

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2024년 12월 5일 (05.12.2024) WIPO | PCT

WO 2024/248591 A1

(51) 국제특허분류:

C07C 263/10 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

C07C 263/20 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

공개:

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/095854

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일:

2024년 5월 30일 (30.05.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0069508 2023년 5월 30일 (30.05.2023) KR

10-2024-0070341 2024년 5월 29일 (29.05.2024) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김종진 (KIM, Jong Jin); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 우은지 (WOO, Eun Ji); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 심유진 (SIM, Yujin); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 김지연 (KIM, Jiyeon); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 권도우 (KWON, Dowoo); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: PREPARATION METHOD OF ISOCYANATE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 이소시아네이트 조성물의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing an isocyanate composition capable of improving transparency when applied to a product by suppressing discoloration and whitening.

(57) 요약서: 본 발명은 변색 및 백탁 발생이 억제되어 제품에 적용 시 투명성을 향상시킬 수 있는 이소시아네이트 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2024/248591 A1

명세서

발명의 명칭: 이소시아네이트 조성물의 제조 방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2023년 5월 30일자 한국 특허 출원 제10-2023-0069508호 및 2024년 5월 29일자 한국 특허 출원 제10-2024-0070341호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 변색 및 백탁 발생이 억제되어 제품에 적용 시 투명성을 향상시킬 수 있는 이소시아네이트 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[4]

배경기술

- [5] 이소시아네이트는 폴리우레탄의 원료로서, 코팅, 점/접착제, 도료, 폼, 및 광학 재료 등으로 다양하게 사용되며, 우수한 외관 특성이 요구되는 분야, 특히 투명성이 요구되는 광학 분야에 사용되는 폴리우레탄의 경우, 변색이 적을 것이 요구된다. 이를 위해서는, 폴리우레탄화 반응에서 변색되지 않을 뿐만 아니라, 원료인 이소시아네이트, 특히 이작용성 이상의 다가 이소시아네이트 자체도 변색이 발생하지 않는 것이 중요하다.
- [6] 그러나 이소시아네이트는 반응성이 높기 때문에, 저장 과정에서 공기 중의 산소 등에 의해 산화되거나, 자기 중합체를 형성하여 변질 또는 변색되기 쉬우며, 이를 적용한 우레탄 렌즈 등의 광학 제품에서도 변색 또는 백탁이 발생한다. 또, 디이소시아네이트의 중합에 의한 폴리이소시아네이트, 구체적으로 디이소시아네이트와 다가 알코올의 우레탄화 반응에 의한 폴리우레탄 제조 시에도, 중합 반응에 사용되는 촉매 또는 용매에 의해 중합체가 변색되기 쉽다.
- [7] 이에 대해 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 및 이를 이용하여 제조한 제품에서의 변색을 억제하는 방법으로, 질소 가스로 시일(seal)하여 공기와 차단하여 제조하고 보관하는 방법이나, 자외선 흡수제 등의 첨가제를 투입하여 보관하는 방법 등 다양한 방법들이 연구, 제안되었다.
- [8] 일본 특허공개 평2-228317호에는, 담색의 폴리우레탄 래커용 폴리이소시아네이트의 제조시, 이소시아네이트를 변성시킨 후 과산화물로 처리하는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 평8-291129호에는 변색되어 있는 이소시아네이트를 오존 함유 가스와 접촉시켜, 변색이 저감된 이소시아네이트를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또, 일본 특허공표 2012-506465호에는 변색되어 있는 이소시아네이트에 200 내지 600nm 파장의 빛을 조사함으로써 변색이 저감된 이소시아네이트를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [9] 그러나, 상기 방법들로는 충분히 저감된 변색 효과를 구현할 수 없었다.

[10] 또 다른 방법으로, 중합 반응에 관여하지 않는 화합물을 이소시아네이트와 혼합하여 보관하는 방법이 제안되었으나, 첨가한 화합물이 이후 제품 제조 시에 변색의 원인이 되는 문제가 있었다.

[11] 이에, 이소시아네이트의 합성 공정, 저장 공정 및 더 나아가 제품 가공 공정시에도 변색이나 변성에 대한 우려가 없는, 폴리이소시아네이트 조성물에 대한 연구가 필요하다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 장시간 저장 과정 동안에 이소시아네이트 화합물의 높은 반응성으로 인해 생성된 자기 중합체 및 부산물을 효과적으로 저감시킨 이소시아네이트 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 용매 중에 아민 화합물을 포스겐과 반응시켜 이소시아네이트계 혼합물을 수득하는 단계; 상기 혼합물을 박막 증류하고, 페놀 및 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트를 첨가하여 1차 정제하는 단계; 및 상기 1차 정제된 혼합물을 박막 증류 또는 감압 증류하여 2차 정제하는 단계를 포함하는 이소시아네이트 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[16]

[17] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전술한 제조 방법에 따라 제조되며 장기 보관 안정성이 뛰어난 이소시아네이트 조성물이 제공된다.

