(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월01일
(11) 등록번호 10-2294179
(24) 등록일자 2021년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/34 (2006.01) *C08G 64/32* (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 64/34 (2013.01)
C08G 64/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7013069
(22) 출원일자(국제) 2014년10월20일
심사청구일자 2019년10월18일
(85) 번역문제출일자 2016년05월18일
(65) 공개번호 10-2016-0079817
(43) 공개일자 2016년07월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/072389
(87) 국제공개번호 WO 2015/059068
국제공개일자 2015년04월30일
(30) 우선권주장
13189805.8 2013년10월23일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070122518 A*
KR1020090107555 A*
KR100509341 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
호프만, 외르크
독일 47800 크레펠트 파울-쉐츠-스트라쎄 35
피르클, 한스-게오르크
독일 51377 레베르쿠젠 베른하르트-리히텐베르크-스트라쎄 11
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 **폴리에테르 카르보네이트 폴리올의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 적어도 1000 ppm의 성분 K를 함유하는 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질을 반응 동안 반응기에 연속적으로 계량투입하며, 여기서 성분 K는 인-산소 결합을 함유하는 적어도 1종의 화합물, 및 OH-관능성 화합물과의 반응을 통해 1개 이상의 P-O 결합을 형성할 수 있는 인 화합물로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는, 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재 하의 또는 금속 아연 및/또는 코발트를 기재로 하는 금속 착물 촉매의 존재 하의 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질 상에의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 첨가 반응을 통해 폴리에테르 카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08G 65/26 (2013.01)
C08G 65/2663 (2013.01)
C08G 65/2675 (2013.01)
C08G 65/269 (2013.01)
(72) 발명자
라엠머르홀트, 카이
중국 200031 상하이 아파트먼트 901 빌딩 넘버 2 난창 로드 555
네프츠거, 하르트무트
독일 50259 풀하임 주 덴 푸스팰렌 24
보하크, 마티아스
독일 41541 도르마겐-조른스 무제움스트라쎄 7
브라운, 스테파니에
독일 51069 쾰른 안 데르 부르크 12
귀르틀러, 크리스토프
독일 50735 쾰른 암 보타니쉔 가르텐 42
볼프, 아우렐
독일 42489 뵐프라트 베일첸베크 18
랑간케, 옌스
독일 53894 메체르니치 안 데르 로둥 2

명 세 서

청구범위

청구항 1

이중 금속 시아나이드 촉매의 존재 하에 또는 금속 아연 및/또는 코발트를 기재로 하는 금속 착물 촉매의 존재 하에 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들) 상에 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소를 첨가함으로써 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법이며,

(γ) 적어도 1000 ppm의 성분 K를 함유하는 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)을 이산화탄소의 존재 하의 반응 동안 반응기에 연속적으로 계량투입하며,

여기서 성분 K는 인-산소 결합을 함유하는 적어도 1종의 화합물, 또는 OH-관능성 화합물과의 반응에 의해 1개 이상의 P-O 결합(들)을 형성할 수 있는 인 화합물로부터 선택되고,

이중 금속 시아나이드 촉매를 추가로 반응기에 연속적으로 계량투입하고, 생성된 반응 혼합물을 반응기로부터 연속적으로 제거하는 것

을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 K가 1000 ppm 내지 10,000 ppm의 양으로 사용되는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (γ) 전에,

단계 (α)에서 이중 금속 시아나이드 촉매와 함께 H-관능기를 함유하지 않는 현탁 매질을 초기 충전하는 것이 선행되며, 이 단계에서

(α-1) H-관능성 출발물 물질을 반응기에 초기 충전하지 않거나, 또는

(α-2) H-관능성 출발물 물질(들)의 일부를 반응기에 추가로 초기 충전하는 것인

방법.

청구항 4

◈청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (γ) 전에,

단계 (α)에서 이중 금속 시아나이드 촉매와 함께 H-관능성 출발물 물질(들)의 일부를 초기 충전하는 것이 선행되는 것인 방법.

청구항 5

◈청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제3항에 있어서, 단계 (α) 후 및 단계 (γ) 전에,

(β) 알킬렌 옥시드의 일부를 90 내지 150℃의 온도에서 단계 (α)로부터의 혼합물에 첨가하고, 이어서 알킬렌 옥시드 화합물의 첨가를 중단하는 것인 방법.

청구항 6

◈청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (γ)에서, 적어도 1000 ppm의 성분 K를 함유하는 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)의 계량 첨가를 알킬렌 옥시드의 첨가 전 시점에 종료하는 것인 방법.

청구항 7

◈청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항에 있어서,

(δ) 단계 (γ)에서 연속적으로 제거되고 0.05 중량% 내지 10 중량%의 알킬렌 옥시드의 함량을 갖는 반응 혼합물을, 후반응에 의해 유리 알킬렌 옥시드의 함량을 반응 혼합물 중 0.05 중량% 미만으로 감소시키는 후반응기로 전달하는 것인

방법.

청구항 8

◈청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제3항에 있어서, 단계 (α)에 사용되는 현탁 매질이 4-메틸-2-옥소-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥솔란-2-온, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세토니트릴, 니트로메탄, 디메틸 술폭시드, 술폴란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 디에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜탄, n-헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 사염화탄소, ε-카프로락톤, 디히드로쿠마린, 트리메틸렌 카르보네이트, 네오펜틸 글리콜 카르보네이트, 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온, 숙신산 무수물, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 K가 인산, 포스폰산, 아인산, 포스핀산, 아포스폰산, 아포스핀산, 포스핀 옥시드, 및 인산, 포스폰산, 아인산, 포스핀산, 아포스폰산, 아포스핀산의 염, 에스테르, 할라이드 및 아미드, 황화인(V), 삼브로민화인, 삼염화인 및 삼아이오딘화인으로 이루어진 군으로부터의 적어도 1종의 화합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10

◈청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 K가

인산,

인산의 모노-, 디- 또는 트리알킬 에스테르,

인산의 모노-, 디- 또는 트리아릴 에스테르,

인산의 모노-, 디- 또는 트리알크아릴 에스테르,

$(NH_4)_2HPO_4$,

포스폰산,

포스폰산의 모노- 또는 디알킬 에스테르,

포스폰산의 모노- 또는 디아릴 에스테르,

포스폰산의 모노- 또는 디알크아릴 에스테르,

아인산,

아인산의 모노-, 디- 또는 트리알킬 에스테르,

아인산의 모노-, 디- 또는 트리아릴 에스테르,

아인산의 모노-, 디- 또는 트리알크아릴 에스테르,

포스핀산,

아포스폰산 및

아포스핀산

으로 이루어진 군으로부터의 적어도 1종의 화합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 11

◈청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 K가 인산인 방법.

청구항 12

◈청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 헥산-1,6-디올, 옥탄-1,8-디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 150 내지 8000 g/mol 범위의 분자량 Mn과 2 내지 3의 관능가를 갖는 폴리에테르카르보네이트 폴리올, 및 150 내지 8000 g/mol 범위의 분자량 Mn과 2 내지 3의 관능가를 갖는 폴리에테르 폴리올로 이루어진 군 중 적어도 1종으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 13

◈청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (γ)에서, 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 헥산-1,6-디올, 옥탄-1,8-디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨로 이루어진 군 중 적어도 1종으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

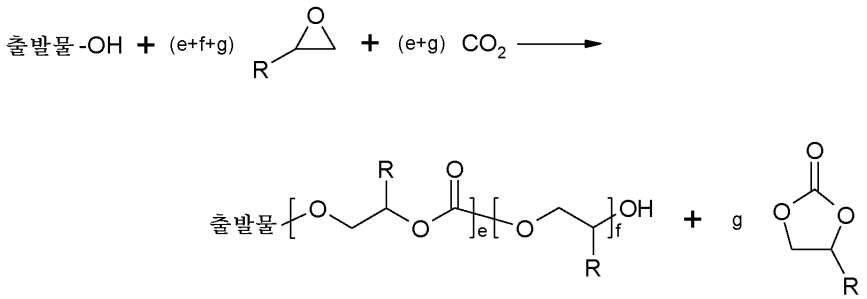
[0001] 본 발명은 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질의 존재 하의 이산화탄소 (CO_2)와 알킬렌 옥시드와의 촉매 공중합에 의해 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] H-관능성 출발물 물질 ("출발물")의 존재 하의 알킬렌 옥시드 (에폭시드) 및 이산화탄소의 촉매 반응에 의한 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 제조법은 40년 넘게 집중적인 연구 주제였다 (예를 들어, 문헌 [Inoue et al., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969]). 이러한 반응은 하기 반응식 I에 개략적 형태로 제시되어 있으며, 여기서 R은 유기 라디칼, 예컨대 알킬, 알킬아릴 또는 아릴이며, 이들 각각은 헤테로원자, 예를 들어 O, S, Si 등을 또한 함유할 수 있고, 여기서 e, f 및 g는 각각 정수이고, 여기서 폴리에테르카르보네이트 폴리올에 대한 반응식 I에 여기서 제시된 생성물은 단지 제시된 구조를 갖는 블록이 수득된 폴리에테르카르보네이트 폴리올에 원칙적으로 존재할 수 있지만, 블록의 순서, 수 및 길이, 및 출발물의 OH 관능가가 달라질 수 있으며, 이는 반응식 I에 제시된 폴리에테르카르보네이트 폴리올에 제한되지는 않는 방식으로 이해되어야 한다. 이러한 반응 (반응식 I 참조)은 온실 가스, 예컨대 CO_2를 중합체로 전환시키는 것을 포함하기 때문에, 이러한 반응은 환경적 관점에서 매

우 유리하다. 여기서 형성되는 추가의 생성물, 실제로 부산물은 반응식 I에 제시된 시클릭 카르보네이트 (예를 들어, R = CH_3인 경우에, 프로필렌 카르보네이트)이다.

[0003] <반응식 I>



[0004]

[0005] EP-A 0 222 453은 DMC 촉매 및 조촉매, 예컨대 황산아연으로 구성된 촉매계를 사용하여 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 폴리카르보네이트를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이러한 중합은 알킬렌 옥시드 중 일부를 촉매계와 일단 접촉시킴으로써 개시된다. 그 후에야, 나머지 양의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소를 동시에 첨가한다. 실시예 1 내지 7의 활성화 단계에 대해 EP-A 0 222 453에 명시된 바와 같은 H-관능성 출발물 화합물에 비한 알킬렌 옥시드 화합물의 60 중량%의 양은 높으며, 이는 알킬렌 옥시드 화합물의 단독중합의 높은 발열성 때문에 산업적 규모 적용에는 특정 안전성 위험을 구성한다는 단점을 갖는다.

[0006] WO-A 2003/029325는 고분자량 지방족 폴리에테르카르보네이트 폴리올 (30,000 g/mol 초과의 중량 평균 분자량)을 제조하는 방법을 개시하고 있으며, 여기서 아연 카르복실레이트 및 다중금속 시아나이드 화합물로 이루어진 군으로부터의 촉매가 사용되고, 이러한 촉매는 무수이며, 이를 알킬렌 옥시드를 첨가하기 전에 먼저 이산화탄소의 적어도 일부와 접촉시킨다. 150 bar에 이르는 최종 CO_2 압력은 반응기 및 안전성에 대해 매우 높은 부담을 준다. 심지어 150 bar의 극도로 높은 압력은 단지 약 33 중량%의 CO_2 내지 최대 42 중량%의 CO_2까지의 혼입을 유발하였다. 첨부 실시예는, 이러한 반응 후에 열적 수단에 의해 다시 제거되어야 하여서, 증가된 시간 및 비용 부담을 유발하는 용매 (톨루엔)의 사용을 기재하고 있다. 또한, 2.7 이상의 다분산도를 갖는 중합체는 매우 광범위한 몰 질량 분포를 갖는다.

