(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C07C 267/00

(45) 공고일자 2001년11월30일
(11) 등록번호 10-0307257
(24) 등록일자 2001년08월20일

(21) 출원번호 10-1994-0012803
(22) 출원일자 1994년06월08일

(65) 공개번호 특1995-0000654
(43) 공개일자 1995년01월03일

(30) 우선권주장 P43 18 979.2 1993년06월08일 독일(DE)

(73) 특허권자
바스프 악티엔게젤샤프트
스타르크, 카르크
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자
지크문트포올
독일연방공화국67069루드빅샤펜야안슈트라쎄33
프리드헬름레에리히
독일연방공화국49448렘?르데슈톨링슈트라쎄10
만프레드겐츠
독일연방공화국49401담메아이데흐젠라인2
베른트브루흐만
독일연방공화국67069루드빅샤펜기젤헤르슈트라쎄79
헬무트테쉬
독일연방공화국67127뢰더스하임-그로나우임쉴리트베크9
롤란트밍게스
독일연방공화국67269그륀슈타트아우프데어제츠23
요아힘슈트로이
독일연방공화국85221다하우우들딩어슈트라쎄8

(74) 대리인
남상선

심사관 : 박길채

(54) 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을기재로하는카르보디이미드및/또는올리고머폴리카르보디이미드,이들의제조방법및가수분해안정화제로서의이들의사용방법

요약

본 발명은, 이산화탄소의 제거와 함께 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 축합시키고, 필요하다면, 합성(폴리)카르보디이미드의 유리 이소시아네이트기의 일부 또는 전부를 지방족, 지환족 또는 아르알리파틱 아민, 알코올 및/또는 알콕시폴리옥시알킬렌 알코올과 반응시킴으로써 얻어질 수 있는, 말단 이소사이네이트, 우레탄 및/또는 우레아기를 함유하는 신규의 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리 카르보디이미드에 관한 것이다.

상기 화합물은 에스테르기를 함유하는 다첨가 및 중축합 생성물의 가수분해성 분해에 대한 안정화제로서 사용한다.

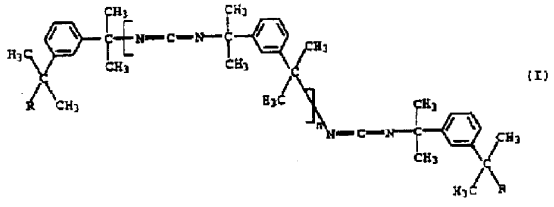
명세서

[발명의 명칭]

1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 기재로 하는 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드, 이들의 제조방법 및 가수분해 안정화제로서의 이들의 사용방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 말단 이소시아네이트, 우레아 및/또는 우레탄기를 함유하는 하기 일반식(Ⅰ)의 신규 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드, 이들의 제조방법, 및 에스테르기를 함유하는 중부가 및 중축합 생성물, 바람직하게는 폴리우레탄의 가수분해적 분해에 대한 안정화제로서의 이들의 사용방법에 관한 것이다:



(Ⅰ)

상기 식에서,

라디칼 R은 동일하거나 상이하며, -NCO, -NHCONHR^1, -NHCONR^{1}R^2 및 -NHCOOR^{3}로 구성된 군으로부터 선택되고,

n은 0 내지 10의 정수이다.

유기 카르보디이미드는 공지되어 있다. 이들의 화학적 성질은 예를 들어 문헌[Chemical Reviews, Vol. 53(1953), pages 145 to 166, and Angewandte Chemie 74(1962), pages 801 to 806]에 기술되어 있다.

모노카르보디이미드 및 올리고머 폴리카르보디이미드는 예를 들어, 이산화탄소를 제거하면서 입체적으로 장애된 모노이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트를 염기성 촉매로 처리함으로써 제조될 수 있다. 적합한 염기성 촉매의 예로는, GB-A-1,083,410호에 따르면, 결합된 인을 함유하고 있는 헤테로고리 화합물, 및 DE-B-1 130 594 호(GB-A-851,936호)에 따라 포스폴렌 및 포스폴리딘 및 이들의 산화물 및 황화물이 있다.

