(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
B01J 27/26

(45) 공고일자 2002년11월04일
(11) 등록번호 10-0346929
(24) 등록일자 2002년07월19일

(21) 출원번호 10-1994-0036242
(22) 출원일자 1994년12월23일

(65) 공개번호 특1995-0016872
(43) 공개일자 1995년07월20일

(30) 우선권주장 08/173,290 1993년12월23일 미국(US)
08/345,644 1994년12월01일 미국(US)

(73) 특허권자 아르코 케미컬 테크날러쥐. 엘.피.
미합중국, 델라웨어주 19807, 그린빌, 케네트 파이크 4001, 슈트 238,투 그린빌 크로싱

(72) 발명자 레-칵,바이
미합중국펜실바니아19382웨스트체스터버어밍햄로드1210

(74) 대리인 나영환
이상섭

심사관 : 성영환

(54) 폴리올합성용발포체지지형이중금속시안화물촉매및그제조방법

요약

폴리우레탄 기포-지지 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매들은 에폭시드 중합에 유용한 촉매로서 개시되어 있다. 기포-지지 촉매들은 통상적인 DMC 촉매와 비교하여 제조하기가 쉬우며 비활성적이고 감소된 유도기(period)를 보인다.

이 발명에 따른 촉매는 에폭시드 중합체 생성물로부터 회수될 수 있고 부가적인 에폭시드 중합을 촉매하도록 재사용될 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 에폭시드 중합에 유용한 촉매에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 폴리우레탄 발포체에 지지된 이중 금속 시안화물(이하, " DMC" 라 함) 촉매에 관한 것이다. 발포체 지지형 촉매들은 불포화도가 낮은 폴리에테르 폴리올을 제조하는데 특히 유용하다.

이중 금속 시안화물(DMC) 화합물은 에폭시드 중합용 촉매로서 공지되어 있다. 이 촉매는 활성이 크며, 통상적인 염기 촉매 분해를 이용하여 제조한 유사한 폴리올에 비해 불포화도가 낮은 폴리에테르 폴리올을 생성한다. 통상적인 DMC 촉매들은 금속 염과 금속 시안화물 염의 수용액을 반응시켜 DMC 화합물의 침전물을 형성시킴으로써 제조된다. 그 촉매는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리에테르에스테르 폴리올을 비롯한 여러 중합체 생성물을 제조하는 데 사용할 수 있다. 대부분의 폴리올들은 여러 가지 폴리우레탄 코팅, 탄성 중합체, 밀봉제, 발포체 및 접착제에 유용하다.

통상적인 이중 금속 시안화물 촉매들은 일반적으로 글림과 같은 저 분자량 유기 착화제의 존재 하에서 제조한다. 에테르는 DMC 화합물과 착화되어 에폭시드 중합용 촉매의 활성에 좋은 영향을 미친다. 통상의 한 제조 방법에 있어서, 염화 아연(과량)과 헥사시아노코발트산 칼륨의 수용액을 화합시킨다. 헥사시아노코발트산 아연의 침전 생성물을 수성 글림(디메톡시에탄)과 화합시킨다. 하기의 화학식을 가진 활성 촉매가 생성된다:

$$Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot yH_2O \cdot z\text{글림}$$

통상적인 DMC 촉매의 단점 중 하나는 그들이 에폭시드 중합 반응 중에 폴리에테르 폴리올 혼합물에서 미세하게 분산되거나 실제로 용해된다는 것이다. 중합반응 후에 폴리올로부터 촉매를 제거하는 것이 바람직한데, 그 이유는 촉매 잔류물이 저장 중에 폴리올 중에서 바람직하지 않은 휘발성 물질(프로피온알데히드 등)의 축적을 촉진하기 때문이다. 불행하게도, 종종 DMC 촉매 잔류물은 폴리올에서 완전하게 제거하기가 곤란하며, 보통의 촉매 제거 기술은 일반적으로 DMC 촉매를 불활성화시킨다.

일반적으로, 이중 금속 시안화물 촉매는 에폭시드 중합에 뛰어난 활성을 나타낸다. 그러나 상기 촉매는 다소 비싸기 때문에, 활성을 개선시킨 촉매의 경우, 감소된 분량의 촉매를 사용할 수 있어서 바람직하다.

마지막으로, DMC 촉매는 흔히 " 유도 시간" 을 필요로 한다. 염기성 촉매와 반대로, DMC 촉매는 보통 에폭시드와 개시제 폴리올을 촉매에 노출시킨 직후에는 에폭시드 중합을 시작하지 않을 것이다. 대신에, 촉매를 소량의 에폭시드로 활성화시켜 그것을 안정화시킨 후에 나머지 에폭시드의 첨가를 시작해야 한다. 통상, 유도시간이 한 시간 이상이면 폴리을 생산 설비에서의 사이클 시간이 증가된다는 관점에서 비용이 많이 든다. 유도 시간은 감소시키거나 배제시키는 것이 바람직하다.

개량된 DMC 촉매가 요망된다. 생산성을 향상시키고 비용을 절감하기 위해서는 더 높은 활성을 가진 촉매가 요망된다. 에폭시드 중합 시에 유도 시간이 짧을수록 이중 금속 시안화물 촉매는 공정을 더 안정하고 생산성이 더 우수하게 만들 것이다. 바람직한 촉매는 합성 후에 폴리에테르 폴리올 생성물에서 분리하여 추가의 중합 반응에 재사용할 수 있다.

본 발명은 에폭시드 중합 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 촉매는 발포 처리된 고체에 지지된 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매로 이루어진다. 발포체는, 촉매의 존재 하에 합성될 수 있는 것, 예를 들면 합성 플라스틱 발포체가 바람직하다. 폴리우레탄이 특히 바람직하다. 놀랍게도, DMC 촉매는 발포체로 형성된 후에도 에폭시드 중합에 대한 활성이 남아 있다. 또한, 본 발명의 폴리우레탄 발포체 지지형 촉매는 통상적인 분말 DMC 촉매보다 뛰어난 활성을 가지며 감소된 유도 시간을 나타낸다.

본 발명은 발포체 지지형 촉매를 제조하는 방법을 포함한다. 본 발명의 제조방법은 DMC 촉매 존재 하에서 발포체를 제조하는 것으로 이루어지는데, 상기 발포체는 폴리우레탄이고, 그 제조 방법은 폴리올, 폴리이소시아네이트, 물, 계면 활성제, 발포 촉매 및 DMC 촉매로부터 플리우레탄 발포체를 제조하는 단계를 포함한다. 발포체는 DMC 촉매를 발포체 제제에 포함시키는 것을 제외하고는 이미 당업계에 공지된 방법에 따라 쉽게 제조된다. 지지형 DMC 촉매를 함유하는 폴리우레탄 발포체는 에폭시드 중합 촉매로서 유용하다.

본 발명은 또한 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법을 포함한다. 이 제조 방법은 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매의 존재 하에서 에폭시드를 중합시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 촉매로 제조되는 폴리에테르 폴리올은 저 분자량 폴리올 불순물의 함량이 이례적으로 낮다.

