의 수)을 갖는다. H-작용성 출발물질은 개별적으로 또는 적어도 두 H-작용성 출발물질의 혼합물의 형태로 사용된다.
- [0108] H-작용성 출발물질은 특히 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 및 150 내지 4500 g/mol 범위의 분자량 M_n 과 2 내지 3의 작용그룹을 갖는 폴리에테르 폴리올로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이다.
- [0109] 폴리에테르 카보네이트 폴리올은 이산화탄소와 알킬렌 옥사이드를 H-작용성 출발물질에 촉매 첨가하여 제조된다. 본 발명의 범위 내에서, "H-작용성"이란 출발물질 분자 당 알콕시화에 활성인 H 원자의 수를 의미한다.
- [0110] 알킬렌 옥사이드의 동중합에 사용하기 위한 DMC 촉매는 원칙적으로 선행 기술로부터 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 기술된 DMC 촉매는 매우 높은 활성도를 가지며, 매우 낮은 촉매 농도에서 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조가 허용되어, 일반적으로 최종 생성물로부터 촉매의 분리가 더 이상 필요하지 않다. 전형적인 예는 EP A 700 949에 기술된 고활성

DMC 촉매이며, 이것은 이중 금속 시아나이드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트(III)) 및 유기 착물 리간드 (예를 들어, tert-부탄올) 이외에, 또한 수-평균 분자량이 500 g/mol을 초과하는 폴리에테르를 함유한다.

- [0111] 본 발명에 따른 DMC 촉매는 바람직하게
- [0112] (i) 제1 단계에서, 하나 이상의 유기 착물 리간드, 예를 들어 에테르 또는 알코올의 존재 하에 금속염의 수용액을 이중 금속 시아나이드 염의 수용액과 반응시키고,
- [0113] (ii) 제2 단계에서, 단계 (i)로부터 얻은 현탁액으로부터 공지된 기술(예컨대, 원심분리 또는 여과)에 의해서 고체를 분리하고,
- [0114] (iii) 임의로, 제3 단계에서, 분리된 고체를 유기 착물 리간드의 수용액으로 세척하고 (예를 들어, 재현탁하고, 이후 여과 또는 원심분리에 의해서 다시 분리함),
- [0115] (iv) 이후, 임의로 분쇄(pulverisation) 후, 생성된 고체를 일반적으로 20 내지 120°C의 온도 및 일반적으로 0.1 mbar 내지 정상 압력 (1013 mbar)에서 건조함으로써 수득되며,
- [0116] 제1 단계에서 또는 이중 금속 시아나이드 화합물의 침전 (제2 단계) 직후에, 바람직하게는 과량의 (이중 금속 시아나이드 화합물을 기준으로) 하나 이상의 유기 착물 리간드, 및 임의로 추가의 착물형성성분을 첨가한다.
- [0117] 본 발명에 따른 DMC 촉매에 함유된 이중 금속 시아나이드 화합물은 수용성 금속염 및 수용성 금속 시아나이드 염의 반응 생성물이다.
- [0118] 예를 들어, 염화아연(바람직하게, 이중 금속 시아나이드 염, 예를 들어, 포타슘 헥사시아노코발테이트를 기준으로 과량으로)의 수용액 및 포타슘 헥사시아노코발테이트를 혼합하고, 이후 디메톡시에탄 (글라임) 또는 tert-부탄올 (바람직하게, 아연 헥사시아노코발테이트를 기준으로 과량)을 생성된 현탁액에 첨가한다.
- [0119] 이중 금속 시아나이드 화합물의 제조에 적합한 금속염은 바람직하게 다음 화학식 (X)를 갖거나:



[0121] 상기 식에서,

[0122] 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 바람직하게 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} 또는 Ni^{2+} 이고,

[0123] X는 하나 이상의 (즉, 상이한)음이온, 바람직하게 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고;

[0124] X가 설페이트, 카보네이트 또는 옥살레이트일 경우, n은 1이고,

[0125] X가 할라이드, 하이드록사이드, 카복실레이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트일 경우, n은 2이다.

[0126] 적합한 금속염은 화학식 (XI)를 갖거나:



[0128] 상기 식에서,

[0129] M은 금속 양이온 Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} 및 Cr^{3+} 로부터 선택되고,

[0130] X는 하나 이상의 (즉, 상이한)음이온, 바람직하게 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고;

[0131] X가 설페이트, 카보네이트 또는 옥살레이트일 경우, r은 2이고,

[0132] X가 할라이드, 하이드록사이드, 카복실레이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트일 경우, r은 1이다.

[0133] 적합한 금속염은 화학식 (XII)를 갖거나:



[0135] 상기 식에서,

[0136] M은 금속 양이온 Mo^{4+} , V^{4+} 및 W^{4+} 로부터 선택되고,

[0137] X는 하나 이상의 (즉, 상이한)음이온, 바람직하게 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고;

[0138] X가 설페이트, 카보네이트 또는 옥살레이트일 경우, s는 2이고,

[0139] X가 할라이드, 하이드록사이드, 카복실레이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트일 경우, s는 4이다.

