

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0053020 (43) 공개일자 2014년05월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 37/08 (2006.01) B01J 31/22 (2006.01) B01J 27/26 (2006.01)		(71) 출원인 랩솔, 에스.에이 스페인, 마드리드 28045, 씨/멘테스 알바로 44
(21) 출원번호 10-2013-7033168	(22) 출원일자(국제) 2012년05월16일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 브란코 곤살레스, 마리아 돌로레스 스페인, 이-28935 모스톨레스 - 마드리드, 카레페라 에이-브이 킬로미터 18, 랩솔 와이피에프, 에스.에이.
(85) 번역문제출일자 2013년12월13일	(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/059081	프리에토 노구에라, 페르난도 스페인, 이-28935 마드리드, 카레페라 에이-브이 킬로미터 18, 랩솔 와이피에프, 에스.에이.
(87) 국제공개번호 WO 2012/156431 국제공개일자 2012년11월22일	(30) 우선권주장 11382156.5 2011년05월17일 유럽특허청(EPO)(EP)	(74) 대리인 특허법인주원

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **고활성의 이중 금속 시아나이드 촉매의 제조 공정 및 폴리에테르 폴리올의 합성에서의 이들의 용도**

(57) 요약

본 발명은, 에폭사이드 중합에 유용한, 개선된 촉매 활성을 갖는 이중 금속 시아나이드(DMC) 착물 촉매의 제조 공정에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 제조 공정에 의하여 수득가능한 DMC 촉매 및 상기 DMC 촉매를 이용한 중합 반응에 의하여 제조된 폴리에테르 폴리올에도 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계 a) 및 b)를 포함하는 이중 금속 시아나이드 착물 촉매의 제조 공정:

a) 유기 착화제 및 폴리에테르 폴리올 리간드 존재 하에서 고체 이중 금속 시아나이드 촉매를 합성하는 단계; 및

b) 단계 a)에서 수득된 촉매를:

- 90~100 중량%의 물; 및

- 0~10 중량%의 폴리에테르 폴리올

을 포함하는 수용액으로 제 1 세척하여 슬러리를 형성하는 단계로, 여기에서 수용액은 어떤 유기 착화제도 포함하지 않는 것인 단계.

청구항 2

제 1항에 있어서, 하기 단계 c) 및 d)를 더 포함하는 공정:

c) 단계 b)에서 수득된 슬러리로부터 촉매를 분리시키는 단계; 및

d) 단계 c)에서 수득된 고체 촉매를:

- 90~100중량%의 유기 착화제; 및

- 0~10중량%의 폴리에테르 폴리올

을 포함하는 용액으로 세척하여 슬러리를 형성하는 단계.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 단계 a)의 합성 단계는:

- 금속염의 수용액을, 유기 착화제 존재 하에서 이중 금속 시아나이드 염의 수용액과 반응시켜 촉매 슬러리를 생산하고;

- 촉매 슬러리를 폴리에테르 폴리올 리간드와 조합하고; 그리고

- 슬러리로부터 폴리에테르-함유 고체 촉매를 분리시키는 것을 포함하는 공정.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 폴리올 리간드는 산 촉매 작용에 의하여 합성되는 것인 공정.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 폴리올은 2000 미만의 수 평균 분자량을 갖는 다이올 또는 트라이올인 공정.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 착화제는 모노알코올, 알데하이드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 설파이드 및 그들의 혼합물로부터 선택되는 것인 공정.

청구항 7

제 3항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 금속염은 염화 아연, 브롬화 아연, 아연 아세테이트, 아연 아세토닐아세테이트, 아연 벤조에이트, 아연 나이트레이트, 황산 철 (II), 브롬화 철 (II), 염화 코발트 (II), 코발트 (II) 티오시아네이트, 니켈 (II) 포르메이트, 니켈 (II) 나이트레이트 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 공정.

청구항 8

제 3항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 시아나이드 염은 칼륨 헥사시아노코발테이트 (III), 칼륨 헥사시아노페레이트 (II), 칼륨 헥사시아노페레이트 (III) 및 칼슘 헥사시아노코발테이트 (III)로부터 선택되는 것인 공정.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 고체 이중 금속 시아나이드 촉매의 합성은 30 내지 70℃ 범위의 온도에서 실시되는 것인 공정.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 정의된 공정에 의하여 수득가능한 이중 금속 시아나이드 착물 촉매.

청구항 11

제 10항에 있어서,

- 적어도 하나의 이중 금속 시아나이드;
- 적어도 하나의 유기 착화제; 및
- 2000 미만의 수평균 분자량을 갖는, 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올 리간드를 포함하는 이중 금속 시아나이드 착물 촉매.

청구항 12

제 10항 또는 제 11항에서 정의된 촉매 존재 하에서, 에폭사이드 및 히드록실기-함유 개시제를 반응시키는 것을 포함하는, 에폭사이드의 중합 공정.

청구항 13

제 12항에 있어서, 히드록실기-함유 개시제가 산성 촉매작용에 의하여 수득된 폴리에테르 폴리올인 공정.

청구항 14

제 12항 또는 제 13항에 있어서, 중합은 110℃보다 높은 온도에서 실시되는 공정.

청구항 15

제 12항 내지 제 14항 중 어느 한 항에서 정의된 공정에 의하여 수득가능한 폴리에테르 폴리올.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 에폭사이드 중합에 유용한, 개선된 촉매 활성을 갖는 이중 금속 시아나이드 (DMC) 착물 촉매의 제조 공정, 상기 촉매를 이용한 폴리에테르 폴리올의 제조 공정에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 DMC 촉매는 제조가 용이하고, 매우 고효율이며, 낮은 불포화도 및 낮은 다분산성(polidispersity)을 갖는 폴리올 생성물을 제공한다.

배경 기술

[0002] 이중 금속 시아나이드 (DMC) 착물은 공지된 에폭사이드 중합용 촉매이다. 이들 촉매들은 고효율이며, 낮은 불포화도, 매우 좁은 분자량 분포 및 결과적으로 낮은 다분산성을 갖는 폴리에테르 폴리올을 제공한다.

[0003] DMC 촉매는 General Tire and Rubber Company의 연구 (US 3,404,109; US 3,427,256; US 3,427,334 및 US 3,941,849)에 의하여 40년도 더 전에 발견되었다. 그 이래로, DMC 촉매 생산 기술은 다른 회사들에 의하여 개선되어 왔다.

[0004] 에폭시 중합에 관한 DMC 촉매의 제조를 위한 통상의 공정은 EP0090444, EP0090445, EP1022300, EP0555053,

EP0700949, EP0894108 및 EP0932445에 잘 개시되어 있다. 이 공정은 DMC 화합물의 침전물을 형성시키는, 금속 염 및 금속 시아나이드 염 수용액의 반응을 포함한다. 전형적으로 에테르 또는 알코올, 예컨대 tert-부틸 알코올인, 저분자량 유기 착화제가 촉매 제조에 포함된다. DMC 촉매의 활성화는 유기 착화제에 추가하여, 폴리에테르 폴리올과 같은 작용화된 리간드를 혼입시킴으로써 크게 증진되었다.