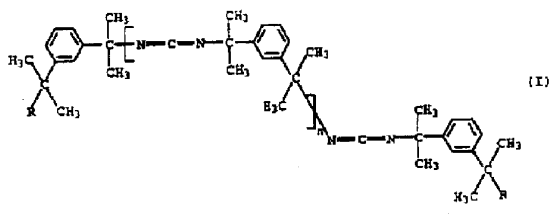
더욱더, 말단 우레탄기를 함유하는 폴리카르보디이미드는 예를 들어 US-A-2,941,983호 및 DE-B-22 48 751호(US-A-4,076,945호)에 기술되어 있다. 이 생성물은 예를 들어, 입체적으로 장애된 이소시아네이트기를 함유하는 디이소시아네이트를 카르보디이미드화시킨 후, 알코올을 사용하여 말단 NCO기의 일부 또는 전부를 우레탄화시킴으로써 제조될 수 있다. 반응성을 달리하는 이소시아네이트기를 함유하는 방향족 디이소시아네이트가 사용되는 경우, 먼저 비교적 반응성이 높은 이소시아네이트기의 일부 또는 전부가 알코올의 사용으로 상응하는 우레탄기로 전환될 수 있고, 나머지 이소시아네이트기는 이산화탄소를 제거하면서 카르보디이미드기로 전환될 수 있다. DE-A-41 26 359호에는, 2,4'-디이소시아네이토디페닐메탄 또는 3,3',5,5'-테트라-C_1-C_4-알킬-4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 또는 상기 비치환 또는 알킬-치환 디이소시아네이토디페닐메탄의 혼합물을 추가의 이작용기성 또는 다작용기성 방향족 이소시아네이트와 올리고 축합반응시키고, 요망되는 경우에, 생성된 올리고머 폴리카르보디이미드의 나머지 유리 이소시아네이트기의 일부 또는 전부를 지방족, 아르지방족(araliphatic) 또는 치환족 알코올 또는 아민과 반응시킴으로써 얻어질 수 있는, 평균 축합도가 2 내지 30인 올리고머 폴리카르보디이미드가 기술되어 있다.

카르보디이미드는 바람직하게는 폴리에스테르 기재 플라스틱 물질의 가수분해적 분해에 대한 안정화제로서 사용된다. DE-A-1 494 009호(US-A-3,193,523호)에 따르면, 이러한 목적에 적합한 화합물은 특히, 2-및 2'-치환된 방향족 및/또는 지환족 모노카르보디이미드, 예를 들어 2,2',6,6'-테트라이소프로필디페닐카르보디이미드이다. DE-B-1 285 747호(US-A-3,193,522호)에는 에스테르기를 함유하는 플라스틱 물질에서의 열 및 수분 안정화제로서, 분자량이 500보다 크고 카르보디이미드기를 3개 보다 많이 함유하는 폴리카르보디이미드가 기술되어 있다. 안정화제로서 상기 (폴리)카르보디이미드를 첨가함으로써 에스테르기를 함유하는 플라스틱 물질의 습윤열, 수분 및 수증기에 대한 실질적인 안정성이 달성될 수 있기는 하지만, 생성물은 단점도 갖는다. 산업에서는 바람직한 테트라-알킬-치환된 모노카르보디이미드, 예를 들어 2,2'6,6'-테트라이소프로필디페닐카르보디이미드의 단점은 이들의 증기압이 비교적 높으며, 저분자량으로 인해, 중부가 생성물, 예를 들어 열가소성 폴리우레탄(TPU), 또는 중축합 생성물, 예를 들어 폴리테레프탈레이트로부터 이행 경향이 있다는 것이다. 이러한 단점은 EP-A-0 460 481호(CA-A-2,043,820호)에 따르면, 치환된 디이소시아네이트로부터 제조되며, 예를 들어 통상적인 처리 조건하에 승온, 또는 실온에서 사용된 카르보디이미드로부터 기원하는 거의 비독성인 휘발성 성분을 제거하는, 말단 이소시아네이트기를 함유하는 치환된 모노카르보디이미드 또는 올리고머 치환된 폴리카르보디이미드를 사용하여 극복될 수 있다. 상기 유형의 폴리카르보디이미드는 비교적 높은 융점을 갖거나 비용해성이며, 복잡한 장치를 사용하고 상당한 시간을 소비하여야 폴리우레탄 및/또는 이의 출발 물질에 도입될 수 있다. 따라서, 에스테르기를 함유하는 플라스틱 물질에서의 폴리카르보디이미드의 분포는 흔히 충분히 균일하지 못하여, 안정화제 활성이 기대에 못미치게 된다. 예를 들어 DE-A-22 48 751호 또는 US-A-2,941,983호에 따른 말단 이소시아네이트기 일부의 우레탄기로의 전환은 낮은 융점의 폴리카르보디이미드 유도체가 수득되도록 한다.

