



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월20일
 (11) 등록번호 10-1980408
 (24) 등록일자 2019년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)
 C08G 18/38 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
 C08G 63/676 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7020071
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월17일
 심사청구일자 2017년11월16일
 (85) 번역문제출일자 2014년07월17일
 (65) 공개번호 10-2014-0107511
 (43) 공개일자 2014년09월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/075819
 (87) 국제공개번호 WO 2013/092501
 국제공개일자 2013년06월27일
 (30) 우선권주장
 11194419.5 2011년12월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060097730 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하
 독일, 40789 몬헤임 엠 라인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10
 (72) 발명자
로렌츠 클라우스
 독일 41539 도르마겐 한스-비클러-슈트라쎄 9아
호프만 외르크
 독일 47800 크레펠트 파울-쉬츠-슈트라쎄 35
네프츠거 하르트무트
 독일 50259 풀하임 주 덴 푸스펠렌 24
 (74) 대리인
장덕순

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **하이드록시-아미노 중합체 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 a) 적어도 하나의 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 H 원자를 운반하는 H-작용성 출발 화합물을 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 및 적어도 하나의 알킬렌 옥사이드 화합물과 반응시켜 하이드록실기-운반 예비중합체를 제공하는 단계, b) 단계 a)에 따라 얻어진 하이드록실기-운반 예비중합체의 이중 결합에 일차 아민 및/또는 암모니아를 첨가하여 하이드록시-아미노 중합체를 제공하는 단계를 포함하며, 여기에서 H-작용성 출발 화합물과 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 반응 및/또는 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가가 이중 금속 시아나이드 촉매(DMC 촉매)를 사용하여 수행되는, 하이드록시-아미노 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 부가적으로 상기 언급된 방법에 의해 얻을 수 있으며, 여기에서 알킬렌 옥사이드 화합물의 양 대 카복실산 무수물의 양의 비가 적어도 1.1:1인 하이드록시-아미노 중합체, 및 추가로 폴리우레탄 우레아 중합체의 제조에 있어서 상기 하이드록시-아미노 중합체의 용도에 관한 것이다.

(56) 선행기술조사문헌

US04874837 A*

KR100267785 B1

EP1493767 A1

JP07508302A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

a) 적어도 하나의 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 H 원자를 운반하는 H-작용성 출발 화합물을 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 및 적어도 하나의 알킬렌 옥사이드 화합물과 반응시켜 하이드록실기-운반 예비중합체를 제공하는 단계,

b) 단계 a)에 따라 얻어진 하이드록실기-운반 예비중합체의 이중 결합에 일차 아민 또는 암모니아, 또는 둘 모두를 첨가하여 하이드록시-아미노 중합체를 제공하는 단계를 포함하며,

여기에서 H-작용성 출발 화합물과 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 반응 또는 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가, 또는 둘 모두가 이중 금속 시아나이드 촉매(DMC 촉매)를 사용하여 수행되고,

H-작용성 출발 화합물은 1 내지 35개, 또는 1 내지 8개의 제레비티노프-활성 H 원자를 함유하며,

알킬렌 옥사이드 화합물은 2 내지 24개 탄소 원자를 갖는 것, 또는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 중에서 선택되고,

알킬렌 옥사이드 화합물의 양 대 카복실산 무수물의 양의 몰 비는 적어도 1.1:1, 또는 적어도 2:1, 또는 적어도 2.5:1이며,

카복실산 무수물의 양 대 H-작용성 출발 화합물의 제레비티노프-활성 H 원자 개수의 몰 비가 1:1 내지 1.5:1, 또는 1:1 내지 1.2:1이며,

H-작용성 출발 화합물 및 DMC 촉매를 먼저 반응 용기 내에 위치시키고, 알킬렌 옥사이드 화합물을 계량 투입한 다음, 불포화 사이클릭 카복실산 무수물을 첨가하며, 여기에서 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 첨가가 이루어졌을 때 제레비티노프-활성 수소 몰당 1몰 초과 알킬렌 옥사이드 화합물을 다시 계량 투입하며,

일차 아민은 적어도 하나의 일차 아미노기를 가지며 하이드록시기를 가질 수 있는 지방족, 지환족 및 방향지방족 모노- 및 디-아민 중에서 선택되는 것인,

하이드록시-아미노 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, H-작용성 출발 화합물이 17 내지 1200 g/몰, 또는 62 내지 1000 g/몰의 수-평균 몰질량(number-average molar mass)을 나타냄을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 불포화 사이클릭 카복실산 무수물이 불포화 사이클릭 디카복실산 무수물, 또는 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 또는 3,4,5,6-테트라하이드로프탈산 무수물, 및 그의 조합 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 추가 공단량체가 단계 a)에서 반응함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)에서, H-작용성 출발물질 폴리올 및 DMC 촉매가 반응 용기에 위치하며, H-작용성 출발 화합물이 알킬렌 옥사이드 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물과 함께 지속적으로 공급되고, 여기에서 H-작용성 출발물질 폴리올이 3 내지 1000 mg KOH/g 범위, 또는 3 내지 300 mg KOH/g 범위의 OH 개수를 나타냄을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 a)에 따라 제조된 중간체 산물이 H-작용성 출발물질 폴리올로 사용됨을 특징으로 하는 방

법.

청구항 7

제5항에 있어서, 사이클릭 카복실산 무수물의 계량이 알킬렌 옥사이드 화합물이 계량 투입되기 전에 종료되며, 알킬렌 옥사이드 만의, 및 경우에 따라 공단량체의 최종 계량에서 제레비티노프-활성 수소 몰당 1몰 초과인 알킬렌 옥사이드 화합물이 계량 투입됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

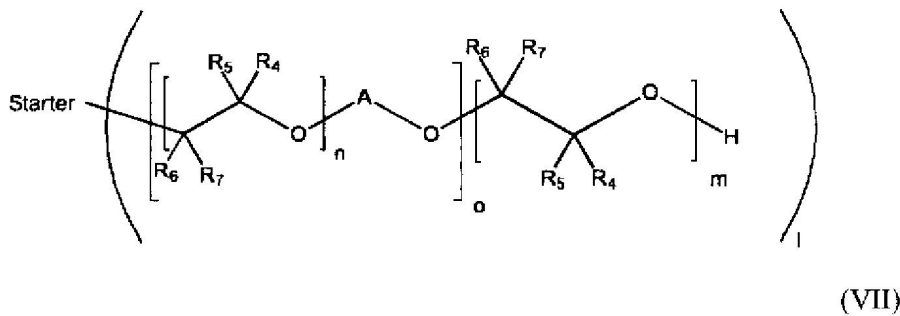
제5항에 있어서, 단계 a)에서 출발물질 폴리올, DMC 촉매의 부분량이 반응기 시스템에 위치하며, H-작용성 화합물, 추가의 DMC 촉매가 알킬렌 옥사이드 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물과 함께 지속적으로 공급되고, 여기에서 단계 a)에서 생성된 반응 산물이 미리 선택가능한 평균 체류 시간 후에 반응기 시스템으로부터 지속적으로 제거됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 따른 방법으로 얻을 수 있으며, 여기에서 알킬렌 옥사이드 화합물의 양 대 카복실산 무수물의 양의 몰비가 적어도 1.1:1, 또는 적어도 2:1, 또는 적어도 2.5:1인 하이드록시-아미노 중합체.

청구항 10

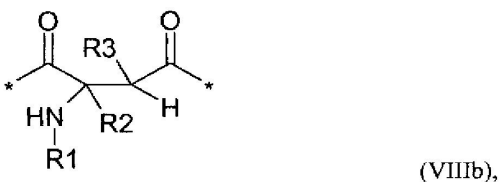
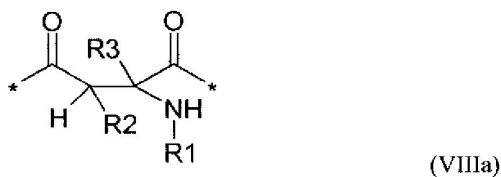
제9항에 있어서, 하이드록시-아미노 중합체가 화학식 (VII)을 나타냄을 특징으로 하는 하이드록시-아미노 중합체:



상기 식에서

"starter"는 H-작용성 출발 화합물 라디칼을 나타내고,

A는 하기 화학식 (VIIIa) 또는 (VIIIb)의 구조를 나타내는 아스파테이트기를 나타내며:



여기에서

R2 및 R3는 서로 독립적으로 수소 또는 지방족 또는 방향족 라디칼을 나타내고, R2 및 R3는 지환족 환 시스템의 일부일 수도 있으며,

R1은 수소 또는 헤테로원자, 또는 질소 원자 또는 산소 원자를 함유할 수도 있는 지방족, 지환족 또는 방향족

라디칼, 뿐만아니라 하이드록시기를 나타내고,

R4, R5, R6 및 R7은 서로 독립적으로 수소 또는 지방족 또는 방향족 라디칼을 나타내며, R5 및 R6은 지환족 환 시스템의 일부일 수도 있고,

l은 H-작용성 출발 화합물의 제레비티노프-활성 수소 원자의 개수를 나타내며,

m, n 및 o는 서로 독립적으로 정수이고, 여기에서 n, o = 0 또는 ≥ 1 이고 $m \geq 2$ 이거나, n, m은 2 내지 430, 또는 3 내지 430, 또는 4 내지 430이며, o는 1 내지 100, 또는 1 내지 50, 또는 1 내지 10이고,

여기에서 화학식 (VII)에 나타낸 구조의 등가 물질량(equivalent molar mass)은 18,900 g/몰의 값을 초과하지 않는다.

청구항 11

폴리이소시아네이트와 제9항 또는 제10항에 따른 하이드록시-아미노 중합체의 반응에 의해 얻을 수 있는 폴리우레탄 우레아 중합체.

청구항 12

폴리우레탄 우레아 중합체의 제조에 있어서 제9항 또는 제10항에 따른 하이드록시-아미노 중합체를 사용하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드록시-아미노 중합체, 그의 제조 방법, 및 폴리우레탄 우레아 제조에 있어서 이러한 하이드록시-아미노 중합체의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아민-작용성이면서 하이드록실기를 운반하는 중합체(소위 하이드록시-아미노 중합체)는 일부 적용 분야, 특히 폴리우레탄 산업 분야에서 점점 관심의 대상이 되고 있다. 그 이유는 2가지 상이한 유형의 작용기, 즉, 아민 작용기 및 하이드록실기가 존재함으로써 인해 새로운 특성 및 가공 프로파일이 달성될 수 있기 때문이다. 예를 들어, 이소시아네이트기에 대해 상당히 더욱 반응성인 아미노기를 덜 반응성인 하이드록실기와 조합하면 경시경화 공정의 진행에 바람직한 방식으로 영향을 줄 가능성이 생기는데, 이는 지금까지 가능하지 않았거나 한 가지 유형의 상기 언급한 이소시아네이트-반응성 작용기 존재하에서만 제한된 정도로 가능하였다.

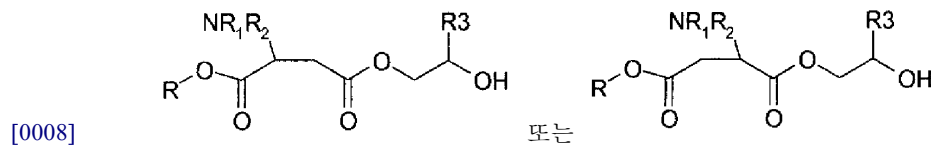
[0003] 일반적으로, 하이드록시-아미노 중합체의 아미노 작용기는 저-전자 이중 결합, 예를 들어, (메트)아크릴레이트 유형에 일차 아민 또는 암모니아를 첨가함으로써 거대 분자 내로 도입될 수 있다. (메트)아크릴레이트기-함유 중합체, 그중에서도 특히 (메트)아크릴레이트기-함유 폴리에테르에 아민을 첨가하는 것은 그 자체로 공지되어 있으며; 이러한 방법이, 예를 들어, US 5,739,192 A1, US 5,597,390 A1, US 2005/0171002 A1, DE 196 16 984 A1, DE 195 08 308 A1, WO 2010/090345 A1, JP 2009/22753 A1 및 JP 04089860 A1호에 언급되어 있다.

