

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2001-7010106	(65) 공개번호	10-2001-0102029
(22) 출원일자	2001년08월10일	(43) 공개일자	2001년11월15일
번역문 제출일자	2001년08월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/000727	(87) 국제공개번호	WO 2000/47649
국제출원일자	2000년01월31일	국제공개일자	2000년08월17일

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨.

EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 펜란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 19905611.0 1999년02월11일 둑일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 액티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

옴스, 피터
독일 데-47800 크레펠트 도에르페르호프스트라쎄 16

구프타, 프라모트
독일 데-50181 베트부르크 랑게마르크스트라쎄 27

쉐퍼, 발터
독일 데-42799 라이흐린겐 인 텐 바이텐 25

로웬츠, 존
독일 데-51381 레버쿠센 빈터베르크 20

(74) 대리인 주성민
김영

심사관 : 박노춘

(54) 폴리에테르 폴리올 제조용의 이중 금속 시아나이드 촉매

요약

본 발명은 활성 수소 원자를 갖는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 데 사용되는 신규한 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매는 a) 이중 금속 시아나이드 화합물, b) 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 및 c) 유기 착물 리간드를 함유한다. 본 발명의 촉매는 폴리에테르 폴리올의 제조시에 크게 증가된 활성을 나타낸다.

색인어

이중 금속 시아나이드 촉매, 폴리에테르 폴리올, 핵사시아노코발트산 아연, 유기 착물 리간드, 수용성 금속염, 담즙산

명세서

기술분야

본 발명은 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 신규한 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매에 관한 것이다.

배경기술

활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시키기 위한 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매는 공지되어 있다 (예를 들어, 미국 특허 공보 제3 404 109호, 미국 특허 공보 제3 829 505호, 미국 특허 공보 제3 941 849 호 및 미국 특허 공보 제5 158 922호 참조). 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위해 DMC 촉매를 사용하면 특히 알칼리 금속 수산화물과 같은 알칼리 촉매를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 통상적인 제법과 비교하여 말단 이중 결합을 갖는 일관능성 폴리에테르, 소위 모노올의 비율을 감소시킨다. 이렇게 얻어진 폴리에테르 폴리올은 고품질 폴리우레탄 (예를 들어, 엘라스토머, 발포체, 코팅)을 제조하기 위해 가공할 수 있다. DMC 촉매는 보통 유기 착물 리간드, 예를 들어 에테르의 존재 하에 금속염의 수용액을 금속 시아나이드염의 수용액과 반응시켜서 얻는다. 전형적인 촉매의 제법에서는, 예를 들어 염화 아연 (과량)과 핵사시아노코발트산 칼륨의 수용액을 혼합한 다음 형성된 혼탁액에 디메톡시에탄 (글림)을 첨가한다. 촉매를 여과하고 글림 수용액으로 세척한 후, 하기 화학식의 활성 촉매를 얻는다 (예를 들어, 유럽 특허 공개 공보 제700 949호 참조).



일본 특허 공개 제4145123호, 미국 특허 공보 제5 470 813호, 유럽 특허 공개 공보 제700 949호, 유럽 특허 공개 공보 제743 093호, 유럽 특허 공개 공보 제761 708호 및 국제 특허 공개 제97/40086호에서는 유기 착물 리간드로서 3급-부탄올을 사용함으로써 (단독으로 또는 폴리에테르와 함께 (유럽 특허 공개 공보 제700 949호, 유럽 특허 공개 공보 제

761 708호, 국제 특허 공개 제97/40086호)), 폴리에테르 폴리올의 제조 동안 말단 이중 결합을 갖는 일관능성 폴리에테르의 비율을 더욱 감소시키는 DMC 촉매를 개시하고 있다. 또한, 이러한 DMC 촉매를 사용함으로써 알킬렌 옥시드와 상응하는 출발 화합물과의 중부가 반응 동안의 유도 시간이 단축되고 촉매 활성이 증가된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 현재 알려진 촉매 종류에 비해 증가된 촉매 활성을 갖는, 상응하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시키기 위한 한층 개선된 DMC 촉매를 제공하는 것이다. 알콕실화 시간을 단축시키기 때문에 이 촉매는 경제적인 실행가능성의 면에서 폴리에테르 폴리올의 제조 방법을 개선시킨다. 이상적으로는, 활성 증가의 결과로서, 촉매는 생성물로부터 촉매를 분리하는 고비용의 절차를 더 이상 필요로 하지 않고 생성물을 바로 폴리우레탄 제조에 사용할 수 있을 정도로 낮은 농도 (25 ppm 이하)로 사용할 수 있다.