본 발명의 목적은 상기 언급된 완전히 또는 적어도 부분적으로 극복하고, 추가의 균일화 단계를 필요로 하지 않으면서, 에스테르기를 함유하는 플라스틱 물질, 바람직하게는 폴리우레탄 및 특히 TPU 중에 균일하게 용해되는 가수분해 방지제를 제공하는 데에 있다. 가수분해 방지제는 특히 독물학적으로 개선된 거동을 가져야 한다.

본 발명자들은, 놀랍게도, 상기 목적이 말단 이소시아네이트, 우레아 및/또는 우레탄기를 함유하는 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드의 제조를 위한 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 사용함으로써 달성됨을 밝혀냈다.

따라서, 본 발명은 하기 일반식(Ⅰ)의 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 제공한다 :



(Ⅰ)

상기 식에서,

라디칼 R은 동일하거나 상이하며, -NCO, -NHCONHR^1, -NHCONR^{1}R^2 및 -NHCOOR^{3}로 구성된 군으로부터 선택되며,

R^1 및 R^{2}는 동일하거나 상이할 수 있으며, 알킬, 시클로알킬 또는 아르알킬이고,

R^{3}는 R^{1}과 동일하거나 알콕시폴리옥시알킬렌이고,

n은 0 내지 10의 정수이다.

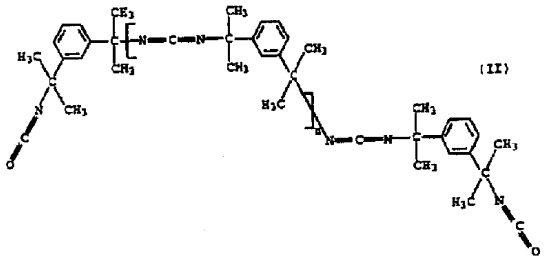
본 발명은 또한 특허청구의 범위 제 6항 및 제 7항에 규정되어 있는 바와 같은, 일반식(Ⅰ) 및 일반식(Ⅱ)의 신규 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드의 제조방법, 및 제 9항에 규정되어 있는 바와 같은, 에스테르기가 결합된 중부가 및 중축합 생성물의 가수분해적 분해에 대한 안정화제로서의 일반식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)의 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드의 사용방법을 제공한다.

신규 카르보디이미드 및 올리고머 폴리카르보디이미드는 메틸렌기에 결합된 입체적으로 장애된 이소시아네이트, 우레아 및/또는 우레탄기를 함유하고, 산업에서 사용되는 방향족 카르보디이미드 및 방향족 폴리카르보디이미드의 가수분해 방지 작용에 적어도 유사한 가수분해 방지 작용을 나타내지만, 증가된 광안정성을 가지며, 추가의 균일화 단계없이 경제적으로 용이하게 계측되고, 점유 안전 규정을 관찰하면서 에스테르를 함유하는 중축합 및 중부가 생성물에 도입될 수 있다. 또 다른 장점은 (폴리)카르보디이미드의 분자량, 낮은 증기압, 및 극히 적은 이행 및 블루밍(blooming) 거동을 기준으로 하여 활성 카르보디이미드기가 많다는 것이다. (폴리)카르보디이미드는 에스테르기를 함유하는 중부가 및 중축합 생성물, 특히 폴리에스테르-우레탄 고무와 매우 양립가능하며, 낮은 융점으로 인해, 또한 용융시에 상기 재료들과 쉽게 균일하게 혼화된다.

신규 카르보디이미드 및 올리고머 폴리카르보디이미드와 카르복실산 및/또는 카르복실 함유 화합물의 반응으로는 방향족 이소시아네이트에 비해 반응성이 낮은 아르지방족 이소시아네이트가 얻어진다. 따라서, 형성된 아르지방족 이소시아네이트는 사실상, 우레탄 형성 동안 특징이 되는 수의 중부가 반응에 영향을 끼치지 않는다. 결과적으로, 형성된 폴리우레탄의 분자량 및 이에 따르는 기계적 성질은 일정하고 고도로 재현 가능하다. 또 다른 장점은 이소시아네이트로부터 형성된 분해 생성물이 결합된 방향족 아민기를 함유하지 않아, 독물학적 관점에서 비교적 문제점이 없는 것으로 간주될 수 있다는 것이다.