[0140] 적합한 금속염은 화학식 (XIII)를 갖거나:



[0142] 상기 식에서,

[0143] M은 금속 양이온 Mo^{6+} 및 W^{6+} 로부터 선택되고,

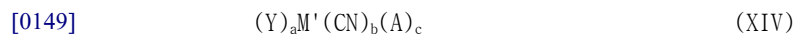
[0144] X는 하나 이상의 (즉, 상이한)음이온, 바람직하게 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택된 음이온이고;

[0145] X가 설페이트, 카보네이트 또는 옥살레이트일 경우, t는 3이고,

[0146] X가 할라이드, 하이드록사이드, 카복실레이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트일 경우, t는 6이다.

[0147] 적합한 금속염의 예는 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연, 아연 아세테이트, 아연 아세틸아세토네이트, 아연 벤조에이트, 아연 니트레이트, 철(II) 설페이트, 브롬화철(II), 염화철(II), 염화철(III), 코발트(II) 클로라이드, 코발트(II) 티오시아네이트, 니켈(II) 클로라이드 및 니켈(II) 니트레이트이다. 상이한 금속염의 혼합물도 사용될 수 있다.

[0148] 이 중 금속 시아나이드 화합물의 제조에 적합한 금속 시아나이드 염은 바람직하게 다음 화학식 (XIV)를 갖는다:



[0150] 상기 식에서,

[0151] 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)로 구성되는 군으로부터의 하나 이상의 금속 양이온으로부터 선택되고, M'은 바람직하게 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로 구성되는 군으로부터의 하나 이상의 금속 양이온이고,

[0152] Y는 알칼리 금속(즉, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) 및 알칼리 토금속(즉, Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})으로 구성되는 군으로부터의 하나 이상의 금속 양이온으로부터 선택되고,

[0153] A는 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 아지드, 옥살레이트 또는 니트레이트로 구성되는 군으로부터의 하나 이상의 음이온으로부터 선택되고,

[0154] a, b 및 c는 정수이고, a, b 및 c의 값은 금속 시아나이드 염의 전기적 중성(electroneutrality)이 얻어지도록 선택되며; a는 바람직하게 1, 2, 3 또는 4이고; b는 바람직하게 4, 5 또는 6이고; c는 바람직하게 0이다.

[0155] 적합한 금속 시아나이드 염의 예는 소듐 헥사시아노코발테이트(III), 포타슘 헥사시아노코발테이트(III), 포타

습 헥사시아노페레이트(II), 포타습 헥사시아노페레이트(III), 칼습 헥사시아노코발테이트(III) 및 리튬 헥사시아노코발테이트(III)이다.

[0156] 본 발명에 따른 DMC 촉매에 함유된 바람직한 이중 금속 시아나이드 화합물은 다음 화학식 (XV)의 화합물이다:



[0158] 상기 식에서,

[0159] M은 화학식 (X) 내지 (XIII)에서 정의된 바와 같고,

[0160] M'은 화학식 (XIV)에서 정의된 바와 같고,

[0161] x, x', y 및 z는 정수이고, 이중 금속 시아나이드 화합물이 전기적 중성이 얻어지도록 선택된다.

[0162] 바람직하게,

[0163] x는 3, x'은 1, y는 6, z는 2이고,

[0164] M은 Zn(II), Fe(II), Co(II) 또는 Ni(II)이고,

[0165] M'은 Co(III), Fe(III), Cr(III) 또는 Ir(III)이다.

[0166] 적합한 이중 금속 시아나이드 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 (제8컬럼, 제29행 내지 제66행)에서 찾을 수 있다. 아연 헥사시아노코발테이트(III)가 특히 바람직하게 사용된다.

[0167] DMC 촉매의 제조에 첨가되는 유기 착물 리간드는, 예를 들어, US 5 158 922 (특히, 제6컬럼, 제9행 내지 제65행), 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 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 설파이드 및 그의 혼합물이다. 특히 바람직한 유기 착물 리간드는 지방족 에테르(예컨대, 디메톡시에탄), 수용성 지방족 알코올(예컨대, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 2-메틸-3-부텐-2-올 및 2-메틸-3-부틴-2-올), 지방족 또는 사이클로지방족 에테르 그룹, 및 지방족 하이드록실 그룹(예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄-메탄올)을 모두 함유하는 화합물이다. 가장 바람직한 유기 착물 리간드는 디메톡시에탄, tert-부탄올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄-메탄올로 구성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0168] 본 발명에 따른 DMC 촉매의 제조에서, 임의로 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 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 알코올, 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 코폴리머, 하이드록시에틸셀룰로스 및 폴리아세탈의 화합물 부류, 또는 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알코올의 카복실산 에스테르, 갈락산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아마이드, 사이클로덱스트린, 인 화합물, α , β -불포화 카복실산 에스테르 또는 이온성 표면- 또는 계면-활성 화합물의 화합물 부류로부터의 하나 이상의 착물 형성 성분(들)이 사용된다.