놀랍게도, 착물 리간드로서 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드를 함유하는 DMC 촉매가 폴리에테르 폴리올의 제조 동안 매우 증가된 활성을 갖는다는 것을 발견하기에 이르렀다.

따라서, 본 발명은

- a) 1종 이상, 바람직하게는 1종의 이중 금속 시아나이드 화합물,
- b) 1종 이상, 바람직하게는 1종의 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 및
- c) 1종 이상, 바람직하게는 1종의 b)와 다른 유기 착물 리간드

를 함유하는 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매를 제공한다.

본 발명에 따른 촉매에는 임의로 d) 물이 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 및(또는) e) 이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 제조에서 유래된 화학식 (I) $M(X)_n$ 의 수용성 금속염이 1종 이상, 바람직하게는 5 내지 25 중량%로 함유될 수 있다. 화학식 (I)에서, M은 금속 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 및 Cr(III)으로부터 선택된다. Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)이 특히 바람직하다. 음이온 X는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 바람직하게는 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안산염, 티오시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염, 옥살산염 또는 질산염의 군으로부터 선택된다. n값은 1, 2 또는 3이다.

본 발명에 따른 촉매에 함유된 이중 금속 시아나이드 화합물 a)는 수용성 금속염과 수용성 금속 시아나이드염의 반응 생성물이다.

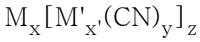
이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 제조에 적합한 수용성 금속염은 바람직하게는 화학식 (I) $M(X)_n$ 을 갖고, 여기서 M은 금속 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 및 Cr(III)으로부터 선택된다. Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)이 특히 바람직하다. 음이온 X는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 바람직하게는 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염, 옥살산염 또는 질산염의 군으로부터 선택된다. n값은 1, 2 또는 3이다.

적합한 수용성 금속염의 예에는 염화아연, 브롬화아연, 아세트산아연, 아세틸아세톤산아연, 벤조산아연, 질산아연, 황산제일철(II), 브롬화제일철(II), 염화제일철(II), 염화코발트(II), 티오시안산코발트(II), 염화니켈(II) 및 질산니켈(II)이 있다. 또한, 상이한 수용성 금속염들의 혼합물도 사용할 수 있다.

이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 제조에 적합한 수용성 금속 시아나이드염은 바람직하게는 화학식 (II) $(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$ 를 갖고, 여기서 M'은 금속 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) 및 V(V)로부터 선택된다. M'은 특히 바람직하게 금속 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로부터 선택된다. 수용성 금속 시아나이드염은 이들 금속을 1종 이상 함유할 수 있다. 양이온 Y는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온을 함유하는 군으로부터 선택된다. 음이온 A는 동일하거나 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하며, 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염, 옥살산염 또는 질산염의 군으로부터 선택된다. 아래첨자 a 뿐만 아니라 b 및 c값은 금속

시아나이드염이 전기 중성이 되도록 선택되는 정수이고; a는 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4이고; b는 바람직하게는 4, 5 또는 6이고; c는 바람직하게는 0이다. 적합한 수용성 금속 시아나이드염의 예에는 헥사시아노코발트(III)산 칼륨, 헥사시아노철(II)산 칼륨, 헥사시아노철(III)산 칼륨, 헥사시아노코발트(III)산 칼슘 및 헥사시아노코발트(III)산 리튬이 있다.

본 발명에 따른 촉매에 함유된 바람직한 이중 금속 시아나이드 화합물 a)는 하기 화학식 (III)의 화합물이다.



식 중,

M은 화학식 (I)과 동일한 방식으로 정의되고,

M'은 화학식 (II)와 동일한 방식으로 정의되며,

x, x', y 및 z는 이중 금속 시아나이드 화합물이 전기 중성이 되도록 선택되는 정수이다.