[18]

[19] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전술한 제조 방법에 따라 제조된 이소시아네이트 조성물과 다가 싸이올의 중합 반응에 의해 형성된 폴리이소시아네이트를 포함하는, 폴리이소시아네이트 조성물이 제공된다.

[20]

[21] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전술한 폴리이소시아네이트 조성물을 포함하는, 광학 물품이 제공된다.

[22]

발명의 효과

[23] 본 발명에 따른 이소시아네이트 조성물의 제조방법은, 특정 첨가제를 사용한 2차 정제 공정을 통해 장시간 저장 과정 동안에 이소시아네이트 화합물의 높은 반응성으로 인해 생성되는 자기 중합체 및 부산물을 효과적으로 저감시킬 수 있다.

[24] 이에 따라, 본 발명에 따라 제조된 이소시아네이트 조성물은 변색 및 백탁이 현저히 저감되어, 제품에 적용시 우수한 투명성을 나타내며, 특히, 광학 렌즈에 적용시 우수한 품질을 나타낼 수 있다.

[25]

발명의 실시를 위한 형태

[26]

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[27]

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[28]

[29]

이소시아네이트 화합물은 높은 반응성으로 저장 과정에서 공기 중의 산소 등에 의해 산화되거나, 자기 중합체(다이머, 트라이머, 올리고머 등)를 형성하여 변질 또는 변색되기 쉬우며, 조성물 내의 다른 성분들과의 반응으로 부산물이 발생하여, 이를 적용한 광학 물품의 투명도가 저하되는 문제가 있었다.

[30]

본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위해 이소시아네이트 조성물의 제조 공정 및 저장 공정에 대한 다양한 연구를 진행하였으며, 황변이 발생한 이소시아네이트 조성물로 렌즈를 제조할 경우에도, 일부 제품에 불량 발생하지 않는 것을 확인하였다. 제품의 투명도는 조성물의 황변 현상 외에 백탁 현상이 영향을 미치며, 또한 정제 공정에서 조성물의 산도 변화에 따라, 이소시아네이트의 자기 중합체 및 부산물 발생이 영향을 미치는 것을 발견하였다.

[31]

조성물을 특정 첨가제를 사용한 2차 정제 공정을 거칠 경우, 장시간 저장 과정 동안에 조성물의 산도가 적정 범위로 제어되어, 이소시아네이트 화합물의 높은 반응성으로 인한 자기 중합체 및 부산물을 생성을 효과적으로 저감시킬 수 있으며, 이에 따라, 황변과 백탁이 적정 범위로 조절되어, 최종 제품의 투명도를 향상시킬 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[32]

특히, 렌즈 캐스팅시에도 렌즈 중합액의 열중합 전 혼합 단계에서의 반응 속도를 저하시켜 중합액의 열제어 효율성 향상 및 필터 시간을 효과적으로 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

[33]

[34]

<이소시아네이트 조성물의 제조 방법>

[35]

발명의 일 구현예에 따른 이소시아네이트 조성물의 제조 방법은, 용매 중에 아민 화합물을 포스젠과 반응시켜, 이소시아네이트 혼합물을 수득하는 단계; 상기

혼합물을 박막 증류하고, 페놀 및 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트를 첨가하여 1차 정제하는 단계; 및 상기 1차 정제된 혼합물을 박막 증류 또는 감압 증류하여 2차 정제하는 단계를 포함한다.

[36]

[37] 여기서, 이소시아네이트계 혼합물은, 이소시아네이트 화합물의 그 자체인 모노머(monomer) 외에, 두 개의 이소시아네이트 화합물이 결합된 반복단위가 2인 다이머(dimer), 세 개의 이소시아네이트 화합물이 결합된 반복단위가 3인 트라이머(trimer), 3개 이상의 이소시아네이트 화합물이 결합된 공중합체를 포함할 수 있으며, 본 명세서에서는, '올리고머'는 상기 이소시아네이트계 혼합물 중 이소시아네이트 화합물의 다이머, 트라이머, 고중합체를 모두 포함하는 것으로, 반복단위가 2 내지 200인 이소시아네이트계 올리고머로 정의하기로 한다.

[38]

상기 이소시아네이트 화합물은, 예를 들어, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 노보넨디이소시아네이트, 메틸렌디페닐 디이소시아네이트, 메틸렌디사이클로헥실 이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, m-자일릴렌 디이소시아네이트, p-자일릴렌 디이소시아네이트 및 o-자일릴렌 디이소시아네이트이다.