본 발명의 폴리우레탄 발포체 지지형 촉매는 제조가 용이하며 에폭시드 중합활성이 우수하다. 또한, 본 발명의 발포체 지지형 촉매는 폴리올 합성 후에 폴리에테르 폴리올 생성물에서 분리시켜서 또 다른 에폭시드 중합 반응용 촉매로 재사용할 수 있다.

본 발명의 촉매는 발포체에 지지된 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매를 포함한다. 본 명세서에 정의된 " 이중 금속 시안화물 촉매" 또는 " DMC 촉매" 는 촉매 지지체 없이, 즉 분말 형태로 사용할 때, 에폭시드를 활성적으로 중합시키는 모든 DMC 화합물 또는 착체를 의미한다. 다음은 (1) 통상적인 DMC 촉매, (2) 실질적으로 비정질인 DMC 착체 및 화합물, (3) DMC 촉매 성분으로서 폴리에테르를 포함하는 고체 DMC 촉매 및 (4) 약간 과량의 금속 할로겐화물 염만을 사용하여 제조한 결정질 DMC 착체에 대하여 보다 상세히 설명한다.

사용하기에 적합한 통상적인 DMC 촉매들은 당업계에 공지되어 있다. 통상적인 DMC 촉매의 제조 방법은 미국 특허 제5,158,922호, 제4,843,054호, 제4,477,589호, 제3,427,335호, 제3,427,334호, 제3,427,256호, 제3,278,457호 및 제3,941,849호를 비롯하여 다수의 참고 문헌에 상세히 개시되어 있다. 촉매의 제조 방법과 적합한 DMC 화합물에 관한 상기 참고 문헌의 개시 내용은 본 명세서에 참고 인용한다. 후술하는 실시예 1은 통상적인 DMC 촉매로부터 본 발명의 발포체 지지형 DMC 촉매를 제조하는 방법을 설명한다.

일반적으로, DMC 촉매는 수용성 금속 염과 수용성 금속 시안화물 염과의 반응 생성물이다. 수용성 금속 염은 일반식 $M(X)_n$을 갖는 것이 바람직하며, 상기 식에서 M은 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 및 Cr(III)으로 이루어지는 군에서 선택된다. M은 Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 식에서, X는 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안화물, 옥살산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염 및 질산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 음이온이 바람직하다. n은 1 내지 3이며, M의 평형 상태를 만족시키는 값이다. 적합한 금속 염의 예에는 염화 아연, 브롬화 아연, 아세트산 아연, 아세토닐아세트산 아연, 벤조산 아연, 질산 아연, 황산 철(II), 브롬화 철(II), 염화 코발트(II), 티오시안산 코발트(II), 포름산 니켈(II), 질산 니켈(II) 등과 그들의 혼합물이 있으며, 이들에만 국한되는 것은 아니다.

본 발명에 유용한 DMC 촉매를 제조하는 데 사용되는 수용성 금속 시안화물 염은 일반식 $(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$를 갖는 것이 바람직하며, 상기 식에서 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 이루어지는 군에서 선택된다. M'는 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 더욱 바람직하다. 수용성 금속 시안화물 염은 하나 또는 그 이상의 상기 금속들을 함유할 수 있다. 상기 식에서, Y는 알칼리 금속 이온 또는 알칼리토 금속 이온이다. A는 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안화물, 옥살산염, 티오시안산염, 이소시안산염, 이소티오시안산염, 카르복실산염 및 질산염으로 이루어지는 군에서 선택된다. 전하 a 및 b는 둘다 1 이상의 정수이다. a, b 및 c의 합은 M'의 원자가와 평형을 이루는 값이다. 적합한 수용성 금속 시안화물 염에는 헥사시아노코발트산(III) 칼륨, 헥사시아노철산(II) 칼륨, 헥사시아노철산(III)칼륨, 헥사시아노코발트산(II) 칼슘, 헥사시아노이리듐산(III) 리튬 등이 포함되며, 이들에 국한되는 것은 아니다.

수용성 금속염과 수용성 금속 시안화물 염은 당업계에 공지된 방법에 따라 수용성 매질 중에서 화합시킴으로써 수불용성 DMC 화합물의 침전을 형성한다. 예를 들면, 염화 아연과 헥사시아노코발트산 칼륨의 수용액을 실온에서 화합시키면, 헥사시아노코발트산 아연의 불용성 침전물이 즉시 형성된다. 일반적으로, 수용성 금속 시안화물 염의 양에 비해 과량의 수용성 금속염을 사용하는데, 이렇게 하면 중합활성이 높은 촉매가 생성되기 때문이다.

본 발명의 조성물을 제조하기 위해 발포체에 지지시킬 수 있는 DMC 촉매의 예에는, 예를 들면 헥사시아노코발트산(III) 아연, 헥사시아노철산(III) 아연, 헥사시아노철산(II) 아연, 헥사시아노철산(II) 니켈(II), 헥사시아노코발트산(III) 코발트(III)가 포함된다. 적합한 DMC 촉매의 또 다른 예는 미국 특히 제5,158,922호에 예시되어 있으며 그 개시 내용은 본 명세서에 참고 인용한다. 헥사시아노코발트산(III) 아연이 바람직하다.

이중 금속 시안화물 화합물은 보통 촉매의 제조 중 또는 촉매의 침전 후에 과량의 유기 착화제, 즉 미국 특허 제5,158,922호에 상세히 설명되어 있는 바와 같이, DMC 화합물과 착화될 수 있는 수용성 헤테로 원자 함유 유기 액체와 화합시킴으로써 더 활성화된다. 적합한 유기 착화제에는 알콜, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아미드, 요소, 니트릴, 황화물 및 그들의 혼합물이 포함되며, 이들에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 착화제는 에탄올, 이소프로필 알콜, n-부틸 알콜, 이소부틸 알콜, 2차 부틸 알콜 및 3차 부틸 알콜로 이루어지는 군에서 선택된 수용성 지방족 알콜이다. 가장 바람직한 것은 3차 부틸 알콜이다.

전술한 통상적인 DMC 촉매 외에도, 본 발명의 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매를 제조하는 데 유용한 적당한 DMC 촉매에는 다음에 설명되는 보다 새로운 유형의 DMC 촉매가 있다.

최근에, 본 발명의 발명자는 에폭시드 중합에 대해 개선된 활성을 갖고, 역시 본 명세서에서 설명한 바와 같이 발포체에 지지될 수 있는 새로운 유형의 DMC 촉매를 발견하였다. 통상적인 DMC 촉매와 달리, 이들은 주성분으로서 실질적으로 비정질인 DMC 착체를 함유한다. DMC 촉매는 약 70 중량% 이상의 실질적으로 비정질인 DMC 착체를 포함하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 DMC 촉매는 약 90 중량% 이상의 실질적으로 비정질인 DMC 착체를 포함하는 것이며, 가장 바람직한 DMC 촉매는 약 99 중량% 이장의 실질적으로 비정질인 DMC 착체를 포함하는 것이다.

본 명세서에서 정의하고 있는 " 실질적으로 비정질" 이란 표현은 규정된 격자구조가 없이 실질적으로 비결정질 상태이거나, 또는 조성물의 분말 X-선 회절 패턴에서 예리한 선이 실질적으로 없는 것을 특징으로 하는 실질적으로 비결정질 상태인 것을 의미한다.