바람직하게는, x = 3, x' = 1, y = 6 및 z = 2이고,

M = Zn(II), Fe(II), Co(II) 또는 Ni(II)이며,

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

적합한 이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 예에는 헥사시아노코발트(III)산 아연, 헥사시아노이리듐(III)산 아연, 헥사시아노철(III)산 아연 및 헥사시아노코발트(III)산 코발트(II)가 있다. 적합한 이중 금속 시아나이드 화합물의 추가 예는 예를 들면, 미국 특허 공보 제5 158 922호에 주어져 있다. 헥사시아노코발트(III)산 아연을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

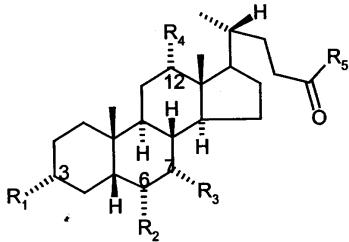
본 발명에 따른 DMC 촉매에 함유된 유기 착물 리간드 c)는 대체로 공지되어 있고, 선행 기술에 상세히 기재되어 있다(예를 들어, 미국 특허 공보 제5 158 922호, 미국 특허 공보 제3 404 109호, 미국 특허 공보 제3 829 505호, 미국 특허 공보 제3 941 849호, 유럽 특허 공개 공보 제700 949호, 유럽 특허 공개 공보 제761 708호, 일본 특허 공개 공보 제4145123 호, 미국 특허 공보 제5 470 813호, 유럽 특허 공개 공보 제743 093호 및 국제 특허 공개 제97/40086호 참조). 이중 금속 시아나이드 화합물 a)와 착물을 형성할 수 있는 산소, 질소, 인 또는 황과 같은 혼합원자를 갖는 수용성 유기 화합물이 유기 착물 리간드로 바람직하다. 적합한 유기 착물 리간드에는 예를 들어, 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아미드, 우레아, 니트릴, 슬파이드 및 이들의 혼합물이 있다. 바람직한 유기 착물 리간드는 수용성 지방족 알코올, 예를 들면 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 2급-부탄올 및 3급-부탄올이 있다. 3급-부탄올이 특히 바람직하다.

유기 착물 리간드는 촉매를 제조하는 동안 또는 이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 침전 직후에 첨가한다. 유기 착물 리간드는 보통 과량으로 사용한다.

본 발명에 따른 DMC 착물은 이중 금속 시아나이드 화합물 a)를 최종 촉매의 양에 대해 25 내지 90 중량%, 바람직하게는 30 내지 85 중량%의 양으로 함유하고, 유기 착물 리간드 c)를 최종 촉매의 양에 대해 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%의 양으로 함유한다. 본 발명에 따른 DMC 촉매는 통상적으로 최종 촉매의 양에 대해 1 내지 80 중량%, 바람직하게는 1 내지 40 중량%의 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드를 함유한다.

본 발명에 따른 촉매 제조에 적합한 담즙산은 C₂₄-스테로이드 카르복실산이며, 이는 콜레스테롤의 분해 생성물이고 일반적으로 C3, C6, C7 및 C12 위치에 히드록시기를 도입함으로써 5-콜란-24-산으로부터 유도된다.

바람직한 담즙산은 하기 화학식을 갖는다.



식 중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H 또는 OH를 나타내고, R_5 는 OH, NH-CH₂-COOH, NH-CH₂-CH₂-SO₃H, NH-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CHOH-CH₂-SO₃⁻ 또는 NH-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₃-SO₃⁻이다.

유리산 또는 그의 염, 바람직하게는 알칼리 또는 알칼리 토금속염 뿐 아니라, 산 또는 염 형태의 그의 에스테르, 바람직하게는 탄소 원자수 2 내지 30의 알킬기를 갖는 에스테르, 및 그의 아미드, 바람직하게는 알킬기 또는 술포알킬기를 갖는 아미드, 술포알킬아미노알킬, 술포히드록시알킬아미노알킬 및 카르복시알킬기가 적합하다.