[39]

상기 이소시아네이트 화합물의 올리고머는, 아민 화합물로부터 이소시아네이트 화합물의 합성 중 부반응에 의해 생성되거나, 합성이 완료된 이소시아네이트 화합물이 높은 반응성으로 자체 중합체를 형성한 부산물일 수 있다. 상기의 부산물들은 이소시아네이트 조성물의 자체의 투명도, 색도뿐만 아니라 이소시아네이트 조성물이 사용된 폴리이소시아네이트 조성물의 변색 및 백탁을 일으킬 있으므로, 광학 분야에 사용되는 이소시아네이트 조성물의 경우 상기와 같은 부산물의 함량을 저감시킬 필요가 있다. 그러나 상업적 공정에서 부산물의 함량을 극도로 제어하는 것은 공정 효율 및 비용 측면에서 어려움이 있다. 이에, 본 발명에서는 특정 첨가제를 사용한 2차 정제 공정을 통해 장시간 저장 과정 동안에 이소시아네이트 화합물의 높은 반응성으로 인해 생성되는 자기 중합체 및 부산물을 효과적으로 저감시킬 수 있다.

[40]

이하, 상기 이소시아네이트 조성물의 제조 방법에 대하여 각 단계별로 설명하기로 한다.

[41]

[42] (이소시아네이트 화합물의 합성 단계)

[43]

용매 중에 아민 화합물을 포스젠과 반응시켜, 이소시아네이트계 혼합물을 수득하는 단계를 포함한다.

[44]

상기 이소시아네이트계 혼합물에는, 이소시아네이트 화합물(=모노머) 및 반복단위가 2 내지 200인 이소시아네이트계 올리고머를 포함할 수 있다.

- [45] 상기 포스겐화 반응에 사용되는 용매로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소 용매; 모노클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠 등의 염소화 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등 염소화 탄화수소 용매 등을 사용할 수 있으며, 이 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [46] 상기 포스겐화 반응에 사용되는 아민 화합물은, 예를 들어, 니트로 화합물을 수소화하여 수득되는 아민 화합물 또는 이의 염화물일 수 있다. 구체적으로, 상기 아민 화합물은 1,4-테트라메틸렌 디아민, 1,5-펜타메틸렌 디아민, 1,6-헥사메틸렌 디아민, 1,3-사이클로헥실렌 디아민, 1,4-사이클로헥실렌 디아민, 이소포론 디아민, 디아민, 메틸렌디페닐 디아민, 메틸렌디사이클로헥실 디아민, 톨루엔 디아민, m-자일릴렌 디아민, p-자일릴렌 디아민 및 o-자일릴렌 디아민, 및 그 염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는, m-자일릴렌 디아민, p-자일릴렌 디아민, o-자일릴렌 디아민, 또는 그 염일 수 있다.
- [47] 상기 아민 화합물은 용매 100 중량부에 대하여, 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 아민 화합물의 함량이 20 중량부를 초과할 경우, 다량의 아민 화합물이 석출될 우려가 있다. 바람직하게는, 1 내지 15 중량부 또는 3 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [48]
- [49] 구체적으로, 상기 포스겐화 반응은, 아민 화합물을 포스겐과 직접 반응시키는 직접 포스겐화 방법(방법 1); 아민 화합물을 무수 염산과 반응시켜 아민-염산염 화합물을 형성한 후, 형성된 염을 포스겐과 반응시키는 방법(방법 2); 또는 아민 화합물을 탄산과 반응시켜 지방족 아민-탄산염 화합물을 형성하고, 형성된 염을 포스겐과 반응시키는 방법(방법 3)에 의해 수행될 수 있다.
- [50] 상기 방법 1의 직접 포스겐화 방법은, 아민 화합물과 포스겐을 상기 유기 용매 중에서 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 이때 포스겐은 반응 초기 일괄 투입될 수도 있고, 반응 초기 일부 투입 후, 잔부가 반응 도중 분할 투입될 수도 있다.
- [51] 한편, 상기 방법 1은 포스겐 일부를 상기 용매에 용해시킨 후, 상기 아민 화합물을 투입하는 제1단계; 및 상기 아민 화합물의 투입 완료 후 잔부의 포스겐을 투입하여 반응시키는 제2단계에 의해 수행될 수 있다. 이때 상기 제1 단계는 맹독성 포스겐의 유출을 방지하고, 또한 아민 화합물의 투입시 급격한 발열을 방지할 수 있도록, -15°C 내지 -10°C 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 또 상기 제2 단계에서의 포스겐화 반응은 아민 화합물의 분해에 대한 우려 없이 적절한 반응 속도로 반응이 일어날 수 있도록, 120°C 내지 140°C로 조절될 수 있다.
- [52] 상기 방법 2의 경우, 아민 화합물을 유기 용매 중에서 염산과 반응시켜 아민-염산염 화합물을 형성한 후, 포스겐을 투입하여 반응시키는 단계에 의해 수행될 수 있다. 상기 아민-염산염 화합물의 형성은 30°C 이하의 온도, 바람직하게는 약 23±5°C의 온도에서 수행될 수 있고, 또 상기 포스겐 투입 후의 반응은 120°C 내지 140°C로 조절될 수 있다. 이와 같은 온도 조건에서 수행될 때 아민-염산염 화합물

의 용해도를 증가시키고, 이소시아네이트의 열분해를 방지함으로써, 고순도의 이소시아네이트 화합물을 고수율로 제조할 수 있다.