통상적인 이중 금속 시안화물 촉매의 분말 X-선 회절(이하, " XRD" 라고도 함) 패턴은 결정성이 큰 DMC 성분이 상당부분 존재함을 나타내는 특징적인 예리한 선을 나타낸다. 유기 착화제를 사용하지 않고 제조한, 결정성이 큰 헥사시아노코발트산 아연은 에폭시드를 활성적으로 중합시키지 않는데, 약 5.07, 3.59, 2.54 및 2.28 옹스트롬의 d-스페이스에서 예리한 선의 특징적인 XRD 지문을 나타낸다.

DMC 촉매가 통상적인 방법에 따라 유기 착화제의 존재 하에서 제조되는 경우, XRD 패턴은 상대적으로 비정질인 물질에 대한 보다 넓은 시그널 외에도 결정성이 큰 물질에 대한 선을 나타내는데, 이것은 에폭시드 중합에 사용되는 통상적인 DMC 촉매는 실제로 결정성이 큰 DMC 화합물과 비정질 성분의 혼합물임을 나타내는 것이다. 전형적으로, 일반적인 단순 혼합에 의해 제조되는 통상적인 DMC 촉매는 약 35 중량% 이상의 결정성이 큰 DMC 화합물을 함유한다.

본 발명에 의한 실질적으로 비정질인 헥사시아노코발트산 아연 촉매를 착화제로서 3차 부틸 알콜을 사용하여 제조하는 경우, 예를 들면 분말 X-선 회절 패턴은 결정성 헥사시아노코발트산 아연에 대한 선을 실질적으로 나타내지는 않지만 (5.07, 3.59, 2.54, 2.28 옹스트롬), 대신에 약 4.82와 3.76 옹스트롬의 d-스페이스에서 둘 다 비교적 넓은 두 개의 주요 선을 나타낸다. 이 DMC 촉매는 X-선 분석 결과에 의하면 약 1 중량% 이하의 결정성이 큰 DMC 화합물을 함유한다.

본 발명의 발포체 지지형 촉매를 제조하는 데 유용한 실질적으로 비정질인 DMC 촉매는 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다. 수용성 금속 염과 수용성 금속 시안화물 염의 수용액을 완전히 화합시키고 착화제의 존재 하에서 반응시켜 침전된 DMC 착체 촉매를 함유하는 수성 혼합물을 제조한다. 이어서, 촉매를 분리하여 건조시키는 것이 바람직하다. 착화제는 상기 염 수용액 중 한쪽에 또는 양쪽에 모두 포함시키거나, 또는 촉매의 침전 직후에 DMC 화합물에 첨가할 수 있다. 반응물을 완전히 화합시키기 전에 수용성 금속 염과 수용성 금속 시안화물 염 중 어느 한쪽 또는 양쪽에 모두 착화제를 예비 혼합시키는 것이 바람직하다. 분말 X-선 회절 분석에 의해 결정성이 큰 DMC 화합물이 실질적으로 없는 것으로 확인되는 바와 같이, 생성된 촉매 조성물은 실질적으로 비정질이다.

반응물을 완전히 화합시키는 것은 결정도가 낮은 촉매를 제조하는 데 필수적이다. 통상적인 방법에서, 수용성 금속 염과 수용성 금속 시안화물 염은 수성 매질중에서 화합시키고 전형적인 자기 교반 또는 기계 교반에 의해 서로 단순 혼합시킨다. 이 제조 방법은 보통 상당량, 전형적으로 35 중량% 이상의 결정성이 큰 DMC 성분을 함유하는 촉매를 생성한다. 본 발명의 발명자는 반응물의 완전한 화합물을 얻는 데 효과적인 방식으로 반응물을 화합시키면, 에폭시드 중합에 매우 유용한 실질적으로 비정질인 촉매를 얻을 수 있음을 발견하였다. 반응물을 완전히 화합시키는데 적합한 방법에는 균질화 방법, 충돌 혼합 방법, 고 전단 교반 방법 등이 있다. 반응물이 균질화되면, 예를 들면 촉매 조성물 중의 결정성이 큰 물질의 함량은 최소화되거나 배제되고, 단순 혼합으로 제조한 촉매에 존재하는 결정성 물질의 양보다 훨씬 적다. 후술하는 실시예 11은 실질적으로 비정질인 DMC 촉매의 제조 방법과 본 발명의 발포체 지지형 촉매를 제조하는 데 있어서 그것을 사용하는 방법을 설명한다.

본 발명의 발포체 지지형 촉매를 제조하는 데 유용한 다른 비통상적인 유형의 DMC 촉매는 폴리에테르를 포함하는 DMC 촉매이다. 이 DMC 촉매는 DMC 화합물, 유기 착화제 및 약 5 내지 약 80 중량%의 폴리에테르를 포함한다. 폴리에테르는 500 이상의 수 평균 분자량을 갖는 것이 바람직하며, 물과 비혼화성인 것이 바람직하다. 적합한 DMC 화합물과 유기 착화제는 앞에서 설명하였다.

바람직한 촉매는 약 10 내지 약 70 중량%의 폴리에테르를 포함하는 것이며, 약 15 내지 약 60 중량%의 폴리에테르를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 폴리에테르를 사용하지 않고 제조한 촉매에 비해 촉매 활성을 현저하게 개량하기 위해서는 약 5 중량% 이상의 폴리에테르가 필요하다. 약 80 중량% 이상의 폴리에테르를 함유하는 촉매들은 일반적으로 더 이상의 활성이 없으며, 이들은 분말 고체라기 보다는 전형적으로 점성의 페이스트이기 때문에 분리와 사용이 어렵다.

본 발명의 폴리에테르 함유 DMC 촉매를 제조하는 데 적합한 폴리에테르에는 고리 에테르의 개환 중합에 의해 제조되는 것들과, 에폭시드 중합체, 옥세탄 중합체, 테트라히드로푸란 중합체 등이 포함된다. 폴리에테르를 제조하는 데에는 어떤 촉매 분해 방법을 이용할 수도 있다. 폴리에테르는 임의의 소정의 말단기, 예를 들면 히드록시, 아민, 에스테르, 에테르 등을 포함할 수 있다. 바람직한 폴리에테르는 물과 비혼화성인 것이다. 바람직한 폴리에테르는 약 2 내지 약 8 개의 평균 히드록시 작용기와 약 1,000 내지 약 10,000 범위, 더 바람직하게는 약 1,000 내지 약 5,000 범위의 수 평균 분자량을 가진 폴리에테르 폴리올이다. 이들은 일반적으로 활성 수소 함유 개시제와 염기성, 산성 또는 유기 금속 촉매

(DMC 촉매 포함)의 존재 하에서 에폭시드를 중합시켜서 제조한다, 유용한 폴리에테르 폴리올에는 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, EO-캡핑된 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 혼합된 EO-PO 폴리올, 산화부틸렌 중합체, 산화에틸렌 및/또는 산화프로필렌과의 산화부틸렌 공중합체, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 등이 있다. 가장 바람직한 것은 폴리(옥시프로필렌) 폴리올, 특히 약 2,000 내지 약 4,000 범위의 수 평균 분자량을 가진 디올과 트리올이다.