- [0005] 중합 공정에서의 이용에 적합한 형태의 촉매를 수득하기 위하여, 용액으로부터 침전된, 결과의 수불용성 이중 금속 시아나이드 착물 촉매를 그 후에 수성 반응 매질로부터 회수하고, 바람직하지 않은 부산물 및 불순물을 세척하고, 건조시켜야만 한다.
- [0006] 이러한 목적을 위하여, 고체 착물을 먼저, 일반적으로 tert-부틸 알코올인 유기 착화제 및 물의 혼합물 중에서, 그리고 그 후 순수한 유기 착화제 중에서 재슬러리화하고, 그 후 온건한 온도에서 진공 하에 여과 및 건조한다.
- [0007] 반응물들의 첨가 순서 또는 유기 착화제를 혼입시키는 시간과 관련된 다른 변경들이 공개되어 왔다. 예로서, EP0555053 호는 금속 시아나이드 염 수용액에 대한 금속염 수용액의 첨가를 설명하는 한편, EP0743093 호에서는 결과의 DMC 촉매의 활성화에 대하여 유리한 효과를 나타내는, 역의 첨가 순서가 개시되어 있다.
- [0008] 그러나, 세척 단계가 촉매 활성화에 미치는 영향을 설명하는 문헌은 적다. EP0700949 호는, 활성화 촉매를 제공하기 위하여 세척 단계가 필요하다는 것과, 다중 세척 단계는 더욱 활성인 촉매의 제조를 일으킬 수 있음을 보여준다. 상기 단계는 tert-부틸 알코올 (70%)의 수용액을 이용하여 침전물을 세척함으로써 실시된다.
- [0009] 일부 참고문헌들은, 과량의 미반응 금속 염이 제거되어 보다 낮은 활성화의 촉매를 유발할 수 있기 때문에, 세척 단계에서 과량의 물 이용은 회피되어야만 함을 언급하고 있다. 추가적으로, 촉매의 건조를 적합화하기 위하여, 이를 유기 착화제만으로 세척하거나 또는 물과 유기 착화제의 혼합물을 이용하여 세척하는 것이 바람직하다 (EP0555053 호). EP0894108호에서, 촉매는 유기 착화제 및 폴리에테르 폴리올을 각각 40~70% 및 0.1~8% 포함하는 수용액으로 세척된다.
- [0010] 건조한 활성화 이중 금속 시아나이드 착물 촉매의 단리는 일반적으로 복잡하며, 따라서 기존 및 간단한 여과 기술에 의하여 쉽게 분리될 수 있는 편리하고 효과적인 상기 촉매의 제조방법이 특히 중요할 수 있다.
- [0011] 한편, 금속염, 금속 시아나이드 염 및 유기 착화제에 추가하여, 폴리에테르 폴리올 또는 작용화된 중합체의 촉매로의 혼입은 보다 높은 활성을 갖는 개선된 DMC 촉매를 제공하고, 낮은 촉매 농도를 갖는 폴리에테르 폴리올의 생산을 가능하게 한다는 것이 알려져 왔다 (EP0700949호, EP0894108호, EP0932445호).
- [0012] EP0090444호에서는, 200 내지 400 범위의 분자량을 갖는 프로폭실화 글리세롤 중 DMC 촉매의 현탁액이 설명되었다. EP0700949호에서는, 500보다 높은 분자량을 갖는 폴리에테르 폴리올 리간드의 이용이 개선된 활성을 갖는 DMC 촉매를 제공함을 보여준다. EP0894108호는, 완성된 폴리에테르의 중량을 기준으로, 100 ppm 촉매에서 1 Kg PO/g Co/분의 과도한 속도로, 105℃에서 프로필렌 옥사이드를 중합할 수 있는 촉매를 개시하며, 상기 촉매는 수평균 분자량 500 미만이고, 3급 히드록실기가 없는 폴리에테르를 갖는다. 그러나, 이들 문헌들에서 모든 실시예들은 염기성 촉매작용에 의하여 수득된 폴리에테르 폴리올의 이용을 설명하며, 현 기술수준은 폴리에테르 폴리올 리간드의 산성 성질의 영향에 대해서는 언급하는 바가 없다.
- [0013] 따라서 개선된 성질을 갖는 DMC 촉매작용이 요구된다.
- [0014] 에폭사이드 중합에 대한 양호한 활성을 갖는 DMC 촉매를 제공하기 위한 상이한 절차들에도 불구하고, 상기 중합 반응에 사용된 촉매 수준을 감소시키기 위해서는 심지어 개선된 활성을 갖는 촉매가 여전히 바람직하다.
- [0015] 나아가, DMC 촉매는 중합 사이클 횟수에 부정적인 영향을 갖는, 1시간이 넘는 활성화 시간을 일반적으로 요구하기 때문에, 상기 활성화 시간을 감소시키는 것도 바람직하다.

발명의 내용

- [0016] 본 발명은 기존 및 간단한 기술에 의하여 신속히 분리될 수 있고, 감소된 활성화 시간 및 이례적으로 뛰어난 촉매 활성을 갖는 이중 금속 시아나이드 착물 촉매의 편리하고 효과적인 제조 방법을 제공한다.
- [0017] 이러한 의미에서, 본 발명의 발명자들은 DMC 화합물의 합성 후 수득된 침전 고형물을 어떤 유기 착화제도 없이 수용액 중에서 제 1 세척 단계를 실시하는 것이 현저히 더 높은 촉매 활성을 갖고, 나아가 실질적으로 더욱 낮은 활성화 시간을 필요로하는 DMC 촉매의 형성을 일으킨다는 것을 놀랍게도 발견하였다.
- [0018] 추가적으로, DMC 촉매의 리간드로서 산성 촉매작용에 의하여 수득된 폴리에테르 폴리올의 이용은, 폴리에테르

폴리올의 침전 과정에서 촉매 활성화에 대한 추가의 개선을 가능하게 한다.

[0019] 따라서, 본 발명의 제 1 측면은 하기 단계 a) 및 b)를 포함하는 이중 금속 시아나이드 (DMC) 착물 촉매의 제조 공정 (이후, 제 1 공정이라 함)에 관한 것이다:

[0020] a) 유기 착화제 및 폴리에테르 폴리올 리간드 존재 하에서 고체 이중 금속 시아나이드 촉매를 합성하는 단계; 및

[0021] b) 단계 a)에서 수득된 촉매를:

[0022] - 90~100 중량%의 물; 및

[0023] - 0~10 중량%의 폴리에테르 폴리올 리간드

[0024] 를 포함하는 수용액으로 제 1 세척하여 슬러리를 형성하는 단계로, 여기에서 수용액은 어떤 유기 착화제도 포함하지 않는 것인 단계.

[0025] 바람직하게는, 상기 공정은 하기 단계 c) 및 d)를 더 포함한다:

[0026] c) 단계 b)에서 수득된 슬러리로부터 촉매를 단리시키는 단계; 및

[0027] d) 단계 c)에서 수득된 고체 촉매를:

[0028] - 90~100중량%의 유기 착화제; 및

[0029] - 0~10중량%의 폴리에테르 폴리올 리간드

[0030] 를 포함하는 용액으로 세척하여 슬러리를 형성하는 단계.

[0031] 놀랍게도, 상기 언급된 세척 단계 (본 발명의 제 1 공정의 단계 b))에서 특정 수용액의 이용:

[0032] - 이후의 세척 단계 (본 발명의 제 1 공정의 단계 d))에서 과량의 유기 착화제의 이용,

[0033] 및/또는

[0034] - DMC 촉매의 합성 (본 발명의 제 1 공정의 단계 a))에서 과량의 유기 착화제의 이용

[0035] 과 조합하는 경우, 촉매의 활성화에 대한 상승작용적 효과가 발견되었다.

[0036] 제 2 측면에서, 본 발명은 상기 정의된 것과 같은 제 1 공정에 의하여 수득가능한 DMC 촉매에 관한 것이다.

[0037] 추가적으로, 본 발명의 제 3 측면은:

[0038] - 적어도 하나의 이중 금속 시아나이드;

[0039] - 적어도 하나의 유기 착화제; 및

[0040] - 산성 촉매작용에 의하여 수득된, 2000 미만의 분자량을 갖는 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올 리간드를 포함하는 상기 정의된 것과 같은 DMC 촉매에 관한 것이다.

[0041] 본 발명의 제 4 측면은 에폭사이드의 중합 공정 (이후 제 2 공정이라 함)에 관한 것으로, 상기 공정은 상기 정의된 것과 같은 DMC 촉매의 존재 하에서 에폭사이드와 개시제의 반응을 포함한다.

[0042] 에폭사이드의 중합에서 DMC 촉매의 활성화에 대한 추가의 상승작용적 효과는, 촉매가 산성 촉매작용에 의하여 합성된 폴리에테르 폴리올을 리간드로서 포함하고, 동일한 폴리에테르 폴리올이 중합 반응의 개시제로서 사용되는 경우, 수득될 수 있다.