[0007] WO-A 2008/092767은 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질을 반응기에 초기 충전하고, 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질을 반응 동안 반응기에 연속적으로 계량투입하는 것을 특징으로 하는, 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 따라서, 이러한 방법은 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질이 반응기에 초기 충전되어야 한다는 결점을 갖는다.

[0008] 출원 번호 EP12181907.2 및 EP12181905.6을 갖는 유럽 특허 출원은 H-관능기를 함유하지 않는 현탁 매질을 반응기에 초기 충전하고, 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)을 반응 동안 반응기에 연속적으로 계량투입하는 것을 특징으로 하는, 이중 금속 시아나이드 촉매의 존재 하의 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들) 상에의 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 첨가에 의해 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법을 개시하고 있다. EP12181907.2는 소량의 인산 (예를 들어, 90 ppm의 85% H_3PO_4)을 연속적으로 계량투입되는 출발물 물질 (예를 들어, 글리세롤)에 첨가하는 것이 가능한 것을 추가로 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 유리한 선택성 (즉, 시클릭 카르보네이트 대 선형 중합체-결합된 카르보네이트의 낮은 비)을 달성하는, 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법을 제공하는 것이었다.

과제의 해결 수단

[0010] 놀랍게도, 본 발명의 목적은

[0011] (α) 임의로, H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및/또는 H-관능기를 함유하지 않는 현탁 매질을, 각 경우에 임

의로 DMC 촉매와 함께 반응기에 초기 충전하고,

[0012] (β) 임의로, 알킬렌 옥시드의 일부를 90 내지 150℃의 온도에서 단계 (α)로부터의 혼합물에 첨가하고, 이어서 알킬렌 옥시드 화합물의 첨가를 중단하고,

[0013] (γ) 적어도 1000 ppm, 바람직하게는 1000 ppm 내지 10,000 ppm의 성분 K를 함유하는 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)을 반응 동안 반응기에 연속적으로 계량투입하며, 여기서 성분 K는 인-산소 결합을 함유하는 적어도 1종의 화합물, 또는 OH-관능성 화합물과의 반응에 의해 1개 이상의 P-O 결합(들)을 형성할 수 있는 인 화합물로부터 선택되는 것임

[0014] 을 특징으로 하는, DMC 촉매의 존재 하에 또는 금속 아연 및/또는 코발트를 기재로 하는 금속 착물 촉매의 존재 하에 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들), 1종 이상의 알킬렌 옥시드(들) 및 이산화탄소로부터 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 제조하는 방법에 의해 달성되는 것으로 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 단계 (α):

[0016] 단계 (α)에 사용되는 H-관능성 출발물 물질(들)의 임의의 일부는 성분 K를, 예를 들어 적어도 100 ppm, 바람직하게는 100 내지 10,000 ppm의 양으로 함유할 수 있다.

[0017] 본 발명의 방법에서, H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및/또는 H-관능기를 함유하지 않는 현탁 매질을 먼저 반응기에 초기 충전할 수 있다. 후속적으로, 바람직하게는 비활성화된, 중부가에 필요한 양의 DMC 촉매를 반응기에 도입한다. 첨가의 순서는 결정적이지는 않는다. 먼저 DMC 촉매를 도입하고, 이어서 현탁 매질을 반응기에 도입하는 것이 또한 가능하다. 대안적으로, 먼저 DMC 촉매를 불활성 현탁 매질 중에 현탁시키고, 이어서 현탁액을 반응기에 도입하는 것이 또한 가능하다. 현탁 매질은 방출된 반응열이 매우 효율적으로 제거될 수 있도록 하는, 반응기 벽 또는 반응기에 설치된 냉각 부재와의 충분한 열 전달 면적을 제공한다. 더욱이, 현탁 매질은 냉각 불량 사건 시에, 이러한 경우에 온도가 반응 혼합물의 브레이크다운 온도 미만으로 유지될 수 있도록 하는 열 용량을 제공한다.

[0018] 본 발명에 따라 사용되는 임의의 현탁 매질은 어떠한 H-관능기도 함유하지 않는다. 적합한 현탁 매질은 모든 극성 비양성자성, 약한 극성 비양성자성 및 비극성 비양성자성 용매이며, 이들 중 어느 것도 어떠한 H-관능기를 함유하지 않는다. 현탁 매질로서, 이들 현탁 매질 중 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 하기 극성 비양성자성 용매가 본원에서 예로서 언급된다: 4-메틸-2-옥소-1,3-디옥솔란 (하기에서 시클릭 프로필렌 카르보네이트 또는 cPC로도 지칭됨), 1,3-디옥솔란-2-온 (하기에서 시클릭 에틸렌 카르보네이트 또는 cEC로도 지칭됨), 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세토니트릴, 니트로메탄, 디메틸 술폭시드, 술폴란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈. 비극성 비양성자성 및 약한 극성 비양성자성 용매의 군은, 예를 들어 에테르, 예를 들어 디옥산, 디에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르 및 테트라히드로푸란, 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트, 탄화수소, 예를 들어 펜탄, n-헥산, 벤젠 및 알킬화 벤젠 유도체 (예를 들어, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠), 및 염소화 탄화수소, 예를 들어 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 및 사염화탄소를 포함한다. 바람직한 현탁 매질은 4-메틸-2-옥소-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥솔란-2-온, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠, 및 이들 현탁 매질 중 2종 이상의 혼합물이며; 4-메틸-2-옥소-1,3-디옥솔란 및 1,3-디옥솔란-2-온, 또는 4-메틸-2-옥소-1,3-디옥솔란 및 1,3-디옥솔란-2-온의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0019] 본 발명에 따라 사용되는 현탁 매질로서, 지방족 락톤, 방향족 락톤, 락티드, 카르보네이트 기의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 기를 갖는 시클릭 카르보네이트, 지방족 시클릭 무수물 및 방향족 시클릭 무수물이 마찬가지로 적합하다.

[0020] 본 발명의 문맥에서 지방족 또는 방향족 락톤은 고리 내에 1개의 에스테르 결합을 함유하는 시클릭 화합물, 바람직하게는

[0021] 4-원 락톤 고리, 예컨대 β-프로피오락톤, β-부티로락톤, β-이소발레로락톤, β-카프로락톤, β-이소카프로락톤, β-메틸-β-발레로락톤,

[0022] 5-원 락톤 고리, 예컨대 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 5-메틸푸란-2(3H)-온, 5-메틸리덴디히드로푸란-2(3H)-온, 5-히드록시푸란-2(5H)-온, 2-벤조푸란-1(3H)-온 및 6-메틸-2-벤조푸란-1(3H)-온,

[0023] 6-원 락톤 고리, 예컨대 δ-발레로락톤, 1,4-디옥산-2-온, 디히드로쿠마린, 1H-이소크로멘-1-온, 8H-피라노[3,4-b]피리딘-8-온, 1,4-디히드로-3H-이소크로멘-3-온, 7,8-디히드로-5H-피라노[4,3-b]피리딘-5-온, 4-메틸-3,4-디히드로-1H-피라노[3,4-b]피리딘-1-온, 6-히드록시-3,4-디히드로-1H-이소크로멘-1-온, 7-히드록시-3,4-디히드로-2H-크로멘-2-온, 3-에틸-1H-이소크로멘-1-온, 3-(히드록시메틸)-1H-이소크로멘-1-온, 9-히드록시-1H,3H-벤조[de]이소크로멘-1-온, 6,7-디메톡시-1,4-디히드로-3H-이소크로멘-3-온 및 3-페닐-3,4-디히드로-1H-이소크로멘-1-온,

[0024] 7-원 락톤 고리, 예컨대 ε-카프로락톤, 1,5-디옥세판-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,

[0025] 더 높은 구성원 수를 갖는 락톤 고리, 예컨대 (7E)-옥사시클로헵타데스-7-엔-2-온이다.

[0026] ε-카프로락톤 및 디히드로쿠마린이 특히 바람직하다.

[0027] 본 발명의 문맥에서 락티드는 고리 내에 2개 이상의 에스테르 결합을 함유하는 시클릭 화합물, 바람직하게는 글리콜리드 (1,4-디옥산-2,5-디온), L-락티드 (L-3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온), D-락티드, DL-락티드, 메소락티드 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-디온 (각 경우에 광학 활성 형태 포함)이다. L-락티드가 특히 바람직하다.

[0028] 카르보네이트 기의 산소 원자들 사이에 적어도 3개의 임의로 치환된 메틸렌 기를 갖는 시클릭 카르보네이트는 바람직하게는 트리메틸렌 카르보네이트, 네오펜틸 글리콜 카르보네이트 (5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-온), 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 카르보네이트, 2,2-디메틸부탄-1,3-디올 카르보네이트, 부탄-1,3-디올 카르보네이트, 2-메틸프로판-1,3-디올 카르보네이트, 펜탄-2,4-디올 카르보네이트, 2-메틸부탄-1,3-디올 카르보네이트, TMP 모노알릴 에테르 카르보네이트, 펜타에리트리톨 디알릴 에테르 카르보네이트, 5-(2-히드록시에틸)-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 카르보네이트 및 네오펜틸 글리콜 카르보네이트가 특히 바람직하다.

[0029] 시클릭 무수물은 바람직하게는 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물, 디펜산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 메틸테트라히드로프탈산 무수물, 노르보르넨디오산 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, 알릴노르보르넨디오산 무수물, 3-메틸푸란-2,5-디온, 3-메틸디히드로푸란-2,5-디온, 디히드로-2H-피란-2,6(3H)-디온, 1,4-디옥산-2,6-디온, 2H-피란-2,4,6(3H,5H)-트리온, 3-에틸디히드로푸란-2,5-디온, 3-메톡시디히드로푸란-2,5-디온, 3-(프로프-2-엔-1-일)디히드로푸란-2,5-디온, N-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)포름아미드 및 3[(2E)-부트-2-엔-1-일]디히드로푸란-2,5-디온이다. 숙신산 무수물, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물이 특히 바람직하다.

[0030] 사용되는 현탁 매질은 또한 언급된 현탁 매질 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 가장 바람직하게는, 단계 (α)에 사용되는 현탁 매질은 4-메틸-2-옥소-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥솔란-2-온, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세토니트릴, 니트로메탄, 디메틸 술폭시드, 술폴란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 디에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜탄, n-헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 사염화탄소, ε-카프로락톤, 디히드로쿠마린, 트리메틸렌 카르보네이트, 네오펜틸 글리콜 카르보네이트, 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온, 숙신산 무수물, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이다.

[0031] 본 발명의 한 실시양태에서, 단계 (α)에서, H-관능기를 함유하지 않는 현탁 매질을, 임의로 DMC 촉매와 함께 반응기에 초기 충전하며, 이때에 H-관능성 출발물 물질은 반응기에 초기 충전되지 않는다. 대안적으로, 단계 (α)에서, H-관능기를 함유하지 않는 현탁 매질 및 추가로 H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및 임의로 DMC 촉매를 반응기에 초기 충전하는 것이 또한 가능하다.

[0032] DMC 촉매는 바람직하게는 생성된 반응 생성물 중 DMC 촉매의 양이 10 내지 10,000 ppm, 보다 바람직하게는 20

내지 5000 ppm, 가장 바람직하게는 50 내지 500 ppm이도록 하는 양으로 사용된다.