후술하는 실시예 12는 촉매 중에 폴리에테르 폴리올을 포함하는 분말 DMC 촉매의 제조 방법을 설명한다. 실시예 11에서 제조한 DMC 촉매와 같이, 분말 X-선 회절 분석 결과에 의하면, 이 촉매는 실질적으로 비정질이다. 실시예 12는 또한 폴리에테르 함유 DMC 촉매로부터 본 발명의 발포체 지지형 촉매를 어떻게 제조하는 지를 설명한다.

본 발명에서 유용한 이중 금속 시안화물 촉매는 특정 결정질 형태의 DMC 착체를 포함한다. 이들 착체는 촉매가 분말 X-선 회절 분석 결과 실질적으로 결정성을 갖고, 또한 에폭시드 중합에 우수한 활성을 나타내도록 약간 과량의 금속 할로겐화물을 사용하여 제조한다, 결정질이면서 활성을 나타내는 촉매를 제조하는 또 다른 방법은 약간 과량 이상의 금속 할로겐화물 염을 사용한 후, 금속 할로겐화물 염이 DMC 촉매에 약간 과량만 잔류하도록 제조 중에 촉매를 잘 세척하는 것이다.

예를 들면, 염화 아연과 헥사시아노코발트산 칼륨으로부터 헥사시아노코발트산 아연 촉매를 제조하는 경우, 과량의 염화 아연이 존재하지 않는다면, 생성물의 Zn/Co 몰비는 정확히 1.50이다. 과량의 금속 할로겐화물 염을 함유하지 않은 촉매는 에폭시드 중합 촉매로서 활성이 없다. 약간 과량의 금속 할로겐화물 염이 존재할 경우, 결정질이면서 활성을 나타내는 DMC 촉매가 생성되고, 생성물의 Zn/Co 몰비는 약 1.5 내지 1.8 범위가 된다. 이 비율이 약 1.8을 초과하면, 촉매의 분말 X-선 회절 분석은 더욱 비정질 상태, 즉 X-선 회절 패턴에서 예리한 선을 나타내지 않는다. 후술하는 실시예 13은 약간 과량의 수용성 금속 염(염화 아연)을 사용하여 제조한 결정질 DMC 촉매의 제조 방법과 본 발명의 발포체 지지형 촉매를 제조하는 데 DMC 촉매를 사용하는 방법을 설명한다.

전술한 어떤 DMC 촉매라도 발포체에 지지시켜 본 발명의 " 발포체 지지형" 촉매를 제조할 수 있다. 발포체가 촉매의 존재 하에서 합성되는 경우, 이것은 일반적으로 DMC 촉매와 발포체 제제, 예를 들면 폴리우레탄 발포체 제제에 사용되는 다른 반응물과 화합시켜서 수행할 수 있다. 바람직한 발포체는 제조가 간단하고 저렴한 것이다. 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법은, 예를 들면 미국 특허 제4,910,231호 및 제5,177,119호에 개시되어 있으며 이들 내용은 본 명세서에 참고 인용한다.

본 발명은 본 발명에 따른 발포체 지지형 촉매를 제조하는 간단한 방법을 포함한다. 이 제조 방법은 폴리올, 폴리이소시아네이트, 물, 계면 활성제, 발포 촉매 및 DMC 촉매로부터 폴리우레탄 발포체를 제조하는 것으로 이루어진다. 아민 촉매와 유기 주석과 같은 유기 금속 촉매는 모두 제제 중에 발포 촉매로서 포함되는 것이 바람직하다. 폴리우레탄 발포체 제조 분야의 당업자에게 공지되어 있는 프레폴리머 방법과 원-샷(one-shot) 방법을 비롯하여 공지된 폴리우레탄 발포체 제조 방법이라면 어떤 것을 이용할 수도 있다. 폴리올 성분(" B 성분")을 함유하는 DMC 촉매를 슬러리화하고 원-샷 발포 공정으로 A 성분과 B 성분 반응물을 화합시키는 것이 편리하다. 놀랍게도, 보통의 민감한 발포 공정은 상당량의 DMC 촉매의 존재에 의해서 불리한 영향을 받지 않는다. 또한 놀랍게도 상기 DMC 촉매는 에폭시드 중합에 대한 활성이 남아 있다.

분말 DMC 촉매가 전술한 바와 같이 폴리우레탄 발포체로 형성될 때, 생성되는 발포체 지지형 촉매는 전형적으로 비지지형 분말 촉매에 비해 에폭시드 중합에 있어서 감소된 유도 시간을 나타낸다.

본 발명의 제1 실시 형태에서, 유도 시간이 필요없는 활성화된 촉매가 제조된다. 이 방법에서, 에폭시드의 중합을 개시하는 데 효과적인 온도 및 시간에서 DMC 촉매를 에폭시드 및 히드록시기 함유 개시제와 화합시키되, 상기 DMC 촉매는 촉매 활성화가 일어나자 마자 개시제와 임의의 미반응 에폭시드로부터 분리시킨다. 이어서, 분리된 활성화 DMC 촉매는 계면 활성제 및 발포 촉매의 존재 하에서 폴리이소시아네이트, 물 및 폴리올과 함께 폴리우레탄 발포체로 형성시킨다.

활성화된 촉매를 제조하는 제2 실시 형태에서, 에폭시드 중합을 개시하고 활성화된 DMC 촉매/개시제 혼합물을 생성하는 데 효과적인 온도 및 시간에서 DMC 촉매를 에폭시드 및 히드록시기 함유 개시제와 화합시킨다. 이어서, 계면 활성제와 발포 촉매의 존재 하에서 폴리이소시아네이트, 물, 활성화된 DMC 촉매/개시제 혼합물 및 임의의 폴리올을 반응시켜서 폴리우레탄 발포체를 제조한다. 생성물은 유도시간 없이 에폭시드를 중합하는 데 사용할 수 있는 활성화된 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매이다.

제1 실시 형태의 주요 장점은 제조자들이 활성화된 촉매(예를 들면, 1-옥탄올)를 신속하게 제공하는 히드록시기 함유 개시제를 선택할 수 있는 한편, 발포체 형성에 더욱 유용한 다른 폴리올을 발포체를 제조하는 데 사용할 수 있다는 점이다. 제2 실시 형태의 장점은 촉매 활성화와 발포체 형성 단계가 개시제로부터 활성화된 촉매를 분리하는 단계를 거치지 않고 수행한다는 점이다.

일반적으로, 히드록시기 함유 개시제는 1 개 내지 8 개의 히드록시기를 함유할 수 있고, 임의의 소정의 분자량을 가질 수 있다. 촉매 활성화가 일어날 수 있는 임의의 소정량의 에폭시드를 개시제와 반응시킬 수 있다. 촉매 활성화는 전형적으로 에폭시드와 히드록시기 함유 개시제가 화합된 후 반응기의 압력 강하가 급속히 일어나는 것으로부터 알 수 있다(실시예 2 내지 4 참조).