[0043] 마지막으로, 본 발명은 상기 정의된 제 2 공정에 의하여 수득가능한 폴리에테르 폴리올에도 관한 것이다.

[0044] 발명의 상세한 설명

[0045] 본 발명의 제 1 공정은 에폭사이드 중합에 유용한 현저히 더 높은 촉매 활성을 갖고, 나아가 실시예 8 (표 1)에서 나타낸 바와 같이 실질적으로 더욱 낮은 활성화 시간을 필요로 하는 DMC 촉매를 제공한다. 이의 개선된 활성으로 인하여, 이는 매우 저농도, 예컨대 30 ppm 이하로 사용될 수 있다. 이러한 낮은 촉매 수준에서, 촉매는 생성물 품질에 좋지않은 영향을 미치지 않으면서 종종 중합체 생성물 내에 남을 수 있으며, 이에 따라 촉매 제거 단계에 대한 필요가 효과적으로 회피된다. 그러나, 매우 고순도의 중합체 생성물이 요구되는 경우, 촉매는

예로서 EP1338618B1호에 설명된 절차에 따라, 여과에 의하여 쉽게 제거될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 촉매는 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 농도로 제거될 수 있다.

- [0046] 본 발명의 제 1 공정에 따라 수득된 DMC 촉매는, 실시예 8 (표 3)에 나타난 바와 같이, 보다 낮은 불포화도 수준 및 보다 낮은 다분산성을 갖는 폴리에테르 폴리올을 제공한다.
- [0047] 따라서, 본 발명은 에폭사이드 중합에 유용한 더욱 고효율성인 DMC 촉매의 제조 공정 (제 1 공정)을 제공한다.
- [0048] 제 1 단계에서, 이 공정은 고체 이중 금속 시아나이드 촉매의 합성을 포함한다. 이 단계는, 폴리에테르 폴리올 리간드 및 유기 착화제 존재 하에서, 수용액 중에서 수용성 금속염 (과량) 및 수용성 금속 시아나이드 염을 반응시킴으로써 일반적으로 수행된다.
- [0049] 본 발명의 공정의 바람직한 실시양태에서, 수용성 금속염 및 수용성 금속 시아나이드 염의 수용액은, 효율적인 혼합을 이용하여 유기 착화제 존재 하에서 먼저 반응되어 촉매 슬러리를 생산한다. 금속염은 과량으로 이용된다. 촉매 슬러리는 금속염 및 금속 시아나이드 염의 반응 생성물인, 이중 금속 시아나이드 화합물을 포함한다. 과량의 금속염, 물 및 유기 착화제도 존재하며, 이들 각각은 어느 정도 촉매 구조물 중에 혼입된다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 수용성 금속염 및 수용성 금속 시아나이드 염을 포함하는 수용액의 혼합은 30℃ 내지 70℃ 범위의 온도, 더욱 바람직하게는 40℃ 내지 60℃, 더욱 바람직하게는 약 50℃의 온도에서 일어난다.
- [0050] 수용성 금속염은 바람직하게는 일반 화학식 MA_n 을 가지며, 식 중:
- [0051] M은 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 및 Cr(III)로 이루어지는 군으로부터 선택된 양이온이다. 바람직하게는, M은 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II) 및 Co(II)로부터 선택된 양이온이다;
- [0052] A는 할라이드, 수산화물, 설페이트, 카르보네이트, 바나테이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 아이소시아네이트, 아이소티오시아네이트, 카르복실레이트 및 나이트레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이다. 바람직하게는, A는 할라이드로부터 선택된 양이온이다;
- [0053] n은 1, 2 또는 3이고, M의 원자가 상태를 충족시킨다.
- [0054] 적합한 금속염의 예들로는, 이에 제한되지는 않지만, 염화 아연, 브롬화 아연, 아연 아세테이트, 아연 아세토닐 아세토네이트, 아연 벤조에이트, 아연 나이트레이트, 철 (II) 설페이트, 브롬화 철 (II), 염화 코발트 (II), 코발트 (II) 티오시아네이트, 니켈 (II) 포르메이트, 니켈 (II) 나이트레이트 등 및 이들의 혼합물들이 포함된다.
- [0055] 수용성 금속 시아나이드 염은 바람직하게는 화학식 $D_x[E_y(CN)_6]$ 를 가지며, 식 중:
- [0056] D는 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 염이다;
- [0057] E는 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(III), Cr(II), Cr(III), Ni(II), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV) 및 V(V)로 이루어지는 군으로부터 선택된 양이온이다. 바람직하게는, E는 Co(II), Fe(II), Ni(II), Co(III) 및 Fe(III)로부터 선택된다;
- [0058] x 및 y는 1 이상의 정수이며, x 및 y의 전하의 합은 시아나이드 (CN)기의 전하와 밸런스를 이룬다.
- [0059] 적합한 수용성 금속 시아나이드 염은 이에 제한되지는 않지만, 칼륨 헥사시아노코발테이트 (III), 칼륨 헥사시아노페레이트 (II), 칼륨 헥사시아노페레이트 (III), 칼슘 헥사시아노코발테이트 (III), 리튬 헥사시아노코발테이트 (III), 등을 포함한다.
- [0060] 유기 착화제는 염 수용액 중 어느 하나 또는 이들 염 수용액들 모두에 함께 포함될 수 있거나, 또는 DMC 화합물의 침전 직후 촉매 슬러리에 첨가될 수 있다. 반응물들과의 조합 전에 어느 하나의 수용액과 함께 유기 착화제를 예비 혼합하는 것이 일반적으로 바람직하다. 대개, 과량의 착화제가 이용된다.
- [0061] 일반적으로, 착화제는 물에 비교적 수용성이어야만 한다. 적합한 유기 착화제는 당 기술 분야에서, 예로서 US 5,158,922 호에서 흔히 알려진 것들이다. 바람직한 유기 착화제는, 이중 금속 시아나이드와 착화될 수 있는 수용성 헤테로원자-함유 유기 화합물이다. 더욱 바람직하게는, 유기 착화제는 모노알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 설파이드 및 이들의 혼합물로부터 선택된 수용성 헤테로원자-함유 화합물이다. 바람직한 유기 착화제는 에탄올, 아이소프로필 알코올, *n*-부틸 알코올, *iso*-부틸 알코올, *sec*-부틸 알코올 및 *tert*-부틸 알코올로 이루어지는 군으로부터 선택된 수용성 지방족 알코올이다. *Tert*-부틸 알코올

(TBA)이 특히 바람직하다.