단량체 카르보디이미드 이외에, 올리고머 폴리카르보디이미드, 유리하게는 평균 축합도(수평균)가 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 5인 것들 또는 이들의 혼합물, 또는 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 혼합물이 사용될 수 있는데, 그 이유는 이들이 일반적으로 안정화시키려는 에스테르기를 함유하는 중부가 또는 중축합 생성물에 특히 쉽게 도입될 수 있기 때문이다. 높은 축합도를 갖는 폴리카르보디이미드는 일반적으로 플라스틱 매트릭스와의 양립성이 불충분하고, 이에 따라 중부가 또는 중축합 생성물과 균일하게 혼화되는 것이 덜 용이한, 융점이 높은 고체 화합물이다.

하기 일반식(Ⅱ)의 신규 카르보디이미드 및 올리고머 폴리카르보디이미드는 여전히 반응성 이소시아네이트기를 함유하고, 이에 따라 NCO-반응성 수소원자를 함유하는 화합물과 반응할 수 있으며, 이러한 방식으로, 중부가 또는 중축합 생성물내로 화학적으로 결합될 수 있다 :



(II)

(폴리)카르보디이미드의 저장 수명을 개선시키기 위해, 말단 이소시아네이트기의 일부 또는 전부는 예를 들어, C-H- 또는 N-H- 반응성 화합물, 예를 들어 에틸 말로네이트, 아세틸아세톤, 에틸 아세토아세테이트, 프탈이미드, 카프로락탐 또는 벤젠술폰아미드에 의해 블록킹되거나 지방족, 지환족 또는 아르지방족 아민, 알코올 또는 폴리옥시알킬렌 알코올과의 반응에 의해 부분적으로 또는 완전히 포화될 수 있으며, 따라서 이들의 물리적 특성, 예를 들어 용해도 또는 양립성이 목적하는 방식으로 변형될 수 있다.

(폴리)카르보디이미드의 이소시아네이트기는 상기 기술된 바와 같이, 아민, 알코올 및 폴리옥시알킬렌 알코올을 사용하여 포화될수 있다. 적합한 아민, 예를 들어, 1차 또는 바람직하게는 2차 아민은 유리하게는 1 내지 12개의 탄소원자, 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소원자를 갖는다. 언급될 수 있는 예로는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 2-에틸헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 메틸부틸아민, 에틸부틸아민, 에틸헥실아민, 시클로헥실아민 및 벤질 아민이 있다. 그러나, 이소시아네이트기는 바람직하게는, 알코올, 예를 들어 C_1 내지 C_{18} , 바람직하게는 C_2 내지 C_8 , 및, 특히 알콕시기에 C_1 내지 C_{10} , 바람직하게는 C_1 내지 C_4 를 갖고, 분자량(수평균)이 76 내지 2000, 바람직하게는 400 내지 1000인 알콕시폴리옥시알킬렌 알코올을 사용하여 포화된다. 언급될 수 있는 1차 또는 2차 알코올의 예로는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2차-부탄올, n-펜탄올, 공업용 펜탄올 혼합물, n-헥산올, 공업용 헥산올 혼합물, 2-에틸헥산올, 옥탄올, 2-에틸옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 시클로헥산올 및 벤질 알코올이 있다. 성공적인 것으로 입증된 알콕시폴리옥시알킬렌의 예로는, 폴리옥시부틸렌 알코올, 폴리옥시프로필렌 알코올, 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 알코올, 및 바람직하게는 폴리옥시에틸렌 알코올이 있으며, 이들은 예를 들어 말단 알콕시기로서 결합된 메톡시, 에톡시, n- 또는 이소프로폭시 또는 n-부톡시기를 함유할 수 있다. 사용되는 폴리옥시알킬렌 라디칼의 성질에 의존하여, (폴리)카르보디이미드는 친수성 및 수용성에서 소수성 및 지용성으로 될 수 있다.