[0169] 본 발명에 따른 DMC 촉매 제조의 제1 단계에서 바람직하게, 유기 착물 리간드(예를 들어, tert-부탄올)의 존재 하에, 이중 금속 시아나이드 염을 기준으로 (적어도 50 몰%) 화학량론적 과량으로 사용되는 금속염 (예를 들어, 염화아연)의 수용액 (즉, 이중 금속 시아나이드 염에 대한 금속염의 몰비는 적어도 2.25 내지 1.00임)과 이중 금속 시아나이드 염(예를 들어, 포타습 헥사시아노코발테이트)의 수용액을 반응시켜 이중 금속 시아나이드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트), 물, 과량의 금속염, 및 유기 착물 리간드를 함유하는 현탁액을 형성한다.

[0170] 이 유기 착물 리간드는 금속염의 수용액 및/또는 이중 금속 시아나이드 염의 수용액 중에 존재할 수 있거나, 또는 이것은 이중 금속 시아나이드 화합물의 침전 후에 얻은 현탁액에 직접 첨가된다. 격렬하게 교반하면서, 금속염 및

금속 시아나이드 염의 수용액, 및 유기 착물 리간드를 혼합하는 것이 유리한 것을 발견하였다. 임의로, 이후 제 1 단계에서 형성된 현탁액을 추가의 착물 형성 성분으로 처리한다. 착물 형성 성분은 바람직하게 물 및 유기 착물 형성 리간드를 갖는 혼합물에서 사용된다. 제1 단계(즉, 현탁액의 제조)를 수행하기 위한 바람직한 방법은 혼합 노즐을 사용하여 수행되며, 특히 바람직하게 WO-A 01/39883에 기술된 제트 분산기를 사용하여 수행된다.

[0171] 제2 단계에서, 고체(즉, 본 발명에 따른 촉매의 전구체)는 공지된 기술, 예컨대 원심분리 또는 여과에 의해 현탁액으로부터 분리된다.

[0172] 바람직한 일 변형예에서, 이후 분리된 고체를 제3 공정 단계에서 유기 착물 리간드의 수용액으로 세척한다 (예를 들어, 재현탁한 다음, 여과 또는 원심분리에 의해서 다시 분리함). 이러한 방식으로, 수용성 부산물, 예를 들어 염화칼륨이 본 발명에 따른 촉매로부터 제거될 수 있다. 바람직하게, 수성 세척 용액 중의 유기 착물 리간드의 양은 전체 용액을 기준으로 40 내지 80 중량%이다.

[0173] 임의로, 바람직하게 전체 용액을 기준으로 0.5 내지 5 중량% 범위로 추가의 착물 형성 성분을 제3 단계에서 수성 세척 용액에 첨가한다.

[0174] 분리된 고체를 1회를 초과하여 세척하는 것이 더욱 유리하다. 예를 들어, 이러한 방식으로 수용성 부산물, 예컨대 염화칼륨을 본 발명에 따른 촉매로부터 제거하기 위해서, 바람직하게 제1 세척 단계(iii-1)에서 불포화 알코올의 수용액으로 고체를 세척한다(예를 들어, 재현탁하고, 이후 여과 또는 원심분리에 의해서 다시 분리함). 특히 바람직하게, 제1 세척 단계의 전체 용액을 기준으로, 수성 세척 용액 중의 불포화 알코올의 양은 40 내지 80 중량%이다. 추가의 세척 단계 (iii-2)에서, 제1 세척 단계를 1회 또는 수회, 바람직하게는 1회 내지 3회 반복하거나, 바람직하게는, 비수용액, 예를 들어 불포화 알코올 및 추가의 착물 형성 성분의 혼합물 또는 용액(바람직하게, 단계 (iii-2)의 세척 용액 총량을 기준으로, 0.5 내지 5 중량%)을 세척 용액으로 사용하고, 고체를 이것으로 1회 또는 수회, 바람직하게는 1 내지 3회 세척한다.

[0175] 단리되고 임의로 세척된 고체는 이후에 임의로 분쇄한 다음, 일반적으로 20 내지 100 °C의 온도 및 일반적으로 0.1 mbar 내지 정상 압력(1013 mbar)으로 건조하였다.

[0176] 본 발명에 따른 DMC 촉매를 여과, 여과 케이크 세척 및 건조에 의해 현탁액으로부터 분리하는 바람직한 방법은 WO-A 01/80994에 기술되어 있다.