- [53] 상기 방법 3의 경우, 아민 화합물을 용매 중에서 탄산과 반응시켜 아민-탄산염 화합물을 형성한 후, 포스겐을 투입하여 반응시키는 단계에 의해 수행될 수 있다. 이때 상기 아민-탄산염 화합물의 형성은 30°C 이하의 온도, 바람직하게는 약 23±5°C의 온도에서 수행될 수 있고, 또 상기 포스겐 투입 후의 반응은 80°C 내지 180°C로 조절될 수 있다. 바람직하게는, 100°C 이상, 또는 120°C 이상이면서, 150°C 이하, 또는 140°C 이하의 범위일 수 있다. 이와 같은 온도 조건에서 수행될 때 아민-탄산염 화합물의 용해도를 증가시키고, 이소시아네이트의 열분해를 방지함으로써, 고순도의 이소시아네이트 화합물을 고수율로 제조할 수 있다.
- [54] 상기 방법 2에 따라 이소시아네이트 화합물의 제조 반응을 수행하는 것이 포스겐화 반응으로 제조되는 이소시아네이트계 올리고머, 부산물 형성을 적정 범위로 제어하고, 조성물의 색도 또한 적정 범위로 제어할 수 있어 바람직하다. 이에 따라, 조성물이 수학적 1을 만족시킬 수 있게 된다.
- [55] 각각의 방법에 따라 포스겐과의 반응을 완결한 후에는, 미반응된 포스겐과 염화수소 가스에 대한 질소 버블링 등의 제거 공정 및 증류 등을 통한 용매 제거 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있으며, 이들 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [56]
- [57] (1차 정제 단계)
- [58] 다음으로, 상기 혼합물을 박막 증류하고, 페놀 및 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트를 첨가하여 1차 정제하는 단계를 포함한다.
- [59] 상기 1차 정제 단계는, 박막 증류 공정을 통해 혼합물 내의 올리고머의 함량을 저감시키고, 페놀 및 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트를 첨가하여 조성물의 산도를 적정 범위로 유지할 수 있게 한다. 특히, 후술하는 2차 정제 단계를 거쳐 최종 조성물이 우수한 저장 안정성 및 물성을 구현할 수 있게 한다.
- [60] 먼저, 박막 증류 공정(TFE, Thin Film Evaporation)은 박막 증류 장치를 사용하여 수행되며, 분리하고자 하는 혼합물이 장치 내부로 투입된 후 와이퍼 등의 회전체가 회전하면서 박막에 열이 가해져 끓는 점에 따라 목적하는 성분이 분리되게 된다.
- [61] 상기 1차 정제 단계에서, 박막 증류는 100°C 내지 170°C의 온도, 0.001 내지 10kPa의 압력 및 80 내지 200rpm 회전 속도 하에서 수행될 수 있으며, 상기 범위로 박막 증류가 수행되어, 올리고머의 함량을 약 0.3 내지 3%(GPC Area%)로 효과적으로 저감시킬 수 있게 된다.
- [62] 바람직하게는, 상기 박막 정제의 온도는 130°C 이상, 140°C 이상, 150°C 이상, 170°C 이하, 160°C 이하이거나, 또는 130°C 내지 155°C에서 수행될 수 있으며, 상기 온도 조건 하에서 올리고머 함량을 적정 범위로 제어하기 용이하다.