적합한 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드의 예에는 콜산 ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -트리히드록시- 5β -콜란-24-산; $R_1=R_3=R_4=R_5=OH$, $R_2=H$), 콜산의 나트륨염 (콜산 나트륨), 콜산 리튬, 콜산 칼륨, 글리코콜산 ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -트리히드록시- 5β -콜란-24-산-N-[카르복시메틸]-아미드; $R_1=R_3=R_4=OH$, $R_2=H$, $R_5=NH-CH_2-COOH$), 글리코콜산 나트륨, 타우로콜산 ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -트리히드록시- 5β -콜란-24-산-N-[2-술포에틸]-아미드; $R_1=R_3=R_4=OH$, $R_2=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), 타우로콜산 나트륨, 데옥시콜산 ($3\alpha,12\alpha$ -디히드록시- 5β -콜란-24-산; $R_1=R_4=R_5=OH$, $R_2=R_3=H$), 데옥시콜산 나트륨, 데옥시콜산 칼륨, 글리코데옥시콜산 ($3\alpha,12\alpha$ -디히드록시- 5β -콜란-24-산-N-[카르복시메틸]-아미드; $R_1=R_4=OH$, $R_2=R_3=H$, $R_5=NH-CH_2-COOH$), 글리코데옥시콜산 나트륨, 타우로데옥시콜산 ($3\alpha,12\alpha$ -디히드록시- 5β -콜란-24-산-N-[2-술포에틸]-아미드; $R_1=R_4=OH$, $R_2=R_3=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), 타우로데옥시콜산 나트륨, 체노데옥시콜산 ($3\alpha,7\alpha$ -디히드록시- 5β -콜란-24-산; $R_1=R_3=R_5=OH$, $R_2=R_4=H$), 체노데옥시콜산 나트륨, 글리코체노데옥시콜산 ($3\alpha,7\alpha$ -디히드록시- 5β -콜란-24-산-N-[카르복시메틸]-아미드; $R_1=R_3=OH$, $R_2=R_4=H$, $R_5=NH-CH_2-COOH$), 글리코체노데옥시콜산 나트륨, 타우로체노데옥시콜산 ($3\alpha,7\alpha$ -디히드록시- 5β -콜란-24-산-N-[2-술포에틸]-아미드; $R_1=R_3=OH$, $R_2=R_4=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), 타우로체노데옥시콜산 나트륨, 리토콜산 (3α -히드록시- 5β -콜란-24-산; $R_1=R_5=OH$, $R_2=R_3=R_4=H$), 리토콜산 나트륨, 리토콜산 칼륨, 히오콜산 ($3\alpha,6\alpha,7\alpha$ -트리히드록시- 5β -콜란-24-산; $R_1=R_2=R_3=R_5=OH$, $R_4=H$), 히오콜산 나트륨, 히오콜산 리튬, 히오콜산 칼륨, 히오데옥시콜산 ($3\alpha,6\alpha$ -디히드록시- 5β -콜란-24-산; $R_1=R_2=R_5=OH$, $R_3=R_4=H$), 히오데옥시콜산 나트륨, 히오데옥시콜산 리튬, 히오데옥시콜산 칼륨, 메틸 콜레이트, 에틸 콜레이트, 에틸 데옥시콜레이트 및 메틸 히오콜레이트가 있다.

담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드는 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있다.

콜산, 글리코콜산, 타우로콜산, 데옥시콜산, 글리코데옥시콜산, 타우로데옥시콜산, 체노데옥시콜산, 글리코체노데옥시콜산, 타우로체노데옥시콜산, 리토콜산, 히오콜산, 히오데옥시콜산의 나트륨, 리튬 또는 칼륨염 또는 메틸 또는 에틸 에스테르 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

우르소데옥시콜산 ($3\alpha,7\alpha$ -디히드록시- 5β -콜란-24-산), 7-옥소-리토콜산 (3α -히드록시-7-옥소- 5β -콜란-24-산), 리토콜산-3-술페이트 (3α -히드록시- 5β -콜란-24-산-3-술페이트), 노르-콜산 및 비스노르-콜산과 같은 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드가 또한 적합하다.