[0177] 본 발명에 따른 방법으로 얻어질 수 있는 폴리에테르 카보네이트 폴리올은 부산물의 함량이 낮고, 특히 디- 및/또는 폴리-이소시아네이트와의 반응으로 폴리우레탄, 특히 가요성 폴리우레탄 폼으로 어려움 없이 가공될 수 있다. 폴리우레탄 적용을 위해서, 바람직하게 적어도 2개의 작용그룹을 갖는 H-작용성 출발물질을 포함하는 폴리에테르 카보네이트 폴리올을 사용한다. 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 폴리에테르 카보네이트 폴리올은 또한 세척 및 세정 조성물 제제, 드릴링액(drilling fluid), 연료 첨가제, 이온성 및 비이온성 계면활성제, 윤활제, 제지 또는 텍스타일 제조용 가공 화학물질, 또는 화장품 제제와 같은 적용에 사용될 수 있다. 특정 적용 분야에 따라서, 사용될 폴리에테르 카보네이트 폴리올이 분자량, 점도, 작용그룹 및/또는 하이드록실가와 같은 특정 물리적 특성을 충족시켜야 한다는 것은 당업자들에게 공지되어 있다.

[0178] **실시예**

[0179] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명하였으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0180] 사용한 H-작용성 출발 화합물 (출발물): 디프로필렌 글리콜

[0181] DMC 촉매는 WO-A 01/80994호의 실시예 6에 따라 제조하였다.

[0182] 세미배치 CAOS 방법으로 중합 반응을 수행하기 위해 300 ml Parr 가압 반응기를 사용하였다. 가압 반응기는 높이 (내부)가 10.16 cm, 내경이 6.35 cm였다. 반응기에는 전기 가열 재킷(최대 발열량 510 와트)이 설치되었다. 카운터 냉각은 U자형으로 구부러지고 반응기 내로 바닥 위 5 mm까지 아래로 돌출되고 그를 통해 약 10°C의 냉각수가 흐르는 외경 6 mm의 침적 튜브로 구성되었다. 자석 밸브에 의해서 수류를 흘리고 차단하였다. 반응기에 추가로 유입 파이프와 직경 1.6 mm의 열 감지기가 장착되었으며, 둘 다 반응기 내로 바닥 위 3 mm 까지 아래로 돌출되었다.

[0183] 전기 가열 재킷의 발열량은 활성화[단계 (β)] 동안 최대 발열량의 평균 약 20%였다. 조절에 의해서, 발열량은 최대 발열량의 ±5%로 변화하였다. 촉매의 활성화[단계 (β)] 동안, 가열 재킷의 발열량 감소, 카운터 냉각 작동 및, 임의로 반응기 내 온도 상승으로 프로필렌 옥사이드의 급속 반응에 따른 반응기 내 열발생 증가 시작이 관

찰되었다. 반응[단계 (γ)] 동안 프로필렌 옥사이드의 연속 반응으로 인한 반응기 내 열발생 시작으로 가열 재킷의 출력이 최대 발열량의 약 8%까지 감소되었다. 조절에 의해서, 발열량은 최대 발열량의 ±5%로 변화였다.

[0184] 실시예에 사용된 중공-샤프트(hollow-shaft) 교반기는 기체가 교반기의 중공 샤프트를 통해 반응 혼합물로 주입되는 중공 샤프트 교반기였다. 중공 샤프트에 부착된 교반 바디는 4개의 팔을 갖고, 직경 35 mm, 높이 14 mm이다. 직경 3 mm의 두 기체 배출구가 팔의 각 말단부에 배치되었다. 교반기가 회전하면, 압력 감소가 일어나서 반응 혼합물 위에 위치하는 기체(CO₂ 및 경우에 따라 알킬렌 옥사이드)가 흡입에 의해 추출되고 교반기의 중공 샤프트를 통하여 반응 혼합물로 도입되었다.

[0185] 프로필렌 옥사이드와 CO₂의 공중합으로, 사이클릭 프로필렌 카보네이트 뿐만 아니라, 한편에 하기 화학식 (XVIa)로 나타낸 폴리카보네이트 단위 및 다른 한편에 하기 화학식 (XVIb)로 나타낸 폴리에테르 단위, 및 임의로 현탁화제의 결합에서 유래한 에스테르 그룹을 함유하는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올을 획득하였다:



[0188] 반응 혼합물을 ¹H-NMR 분광학으로 특성화하였다. 사이클릭 프로필렌 카보네이트 대 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 양의 비(선택성; g/e 비) 및 미반응 모노머의 양(프로필렌 옥사이드 R_{PO}, 트리메틸렌 카보네이트 R_{MC}(mol%), 락타이드 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,4-디온 R_{LA}, ε-카프로락톤 R_{ε-CL}(mol%), 디하이드로쿠마린 R_{DHC}(mol%))을 ¹H-NMR 분광학으로 측정하였다. 이를 위해, 각각의 경우에서 반응 후 얻은 반응 혼합물의 샘플을 중수소화 클로로포름에 용해시키고, Bruker 분광계(AV400, 400 MHz)로 측정하였다.