신규 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드는, 편의상 촉매의 존재하에, 승온, 예를 들어 50 내지 200℃, 바람직하게는 150 내지 185℃에서 이산화탄소를 제거하면서, 1,3-비스(1-메틸-이소시아네이토에틸)벤젠을 축합시킴으로써 제조될 수 있다. 이를 위해 적합한 방법은, 예를 들어 GB-A-1,083,410호, DE-B-1 130 594호(GB-A-851,936호) 및 DE-A-11 56 401호(US-A-3,502,722호)에 기술되어 있다. 매우 적합한 것으로 입증된 촉매의 예로는 바람직하게는 포스폴렌, 포스폴렌 옥사이드, 포스폴리딘 및 포스폴리딘 옥사이드로 구성된 군으로부터 선택된 인 함유 화합물이 있다. 폴리카르보디이미드 형성은 일반적으로 10 이하의 축합도(n)에 상응하는 원하는 함량의 NCO로서 반응 혼합물로부터 종료된다. 이를 위해, 촉매는 감압하에서의 증류에 의해 제거되거나, 탈활성화제, 예를 들어 삼염화인을 첨가함으로써 탈활성화될 수 있다. 또한, 폴리카르보디이미드 제조는 반응 조건하에 불활성인 용매의 존재 또는 부재하에 수행될 수 있다.

반응 조건, 예를 들어 반응 온도, 촉매의 유형 및 양 및 반응 시간을 적합하게 선택함으로써, 당업자는 통상적인 방식으로 축합도를 정할 수 있게 된다. 반응 경로는 NCO 함량을 측정함으로써 아주 간단하게 모니터될 수 있다. 반응을 모니터하기 위해, 예를 들어 점도의 증가, 색의 농후화 또는 CO_2 의 방출과 같은 다른 변수도 사용될 수 있다.

축합 반응이 완료되면, 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드의 유리 말단 이소시아네이트기는 상기 기술된 바와 같이, C-H- 또는 N-H-반응성 수소 화합물에 의해 블록킹되거나, 지방족, 지환족 및/또는 아르지방족 아민, 알코올 및/또는 알콕시폴리옥시알킬렌 알코올에 의해 완전히 또는 부분적으로 포화될 수 있다. 유리한 구현에서, 지방족, 지환족 또는 아르지방족 아민, 알코올 및/또는 알콕시폴리옥시알킬렌 알코올은 바람직하게는, NCO기에 비해 약간 과량의 -OH-, -NH 및/또는 NH_2 기로 (폴리)카르보디이미드 함유 반응 혼합물에 첨가되어 이소시아네이트기를 완전히 포화시켜, 반응이 완료되도록 하며, 반응하지 않은 양은 바람직하게는 감압하에 증류하여 제거시킨다.

또 다른 바람직한 변형에서, 부분적으로 또는 완전히 포화된 이소시아네이트기를 함유하는 신규 (폴리)카르보디이미드는, 먼저 50중량% 이하, 바람직하게는 23중량% 이하의 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠의 이소시아네이트기를 하나 이상의 지방족, 지환족 또는 아르지방족 아민, 알코올 및/또는 알콕시폴리옥시알킬렌 알코올과 반응시킨 후, 이산화탄소를 제거하면서 유리 이소시아네이트기의 일부 또는 전부를 촉매의 존재하에 축합시켜 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 생성시킴으로써 수득될 수 있다.

신규 모노카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드는 카르복실 화합물에 대한 수용체로서 매우 적합하며 이에 따라 결합된 에스테르기를 함유하는 중축합 생성물, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리에테르 에스테르, 폴리에스테르 아미드 및 폴리카프로락톤, 및 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레탄-폴리우레아 엘라스토머와 같은 중부가 생성물의 가수분해적 분해에 대한 안정화제로서 바람직하게 사용된다. 폴리우레탄의 제조를 위한 생성 성분에서 특히 모노카르보디이미드의 우수한 용해도, 및 특히 올리고머폴리카르보디이미드와 생성된 폴리우레탄과의 우수한 양립성, 및 반응성 수소원자를 함유하는 화합물과 NCO 함유 (폴리)카르보디이미드의 반응성으로 인해, 신규 (폴리)카르보디이미드는 폴리우레탄, 바람직하게는 조밀 또는 발포 폴리우레탄 엘라스토머, 및 특히 TPU의 가수분해적 분해에 대한 안정화제로서 특히 적합하다.