[0004] 반면에, 선행기술에서 저-전자 이중 결합을 포함하는 전구체 화합물의 획득은 기재되어 있지 않거나, 통계 법칙에 따라 진행되는 축합 반응을 통해, 예를 들어, 이작용성 폴리에테르를 사용한 아크릴산의 에스테르화 또는 아크릴로일 클로라이드와 이작용성 폴리에테르의 반응에 의해 일어난다.

[0005] 기재된 모든 방법의 보편적인 특징은 하이드록시-아미노 중합체의 전구체 화합물로의 이중 결합의 도입이 하이드록시 작용기 개수를 잃어가며 이루어진다는 것이다. 따라서, 이들 방법은 폴리에테르 분자의 경우 일반적으로 폴리에테르를 제조하는데 사용되는 출발 분자의 작용기에 의해 주어지는 원래의 하이드록시 작용기가 아미노 작용기의 도입 중에 유지되는 것을 허용하지 않는다.

[0006] 예를 들어, US 4,874,837 A1호에 기재된 방법은 말레산 무수물 및 추가 무수물의 혼합물을 저 분자량 폴리에테르 폴리올의 하이드록시기와 반응시키고, 알킬렌 옥사이드의 첨가에 의해 생성된 세미에스테르의 산기를 하이드록시기로 다시 변환시키고, 하이드록시 말리에이트의 반응성 이중 결합에 일차 또는 이차 아미노기를 포함하는 아미노 알콜 또는 일차 또는 이차 아미노기를 포함하는 디아민을 첨가하여 아민 작용기를 도입함에 의해 부분적으로 이 문제를 해결한다.

[0007] 이러한 방식으로 제조된 하이드록시-아미노 폴리에테르 에스테르의 구조적 약점은 하이드록시기와 아미노기가 고정되어 있고 6 내지 7개 공유 결합 길이로 서로 짧게 떨어져 있으며 하이드록시기당 1개의 아미노기만 도입될 수 있다는 점이다. 이 상황은 다음과 같이 도식적으로 나타낼 수 있다:



[0009] 상기 식에서 R = 폴리에테르 라디칼, R1, R2 = 질소 원자 상의 라디칼(수소 또는 알킬), 및 R3 = 라디칼(산기를 하이드록시기로 변환시키는데 사용되는 알킬렌 옥사이드 상의 수소 또는 알킬)이다.

[0010] 이중 결합으로 아민의 마이클 첨가(Michael addition)에 따른 상기 언급된 2가지 산물은 거의 동등한 부위에 존재하며, 하이드록시기와 아미노기 사이에 6 및 7개 결합 길이를 갖는 중합체의 혼합물을 생성한다.

[0011] US 5,554,687호는 α, β -불포화 디카복실산 또는 이들의 무수물이 먼저 다가 알콜 또는 알킬렌 옥사이드에 의해 에스테르화되어 불포화 "폴리올 폴리에스테르 예비중합체"를 제조하는 방법을 개시한다. α, β -불포화 디카복실산으로 말레산 무수물을 사용하는 경우, 에스테르화는 바람직하게 이성체화 촉매로서 몰포린의 존재하에 수행된다. 본 명세서는 에스테르화 공정용 추가 촉매를 언급하지 않는다. 몰포린(아민 촉매)의 존재하에, 말레산 무수물은 정확히 1개의 알킬렌 옥사이드 구조 단위가 2개의 말레산 무수물 구조 단위 사이로 혼입되도록 알킬렌 옥사이드와 반응한다. 에틸렌 옥사이드가 알킬렌 옥사이드로서 사용되는 경우, 이에 따라 말레산과 에틸렌 글리콜의 반응으로부터 궁극적으로 폴리에스테르가 얻어진다.

[0012] 그 후, "폴리올 폴리에스테르 예비중합체"(a)는 제2 단계에서 폴리옥시알킬렌아민(b)과 0.8 내지 50의 (a)/(b) 중량비로 반응하여 아민-함유 폴리에스테르 수지를 제조한다. 아미노 말단기를 갖는 폴리에테르 블록의 폴리옥시알킬렌아민(b) 중합체로서, 예를 들어, $H_2N-CHXCH_2-[OCH_2CHX]_n-NH_2$ (여기에서 X는 수소 또는 탄소 원자 1 내지 18개의 알킬기를 나타내고, n은 2 내지 70의 자연수이다)이 개시되어 있다. 말단 아미노기가 폴리올 폴리에스테르 예비중합체의 이중 결합에 첨가된다. 이에 따라 폴리에스테르쇄가 폴리아미노 브릿지를 통해 서로 연결되어 있는 가교 폴리에스테르 수지가 궁극적으로 얻어진다. 아미노기-함유 폴리에테르 에스테르 폴리올의 의미에서 하이드록시-아미노 중합체의 제조 방법은 US 5,554,687호에 기재되어 있지도 이로부터 자명하게 되지도 않는다. 또한, US 5,557,687호의 방법은 쇠 말단 구조와 관련하여 US 4,874,837 A1호와 동일한 제한을 갖는다. 말단 하이드록시기와 제1 아미노기 사이의 거리는 여기에서도 마찬가지로 최대 7개 공유 결합 길이일 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 한편으로는 아미노 작용기와 하이드록시 작용기 사이에 7개를 초과하는 공유 결합 길이의 거리를 갖는 하이드록시-아미노 중합체의 생성을 허용하고; 다른 한편으로는 OH기 당 1개 초과 아민기만을 중합체 내로 혼입시킬 가능성을 여는 하이드록시-아미노 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이며, 이 방법은 추가적으로 적용이 단순하고, 또한 가능한 한 이차적 산물, 예를 들어, 트랜스에스테르화 산물의 형성을 피하여 방법 산물의 후처리가 일반적으로 필요치 않게 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 이 목적은
- [0015] a) 적어도 하나의 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 H 원자를 운반하는 H-작용성 출발 화합물을 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 및 적어도 하나의 알킬렌 옥사이드 화합물과 반응시켜 하이드록실기-운반 예비중합체를 제공하는 단계,
- [0016] b) 단계 a)에 따라 얻어진 하이드록실기-운반 예비중합체의 이중 결합에 일차 아민 및/또는 암모니아를 첨가하여 하이드록시-아미노 중합체를 제공하는 단계를 포함하며,
- [0017] 여기에서 H-작용성 출발 화합물과 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 반응 및/또는 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가가 이중 금속 시아나이드 촉매(DMC 촉매)를 사용하여 수행되는, 하이드록시-아미노 중합체의 제조 방법에 의해 달성된다.
- [0018] 부정관사 "a", "an"은 각 경우에 또한 복수의 이들 성분이 본 발명에 따른 방법에서 서로 반응할 수 있는 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0019] "본 발명의 의미 범위에서 "하이드록시-아미노 중합체"는 아미노기를 포함하는 폴리(에테르)에스테르 폴리올, 즉, 아미노기를 포함하는 중합체이며, 여기에서 폴리(에테르) 폴리올 서열은 디카복실산 작용기를 통해 함께 연결된다.
- [0020] 놀랍게도, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 작용으로 H-작용성 출발 화합물의 적어도 하나의 제레비티노프-활성 H 원자를 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 및 적어도 하나의 알킬렌 옥사이드 화합물과 반응시켜 얻을 수 있는 하이드록실기-운반 예비중합체에 아민을 첨가함으로써 상기 언급된 하이드록시-아미노 중합체를 얻을 수 있는 것으로 밝혀졌다. 본 방법이 이렇게 제어됨으로써, 아미노 작용기와 하이드록실기 사이에 적어도 6개 또는 7개 공유 결합 길이의 거리를 갖는, 지금까지 공지된 하이드록시-아미노 중합체 이외에 7개 초과 공유 결합 길이의 거리를 갖는 구조도 제조될 수 있다.
- [0021] 본 방법은 또한, 예를 들어, 계량된 알킬렌 옥사이드 화합물이 완전히 반응한 후에 불포화 사이클릭 카복실산 무수물이, 예를 들어, 존재하는 OH기 몰당 대략 1몰의 카복실산 무수물의 양으로 공급되도록 구성될 수 있다. 그 후, 하이드록실기-운반 예비중합체를 얻기 위해 목적하는 양의 알킬렌 옥사이드 화합물을 다시 첨가한다. 또한, 제레비티노프-활성 H 원자당 목적하는 개수의 이중 결합, 특히 1개 초과 공유 결합이 중합체 내로 혼입될 수 있도록 상기 언급된 반응 순서를 1회 이상 반복할 수 있다. 이러한 방식으로 이중 결합에 첨가함으로써, 예를 들어, 제레비티노프-활성 H 원자당 2개 이상, 특히 3개 이상의 아미노 작용기가 최종적으로 도입될 수 있다. 자연적으로, 하나 이상의 알킬렌 옥사이드 화합물 및 하나 이상의 불포화 사이클릭 카복실산 무수물을 하나 이상의 제레비티노프-활성 H 원자를 운반하는 출발 화합물 내로 병행 계량함으로써 이중 결합을 또한 예비중합체 내로 도입시킬 수 있다. 그 후, 예비중합체의 중합체 상에서 이중 결합의 분포는 통계 법칙에 따라 발생하며; 특히 알킬렌 옥사이드 구조 단위를 기본으로 하는 폴리(에테르)쇄의 블록이 더 넓은 길이 분포를 갖게 된다.
- [0022] 본 발명의 맥락 내에서, H-작용성 출발 화합물이 적어도 하나의 제레비티노프-활성 H 원자를 운반하는 것이 제공된다. 제레비티노프-활성 H 원자는 본 발명의 맥락 내에서 산성 H 원자 또는 "활성" H 원자인 것으로 이해된다. 이러한 원자는 상응하는 그리나드 시약과의 반응성에 의해 그 자체로 공지된 방식으로 확인될 수 있다. 제레비티노프-활성 H 원자의 양은 전형적으로 시험하고자 하는 물질이 하기 반응식에 따라 메틸마그네슘 브로마이드(CH₃-MgBr)와 반응할 때 유리되는 메탄의 양에 의해 측정된다:
- [0023] $CH_3-MgBr + ROH \rightarrow CH_4 + Mg(OR)Br$
- [0024] 제레비티노프-활성 H 원자는 전형적으로 C-H 산성 유기기, -OH, -SH, -NH₂ 또는 -NHR(여기에서 R은 유기 라디칼이다), 및 -COOH에서 유래한다.
- [0025] 특히 적합한 H-작용성 출발 화합물은 1 내지 35개, 특히 1 내지 16개, 바람직하게 1 내지 8개의 H 작용기를 보유하며, H 작용기는 상기 언급된 제레비티노프-활성 H 원자를 기본으로 한다.
- [0026] H-작용성 출발 화합물의 분자량은 광범위하게 변화할 수 있으며, 17 내지 1200 g/몰, 특히 62 내지 1000 g/몰의 평균 분자량이 특히 바람직하다.
- [0027] 바람직하게 사용되는 하이드록시-작용성 출발물질에 추가하여 아미노-작용성 출발물질도 채용될 수 있다.