[0189] 이후, 반응 혼합물을 디클로로메탄 (20 ml)으로 희석하고, 용액을 강하막 증발기에 통과시켰다. 용액(3시간 내 0.1 kg)을 외부에서 120℃로 가열한 직경 70 mm 및 길이 200 mm 튜브의 내벽을 따라 하방 전개하였는데, 각각의 경우에서 반응 혼합물은 250 rpm의 속도로 회전하는 10 mm 직경의 3 롤에 의해 강하막 증발기 내벽 상에 박막으로서 균일하게 분포되었다. 튜브 내에서 펌프에 의해 3 mbar의 압력을 구축하였다. 용이하게 휘발하는 구성성분(미반응 에폭시드, 사이클릭 카보네이트, 현탁화제, 용매)이 제거된 반응 혼합물을 가열 튜브의 하단 리시버에서 수집하였다.

[0190] 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올을 ¹H-NMR 분광학, 겔투과크로마토그래피 및 OH수의 측정으로 특성화하였다. 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 내에서 카보네이트 그룹 대 에테르 그룹의 몰비(e/f 비)와 폴리머 내에 결합된 코모노머의 몰량을 ¹H-NMR 분광학으로 측정하였다. 이를 위해, 각각의 경우에서 정제된 반응 혼합물의 샘플을 중수소화 클로로포름에 용해시키고, Bruker 분광계(AV400, 400 MHz)로 측정하였다.

[0191] 적분을 위해 사용된 ¹H-NMR 스펙트럼(TMS = 0 ppm 기준)에서의 관련 공명은 다음과 같다:

[0192] I1: 1.10 - 1.17: 폴리에테르 단위의 메틸 그룹, 공명 면적은 3개의 수소 원자에 해당한다.

[0193] I2: 1.25 - 1.34: 폴리카보네이트 단위의 메틸 그룹, 공명 면적은 3개의 수소 원자에 해당한다.

[0194] I3: 1.45 - 1.48: 사이클릭 카보네이트의 메틸 그룹, 공명 면적은 3개의 수소 원자에 해당한다.

[0195] I4: 2.95 - 3.00: 자유 미반응 프로필렌 옥사이드의 CH 그룹, 공명 면적은 1개의 H 원자에 해당한다.

- [0196] I5: 1.82 - 2.18: 폴리머에 결합된 트리메틸 카보네이트의 CH₂ 그룹, 공명 면적은 2개의 수소 원자에 해당한다.
- [0197] I6: 1.82 - 1.89: 폴리머에 결합된 락타이드 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온의 메틸 그룹, 공명 면적은 6개 H 원자에 해당한다.
- [0198] I7: 1.82 - 1.89: 폴리머에 결합된 ε-카프로락톤의 CH₂ 그룹, 공명 면적은 2개의 수소 원자에 해당한다.
- [0199] I8: 2.55 - 2.65: 폴리머에 결합된 디하이드로쿠마린의 CH₂ 그룹, 공명 면적은 2개의 수소 원자에 해당한다.
- [0200] I9: 2.12 - 2.18: 자유 미반응 트리메틸 카보네이트의 CH₂ 그룹, 공명 면적은 2개의 수소 원자에 해당한다.
- [0201] I10: 2.27 - 2.34: 자유 미반응 ε-카프로락톤의 CH₂ 그룹, 공명 면적은 2개의 수소 원자에 해당한다.
- [0202] I11: 2.77 - 2.82: 자유 미반응 디하이드로쿠마린의 CH₂ 그룹, 공명 면적은 2개의 수소 원자에 해당한다.
- [0203] 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 중 사이클릭 프로필렌 카보네이트 대 카보네이트 단위의 양의 몰비(선택성 g/e) 및 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 중 카보네이트 그룹 대 에테르 그룹의 몰비 (e/f)를 표시하였다.
- [0204] 상대적 강도를 고려하여, 값들을 다음과 같이 계산하였다:
- [0205] 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 중 사이클릭 프로필렌 카보네이트 대 카보네이트 단위의 양의 몰비(선택성 g/e)
- [0206]
$$g/e = I3 / I2 \quad (XVII)$$
- [0207] 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 중 카보네이트 그룹 대 에테르 그룹의 몰비 (e/f)
- [0208]
$$e/f = I2 / I1 \quad (XVIII)$$
- [0209] 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올의 반복단위 중 카보네이트 단위의 양:
- [0210]
$$A_{\text{카보네이트}} = [(I2/3) / ((I1/3)+(I2/3)+(I5/2))] \times 100\% \quad (XIX)$$
- [0211] 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 반복단위 중 개방된 트리메틸렌 카보네이트의 양:
- [0212]
$$A_{\text{TMC}} = [(I5/2) / ((I1/3)+(I2/3)+(I5/2))] \times 100\% \quad (XX)$$
- [0213] 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올의 반복단위 중 개방된 락타이드 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온의 양:
- [0214]
$$A_{\text{LA}} = [(I6/6) / ((I1/3)+(I2/3)+(I6/6))] \times 100\% \quad (XXI)$$
- [0215] 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올의 반복단위 중 개방된 ε-카프로락톤의 양:
- [0216]
$$A_{\text{ε-CL}} = [(I7/2) / ((I1/3)+(I2/3)+(I7/2))] \times 100\% \quad (XXII)$$
- [0217] 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 반복단위 중 개방된 디하이드로쿠마린의 양:
- [0218]
$$A_{\text{DHC}} = [(I8/2) / ((I1/3)+(I2/3)+(I8/2))] \times 100\% \quad (XXIII)$$
- [0219] 활성화 및 공중합에서 사용된 프로필렌 옥사이드 양의 총합에 대한 미반응 프로필렌 옥사이드의 몰량(R_{PO}, mol %)을 다음 식에 따라 계산하였다:
- [0220]
$$R_{\text{PO}} = [(I4) / ((I1/3)+(I2/3-I4)+(I3/3)+I4)] \times 100\% \quad (XXIV)$$
- [0221] 활성화 및 공중합에서 사용된 트리메틸 카보네이트 양의 총합에 대한 미반응 트리메틸 카보네이트의 몰량(R_{TMC}, mol%)을 다음 식에 따라 계산하였다:

- [0222] $R_{TMC} = [(I9) / ((I1/3)+(I2/3-I4)+(I3/3)+(I5)+(I9))] \times 100\%$ (XXV)
- [0223] 활성화 및 공중합에서 사용된 ϵ -카프로락톤 양의 총합에 대한 미반응 ϵ -카프로락톤의 몰량($R_{\epsilon-CL}$, mol%)을 다음 식에 따라 계산하였다:
- [0224] $R_{\epsilon-CL} = [(I10) / ((I1/3)+(I2/3-I4)+(I3/3)+(I7)+(I10))] \times 100\%$ (XXVI)
- [0225] 활성화 및 공중합에서 사용된 디하이드로쿠마린 양의 총합에 대한 미반응 디하이드로쿠마린의 몰량(R_{DHC} , mol%)을 다음 식에 따라 계산하였다:
- [0226] $R_{DHC} = [(I11) / ((I1/3)+(I2/3-I4)+(I3/3)+(I8)+(I11))] \times 100\%$ (XXVII)
- [0227] 얻어진 폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올의 수-평균 분자량 M_n 및 중량-평균 분자량 M_w 를 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. DIN 55672-1의 방법을 따랐다: "겔 투과 크로마토그래피, Part 1 - 용리용매: 테트라하이드로퓨란" (PSS Polymer Service 제품인 SECurity GPC 시스템; 유속 1.0 ml/min; 컬럼: 2×PSS SDV 선형 M, 8×300 mm, 5 μ m; RID 검출기). 지지 물 질량의 폴리스티렌 샘플을 보정을 위해 사용하였다. 다분산도는 M_w/M_n 비로서 계산되었다.
- [0228] DIN 53240-2에 기초해 OH가(하이드록실기)를 측정하였지만, THF/디클로로메탄 대신에 *N*-메틸피롤리돈이 용매로서 사용되었다. 0.5 몰의 에탄올성 KOH 용액을 사용하여 적정을 수행하였다(전위차 측정을 사용하여 종말점 검출). 인증된 OH가를 갖는 피마자유를 시험 물질로서 사용하였다. 단위 표시, "mg_{KOH}/g"은 mg [KOH]/g [폴리에테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올]을 나타낸다.
- [0229] 실시예 1a 트리메틸렌 카보네이트 존재 하의 DMC 촉매 활성화 및 105 °C에서 세미배치 CAOS 공정에 의한 공중합 실시
- [0230] 단계 α :
- [0231] DMC 촉매(16 mg)와 트리메틸렌 카보네이트(20 g)의 혼합물을 가스 포집 교반기가 장착된 300 ml 가압 반응기에 넣고 가압 반응기를 105 °C까지 가열하였다.
- [0232] 단계 β :
- [0233] 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 가압 반응기 내에 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다. 이후, 추가 2회, 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 가압 반응기 내에 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다.
- [0234] 단계 γ :
- [0235] 가압 반응기에 15 bar의 CO₂를 적용하여 가압 반응기 내의 온도를 약간 떨어뜨렸다. 온도를 105 °C로 조절하고, 가압 반응기 내의 압력을 15 bar에서 후속 단계 동안 추가 CO₂의 첨가로 유지하였다. 교반하면서, 추가 50 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(0.08 ml/min)에 의해 계량첨가하고 반응 혼합물을 계속 교반하였다(800 rpm). 프로필렌 옥사이드의 첨가를 시작한 15분 후에 4.0 g의 디프로필렌 글리콜을 교반하면서 별도의 HPLC 펌프(0.06 ml/min)에 의해 계량첨가하였다. 프로필렌 옥사이드의 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 추가로 2시간 동안 105 °C에서 교반하였다. 가압 반응기를 얼음조에서 냉각하여 반응을 종료하고 초과압력을 해제하여 얻어진 생성물을 분석하였다.
- [0236] 얻어진 혼합물은 프로필렌 옥사이드와 트리메틸렌 카보네이트를 포함하지 않았다.
- [0237] 선택성 g/e 는 0.07이었다.
- [0238] 선택성 e/f 는 0.14였다. 이것은 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 반복단위 10.8 mol%에서 카보네이트 단위의 양에 해당한다($A_{\text{카보네이트}}$).
- [0239] 개방된 트리메틸렌 카보네이트는 12.1 mol%의 폴리에테르 카보네이트 폴리올 반복단위로 존재하였다(A_{TMC}).