안정화시키려는, 에스테르기를 함유하는 중축합 또는 중부가 생성물 중의 신규 모노카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드의 농도는 일반적으로 0.05 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%이다. 각각의 경우에, 가수분해에 대한 플라스틱 물질의 민감성에 의존하여, 상기 농도는 더 높을 수 있다.

안정화시키려는, 에스테르기를 함유하는 중부가 또는 중축합 생성물에 본 발명에 따라 사용될 수 있는 모노카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 도입시키는 데는 여러 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어 신규 (폴리)카르보디이미드는 중부가 생성물의 제조를 위한 생성 성분 중 하나, 예를 들어 폴리우레탄의 제조를 위한 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리히드록실 화합물과 혼합될 수 있거나, 폴리우레탄의 제조를 위한 반응 혼합물에 계량 도입될 수 있다. 또 다른 방법에서, 신규 (폴리)카르보디이미드는 완전히 반응한 중부가 또는 중축합 생성물의 용융물에 혼입될 수 있다. 그러나 중부가 또는 중축합 생성물의 과립을 신규 (폴리)카르보디이미드로 피복시키는 것과, 이들 과립을 용융 압출에 의한 성형물의 차후 제조동안 플라스틱 조성물에 도입하는 것도 가능하다. 바람직한 구현에서, 폴리에스테르-폴리올을 기재로 하는 캐스팅된 폴리우레탄 엘라스토머 및 TPU 는, 먼저 카르복실 함유 폴리에스테르-폴리올을 신규 (폴리)카르보디이미드로 처리하여 산성분을 환원시킨 후, 이를 추가량의 (폴리)카르보디이미드를 첨가하거나 첨가하지 않고 추가의 보조제 및 첨가제의 존재 또는 부재하에 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조된다.

에스테르기를 함유하는 중부가 또는 중축합 생성물의 가수분해적 분해에 대한 또는 폴리에스테르 함유 플라스틱, 특히 폴리 우레탄 고무의 제조에 사용될 수 있는 폴리에스테르-폴리올의 산성화를 위한 안정화제로서의 유효성 이외에, 모노카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드는 목적하는 중축합도가 달성된 경우, 예를 들어, 폴리에스테르의 제조 동안 에테르화 반응을 종결시키는 데 적합하다.

[실시예]

[실시예 1]

NCO 함량이 34.4중량%인 750중량부(3.1몰)의 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 용매의 부재하에, 1.5중량부의 1-메틸-2-포스폴렌 1-옥사이드의 존재하에 180℃로 가열하고, 이 온도에서 이산화탄소를 서서히 방출시키면서 축합시켰다. 반응 혼합물의 NCO 함량이 5.2중량%에 도달하였을 때(이는 약 22시간의 반응 시간을 필요로 하였다), 첨가된 촉매, 및 반응하지 않은 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 190℃/0.2mbar로의 증류에 의해 제거하였다.

DIN 6162에 따라 측정한, NCO 함량이 4.5중량%이고 -N=C=N기의 함량이 141㎎/g이며 융점이 30℃ 미만이고 요오드 색지수가 4.0인 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 혼합물 549중량부를 수득하였다.

^{1}H-NMR 및 IR 스펙트럼에 의해, 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 이소시아네이트기 함유 혼합물의 구조를 밝혀냈다.

[실시예 2]

NCO 함량이 34.4중량%인 750중량부(3.1몰)의 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 용매의 부재하에, 1.5중량부의 1-메틸-2-포스폴렌 1-옥사이드의 존재하에 180℃로 가열하고, 이 온도에서 이산화탄소를 방출시키면서 축합시켰다. NCO 함량이 5중량%에 도달하였을 때(이는 약 23시간의 반응 시간을 필요로 하였다), 평균 분자량(수평균)이 520g/몰인 495중량부의 메톡시폴리옥시에틸렌 알코올을 교반하면서 첨가하였다.

온도를 180℃로 유지시키면서 말단 NCO기를 30분 동안 우레탄기로 전환시켰다.

그런 다음, 촉매로서 첨가된 1-메틸-2-포스폴렌 1-옥사이드, 및 반응하지 않은 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤제의 잔류물을 190℃/0.5mbar로의 증류에 의해 제거하였다.