담즙산 및 그의 염, 에스테르 또는 아미드는 일반적으로 잘 알려져 있고 예를 들면 문헌[Nachr. Chem. Tech. Lab. 43 (1995) 1047 및 "Roempp-Lexikon Naturstoffe" Stuttgart, New York 1997, p.248 이하]에 상세하게 기재되어 있다.

상기한 모든 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드의 임의의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

촉매 조성의 분석은 통상적으로 원소 분석, 열무게 측정 또는 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드의 추출에 의한 제거에 이은 무게 측정을 이용하여 수행한다.

본 발명에 따른 촉매는 결정질, 부분 결정질 또는 비정질일 수 있다. 결정도의 분석은 통상적으로 분말 X-선 회절법에 의해 수행한다.

본 발명에 따른 촉매는 바람직하게는

- a) 헥사시아노코발트(III)산 아연,
- b) 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 및
- c) 3급-부탄올

을 함유한다.

본 발명에 따른 DMC 촉매는 통상적으로 수용액 중에서 a) 금속염, 특히 화학식 (I)의 금속염과 금속 시아나이드염, 특히 화학식 (II)의 금속 시아나이드염, β) 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드와 다른 유기 착물 리간드 c), 및 γ) 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드를 반응시킴으로써 제조한다.

바람직하게는, 먼저 금속염 (예를 들어, 화학양론적 과량(금속 시아나이드염에 대하여 50 mol% 이상)으로 사용하는 염화 아연)의 수용액과 금속 시아나이드염 (예를 들어, 헥사시아노코발트산 칼륨)의 수용액을 유기 착물 리간드 c) (예를 들어, 3급-부탄올)의 존재 하에서 반응시켜서, 이중 금속 시아나이드 화합물 a) (예를 들어, 헥사시아노코발트산 아연), 물 d), 과량의 금속염 e) 및 유기 착물 리간드 c)를 함유하는 혼탁액을 제조한다.

유기 착물 리간드 c)는 금속염 및(또는) 금속 시아나이드염의 수용액 중에 존재할 수 있거나, 또는 이중 금속 시아나이드 화합물 a)의 침전 후 얻어진 혼탁액에 직접 첨가할 수 있다. 상기 수용액들과 유기 착물 리간드 c)를 격렬하게 교반하면서 혼합하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 그다음, 형성된 혼탁액을 일반적으로 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드 b)로 처리한다. 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드 b)는 물 및 유기 착물 리간드 c)와의 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다.

그다음, 원심분리 또는 여과와 같은 공지된 기술을 사용하여 혼탁액으로부터 촉매를 단리시킨다. 바람직한 특별한 별법에서는, 단리된 촉매를 유기 착물 리간드 c)의 수용액으로 세척한다 (예를 들어, 재현탁시킨 후 여과 또는 원심분리에 의해 다시 단리시킴). 이렇게 하여, 본 발명에 따른 촉매로부터 예를 들면 염화칼륨과 같은 수용성 2차산물을 제거할 수 있다.

수성 세척액 중의 유기 착물 리간드 c)의 양은 전체 용액에 대하여 40 내지 80 중량%인 것이 바람직하다. 또한, 수성 세척액에 바람직하게는 전체 용액에 대하여 0.5 내지 5 중량%의 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드 일부를 첨가하는 것이 유리하다.

또한, 촉매를 1회 이상 세척하는 것이 유리하다. 이 경우에, 예를 들면 제1회 세척 과정을 반복할 수 있다. 그러나, 추가의 세척 과정에서는 비수성 용액, 예를 들면 유기 착물 리간드와 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

그다음 세척된 촉매를 임의로 분쇄한 후, 일반적으로 20 내지 100 °C의 온도 및 일반적으로 0.1 mbar 내지 표준압 (1013 mbar)의 압력에서 건조시킨다.

또한, 본 발명은 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법에서 본 발명에 따른 DMC 촉매의 용도를 제공한다.