임의의 소정량의 DMC 촉매가 본 발명의 발포체 지지형 촉매를 제조하는 데 사용될 수 있지만, DMC 촉매의 양은 생성된 발포체 지지형 촉매의 양을 기준으로 약 1 내지 약 20 중량% 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 더 바람직한 범위는 약 5 내지 약 15 중량%이다.

발포체를 제조한 후, 진공 건조시켜서 수분과 다른 휘발성 불순물을 제거하는 것이 바람직하다. 본 발명의 발명자는 놀랍게도 진공 건조 단계가 촉매 제조에 포함될 경우 촉매의 활성이 개선됨을 발견하였다. 진공 건조는 약 20℃ 내지 약 90℃ 범위의 온도에서 수행하는 것이 바람직하며, 약 30℃ 내지 약 60℃ 범위의 온도와 약 100 mmHg 미만의 진공에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명은 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법을 포함한다. 이 제조 방법은 본 발명의 발포체 지지형 촉매의 존재 하에서 에폭시드를 중합시키는 것으로 이루어진다. 바람직한 에폭시드는 산화 에틸렌, 산화 프로필렌, 산화 부텐, 산화 스티렌등과 그들의 혼합물이다. 이 방법은 비지지형 DMC 촉매로 에폭시드 공중합체를 제조하는 데 사용하는 것과 동일한 방식으로 에폭시드로부터 랜덤 또는 블록 공중합체를 제조하는 데 사용할 수 있다.

DMC 촉매의 존재 하에서 에폭시드와 공중합시킬 다른 단량체는 변성 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위한 본 발명의 제조 방법에 포함될 수 있다. 비지지형 DMC 촉매를 사용하여 제조한 당업계에 공지된 공중합체는 어떤 것이든 본 발명의 발포체 지지형 촉매를 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 에폭시드는 옥세탄(미국 특허 제3,278,457호 및 제3,404,109호에 개시됨)과 공중합하여 폴리에테르를 형성하거나, 또는 무수물(미국 특허 제5,145,883호 및 제3,538,043호에 개시됨)과 공중합하여 폴리에스테르 또는 폴리에테르에스테르 폴리올을 형성한다. DMC 촉매를 사용하여 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리에테르에스테르 폴리올을 제조하는 방법은, 예를 들면 미국 특허 제5,223,583호, 제5,145,883호, 제4,472,560호, 제3,941,849호, 제3,900,518호, 제3,538,043호, 제3,404,109호, 제3,278,458호, 제3,278,457호 및 J. L. Schuchardt와 S.D. Harper의 문헌[SPI Proceedings. 32nd Annual Polyurethane Tech./Mark. Conf.(1989) 360]에 상세히 개시되어 있다. DMC 촉매를 사용하여 폴리올을 합성하는 것에 관한 상기 문헌들의 개시 내용은 본 명세서에 참고 인용한다.

용매는 본 발명의 제조 방법으로 폴리에테르 폴리올을 제조하는 데 임의적으로 포함된다. 적합한 용매들은 이중 금속 시안화물 촉매를 불활성화시키지 않고, 에폭시드와 히드록시기 함유 개시제를 용해시킬 수 있는 것들이다. 바람직한 용매에는 지방족 및 방향족 탄화수소, 에테르, 케톤 및 에스테르가 포함된다. 그러나, 용매는 항상 필요한 것은 아니며, 경제적인 이유에서 용매를 사용하지 않고 폴리에테르를 제조하는 것이 바람직한 경우도 있다.

본 발명의 발포체 지지형 촉매의 가장 중요한 장점은 비지지형 분말 촉매에 비해 높은 활성을 갖는다는 점이다. 동일 농도의 DMC 화합물로 보통의 중합 속도에 비해 두 배 이상의 중합 속도를 가지는 것이 일반적이다. 중합 속도가 큼으로 인해 폴리올 생산자가 제조 공정에 사용되는 비교적 비싼 DMC 촉매의 양을 감소시킬 수 있고 비용을 절감할 수 있다. 더욱 활성적인 촉매는 또한 배치 시간(batch time)을 감소시키고 생산성을 증대시킬 수 있다.

폴리에테르 폴리올을 제조함에 있어서, 본 발명의 발포체 지지형 촉매의 또다른 장점은 이들이 감소된 유도 시간을 나타낸다는 것이다. 통상적인 비지지형 DMC 촉매들은 에폭시드 중합에 대해 즉시 활성을 나타내지 않는다. 전형적으로, 개시제 폴리올, 촉매 및 소량의 에폭시드를 화합시키고 소정의 반응 온도로 가열하여도 에폭시드 중합은 즉시 이루어지지 않는다. 폴리올 제조자는 촉매가 활성화될때까지, 일반적으로 한 시간 내지 수 시간 동안 기다려야 하며, 하전된 에폭시드는 추가의 에폭시드를 안전하게 연속적으로 중합 반응기에 첨가하기 전에 반응을 시작한다. 발포체 지지형 촉매는 통상적인 분말 촉매보다 더 빠르게 활성화된다. 촉매의 이러한 특징은 에폭시드의 첨가가 늦어지는 것을 줄일 수 있으므로 경제적으로 유리한 것이다. 유도 시간은 전술한 바와 같이 제조한 활성화된 폴리우레탄 발포체 지지형 촉매를 사용하여 없앨 수 있다.

본 발명의 발포체 지지형 촉매의 또 다른 장점은 그들이 여과에 의해 폴리에테르 폴리올 생성물로부터 분리될 수 있고, 추가의 에폭시드 중합을 촉매화하는 데 재사용할 수 있다는 점이다. 이것은 후술하는 실시예 10에서 설명한다. DMC 촉매에 대한 대부분의 촉매 제거 방법은 촉매가 비가역적으로 불활성화되어(예를 들면, 미국 특허 제5,144,093호, 제5,099,075호, 제4,987,271호, 제4,877,906호, 제4,721,818호 및 제4,355,188호) 촉매의 재사용이 불가능하게 된다. 미국 특허 제5,010,047호에 개시된 방법 역시 폴리올에서 본 발명의 지지형 촉매를 회수하는 데 사용할 수 있다.

본 발명의 발포체 지지형 촉매는 회분식, 연속식 또는 반연속식 공정에 사용할 수 있다. 발포체는 " 그대로" 사용하거나, 촉매로서 사용하기 전에 작은 조각으로 절단, 가루화 또는 분쇄할 수 있다. 발포체는 그물 모양이 바람직한데, 즉 발포체를 셀(cell)의 상당 부분을 개방시키는 데 효과적인 조건으로 처리한다. 그물 모양 발포체를 제조하는 한 가지 방법은 제조 직후 발포체를 파쇄하여 발포체 내의 개방셀의 수를 최대화시킴으로써 발포체를 통한 공기 흐름이 최대가 되게 하는 것이다. 그물 모양 발포체는 그대로 사용하거나 절단하여 사용할 수 있다. 절단 또는 가루화된 발포체는 회분식 공정에 사용하는 데 적합하다.