[0033] 바람직한 실시양태에서, 불활성 기체 (예를 들어, 아르곤 또는 질소), 불활성 기체/이산화탄소 혼합물 또는 이산화탄소를 90℃ 내지 150℃, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 140℃의 온도에서 (i) H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및/또는 현탁 매질 및 (ii) DMC 촉매의 생성된 혼합물에 도입함과 동시에, 10 mbar 내지 800 mbar, 특히 바람직하게는 50 mbar 내지 200 mbar의 감압 (절대압)을 적용한다.

[0034] 대안적인 바람직한 실시양태에서, (i) H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및/또는 현탁 매질 및 (ii) DMC 촉매의 생성된 혼합물을 90℃ 내지 150℃, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 140℃의 온도에서, 1.5 bar 내지 10 bar (절대압), 보다 바람직하게는 3 bar 내지 6 bar (절대압)의 불활성 기체 (예를 들어, 아르곤 또는 질소), 불활성 기체/이산화탄소 혼합물 또는 이산화탄소와 적어도 1회, 바람직하게는 3회 접촉시키고, 이어서 게이지 압력을 각 경우에 약 1 bar (절대압)로 감소시킨다.

[0035] DMC 촉매는 고체 형태로, 또는 현탁 매질 중 또는 적어도 2종의 현탁 매질의 혼합물 중 현탁액으로서 첨가될 수 있다.

[0036] 추가의 바람직한 실시양태에서, 단계 (α)에서,

[0037] (α-I) H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및/또는 현탁 매질을 초기 충전하고,

[0038] (α-II) 임의로 불활성 기체 스트림 (예를 들어, 아르곤 또는 질소의 것), 불활성 기체/이산화탄소 스트림 또는 이산화탄소 스트림을 반응기에 통과시키면서, H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및/또는 현탁 매질의 온도를 50℃ 내지 200℃, 바람직하게는 80℃ 내지 160℃, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 140℃로 만들고/거나 반응기 내의 압력을 500 mbar 미만, 바람직하게는 5 mbar 내지 100 mbar로 저하시키며,

[0039] 여기서 이중 금속 시아나이드 촉매는 단계 (α-I)에서 또는 그 직후에 단계 (α-II)에서 H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및/또는 현탁 매질에 첨가되고,

[0040] 여기서 현탁 매질은 H-관능기를 함유하지 않는 것이다.

[0041] 단계 (β):

[0042] 단계 (β)는 DMC 촉매를 활성화하도록 기능한다. 이러한 단계는 불활성 기체 분위기 하에, 불활성 기체/이산화탄소 혼합물의 분위기 하에 또는 이산화탄소 분위기 하에 임의로 수행될 수 있다. 본 발명의 문맥에서 활성화는, 알킬렌 옥시드의 일부를 90℃ 내지 150℃의 온도에서 DMC 촉매 현탁액에 첨가하고, 이어서 알킬렌 옥시드의 첨가를 중단하며, 여기서 후속 발열 화학 반응은 온도 스파이크 ("핫스팟") 및 알킬렌 옥시드의 전환으로 이어질 수 있는 열의 발생이 관찰되도록 유발하고, 임의로 CO_2는 반응기 내에서 압력 강하가 관찰되도록 유발하는 것인 단계를 지칭한다. 활성화의 공정 단계는 알킬렌 옥시드의 일부를 임의로 CO_2의 존재 하에 DMC 촉매에 첨가하는 것으로부터 열의 발생이 일어날 때까지의 기간이다. 임의로, 알킬렌 옥시드의 일부를 임의로 CO_2의 존재 하에 복수의 개별 단계에서 DMC 촉매에 첨가할 수 있고, 이어서 알킬렌 옥시드의 첨가를 각 경우에 중단할 수 있다. 이러한 경우에, 활성화의 공정 단계는 알킬렌 옥시드의 제1 부분을 임의로 CO_2의 존재 하에 DMC 촉매에 첨가하는 것으로부터 알킬렌 옥시드의 최종 부분의 첨가 후 열의 발생이 일어날 때까지의 기간을 포함한다. 일반적으로, 활성화 단계 전에, 임의로 불활성 기체를 반응 혼합물에 통과시키면서, DMC 촉매 및 임의로 H-관능성 출발물 화합물을 승온 및/또는 감압에서 건조시키는 단계가 선행될 수 있다.

[0043] 1종 이상의 알킬렌 옥시드 (및 임의로 이산화탄소)는 원칙적으로 상이한 방식으로 계량투입될 수 있다. 계량 첨가의 개시는 진공으로부터 또는 사전에 선택된 공급 압력에서 수행될 수 있다. 공급 압력은 바람직하게는 불활성 기체 (예를 들어, 질소 또는 아르곤) 또는 이산화탄소의 도입에 의해 확립되며, 여기서 압력 (절대압 관점에서)은 5 mbar 내지 100 bar, 바람직하게는 10 mbar 내지 50 bar, 바람직하게는 20 mbar 내지 50 bar이다.

[0044] 바람직한 실시양태에서, 단계 (β)에서의 활성화에 사용되는 1종 이상의 알킬렌 옥시드의 양은 0.1 내지 25.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 20.0 중량%, 특히 바람직하게는 2.0 내지 16.0 중량% (단계 (α)에 사용되는 현탁 매질의 양을 기준으로 함)이다. 알킬렌 옥시드는 1개의 단계에서 또는 2개 이상의 부분으로 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 알킬렌 옥시드의 일부의 첨가 후에, 알킬렌 옥시드의 첨가를 열의 발생이 일어날 때까지 중단하고, 그 때에서야 알킬렌 옥시드의 다음 부분을 첨가한다.

[0045] (β1) 제1 활성화 스테이지에서, 알킬렌 옥시드의 제1 부분을 불활성 기체 분위기 하에 첨가하고,

[0046] (β2) 제2 활성화 스테이지에서, 알킬렌 옥시드의 제2 부분을 이산화탄소 분위기 하에 첨가하는,

[0047] 2-스테이지 활성화 (단계 β)가 또한 바람직하다.

[0048] 단계 (γ):

[0049] 적어도 1000 ppm의 성분 K를 함유하는 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들), 1종 이상의 알킬렌 옥시드(들) 및 임의로 또한 이산화탄소의 계량 첨가는 동시에 또는 순차적으로 (여러 부분으로) 수행될 수 있으며; 예를 들어, 단계 (γ)에서 계량투입되는 이산화탄소의 총량, H-관능성 출발물 물질의 양 및/또는 알킬렌 옥시드의 양을 모두 한 번에 또는 연속적으로 첨가하는 것이 가능하다. 본원에 사용되는 용어 "연속적으로"는 공중합에 유효한 반응물의 농도가 유지되도록 하는 반응물의 첨가 방식으로서 정의될 수 있으며, 이는 예를 들어 계량 첨가가 일정한 계량투입 속도로, 변동하는 계량투입 속도로 또는 여러 부분으로 수행될 수 있는 것을 의미한다.

[0050] 알킬렌 옥시드 및/또는 H-관능성 출발물 물질의 첨가 동안에, CO_2 압력을 점진적으로 또는 단계적으로 증가 또는 저하시키거나, 또는 이를 일정하게 두는 것이 가능하다. 바람직하게는, 총 압력은 추가의 이산화탄소의 계량 첨가에 의해 반응 동안 일정하게 유지된다. 1종 이상의 알킬렌 옥시드(들) 및/또는 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)의 계량 첨가는 이산화탄소의 계량 첨가에 대해 동시에 또는 순차적으로 수행된다. 알킬렌 옥시드를 일정한 계량투입 속도로 계량투입하거나, 또는 계량투입 속도를 점진적으로 또는 단계적으로 증가 또는 저하시키거나, 또는 알킬렌 옥시드를 여러 부분으로 첨가하는 것이 가능하다. 바람직하게는, 알킬렌 옥시드를 일정한 계량투입 속도로 반응 혼합물에 첨가한다. 복수의 알킬렌 옥시드가 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 합성에 사용되는 경우에, 알킬렌 옥시드는 개별적으로 또는 혼합물로서 계량투입될 수 있다. 알킬렌 옥시드 및/또는 H-관능성 출발물 물질의 계량 첨가는 각각 별개의 계량투입 지점 (첨가 지점)을 통해 또는 1개 이상의 계량투입 지점을 통해 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있으며, 이러한 경우에 알킬렌 옥시드 및/또는 H-관능성 출발물 물질은 개별적으로 또는 혼합물로서 계량투입될 수 있다. H-관능성 출발물 물질, 알킬렌 옥시드 및/또는 이산화탄소의 계량 첨가의 방식 및/또는 순서를 통해 랜덤, 교호, 블록 또는 구배 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 합성하는 것이 가능하다.

[0051] 바람직한 실시양태에서, 단계 (γ)에서, 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)의 계량 첨가를 알킬렌 옥시드의 첨가 전 시점에 종료한다.

[0052] 바람직하게는, 이산화탄소의 낮은 반응성 때문에 과량의 이산화탄소가 유리하기 때문에, 폴리에테르카르보네이트 폴리올에 혼입된 이산화탄소의 계산된 양을 기준으로 하여 과량의 이산화탄소가 사용된다. 이산화탄소의 양은 각각의 반응 조건 하의 총 압력을 통해 고정될 수 있다. 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 제조를 위한 공중합에 유리한 총 압력 (절대압 관점에서)은 0.01 내지 120 bar, 바람직하게는 0.1 내지 110 bar, 특히 바람직하게는 1 내지 100 bar 범위인 것으로 밝혀졌다. 이산화탄소를 연속적으로 또는 불연속적으로 공급하는 것이 가능하다. 이는 알킬렌 옥시드가 얼마나 신속하게 소비되는지, 및 생성물이 임의의 CO_2-무함유 폴리에테르 블록을 함유할 것인지의 여부에 따라 달라진다. 이산화탄소의 양 (압력으로서 보고됨)은 마찬가지로 알킬렌 옥시드의 첨가 도중에 달라질 수 있다. CO_2는 또한 반응기에 고체 형태로 첨가되고, 이어서 선택된 반응 조건 하에 기체상, 용해, 액체 및/또는 초임계 상태로 전환될 수 있다.

[0053] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태의 하나의 특징적인 특색은, 단계 (γ)에서, 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)의 총량을 첨가하는 것이다. 이러한 첨가는 일정한 계량투입 속도로, 변동하는 계량투입 속도로 또는 여러 부분으로 수행될 수 있다.

[0054] 본 발명의 방법을 위해, 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 제조를 위한 공중합 (단계 (γ))은 50℃ 내지 150℃, 바람직하게는 60℃ 내지 145℃, 보다 바람직하게는 70℃ 내지 140℃, 가장 바람직하게는 90℃ 내지 130℃에서 유리하게 수행되는 것으로 추가로 밝혀졌다. 50℃ 미만의 온도가 설정되는 경우에는, 반응이 일반적으로 매우 느려진다. 150℃ 초과의 온도에서는, 원치않는 부산물의 양의 급격한 상승이 존재한다.

[0055] 알킬렌 옥시드, H-관능성 출발물 화합물 및 DMC 촉매의 계량 첨가는 별개의 또는 조합된 계량투입 지점을 통해 수행될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 알킬렌 옥시드 및 H-관능성 출발물 화합물은 별개의 계량투입 지점을 통해 반응 혼합물에 연속적으로 계량투입된다. 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)의 이러한 첨가는 반응기에의 연속적인 계량 첨가로서 또는 여러 부분으로 수행될 수 있다.