- [0028] 하이드록시-작용성 출발 화합물의 예로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 및 고급 지방족 모노올, 특히 지방 알콜, 페놀, 알킬-치환된 페놀, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,12-도데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 솔비톨, 수크로즈, 하이드로퀴논, 피로카테콜, 레소르시놀, 비스페놀 F, 비스페놀 A, 1,3,5-트리하이드록시벤젠, 및 포름알데히드 및 페놀 또는 우레아의 메틸올기-함유 축합 산물을 들 수 있다. 수소화 전분 가수분해 산물을 기본으로 하는 고 작용성의 출발 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 이러한 화합물은, 예를 들어, EP 1525244 A1호에 기재되어 있다.
- [0029] 아미노기-함유 H-작용성 출발 화합물의 예로는 암모니아, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 아닐린, 툴루이딘 이성체들, 디아미노톨루엔 이성체들, 디아미노디페닐메탄 이성체들, 및 디아미노디페닐메탄을 제공하기 위한 아닐린과 포름알데히드 축합에서 형성된 고급 핵 산물(higher nuclear product), 또한 포름알데히드와 멜라민의 메틸올기-함유 축합 산물 및 만니히(Mannich) 염기를 들 수 있다.
- [0030] 또한, 사이클릭 카복실산 무수물 및 폴리올의 개환 산물도 출발 화합물로 사용될 수 있다. 이들의 예로는, 한편으로 프탈산 무수물 또는 숙신산 무수물, 다른 한편으로 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,12-도데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 솔비톨의 개환 산물을 들 수 있다. 또한, 출발 화합물로 일- 또는 다작용성 카복실산을 직접 사용하는 것도 가능하다.
- [0031] 또한, 언급된 출발 화합물의 예비-제조된 알킬렌 옥사이드 부가 산물, 즉, 160 내지 1000 mg KOH/g, 바람직하게 250 내지 1000 KOH/g의 OH 개수를 바람직하게 나타내는 폴리에테르 폴리올이 출발 화합물로서 방법에서 사용되거나 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서 공동-출발물질로서 6 내지 800 mg KOH/g 범위의 OH 개수를 바람직하게 나타내는 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 것도 가능하다. 이에 적합한 폴리에스테르 폴리올이, 예를 들어, 공지 방법에 의해 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 유기 디카복실산 및 다가 알콜, 바람직하게 2 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 디올로부터 제조될 수 있다.
- [0032] 출발물질 또는 공동-출발물질로서, 바람직하게 각 경우에 6 내지 800 mg KOH/g 범위의 OH 개수를 나타내는 H-작용성 출발물질인 폴리카보네이트 폴리올, 폴리에스테르 카보네이트 폴리올 또는 폴리에테르 카보네이트 폴리올, 바람직하게 폴리카보네이트 디올, 폴리에스테르 카보네이트 디올 또는 폴리에테르 카보네이트 디올을 추가로 사용할 수 있다. 이들은, 예를 들어, 포스젠, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 또는 디페닐 카보네이트를 디- 또는 고급-작용성 알콜 또는 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올과 반응시켜 제조한다.
- [0033] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서, 활성 수소의 캐리어로서 하이드록시기를 갖는 아미노기-결여 H-작용성 출발 화합물, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 및 고급 지방족 모노올, 특히 지방 알콜, 페놀, 알킬-치환된 페놀, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,12-도데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 솔비톨, 수크로즈, 하이드로퀴논, 피로카테콜, 레소르시놀, 비스페놀 F, 비스페놀 A, 1,3,5-트리하이드록시벤젠, 포름알데히드 및 페놀 및 수소화 전분 가수분해 산물의 메틸올기-함유 축합 산물이 바람직하게 사용된다. 상이한 H-작용성 출발 화합물의 혼합물도 사용될 수 있다. 하기 H-작용성 출발 화합물에 대한 임의의 언급은 또한, 명시적으로 제외되지 않는 한, H-작용성 출발 화합물의 혼합물을 원칙적으로 포함한다.
- [0034] 본 발명에 따른 방법의 범위 내에서 사용되는 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 경우 그 자체로 당업자에게 공지된 모든 화합물이 적합하다. 이들은, 예를 들어, 불포화 사이클릭 디카복실산 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 특히 3,4,5,6-테트라하이드로프탈산 무수물 및 그의 조합이다.
- [0035] 복수의 불포화 사이클릭 카복실산 무수물이 사용되는 경우, 이들은 마찬가지로 개별적으로, 혼합물로 또는 블록-기반으로(block-wise) 계량될 수 있다. 부가적으로, 알킬렌 옥사이드를 동시 계량하지 않고, 사이클릭 카복실산 무수물 또는 사이클릭 카복실산 무수물들을 알킬렌 옥사이드(들)와 병행하여 또는 분리된 블록으로서 반응 혼합물에 공급하는 것이 가능하다. 하기 불포화 사이클릭 카복실산 무수물에 대한 임의의 언급은 또한, 명시적으로 제외되지 않는 한, 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 혼합물을 원칙적으로 포함한다.
- [0036] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 알킬렌 옥사이드 화합물로는 2 내지 24개 탄소 원자, 특히 2 내지 12개 탄소 원자, 더욱 바람직하게 2 내지 6개 탄소 원자를 함유하는 대표적인 것들, 및 상기 언급된 유형의 상이한 알킬렌

옥사이드 화합물의 조합이 선택될 수 있다. 2 내지 24개 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥사이드는, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1-부텐 옥사이드, 2,3-부텐 옥사이드, 2-메틸-1,2-프로펜 옥사이드(이소부텐 옥사이드), 1-펜텐 옥사이드, 2,3-펜텐 옥사이드, 2-메틸-1,2-부텐 옥사이드, 3-메틸-1,2-부텐 옥사이드, 1-헥센 옥사이드, 2,3-헥센 옥사이드, 3,4-헥센 옥사이드, 2-메틸-1,2-펜텐 옥사이드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥사이드, 2-에틸-1,2-부텐 옥사이드, 1-헵텐 옥사이드, 1-옥텐 옥사이드, 1-노넨 옥사이드, 1-데센 옥사이드, 1-운데센 옥사이드, 1-도데센 옥사이드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥사이드, 부타디엔 모녹사이드, 이소프렌 모녹사이드, 사이클로펜텐 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 사이클로헵텐 옥사이드, 사이클로옥텐 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 메틸스티렌 옥사이드, 피넨 옥사이드, 모노-, 디 및 트리-글리세리드로서 모노- 또는 폴리-에폭시화 지방, 에폭시화 지방산, 에폭시화 지방산의 C₁-C₂₄-에스테르, 에피클로로하이드린, 글리시딜 및 글리시딜 유도체, 예를 들어, 메틸 글리시딜 에테르, 에틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 에폭사이드-작용성 알킬옥시실란, 예를 들어, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-트리프로폭시실란, 3-글리시딜옥시프로필-메틸-디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-에틸디에톡시실란 및 3-글리시딜옥시프로필-트리이소프로폭시실란으로 구성된 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 화합물이다.

[0037] 단계 a)에서 폴리에테르 에스테르 폴리올의 제조에 사용되는 알킬렌 옥사이드는 바람직하게 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드이다. 알킬렌 옥사이드는 개별적으로, 혼합물로 또는 블록-기반으로 계량될 수 있다. 하기 알킬렌 옥사이드 또는 알킬렌 옥사이드 화합물에 대한 임의의 언급은 또한, 명시적으로 특정되지 않는 한, 알킬렌 옥사이드 또는 알킬렌 옥사이드 화합물의 혼합물 또는 상이한 알킬렌 옥사이드 또는 알킬렌 옥사이드 화합물의 블록-기반의 계량을 원칙적으로 포함한다.

[0038] 바람직하게, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드가 사용된다. 계량 투입되는 알킬렌 옥사이드의 총 질량을 기준으로 하여, 특히 바람직하게 에틸렌 옥사이드가 50 중량% 초과 양으로 사용되며, 가장 특히 바람직하게 60 중량% 초과 양으로 사용된다. 추가로, 본 발명에 따른 방법에서 가능하면 모든 제레비티노프-활성 H 원자가 반응하도록 카복실산 무수물의 양 대 출발 화합물의 제레비티노프-활성 H 원자 개수의 비가 선택되는 것이 제공될 수 있다. 이러한 화학양론적 반응의 경우, 카복실산 무수물의 양 대 H-작용성 출발 화합물의 제레비티노프-활성 H 원자 개수의 비는 약 1:1 내지 1.5:1, 특히 1:1 내지 1.2:1일 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 구체예에 따라, 알킬렌 옥사이드 화합물의 양 대 카복실산 무수물의 양의 비는 적어도 1.1:1, 바람직하게 적어도 2:1, 특히 바람직하게 적어도 2.5:1로 조정된다. 본 발명에 따른 방법의 본 구체예에서, 아민 작용기와 하이드록실기 사이에 7개 초과 공유 결합 길이의 평균 거리를 나타내는 하이드록시-아미노 중합체를 합성할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명에 따른 방법은 상기 언급된 단량체 또는 공단량체의 사용으로 제한되지 않는다. 예를 들어, 단계 a)에서 적어도 하나의 추가 공단량체가 반응할 수 있으며, 공단량체가 특히 락톤, 락티드, 포화 또는 방향족 사이클릭 카복실산 무수물, 사이클릭 카보네이트 및/또는 이산화탄소 중에서 선택된다. 이런 방식으로, 생성된 하이드록시-아미노 중합체 특성 프로파일이, 예를 들어, 이소시아네이트기에 대한 그의 반응성, 그의 극성의 관점에서, 그리고 하이드록시-아미노 중합체 또는 그의 폴리이소시아네이트와의 반응 산물의 기타 화학적 또는 물리적 특성의 측면에서 추가로 개질될 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 방법의 맥락 내에서, 그중에서도 특히, 일차 아민 또는 암모니아가 하이드록실기-운반 예비중합체의 이중 결합에 첨가되는 것이 제공된다. 적합한 아민은, 예를 들어, 암모니아, 일차 아미노기를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향지방족(araliphatic) 모노아민, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 1-아미노프로판, 2-아미노프로판, 1-아미노부탄, 2-아미노부탄, 이소부틸아민, 1-아미노헥산, 2-에틸-1-아미노헥산, 도데실아민, 옥타데실-아민, 사이클로헥실아민 및 벤질아민; 일차 아미노기 및 이차 아미노기를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향지방족 모노아민(여기에서 이차 아미노기는 또한 환 시스템의 일부일 수 있다), 예를 들어, N-메틸에틸렌디아민, N-메틸프로필렌디아민, N-(2-아미노에틸)-피페라진 및 3-아미노-1,2,4-트리아졸; 일차 및 삼차 아미노기 및 임의로 이차 아미노기를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 헤테로사이클릭 디아민, 예를 들어, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸-1,3-디아미노프로판, N,N-디메틸-1,8-디아미노옥탄, N,N-디메틸-1,4-디아미노사이클로헥산; 및 2개의 일차 및 적어도 하나의 이차 아미노기를 갖는 지방족 디아민, 예를 들어, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 및 비스-(3-아미노프로필)-아민이다. 또한, 일차 아미노기에 추가하여 하이드록시기도 포함하는 아민, 예를 들어, 에탄올아민 또는 이소프로판올아민이 본 발명에 따른 방법에 적합하다. 에틸아민, 1-아미노부탄, 도데실아민, 사이클로헥실아민, 벤질아민, N,N-

디메틸-1,3-디아미노프로판, 에탄올아민 및 이소프로판올아민으로 구성된 그룹 중에서 선택된 일차 아민이 바람직하다.

[0042] 또한 적합한 것은 (사이클로)지방족 디아민이다. 이들은 화학식 NH_2-R-NH_2 의 2개의 일차 아미노기를 갖는 화합물이며, 여기에서 R은 2 내지 21개, 바람직하게 2 내지 15개 및 특히 바람직하게 2 내지 10개 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 지환족 라디칼을 나타낸다. 언급될 수 있는 예로는 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-프로필렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸-1,6-디아미노헥산, 1,4-디아미노사이클로헥산, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 5-아미노-1-아미노메틸-1,3,3-트리메틸사이클로헥산(이소포론디아민), 비스-(4-아미노사이클로헥실)-메탄, 비스-(4-아미노-3-메틸사이클로헥실)-메탄, 1-아미노-1-메틸-3(4)-아미노메틸사이클로헥산, 비스-(4-아미노-3,5-디에틸사이클로헥실)-메탄, 비스-아미노메틸-헥사하이드로-4,7-메타노-인단, 2,3-, 2,4- 및 2,6-디아미노-1-메틸사이클로헥산 또는 이들 디아민의 혼합물을 들 수 있다. 에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 비스-(4-아미노사이클로헥실)-메탄 및 비스-(4-아미노-3-메틸사이클로헥실)-메탄으로 구성된 그룹 중에서 선택된 (사이클로)지방족 디아민이 바람직하다.