연속식 공정에 적합한 고정 베드 촉매 시스템은 칼럼에 배치된 DMC 촉매 함유 폴리우레탄을 발포시켜서 편리하게 제조할 수 있다. 이어서, 소정의 분자량을 가진 중합체 생성물을 생산하는 데 효과적인 조건 하에 소정의 온도에서 에폭시드와 개시제 폴리올을 칼럼에 통과시킨다.

본 발명의 발포체 지지형 촉매로 제조된 폴리에테르 폴리올은 저분자량 폴리올의 함량이 매우 낮다. 통상적인 분말형 촉매(글림 착화제)를 사용하는 경우, 생성물의 겔 투과 크로마토그래피 분석으로 확인되는 바와 같이, 폴리올 생성물은 전형적으로 약 5 내지 10 중량%의 저분자량 폴리올 불순물을 함유한다. 놀랍게도, 본 발명의 발포체 지지형 촉매(분말형 촉매를 제조하는 데 글림을 사용함)를 사용하여 제조한 폴리올은 검출 가능한 수준의 저분자량 폴리올 불순물을 함유하지 않는다.

다음의 실시예는 단순히 본 발명을 예시하는 것에 불과하다. 당업자라면 본 발명의 사상 및 특허 청구 범위 내에서 다양하게 변경할 수 있음을 알 수 있을 것이다.

실시예 1

폴리우레탄 발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연의 제조

원-샷 방법에 의해 가요성 폴리우레탄 발포체를 제조한다. ARCOL 3520 폴리올(분자량 3500, 완전 PO 트리올, 아르코 케미칼 컴패니 제품, 56.8 g)을 물(2.28 g), L-6202 계면 활성제(0.5 g, 다우 코닝 제품), A-1 아민 촉매(0.1 g, 에어 프로덕츠 제품), A-33 촉매(0.02 g, 에어 프로덕츠 제품), T-12 촉매(0.5 g, 에어 프로덕츠 제품), 그리고 헥사시아노코발트산 아연 분말형 촉매(10.0 g, 착화제로서 글림을 사용하여 미국 특허 제5,158,922호에 기재된 바에 따라 제조한 것)를 혼합한다. 톨루엔 디이소시아네이트(2,4-이성체와 2,6-이성체 80:20 혼합물, 29.8 g, NCO 지수 110)를 한꺼번에 B 성분에 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 신속하게 혼합한다. 그 혼합물을 박스에 붓고, 발포 및 경화시켜서 경화된 폴리우레탄 발포체를 형성시킨다. 그 발포체를 110℃에서 30 분 동안 경화시키고, 작은 조각으로 절단한다. 절단된 발포체를 50℃의 진공 오븐에서 90 분 동안 건조시켜서 휘발성 물질을 제거한다. 건조된 발포체 지지형 촉매를 촉매 A로 표시한다.

전술한 바와 같이 추가의 발포체 지지형 촉매를 제조하되, 50℃에서의 진공 건조 단계를 생략한다. 이 " 비건조된" 촉매를 촉매 B로 표시한다.

실시예 2 내지 4

발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연(촉매 A: 건조된 촉매)에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

1 ℓ 들이 스테인레스 강 교반 반응기에 폴리(옥시프로필렌)트리올(분자량 700) 개시제(50 g)과 폴리우레탄 발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연 촉매(0.5 내지 1 g, 실시예 1에서 제조한 촉매, 최종 폴리올 생성물 중의 함량 110 내지 222 ppm)를 충전한다. 혼합물을 교반하고 진공 하에 스트리핑하여 트리올 개시제로부터 미량의 물을 제거한다. 헵탄(130 g)을 반응기에 첨가하고, 그 혼합물을 105℃로 가열한다. 반응기를 질소를 사용하여 약 2 psi로 가압한다. 산화 프로필렌(15 내지 20 g)을 한꺼번에 반응기에 첨가하고, 반응기의 압력을 주의 깊게 감시한다. 반응기에서 가속화된 압력 강하가 일어날 때까지 추가의 산화 프로필렌을 첨가하지 않는다. 압력 강하는 촉매가 활성화되었다는 증거이다. 촉매 활성화가 확인되면, 약 25 psi의 일정한 압력 하에 105℃에서 약 1 내지 3 시간에 걸쳐 나머지 산화 프로필렌(380 내지 385 g)을 점차적으로 첨가한다. 산화 프로필렌의 첨가를 완료한 후, 일정한 압력이 관찰될 때까지 혼합물을 105℃로 유지시킨다. 이어서, 진공 하에 폴리올 생성물로부터 잔류하는 미반응 단량체를 스트리핑하고, 폴리올을 냉각시켜 회수한다. 이 실시예에서 제조한 다양한 농도의 건조된 발포체 지지형 촉매에서 관찰된 중합 속도와 유도 시간은 표 1에 기록한다.

비교예 5 내지 7

분말 헥사시아노코발트산 아연에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조

착화제로서 글림을 사용하여 미국 특허 제5,158,922호에 개시된 방법으로 제조한 비지지형 분말 헥사시아노코발트산 아연 촉매를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2 내지 4의 절차를 반복한다. 촉매는 100 내지 250 ppm 농도로 사용한다. 이 실시예에서 제조한 다양한 농도의 분말형 촉매에서 관찰된 중합 속도와 유도 시간은 표 1에 기록한다.

실시예 2 내지 4와 비교예 5 내지 7의 결과는 각각 대략 동일한 헥사시아노코발트산 아연 농도로 사용할 때, 분말형 촉매에 비해 발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연 촉매가 보다 활성적이며 짧은 유도 시간을 나타냄을 보여준다. 예를 들면, 단지 110 ppm의 발포체 지지형 촉매는 분말형 촉매 250 ppm(활성=3.5 g/분, 유도 시간=180 분)에 필적하는 활성(3.4 g/분)과 유도 시간(175 분)을 나타낸다.

[표 1]

발포체 지지형 및 분말형 헥사시아노코발트산 아연 촉매에 의한 폴리올의 합성. 촉매 활성 및 유도 시간

실시예 번호	촉매 유형	촉매 농도(ppm)	중합 속도(g/분)	유도 시간(분)
2	발포체 지지형	110	3.4	175
3		167	5.7	165
4		222	8.0	145
C5	분말형	100	1.46	230
C6		130	1.78	175
C7		250	3.50	180

실시예 8 내지 9

발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연에 의한 폴리에테르 폴리올의 제조: 촉매 활성에 대한 수분의 영향 및 유도 시간(발포체 지지형 촉매)

발포체 지지형 촉매 2 g을 사용하여 실시예 2 내지 4의 절차를 수행한다. 실시예 8에서는, 건조된 발포체 지지형 촉매(촉매 A)를 사용한다. 실시예 9에서는 진공 건조 단계를 생략하여 제조한 발포체 지지형 촉매(촉매 B)를 사용한다.

촉매 A(건조된 촉매)를 사용하는 경우, 산화 프로필렌 중합 속도는 13.3 g/분이고, 유도 시간은 140 분이다. 촉매 B(비건조된 촉매)를 사용하는 경우, 중합속도는 7.3 g/분이고, 유도 시간은 160 분이다.