- [63] 바람직하게는, 상기 박막 정제의 압력은, 0.001kPa 이상, 0.003kPa 이상, 0.005kPa 이상, 10kPa 이하, 8kPa 이하, 5kPa 이하이거나, 또는 0.001 내지 5.0kPa 에서 수행될 수 있으며, 상기 압력 조건 하에서 올리고머 함량을 적정 범위로 제어하기 용이하다.
- [64] 여기서, 상기 박막 정제의 회전 속도는, 장치 내의 회전자(예를 들어, 와이퍼)의 회전 속도를 의미하며, 바람직하게는, 90rpm 이상, 110rpm 이상, 130rpm 이상, 300rpm 이하, 200rpm 이하이거나, 또는 130 내지 180rpm에서 수행될 수 있으며, 상기 압력 조건 하에서 올리고머 함량을 적정 범위로 제어하기 용이하다.
- [65]
- [66] 다음으로, 박막 증류 이후에 페놀 및 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트를 첨가하여 1차 정제하는 단계를 수행한다.
- [67] 여기서, 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트는 전술한 이소시아네이트 화합물과는 상이한 성분을 의미한다.
- [68] 상기 페놀 및 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트를 조합하여 사용하는 경우, 조성물의 산도를 적정 범위로 유지하여 포스겐화 반응 혼합물 내에 포함되는 성분 중 올리고머의 함량 범위를 제어하기 용이하며, 동시에 조성물의 색도를 조절하기 용이하다.
- [69] 상기 1차 정제된 혼합물의 산도는 100 내지 300ppm일 수 있으며, 바람직하게는, 100 내지 250ppm, 또는 110 내지 180ppm일 수 있다. 상기의 산도 범위를 구현할 경우, 후술하는 2차 정제 공정을 거친 후에 최종적으로 조성물 내의 올리고머 함량을 제어할 수 있으며, 조성물의 장기 저장 안정성을 더욱 개선할 수 있어 바람직하다.
- [70] 여기서, 산도란, 구체적으로, 이소시아네이트 조성물에 대해 0.01N 수산화칼륨(KOH) 메탄올 용액으로 전위차 적정을 수행하고, 결과로 수득한 측정값을 이용하여 이하 수학적 식 1에 따라 산출하였다. 측정 방법이 조건은 이하 실험예에서 상세히 설명하기로 한다.
- [71] [수학적 식 1]
- [72]
$$\text{산도(as HCl)(ppm)} = [(A-B) * N * f * 36.5 * 106] / (C * 103)$$
- [73] 상기 수학적 식 1에서,
- [74] A: 이소시아네이트 조성물 시료의 적정에 소모된 KOH 메탄올 용액의 부피(ml)
- [75] B: 공시험 적정에 소모된 KOH 메탄올 용액의 부피(ml)
- [76] N: KOH 메탄올 용액의 노르말 농도
- [77] f: 측정시 사용하는 KOH 메탄올 용액의 노르말 농도가 변화될 경우 0.01N KOH 메탄올 용액과 동일하도록 보정하는 factor로서, ASTM D-1638, TOLOCHIMIE 04-01-68 에 따라 측정한다. 0.01N KOH 메탄올 용액의 경우 f 값은 1이다.
- [78] C: 이소시아네이트 조성물 시료의 중량(g)
- [79] 상기 페놀은, 이소시아네이트계 혼합물 총 중량에 대하여, 50 내지 1,500 ppm로 첨가되며, 바람직하게는, 100 내지 1,300 ppm, 또는 200 내지 800 ppm 로 첨가될

수 있다. 상기 범위로 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트와 조합 사용됨으로써, 혼합물 내의 올리고머의 함량과 조성물의 산도를 적정 범위로 제어하여, 조성물의 장기 저장 안정성을 향상시키고 동시에 제품에 적용시 투명성, 색상 특성을 향상시킬 수 있다.

[80] 상기 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트는, 전술한 이소시아네이트계 혼합물의 수득 단계에서 합성된 이소시아네이트 화합물과는 상이한 화합물이다. 여기서 상기 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트는, 이소시아네이트계 혼합물 총 중량에 대하여, 50 내지 2,000ppm로 첨가되며, 바람직하게는, 100 내지 1,500 ppm, 또는 500 내지 1,200 ppm로 첨가될 수 있다. 상기 범위로 페놀과 조합 사용됨으로써, 혼합물 내의 올리고머의 함량과 조성물의 산도를 적정 범위로 제어하여, 조성물의 장기 저장 안정성을 향상시키고 동시에 제품에 적용시 투명성, 색상 특성을 향상시킬 수 있다.

[81]

[82] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 1차 정제 공정에서 페놀 및 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트 외에 추가적으로 트리페닐 포스페이트를 더 포함할 수 있다. 이를 사용할 경우 페놀, 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트와의 시너지 효과로 목적하는 효과 달성에 용이하다. 상기 트리페닐 포스페이트는 이소시아네이트계 혼합물 총 함량에 대하여 10 내지 500 ppmw으로, 바람직하게는, 50 내지 400 ppmw, 또는 90 내지 300 ppmw으로 포함될 수 있다.

[83] 상기 페놀, 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트, 트리페닐 포스페이트의 첨가 단계는 각각 질소 충전 하에 진행될 수 있다.

[84]

[85] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 1차 정제 단계에서, 박막 증류 이전에 용매 및 저비점 불순물을 제거하기 위한 추가 감압 증류 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 감압 증류 공정의 수행 조건은 특별히 한정되지 않으나, 봉단탑(plate tower) 등의 증류탑을 사용하여 수행될 수 있다. 보다 바람직하게는, 용매를 제거하기 위한 감압 증류 공정, 다음으로 저비점 불순물을 제어하기 위한 감압 증류 공정으로 수행될 수 있다.

[86]

[87] (2차 정제 단계)

[88] 다음으로, 상기 1차 정제된 혼합물을 박막 증류 또는 감압 증류하여 2차 정제하는 단계를 포함한다.