[0043] 언급된 모노- 및 올리고-아민은 물론 혼합물 형태로도 사용될 수 있다. 첨가되는 아민에 대한 하기 임의의 언급은 또한, 명시적으로 특정되지 않는 한, 첨가되는 아민의 혼합물을 원칙적으로 포함한다.

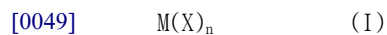
[0044] 일차 아미노기 대 첨가될 수 있는 이중 결합의 몰비는 바람직하게 0.01:1 내지 1.1:1, 바람직하게 0.1:1 내지 1.1:1, 특히 바람직하게 0.5:1 내지 1.1:1 및 가장 특히 바람직하게 1:1 내지 1.1:1이다. 반응은 촉매작용의 존재 또는 부재하에 수행될 수 있다. 적합한 촉매는, 예를 들어, 아세트산구리, 염화주석 또는 아세트산이다. 아민의 첨가는 바람직하게 촉매의 첨가없이 수행된다. 이 단계에 적합한 반응 온도 범위는, 예를 들어, 0 °C 내지 150 °C, 바람직하게 10 °C 내지 100 °C 및 특히 바람직하게 20 °C 내지 80 °C 범위이다.

[0045] 본 발명에 따른 방법에서는, DMC 촉매가 단계 a) 중에, 즉, H-작용성 출발 화합물과 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 반응 및/또는 알킬렌 옥사이드 화합물의 첨가 중에 사용되는 것이 제공된다. 상이한 DMC 촉매의 혼합물도 사용될 수 있다.

[0046] 적합한 DMC 촉매가 원칙적으로 선행기술로부터 공지되어 있으며, 예를 들어, USA 3,404,109 A1, US 3,829,505 A1, US 3,941,849 A1 및 US 5,158,922 A1호에 개시되어 있다.

[0047] 예를 들어, US 5,470,813 A1, EP 700949 A1, EP 743 093 A1, EP 761 708 A1, WO 97/40086 A1, WO 98/16310 A1 및 WO 00/47649 A1호에 기재된 DMC 촉매는 알킬렌 옥사이드의 중합 및 임의로 알킬렌 옥사이드와 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 공중합에서 매우 높은 활성을 보유하며 매우 낮은 촉매 농도(25 ppm 이하)에서 폴리테트라플루오로에틸렌의 제조를 허용하여, 완성된 산물로부터 촉매를 분리하는 것이 일반적으로 더 이상 필요치 않다. 전형적인 예는 EP 700 949 A1호에 기재된 고 활성의 DMC 촉매이며, 이는 또한 이중 금속 시아나이드 화합물, 예컨대 아연 헥사시아노코발테이트(III) 및 유기 착물 리간드, 예컨대 tert-부탄올을 포함하고, 또한 500 g/몰 초과 의 수-평균 분자량을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함한다. EP 출원 번호 10163170.3호에 개시된 알칼리 DMC 촉매를 사용하는 것도 가능하다.

[0048] 이중 금속 시아나이드 화합물의 제조에 적합한 시아나이드-결여 금속염은 바람직하게 화학식 (I)을 나타낸다:



[0050] 상기 식에서

[0051] M은 금속 양이온 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Cu^{2+} 중에서 선택되고, M은 바람직하게 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} 또는 Ni^{2+} 이며,

[0052] X는 하나 이상의(즉, 상이한) 음이온, 바람직하게 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 그룹 중에서 선택된 음이온을 나타내고;

[0053] n은 X = 설페이트, 카보네이트 또는 옥살레이트인 경우 1이며,

[0054] n은 X = 할라이드, 하이드록사이드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 니트레이트인 경우 2이다.

- [0055] 추가로 적합한 시아나이드-결여 금속염은 화학식 (II)를 나타낸다:
- [0056] $M_r(X)_3$ (II)
- [0057] 상기 식에서
- [0058] M은 금속 양이온 Fe^{3+} , Al^{3+} 및 Cr^{3+} 중에서 선택되고,
- [0059] X는 하나 또는 상이한 음이온 유형을 나타내며, 음이온은 바람직하게 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 그룹 중에서 선택되고;
- [0060] r은 X = 설페이트, 카보네이트 또는 옥살레이트인 경우 2이며,
- [0061] r은 X = 할라이드, 하이드록사이드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 또는 니트레이트인 경우 1이다.
- [0062] 기타 적합한 시아나이드-결여 금속염은 화학식 (III)을 나타낸다:
- [0063] $M(X)_s$ (III)
- [0064] 상기 식에서
- [0065] M은 금속 양이온 Mo^{4+} , V^{4+} 및 W^{4+} 중에서 선택되고,
- [0066] X는 하나 또는 상이한 음이온 유형을 나타내며, 음이온은 바람직하게 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 그룹 중에서 선택되고;
- [0067] s는 X = 설페이트, 카보네이트 또는 옥살레이트인 경우 2이며,
- [0068] s는 X = 할라이드, 하이드록사이드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 또는 니트레이트인 경우 4이다.
- [0069] 마찬가지로 적합한 시아나이드-결여 금속염은 화학식 (IV)를 나타낸다:
- [0070] $M(X)_t$ (IV)
- [0071] 상기 식에서
- [0072] M은 금속 양이온 Mo^{6+} 및 W^{6+} 중에서 선택되고,
- [0073] X는 하나 또는 상이한 음이온 유형을 나타내며, 음이온은 바람직하게 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 및 니트레이트의 그룹 중에서 선택되고;
- [0074] t는 X = 설페이트, 카보네이트 또는 옥살레이트인 경우 3이며,
- [0075] t는 X = 할라이드, 하이드록사이드, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 또는 니트레이트인 경우 6이다.
- [0076] 적합한 시아나이드-결여 금속염의 예로는 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연, 아세트산아연, 아연 아세틸아세토네이트, 벤조산아연, 질산아연, 황산철(II), 브롬화철(II), 염화철(II), 염화코발트(II), 코발트(II) 티오시아네이트, 염화니켈(II) 및 질산니켈(II)을 들 수 있다. 상이한 금속염의 혼합물도 사용될 수 있다.
- [0077] 이중 금속 시아나이드 화합물의 제조에 적합한 금속 시아나이드염은 바람직하게 화학식 (V)를 나타낸다:
- [0078] $(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$ (V)
- [0079] 상기 식에서
- [0080] 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)으로 구성된 그룹으로부터의 하나 이상의 금속 양이온 중에서 선택되고, M'는 바람직하게 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)으로 구성된 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 금속 양이온이며,

- [0081] Y는 알칼리 금속(즉, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) 및 알칼리 토금속(즉, Be²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)으로 구성된 그룹으로부터의 하나 이상의 금속 양이온 중에서 선택되고,
- [0082] A는 할라이드(즉, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 카보네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트, 옥살레이트 또는 니트레이트로 구성된 그룹으로부터의 하나 이상의 음이온 중에서 선택되며,
- [0083] a, b 및 c는 정수이고, a, b 및 c의 수치는 금속 시아나이드염의 전기적 중성이 제공되도록 선택되며; a는 바람직하게 1, 2, 3 또는 4이고; b는 바람직하게 4, 5 또는 6이며; c는 바람직하게 수치 0이다.
- [0084] 적합한 금속 시아나이드염의 예로는 칼륨 헥사시아노코발테이트(III), 칼륨 헥사시아노페레이트(II), 칼륨 헥사시아노페레이트(III), 칼슘 헥사시아노코발테이트(III) 및 리튬 헥사시아노코발테이트(III)를 들 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따른 DMC 촉매에 함유되어 있는 바람직한 이중 금속 시아나이드 화합물은 화학식 (VI)의 화합물이다:
- [0086] $M_x[M'_x(CN)_y]_z$ (VI)
- [0087] 상기 식에서
- [0088] M은 화학식 (I) 내지 (IV)에 정의된 바와 같고,
- [0089] M'는 화학식 (V)에 정의된 바와 같으며,
- [0090] x, x', y 및 z는 정수이고, 이중 금속 시아나이드 화합물의 전기적 중성이 제공되도록 선택된다.
- [0091] 바람직하게,
- [0092] x = 3, x' = 1, y = 6 및 z = 2이고,
- [0093] M = Zn(II), Fe(II), Co(II) 또는 Ni(II)이며,
- [0094] M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) 또는 Ir(III)이다.
- [0095] 바람직하게 사용되는 이중 금속 시아나이드 화합물의 예로는 아연 헥사시아노코발테이트(III), 아연 헥사시아노이리테이트(III), 아연 헥사시아노페레이트(III) 및 코발트(II) 헥사시아노코발테이트(III)를 들 수 있다. 적합한 이중 금속 시아나이드 화합물의 추가 예는, 예를 들어, US 5,158,922 A1호에서 발견된다. 아연 헥사시아노코발테이트(III)가 특히 바람직하게 사용된다.
- [0096] DMC 촉매의 제조에 첨가되는 유기 착물 리간드가, 예를 들어, US-A 5,158,922 A1, US 3,404,109 A1, US 3,829,505 A1, US 3,941,849 A1, EP 700949 A1, EP 761708 A1, JP 4145123 A1, US 5,470,813 A1, EP 743 093 A1 및 WO 97/40086 A1호에 개시되어 있다. 예를 들어, 유기 착물 리간드로서 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 인 또는 황을 포함하며 이중 금속 시아나이드 화합물과 착물을 형성할 수 있는 수용성 유기 화합물이 사용된다. 바람직한 유기 착물 리간드는 알콜, 알데하이드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아마이드, 우레아, 니트릴, 설파이드 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-부텐-2-올), 지방족 또는 지환족 에테르기 및 지방족 하이드록실기를 양자 모두 함유하는 화합물(예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄-메탄올)이다. 가장 바람직한 유기 착물 리간드는 디메톡시에탄, tert-부탄올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르 및 3-메틸-3-옥세탄-메탄올로 구성된 그룹으로부터의 하나 이상의 화합물 중에서 선택된다.
- [0097] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 DMC 촉매의 제조에서는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리알킬렌 글리콜 솔비탄 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, 폴리알킬렌이민, 말레산 및 말레산 무수물 공중합체, 하이드록시에틸셀룰로즈 및 폴리아세탈의 화합물 부류, 또는 글리시딜 에테르, 글리코사이드, 다가 알콜의 카복실산 에스테르, 갈산 또는 이들의 염, 에스테르 또는 아마이드, 사이클로텍스트린, 인 화합물, α, β -불포화 카복실산 에스테르 또는 이온성 계면-활성 화합물의 화합물 부류로부터의 하나 이상의 착물-형성 성분(들)이 임의로 사용된다.