- [0240] 물 질량 M_n 은 2953 g/mol이었고 다분산성은 1.5였다.
- [0241] OH가는 51.0 mg_{KOH}/g이었다.
- [0242] 실시예 1b 트리메틸렌 카보네이트와 사이클릭 프로필렌 카보네이트 존재 하의 DMC 촉매 활성화 및 105 °C에서 세미벡치 CAOS 공정에 의한 공중합 실시
- [0243] 단계 a :
- [0244] DMC 촉매(16 mg), 트리메틸렌 카보네이트(3.0 g) 및 사이클릭 프로필렌 카보네이트(17.0 g)의 혼합물을 가스 포집 교반기가 장착된 300 ml 가압 반응기에 넣고 가압 반응기를 105 °C까지 가열하였다.
- [0245] 단계 β :
- [0246] 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다. 이후, 추가 2회, 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다.
- [0247] 단계 γ :
- [0248] 가압 반응기에 15 bar의 CO₂를 적용하여 가압 반응기 내의 온도를 약간 떨어뜨렸다. 온도를 105 °C로 조절하고, 가압 반응기 내의 압력을 15 bar에서 후속 단계 동안 추가 CO₂의 첨가로 유지하였다. 교반하면서, 추가 67 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(0.08 ml/min)에 의해 계량하여 넣고 반응 혼합물을 계속 교반하였다(800 rpm). 프로필렌 옥사이드의 첨가를 시작한 15분 후에 4.0 g의 디프로필렌 글리콜을 교반하면서 별도의 HPLC 펌프(0.08 ml/min)에 의해 계량하여 넣었다. 프로필렌 옥사이드의 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 추가로 2시간 동안 105 °C에서 교반하였다. 가압 반응기를 얼음조에서 냉각하여 반응을 종료하고 초과압력을 해제하여 얻어진 생성물을 분석하였다.
- [0249] 얻어진 혼합물은 프로필렌 옥사이드와 트리메틸렌 카보네이트를 포함하지 않았다.
- [0250] 선택성 g/e는 0.03이었다.
- [0251] 선택성 e/f는 0.21이었다. 이것은 폴리에테르 카보네이트 폴리올 반복단위의 11.4 mol%에서 카보네이트 단위의 양에 해당한다(A_{카보네이트}).
- [0252] 개방된 트리메틸렌 카보네이트는 2.2 mol%의 폴리에테르 카보네이트 폴리올 반복단위로 존재하였다(A_{TMC}).
- [0253] 물 질량 M_n 은 4451 g/mol이었고 다분산성은 1.3이었다.
- [0254] OH가는 35.0 mg_{KOH}/g이었다.
- [0255] 실시예 2 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온 존재 하의 DMC 촉매 활성화 및 105 °C에서 세미벡치 CAOS 공정에 의한 공중합 실시
- [0256] 단계 a :
- [0257] DMC 촉매(16 mg) 및 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온 (20 g)의 혼합물을 가스 포집 교반기가 장착된 300 ml 가압 반응기에 넣고 가압 반응기를 105 °C까지 가열하였다.
- [0258] 단계 β :
- [0259] 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다. 이후, 추가 2회, 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다.
- [0260] 단계 γ :
- [0261] 가압 반응기에 15 bar의 CO₂를 적용하여 가압 반응기 내의 온도를 약간 떨어뜨렸다. 온도를 105 °C로 조절하고,

가압 반응기 내의 압력을 15 bar에서 후속 단계 동안 추가 CO₂의 첨가로 유지하였다. 교반하면서, 추가 50 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(0.08 ml/min)에 의해 계량하여 넣고 반응 혼합물을 계속 교반하였다(800 rpm). 프로필렌 옥사이드의 첨가를 시작한 15분 후에 4.0 g의 디프로필렌 글리콜을 교반하면서 별도의 HPLC 펌프(0.06 ml/min)에 의해 계량하여 넣었다. 프로필렌 옥사이드의 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 추가로 2시간 동안 105 °C에서 교반하였다. 가압 반응기를 얼음조에서 냉각하여 반응을 종료하고 초과압력을 해제하여 얻어진 생성물을 분석하였다.