[89] 상기 2차 정제 단계는, 1차 정제 공정에서 적정 산도 범위로 제어된 조성물의 저장 안정성을 더욱 향상시키기 위한 공정으로, 상기 1차 정제된 혼합물을 박막 증류 또는 감압 증류 공정을 통해 혼합물 내의 올리고머의 함량을 추가적으로 저감시켜 조성물의 산도를 적정 범위로 유지할 수 있게 한다.

[90]

- [91] 먼저, 박막 증류 공정(TFE, Thin Film Evaporation)은 전술한 1차 정제 공정의 공정과 동일한 방식의 박막 증류 장치를 사용하여 수행되며, 분리하고자 하는 혼합물이 장치 내부로 투입된 후 와이퍼 등의 회전체가 회전하면서 박막에 열이 가해져 끓는 점에 따라 목적하는 성분이 분리되게 된다.
- [92] 상기 2차 정제 단계에서, 박막 증류는 100°C 내지 170°C의 온도, 0.001 내지 1.0 kPa의 압력 및 300 내지 500 rpm 회전 속도 하에서 수행될 수 있으며, 상기 범위로 박막 증류가 수행되어, 올리고머의 함량을 약 1.5%(GPC Area%)이하로 효과적으로 저감시킬 수 있게 된다.
- [93] 바람직하게는, 상기 박막 정제의 온도는 120°C 이상, 130°C 이상, 140°C 이상, 170°C 이하, 160°C 이하이거나, 110°C 내지 170°C 또는 130°C 내지 160°C에서 수행될 수 있으며, 상기 온도 조건 하에서 올리고머 함량을 적정 범위로 제어하기 용이하다.
- [94] 바람직하게는, 상기 박막 정제의 압력은, 0.002kPa 이상, 0.005kPa 이상이거나, 0.8kPa 이하, 0.3kPa 이하이거나, 또는 0.003 내지 0.4kPa, 0.005 내지 0.3kPa에서 수행될 수 있으며, 상기 압력 조건 하에서 올리고머 함량을 적정 범위로 제어하기 용이하다.
- [95] 여기서, 상기 박막 정제의 회전 속도는, 장치 내의 회전자(예를 들어, 와이퍼)의 회전 속도를 의미하며, 바람직하게는, 200rpm 이상, 350rpm 이상, 450rpm 이하, 430rpm 이하이거나, 또는 200 내지 450rpm, 350 내지 450rpm에서 수행될 수 있으며, 상기 회전 속도 조건 하에서 올리고머 함량을 적정 범위로 제어하기 용이하다.
- [96] 상기 감압 증류 공정은 대기압보다 낮은 압력하에서 감압하여 증류하는 방식으로, 감압하 증류함으로써 상압 증류보다 낮은 온도에서 수행할 수 있게 된다. 감압 증류 공정의 수행 조건은 100°C 내지 170°C의 온도, 0.001 내지 1.0 kPa의 압력, 봉단탑(plate tower) 등의 증류탑을 사용하여 수행될 수 있다.
- [97] 바람직하게는, 상기 감압 정제의 온도는 120°C 이상, 130°C 이상, 140°C 이상, 170°C 이하이거나, 110°C 내지 170°C 또는 130°C 내지 170°C에서 수행될 수 있으며, 상기 온도 조건 하에서 올리고머 함량을 적정 범위로 제어하기 용이하다.
- [98] 바람직하게는, 상기 감압 정제의 압력은, 0.002kPa 이상, 0.005kPa 이상이거나, 0.8kPa 이하, 0.3kPa 이하이거나, 또는 0.003 내지 0.4kPa, 0.005 내지 0.4kPa, 0.01 내지 0.4kPa에서 수행될 수 있으며, 상기 압력 조건 하에서 올리고머 함량을 적정 범위로 제어하기 용이하다.
- [99] 상기 2차 정제된 혼합물의 산도는 100 내지 250ppm일 수 있으며, 바람직하게는, 100 내지 250ppm, 또는 110 내지 150ppm일 수 있다. 상기의 산도 범위를 구현할 경우, 최종적으로 조성물 내의 올리고머 함량을 약 1.0% 이하로 제어하기 용이하며, 조성물의 장기 저장 안정성을 더욱 개선할 수 있어 바람직하다.
- [100]