- [0098] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 DMC 촉매의 제조에서는 제1 단계에서 금속 시아나이드염을 기준으로 하여 화학양론적 과량(적어도 50 몰%)으로 사용되는 금속염(예: 염화아연)(즉, 시아나이드-결여 금속염 대 금속 시아나이드염의 몰비가 적어도 2.25 내지 1.00임), 및 금속 시아나이드염(예: 칼륨 헥사시아노코발테이트)의 수용액들이 유기 착물 리간드(예: tert-부탄올)의 존재하에 바람직하게 반응하여 이중 금속 시아나이드 화합물(예: 아연 헥사시아노코발테이트), 물, 과량의 시아나이드-결여 금속염, 및 유기 착물 리간드를 함유하는 현탁액을 형성한다. 유기 착물 리간드는 시아나이드-결여 금속염 및/또는 금속 시아나이드염의 수용액에 존재할 수 있거나, 이중 금속 시아나이드 화합물의 침전 후에 얻어진 현탁액에 직접 첨가된다. 시아나이드-결여 금속염의 수용액 및 금속 시아나이드염의 수용액을 유기 착물 리간드와 격렬하게 교반하면서 혼합하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 그 후, 임의로, 제1 단계에서 형성된 현탁액을 추가의 착물-형성 성분으로 처리한다. 착물-형성 성분은 바람직하게 물 및 유기 착물 리간드와의 혼합물로 사용된다. 제1 단계(즉, 현탁액의 제조)를 수행하기 위한 바람직한 방법은 혼합 노즐을 사용하여, 특히 바람직하게 WO 01/39883 A1호에 기재된 제트 분산기(jet disperser)를 사용하여 이루어진다.
- [0099] 제2 단계에서, 고체(즉, 본 발명에 따른 촉매의 전구체)는 공지 기술, 예컨대 원심분리 또는 여과에 의해 현탁액으로부터 분리된다.
- [0100] 촉매를 제조하기 위한 바람직한 변형에서, 분리된 고체는 그 후 유기 착물 리간드의 수용액을 사용하여 제3 단계에서 세척된다(예를 들어, 재현탁된 후 다시 여과 또는 원심분리에 의해 분리됨). 이러한 방식으로, 수용성의 이차적인 산물, 예를 들어, 염화칼륨이 본 발명에 따른 촉매로부터 제거될 수 있다. 바람직하게, 수성 세척액에서 유기 착물 리간드의 양은 총 용액을 기준으로 하여 40 내지 80 중량%이다.
- [0101] 임의로, 총 용액을 기준으로 하여 바람직하게 0.5 내지 5 중량% 범위의 추가적인 착물-형성 성분이 제3 단계에서 수성 세척액에 첨가된다.
- [0102] 분리된 고체를 1회 초과하여 세척하는 것이 추가로 유리하다. 이러한 목적으로, 예를 들어, 제1 세척 작업을 반복할 수 있다. 그러나, 추가의 세척 작업을 위해 비-수용액, 예를 들어, 유기 착물 리간드와 추가의 착물-형성 성분 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0103] 그 후, 분리되고 임의로 세척된 고체를, 임의로 분쇄 후에, 보통 20 내지 100 °C의 온도 및 보통 0.1 mbar 내지 상압(1013 mbar)의 압력에서 건조시킨다.
- [0104] 본 발명에 따른 DMC 촉매를 여과, 여과 케이크 세척 및 건조에 의해 현탁액으로부터 분리하기 위한 바람직한 방법이 WO 01/80994 A1호에 기재되어 있다.
- [0105] 단계 a)에서 사용된 DMC 촉매의 농도는 제조하고자 하는 하이드록실기-운반 예비중합체의 양을 기준으로 하여 5 내지 1000 ppm, 바람직하게 10 내지 900 ppm 및 특히 바람직하게 20 내지 800 ppm이다. 야민 첨가 후 용도의 요건 프로파일에 따라 DMC 촉매가 산물 내에 남을 수 있거나 (부분적으로) 분리될 수 있다. DMC 촉매의 (부분적인) 분리는, 예를 들어, 흡착제를 사용하여 처리함에 의해 수행될 수 있다. DMC 촉매를 분리하는 방법이, 예를 들어, US 4,987,271 A1, DE 313 22 58 A1, EP 406 440 A1, US 5,391,722 A1, US 5,099,075 A1, US 4,721,818 A1, US 4,877,906 A1 및 EP 385 619 A1호에 기재되어 있다.
- [0106] H-작용성 출발 화합물이 DMC 촉매와 접촉하기 전에, H-작용성 출발 화합물 내의 임의의 미량 염기를 중화시키기 위하여 소량의 무기 광산, 바람직하게 인산을 H-작용성 화합물에 첨가할 수 있다.
- [0107] 본 발명에 따른 방법이 이중 금속 시아나이드 촉매를 사용하여 수행되는 경우, 먼저 H-작용성 출발 화합물 및 촉매를 반응 용기 내에 위치시키고, 알킬렌 옥사이드 화합물 및 임의로 추가 공단량체의 부분량을 계량 투입하며, 그 다음에서야 불포화 사이클릭 카복실산 무수물을 첨가하는 것이 추가로 유리하다. 이런 방식으로, 이중 결합-결여 중합체 골격이 H-작용성 출발 화합물로부터 시작하여 먼저 구성될 수 있다. 이러한 목적을 위해 상기 언급된 알킬렌 옥사이드 화합물 및 임의로 부가적인 공단량체들이 모두 사용될 수 있다. 상기-언급된 알킬렌 옥사이드 화합물의 H-작용성 출발 화합물의 부가 반응이 완료될 때, 불포화 사이클릭 카복실산 무수물이 전형적으로 반응 혼합물에 공급된다.

- [0108] 불포화 사이클릭 카복실산 무수물이 첨가된 후, 알킬렌 옥사이드 화합물, 및 임의로 추가의 공단량체가 다시 첨가된다. 첨가된 불포화 카복실산 무수물의 양에 대해 알킬렌 옥사이드 화합물(들)의 양을 선택함으로써 아민 작용기와 하이드록실기 사이의 거리가 앞에서 기재한 바와 같이 조절될 수 있으며, 여기에 특히 제레비티노프-활성 수소 몰당 1몰 초과량의 알킬렌 옥사이드 화합물이 첨가된다. 이들 2가지 작용기의 상호간의 거리는 또한 추가의 공단량체 첨가에 의해 영향받을 수 있다. 앞에서 이미 언급한 바와 같이, 제레비티노프-활성 H 원자 당 1개 초과기의 아민 작용기를 혼입할 가능성을 제공하기 위하여, 추가의 카복실산 무수물, 및 이것이 완전히 반응하는 경우 추가의 알킬렌 옥사이드 화합물이 첨가될 수 있다.
- [0109] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)가 이하 구체적으로 기재될 것이며, 본 발명은 하기 기재로 제한되지 않는다:
- [0110] 본 발명에 따른 방법의 일 구체예에서, H-작용성 화합물이 먼저 DMC 촉매와 함께 반응기/반응기 시스템 내에 위치한다. H-작용성 출발 화합물에서 임의의 미량의 염기를 중화하거나 방법을 일반적으로 좀더 안정하게 만들기 위해, H-작용성 화합물이 DMC 촉매와 접촉하기 전에 소량의 무기 광산, 바람직하게 인산을 임의로 H-작용성 화합물에 첨가할 수 있다.
- [0111] 50 내지 160 °C, 특히 60 내지 140 °C, 가장 특히 바람직하게 70 내지 140 °C의 온도로 가열한 후, 바람직한 방법 변형에서 반응기 내용물을 바람직하게 10 내지 60분의 시간에 걸쳐 교반하면서 불활성 기체로 스트리핑한다. 불활성 기체를 사용한 스트리핑 중에 불활성 기체를 액체상 내로 통과시킴에 의해 휘발성 성분들을 제거함과 동시에 5 내지 500 mbar의 절대압으로 진공을 적용한다. 전형적으로 5 내지 20 중량%의 하나 이상의 알킬렌 옥사이드(반응기에 들어 있는 H-작용성 화합물의 양을 기준으로 하여 소량의 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 및/또는 추가의 공단량체를 임의로 이미 포함하고 있음)를 계량하여 투입한 후, DMC 촉매를 활성화한다.
- [0112] 하나 이상의 알킬렌 옥사이드 및 임의로 소량의 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 및/또는 추가의 공단량체의 첨가는 반응기 내용물을 50 내지 160 °C, 바람직하게 60 내지 140 °C, 특히 바람직하게 70 내지 140 °C의 온도로 가열하기 전, 중 또는 후에 이루어질 수 있으며; 이는 바람직하게 스트리핑 후 수행된다. 촉매 활성화는 반응기 압력의 가속화된 강하로 그 자체가 분명해지는데, 이는 알킬렌 옥사이드 변환/불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 변환의 개시를 나타낸다.
- [0113] 임의로 계량 투입하고자 하는 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 및/또는 추가 공단량체의 양과 함께 알킬렌 옥사이드 또는 알킬렌 옥사이드 혼합물의 목적하는 양이 반응 혼합물에 계속하여 공급될 수 있으며, 20 내지 200 °C, 그러나 바람직하게 50 내지 160 °C의 반응 온도가 선택된다. 많은 경우에 반응 온도는 활성화 온도와 동일하다. 불포화 사이클릭 카복실산 무수물을 계량 투입하기 전에, 저해제, 예를 들어, 페놀 유도체, 비타민 E 또는 페노티아진이 임의로 반응 혼합물 또는 H-작용성 화합물에 첨가될 수 있다.
- [0114] 종종 촉매 활성화가 매우 신속히 일어나서 촉매 활성화를 위해 알킬렌 옥사이드/불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 분리된 양을 계량 투입하는 것이 생략될 수 있으며, 처음에 임의로 감소된 속도의 계량으로 알킬렌 옥사이드 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 지속적인 계량 투입이 직접 개시될 수 있다. 알킬렌 옥사이드 계량 단계/불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 계량 중에 기재된 범위 내에서 반응 온도도 변화할 수 있다. 알킬렌 옥사이드 및 사이클릭 카복실산 무수물도 상이한 방식으로 반응기에 공급될 수 있다: 예를 들어, 반응기 바닥과 근접한 잘-혼합된 구역에 위치한 침지 파이프 또는 분배링(distributor ring)을 통해 기체상 내로의 계량 또는 액체상 내로의 직접적인 계량이 가능하다.
- [0115] DMC-촉매화 공정에서, 액체상 내로의 계량이 바람직하다.
- [0116] 알킬렌 옥사이드 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물은 사용되는 반응기 시스템의 안전성-관련 압력 한도가 초과되지 않는 방식으로 계속하여 반응기로 공급되어야 한다. 특히 에틸렌-옥사이드-함유 알킬렌 옥사이드 혼합물 또는 순수한 에틸렌 옥사이드의 공-계량의 경우에, 개시 및 계량 단계 중에 충분한 불활성 기체 분압이 반응기 내에 유지되는 것이 보장되어야 한다. 이는, 예를 들어, 비활성 기체 또는 질소를 사용하여 확립될 수 있다.
- [0117] 액체상 내로의 계량의 경우, 예를 들어, 계량구(metering bore)를 분배링의 바닥에 부착시켜, 계량 단위가 자가-공동화(self-emptying)되도록 고안되어야 한다. 일반적으로, 계량 단위 및 출발 물질 저장소로의 반응 매체의 역-흐름은, 예를 들어, 체크 밸브의 조립에 의한 장치-관련 수단에 의해 방지되어야 한다. 알킬렌 옥사이드/카복실산 무수물 혼합물이 계량되는 경우, 당해 알킬렌 옥사이드 및 당해 불포화 사이클릭 카복실산 무수물은 별개로 또는 혼합물 형태로 반응기에 공급될 수 있다. 알킬렌 옥사이드를 서로 그리고 불포화 사이클릭 카복실산 무수물과 함께 예비-혼합하는 것은, 예를 들어, 통상의 계량 라인에 위치한 혼합 단위에 의해 달성될 수 있다.

다("인라인 블렌딩"). 또한, 예를 들어, 열교환기를 통해 지시되는 재순환 루프 내로 펌프압 사이드 상에서 알킬렌 옥사이드 및 임의로 불포화 사이클릭 카복실산 무수물을 개별적으로 또는 예비-혼합된 형태로 계량하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 반응 매체와의 철저한 혼합을 위해, 고-전단 혼합 단위를 알킬렌 옥사이드/카복실산 무수물/반응 매체 스트림 내로 통합시키는 것이 유리하다. 발열성 개환 부가 반응의 온도는 냉각에 의해 목적하는 수준으로 유지된다. 발열 반응용 중합 반응기의 디자인과 관련된 선행기술(예: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, pp. 167 ff, 5th Ed., 1992)에 따르면, 이러한 냉각은 일반적으로 반응기 벽(예: 이중-벽 재킷, 하프-파이프 코일)을 통하거나, 예를 들어, 냉각 코일, 냉각 플러그, 플레이트, 튜브 번들 또는 믹서 열교환기에서 재순환 루프내 외부적으로 및/또는 반응기 내부적으로 배열된 추가의 열 교환 표면을 이용하여 이루어진다. 이들은 계량 단계의 개시에서도, 즉, 충전 수준이 낮은 상태에서도 효과적인 냉각이 달성될 수 있도록 고안되어야 한다.