- [0062] 수성 금속염 및 금속 시아나이드 염 용액 (또는 이들의 DMC 반응 생성물)은 촉매의 가장 활성인 형태를 생산하기 위하여 유기 착화제와 효과적으로 혼합될 필요가 있다. 효과적인 혼합을 달성하기 위하여 교반기가 편리하게 사용될 수 있다.
- [0063] 이 반응으로부터의 결과로써 생성되는 이중 금속 시아나이드 화합물의 예로는, 예로서 아연 헥사시아노코발테이트 (III), 아연 헥사시아노페레이트 (III), 니켈 헥사시아노페레이트 (II), 코발트 헥사시아노코발테이트 (III) 등이 포함된다. 아연 헥사시아노코발테이트 (III)가 바람직하다.
- [0064] 유기 착화제 존재 하에서 수용액의 혼합 후 생산된 촉매 슬러리는 그 후 폴리에테르 폴리올 리간드와 조합된다. 이 단계는, 촉매 슬러리와 폴리에테르 폴리올의 효과적인 혼합이 일어나도록 교반기를 이용하여 바람직하게 수행된다.
- [0065] 이 혼합은 30℃ 내지 70℃, 더욱 바람직하게는 40℃ 내지 60℃, 더더욱 바람직하게는 약 50℃의 온도에서 바람직하게 수행된다.
- [0066] 적합한 폴리에테르는 환형 에테르의 개환 중합에 의하여 생산된 것들을 포함하며, 에폭사이드 중합체, 옥세탄 중합체, 테트라하이드로푸란 중합체 등을 포함한다. 임의의 방법의 촉매작용도 폴리에테르 제조에 사용될 수 있다. 폴리에테르는 임의의 바람직한 말단기를 가질 수 있으며, 예로서 히드록실, 아민, 에스테르, 에테르 등을 포함한다. 바람직한 폴리에테르는 약 2 내지 약 8의 평균 히드록실 작용성을 갖는 폴리에테르 폴리올이다. 수평균 분자량이 2000 미만, 더욱 바람직하게는 200 내지 1000, 더더욱 바람직하게는 300 내지 800인 폴리에테르 폴리올도 바람직하다. 이들은 활성 수소-함유 개시제 및 염기성, 산성 또는 유기금속 촉매 (DMC 촉매 포함) 존재 하에서 에폭사이드를 중합함으로써 대개 만들어진다.
- [0067] 유용한 폴리에테르 폴리올은 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 에틸렌 옥사이드-캡핑된 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 혼합 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 폴리올, 부틸렌 옥사이드 중합체, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와의 부틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리테트라 메틸렌 에테르 글리콜 등을 포함한다. 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 특히 수평균 분자량이 2000 미만, 더욱 바람직하게는 200 내지 1000, 더더욱 바람직하게는 300 내지 800인 다이올 및 트라이올이 가장 바람직하다.
- [0068] 보다 바람직하게는, 본 발명의 제 1 공정에서 사용된 폴리에테르 폴리올은 산 촉매작용에 의하여, 즉 활성 수소-함유 개시제 및 산성 촉매의 존재 하에서 에폭사이드를 중합함으로써 합성된다. 적합한 산성 촉매의 예는 BF_3 , SbF_5 , $\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 과 같은 루이스산 또는 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HBF_4 , HPF_6 , HSbF_6 과 같은 브뢴스테드산을 포함한다.
- [0069] 유기 착화제에 추가하여, 본 발명의 제 1 공정에서 산성 촉매 작용에 의하여 수득된 폴리에테르의 이용은, 염기성 또는 유기금속성 촉매작용에 의하여 수득된 폴리에테르의 존재 하에서 제조된 유사한 촉매의 활성에 비교시, 촉매 활성을 놀랍도록 증진시킨다.
- [0070] 폴리에테르가 일단 이중 금속 시아나이드 화합물과 조합되면, 폴리에테르-함유 고체 촉매가 촉매 슬러리로부터 단리된다. 이는 여과, 원심분리 등과 같은 임의의 편리한 수단에 의하여 달성된다.
- [0071] 특정 실시양태에서,
- [0072] - 30~80중량%의 이중 금속 시아나이드 화합물;
- [0073] - 1~10중량%의 물;
- [0074] - 1~30중량%의 유기 착화제; 및
- [0075] - 1~30중량%의 폴리에테르 폴리올 리간드
- [0076] 를 포함하는 고체 DMC 촉매를 제공하기에 충분한 반응물들이 사용된다.
- [0077] 바람직하게는, 유기 착화제 및 폴리에테르 폴리올의 총 양은, 촉매의 총 중량에 대하여, 5중량% 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 10중량% 내지 50중량%, 더더욱 바람직하게는 15중량% 내지 40중량%이다.
- [0078] 단리된 폴리에테르-함유 고체 촉매로는, 그 후 90~100중량%의 물 및 0~10중량%의 폴리에테르 폴리올을 포함하는 수용액을 이용하여 먼저 세척한다. 이 수용액은 상기 언급된 것과 같은 유기 착화제가 없는 것이다. 세척 단계는, 제거되지 않는 경우 촉매의 활성을 떨어뜨리는 불순물을 촉매로부터 제거하는데 사용된다.

- [0079] 일단 단리된 폴리에테르-함유 고체 촉매가 본 발명의 제 1 공정의 단계 a)에서 수득되면, 상기 언급된 이러한 제 1 세척 단계 전에는 어떠한 다른 세척 단계도 수행될 수 없다는 것이 지적되어야만 하겠다.
- [0080] 이 세척 단계에서 사용된 수용액의 특정 조성이 증진된 활성을 갖는 이중 금속 시아나이드 촉매를 생성시킨다는 것이 놀랍게도 발견되었다. 본 발명의 실시예에 나타난 것과 같이, 이러한 활성은, 유기 착화제와 폴리에테르 폴리올을 포함하는 수용액을 이용한 세척 단계를 포함하는 공정을 이용하여 수득된 촉매에서 수득되는 활성에 비교시 더욱 높은 것이다.
- [0081] 바람직하게는, 단계 b)에서 수용액 중의 폴리에테르 폴리올 리간드는, 용액의 총 중량에 대하여 5% 미만이다. 추가의 특정 실시양태에 따라, 단계 b)에서 수용액 중 폴리에테르 폴리올 리간드의 양은 용액의 총 중량에 대하여 4% 미만, 바람직하게는 3% 미만이다. 추가의 실시양태에 따라, 단계 b)에서 수용액 중 폴리에테르 폴리올 리간드의 양은, 용액의 총 중량에 대하여, 0.1% 내지 2%, 바람직하게는 0.3% 내지 1.8%이다. 특정 실시양태에서, 단계 b)에서 수용액 중의 폴리에테르 폴리올 리간드의 양은 0%이다. 이러한 세척 단계에서 어떤 함량의 폴리에테르 폴리올 리간드도 없이 물을 이용하는 것은 아마도 더욱 높은 활성을 갖는 이중 금속 시아나이드 촉매를 생성시킨다.
- [0082] 세척 단계는 수용액 중에서 촉매를 재슬러리화함으로써 일반적으로 달성되며, 이어서 여과와 같은 임의의 편리한 수단을 이용하여 촉매 단리 단계를 수행한다.
- [0083] 단계 a) 및/또는 d)에서 과량의 유기 착화제와 함께 조합하여 세척 단계 b)에서 이러한 특정 수용액을 이용하는 것은 본 발명의 실시예 8에서 나타난 것과 같은 DMC 촉매의 활성에 대하여 상승작용적 효과를 제공한다는 것도 놀랍게도 발견되었다.
- [0084] 나아가, 세척 단계에서 특정 수용액의 이용 역시 여과 시간의 감소를 가능하게 하며, 이는 공업적 규모의 공정에서 비용의 현저한 절감을 연루한다. 산업적 규모에서 실험적 시험들은, 현 기술 수준의 다른 공정에서는 적어도 12시간이 요구되는데 비하여, 여과가 3시간 미만에서 완성되는 것을 보여주었다.
- [0085] 1회의 세척 단계가 증진된 활성을 갖는 촉매를 제공하기에 충분함에도 불구하고, 촉매를 1회 이상 세척하는 것이 바람직하다. 본 발명의 제 1 공정의 바람직한 실시양태에서, 이후의 세척은 비수성이며, 유기 착화제 중 또는 이전의 세척 단계에서 사용된 유기 착화제와 폴리에테르 폴리올의 혼합물 중의 이중 금속 시아나이드 촉매의 재슬러리를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 이중 금속 시아나이드 촉매는 90~100중량%의 유기 착화제 및 0~10중량%의 폴리에테르 폴리올을 포함하는 용액으로 세척된다. 유기 착화제는 바람직하게는 *tert*-부틸 알코올이다.
- [0086] 촉매를 세척한 후, 촉매가 항중량에 도달할 때까지 진공 하에서 이를 건조시키는 것이 대개 바람직하다. 촉매는 약 50℃ 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 60℃ 내지 110℃, 더더욱 바람직하게는 90℃ 내지 110℃의 범위 내의 온도에서 건조될 수 있다. 촉매를 탈활성화시키지 않기 위하여 15℃ 내지 40℃ 범위의 온도가 요구되는 현 기술 상태에 반하여 (예로서, EP0555053 참조), 본 발명의 제 1 공정은 촉매의 구조에 영향을 미치지 않으면서 더욱 고온에서 효과적인 건조 단계를 가능하게 하여, 적은 시간을 필요로 한다.
- [0087] 건조 촉매는 분쇄되어, 개환 중합 반응에서의 이용에 적합한 분말 형태의 고도로 활성인 촉매를 생산한다.
- [0088] 본 발명의 제 1 공정은 감소된 활성화 시간 및 뛰어난 촉매 활성을 갖는 이중 금속 시아나이드 착물 촉매를 제공한다. 특히, 수용액 중에서 유기 착화제 없이 DMC 촉매 합성 후 수득된 침전된 고체의 제 1 세척 단계는, 유기 착화제를 포함하는 용액을 이용하는 제 1 세척 단계에 투입된 DMC 촉매의 활성보다, 현저히 더욱 높은 촉매 활성을 갖는 DMC 촉매의 형성을 일으킨다.
- [0089] 산성 촉매작용에 의하여 수득된, 폴리에테르 폴리올의 이중 금속 시아나이드 촉매를 생성하는 반응 공정에서의 이용과 조합된 이러한 세척 단계는 폴리에테르 폴리올의 제조 공정에서 촉매의 활성에 대해 더욱 높은 개선을 수득하는 것을 가능하게 한다.
- [0090] 기존 방법에 따라 수득된 기타 DMC 촉매에 비교하여, 이 촉매의 개선된 활성 면에서, 상기 정의된 제 1 공정은 이러한 증진된 활성을 부여하는 특정 구조를 갖는 촉매의 제조를 필연적으로 일으킬 것이다.
- [0091] 따라서, 제 2 측면에서, 본 발명은 상기 정의된 것과 같은 제 1 공정에 의하여 수득가능한 이중 금속 시아나이드 촉매에도 관한 것이다.
- [0092] 특정 실시양태에서, 특허청구범위의 제 1항의 공정에 의하여 수득가능한 촉매는:

- [0093] - 적어도 하나의 이중 금속 시아나이드 화합물;
- [0094] - 적어도 하나의 유기 착화제; 및
- [0095] - 분자량이 2000 미만인 적어도 하나의 폴리에테르 폴리올 리간드
- [0096] 를 포함하는 것에 의해서도 특징된다.
- [0097] 바람직하게는, 이중 금속 시아나이드 화합물은 아연 헥사시아노코발테이트 (III), 아연 헥사시아노페레이트 (III), 니켈 헥사시아노페레이트 (II), 코발트 헥사시아노코발테이트 (III) 등으로부터 선택된다. 아연 헥사시아노코발테이트 (III)가 바람직하다.
- [0098] 또한, 바람직하게는, 유기 착화제는 이중 금속 시아나이드 화합물과의 착화될 수 있는 수용성 헤테로원자-함유 유기 화합물이다. 바람직한 유기 착화제는 에탄올, 아이소프로필 알코올, *n*-부틸 알코올, *iso*-부틸 알코올, *sec*-부틸 알코올 및 *tert*-부틸 알코올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 수용성 지방족 알코올이다. *Tert*-부틸 알코올 (TBA)이 특히 바람직하다.
- [0099] 폴리에테르 폴리올 리간드는 일반적으로 시클릭 에테르의 개환 중합에 의하여 생산된 것들을 포함하며, 에폭사이드 중합체, 옥세탄 중합체, 테트라하이드로푸란 중합체 등을 포함한다. 바람직한 폴리에테르는 200 내지 1000, 더욱 바람직하게는 300 내지 800의 수평균 분자량을 갖는 폴리에테르 폴리올이다.
- [0100] 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 특히 수평균 분자량이 200 내지 1000, 더욱 바람직하게는 300 내지 800인 다이올 및 트라이올이 가장 바람직하다.
- [0101] 더욱 바람직하게는, 폴리에테르 폴리올은 산성 촉매작용, 즉 활성 수소-함유 개시제 및 산성 촉매작용의 존재 하에서의 에폭사이드의 중합에 의하여 합성된다. 적합한 산성 촉매의 예는 BF_3 , SbF_5 , $\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 와 같은 루이스 산 또는 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HBF_4 , HPF_6 , HSbF_6 와 같은 브뢴스테드 산을 포함한다.
- [0102] 특정 실시양태에서, 본 발명의 제 1 공정에서 수득가능한 이중 금속 시아나이드 촉매는 다음을 포함한다:
- [0103] - 30~80중량%의 이중 금속 시아나이드 화합물;
- [0104] - 1~10중량%의 물;
- [0105] - 1~30중량%의 유기 착화제; 및
- [0106] - 1~30중량%의 폴리에테르 폴리올 리간드.
- [0107] 바람직하게는, 유기 착화제 및 폴리에테르 폴리올의 총 양은, 촉매의 총 중량에 대하여 5중량% 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 10중량% 내지 50중량%, 더더욱 바람직하게는 15중량% 내지 40중량%이다.
- [0108] 특정의 세척 조성물을 이용하여 본 발명의 제 1 공정에 따라 수득된, 조성물 중 산성 촉매작용에 의하여 수득된 폴리에테르 폴리올 리간드를 이용한 DMC 촉매는 현 기술 수준의 DMC 촉매보다 현저하게 높은 촉매 활성 뿐 아니라 감소된 활성화 시간을 갖는다는 것이 놀랍게도 발견되었다.
- [0109] 본 발명의 촉매는, 이중 금속 시아나이드 착물 촉매가 사용되는 당 기술분야에서 알려진 임의의 중합 반응에 사용될 수 있다. 더욱 구체적으로는, 촉매는 에폭사이드 중합체의 제조 공정에 사용된다.
- [0110] 따라서, 본 발명은 에폭사이드의 중합 공정 (제 2 공정)에 관한 것으로, 상기 공정은 상기 정의된 것과 같은 DMC 촉매의 존재 하에서 개시제와 에폭사이드의 반응을 포함한다.
- [0111] 바람직한 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부탄 옥사이드, 스티렌 옥사이드 등 및 이들의 혼합물이다. 이 공정은 랜덤 또는 블록 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 에폭사이드 폴리머는 예로서, 히드록실기-함유 개시제 존재 하에서 에폭사이드의 중합으로부터 유도된 폴리에테르 폴리올일 수 있다.
- [0112] DMC 촉매의 존재 하에서 에폭사이드와 공중합될 다른 모노머들은 본 발명의 제 2 공정에 포함되어 다른 유형의 에폭사이드 폴리머를 제조할 수 있다. 기존 DMC 촉매를 이용하여 제조된 당 기술 분야에서 알려진 임의의 공중합체는 본 발명의 촉매를 이용하여 제조될 수 있다. 예로서, 에폭사이드는 옥세탄과 공중합되어 폴리에테르를 제공하거나, 또는 무수물과 공중합되어 폴리에스테르 또는 폴리에테르에스테르 폴리올을 제공할 수 있다.
- [0113] 바람직하게는, DMC 촉매의 리간드로서 사용된 폴리에테르 폴리올은 산성 촉매작용에 의하여 합성된 폴리에테르 폴리올이다. 또 바람직하게는, 중합 반응의 개시제는 산성 촉매 작용에 의하여 수득되며, 촉매의 리간드로서

사용된 것과 같은 폴리에테르 폴리올의 이용이 더욱 바람직하다.