에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및 그의 혼합물이 알킬렌 옥시드로서 바람직하게 사용된다. 알콕실화에 의한 폴리에테르쇄의 합성은 예를 들어 단지 1종의 단량체성 에폭시드를 사용하여 수행되거나 또는 2 또는 3종의 다른 단량체성 에폭시드를 사용하여 랜덤하게 또는 블록 방식으로 수행될 수 있다. 더 상세한 사항은 문헌[“Ullmanns Encyclopaedie der industriellen Chemie”, 제A21권, 1992, p. 670 이하]으로부터 얻을 수 있다.

활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물은 (수평균) 분자량이 18 내지 2,000이고 히드록실기 수가 1 내지 8개인 화합물이 바람직하다. 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 헥사메틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 사탕수수 설탕, 분해 전분 또는 물을 언급할 수 있다.

유리하게는, 사용되는 활성 수소 원자 함유 출발 화합물은 예를 들어 상기 언급한 저분자량 출발 물질로부터 통상의 알칼리 촉매 작용에 의해 제조된 (수평균) 분자량이 200 내지 2,000인 올리고머성 알콕실화 생성물이다.

본 발명에 따른 촉매로 촉진된 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물로의 알킬렌 옥시드의 중부가 반응은 일반적으로 20 내지 200 °C, 바람직하게는 40 내지 180 °C, 특히 바람직하게는 50 내지 150 °C의 온도에서 진행된다. 이 반응은 0.001 내지 20 bar의 전체 압력에서 수행할 수 있다. 중부가 반응은 벌크로 또는 틀루엔 및(또는) THF와 같은 불활성 유기 용매 중에서 수행할 수 있다. 용매의 양은 통상적으로 제조될 폴리에테르 폴리올의 양에 대하여 10 내지 30 중량%이다.

촉매 농도는 상술한 반응 조건 하에서 중부가 반응을 효과적으로 조정할 수 있도록 선택된다. 촉매 농도는 제조될 폴리에테르 폴리올의 양에 대하여 일반적으로 0.0005 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.1 중량%, 특히 0.001 내지 0.0025 중량%이다.

본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올의 수평균 분자량은 500 내지 100,000 g/mole, 바람직하게는 1,000 내지 50,000 g/mole, 특히 2,000 내지 20,000 g/mole이다.

중부가 반응은 연속식 또는 불연속식으로, 예를 들면 배치식 또는 반배치식 공정으로 수행할 수 있다.

그의 현저하게 증가된 활성 때문에 본 발명에 따른 촉매는 극히 낮은 농도 (제조될 폴리에테르 폴리올의 양에 대하여 25 ppm 이하)로 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 촉매의 존재 하에 제조된 폴리에테르 폴리올을 폴리우레탄의 제조에 사용한다면 (Kunststoffhandbuch, 제7권, Polyurethane, 3판, 1993, p.25-32 및 57-67), 폴리에테르 폴리올로부터 촉매를 제거할 필요가 없고 얻어진 폴리우레탄의 품질에 불리한 영향을 주지 않는다.

실시예

촉매 제조

실시예 A: 콜산 나트륨염을 사용하는 DMC 촉매 (촉매 A)의 제조.

증류수 10 mL 중의 염화아연 6.2 g (45.75 mmol)의 용액을 격렬하게 교반하면서 (24,000 rpm) 증류수 35 mL 중의 헥사시아노코발트산 칼륨 2 g (6 mmol)의 용액에 첨가하였다. 그 직후, 형성된 혼탁액에 3급-부탄올 25 g과 증류수 25 g의 혼합물을 첨가한 다음 10 분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 rpm). 그다음 콜산 나트륨염 (플루카 케미 아게(Fluka Chemie AG), CH-9471 Buchs) 0.5 g, 3급-부탄올 0.5 g 및 증류수 50 g의 혼합물을 첨가하고, 3분 동안 계속 교반하였다 (1,000 rpm). 고형분을 여과하여 단리시킨 다음 3급-부탄올 35 g, 증류수 15 g 및 콜산 나트륨염 0.5 g의 혼합물과 함께 10 분 동안 교반하고 (10,000 rpm) 재여과하였다. 그다음 생성물을 3급-부탄올 50 g과 콜산 나트륨염 0.25 g의 혼합물과 함께 10 분 동안 1회 더 교반하였다 (10,000 rpm). 여과한 후, 50 °C 및 대기압에서 촉매를 항량으로 건조시켰다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 2.1 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출:

코발트 = 12.6 중량%, 아연 = 27.3 중량%, 3급-부탄올 = 10.9 중량%, 콜산 나트륨염 = 4.3 중량%

실시예 B: 히오데옥시콜산의 나트륨염을 사용하는 DMC 촉매 (촉매 B)의 제조.