- [0262] 얻어진 혼합물은 프로필렌 옥사이드와 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온을 포함하지 않았다.
- [0263] 선택성 g/e는 0.05였다.
- [0264] 선택성 e/f는 0.27이었다. 이것은 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 반복단위의 18.6 mol%에서 카보네이트 단위의 양에 해당한다(A_{카보네이트}).
- [0265] 개방된 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온은 11.3 mol%의 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 반복단위로 존재하였다(A_{LA}).
- [0266] 몰 질량 M_n은 3618 g/mol이었고 다분산성은 2.0이었다.
- [0267] OH가는 43.5 mg_{KOH}/g이었다.
- [0268] 실시예 3 ε-카프로락톤 존재 하의 DMC 촉매 활성화 및 130 °C에서 세미벳치 CAOS 공정에 의한 공중합 실시
- [0269] 단계 α:
- [0270] DMC 촉매(16 mg) 및 ε-카프로락톤(20 g)의 혼합물을 가스 포집 교반기가 장착된 300 ml 가압 반응기에 넣고 가압 반응기를 130 °C까지 가열하였다.
- [0271] 단계 β:
- [0272] 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다. 이후, 추가 2회, 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다.
- [0273] 단계 γ:
- [0274] 15 bar CO₂의 압력을 적용하여 가압 반응기 내의 온도를 약간 떨어뜨렸다. 온도를 130 °C로 조절하고, 가압 반응기 내의 압력을 15 bar에서 후속 단계 동안 추가 CO₂의 첨가로 유지하였다. 교반하면서, 추가 50 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(0.08 ml/min)에 의해 계량하여 넣고 반응 혼합물을 계속 교반하였다(800 rpm). 프로필렌 옥사이드의 첨가를 시작한 15분 후에 4.0 g의 디프로필렌 글리콜을 교반하면서 별도의 HPLC 펌프(0.06 ml/min)에 의해 계량하여 넣었다. 프로필렌 옥사이드의 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 추가로 2시간 동안 130 °C에서 교반하였다. 가압 반응기를 얼음조에서 냉각하여 반응을 종료하고 초과압력을 해제하여 얻어진 생성물을 분석하였다.
- [0275] 얻어진 혼합물은 프로필렌 옥사이드와 ε-카프로락톤을 포함하지 않았다.
- [0276] 선택성 g/e는 0.11이었다.
- [0277] 선택성 e/f는 0.07이었다. 이것은 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 반복단위의 5.4 mol%에서 카보네이트 단위의 양에 해당한다(A_{카보네이트}).
- [0278] 개방된 ε-카프로락톤은 12.6 mol%의 폴리에테르 에스테르 카보네이트 폴리올 반복단위로 존재하였다(A_{e-cl}).
- [0279] 몰 질량 M_n은 2940 g/mol이었고 다분산성은 1.3이었다.
- [0280] OH가는 46.5 mg_{KOH}/g이었다.

- [0281] 실시예 4 디하이드로쿠마린 존재 하의 DMC 촉매 활성화 및 130 °C에서 세미배치 CAOS 공정에 의한 공중합 실시
- [0282] 단계 α :
- [0283] DMC 촉매(16 mg) 및 디하이드로쿠마린(20 g)의 혼합물을 가스 포집 교반기가 장착된 300 ml 가압 반응기에 넣고 가압 반응기를 130 °C까지 가열하였다.
- [0284] 단계 β :
- [0285] 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다. 이후, 추가 2회, 2.0 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(1 ml/min)에 의해 계량해 넣고, 반응 혼합물을 20분 동안 교반(800 rpm)하였다.
- [0286] 단계 γ :
- [0287] 15 bar CO₂의 압력을 적용하여 가압 반응기 내의 온도를 약간 떨어뜨렸다. 온도를 130 °C로 조절하고, 가압 반응기 내의 압력을 15 bar에서 후속 단계 동안 추가 CO₂의 첨가로 유지하였다. 교반하면서, 추가 50 g의 프로필렌 옥사이드를 HPLC 펌프(0.08 ml/min)에 의해 계량하여 넣고 반응 혼합물을 계속 교반하였다(800 rpm). 프로필렌 옥사이드의 첨가를 시작한 15분 후에 4.0 g의 디프로필렌 글리콜을 교반하면서 별도의 HPLC 펌프(0.06 ml/min)에 의해 계량하여 넣었다. 프로필렌 옥사이드의 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 추가로 2시간 동안 130 °C에서 교반하였다. 가압 반응기를 얼음조에서 냉각하여 반응을 종료하고 초과압력을 해제하여 얻어진 생성물을 분석하였다.
- [0288] 얻어진 혼합물은 프로필렌 옥사이드와 디하이드로쿠마린을 포함하지 않았다.
- [0289] 선택성 g/e 는 0.10이었다.
- [0290] 선택성 e/f 는 0.20이었다. 이것은 폴리에테르 카보네이트 폴리올 반복단위의 14.9 mol%에서 카보네이트 단위의 양에 해당한다($A_{\text{카보네이트}}$).
- [0291] 개방된 디하이드로쿠마린은 10.8 mol%의 폴리에테르 카보네이트 폴리올 반복단위로 존재하였다(A_{DHC}).
- [0292] 몰 질량 M_n 은 3888 g/mol이었고 다분산성은 1.4였다.
- [0293] OH가는 50.8 mg_{KOH}/g이었다.