말단 메톡시폴리옥시에틸렌-우레탄기를 함유하고 -N=C=N기의 함량이며 76㎎/g, 25℃에서 우벨로데(Ubbelohde)법에 의해 측정된 점도가 15,620mPa·s이고, 1:5의 부피비로 모노클로로벤젠으로의 희석후에 측정된 요오드 색지수가 3.8인, 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 NCO기 비함유 혼합물 1049중량부를 수득하였다. 혼합물은 수중 난용성이었다.

^{1}H-NMR 및 IR 스펙트럼에 의해, 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 우레탄기 함유 혼합물의 구조를 밝혀냈다.

[실시예 3]

본 방법은 실시예 2에 기술된 방법과 유사하지만, 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 9.3중량%의 NCO 함량으로 축합시킨다는 점이 다르다.

그런 다음, 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 NCO기 함유 혼합물을, 실시예 2에 기술된 방법과 유사한 방법으로 평균 분자량(수평균)이 520인 957중량부의 메톡시폴리옥시에틸렌 알코올과 반응시켜 우레탄화시키고, 증류시켰다.

-N=C=N기의 함량이 50㎎/g이고, 25℃에서 우벨로드법에 의해 측정된 점도가 1950mPa·s이고 1:5의 부피비로 모노클로로벤젠에 의한 희석후에 측정된 요오드 색지수가 2.4인, 말단 메톡시폴리옥시에틸렌-우레탄기를 함유하는, 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 NCO기 비함유 혼합물 1576중량부를 수득하였다. 혼합물은 23℃에서 매우 수용성이었다.

[실시예 4]

본 방법은 실시예 2에 기술된 방법과 유사하지만, 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 7.9중량%의 NCO 함량으로 축합시킨다는 점이 다르다.

그런 다음, 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 NCO기 함유 혼합물을 실시예 1에 기술된 방법과 유사한 방법에 의해 183중량부의 2-에틸-1-헥산올에 의해 우레탄화시켜 NCO기의 일부를 반응시키고, 증류시켰다.

말단 2-에틸헥실-우레탄기를 함유하는, 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 843중량부의 생성된 혼합물의 NCO 함량은 1.8%이고, -N=C=N기의 함량은 94㎎/g이고, 융점은 30℃ 미만이며, 1:5의 부피비로 모노클로로벤젠에 의한 희석 후에 측정된 요오드 색지수는 1.5였다.

^{1}H-NMR 및 IR 스펙트럼에 의해, 모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 우레탄기 함유 혼합물의 구조를 밝혀냈다.

모노카르보디이미드와 올리고머 폴리카르보디이미드의 신규 혼합물에 의해 안정화된 열가소성 폴리우레탄의 제조.

440g(1.76몰)의 4,4'-디페닐우레탄 디이소시아네이트, 1000g(0.5몰)의 1,4-부탄디올 1,6-헥산디올 폴리아디페이트 및 113g(1.26몰)의 1,4-부탄디올을 반응시킴으로써 열가소성 폴리우레탄 과립을 제조하고, 가수분해 안정화제로서 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 사용하여, 사출성형에 의해 시편을 생성시켰다.

생성 직후와 80℃에서 21일 동안 수중에 저장한 후, DIN 53 504에 따라 인장강도 및 DIN 53 504에 따라 절단신도(elongation at break)에 대해 시편을 분석하였다.

사용된 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드, 이들의 양 및 측정된 기계적 특성을 하기 표에 요약하여 기재하였다.

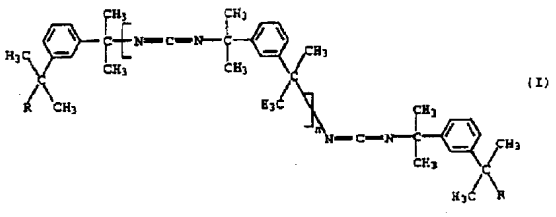
[표]

비교예	제조된 카르보디이미드 및/또는 올리고머 폴리카르보디이미드 유형	양(TPU에 대한 중량%)	인장 강도 0 [MPa]	인장 강도 21일 후 [MPa]	절단신도 0 [%]	절단신도 21일 후 [%]
I	-	-	51	2	590	75
II	2,6-디이소프로필페닐 이소시아네이트로부터	0.65	59	37	620	680
III	트리이소프로필페닐 이소시아네이트로부터	0.65	54	40	610	700
실시예						
5	실시예 1에 따름	0.65	60	39	630	780
6	실시예 1에 따름	1.00	60	38	670	750
7	실시예 1에 따름	1.30	57	35	670	750
8	실시예 2에 따름	0.65	52	36	580	520
9	실시예 4에 따름	0.65	56	37	560	530