실시예 A에 기재한 것과 동일한 방법을 사용하되, 실시예 A의 콜산 나트륨염 대신에 히오데옥시콜산의 나트륨염 (시그마-알드리치 케미 게엠베하(Sigma-Aldrich Chemie GmbH), D-82041 Deisenhofen)을 사용하였다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 2.0 g

원소 분석, 열무게 측정 분석 및 추출 :

코발트 = 13.8 중량%, 아연 = 28.3 중량%, 3급-부탄올 = 7.3 중량%, 히오데옥시콜산의 나트륨염 = 6.2 중량%

실시예 C (비교예)

담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드 없이 3급-부탄올을 사용하는 DMC 촉매 (촉매 C, 일본 특허 공개 공보 제 4145123호에 따른 합성)의 제조.

증류수 15 mL 중의 염화아연 10 g (73.3 mmol)의 용액을 격렬하게 교반하면서 (24,000 rpm) 증류수 75 mL 중의 헥사시아 노코발트산 칼륨 4 g (12 mmol)의 용액에 첨가하였다. 그 직후, 형성된 혼탁액에 3급-부탄올 50 g과 증류수 50 g의 혼합물을 첨가한 다음 10 분 동안 격렬하게 교반하였다 (24,000 rpm). 고형분을 여과하여 단리시킨 다음 3급-부탄올과 증류수 (70/30: 중량/중량)의 혼합물 125 g과 함께 10 분 동안 교반하고 (10,000 rpm) 재여과하였다. 그다음 생성물을 3급-부탄올 125 g과 함께 다시 10 분 동안 교반하였다 (10,000 rpm). 여과한 후, 50 °C 및 대기압에서 촉매를 항량으로 건조시켰다.

건조 분말 촉매의 수득량 : 3.08 g

원소 분석:

코발트 = 13.6 중량%, 아연 = 27.4 중량%, 3급-부탄올 = 14.2 중량%

폴리에테르 폴리올의 제조

일반적인 방법

폴리프로필렌 글리콜 출발물질 (분자량 = 1,000 g/mol) 50 g과 촉매 3 내지 5 mg (제조될 폴리에테르 폴리올의 양에 대하여 15 내지 25 ppm)을 초기에 보호 기체 (아르곤) 하의 500 mL 고압 반응기에 도입하고, 교반하면서 105 °C로 가열하였다. 그다음 프로필렌 옥시드 (약 5 g)를 전체 압력이 2.5 bar로 상승할 때까지 일부분씩 첨가하였다. 반응기에서 가속된 압력 강하가 관찰되면 프로필렌 옥시드만을 더 첨가하였다. 가속된 압력 강하는 촉매가 활성화되었다는 것을 나타낸다. 그다음 나머지 프로필렌 옥시드 (145 g)를 2.5 bar의 일정한 전체 압력에서 연속적으로 첨가하였다. 모든 프로필렌 옥시드를 첨가하고 105 °C에서 2 시간 동안 반응시킨 후, 휘발성 성분을 90 °C (1 mbar)에서 증류 제거한 다음 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.

얻어진 폴리에테르 폴리올을 OH가, 이중 결합 함량 및 점도를 측정하여 특성화하였다.

반응은 시간/전환 곡선 (프로필렌 옥시드 소모량 [g] 대 반응 시간 [분])을 사용하여 추적하였다. 유도 시간은 시간/전환 곡선의 가장 가파른 지점에서의 접선과 이 곡선의 연장 기준선과의 교점으로부터 결정하였다. 촉매 활성화에서 중요한 프로폭실화 시간은 촉매 활성화 (유도 시간의 종료 시점)와 프로필렌 옥시드 첨가 완료 사이의 기간에 상응한다. 전체 반응 시간은 유도 시간과 프로폭실화 시간의 합이다.