[0056] 단계 (α), (β) 및 (γ)는 동일한 반응기 내에서 수행될 수 있거나, 또는 이들 각각은 상이한 반응기 내에서

별개로 수행될 수 있다. 특히 바람직한 반응기 유형은 관형 반응기, 교반 탱크, 루프 반응기이다.

[0057] 폴리에테르카르보네이트 폴리올은 교반 탱크에서 제조될 수 있으며, 이러한 경우에 교반 탱크는 설계 및 작업 방식에 따라 반응기 쉘, 내부 냉각 표면 및/또는 펌핑되는 순환 시스템 내의 냉각 표면을 통해 냉각된다. 생성물이 반응의 종료 후에도 제거되지 않는 반회분식 적용 및 생성물이 연속적으로 제거되는 연속식 적용 둘 다에서, 알킬렌 옥시드의 계량투입 속도에 대해 특히 주의해야 한다. 이는, 이산화탄소의 억제 작용에도 불구하고, 알킬렌 옥시드가 충분히 신속하게 고갈되도록 설정되어야 한다. 활성화 단계 (단계 (β)) 동안 반응 혼합물 중 유리 알킬렌 옥시드의 농도는 바람직하게는 > 0 내지 100 중량%, 특히 바람직하게는 > 0 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 > 0 내지 20 중량% (각 경우에 반응 혼합물의 중량을 기준으로 함)이다. 반응 (단계 γ) 동안 반응 혼합물 중 유리 알킬렌 옥시드의 농도는 바람직하게는 > 0 중량% 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 > 0 중량% 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 > 0 중량% 내지 15 중량% (각 경우에 반응 혼합물의 중량을 기준으로 함)이다.

[0058] 바람직한 실시양태에서, 단계 (α) 및 (β)로부터 생성된 활성화 DMC 촉매를 포함하는 혼합물을 동일한 반응기 내에서 1종 이상의 알킬렌 옥시드(들), 1종 이상의 출발물 물질(들) 및 이산화탄소와 추가로 반응시킨다. 추가의 바람직한 실시양태에서, 단계 (α) 및 (β)로부터 생성된 활성화 DMC 촉매를 포함하는 혼합물을 또 다른 반응 용기 (예를 들어, 교반 탱크, 관형 반응기 또는 루프 반응기) 내에서 알킬렌 옥시드, 1종 이상의 출발물 물질(들) 및 이산화탄소와 추가로 반응시킨다.

[0059] 관형 반응기 내에서 수행되는 반응의 경우에, 단계 (α) 및 (β)로부터 생성된 활성화 DMC 촉매를 포함하는 혼합물, 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들), 1종 이상의 알킬렌 옥시드(들) 및 이산화탄소를 연속적으로 튜브를 통해 펌핑한다. 공-반응물의 몰비는 목적 중합체에 따라 달라진다. 바람직한 실시양태에서, 이산화탄소는 성분들의 최적 혼화성을 가능하게 하기 위해, 여기서 그의 액체 또는 초임계 형태로 계량투입된다. 유리하게는, 예를 들어 에르펠트 미크로테크닉 베테에스 게엠베하(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)에 의해 시판되는 바와 같이, 공-반응물들의 더 우수한 혼합을 위한 혼합 부재, 또는 혼합 및 열 제거를 동시에 개선시키는 혼합기-열 교환기 부재가 설치된다.

[0060] 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 제조를 위해 루프 반응기가 마찬가지로 사용될 수 있다. 이들은 일반적으로 물질의 재순환을 갖는 반응기, 예를 들어 연속적으로 또한 작동될 수 있는 제트 루프 반응기, 또는 반응 혼합물의 순환에 적합한 장치를 갖는 루프 형태로 설계된 관형 반응기, 또는 여러 직렬-접속된 관형 반응기의 루프를 포함한다. 루프 반응기의 사용은, 반응 혼합물 중 유리 알킬렌 옥시드의 농도를 최적 범위, 바람직하게는 > 0 중량% 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 > 0 중량% 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 > 0 중량% 내지 15 중량% 범위 (각 경우에 반응 혼합물의 중량을 기준으로 함) 내로 유지하는 것이 가능하도록 하는 역혼합이 여기서 달성될 수 있기 때문에 특히 유리하다.

[0061] 바람직하게는, 폴리에테르카르보네이트 폴리올은 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)의 연속 공중합 및 연속 첨가 둘 다를 포함하는 연속 공정에서 제조된다.

[0062] 따라서, 본 발명은 단계 (γ)에서, 적어도 1000 ppm의 성분 K를 함유하는 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들), 1종 이상의 알킬렌 옥시드(들) 및 DMC 촉매를 이산화탄소의 존재 하에 반응기에 연속적으로 계량투입 ("공중합")하고, 생성된 반응 혼합물 (반응 생성물 포함)을 반응기로부터 연속적으로 제거하는 것인 방법을 또한 제공한다. 이러한 경우에, 단계 (γ)에서, DMC 촉매를 바람직하게는 H-관능성 출발물 화합물 중 현탁액으로 연속적으로 첨가한다.

[0063] 예를 들어, 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 제조하기 위한 연속 공정을 위해, 단계 (α) 및 (β)에서, 활성화 DMC 촉매-함유 혼합물을 제조하고, 이어서 단계 (γ)에서,

[0064] (γ1) 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들), 1종 이상의 알킬렌 옥시드(들) 및 이산화탄소 각각의 일부를 계량투입하여 공중합을 개시하고,

[0065] (γ2) 공중합의 진행 동안에, DMC 촉매, 1종 이상의 출발물 물질(들) 및 알킬렌 옥시드(들) 각각의 나머지 양을 이산화탄소의 존재 하에 연속적으로 계량투입함과 동시에, 생성된 반응 혼합물을 반응기로부터 연속적으로 제거한다.

[0066] 단계 (γ)에서, DMC 촉매를 바람직하게는 H-관능성 출발물 화합물 중에 현탁시켜 첨가하며, 여기서 그 양은 바람직하게는 생성된 반응 생성물 중 DMC 촉매의 함량이 10 내지 10,000 ppm, 보다 바람직하게는 20 내지 5000

ppm, 가장 바람직하게는 50 내지 500 ppm이도록 선택된다.

[0067] 바람직하게는, 단계 (α) 및 (β)를 제1 반응기 내에서 수행하고, 이어서 생성된 반응 혼합물을 단계 (γ)에서의 공중합을 위한 제2 반응기로 전달한다. 그러나, 단계 (α), (β) 및 (γ)를 1개의 반응기 내에서 수행하는 것이 또한 가능하다.

[0068] 본 발명의 방법은 다량의 폴리에테르카르보네이트 폴리올 생성물의 제조에 사용될 수 있으며, 이러한 경우에 H-관능성 출발물 물질(들)의 일부 및/또는 현탁 매질 중에서 단계 (α) 및 (β)에 따라 활성화된 DMC 촉매가 초기에 사용되고, DMC 촉매가 공중합 (γ) 동안 사전 활성화 없이 첨가되는 것으로 또한 밝혀졌다.

[0069] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태의 특히 유리한 특색은 단계 (γ)에서 연속적으로 첨가되는 DMC 촉매의 일부의 활성화 없이 "새로운" DMC 촉매를 사용하는 능력이다. 단계 (β)와 유사하게 수행되는 DMC 촉매의 활성화는, 제조 비용의 증가를 초래하는 작업자의 추가의 주의를 수반할 뿐만 아니라 제조 플랜트의 구축 시에 자본 비용의 증가를 또한 초래하는 가압 반응 용기를 필요로 한다. 여기서, "새로운" 촉매는 출발물 물질 또는 현탁 매질 중 고체 형태 또는 슬러리 형태의 비활성화 DMC 촉매로서 정의된다. 단계 (γ)에서 새로운 비활성화 DMC 촉매를 사용하는 본 발명의 방법의 능력은, 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 상업적 제조에서 현저한 절감을 가능하게 하며, 본 발명의 바람직한 실시양태이다.

[0070] 본원에 사용되는 용어 "연속적으로"는 DMC 촉매 또는 반응물의 본질적으로 연속적인 유효 농도가 유지되도록 하는 관련 촉매 또는 반응물의 첨가 방식으로서 정의될 수 있다. 촉매는 진정한 연속 방식으로 또는 비교적 밀접하게 간격을 둔 증분으로 공급될 수 있다. 동등하게, 출발물의 연속 첨가는 진정한 연속 방식으로 또는 증분으로 수행될 수 있다. 첨가되는 물질의 농도가 다음 증분 첨가 전에 일정 기간 동안 본질적으로 0으로 강하되도록 하는 증분으로 DMC 촉매 또는 반응물을 첨가하는 것이 본 발명의 방법으로부터 벗어난 것은 아닐 것이다. 그러나, DMC 촉매 농도가 연속 반응 도중의 주요 부분 동안 실질적으로 동일한 농도로 유지되는 것, 및 출발물 물질이 공중합 공정의 주요 부분 동안 존재하는 것이 바람직하다. 생성물의 특성에 본질적으로 영향을 미치지 않는, DMC 촉매 및/또는 반응물의 증분 첨가는 그럼에도 불구하고 그 용어가 본원에 사용되는 의미에서 "연속적"이다. 하나의 실현가능한 옵션은, 예를 들어 반응 혼합물의 일부를 공정에서의 이전 지점으로 재순환시키는 재순환 루프를 제공하는 것이며, 그 결과 증분 첨가에 의해 만들어진 불연속성이 해소된다.

[0071] 단계 (δ)

[0072] 임의적인 단계 (δ)에서, 일반적으로 0.05 중량% 내지 10 중량%의 알킬렌 옥시드 함량을 갖는 단계 (γ)에서 연속적으로 제거된 반응 혼합물을, 후반응에 의해 유리 알킬렌 옥시드의 함량을 반응 혼합물 중 0.05 중량% 미만으로 감소시키는 후반응기로 전달할 수 있다. 후반응기는, 예를 들어 관형 반응기, 루프 반응기 또는 교반 탱크일 수 있다.

[0073] 이러한 후반응기 내의 압력은 바람직하게는 반응 단계 (γ)를 수행하는 반응 장치에서와 동일한 압력이다. 그러나, 하류 반응기 내의 압력은 또한 더 높거나 더 낮은 수준에서 선택될 수 있다. 추가의 바람직한 실시양태에서, 이산화탄소는 반응 단계 (γ) 후에 완전히 또는 부분적으로 방출되고, 하류 반응기는 표준 압력 또는 약간 승압에서 작동된다. 하류 반응기 내의 온도는 바람직하게는 50℃ 내지 150℃, 보다 바람직하게는 80℃ 내지 140℃이다.

[0074] 본 발명에 따라 수득되는 폴리에테르카르보네이트 폴리올은, 예를 들어 적어도 1, 바람직하게는 1 내지 8, 특히 바람직하게는 1 내지 6, 매우 특히 바람직하게는 2 내지 4의 관능가를 갖는다. 분자량은 바람직하게는 400 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 6000 g/mol이다.