- [101] 다음으로, 발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 2차 정제 단계에서 페놀을 더 첨가할 수 있다.
- [102] 상기 페놀을 사용하여 2차 정제하는 경우, 조성물의 산도를 전술한 적정 범위로 유지하여 포스겐화 반응 혼합물 내에 포함되는 성분 중 올리고머의 함량 범위를 제어하기 용이하며, 동시에 조성물의 색도를 조절하기 용이하다.
- [103] 상기 페놀은, 이소시아네이트계 혼합물 총 중량에 대하여, 50 내지 1,500 ppm로 첨가되며, 바람직하게는, 100 내지 1,300 ppm, 또는 500 내지 800 ppm 로 첨가될 수 있다. 상기 범위로 사용됨으로써, 혼합물 내의 올리고머의 함량과 조성물의 산도를 적정 범위로 제어하여, 조성물의 장기 저장 안정성을 향상시키고 동시에 제품에 적용시 투명성, 색상 특성을 향상시킬 수 있다.
- [104] 상기 페놀의 첨가 단계는 질소 충전 하에 진행될 수 있다.
- [105]
- [106] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 2차 정제 단계에서, 페놀 외에 이소시아네이트계 혼합물의 수득 단계에서 합성된 이소시아네이트 화합물과는 상이한 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트를 더 포함할 수 있으며, 페놀과의 시너지 효과로 목적하는 물성을 달성하기 더욱 용이하다.
- [107] 여기서 상기 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트는, 이소시아네이트계 혼합물 총 중량에 대하여, 50 내지 1,500ppm로 첨가되며, 바람직하게는, 100 내지 1,300 ppm, 또는 500 내지 900 ppm로 첨가될 수 있다. 상기 범위로 페놀과 조합 사용됨으로써, 혼합물 내의 올리고머의 함량과 조성물의 산도를 적정 범위로 제어하여, 조성물의 장기 저장 안정성을 향상시키고 동시에 제품에 적용시 투명성, 색상 특성을 향상시킬 수 있다.
- [108] 상기 파라톨루엔설폰일 이소시아네이트의 첨가 단계는 질소 충전 하에 진행될 수 있다.
- [109]
- [110] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 2차 정제 단계가 박막 증류로 수행될 경우, 박막 증류 이전에 용매 및 저비점 불순물을 제거하기 위한 추가 감압 증류 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 감압 증류 공정의 수행 조건은 특별히 한정되지 않으나, 봉단탑(plate tower) 등의 증류탑을 사용하여 수행될 수 있다. 보다 바람직하게는, 용매를 제거하기 위한 감압 증류 공정, 다음으로 저비점 불순물을 제어하기 위한 감압 증류 공정으로 수행될 수 있다.
- [111]
- [112] <이소시아네이트 조성물>
- [113] 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 이소시아네이트 조성물의 제조 방법에 따라 제조된 이소시아네이트 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 올리고머 등의 불순물의 함량이 현저히 작고, 조성물의 산도가 적정 범위로 제어되어, 장기간 저장하더라도 자가 중합체나 불순물이 잘 생성되지 않아 바람직하다.

- [114] 상기 이소시아네이트 조성물은 후술하는 바와 같이 폴리이소시아네이트로 제조되어 다양한 물품에 적용될 수 있다.
- [115]
- [116] 상기 이소시아네이트 조성물은 $5\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 에서 3개월 경과 후 ASTM D1003에 따라 측정된 헤이즈(Haze)가 0.1 내지 0.38 %일 수 있으며, 바람직하게는, 0.15 내지 0.36 %일 수 있다. 이를 통해 조성물의 장기 보관 안정성이 뛰어난 것을 확인할 수 있다. 상기 헤이즈의 측정은, 조성물을 상온($24\pm 1^{\circ}\text{C}$) 및 상압(1 atm) 조건 하에서 3개월 경과 후에 측정된 것으로서, 보다 구체적인 내용은 후술하는 실험에 부분에서 설명하기로 한다.
- [117] 상기 이소시아네이트 조성물은 $5\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 에서 3개월 경과 후 GPC 분석법에 따라 측정된 반복 단위가 2 내지 200인 이소시아네이트계 올리고머 함량이 1.0 %Area 이하일 수 있으며, 바람직하게는, 0.3 내지 1.0 %Area, 또는 0.3 내지 0.95 %Area 일 수 있다. 이를 통해 조성물의 장기 보관 안정성이 뛰어난 것을 확인할 수 있다. 상기 올리고머 함량의 측정은, 조성물을 $5\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 의 조건 하에서 3개월 경과 후에 측정된 것으로서, 보다 구체적인 내용은 후술하는 실험에 부분에서 설명하기로 한다.
- [118]
- [119] <폴리이소시아네이트 조성물>
- [120] 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 이소시아네이트 조성물의 제조 방법에 따라 제조된 이소시아네이트 조성물과 다가 싸이올(thiol)의 중합 반응에 의해 형성된 폴리이소시아네이트를 포함하는, 폴리이소시아네이트 조성물이 제공된다.
- [121]
- [122] 상기 다가 싸이올은 1 분자 중에 싸이올기(-SH)를 2개 이상 함유하는 화합물로서, 구체적으로는 분자내 2개 이상, 혹은 3개 이상이고, 8개 이하, 혹은 5개 이하의 싸이올기를 갖는 화합물일 수 있다.
- [123] 상기 다가 싸이올 화합물은, 예를 들어, 1,9-디메르캅토-3,7-디티아노난(1,9-dimercapto-3,7-dithianonane), 1,13-디메르캅토-3,7,11-트리티아트리데칸(1,13-dimercapto-3,7,11-trithiatridecane), 글리콜 디(3-메르캅토 프로피오네이트)(glycol di(3-mercaptopropionate)), 1,4-디티안-2,5-디일메탄싸이올(1,4-Dithiane-2,5-diyl dimethanethiol), 4-메르캅토메틸-1,8-디메르캅토-3,6-디티아옥탄(4-mercaptopomethyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctane), 2-메르캅토메틸-1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(2-mercaptopomethyl-1,5-dimercapto-3-thiapentane), 트리메틸올프로판 트리(3-메르캅토프로피오네이트) (trimethylolpropane tri(3-mercaptopropionate)), 4,8-디(메르캅토메틸)-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸(4,8-di(mercaptopomethyl)-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecane), 5,9-디(메르캅토에틸)-1,12-디메르캅토-3,7,10-트리티아도데칸(5,9-di(mercaptoethyl)-1,12-dimercapto-3,7,10-trithiadodecane), 펜타에리트리톨 테트라(3-메르캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetra(3-mercaptopropionate)), 펜타에리트리톨 테트라(메르캅토아세테이트)(pentaeryt