실시예 1

촉매 A (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 217 분

프로폭실화 시간: 33 분

전체 반응 시간: 250 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 29.6

이중 결합 함량 (mmol/kg): 6

25 °C에서의 점도 (mPas): 855

실시예 2

촉매 A (15 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 387 분

프로폭실화 시간: 168 분

전체 반응 시간: 555 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 30.1

이중 결합 함량 (mmol/kg): 6

25 °C에서의 점도 (mPas): 993

촉매를 제거하지 않은 폴리올 중 금속 함량: Zn = 4 ppm, Co = 2 ppm.

실시예 3

촉매 B (25 ppm)를 사용하는 폴리에테르 폴리올의 제조

유도 시간: 371 분

프로폭실화 시간: 40 분

전체 반응 시간: 411 분

폴리에테르 폴리올: OH가 (mg KOH/g): 30.2

이중 결합 함량 (mmol/kg): 6

25 °C에서의 점도 (mPas): 902

실시예 4 (비교예)

상기한 반응 조건 하에서 촉매 C (15 ppm)는 14 시간의 유도 시간 이후에도 전혀 활성을 나타내지 않았다.

촉매 C를 50 ppm 사용하면, 유도 시간은 약 9 시간이었다. 프로폭실화 시간은 12 시간 이상이었으며, 여기서 반응 과정 동안 촉매는 불활성화되었다.

실시예 1 내지 3은 본 발명에 따른 신규한 DMC 촉매가 폴리에테르 폴리올의 제조 동안 크게 향상된 활성을 갖기 때문에 폴리올로부터 촉매를 분리할 필요가 없을 정도로 낮은 농도로 사용될 수 있다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 1종 이상의 이중 금속 시아나이드 화합물,
 b) 1종 이상의 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드, 및
 c) 1종 이상의 b)와 다른 유기 치약 리간드

를 함유하는 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, d) 물 및(또는) e) 수용성 금속염을 추가로 함유하는 DMC 촉매.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이중 금속 시아나이드 화합물 a)가 헥사시아노코발트(III)산 아연인 DMC 촉매.

청구항 4.

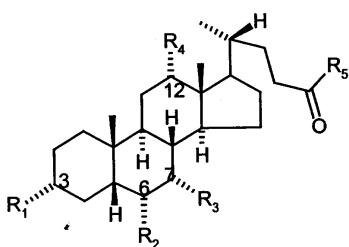
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 치약 리간드 c)가 3급-부탄올인 DMC 촉매.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드를 1 내지 80 중량% 함유하는 DMC 촉매.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 담즙산이 하기 화학식을 갖는 DMC 촉매.



식 중,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 H 또는 OH를 나타내고,

R₅는 OH, NH-CH₂-CH₂-SO₃H, NH-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₃-SO₃⁻, NH-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CHOH-CH₂-SO₃⁻ 또는 NH-CH₂-COOH이다.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 담즙산염으로서 콜산, 글리코콜산, 타우로콜산, 데옥시콜산, 글리코데옥시콜산, 타우로데옥시콜산, 체노데옥시콜산, 글리코체노데옥시콜산, 타우로체노데옥시콜산, 리토콜산, 히오콜산, 히오데옥시콜산의 나트륨, 리튬 또는 칼륨염 또는 그의 혼합물을 포함하는 DMC 촉매.

청구항 8.

- i) a) 금속염과 금속 시아나이드염,
- β) 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드와 다른 유기 착물 리간드, 및
- γ) 담즙산 또는 그의 염, 에스테르 또는 아미드

를 수용액 중에서 반응시키는 단계, 및

- ii) 단계 i)에서 얻어진 촉매를 단리하고, 세척하고, 건조시키는 단계

를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 DMC 촉매의 제조 방법.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 따른 1종 이상의 DMC 촉매 존재 하에서 활성 수소 원자를 함유하는 출발 화합물에 알킬렌 옥시드를 중부가 반응시킴으로써 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법.

청구항 10.

제9항에 따른 방법으로 수득 가능한 폴리에테르 폴리올.

청구항 11.

삭제