[0075] 알킬렌 옥시드

[0076] 일반적으로, 본 발명의 방법을 위해, 2-24개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드 (에폭시드)를 사용하는 것이 가능하다. 2-24개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥시드는, 예를 들어 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 1-부텐 옥시드, 2,3-부텐 옥시드, 2-메틸-1,2-프로펜 옥시드 (이소부텐 옥시드), 1-펜텐 옥시드, 2,3-펜텐 옥시드, 2-메틸-1,2-부텐 옥시드, 3-메틸-1,2-부텐 옥시드, 1-헥센 옥시드, 2,3-헥센 옥시드, 3,4-헥센 옥시드, 2-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 2-에틸-1,2-부텐 옥시드, 1-헵텐 옥시드, 1-옥텐 옥시드, 1-노넨 옥시드, 1-데센 옥시드, 1-운데센 옥시드, 1-도데센 옥시드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 부타디엔 모노옥시드, 이소프렌 모노옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 시클로헥센 옥시드, 시클로헵텐 옥시드, 시클로옥텐 옥시드, 스티렌 옥시드, 메틸스티렌 옥시드, 피넨 옥시드, 모노-, 디- 및 트리글리세리드로서의 모노- 또는 폴리에폭시화 지방,

에폭시화 지방산, 에폭시화 지방산의 C_1-C_{24} 에스테르, 에피클로로히드린, 글리시돌, 및 글리시돌의 유도체, 예를 들어 메틸 글리시딜 에테르, 에틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 에폭시-관능성 알콕시실란, 예를 들어 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리프로폭시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필에틸디에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리이소프로폭시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다. 바람직하게는, 사용되는 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드, 특히 프로필렌 옥시드이다.

[0077] 성분 K

[0078] 성분 K로서 적합한 화합물은 이들이 적어도 1개의 인-산소 결합을 함유하는 것을 특징으로 한다. 적합한 성분 K의 예는 인산 및 인산 염, 포스포릴 할라이드, 포스포르아미드, 인산 에스테르, 및 인산의 모노- 및 디에스테르의 염이다.

[0079] 본 발명의 문맥에서 가능한 성분 K로서 상기 및 하기 언급된 에스테르는 각 경우에 알킬 에스테르, 아릴 에스테르 및/또는 알크아릴 에스테르 유도체를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0080] 적합한 인산 에스테르의 예는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알콜과의, 인산의 모노-, 디- 또는 트리에스테르, 피로인산의 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라에스테르 및 폴리인산의 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에스테르를 포함한다. 성분 K로서 적합한 화합물의 예는 트리에틸 포스페이트, 디에틸 포스페이트, 모노에틸 포스페이트, 트리프로필 포스페이트, 디프로필 포스페이트, 모노프로필 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 디부틸 포스페이트, 모노부틸 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 트리스(2-에틸헥실) 포스페이트, 트리스(2-부톡시에틸) 포스페이트, 디페닐 포스페이트, 디크레실 포스페이트, 프룩토스 1,6-비포스페이트, 글루코스 1-포스페이트, 비스(디메틸아미도)인산 클로라이드, 비스(4-니트로페닐) 포스페이트, 시클로프로필메틸 디에틸 포스페이트, 디벤질 포스페이트, 디에틸 3-부테닐 포스페이트, 디헥사데실 포스페이트, 디이소프로필 클로로포스페이트, 디페닐 포스페이트, 디페닐 클로로포스페이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 포스페이트, 모노(4-클로로페닐) 디클로로포스페이트, 모노(4-니트로페닐) 디클로로포스페이트, 모노페닐 디클로로포스페이트, 트리데실 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 인산 트리피롤리디드, 인 술포클로라이드, 디메틸아미도인산 디클로라이드, 메틸 디클로로포스페이트, 포스포릴 브로마이드, 포스포릴 클로라이드, 포스포릴 퀴놀린 클로라이드 칼슘 염 및 O-포스포릴에탄올아민, 알칼리 금속 및 암모늄 디히드로겐포스페이트, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄 히드로겐포스페이트, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄 포스페이트를 포함한다.

[0081] 용어 "인산의 에스테르" (인산 에스테르)는 또한 인산의 프로폭실화에 의해 수득가능한 생성물 (예를 들어, 엑솔리트(Exolit)® OP 560으로서 입수가능함)을 포함하는 것으로 이해된다.

[0082] 다른 적합한 성분 K는 포스폰산 및 아인산, 및 또한 포스폰산의 모노- 및 디에스테르, 및 아인산의 모노-, 디- 및 트리에스테르, 및 그의 각각의 염, 할라이드 및 아미드이다.

[0083] 적합한 포스폰산 에스테르의 예는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알콜과의, 포스폰산, 알킬포스폰산, 아릴포스폰산, 알콕시카르보닐알킬포스폰산, 알콕시카르보닐포스폰산, 시아노알킬포스폰산 및 시아노포스폰산의 모노- 또는 디에스테르 또는 알킬디포스폰산의 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라에스테르를 포함한다. 적합한 아인산 에스테르의 예는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알콜과의, 아인산의 모노-, 디- 또는 트리에스테르를 포함한다. 이는, 예를 들어 페닐포스폰산, 부틸포스폰산, 도데실포스폰산, 에틸헥실포스폰산, 옥틸포스폰산, 에틸포스폰산, 메틸포스폰산, 옥타데실포스폰산, 및 그의 모노- 및 디-메틸, -에틸, -부틸, -에틸헥실 또는 -페닐 에스테르, 디부틸 부틸포스포네이트, 디옥틸 페닐포스포네이트, 트리에틸 포스포노포르메이트, 트리메틸 포스포노아세테이트, 트리에틸 포스포노아세테이트, 트리메틸 2-포스포노프로피오네이트, 트리에틸 2-포스포노프로피오네이트, 트리프로필 2-포스포노프로피오네이트, 트리부틸 2-포스포노프로피오네이트, 트리에틸 3-포스포노프로피오네이트, 트리에틸 2-포스포노부티레이트, 트리에틸 4-포스포노크로토네이트, (12-포스포노도데실)포스폰산, 포스포노아세트산, 메틸 P,P-비스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스포노아세테이트, 트리메틸실릴 P,P-디에틸포스포노아세테이트, tert-부틸 P,P-디메틸포스포노아세테이트, 디메틸 P,P-포스포노아세테이트 칼륨 염, 에틸 P,P-디메틸포스포노아세테이트, 16-포스포노헥사데칸산, 6-포스포노헥산산, N-(포스포노메틸)글리신, N-(포스포노메틸)글리신 모노이소프로필아민 염, N-(포스포노메틸)이미노디아세트산, (8-포스포노옥틸)포스폰산, 3-포스포노프로피온산, 11-포스포노운데칸산, 피나콜 포스포네이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리스(3-에틸옥세타닐-3-메틸) 포스파이트, 헵타키스(디프로필렌 글리콜) 포스파이트, 2-시아노에틸

N,N-디이소프로필포스포르아미데이트, 메틸 N,N-디이소프로필포스포르아미데이트, 디부틸 포스파이트, 디벤질 N,N-디에틸포스포르아미데이트, 디-tert-부틸 N,N-디에틸포스포르아미데이트, 디에틸 포스파이트, 디알릴 N,N-디이소프로필포스포르아미데이트, 디벤질 N,N-디이소프로필포스포르아미데이트, 디-tert-부틸 N,N-디이소프로필포스포르아미데이트, 디메틸 N,N-디이소프로필포스포르아미데이트, 디벤질 N,N-디메틸포스포르아미데이트, 디메틸 포스파이트, 디메틸 트리메틸실릴 포스파이트, 디페닐 포스파이트, 메틸 디클로로포스페이트, 2-시아노에틸 N,N-디이소프로필클로로포스포르아미데이트, o-페닐렌 포스포클로리데이트, 트리부틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트, 트리이소프로필 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리스(tert-부틸디메틸실릴) 포스파이트, 트리스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필) 포스파이트, 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트, 디벤질 포스파이트를 포함한다. 용어 "아인산의 에스테르"는 또한 아인산의 프로폭실화에 의해 수득가능한 생성물 (예를 들어, 엑솔리트® OP 550으로서 입수가능함)을 포함하는 것으로 이해된다.

[0084] 다른 적합한 성분 K는 포스핀산, 아포스폰산 및 아포스핀산 및 그의 각각의 에스테르이다. 적합한 포스핀산 에스테르의 예는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알콜과의, 포스핀산, 알킬포스핀산, 디알킬포스핀산 또는 아릴포스핀산의 에스테르를 포함한다. 적합한 아포스폰산 에스테르의 예는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알콜과의, 아포스폰산 또는 아릴아포스폰산의 모노- 및 디에스테르를 포함한다. 이는, 예를 들어 디페닐포스핀산 또는 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌 10-옥시드를 포함한다.

[0085] 성분 K로서 적합한 인산, 포스폰산, 아인산, 포스핀산, 아포스폰산 또는 아포스핀산의 에스테르는 일반적으로 인산, 피로인산, 폴리인산, 포스폰산, 알킬포스폰산, 아릴포스폰산, 알콕시카르보닐알킬포스폰산, 알콕시카르보닐포스폰산, 시아노알킬포스폰산, 시아노포스폰산, 알킬디포스폰산, 아포스폰산, 아인산, 포스핀산, 아포스핀산 또는 그의 할로겐 유도체 또는 인 옥시드와, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 히드록실 화합물, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올, 노나데칸올, 메톡시메탄올, 에톡시메탄올, 프로폭시메탄올, 부톡시메탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 페놀, 에틸 히드록시아세테이트, 프로필 히드록시아세테이트, 에틸 히드록시프로피오네이트, 프로필 히드록시프로피오네이트, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 1,2,3-트리히드록시프로판, 1,1,1-트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨과의 반응에 의해 수득된다.

[0086] 성분 K로서 적합한 포스핀 옥시드는 인에 결합된 1-30개의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 알킬, 아릴 또는 아르알킬 기를 함유한다. 바람직한 포스핀 옥시드는 화학식 $R_3P=O$를 가지며, 여기서 R은 1 - 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아르알킬 기이다. 적합한 포스핀 옥시드의 예는 트리메틸포스핀 옥시드, 트리(n-부틸)포스핀 옥시드, 트리(n-옥틸)포스핀 옥시드, 트리페닐포스핀 옥시드, 메틸디벤질포스핀 옥시드 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0087] 성분 K로서, OH-관능성 화합물 (예컨대 예를 들어, 물 또는 알콜)과의 반응에 의해 1개 이상의 P-O 결합(들)을 형성할 수 있는 인 화합물이 또한 적합하다. 유용한 이러한 인 화합물의 예는 황화인(V), 삼브로민화인, 삼염화인 및 삼아이오딘화인을 포함한다.

[0088] 상기 언급된 화합물의 임의의 바람직한 혼합물을 성분 K로 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0089] 본 발명의 한 실시양태에서, 성분 K는 인산, 포스폰산, 아인산, 포스핀산, 아포스폰산, 아포스핀산, 포스핀 옥시드, 및 인산, 포스폰산, 아인산, 포스핀산, 아포스폰산 및 아포스핀산의 염, 에스테르, 할라이드 및 아미드, 황화인(V), 삼브로민화인, 삼염화인 및 삼아이오딘화인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물로부터 선택된다.

[0090] 바람직하게는, 성분 K는

[0091] 인산,

[0092] 인산의 모노-, 디- 또는 트리알킬 에스테르,

[0093] 인산의 모노-, 디- 또는 트리아릴 에스테르,

[0094] 인산의 모노-, 디- 또는 트리알크아릴 에스테르,

[0095] $(NH_4)_2HPO_4$,

[0096] 포스폰산,

[0097] 포스폰산의 모노- 또는 디알킬 에스테르,

[0098] 포스폰산의 모노- 또는 디아릴 에스테르,

[0099] 포스폰산의 모노- 또는 디알크아릴 에스테르,

[0100] 아인산,

[0101] 아인산의 모노-, 디- 또는 트리알킬 에스테르,

[0102] 아인산의 모노-, 디- 또는 트리아릴 에스테르,

[0103] 아인산의 모노-, 디- 또는 트리알크아릴 에스테르,

[0104] 포스핀산,

[0105] 아포스폰산 및

[0106] 아포스핀산

[0107] 으로 이루어진 군으로부터의 적어도 1종의 화합물로부터 선택된다.