이 결과는 촉매 제조 후 진공 건조 단계를 수행하면 발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연 촉매가 개량됨을 보여주는 것이다.

실시예 10

발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연 촉매의 회수 및 재사용

1 ℓ 들이 스테인레스 강 교반 반응기에 폴리(옥시프로필렌)트리올(분자량 700) 개시제(50 g)과 폴리우레탄 발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연 촉매(촉매 B, 4 g, 실시예 1에서 제조한 촉매, 최종 폴리올 생성물 중의 함량 700 ppm)를 충전한다. 혼합물을 교반하고, 진공 하에 스트리핑하여 트리올 개시제로부터 미량의 물을 제거한다. 헵탄(130 g)을 반응기에 첨가하고, 그 혼합물을 105℃로 가열한다. 반응기를 질소를 사용하여 약 6 psi로 가압한다. 산화 폴리프로필렌(11 g)을 한꺼번에 반응기에 첨가하고, 반응기의 압력을 주의 깊게 감시한다. 반응기에서 가속화된 압력 강하가 일어날 때까지 추가의 산화 프로필렌을 첨가하지 않는다. 압력 강하는 촉매가 활성화되었다는 증거이다. 촉매 활성화가 확인되면, 약 25 psi의 일정한 압력 하에 105℃에서 약 1 내지 3 시간에 걸쳐 나머지 산화 프로필렌 (389 g)을 점차적으로 첨가한다. 산화 프로필렌의 첨가를 완료한 후, 일정한 압력이 관찰될 때까지 혼합물을 105℃로 유지시킨다. 이어서, 진공 하에 폴리올 생성물로부터 잔류하는 미반응 단량체를 스트리핑하고, 폴리올을 냉각시켜 회수한다. 중합 반응 속도는 7.6 g/분이다. 생성된 폴리에테르 폴리올 생성물은 히드록실가가 27.9 mg KOH/g이고 불포화도는 0.017 meq/g이다.

중합 반응 후, 여과에 의해 혼합물로부터 발포체 지지형 촉매를 회수한다. 촉매를 아세톤으로 세정하고 건조시킨다. 회수한 촉매를 본 실시예에서 설명한 바와 같이 제2의 산화 프로필렌 중합을 촉매화하는 데 사용한다. 제2 중합 반응에서 관찰된 중합 속도는 3.4 g/분이다. 폴리에테르 폴리올 생성물의 히드록실가는 28.3 mg KOH/g이고 불포화도는 0.019 meq/g이다.

실시예 11

분말형 헥사시아노코발트산 아연 촉매가 후술하는 바와 같이 제조한 실질적으로 비정질인 DMC 촉매인 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 사용하여 폴리우레탄 발포체 지지형 헥사시아노코발트산 아연 촉매를 제조한다. 착화제로서 3차 부틸 알콜을 사용한다.

헥사시아노코발트산 칼륨(8.0 g)을 비이커 중에서 탈이온수(150 mL)에 첨가하고, 그 혼합물을 고체가 용해될 때까지 균질화기로 혼합한다. 다른 비이커에서, 염화 아연(20 g)을 탈이온수(30 mL)에 용해시킨다. 염화 아연 수용액을 균질화기를 사용하여 코발트 염 용액과 화합시켜서 두 용액을 완전히 혼합한다. 용액을 화합시킨 직후, 헥사시아노코발트산 아연 현탁액에 3차 부틸 알콜(100 mL)과 탈이온수(100 mL)의 혼합물을 서서히 첨가하고, 혼합물을 10 분 동안 균질화시킨다. 원심분리하여 고체를 분리해 낸 후, 3차 부틸 알콜과 탈이온수의 70/30(v:v) 혼합물 250 mL로 10 분 동안 균질화시킨다. 원심 분리에 의해 고체를 다시 분리해 내고, 3차 부틸 알콜 250 mL로 10 분 동안 최종적으로 균질화시킨다. 원심 분리에 의해 촉매를 분리해 내고, 50℃ 및 30 in.(Hg)의 진공 오븐에서 중량이 일정하게 될 때까지 건조시킨다.

헥사시아노코발트산 아연의 분말 X-선 회절 분석 결과는 약 4.82 및 3.76 옹스트롬의 d-스페이스에서 넓은, 단지 2개의 시그널을 나타내는데, 이것은 촉매가 실질적으로 비정질의 착체임을 나타내는 것이다.

이 분말형 헥사시아노코발트산 아연 촉매를 실시예 1에서 이미 설명한 바와 같이 폴리우테탄 발포체로 형성시킨다. 폴리우레탄 발포체 지지형 촉매는 에폭시드 중합 촉매로서 유용할 것으로 예상된다.

실시예 12

분말형 헥사시아노코발트산 아연 촉매가 촉매의 일부로서 폴리에테르 폴리올을 포함하고, 다음과 같이 제조되는 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 사용하여 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매를 제조한다.

헥사시아노코발트산 칼륨(8.0 g)을 비이커 중에서 탈이온수(140 mL)에 용해시킨다(용액 1). 다른 비이커에서, 염화 아연(25 g)을 탈이온수(40 mL)에 용해시킨다(용액 2). 또 다른 비이커는 용액 3[탈이온수(200 mL), 3차 부틸 알콜(2 mL) 및 폴리올(이중 금속 시안화물 촉매 분해를 통해 제조한 분자량 4,000의 폴리(옥시프로필렌)디올 2 g]을 함유한다.

균질화기를 사용하여 용액 1과 용액 2를 함께 혼합한다. 혼합 직후, 3차 부틸 알콜과 탈이온수 50/50(v:v) 혼합물 (총 200 mL)을 헥사시아노코발트산 아연 혼합물에 첨가하고, 생성물을 10 분 동안 균질화시킨다.

용액 3(폴리올/물/3차 부틸 알콜 혼합물)을 헥사시아노코발트산 아연 수성 슬러리에 첨가하고, 생성물을 3 분 동안 자기 교반한다. 혼합물을 5 ㎛ 필터를 통해 가압 여과하여 고체를 분리해 낸다.

고체 케이크를 3차 부틸 알콜(140 mL), 탈이온수(60 mL) 및 추가의 분자량 4,000의 폴리(옥시프로필렌)디올(2.0 g)에 재슬러리화시키고, 그 혼합물을 10분 동안 균질화시킨 후, 전술한 바와 같이 여과한다.

고체 케이크를 3차 부틸 알콜(200 mL), 그리고 추가의 분자량 4,000의 폴리(옥시프로필렌)디올(1.0 g)에 재슬러리화시키고, 10 분 동안 균질화시킨 후 여과한다. 생성된 고체 촉매를 중량이 일정해 질 때까지 50℃(30 in Hg)에서 진공 건조시킨다. 건조된 분말형 촉매의 수량은 10.7 g이다. 이 고체 촉매의 원소 분석, 열무게 측정 분석 및 질량 스펙트럼 분석 결과, 폴리올은 21.5 중량%, 3차 부틸 알콜은 7.0 중량%, 코발트는 11.5 중량%이다.