- [0114] 산성 폴리에테르 폴리올이 촉매의 리간드로서 그리고 중합 반응의 개시제로서 사용된 경우, 촉매 활성화에서 추가적인 상승작용적 효과가 에폭사이드 중합 반응에서 관찰되므로, 리간드 및 개시제의 산성 성질은 DMC 촉매의 촉매 활성을 개선시킨다.
- [0115] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 촉매 존재 하에서 중합 반응은 110℃보다 더 높은 온도, 더욱 바람직하게는 120℃ 내지 160℃의 온도에서 일어난다.
- [0116] 에폭사이드 중합 반응에서 본 발명의 DMC 촉매의 이용은, 실시예 8 (표 3)에 나타낸 바와 같이 보다 낮은 불포화도 및 보다 낮은 다분산성을 갖는 폴리에테르 폴리올의 제조를 가능하게 한다. 낮은 다분산성은, 이러한 유형의 중합체의 이후 적용에 매우 바람직한 성질인, 보다 낮은 점도를 갖는 폴리에테르 폴리올을 제공하기 때문에 특히 유리하다. 따라서, 이러한 중합 공정 (제 2 공정)은 개선된 성질을 갖는 폴리에테르 폴리올의 제조를 일으킨다.
- [0117] 결과적으로, 본 발명은 상기 정의된 것과 같은 제 2 공정에 의하여 수득가능한 폴리에테르 폴리올에도 관한 것이다.
- [0118] 하기 실시예들은 단지 본 발명을 예시하는 것이다. 당 기술분야의 숙련자들은 본 발명의 기술사상 및 특허청구 범위의 범주 내에 속하는 많은 변형들을 인지할 수 있을 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0119] **실시예**
- [0120] 일반 사항
- [0121] 하기 실시예들에서, 폴리올의 유형에 따른 "A" 및 "B"라는 용어는 각각 산성 촉매작용 및 염기성 촉매작용에 의하여 합성된 폴리올을 의미한다.
- [0122] 실시예 1. 유기 착화제로서 TBA 및 폴리올로서 폴리프로필렌 글리콜 (PPG) B (MWn 400)을 이용한 아연 헥사시아노코발테이트 촉매의 제조.
- [0123] 제 1 단계
- [0124] 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.5 g)를 비이커 내의 탈이온수 (100 mL) 중에 용해시켰다 (용액 A). 염화 아연 (75 g) 및 tert-부틸 알코올 TBA (50 mL)를 제 2 비이커 내의 탈이온수 (275 mL) 중에 용해시켰다 (용액 B).
- [0125] 용액 B를 50℃의 온도로 가열하였다. 이어서, 용액 A를, 400 rpm으로 교반하면서 용액 B에 30분 동안 천천히 첨가하였다. 염화 아연 및 TBA 수용액 및 코발트염 용액을, 교반기를 이용하여 합하여 두 수용액을 긴밀하게 효과적으로 혼합하였다. 혼합물은 동일한 온도에서 30분 동안 후-반응 (post-reacting)시켜 아연 헥사시아노코발테이트의 슬러리를 형성하였다.
- [0126] 제 3 용액 (용액 C)은 400 몰 중량 다이올 (8 g, 폴리프로필렌 글리콜(PPG))을 탈이온수 (50 mL) 및 TBA (2 mL) 중에 용해시켜 제조하였다. 상기 다이올은 당 기술분야에서 널리 알려진 절차에 따라 염기성 촉매작용에 의하여 합성되었다.
- [0127] 용액 C (PPG/물/TBA 혼합물)를 5분 동안 수성 슬러리 아연 헥사시아노코발테이트에 첨가하고, 추가 10분 동안 생성물을 교반하였다. 혼합물을 가압 하에 여과하여 고형분을 분리하였다.
- [0128] 제 2 단계
- [0129] 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 물 (150 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (2 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.
- [0130] 제 3 단계
- [0131] 제 2 단계 후 수득된 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA (185 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (1 g)를 첨가하였다. 혼합물을 5분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.
- [0132] 결과의 고체 촉매 (촉매 1)를 100℃ 및 10 mbar에서 진공 하에, 항중량까지 건조시켰다.

- [0133] 실시예 2. 유기 착화제로서 실시예 1보다 50% 더 높은 비율의 TBA 및 폴리올로서 폴리프로필렌 글리콜(PPG) B (MWn 400)을 이용한 아연 헥사시아노코발테이트 촉매의 제조.
- [0134] 제 1 단계
- [0135] 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.5 g)를 비이커 내의 탈이온수 (100 ml) 중에 용해시켰다 (용액 A). 염화 아연 (75 g) 및 tert-부틸 알코올 TBA (75 mL)를 제 2 비이커 내의 탈이온수 (275 mL) 중에 용해시켰다 (용액 B).
- [0136] 용액 B를 50℃의 온도로 가열하였다. 이어서, 용액 A를, 400 rpm으로 교반하면서 용액 B에 30분 동안 천천히 첨가하였다. 염화 아연 및 TBA 수용액 및 코발트염 용액을, 교반기를 이용하여 합하여 두 수용액을 긴밀하게 효과적으로 혼합하였다. 혼합물은 동일한 온도에서 30분 동안 후-반응시켜 아연 헥사시아노코발테이트의 슬러리를 형성하였다.
- [0137] 제 3 용액 (용액 C)은 400 몰 중량 다이올 (8 g, 폴리프로필렌 글리콜(PPG))을 탈이온수 (50 mL) 및 TBA (3 mL) 중에 용해시켜 제조하였다. 상기 다이올은 당 기술분야에서 널리 알려진 절차에 따라 염기성 촉매작용에 의하여 합성되었다.
- [0138] 용액 C (PPG/물/TBA 혼합물)를 5분 동안 수성 슬러리 아연 헥사시아노코발테이트에 첨가하고, 추가 10분 동안 생성물을 교반하였다. 혼합물을 가압 하에 여과하여 고형분을 단리하였다.
- [0139] 제 2 단계
- [0140] 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 물 (208 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (2 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.
- [0141] 제 3 단계
- [0142] 제 2 단계 후 수득된 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA (280 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (1 g)를 첨가하였다. 혼합물을 5분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.
- [0143] 결과의 고체 촉매 (촉매 2)를 100℃ 및 10 mbar에서 진공 하에, 항중량까지 건조시켰다.
- [0144] 실시예 3. 유기 착화제로서 TBA (실시예 1보다 50% 더 높은 비율, 또는 실시예 2) 및 폴리올로서 프로폭실화 글리세롤 A (MWn 700)를 이용한 아연 헥사시아노코발테이트 촉매의 제조.
- [0145] 제 1 단계
- [0146] 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.5 g)를 비이커 내의 탈이온수 (100 ml) 중에 용해시켰다 (용액 A). 염화 아연 (75 g) 및 tert-부틸 알코올 TBA (75 mL)를 제 2 비이커 내의 탈이온수 (275 mL) 중에 용해시켰다 (용액 B).
- [0147] 용액 B를 50℃의 온도로 가열하였다. 이어서, 용액 A를, 400 rpm으로 교반하면서 용액 B에 30분 동안 천천히 첨가하였다. 염화 아연 및 TBA 수용액 및 코발트염 용액을, 교반기를 이용하여 합하여 두 수용액을 긴밀하게 효과적으로 혼합하였다. 혼합물은 동일한 온도에서 30분 동안 후-반응시켜 아연 헥사시아노코발테이트의 슬러리를 형성하였다.
- [0148] 제 3 용액 (용액 C)은 700 몰 중량 트라이올 (14 g, 프로폭실화 글리콜(PPG))을 탈이온수 (50 mL) 및 TBA (3 mL) 중에 용해시켜 제조하였다. 상기 다이올은 당 기술분야에서 널리 알려진 절차에 따라 산성 촉매작용에 의하여 합성되었다.
- [0149] 용액 C (프로폭실화 글리세롤/물/TBA 혼합물)를 5분 동안 수성 슬러리 아연 헥사시아노코발테이트에 첨가하고, 추가 10분 동안 생성물을 교반하였다. 혼합물을 가압 하에 여과하여 고형분을 단리하였다.
- [0150] 제 2 단계
- [0151] 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 물 (208 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 700 몰 중량 트라이올 (프로폭실화 글리세롤)(3.5 g)을 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.
- [0152] 제 3 단계
- [0153] 제 2 단계 후 수득된 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA (185 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 700 몰 중량 트라이올 (프로폭실화 글리세롤) (1.75 g)을 첨가하였다. 혼합물을 5분 동안 교반하여 균질화

하고 여과하였다.

[0154] 결과의 고체 촉매 (촉매 3)를 100℃ 및 10 mbar에서 진공 하에, 항중량까지 건조시켰다.

[0155] 비교예 4. 유기 착화제로서 TBA 및 폴리올로서 폴리프로필렌 글리콜(PPG) B (MW 400)를 이용한 아연 헥사시아노코발테이트 촉매의 제조. 제 2 단계는 70% TBA/H₂O.

[0156] 제 1 단계

[0157] 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.5 g)를 비이커 내의 탈이온수 (100 ml) 중에 용해시켰다 (용액 A). 염화 아연 (75 g) 및 tert-부틸 알코올 TBA (50 mL)를 제 2 비이커 내의 탈이온수 (275 mL) 중에 용해시켰다 (용액 B).