[0108] 보다 바람직하게는, 성분 K는 인산이다.

[0109] H-관능성 출발물 물질

[0110] 사용되는 적합한 H-관능성 출발물 물질 ("출발물")은 알콕실화-활성 수소 원자를 갖고 18 내지 4500 g/mol, 바람직하게는 62 내지 500 g/mol, 보다 바람직하게는 62 내지 182 g/mol의 몰 질량을 갖는 화합물일 수 있다. 낮은 몰 질량을 갖는 출발물을 사용하는 능력은 사전 알콕실화에 의해 제조된 올리고머 출발물의 사용에 비해 뚜렷한 이점이다. 특히, 별개의 알콕실화 공정의 생략에 의해 가능해지는 경제적 실행가능성의 수준이 달성된다.

[0111] 알콕실화에 대해 활성이고 활성 수소 원자를 갖는 기는, 예를 들어 -OH, $-NH_2$ (1급 아민), -NH- (2급 아민), -SH 및 $-CO_2H$, 바람직하게는 -OH 및 $-NH_2$, 보다 바람직하게는 -OH이다. 사용되는 H-관능성 출발물 물질은, 예를 들어 1가 및 다가 알콜, 다관능성 아민, 다관능성 티올, 아미노 알콜, 티오 알콜, 히드록시 에스테르, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 에테르 폴리올, 폴리에테르카르보네이트 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌이민, 폴리에테르아민, 폴리테트라히드로푸란 (예를 들어, 바스프(BASF)로부터의 폴리THF(PolyTHF)®), 폴리테트라히드로푸란 아민, 폴리에테르 티올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 피마자 오일, 리시놀레산의 모노- 또는 디글리세리드, 지방산의 모노글리세리드, 지방산의 화학적으로 개질된 모노-, 디- 및/또는 트리글리세리드, 및 분자당 평균 적어도 2개의 OH 기를 함유하는 C_1-C_{24} 알킬 지방산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다. 예로서, 분자당 평균 적어도 2개의 OH 기를 함유하는 C_1-C_{24} 알킬 지방산 에스테르는 루프라놀 밸런스(Lupranol Balance)® (바스프 아게로부터), 메르기놀(Merginol)® 제품 (호붐 올레오케미칼스 게엠베하(Hobum Oleochemicals GmbH)로부터), 소베르몰(Sovermol)® 제품 (코그니스 도이칠란트 게엠베하 운트 코. 카게(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG)로부터) 및 소이올(Soyol)®TM 제품 (USSC 캄파니(USSC Co.)로부터)과 같은 상업용 제품이다.

[0112] 사용되는 일관능성 출발물 물질은 알콜, 아민, 티올 및 카르복실산일 수 있다. 사용되는 일관능성 알콜은 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, 프로파르길 알콜, 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-히드록시비페닐, 3-히드록시비페닐, 4-히드록시비페닐, 2-히드록시피리딘, 3-히드록시피리딘, 4-히드록시피리딘일 수 있다. 유용한 일관능성 아민은 부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아닐린, 아지리딘, 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린을 포함한다. 사용되는 일관능성 티올은 에탄티올, 1-프로판티올, 2-프로판티올, 1-부탄티올, 3-메틸-1-부탄티올, 2-부텐-1-티올, 티오페놀일 수 있다. 일관능성 카르복실산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 지방산, 예컨대 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산, 아크릴산을 포함한다.

[0113] H-관능성 출발물 물질로서 적합한 다가 알콜은, 예를 들어 2가 알콜 (예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,4-부텐디올, 1,4-부틴디올, 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(히드록시메틸)시클로헥산 (예를 들어, 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산), 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜); 3가 알콜 (예를 들어, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트, 피마자 오일); 4가 알콜 (예를 들어, 펜타에리트리톨); 폴리알콜 (예를 들어, 소르비톨, 헥시톨, 수크로스, 전분, 전분 가수분해물, 셀룰로스, 셀룰로스 가수분해물, 히드록시-관능화 지방 및 오일, 특히 피마자 오일), 및 상이한 양의 ε-카프로락톤으로의 이들 상기 언급된 알콜의 모든 개질 생성물이다.

[0114] H-관능성 출발물 물질은 또한 18 내지 4500 g/mol 범위의 분자량 M_n 및 2 내지 3의 관능가를 갖는 폴리에테르 폴리올의 물질 부류로부터 선택될 수 있다. 반복 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 단위로부터 형성되며, 바람직하게는 35% 내지 100%의 프로필렌 옥시드 단위의 비율, 특히 바람직하게는 50% 내지 100%의 프로필렌 옥시드 단위의 비율을 갖는 폴리에테르 폴리올이 바람직하다. 이들은 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 랜덤 공중합체, 구배 공중합체, 교호 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.

[0115] H-관능성 출발물 물질은 또한 폴리에스테르 폴리올의 물질 부류로부터 선택될 수 있다. 사용되는 폴리에스테르 폴리올은 적어도 이관능성 폴리에스테르이다. 바람직하게는, 폴리에스테르 폴리올은 교호 산 및 알콜 단위로 이루어진다. 사용되는 산 성분은, 예를 들어 숙신산, 말레산, 말레산 무수물, 아디프산, 프탈산 무수물, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 또는 언급된 산 및/또는 무수물의 혼합물이다. 사용되는 알콜 성분은, 예를 들어 에탄디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 네오펜틸 글리콜, 헥산-1,6-디올, 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 또는 언급된 알콜의 혼합물이다. 2가 또는 다가 폴리에테르 폴리올을 알콜 성분으로서 사용하는 것은, 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 제조를 위한 출발물 물질로서 마찬가지로 기능할 수 있는 폴리에스테르 에테르 폴리올을 제공한다.

[0116] 추가로, 사용되는 H-관능성 출발물 물질은, 예를 들어 포스겐, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트 또는 디페닐 카르보네이트 및 이관능성 알콜 또는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올의 반응에 의해 제조되는 폴리카르보네이트 디올일 수 있다. 폴리카르보네이트의 예는, 예를 들어 EP-A 1359177에서 찾아볼 수 있다.

[0117] 본 발명의 추가 실시양태에서, 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 H-관능성 출발물 물질로서 사용하는 것이 가능하다. 보다 특히, 본원에 기재된 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 폴리에테르카르보네이트 폴리올이 사용된다. 이러한 목적을 위해, H-관능성 출발물 물질로서 사용되는 이들 폴리에테르카르보네이트 폴리올은 사전에 별개의 반응 단계에서 제조된다.

[0118] H-관능성 출발물 물질은 일반적으로 1 내지 8, 바람직하게는 2 또는 3의 관능가 (즉, 분자당 중합에 대해 활성인 수소 원자의 수)를 갖는다. H-관능성 출발물 물질은 개별적으로 또는 적어도 2종의 H-관능성 출발물 물질의 혼합물로서 사용된다.

[0119] 보다 바람직하게는, H-관능성 출발물 물질은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 헥산-1,6-디올, 옥탄-1,8-디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 150 내지 8000 g/mol 범위의 분자량 Mn과 2 내지 3의 관능가를 갖는 폴리에테르카르보네이트 폴리올, 및 150 내지 8000 g/mol 범위의 분자량 Mn 및 2 내지 3의 관능가를 갖는 폴리에테르 폴리올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다.

[0120] 폴리에테르카르보네이트 폴리올은 H-관능성 출발물 물질 상에의 이산화탄소 및 알킬렌 옥시드의 촉매 첨가에 의해 제조된다. 본 발명의 문맥에서, "H-관능성"은 출발물 물질 분자당 알콕실화-활성 수소 원자의 수를 의미하는 것으로 이해된다.

[0121] 본 발명에 따르면, 반응 동안 반응기에 연속적으로 계량투입되는 1종 이상의 H-관능성 출발물 물질(들)은 적어도 1000 ppm, 바람직하게는 1000 ppm 내지 10,000 ppm의 성분 K를 함유한다.

[0122] DMC 촉매

[0123] 알킬렌 옥시드의 단독중합에 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 기재되어 있는 DMC 촉매는 매우 높은 활성을 가지며, 완성된 생성물로부터의 촉매의 제거가 일반적으로 필요하지 않도록 하는 매우 낮은 촉매 농도에서의 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 제조를 가능하게 한다. 전형적인 예는 EP-A 700 949에 기재되어 있으며, 이중 금속 시아나이드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트(III)) 및 유기 착물 리간드 (예를 들어, tert-부탄올) 뿐만 아니라 500 g/mol 초과의 수 평균 분자량을 갖는 폴리에테르를 함유하는 고활성 DMC 촉매의 것이다.

[0124] DMC 촉매는 바람직하게는,

[0125] (i) 제1 단계에서, 1종 이상의 유기 착물 리간드, 예를 들어 에테르 또는 알콜의 존재 하에 금속 염의 수용액을 금속 시아나이드 염의 수용액과 반응시키고,

[0126] (ii) 제2 단계에서, 공지된 기술 (예컨대, 원심분리 또는 여과)에 의해 (i)로부터 수득된 현탁액으로부터 고체를 제거하고,

[0127] (iii) 임의로, 제3 단계에서, 단리된 고체를 유기 착물 리간드의 수용액으로 세척 (예를 들어, 재현탁, 및 여과 또는 원심분리에 의한 후속 재단리에 의함)하고,

[0128] (iv) 후속적으로, 수득된 고체를, 임의로 분쇄시킨 후에, 일반적으로 20-120℃의 온도 및 일반적으로 0.1 mbar 내지 대기압 (1013 mbar)의 압력에서 건조시키며,

[0129] 여기서 제1 단계에서 또는 이중 금속 시아나이드 화합물의 침전 (제2 단계) 직후에, 바람직하게는 과량 (이중 금속 시아나이드 화합물을 기준으로 함)의 1종 이상의 유기 착물 리간드, 및 임의로 추가의 착물-형성 성분이 첨가되는 것에 의해 수득된다.

[0130] DMC 촉매에 존재하는 이중 금속 시아나이드 화합물은 수용성 금속 염 및 수용성 금속 시아나이드 염의 반응 생성물이다.

[0131] 예를 들어, 아연 클로라이드의 수용액 (바람직하게는 금속 시아나이드 염, 예를 들어 포타슘 헥사시아노코발테이트를 기준으로 하여 과량임) 및 포타슘 헥사시아노코발테이트를 혼합하고, 이어서 형성된 현탁액에 디메톡시에탄 (글림) 또는 tert-부탄올 (바람직하게는 아연 헥사시아노코발테이트를 기준으로 하여 과량임)을 첨가한다.