[0118] 일반적으로, 통상의 교반 요소의 배치 및 사용에 의해 반응의 모든 단계에서 반응기 내용물의 철저한 혼합이 보장되어야 하며, 여기에서 특히 하나 이상의 단계에 배열된 교반기 또는 충전 높이를 초과하여 넓은 면적에 걸쳐 작용하는 교반기 유형이 적합하다(참조: 예를 들어, Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1st Ed. (1990), p. 188-208). 여기에서 특별히 기술적으로 관련있는 것은 전반적인 반응기 내용물에 평균적으로 도입되는 혼합 에너지이고, 이 혼합 에너지는 일반적으로 0.2 내지 5 W/l 범위이며, 상응하게 더 높은 국소 에너지가 임의로 낮은 충전 수준에서 교반 요소 자체의 영역으로 투입된다. 최상의 교반 작용을 달성하기 위하여, 용기 바닥까지 연장될 수도 있는 배플(예: 평면 또는 튜브형 배플)과 냉각 코일(또는 냉각 플러그)의 조합이 반응기 내에 일반적인 선행기술에 따라 배열될 수 있다. 반응의 임계 단계에서 특히 높은 에너지 투입을 보장하기 위하여, 혼합 단위의 교반 효율도 충전 수준에 따라 계량 단계 중에 변화될 수 있다. 예를 들어, 반응 시작에 존재할 수 있는 고체-함유 분산액을, 예를 들어, 수크로즈가 특히 집중적으로 사용되는 경우, 혼합하는 것이 유리할 수 있다.

[0119] 또한, 특히 고체 H-작용성 출발 화합물을 사용하는 경우, 교반 단위의 선택에 의해 반응 혼합물에 고체가 충분히 분산되도록 보장하여야 한다. 여기에서는 바다-기초의 교반 단계 및 특히 현탁에 적합한 교반 요소가 바람직하게 사용된다. 또한, 교반기 기하형태는 반응 산물의 발포를 감소시키는 방향으로 기여하여야 한다. 예를 들어, 잔류 에폭사이드가 1 내지 500 bar 범위의 절대압에서 진공하에 부가적으로 제거되는 경우 계량의 종료 후 및 후-반응 단계에 반응 혼합물의 발포가 관찰될 수 있다. 액체 표면의 지속적인 철저한 혼합을 달성하는 교반 요소가 이러한 경우에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 요건에 따라, 교반기 자루(shaft)가 용기내 바닥 베어링 및 임의로 추가의 지지 베어링을 가진다. 교반기 자루는 상부 또는 바닥으로부터 구동될 수 있다(자루는 중심으로 또는 중심을 달리하여 배열됨).

[0120] 대안적으로, 열교환기를 통해 지시되는 재순환 루프 만을 사용하여 필요한 철저한 혼합을 달성하거나, 추가의 혼합 구성요소로서 교반 단위에 부가하여 이를 작동시키는 것도 가능하며, 반응기 내용물은 필요한 만큼 재순환된다(전형적으로 1 내지 50 회/시간).

[0121] 본 발명에 따른 방법을 수행하는데 매우 상이한 유형의 반응기가 적합하다. 바람직하게, 1:1 내지 10:1의 높이/직경 비를 나타내는 원통형 용기가 사용된다. 적합한 반응기 바닥은, 예를 들어, 구면의, 움푹 들어간, 편평한 또는 원뿔형 바닥이다.

[0122] 단계 a)에서 알킬렌 옥사이드 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 및 임의로 추가의 공단량체의 계량 이후에는 잔류하는 알킬렌 옥사이드/불포화 사이클릭 카복실산 무수물/추가의 공단량체가 반응 완료되는 후-반응 단계가 뒤따른다. 반응 용기 내에 추가의 압력 강하가 검출될 수 없을 때 후-반응 단계가 종료된다. 반응 단계 후 임의로 1 내지 500 mbar의 절대압 진공하에 또는 스트리핑에 의해 미량의 미반응 알킬렌 옥사이드/불포화 사이클릭 카복실산 무수물이 정량적으로 제거될 수 있다. 스트리핑에 의해, 휘발성 성분, 예를 들어, (잔류) 알킬렌 옥사이드를 불활성 기체 또는 수증기를 액체상 내로 통과시켜 제거하는 한편, 동시에 진공을 적용한다(예를 들어, 5 내지 500 mbar의 절대압에서 불활성 기체를 통과시킴). 진공 하에 또는 스트리핑에 의해 휘발성 성분, 예를 들어, 미반응 에폭사이드를 제거하는 것이 20 내지 200 °C, 바람직하게 50 내지 160 °C의 온도에서, 바람직하게 교반하면서 수행된다. 이러한 스트리핑 작업은 불활성 기체 또는 수증기의 스트림이 산물 스트림에 대해 반대 방향으로 통과하는 소위 스트리핑 칼럼에서 수행될 수도 있다. 불활성 기체를 이용한 스트리핑은 바람직하게 수증기의 부재하에 수행된다. 일정압에 도달하거나 휘발성 성분이 진공 및/또는 스트리핑에 의해 제거된 후, 산물이 반응기로부터 방출될 수 있다.

[0123] 방법 변형 A)에서, 알킬렌 옥사이드 계량/추가 공단량체의 계량이 중단되고, 임의로 후-반응 단계 후에 불포화

사이클릭 카복실산 무수물이 반응기에 공급되며, 목적하는 양의 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 공급 후에 알킬렌 옥사이드 계량/추가 공단량체의 계량이 재개되는 방식으로 단계 a)에서의 사이클릭 카복실산 무수물의 계량이 수행될 수도 있다. 이 공정은 물론 하나의 반응 배치 중에 수회 반복될 수도 있다. 이 공정에서는 최종 알킬렌 옥사이드 블록이 출발 화합물로 사용된 H-작용성 화합물로부터의 활성 H 원자 몰당 1몰 초과량의 알킬렌 옥사이드를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 여기에서도, 불포화 사이클릭 카복실산 무수물을 계량 투입하기 전에 저해제, 예를 들어, 페놀 유도체, 비타민 E 또는 페노티아진을 반응 혼합물 또는 H-작용성 화합물에 임의로 첨가할 수 있다.

[0124] 계량 단계 중에 알킬렌 옥사이드 계량 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 계량, 즉, 이들 2가지 성분의 공동 계량에서 계량 속도비의 지속적 또는 단계적인 변화도, 예를 들어, 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 계량된 스트림 대 알킬렌 옥사이드/알킬렌 옥사이드들의 계량된 스트림의 비가 0:1 내지 1:0의 값을 취하도록 할 수 있다.

[0125] DMC 촉매의 특성은, 예를 들어, 다량의 출발물질, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸 올프로판, 솔비톨 또는 수크로즈에 의해 유발되는 고농도의 하이드록실기, 및 반응 혼합물 또는 출발물질 또는 출발물질들의 극성 불순물에 대한 이들의 뚜렷한 민감도이다. 그러면 반응 개시 단계 중에 DMC 촉매는 중합-활성 형태로 변환될 수 없다. 불순물은, 예를 들어, 물 또는 다수의 하이드록실기를 인접하여 갖는 화합물, 예컨대 탄수화물 및 탄수화물 유도체일 수 있다. 서로 인접한 카보닐기 또는 하이드록실기에 인접한 카보닐기를 갖는 물질도 촉매 활성에 유해한 영향을 준다.

[0126] 그럼에도 불구하고, 촉매독으로 간주하고자 하는 고농도의 OH기를 갖는 출발물질 또는 불순물을 갖는 출발물질을 DMC-촉매화 알킬렌 옥사이드 부가 반응에 적용할 수 있기 위해서는 하이드록실기 농도가 감소되거나 촉매독이 무해하게 되어야 한다. 이러한 목적으로, 예비중합체가 먼저 염기성 촉매작용에 의해 이들 출발 화합물로부터 제조될 수 있으며, 후처리 후 예비중합체는 DMC 촉매작용에 의해 높은 물질량을 갖는 목적하는 알킬렌 옥사이드 부가 산물로 변환된다. 이들 예비중합체는, 예를 들어, 출발물질로 적합한 상기-언급된 "예비-제조된 알킬렌 옥사이드 부가 산물"을 포함한다. 본 공정은 예비중합체를 통해 도입되는 미량의 염기성 촉매에 의한 DMC 촉매의 불활성화를 배제하기 위해, 종종 염기성 촉매작용에 의해 얻어지는 이러한 예비중합체가 매우 조심스럽게 후처리되어야 한다는 불편을 안고 있다.

[0127] 이러한 불편은 소위 지속적인 출발물질 계량 방법에 의해 극복될 수 있으며, 여기에서 중요한 출발 화합물은 반응기에 위치하지 않고 반응 중에 알킬렌 옥사이드와 함께 반응기로 계속하여 공급된다. 이 방법에서 예비중합체는 반응의 출발물질 매체로서 반응기에 위치할 수 있으며, 제조되는 소량의 산물을 출발물질 매체로서 사용하는 것도 가능하다. 이에 따라 추가의 알킬렌 옥사이드 첨가에 적합한 예비중합체를 먼저 별개로 제조하여야 할 필요가 없다.

[0128] 따라서, 본 발명에 따른 방법의 단계 a)의 변형 B)에서, 출발물질 폴리올 및 DMC 촉매가 반응 시스템에 위치하며, H-작용성 화합물이 알킬렌 옥사이드 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물과 함께 지속적으로 공급된다. 단계 a)에서 출발물질 폴리올로서 적합한 것은 각 경우에, 예를 들어, 3 내지 1000 mg KOH/g, 바람직하게 3 내지 300 mg KOH/g 범위의 OH 개수를 나타내는 알킬렌 옥사이드 부가 산물, 예를 들어, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리에스테르 카보네이트 폴리올, 폴리에테르 카보네이트 폴리올, 및/또는 단계 a)에 따라 별개로 제조된 중간체 산물이다. 단계 a)에 따라 별개로 제조된 중간체 산물은 바람직하게 단계 a)에서 출발물질 폴리올로 사용된다.

[0129] 본 구체예 B)의 덜 바람직한 변형에서, 알킬렌 옥사이드 계량 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 계량에서 계량 속도비의 지속적 또는 단계적인 변화도, 예를 들어, 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 계량된 스트림 대 알킬렌 옥사이드/에폭사이드의 계량된 스트림의 비가 0:1 내지 1:0의 값을 취하도록 3가지 성분의 계량 단계 중에 가능하다. 본 구체예는 덜 균질한 형태로 단계 a)에 따른 중간체 산물을 산출하므로 덜 바람직하다.

[0130] 단계 a)의 구체예 B)에서, H-작용성 화합물의 계량 및 알킬렌 옥사이드 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 계량은 바람직하게 동시에 종료되거나, H-작용성 화합물과 알킬렌 옥사이드의 첫 번째 부분량 및 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 첫 번째 부분량이 먼저 함께 계량 투입된 다음 알킬렌 옥사이드와 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 두 번째 부분량이 계량 투입되며, 알킬렌 옥사이드의 첫 번째 및 두 번째 부분량과 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 첫 번째 및 두 번째 부분량의 합계는 단계 a)에서 사용되는 하나 이상의 알킬렌 옥사이드 또는 하나 이상의 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 총량에 상응한다. 첫 번째 부분량은 바람직하게 단계 a)에서 계량 투입하고자 하는 알킬렌 옥사이드 총량의 60 내지 98 중량%이고 두 번째 부분량은 40 내지 2 중량%

이다. 첫 번째 부분량은 바람직하게 단계 a)에서 계량 투입하고자 하는 하나 이상의 불포화 사이클릭 카복실산 무수물 총량의 0 내지 100 중량%이고 두 번째 부분량은 100 내지 0 중량%이다.