[0158] 용액 B를 50℃의 온도로 가열하였다. 이어서, 용액 A를, 400 rpm으로 교반하면서 용액 B에 30분 동안 천천히 첨가하였다. 염화 아연 및 TBA 수용액 및 코발트염 용액을, 교반기를 이용하여 합하여 두 수용액을 긴밀하게 효과적으로 혼합하였다. 혼합물은 동일한 온도에서 30분 동안 후-반응시켜 아연 헥사시아노코발테이트의 슬러리를 형성하였다.

[0159] 제 3 용액 (용액 C)은 400 몰 중량 다이올 (8 g, 폴리프로필렌 글리콜(PPG))을 탈이온수 (50 mL) 및 TBA (2 mL) 중에 용해시켜 제조하였다. 상기 다이올은 당 기술분야에서 널리 알려진 절차에 따라 염기성 촉매작용에 의하여 합성되었다.

[0160] 용액 C (PPG/물/TBA 혼합물)를 5분 동안 수성 슬러리 아연 헥사시아노코발테이트에 첨가하고, 추가 10분 동안 생성물을 교반하였다. 혼합물을 가압 하에 여과하여 고형분을 단리하였다.

[0161] 제 2 단계

[0162] 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA 함유(70%) 수용액 (180 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (2 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.

[0163] 제 3 단계

[0164] 제 2 단계 후 수득된 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA (185 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (1 g)를 첨가하였다. 혼합물을 5분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.

[0165] 결과의 고체 촉매 (비교 촉매 4)를 100℃ 및 10 mbar에서 진공 하에, 항중량까지 건조시켰다.

[0166] 비교예 5. 유기 착화제로서 TBA 및 폴리올로서 폴리프로필렌 글리콜(PPG) B (MW 400)를 이용한 아연 헥사시아노코발테이트 촉매의 제조. 제 2 단계는 50% TBA/H₂O.

[0167] 제 1 단계

[0168] 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.5 g)를 비이커 내의 탈이온수 (100 ml) 중에 용해시켰다 (용액 A). 염화 아연 (75 g) 및 tert-부틸 알코올 TBA (50 mL)를 제 2 비이커 내의 탈이온수 (275 mL) 중에 용해시켰다 (용액 B).

[0169] 용액 B를 50℃의 온도로 가열하였다. 이어서, 용액 A를, 400 rpm으로 교반하면서 용액 B에 30분 동안 천천히 첨가하였다. 염화 아연 및 TBA 수용액 및 코발트염 용액을, 교반기를 이용하여 합하여 두 수용액을 긴밀하게 효과적으로 혼합하였다. 혼합물은 동일한 온도에서 30분 동안 후-반응시켜 아연 헥사시아노코발테이트의 슬러리를 형성하였다.

[0170] 제 3 용액 (용액 C)은 400 몰 중량 다이올 (8 g, 폴리프로필렌 글리콜(PPG))을 탈이온수 (50 mL) 및 TBA (2 mL) 중에 용해시켜 제조하였다. 상기 다이올은 당 기술분야에서 널리 알려진 절차에 따라 염기성 촉매작용에 의하여 합성되었다.

[0171] 용액 C (PPG/물/TBA 혼합물)를 5분 동안 수성 슬러리 아연 헥사시아노코발테이트에 첨가하고, 추가 10분 동안 생성물을 교반하였다. 혼합물을 가압 하에 여과하여 고형분을 단리하였다.

[0172] 제 2 단계

[0173] 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA 함유(50%) 수용액 (185 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (2 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.

- [0174] 제 3 단계
- [0175] 제 2 단계 후 수득된 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA (185 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (1 g)를 첨가하였다. 혼합물을 5분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.
- [0176] 결과의 고체 촉매 (비교 촉매 5)를 100℃ 및 10 mbar에서 진공 하에, 항중량까지 건조시켰다.
- [0177] 비교예 6. 유기 착화제로서 TBA 및 폴리올로서 폴리프로필렌 글리콜(PPG) B (MW 400)를 이용한 아연 헥사시아노코발테이트 촉매의 제조. 제 2 단계 100% TBA.
- [0178] 제 1 단계
- [0179] 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.5 g)를 비이커 내의 탈이온수 (100 ml) 중에 용해시켰다 (용액 A). 염화 아연 (75 g) 및 tert-부틸 알코올 TBA (50 mL)를 제 2 비이커 내의 탈이온수 (275 mL) 중에 용해시켰다 (용액 B).
- [0180] 용액 B를 50℃의 온도로 가열하였다. 이어서, 용액 A를, 400 rpm으로 교반하면서 용액 B에 30분 동안 천천히 첨가하였다. 염화 아연 및 TBA 수용액 및 코발트염 용액을, 교반기를 이용하여 합하여 두 수용액을 긴밀하게 효과적으로 혼합하였다. 혼합물은 동일한 온도에서 30분 동안 후-반응시켜 아연 헥사시아노코발테이트의 슬러리를 형성하였다.
- [0181] 제 3 용액 (용액 C)은 400 몰 중량 다이올 (8 g, 폴리프로필렌 글리콜(PPG))을 탈이온수 (50 mL) 및 TBA (2 mL) 중에 용해시켜 제조하였다. 상기 다이올은 당 기술분야에서 널리 알려진 절차에 따라 염기성 촉매작용에 의하여 합성되었다.
- [0182] 용액 C (PPG/물/TBA 혼합물)를 5분 동안 수성 슬러리 아연 헥사시아노코발테이트에 첨가하고, 추가 10분 동안 생성물을 교반하였다. 혼합물을 가압 하에 여과하여 고형분을 단리하였다.
- [0183] 제 2 단계
- [0184] 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA (185 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (2 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.
- [0185] 제 3 단계
- [0186] 제 2 단계 후 수득된 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA (185 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (1 g)를 첨가하였다. 혼합물을 5분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.
- [0187] 결과의 고체 촉매 (비교 촉매 6)를 100℃ 및 10 mbar에서 진공 하에, 항중량까지 건조시켰다.
- [0188] 비교예 7. 유기 착화제로서 실시예 4보다 50% 더 높은 비율의 TBA 및 폴리올로서 폴리프로필렌 글리콜(PPG) B (MW 400)를 이용한 아연 헥사시아노코발테이트 촉매의 제조. 제 2 단계 78% TBA/H₂O.
- [0189] 제 1단계
- [0190] 칼륨 헥사시아노코발테이트 (7.5 g)를 비이커 내의 탈이온수 (100 ml) 중에 용해시켰다 (용액 A). 염화 아연 (75 g) 및 tert-부틸 알코올 TBA (50 mL)를 제 2 비이커 내의 탈이온수 (275 mL) 중에 용해시켰다 (용액 B).
- [0191] 용액 B를 50℃의 온도로 가열하였다. 이어서, 용액 A를, 400 rpm으로 교반하면서 용액 B에 30분 동안 천천히 첨가하였다. 염화 아연 및 TBA 수용액 및 코발트염 용액을, 교반기를 이용하여 합하여 두 수용액을 긴밀하게 효과적으로 혼합하였다. 혼합물은 동일한 온도에서 30분 동안 후-반응시켜 아연 헥사시아노코발테이트의 슬러리를 형성하였다.
- [0192] 제 3 용액 (용액 C)은 400 몰 중량 다이올 (8 g, 폴리프로필렌 글리콜(PPG))을 탈이온수 (50 mL) 및 TBA (3 mL) 중에 용해시켜 제조하였다. 상기 다이올은 당 기술분야에서 널리 알려진 절차에 따라 염기성 촉매작용에 의하여 합성되었다.
- [0193] 용액 C (PPG/물/TBA 혼합물)를 5분 동안 수성 슬러리 아연 헥사시아노코발테이트에 첨가하고, 추가 10분 동안 생성물을 교반하였다. 혼합물을 가압 하에 여과하여 고형분을 단리하였다.
- [0194] 제 2 단계
- [0195] 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 195 mL의 TBA 및 55 mL의 물을 함유하는 용액 (185 mL)에서 재슬러리화

하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (2 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.