[0132] 이중 금속 시아나이드 화합물의 제조에 적합한 금속 염은 바람직하게는 하기 화학식 II를 가지며,

[0133] <화학식 II>

[0134] $M(X)_n$

[0135] 상기 식에서,

[0136] 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 바람직하게는 Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} 또는 Ni^{2+}이고,

[0137] X는 1종 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택되는 음이온이고;

[0138] n은 X = 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우에 1이고,

[0139] n은 X = 할라이드, 히드록시드, 카르복실레이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트인 경우에 2이거나, 또는

[0140] 적합한 금속 염은 하기 화학식 III을 가지며,

[0141] <화학식 III>

[0142] $M_r(X)_3$

[0143] 상기 식에서,

[0144] M은 금속 양이온 Fe^{3+}, Al^{3+}, Co^{3+} 및 Cr^{3+}로부터 선택되고,

[0145] X는 1종 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택되는 음이온이고;

[0146] r은 X = 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우에 2이고,

[0147] r은 X = 할라이드, 히드록시드, 카르복실레이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트인 경우에 1이거나, 또는

[0148] 적합한 금속 염은 하기 화학식 IV를 가지며,

[0149] <화학식 IV>

[0150] $M(X)_s$

[0151] 상기 식에서,

[0152] M은 금속 양이온 Mo^{4+}, V^{4+} 및 W^{4+}로부터 선택되고,

[0153] X는 1종 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택되는 음이온이고;

[0154] s는 X = 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우에 2이고,

[0155] s는 X = 할라이드, 히드록시드, 카르복실레이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트인 경우에 4이거나, 또는

[0156] 적합한 금속 염은 하기 화학식 V를 가지며,

[0157] <화학식 V>

[0158] $M(X)_t$

[0159] 상기 식에서,

[0160] M은 금속 양이온 Mo^{6+} 및 W^{6+}로부터 선택되고,

[0161] X는 1종 이상의 (즉, 상이한) 음이온, 바람직하게는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 군으로부터 선택되는 음이온이고;

[0162] t는 X = 술페이트, 카르보네이트 또는 옥살레이트인 경우에 3이고,

[0163] t는 X = 할라이드, 히드록시드, 카르복실레이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트인 경우에 6이다.

[0164] 적합한 금속 염의 예는 아연 클로라이드, 아연 브로마이드, 아연 아이오다이드, 아연 아세테이트, 아연 아세틸아세토네이트, 아연 벤조에이트, 아연 니트레이트, 철(II) 술페이트, 철(II) 브로마이드, 철(II) 클로라이드, 철(III) 클로라이드, 코발트(II) 클로라이드, 코발트(II) 티오시아네이트, 니켈(II) 클로라이드 및 니켈(II) 니트레이트이다. 다양한 금속 염의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0165] 이중 금속 시아나이드 화합물의 제조에 적합한 금속 시아나이드 염은 바람직하게는 하기 화학식 VI을 가지며,

[0166] <화학식 VI>

[0167] $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$

[0168] 상기 식에서,

[0169] 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)로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 금속 양이온으로부터 선택되고; M'는 바람직하게는

Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 금속 양이온이고,

[0170] Y는 알칼리 금속 (즉, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+) 및 알칼리 토금속 (즉, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})으로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 금속 양이온으로부터 선택되고,

[0171] A는 할라이드 (즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 히드록시드, 술페이트, 카르보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트, 아지드, 옥살레이트 및 니트레이트로 이루어진 군으로부터의 1종 이상의 음이온으로부터 선택되고,

[0172] a, b 및 c는 정수이고, a, b 및 c에 대한 값은 금속 시아나이드 염의 전기 중성이 보장되도록 선택되고; a는 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4이고; b는 바람직하게는 4, 5 또는 6이고; c는 바람직하게는 0의 값을 갖는다.

[0173] 적합한 금속 시아나이드 염의 예는 소듐 헥사시아노코발테이트(III), 포타슘 헥사시아노코발테이트(III), 포타슘 헥사시아노페레이트(II), 포타슘 헥사시아노페레이트(III), 칼슘 헥사시아노코발테이트(III) 및 리튬 헥사시아노코발테이트(III)이다.

[0174] DMC 촉매에 존재하는 바람직한 이중 금속 시아나이드 화합물은 하기 화학식 VII의 화합물이며,

[0175] <화학식 VII>

[0176] $$M_x[M'_{x'}(CN)_y]_z$$

[0177] 상기 식에서, M은 화학식 II 내지 V에 정의된 바와 같고,

[0178] M'는 화학식 VI에 정의된 바와 같고,

[0179] x, x', y 및 z는 정수이고, 이중 금속 시아나이드 화합물의 전기 중성이 보장되도록 선택된다.

[0180] 바람직하게는,

[0181] x = 3, x' = 1, y = 6 및 z = 2이고,

[0182] M = Zn(II), Fe(II), Co(II) 또는 Ni(II)이고,

[0183] M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) 또는 Ir(III)이다.

[0184] 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 추가의 예는, 예를 들어 US 5 158 922 (칼럼 8, 라인 29-66)에서 찾아볼 수 있다. 아연 헥사시아노코발테이트(III)를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0185] DMC 촉매의 제조 시에 첨가되는 유기 착물 리간드는, 예를 들어 US 5 158 922 (특히, 칼럼 6 라인 9 내지 65 참조), 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 97/40086)에 개시되어 있다. 사용되는 유기 착물 리간드는, 예를 들어 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 인 또는 황을 함유하는 수용성 유기 화합물이며, 이는 이중 금속 시아나이드 화합물과의 착물을 형성할 수 있다. 바람직한 유기 착물 리간드는 알콜, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아미드, 우레아, 니트릴, 술피드 및 그의 혼합물이다. 특히 바람직한 유기 착물 리간드는 지방족 에테르 (예컨대, 디메톡시에탄), 수용성 지방족 알콜 (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 시클로지방족 에테르 기 및 지방족 히드록실 기 둘 다를 함유하는 화합물 (예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄메탄올)이다. 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-옥세탄메탄올로 이루어진 군의 1종 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0186] DMC 촉매의 제조는, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 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 알콜, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리비닐 메틸 케톤, 폴리(4-비닐페놀), 폴리(아크릴산-코-스티렌), 옥사졸린 중합체, 폴리알킬

렌이민, 말레산 및 말레산 무수물 공중합체, 히드록시에틸 셀룰로스 및 폴리아세탈; 또는 글리시딜 에테르, 글리코시드, 다가 알콜의 카르복실산 에스테르, 갈산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 시클로덱스트린, 인 화합물, α,β-불포화 카르복실산 에스테르 또는 이온성 표면- 또는 계면-활성 화합물의 화합물 부류로부터의 1종 이상의 착물-형성 성분(들)을 임의로 사용한다.

[0187] DMC 촉매의 제조의 제1 단계는 바람직하게는, 유기 착물 리간드 (예를 들어, tert-부탄올)의 존재 하에 금속 시아나이드 염을 기준으로 하여 화학량론적 과량 (적어도 50 mol%)으로 사용되는 금속 염 (예를 들어, 아연 클로라이드) (즉, 적어도 2.25:1.00의 금속 염 대 금속 시아나이드 염의 몰비), 및 금속 시아나이드 염 (예를 들어, 포타슘 헥사시아노코발테이트)의 수용액을 전환시켜, 이중 금속 시아나이드 화합물 (예를 들어, 아연 헥사시아노코발테이트), 물, 과량의 금속 염 및 유기 착물 리간드를 포함하는 현탁액을 형성하는 것을 포함한다.

[0188] 이러한 유기 착물 리간드는 금속 염 및/또는 금속 시아나이드 염의 수용액에 존재하거나, 또는 이중 금속 시아나이드 화합물의 침전 후에 수득된 현탁액에 직접 첨가된다. 금속 염 및 금속 시아나이드 염 수용액, 및 유기 착물 리간드를 격렬하게 교반함으로써 혼합하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 임의로, 제1 단계에서 형성된 현탁액을 후속적으로 추가의 착물-형성 성분으로 처리한다. 착물-형성 성분은 바람직하게는 물 및 유기 착물 리간드과의 혼합물로 사용된다. 제1 단계 (즉, 현탁액의 제조)를 수행하기 위한 바람직한 공정은 WO-A 01/39883에 기재된 바와 같이, 혼합 노즐을 사용하는 것, 특히 바람직하게는 제트 분산기를 사용하는 것을 포함한다.

[0189] 제2 단계에서, 고체 (즉, 본 발명의 촉매의 전구체)를 공지된 기술, 예컨대 원심분리 또는 여과에 의해 현탁액으로부터 단리한다.

[0190] 바람직한 실시 변형에서, 단리된 고체를 후속적으로 제3 공정 단계에서 유기 착물 리간드의 수용액으로 세척 (예를 들어, 재현탁, 및 여과 또는 원심분리에 의한 후속 재단리에 의함)한다. 이러한 방식으로, 예를 들어 촉매로부터 수용성 부산물, 예컨대 포타슘 클로라이드를 제거하는 것이 가능하다. 바람직하게는, 수성 세척 용액 중 유기 착물 리간드의 양은 전체 용액을 기준으로 하여 40 중량% 내지 80 중량%이다.

[0191] 추가의 착물-형성 성분을 제3 단계에서, 바람직하게는 전체 용액을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 5 중량% 범위로 수성 세척 용액에 임의로 첨가한다.

[0192] 더욱이, 단리된 고체를 1회 초과로 세척하는 것이 유리하다. 바람직하게는, 제1 세척 단계 (iii-1)에서, 유기 착물 리간드의 수용액을 세척 (예를 들어, 재현탁, 및 여과 또는 원심분리에 의한 후속 재분리에 의함)에 사용하며, 예를 들어 이러한 방식으로 수용성 부산물, 예컨대 포타슘 클로라이드를 촉매로부터 제거한다. 특히 바람직하게는, 수성 세척 용액 중 유기 착물 리간드의 양은 제1 세척 단계에서의 전체 용액을 기준으로 하여 40 내지 80 중량%이다. 추가의 세척 단계 (iii-2)에서, 제1 세척 단계를 1회 또는 1회 초과, 바람직하게는 1회 내지 3회 반복하거나, 또는 바람직하게는 비수성 용액, 예를 들어 유기 착물 리간드 및 추가의 착물-형성 성분 (바람직하게는 단계 (iii-2)에서의 세척 용액의 총량을 기준으로 하여 0.5 내지 5 중량% 범위임)의 혼합물 또는 용액을 세척 용액으로서 사용하여 고체를 1회 또는 1회 초과, 바람직하게는 1회 내지 3회 세척한다.

[0193] 후속적으로, 단리되고 가능하게는 세척된 고체를, 임의로 분쇄시킨 후에, 일반적으로 20-100℃의 온도 및 일반적으로 0.1 mbar 내지 대기압 (1013 mbar)의 압력에서 건조시킨다.

[0194] 여과, 필터케이크 세척 및 건조에 의해 현탁액으로부터 DMC 촉매를 단리하기 위한 바람직한 공정은 WO-A 01/80994에 기재되어 있다.

[0195] 바람직하게 사용되는 아연 헥사시아노코발테이트 ($Zn_3[Co(CN)_6]_2$)를 기재로 하는 DMC 촉매 이외에도, 금속 아연 및/또는 코발트를 기재로 하며 본 발명의 방법을 위한 에폭시드 및 이산화탄소의 공중합에 대해 선행 기술로부터 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 다른 금속 착물 촉매를 사용하는 것이 또한 가능하다. 이는 특히 소위 아연 글루타레이트 촉매 (예를 들어, 문헌 [M. H. Chisholm et al., Macromolecules 2002, 35, 6494]에 기재되어 있음), 소위 아연 디이미네이트 촉매 (예를 들어, 문헌 [S. D. Allen, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 14284]에 기재되어 있음), 및 소위 코발트 살렌 촉매 (예를 들어, US 7,304,172 B2, US 2012/0165549 A1에 기재되어 있음)를 포함한다.

[0196] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 폴리에테르카르보네이트 폴리올은 낮은 함량의 부산물을 가지며, 특히 디- 및/또는 폴리이소시아네이트와의 반응에 의해 어려움 없이 가공되어 폴리우레탄, 특히 가요성 폴리우레탄 발포체를 제공할 수 있다. 폴리우레탄 적용을 위해, 적어도 2의 관능가를 갖는 H-관능성 출발물 물질을 기재로 하

는 폴리에테르카르보네이트 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 추가로, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 폴리에테르카르보네이트 폴리올은 세척 및 세정 조성물 제제, 시추 유체, 연료 첨가제, 이온성 및 비이온성 계면활성제, 윤활제, 제지 또는 텍스타일 제조를 위한 공정 화학물질, 또는 화장품 제제와 같은 적용에 사용될 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자는, 각각의 사용 분야에 따라, 사용되는 폴리에테르카르보네이트 폴리올이 특정 물질 특성, 예를 들어 분자량, 점도, 관능가 및/또는 히드록실가를 충족시켜야 한다는 것을 인지하고 있다.