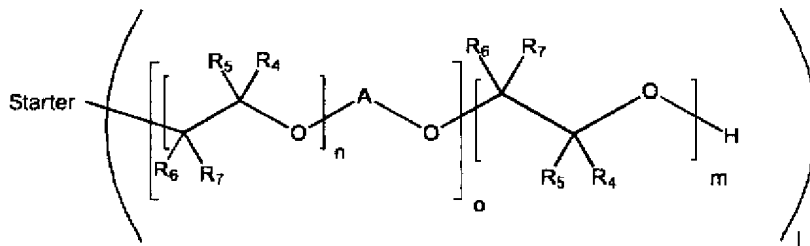
- [0131] 알킬렌 옥사이드의 조성 및/또는 하나 이상의 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 조성/계량 속도가 H-작용성 화합물의 계량 종료 후 변화하는 경우, 다중-블록 구조를 지닌 산물이 방법 변형 B)에 따라 제조될 수도 있다. 방법 변형 B)에서도, 특히 바람직하게 최종 알킬렌 옥사이드 블록이 출발 화합물로 사용된 H-작용성 화합물로부터의 활성 H 원자 몰당 1몰 초과량의 알킬렌 옥사이드를 포함하도록 알킬렌 옥사이드 계량 전에 불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 계량이 종료되는 것이 바람직하다. 시약들의 계량 후에 후-반응 단계가 뒤따를 수 있으며, 여기에서 알킬렌 옥사이드/불포화 사이클릭 카복실산 무수물의 소모가 압력을 감시함으로써 정량화될 수 있다. 일정한 압력에 도달하면, 임의로 진공을 적용한 후에 또는 상기 기재한 바와 같이 미반응 알킬렌 옥사이드를 제거하기 위해 스트리핑함으로써 산물을 방출할 수 있다.
- [0132] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)의 변형 C)에서, 중간체 산물이 전적으로 지속적으로 제조될 수 있다. 이 목적을 위하여, 알킬렌 옥사이드 및 H-작용성 화합물 그리고 불포화 사이클릭 카복실산 무수물과 함께 알콕실화 조건 하에 반응기 또는 반응기 시스템에 DMC 촉매를 지속적으로 공급하며, 미리 선택가능한 평균 체류 시간 후에 반응기 또는 반응기 시스템으로부터 산물을 지속적으로 제거한다. 방법 변형 C)에서, 제3의 지속적으로 작동하는 반응기가 후-반응기 및 실제 반응기 사이에 위치하고 제3의 반응기 내로만 하나 이상의 알킬렌 옥사이드가 지속적으로 계량 투입되는 반응기 캐스캐이드(reactor cascade)를 반응기 시스템으로 사용하는 것이 바람직하다. 방법 변형 C)의 특히 바람직한 구체예에서, 최종 알킬렌 옥사이드 블록은 출발 화합물로 사용된 H-작용성 화합물로부터의 활성 H 원자 몰당 1몰 초과량의 알킬렌 옥사이드를 포함한다.
- [0133] 계속되는 후-반응 단계가, 예를 들어, 반응기 캐스캐이드 또는 튜브형 반응기에서 뒤따를 수 있다. 상기 기재한 바와 같이, 휘발성 성분이 진공 하에 및/또는 스트리핑에 의해 제거될 수 있다.
- [0134] DMC-촉매화 부가 단계 a)에 따라 얻어지는 불포화 폴리에테르 에스테르 폴리올의 OH 개수는 바람직하게 3 mg KOH/g 내지 200 mg KOH/g, 특히 바람직하게 10 내지 60 mg KOH/g, 가장 특히 바람직하게 20 내지 50 mg KOH/g의 값을 나타낸다.
- [0135] OH 개수는, 예를 들어, DIN 53240에 특정된 바와 같이 적정분석에 의해 또는 NIR에 의해 분광학적으로 결정될 수 있다.
- [0136] 등가 물질량(equivalent molar mass)은 활성 수소 원자를 함유하는 물질의 총 질량을 활성 수소 원자의 개수로 나눈 것으로 이해된다. 하이드록시기-함유 물질의 경우, 이는 다음과 같이 OH 개수와 관련된다:
- [0137] 등가 물질량 = 56,100 / OH 개수 [mg KOH/g]
- [0138] 향노화제, 예를 들어, 항산화제가 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에 따라 얻을 수 있는 중간체 산물에 임의로 첨가될 수 있다.
- [0139] 본 발명에 따른 방법의 단계 b)가 하기에서 구체적으로 기재될 것이다. 이 기재는 또한 실시예에 의거하여 제공되며 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않는다.
- [0140] 단계 b)의 경우, 적합한 아민이 단계 a)의 산물과 0 °C 내지 150 °C, 바람직하게 10 °C 내지 100 °C 및 특히 바람직하게 20 °C 내지 80 °C의 온도에서 반응한다. 일차 아미노기 대 첨가될 수 있는 이중 결합의 몰비는, 예를 들어, 약 1:1 내지 1.1:1이다. 비록 반응이 아세트산구리, 염화주석 또는 아세트산을 사용하여 촉매될 수 있지만, 촉매의 첨가 없이 수행되는 것이 바람직하다.
- [0141] 일반적으로, 반응 용기 내에 위치한 단계 a)로부터의 중간체 산물에 불활성 기체 하에 아민이 공급되며 언급된 온도에서 1 시간 내지 약 48 시간의 기간 동안 교반된다. 아민을 단계 a)로부터의 중간체 산물과, 예를 들어, 공동의 계량 라인에 위치한 혼합 단위를 통해 예비혼합하는 것도 마찬가지로 가능하다("인라인 블렌딩").
- [0142] 반응의 진행을 통상의 방법, 예를 들어, 온라인 또는 오프라인으로 수행되는 기체 크로마토그래피 분석 또는 분광학적 방법, 예를 들어, NMR 또는 IR 분광법에 의해 감시할 수 있다. 미량의 미반응 아민 또는 임의의 과량의 아민을 반응 단계 후에 임의로 1 내지 500 mbar의 절대 압력의 진공하에 또는 스트리핑에 의해 정량적으로 제거할 수 있다.
- [0143] 단계 b)에서 아민 또는 아민들과 단계 a)로부터의 성분의 반응은 원칙적으로 단계 a)에 따른 성분의 제조와 동일한 반응기에서 이루어질 수 있다. 그러나, 단계 b)에 따른 반응을 상이한 반응기에서 수행하는 것이 바람직

한데, 왜냐하면 반응기에 남아있는 미량의 아민이 후속의 DMC-촉매화 단계 a)의 실행을 방해할 수 있기 때문이다.

[0144] 매우 일반적으로 항상 불활성 기체 대기하에 폴리우레탄(우레아) 적용에 폴리올을 취급하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 이는 특히, 예를 들어, 촉매의 분리 전에 알칼리 금속 하이드록시드 촉매작용으로 형성되는 통상의 알칼리성 폴리에테르 폴리올 또는 아민 촉매작용에 의해 얻어지는 산물의 경우 그러하다. 산소를 배제시킨 취급과 보관이 또한, 염을 포함하지 않고 후처리되며 안정화된 중간체 및 최종 산물 또는 DMC 촉매 작용으로 제조되는 중간체 및 최종 산물에 대해 권장된다. 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 하이드록시-아미노 중합체 및 단계 a)에 따라 얻을 수 있는 이들의 전구체의 경우에도 동일하다. 적합한 불활성 기체는, 예를 들어, 비활성 기체, 질소 또는 이산화탄소이며; 비활성 기체 또는 질소가 특히 적합하다. 산소의 유입을 방지함에 의해, 산물의 변색을 가능한 한 최대로 피할 수 있으며; 이는 특히 점도를 저하시켜 (중간체) 산물의 취급을 촉진하는데 일반적으로 사용되는 상승된 온도의 경우 그러하다. 또한, 유의적으로 더 적은 피옥사이드기도 불활성 기체 대기하에 형성되며; 피옥사이드기는 에테르 결합의 분해와 함께 추가의 저 분자량 산화적 분해 산물, 예를 들어, 아세트알데히드, 메탄올, 포름산, 포름산 에스테르, 아세톤 및 포름알데히드의 형성을 유발한다. 따라서, (중간체) 산물 내의 고 휘발성 유기 화합물의 함량이 저하될 수 있으며, 불쾌한 악취, 건강의 손상 및 품질 저하를 피할 수 있다.

[0145] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 하이드록시-아미노 중합체에 관한 것이며, 여기에서 알킬렌 옥사이드 화합물의 양 대 카복실산 무수물의 양의 비는 적어도 1.1:1, 바람직하게 적어도 2:1, 특히 바람직하게 적어도 2.5:1이고, 여기에서 하이드록시-아미노 중합체는 더욱 바람직하게 정제되지 않는다.

[0146] 특히 바람직하게, 본 발명에 따른 하이드록시-아미노 중합체는 화학식 (VII)에 따른 구조를 나타낸다:



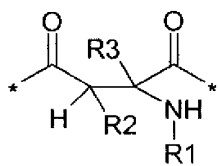
(VII)

[0147]

[0148] 상기 식에서

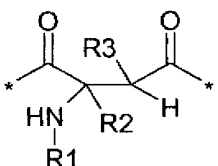
[0149] "starter"는 H-작용성 출발 화합물 라디칼을 나타내고,

[0150] A는 하기 화학식 (VIIIa) 또는 (VIIIb)의 구조를 나타내는 아스파테이트기를 나타내며:



(VIIIa)

[0151]



(VIIIb),

[0152]

[0153] 여기에서

[0154] R2 및 R3는 서로 독립적으로 수소 또는 지방족 또는 방향족 라디칼을 나타내고, R2 및 R3는 지환족 환 시스템의 일부일 수도 있으며,