이 분말형 헥사시아노코발트산 아연 촉매를 실시예 1에서 이미 설명한 바와 같이 폴리우레탄 발포체로 형성시킨다. 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매는 에폭시드 중합 촉매로서 유용할 것으로 예상된다.

실시예 13

분말형 헥사시아노코발트산 아연 촉매가 분말 X-선 회절 분석 결과 실질적으로 결정성을 나타내며, Zn/Co 비가 약 1.5 내지 1.8 범위인 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 사용하여 본 발명의 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매를 제조한다.

헥사시아노코발트산 칼륨(8.0 g)을 비이커 중에서 탈이온수(150 mL)에 용해시킨다(용액 1). 다른 비이커에서, 염화아연(20 g)을 탈이온수(30 mL)에 용해시킨다(용액 2). 또 다른 비이커는 용액 3[3차 부틸 알콜(100 mL) 및 탈이온수(300 mL)]을 함유한다. 온도가 50℃에 도달할 때까지 가열하면서 테크마(Tekmar) 고속 균질화기를 사용하여 용액 1과 용액 3을 혼합한다. 용액 2를 서서히 첨가하고, 그 혼합물을 50℃에서 10 분 동안 균질화시킨다. 1.2 ㎛ 나일론 필터를 사용하여 촉매 슬러리를 여과한다. 고체를 탈이온수(100 mL)와 3차 부틸 알콜(100 mL)에 재슬러리화하고, 혼합물을 20 분 동안 균질화시킨다. 전술한 바와 같이 슬러리를 여과한다. 50% 3차 부틸 알콜 수용액에 의한 세정 단계를 반복한다. 고체를 100% 3차 부틸 알콜(200 mL)에 재슬러리화하고, 혼합물을 다시 20 분 동안 균질화시킨다. 여과하여 고체를 다시 분리해 낸 후, 50 내지 60℃ 진공 오븐에서 4 내지 5 시간 동안 건조시킨다. Zn/Co 몰비가 1.55인 건조형 헥사시아노코발트산 아연 촉매(8.2 g)가 분리된다.

이 분말형 헥사시아노코발트산 아연 촉매를 실시예 1에서 이미 설명한 바와 같이 폴리우레탄 발포체로 형성시킨다. 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매는 에폭시드 중합 촉매로서 유용할 것으로 예상된다.

이상의 실시예는 예시를 목적으로 하는 것이며, 본 발명의 범위는 첨부된 특허 청구 범위에 의해 규정된다.

본 발명에 의한 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매는 폴리에테르를 사용하지 않고 제조한 촉매에 비해 향상된 에폭시드 중합 활성을 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

촉매 총량을 기준으로 1 내지 20 중량% 범위의 이중 금속 시아나이드(DMC)를 포함하는 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 DMC 촉매가 헥사시아노코발트산 아연인 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 촉매가 그물 모양인 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 DMC 촉매가 실질적으로 비정질인 DMC 복합체를 70 중량% 이상 포함하는 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 DMC 촉매가 실질적으로 비정질인 DMC 복합체를 99 중량% 이상 포함하는 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 DMC 촉매가 DMC 화합물, 유기 착화제, 그리고 DMC 촉매의 양을 기준으로 5 내지 80 중량%의 폴리에테르를 포함하는 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 7.

제6항에 있어서,

상기 폴리에테르가 물과 비혼화성이며 수 평균 분자량이 500 이상인 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 8.

제6항에 있어서,

상기 유기 착화제가 3차 부틸 알콜인 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 9.

제6항에 있어서,

상기 폴리에테르가 수 평균 분자량이 1,000 내지 10,000 범위의 폴리에테르 폴리올인 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 10.

제1항에 있어서,

상기 DMC 촉매가 약간 과량의 금속 할로겐화물을 함유하고 분말 X-선 회절 분석 결과 실질적으로 결정성인 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 11.

제9항에 있어서,

상기 DMC 촉매가 헥사시아노코발트산 아연이고 Zn/Co 몰비가 1.5 내지 1.8 범위인 것이 특징인 발포체 지지형 DMC 촉매.

청구항 12.

계면 활성제, 발포 촉매 및 DMC 촉매 또는 그 전구체의 존재하에 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 물을 반응시켜서 발포체 지지형 DMC 촉매를 제조하는 것으로 이루어지는 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매의 제조 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서,

상기 DMC 촉매는 DMC 화합물의 적어도 일부를 활성화시키는 데 유효한 조건 하에서 DMC 화합물을 에폭시드 및 히드록시기 함유 개시제에 노출시키고, 이어서 상기 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 물과 반응하기 전에 분리해 냄으로써 제조하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서,

(a) DMC 화합물의 적어도 일부를 활성화시키는 데 유효한 조건하에서 DMC 화합물을 에폭시드와 히드록시기 함유 개시제에 노출시켜서 활성화된 DMC 화합물/개시제 혼합물을 제조하는 단계: 및 (b) 계면 활성제, 발포 촉매, 그리고 활성화된 DMC 화합물/개시제 혼합물의 존재하에 폴리이소시아네이트, 물, 그리고 임의의 폴리올을 반응시켜서 활성화된 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 15.

제12항에 있어서,

(a) 유기 착화제의 존재하에 수용성 금속 염과 수용성 금속 시안화물 염의 수용액을 완전히 화합시켜 반응시켜서 침전된 DMC 촉매를 함유하는 수성 혼합물을 제조하는 단계: (b) 70 중량% 이상의 실질적으로 비정질인 DMC 복합체를 포함하는 DMC 촉매를 분리해 내는 단계; 및 (c) 계면 활성제, 발포 촉매 및 DMC 축제의 존재하에 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 물을 반응시켜서 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 16.

제12항에 있어서,

상기 DMC 촉매가 DMC 화합물, 유기 착화제, 그리고 고체 DMC 촉매의 양을 기준으로 5 내지 80 중량%의 수 평균 분자량이 500 이상인 폴리에테르를 포함하는 고체 DMC 촉매를 제조함으로써 제조하는 것이 특징인 제조방법.

청구항 17.

제12항에 있어서,

(a) 유기 착화제의 존재하에 수용성 금속 염과 수용성 금속 시안화물 염의 수용액을 완전히 화합시켜 반응시켜서 침전된 DMC 촉매를 함유하는 수성 혼합물을 제조하는 단계(여기서, 상기 수용성 금속 염은 약간 과량의 수용성 금속 염을 함유하는 DMC 촉매를 제조하는 데 충분한 양으로 사용함); (b) 결정질 DMC 복합체를 함유하는 DMC 촉매를 분리해 내는 단계; 및 (c) 계면 활성제, 발포 촉매 및 DMC 촉매의 존재하에 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 물을 반응시켜서 폴리우레탄 발포체 지지형 DMC 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 18.

제1항, 제2항, 제9항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 의한 발포체 지지형 DMC 촉매 또는 제12항 내지 제17항 중 어느 하나의 항에 의한 방법으로 제조한 발포체 지지형 DMC 촉매의 존재하에 에폭시드를 중합시키는 것이 특징인 에폭시드 중합체의 제조 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서,

상기 에폭시드가 산화 에틸렌, 산화 프로필렌, 산화 부틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 특징인 방법.