제 3 단계

제 2 단계 후 수득된 고형분 박을 50℃의 온도에서 30분 동안 TBA (280 mL)에서 재슬러리화하였으며, 이후 추가의 400 몰 중량 다이올 PPG (1 g)를 첨가하였다. 혼합물을 5분 동안 교반하여 균질화하고 여과하였다.

결과의 고체 촉매 (비교 촉매 7)를 100℃ 및 10 mbar에서 진공 하에, 항중량까지 건조시켰다.

실시예 8. 산성 개시제를 이용한 폴리올의 합성에서의 촉매 활성의 측정

실시예 1~3 및 비교예 4~7에 따라 제조된 촉매를 프로필렌 옥사이드 (PO) 및 에틸렌 옥사이드 (EO)의 공중합 반응에서 실험하였다.

절차는 하기와 같았다:

2 리터 부치(Buchi) 반응기에, 산성 촉매작용에 의하여 미리 합성된 700 몰 중량 폴리에테르 폴리올 트라이올 (중합 개시제) 200g을 충전시켰다. 화합물을 1000 rpm에서 교반하고, 불활성 분위기 하에서 140℃의 온도에서 가열하였다. 폴리에테르 폴리올로부터 습기를 제거하기 위하여, 100 ppm보다 낮은 습도에 도달하는데 걸리는 시간 동안 N₂를 살포하며 진공을 적용하였다. 이어서, N₂를 살포 없이 10분 동안 진공 하에 DMC 촉매 (30 ppm)를 첨가하였다.

프로필렌 옥사이드 (30 g)를 촉매 활성화를 위하여 반응기에 첨가하였다. 반응기 압력에서의 가속화된 강하가 곧 일어났으며, 이는 촉매가 활성화되었음을 나타내는 것이다.

촉매의 개시가 입증된 후, 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드의 혼합물을, 원하는 분자량에 도달될 때까지 반응기에 서서히 첨가하였다. 프로필렌 옥사이드의 첨가를 140℃에서 첨가하여, 반응기 압력을 1.5 kg/cm²로 유지하였다.

촉매 활성은 PO/EO 전환 대 시간의 그래프의 기울기로부터 측정하였다.

프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드의 혼합물이 완전히 첨가되면, 단량체의 전환을 완료하기 위하여, 반응 혼합물을 유지하여 1시간 동안 후-반응시켰다. 최종적으로, 추가 1시간 동안 N₂를 살포하면서 진공 하에 잔류 단량체를 제거하였다. 결과의 중합체는, 수평균 분자량 3500을 갖는 폴리(옥시에틸렌 프로필렌) 트라이올이었다.

표 1은 촉매 1~3 및 비교 촉매 4~6의 활성 및 그들의 활성화 시간을 나타낸다.

표 1

상기 기재된 것과 같은 공정에 따라 측정된 촉매 1~3 및 비교 촉매 4~6의 활성			
	활성화 시간 (분)	촉매 활성 (g/분)	비교 촉매 4에 대한 개선도 %
촉매 1	22	18.2	21 %
촉매 2	21	31	107%
촉매 3	9	35.7	138
비교 촉매 4	32	15	
비교 촉매 5	33	11.6	-23 %
비교 촉매 6	30	12	-20 %

표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 공정에 따라 수득된 촉매들 (촉매 1~3)은 현 기술 수준의 통상의 촉매보다 더욱 현저한 활성이며, 더욱 낮은 활성화 시간 또한 나타내었다.

특히, 두번째 단계에서의 촉매 세척에 유기 착화제 없는 수용액의 이용은 (실시예 1, 촉매 1), TBA를 포함하는 세척 수용액을 이용하는 당 기술분야의 통상의 공정에 의해 수득된 촉매 (실시예 4, 비교 촉매 4)에 비하여 촉매에 21%의 활성 개선을 부여하였다. TBA/H₂O의 혼합물을 이용한 두번째 단계는 활성이 덜한 촉매를 생성하였다.

나아가, 공정의 제 2 단계 (본 발명의 제 1공정의 단계 b))에서 유기 착화제가 없는 수용액과, 제 1 및 3 단계

(각각, 본 발명의 제 1공정의 단계 a) 및 d))에서 증가된 양의 유기 착화제와의 조합 사용은 (실시예 2, 촉매 2), 촉매 활성에 상승작용적 효과를 일으켰다. 촉매 활성에서 107%의 개선이 획득되었다.

[0212] 폴리올은 촉매 활성에서 중요한 역할을 한다는 것이 관찰될 수 있다. 산성 촉매 작용에 의하여 합성된 폴리올이 이용되는 경우, 그 활성은 더욱 개선될 수 있다 (138%).

[0213] 본 발명의 제 1 공정에 따라 수득된 촉매의 개선된 성질을 확인하기 위하여, 단계 1 및 3에서 50% 더 높은 비율의 TBA를 이용하여 수득된, 비교 촉매 7 (단계 2에서 TBA를 이용하는 공정에 의하여 수득됨) 및 본 발명의 촉매 2 모두의 결과도 비교하였다.

[0214] 결과를 아래 표 2에 나타내었다:

표 2

[0215]

상기 기재된 것과 같은 공정에 따라 측정된 촉매 2 및 비교 촉매 7의 활성			
	활성화 시간 (분)	촉매 활성 (g/분)	비교 촉매 4에 대한 개선도 %
촉매 2	21	31	107 %
비교 촉매 7	24	19.5	30 %

[0216] 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 촉매의 촉매 작용에서의 현저한 개선이 수득되며, 이는 두번째 단계 (본 발명의 공정 중 단계 b))에서 촉매의 세척에 유기 착화제가 없는 수용액을 이용함으로써 부여되는 예측치 못한 효과를 다시 한번 증명하는 것이다.

[0217] 한편, 표 3은 촉매 1~3 및 비교 촉매 4~7을 이용하여 합성된 중합체의 성질 (불포화도 수준 및 다분산성)을 나타낸다.

표 3

[0218]

상이한 촉매에 따른 폴리올 성질		
	불포화도	다분산성
촉매 1	0.0071	1.17
촉매 2	0.0064	1.14
촉매 3	0.0069	1.15
비교 촉매 4	0.0083	1.22
비교 촉매 5	0.0091	1.25
비교 촉매 6	0.0088	1.23
비교 촉매 7	0.0075	1.18

[0219] 이들 데이터는 본 발명의 촉매가 현 기술 수준의 다른 촉매들을 이용하여 수득된 것들보다 더욱 낮은 불포화도 수준 및 더욱 낮은 다분산성을 갖는 폴리에테르 폴리올을 제공한다는 것을 보여준다.

[0220] 실시예 9. 염기성 개시제를 이용한 폴리올의 합성에서의 촉매 활성의 측정.

[0221] 산성 개시제를 염기성 개시제로 대체한 것을 제외하고 실시예 8에 기재된 것과 같은 동일한 중합 반응을 실시하여, 즉 염기성 촉매작용에 의하여 700 몰 중량 폴리에테르 폴리올을 미리 합성하였다. 촉매 3이 중합 반응에 사용되었다.

[0222] 표 4는 두 유형(염기성 및 산성)의 개시제 모두를 이용한 촉매 3의 촉매 활성에 대한 결과를 보여준다.

표 4

[0223]

상이한 개시제를 이용한 촉매 활성				
	개시제 유형	활성화 시간 (분)	촉매 활성 (g/분)	개선도 %
촉매 3	산성 촉매작용에 의하여 미리 합성된, 700 몰 중량의 폴리에테르 폴리올 트라이올	9	35.7	28.4%
촉매 3	염기성 촉매작용에 의하여 미리 합성된, 700 몰 중량. 폴리에테르 폴리올 트라이올	12	27.8	

[0224] 표 4에 나타낸 바와 같이, 촉매의 리간드 및 중합 반응의 개시제로서, 산성 촉매작용에 의하여 합성된 폴리올의 이용으로부터 유도된 추가적인 상승작용적 효과가 존재한다.