[0197] 실시예

[0198] 공급원료:

[0199] 모든 실시예에 사용되는 DMC 촉매는 WO 01/80994 A1의 실시예 6에 따라 제조된 DMC 촉매였다.

[0200] 생성된 폴리에테르카르보네이트 폴리올에 혼입된 CO_2의 분율 ("혼입된 CO_2") 및 프로필렌 카르보네이트 대 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 비는 ^{1}H NMR (브루커(Bruker) DPX 400, 400 MHz; 펄스 프로그램 zg30, 완화 지연 d1: 10s, 64회 스캔)에 의해 결정하였다. 각각의 샘플을 중수소화 클로로포름에 용해시켰다. ^{1}H NMR에서의 관련 공명은 하기와 같다 (TMS = 0 ppm을 기준으로 함):

[0201] 4.5 ppm에서의 시클릭 카르보네이트 (이는 부산물로서 형성됨) 공명, 폴리에테르카르보네이트 폴리올에 혼입된 이산화탄소로부터 생성된 카르보네이트 (5.1 내지 4.8 ppm에서의 공명), 2.4 ppm에서의 공명을 갖는 미반응 PO, 1.2 내지 1.0 ppm에서의 공명을 갖는 폴리에테르 폴리올 (즉, 혼입된 이산화탄소 불포함).

[0202] 반응 혼합물 중 중합체에 혼입된 카르보네이트의 몰 분율을, 하기 약어를 사용하여 하기와 같은 수학식 X에 의해 계산하였다.

[0203] A(4.5) = 시클릭 카르보네이트에 대한 4.5 ppm (수소 원자에 상응)에서의 공명의 면적

[0204] A(5.1-4.8) = 폴리에테르카르보네이트 폴리올 및 시클릭 카르보네이트의 수소 원자에 대한 5.1-4.8 ppm에서의 공명의 면적

[0205] A(2.4) = 유리 미반응 PO에 대한 2.4 ppm에서의 공명의 면적

[0206] A(1.2-1.0) = 폴리에테르 폴리올에 대한 1.2-1.0 ppm에서의 공명의 면적

[0207] 상대 강도를 고려하여, 반응 혼합물 중 중합체-결합된 카르보네이트 ("선형 카르보네이트" LC)의 값을 하기 수학식 VIII에 따라 mol%로 변환시켰다.

[0208] <수학식 VIII>

[0209] $$LC = \frac{A(5.1-4.8) - A(4.5)}{A(5.1\text{-}4.8) + A(2.4) + 0.33 * A(1.2\text{-}1.0)} * 100$$

[0210] 반응 혼합물 중 중합체-결합된 카르보네이트 (LC')의 중량 분율 (중량%)을 하기 수학식 IX에 의해 계산하였다.

[0211] <수학식 IX>

[0212] $$LC' = \frac{[A(5.1-4.8) - A(4.5)] * 102}{D} * 100\%$$

[0213] 상기 식에서, D ("분모" D)의 값은 하기 수학식 X에 의해 계산하였다.

[0214] <수학식 X>

[0215] $$D = [A(5.1-4.8) - A(4.5)] * 102 + A(4.5) * 102 + A(2.4) * 58 + 0.33 * A(1.2-1.0) * 58$$

[0216] 인자 102는 CO_2 (몰 질량 44 g/mol) 및 프로필렌 옥시드 (몰 질량 58 g/mol)의 몰 질량의 합계로부터 생성되고; 인자 58은 프로필렌 옥시드의 몰 질량으로부터 생성된다.

[0217] 반응 혼합물 중 시클릭 카르보네이트 (CC')의 중량 분율 (중량%)을 하기 수학식 XI에 의해 계산하였다.

[0218] <수학식 XI>

[0219] $$CC = \frac{A(4.5) * 102}{D} * 100\%$$

[0220] 상기 식에서, D의 값은 수학식 X에 의해 계산하였다.

[0221] 반응 혼합물의 조성 값으로부터 중합체 성분 (CO_2-무함유 조건 하에 일어난 활성화 단계 동안에 프로필렌 옥시드로부터 형성된 폴리에테르, 및 CO_2의 존재 하에 일어난 활성화 단계 동안 및 공중합 동안에 출발물, 프로필렌 옥시드 및 이산화탄소로부터 형성된 폴리에테르카르보네이트 폴리올로 이루어짐)을 기준으로 한 조성을 계산하기 위해, 반응 혼합물의 비-중합체 구성성분 (즉, 시클릭 프로필렌 카르보네이트 및 존재하는 임의의 미전환 프로필렌 옥시드)을 수학적으로 제거하였다. 폴리에테르카르보네이트 폴리올 중 반복 카르보네이트 단위의 중량 분율을, 인자 F = 44/(44+58)을 사용하여 이산화탄소의 중량 분율로 변환시켰다. 폴리에테르카르보네이트 폴리올 중 CO_2 함량에 대한 수치 ("혼입된 CO_2"; 하기 실시예 및 표 1 참조)를 공중합 및 활성화 단계에서 형성된 폴리에테르카르보네이트 폴리올 분자에 대해 정규화하였다.

[0222] 형성된 시클릭 프로필렌 카르보네이트의 양을 반응 혼합물에 존재하는 시클릭 프로필렌 카르보네이트의 총량 및 초기 충전 시에 사용된 프로필렌 카르보네이트의 양의 질량 밸런스를 통해 결정하였다.

[0223] 실시예 1 내지 7: 현탁 매질로서의 cPC의 초기 충전 및 글리세롤 (성분 K 함유)의 연속 계량 첨가를 사용한 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 제조:

[0224] 단계 (α):

[0225] 건조된 비활성화 DMC 촉매 136 mg을 4-메틸-2-옥소-1,3-디옥솔란 (하기에서 시클릭 프로필렌 카르보네이트 또는 cPC로도 지칭됨) 120 g 중에 현탁시키고, 이어서 현탁액을 기체 계량 유닛을 갖는 1 L 압력 반응기에 도입하였다. 이어서, 현탁액을 130℃까지 가열하고, 30 min의 경과에 걸쳐 질소를 26-30 L/h로 도입함과 동시에, 75-100 mbar의 감압을 적용하였다.

[0226] 단계 (β):

[0227] 반응기 내에서, 130℃, 1200 rpm 및 질소로 확립된 약 100 mbar의 공급 압력에서, 10 g 양의 프로필렌 옥시드 (PO)를 모두 한 번에 첨가하였다. 반응의 개시는 온도 피크 ("핫스팟") 및 출발 압력으로의 압력 강하에 의해 인지가능했다. 제1 압력 강하 후, 반응기를 CO_2로 p = 50 bar까지 가압시키고, 이어서 추가 10 g의 PO를 활성화를 위해 모두 한 번에 첨가하였다. 지연 후, 또 다른 온도 피크가 존재하였으며, 반응기 내의 총 압력은 압력 감소를 나타내었다.

[0228] 단계 (γ):

[0229] 활성화 완료 시에, 프로필렌 옥시드 (482 g)를 2.2 g/min으로, 및 하기 표 1에 명시된 유형 및 양의 성분 K를 함유하는 글리세롤 18 g을 0.1 g/min으로 동시에 반응기에 계량투입하였다. 동시에, 반응 온도는 130℃로부터 105℃까지 1℃/min으로 저하되었다. 반응의 진행은 반응기 내의 압력이 상기 명시된 압력 (단계 (β) 참조)으로 일정하게 유지되도록 연속 제어 보충하면서 CO_2 소비를 통해 모니터링하였다. PO의 첨가가 종료된 후, CO_2 소비가 없어질 때까지 105℃ 및 반응 압력에서 계속 교반하였다 (1200 rpm). 이러한 추가의 반응을 약 3 h 동안 지속시켰다. 폴리에테르카르보네이트 폴리올에 혼입된 CO_2 함량 및 시클릭 대 선형 카르보네이트의 비는 ^1H NMR에 의해 결정하였다.

[0230] <표 1> 폴리에테르카르보네이트 폴리올 제조의 결과

실시예	성분 K: H_3PO_4 [ppm] [a]	시클릭 / 선형 카르보네이트	혼입된 CO_2 [중량%]
1*	104 ± 4[b]	0.096 ± 0.007[b]	17.8 ± 0.3[b]
2*	178	0.103	18.5
3*	876	0.095	17.0
4	1279	0.077	17.1
5	4465	0.070	17.4
6	6660	0.066	18.0
7	7380	0.051	17.7

[0231]

[0232] a) 보고된 성분 K의 양은 글리세롤 중 함량 (ppm)을 기준으로 함.

[0233] b) 4회의 동일한 실험으로부터의 평균 값 ± 표준 편차.

[0234] * = 비교 실시예

[0235] 폴리에테르카르보네이트 폴리올의 연속 제조에 대한 실시예 8 및 9:

[0236] 실시예 8 (비교예):

[0237] 하기 성분을 교반하면서 (7 Hz) 107℃ 및 74 bar (절대압)에서, 기체 계량 유닛 및 생성물 배출 파이프를 가지며 200 ppm의 활성화 DMC 촉매를 함유하는 삼관능성 폴리에테르카르보네이트 폴리올 (CO_2 함량: 21 중량%) 32.9 L가 초기 충전된 연속적으로 작동되는 60 L 압력 반응기에, 명시된 계량투입 속도로 계량투입하였다:

[0238] • 프로필렌 옥시드를 7.83 kg/h로

[0239] • 이산화탄소를 2.6 kg/h로

[0240] • 0.69 중량%의 DMC 촉매 (비활성화) 및 170 ppm (출발물 혼합물을 기준으로 함)의 H_3PO_4를 함유하는 글리세롤/프로필렌 글리콜 (85 중량%/15 중량%)의 혼합물을 0.31 kg/h로.

[0241] 반응 혼합물을 반응기로부터 생성물 배출 파이프를 통해 연속적으로 회수하여, 반응 부피 (32.9 L)가 일정하게 유지되도록 하였다. 반응을 완결시키기 위해, 반응 혼합물을 107℃로 가열된 후반응기 (반응 부피가 10.4 L인 관형 반응기)로 전달하였다. 20시간의 반응 시간 후, 샘플을 후반응기의 하류에서 채취하고, 이를 사용하여 ^1H NMR에 의해 혼입된 CO_2 함량 및 시클릭 대 선형 카르보네이트의 비를 결정하였다.

[0242] 혼입된 CO_2: 20.67 중량%

[0243] 시클릭 / 선형 카르보네이트: 0.140

[0244] 실시예 9:

[0245] H_3PO_4의 양 (출발물 혼합물을 기준으로 함)을 170 ppm으로부터 7000 ppm으로 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 8 (비교예)과 유사하게, 실시예 9를 수행하였다. 20시간의 반응 시간 후, 샘플을 마찬가지로 후반응기의 하류에서 채취하고, 이를 사용하여 ^1H NMR에 의해 혼입된 CO_2 함량 및 시클릭 대 선형 카르보네이트의 비를 결정하였다.

[0246] 혼입된 CO_2: 21.95 중량%

[0247] 시클릭 / 선형 카르보네이트: 0.084