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식(Ⅰ)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드 :



(I)

상기 식에서,

라디칼 R은 동일하거나 상이하며, -NCO, -NHCONHR^1, -NHCONR^{1}R^2 및 -NHCOOR^{3}로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기에서 R^1 및 R^{2}는 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소 원자수가 1 내지 12인 알킬이고,

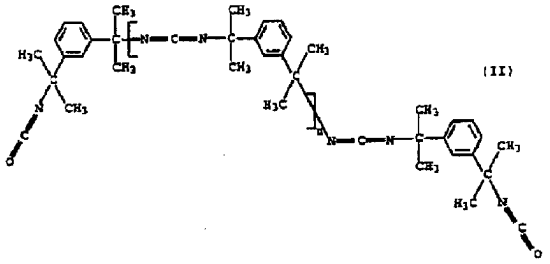
R^{3}는 탄소 원자수가 1 내지 18인 알킬이거나 알콕시기에 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지며 수평균 분자량이 76 내지 2000인 알콕시폴리옥시알킬렌 알코올이며, n은 0 내지 10의 정수이다.

청구항 2.

R이 -NHCOOR^{3}이고, R^{3}가 분자량이 76 내지 2000인 알콕시폴리옥시에틸렌이고, n이 0 내지 10의 정수인 일반식(Ⅰ)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드.

청구항 3.

하기 일반식(Ⅱ)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드:



(II)

상기 식에서,

n은 0 내지 10의 정수이다.

청구항 4.

이산화탄소를 제거하면서 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 촉매의 존재하에 축합시킨 후, 촉매를 제거하거나 탈활성화시키는 것을 포함하여, 일반식(I)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 제조하는 방법.

청구항 5.

이산화탄소를 제거하면서 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠을 촉매의 존재하에 축합시킨 후, 촉매를 제거하거나 탈활성화시키는 것을 포함하여, 일반식(Ⅱ)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 제조하는 방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 축합을 위해 사용되는 촉매가 포스폴렌, 포스폴렌 옥사이드, 포스폴리딘 및 포스폴리딘 옥사이드로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 인 함유 화합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

일반식(Ⅰ)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 결합된 에스테르기를 함유하는 중부가 또는 중축합 생성물의 가수분해적 분해에 대한 안정화제로서 사용하는 방법

청구항 8.

일반식(Ⅰ)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 폴리우레탄의 가수분해적 분해에 대한 안정화제로서 사용하는 방법.

청구항 9.

제5항에 있어서, 축합을 위해 사용되는 촉매가 포스폴렌, 포스폴렌 옥사이드, 포스폴리딘 및 포스폴리딘 옥사이드로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 인 함유 화합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

50% 이하의 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠의 이소시아네이트기를 지방족, 지환족 또는 아르지방족 아민, 알코올 및 알콕시폴리옥시알킬렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분과 반응시키고, 이산환탄소를 제거하면서 유리 이소시아네이트기를 축합시킴으로써 수득될 수 있는 일반식(Ⅰ)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드.

청구항 11.

50% 이하의 1,3-비스(1-메틸-1-이소시아네이토에틸)벤젠의 이소시아네이트기를 지방족, 지환족 또는 아르지방족 아민, 알코올 및 알콕시폴리옥시알킬렌 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분과 반응시키고, 이산화탄소를 제거하면서 유리 이소시아네이트기의 일부 또는 전부를 촉매의 존재하에 축합시킨 후, 촉매를 제거하거나 탈활성화시키는 것을 포함하여 일반식(Ⅰ)의 카르보디이미드 또는 올리고머 폴리카르보디이미드를 제조하는 방법.

청구항 12.

제4항에 있어서, 촉매를 제거하거나 탈활성화시키기 전에 합성 (폴리)카르보디이미디의 유리 말단 이소시아네이트기의 일부 또는 전부를 지방족, 지환족 또는 아르지방족 아민, 알코올 및 알콕시폴리옥시 알킬렌 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분과 반응시키는 것을 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.