[0155] R1은 수소 또는 헤테로원자, 특히 질소 원자 또는 산소 원자를 함유할 수도 있는 지방족, 지환족 또는 방향족

라디칼, 뿐만아니라 하이드록시기를 나타내고,

- [0156] R4, R5, R6 및 R7은 서로 독립적으로 수소 또는 지방족 또는 방향족 라디칼을 나타내며, R5 및 R6은 지환족 환 시스템의 일부일 수도 있고,
- [0157] l은 H-작용성 출발 화합물의 제레비티노프-활성 수소 원자의 개수를 나타내며,
- [0158] m, n 및 o는 서로 독립적으로 정수이고, 여기에서 n, o = 0 또는 ≥ 1 이며 $m \geq 2$ 이고,
- [0159] n, m은 바람직하게 2 내지 430, 특히 3 내지 430, 바람직하게 4 내지 430이며,
- [0160] o는 바람직하게 1 내지 100, 특히 1 내지 50 및 바람직하게 1 내지 10이고,
- [0161] 여기에서 화학식 (VII)에 나타낸 구조의 등가 물질량은 18,900 g/몰의 값을 초과하지 않는다.
- [0162] 상기-언급된 화학식 (VII)의 구조에서, 변수 o는 따라서 화합물 각 분자에 대해 독립적으로 선택될 수 있다.
- [0163] 본 발명은 부가적으로 본 발명에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 하이드록시-아미노 중합체와 폴리소시아네이트의 반응으로 얻을 수 있는 폴리우레탄 우레아 중합체에 관한 것이다. 이러한 목적으로, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 하이드록시-아미노 중합체는 단독으로 또는 임의로 추가의 이소시아네이트-반응성 성분과의 혼합물로서 임의로 발포제, 촉매 및 임의로 추가의 첨가제, 예를 들어, 세포 안정화제의 존재하에 유기 폴리소시아네이트와 반응할 수 있으며, 이에 따라 고체 또는 발포성 폴리우레탄 우레아의 성분으로 사용될 수 있다. 결과적으로, 본 발명은 또한, 폴리우레탄 우레아, 바람직하게 고체 또는 발포성 폴리우레탄 우레아, 특히 본 발명에 따른 하이드록시-아미노 중합체를 포함하는 코팅 시스템을 제공한다.
- [0164] 적합한 폴리소시아네이트는, 예를 들어, 문헌(W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pages 75 to 136)에 기재된 바와 같은 지방족, 지환족, 방향지방족, 방향족 및 헤테로사이클릭 폴리소시아네이트, 예를 들어, 화학식 (IX)의 화합물이다:
- [0165] $Q(NCO)_n$ (IX)
- [0166] 상기 식에서
- [0167] n = 2 내지 4, 바람직하게 2 내지 3이고,
- [0168] Q는 2 내지 18개, 바람직하게 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 4 내지 15개, 바람직하게 6 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 지환족 탄화수소 라디칼, 또는 8 내지 15개, 바람직하게 8 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 방향지방족 탄화수소 라디칼을 나타낸다.
- [0169] 예를 들어, 이들은 EP 0 007 502 A1호, 7 내지 8쪽에 기재된 바와 같은 폴리소시아네이트이다. 일반적으로 바람직한 것은 상업적으로 쉽게 입수할 수 있는 폴리소시아네이트, 예를 들어, 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 및 이들 이성체의 임의 혼합물("TDI"); 예컨대 아닐린-포름알데히드 축합 및 후속의 포스겐화에 의해 제조되는 폴리페닐폴리메틸렌 폴리소시아네이트("조 MDI"), 및 카보다이미드기, 우레탄기, 알로파네이트기, 이소시아누레이트기, 우레아기 또는 비우렛기를 함유하는 폴리소시아네이트("개질된 폴리소시아네이트"), 특히 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 또는 4,4'- 및/또는 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 유래의 개질된 폴리소시아네이트이다. 우레탄기-함유 폴리소시아네이트(예비중합체)는, 예를 들어, 폴리소시아네이트와 폴리리시놀레산 에스테르 폴리올 또는 임의의 목적하는 기타 폴리올(예를 들어, 통상의 폴리올)의 반응 산물일 수 있다. 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'- 및 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐폴리메틸렌 폴리소시아네이트("다핵(polynuclear) MDI")로 구성된 그룹 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물이 폴리소시아네이트로서 바람직하게 사용되며; 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐폴리메틸렌 폴리소시아네이트를 포함하는 혼합물이 폴리소시아네이트로서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0170] 상기-언급된 폴리소시아네이트 이외에, 통상의 폴리에테르 폴리올이 부가적으로 폴리우레탄 (우레아) 중합체의 제조에 사용될 수도 있다. 본 발명의 의미 범위 내에서 통상의 폴리에테르 폴리올은 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 출발 화합물의 알킬렌 옥사이드 부가 산물인 화합물, 즉, ≥ 3 mg KOH/g 내지 ≤ 1000 mg KOH/g, 바람직하게 ≥ 5 mg KOH/g 내지 ≤ 600 mg KOH/g의 DIN 53240에 따른 하이드록실 개수를 나타내는 폴리에테르 폴리올을 지칭한다. 이러한 폴리올의 예는 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 ≥ 3 mg KOH/g 내지 ≤ 1000 mg KOH/g, 바람직하게 ≥ 5 mg KOH/g 내지 ≤ 600 mg KOH/g의 DIN 53240에 따른 하이드록실 개수를 나타

낼 수 있다. 통상의 폴리에테르 폴리올을 제조하는데 사용되는 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 출발 화합물은 대부분 2 내지 8개, 바람직하게 3 내지 6개, 특히 바람직하게 3개의 작용기를 가지며, 출발 화합물은 바람직하게 하이드록시-작용성이다. 하이드록시-작용성 출발 화합물의 예로는 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-헥탄디올, 1,12-도데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리에탄올아민, 펜타에리트리톨, 솔비톨, 수크로즈, 하이드로퀴논, 피로카테콜, 레소르시놀, 비스페놀 F, 비스페놀 A, 1,3,5-트리하이드록시벤젠, 포름알데히드 및 페놀 또는 멜라민 또는 우레아의 메틸올기-함유 축합 산물을 들 수 있다. 글리세롤 및/또는 트리메틸올프로판이 출발 화합물로서 바람직하게 사용된다.

[0171] 통상의 폴리에테르 폴리올용의 적합한 알킬렌 옥사이드는, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드 또는 2,3-부틸렌 옥사이드 및 스티렌 옥사이드이다. 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드가 개별적으로, 혼합물로 또는 연속하여 반응 혼합물에 바람직하게 공급된다. 알킬렌 옥사이드가 연속하여 계량 투입되는 경우, 제조되는 산물은 블록 구조를 갖는 폴리에테르 쇄를 함유한다. 에틸렌 옥사이드 블록을 갖는 산물은, 예를 들어, 시스템에 유리한 이소시아네이트 반응성을 부여하는 일차 말단기의 농도 증가를 특징으로 한다.

[0172] 마지막으로, 본 발명은 폴리우레탄 우레아 중합체의 제조에 대한 본 발명에 따른 하이드록시-아미노 중합체의 용도에 관한 것이다.

[0173] 본 발명은 예시적인 구체예를 참조하여 하기에서 더욱 구체적으로 설명된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0174] **측정 및 결정 방법:**

[0175] **OH 개수, 산 개수, 아민 개수 및 점도**

[0176] OH 개수의 결정은 DIN 53240에 특정된 바와 같이 수행하였다. 산 개수의 결정은 DIN EN ISO 2114에 특정된 바와 같이 수행하였다. 아민 개수의 결정은 DIN 53176에 특정된 바와 같이 수행하였다. 점도는 DIN 53018(스핀들 유형 CC27, 진단 속도 범위 16-128 s⁻¹)에 특정된 바와 같이 회전 점도계(Physica MCR 51, 제조업자: Anton Paar)를 사용하여 결정하였다.

[0177] **물질량 분포**

[0178] 물질량 분포를 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 이용하여 결정하였다. 사용된 디바이스는 Agilent로부터의 Agilent 1100 계열이었다. 분자량 분포 M_w/M_n에 대한 다분산도 PD를 표시하였고, 여기에서 M_w는 중량-평균 물질량을 나타내며, M_n은 수-평균 물질량을 나타낸다. 추가 정보는 다음과 같다:

[0179] - 칼럼 조합: 1 PSS 예비칼럼, 5 μl, 8 x 50 mm; 2 PSS SVD, 5 μl, 100 Å, 8 x 300 mm; 2 PSS SVD, 5 μl, 1000 Å, 8 x 300 mm; PSS는 칼럼 제조업체이다(중합체 표준 용액, Mainz)

[0180] - 평가 소프트웨어: PSS로부터의 WIN GPC

[0181] - 용매: THF(Merck LiChrosolv)

[0182] - 유속: 1 ml/분

[0183] - 검출기 유형: RI 검출기(굴절률), Shodex RI 74

[0184] - 사용된 보정 표준: 폴리스티렌계 PSS 보정 표준.

[0185] **사용된 원료물질**

[0186] **알킬렌 옥사이드/산 무수물 부가에 대한 촉매(DMC 촉매):**

[0187] 아연 헥사시아노코발테이트, tert-부탄올 및 1000 g/몰의 수-평균 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 이중 금속 시아나이드 촉매; WO 01/80994 A1호의 실시예 6에 기재됨.

- [0188] **Ambosol[®]**: 침전된, 콜로이드성, 합성에 의해 제조된 마그네슘 실리케이트, PQ 유럽으로부터 구입.
- [0189] **폴리올 A**: KOH 촉매작용에 의해 프로필렌 글리콜에 에틸렌 옥사이드를 첨가하여 얻어진 폴리에테르; OH 개수: 190 mg KOH/g, 수-평균 물질량: 591 g/몰
- [0190] **실시예:**
- [0191] A) DMC 촉매작용에 의한 알킬렌 옥사이드/말레산 무수물 공중합체의 제조(단계 a)에 따른 예비중합체)
- [0192] 233.7 g(396 mmol)의 폴리올 A 및 0.25 g의 85% 인산을 2-리터 실험실 오토클레이브 안에 질소 대기하에 위치시키고 실온에서 30분간 교반하였다(800 rpm의 프로펠러 교반기). 0.601 g의 DMC 촉매 첨가 후, 오토클레이브 안의 내용물을 130 °C에서 30분간 스트리핑하고 100 내지 120 mbar의 절대압에서 450 rpm으로 교반하면서(프로펠러 교반기) 액체 수준 밑으로 위치한 분배링을 통해 분당 50 ml의 질소를 도입하였다. 130 °C에서 800 rpm으로 교반하면서, 156.5 g의 프로필렌 옥사이드 및 469.7 g의 에틸렌 옥사이드 혼합물을 2.02 시간에 걸쳐 오토클레이브의 헤드 공간 안으로 계량 투입하고, 계량은 0.05 bar의 절대압에서 시작하였다. 20분의 후-반응 시간 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 0.627 g의 비타민 E 및 77.9 g(794 mmol)의 말레산 무수물을 오토클레이브에 첨가하였다. 충전 노즐을 폐쇄한 후, 25 °C에서 산소압을 4 bar의 절대압 이하로 4회 적용한 다음 과압을 대기압으로 완화시켜 잔류 산소를 제거하였다. 80 °C로 가열한 후, 65.6 g의 프로필렌 옥사이드 및 197.0 g의 에틸렌 옥사이드 혼합물을 2.65 시간에 걸쳐 오토클레이브의 헤드 공간 안으로 계량 투입하였다. 30 분의 후-반응 시간 후, 산물을 30분간 10 mbar의 절대압에서 80 °C로 가열한 다음; 0.214 g의 비타민 E를 첨가하였다.
- [0193] 1102.4 g의 중간체 산물을 2-리터 3구 플라스크 내로 도입하였다. 질소를 사용하여 3회 배출(evacuation) 및 제거(relief)한 후, 88.2 g의 Ambosol[®] 을 80 °C에서 질소 역류로 첨가하였다. 플라스크 내용물을 3 시간 동안 80 °C에서 교반한 다음, 80 °C 및 1 mbar의 절대압에서 추가의 3 시간 동안 가열하였다. 그 후, Ambosol[®]을 스팀 스트림(약 100 °C)으로 가열된 실험실 흡인 필터로 여과하여 분리하였다.
- [0194] 생성된 중간체 산물은 25 °C에서 1854 mPas의 점도, 38 mg KOH/g의 OH 개수 및 10 ppm KOH의 산 개수를 나타내었다. 1.38의 다분산도(Mw/Mn)가 크기 배제 크로마토그래피로 결정되었다. 이렇게 낮은 다분산도는 중축합 반응에 의해 제조된 불포화 폴리에스테르를 사용하여 달성될 수 없는데, 왜냐하면 이렇게 제조된 산물의 물질량은 슈츠-플로리(Schultz-Flory) 분배에 적용되는 반면, DMC 촉매 작용에 의해 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 중간체 산물은 유의적으로 더 좁은 푸아송 분포(Poisson distributions)를 나타내기 때문이다.
- [0195] B) A)로부터의 중간체 산물과 N-부틸아민의 반응(단계 b)
- [0196] 100 g(33.8 mmol)의 단계 A)로부터의 중간체 산물을 환류 응축기, 내부 온도계 및 자석 교반기가 달린 500 ml의 4-구 플라스크 내로 도입하였다. 질소를 사용하여 3회 배출 및 해방시킨 후, 5.0644 g(69.2 mmol)의 N-부틸아민을 질소 역류로 첨가하였다. 몇 분 이내에, 플라스크의 내부 온도가 26 °C에서 34 °C로 상승하였다. 30분 후, 플라스크의 내부 온도가 가열 맨틀을 사용하여 60 °C로 상승하였으며, 당해 온도에서 4 시간 동안 교반하면서 유지되었다.
- [0197] 산물의 점도는 25 °C에서 1635 mPas였다. 측정된 "OH 개수"는 73.4 mg KOH/g이었으며, 이 구체적인 경우에서 측정된 "OH 개수"는 아민 개수와 실제의 OH 개수의 합계였다. 아민 개수는 35 mg KOH/g이었으며, 이는 측정된 "OH 개수"의 약 절반에 해당한다. 전구체에 MSA 혼입의 화학양론은 OH기 당 1 MSA가 사용되도록 선택되었다. 결과는 거의 모든 이중 결합이 반응하였음을 보여준다.