hritol tetra(mercaptoacetate)), 3,6,9,12-테트라티아테트라데칸-1,14-디싸이올(3,6,9,12-Tetrathiatetradecane-1,14-dithiol), 3,6,10,13-테트라티아펜타에칸-1,8,15-트리싸이올(3,6,10,13-Tetrathiapentadecane-1,8,15-trithiol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[124]

[125] 상기 중합 반응은 이소시아네이트 조성물 내의 이소시아네이트 화합물과 다가 싸이올 내 싸이올기 간의 티오우레탄화 반응으로 이루어진다.

[126] 구체적으로 상기 다가 싸이올은, 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기 1몰에 대하여 다가 싸이올 내 싸이올기의 몰비가 0.8 이상, 혹은 0.9 이상이고, 1.1 이하, 혹은 1.0이 되도록 하는 양으로 투입될 수 있다. 상기 몰비 범위를 벗어나 이소시아네이트기에 대한 싸이올기의 몰비가 0.8 미만이면, 과잉의 이소시아네이트기로 인해 제조되는 중합체의 점도가 저하되고, 이에 따라 가공성이 저하될 우려가 있다. 또한 이소시아네이트기에 대한 싸이올기의 몰비가 1.1을 초과할 경우, 과잉의 싸이올기로 인해 변색 방지 효과가 저하될 우려가 있다.

[127] 상기 중합 반응은 상압의 조건 및 질소, 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[128] 상기 중합 반응은 -15°C 이상, 혹은 0°C 이상이고, 20°C 이하, 혹은 15°C 이하의 온도 범위에서 수행되는 것이 변색 발생에 대한 우려 없이 반응 속도를 용이하게 제어할 수 있고, 반응 효율 또한 높일 수 있어 바람직하다.

[129] 상기 중합 반응은 무촉매의 조건에서 수행될 수도 있고, 주석계 또는 아민계 등 통상 우레탄화 반응을 촉진하는 촉매의 존재 하에서 수행될 수도 있다. 촉매 존재 하에 수행될 경우, 상기 촉매는 이소시아네이트계 혼합물에 다가 싸이올을 투입 단계에서 함께 투입될 수 있다.

[130] 상기 중합 반응은, 전이차 적정 장치를 이용한 n-디부틸 아민법으로 중합 반응물 내 이소시아네이트기의 농도를 측정하거나, 또는 굴절율을 측정함으로써 진행 정도를 예상할 수 있으며, 본 발명에서는 중합 반응물 내 이소시아네이트기의 농도가, 다가 싸이올과 반응한 후 잔존하는 이소시아네이트기의 계산 값에 도달할 때까지 수행할 수 있다.

[131] 상기와 같은 중합 반응의 결과로, 폴리이소시아네이트, 구체적으로는 폴리티오우레탄이 제조되게 된다.

[132] 상기 폴리이소시아네이트 조성물은, 필요에 따라, 내부 이형제, 자외선 흡수제, 중합개시제, 열안정제, 색상보정제, 사슬연장제, 가교제, 광안정제, 충전제, 감광제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 그 함량은 조성물의 변색 및 변색 억제 특성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 결정될 수 있다.

[133]

[134] 상기한 폴리이소시아네이트 조성물은 우수한 물성적 특성으로 인해 폭넓은 분야에 이용될 수 있으며, 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 플라스틱 렌즈, 프리즘 등, 우수한 외관 특성, 특히 투명성이 요구되는 광학 재료로 사용될 수도 있다.

[135]

[136] 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기 조성물을 포함하거나, 또는 상기 조성물을 이용하여 제조되는 물품이 제공된다.

[137] 이때 상기 물품은 안경 렌즈, 카메라 렌즈, 플라스틱 렌즈, 프리즘 등의 광학 물품일 수 있다.

[138]

[139] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리 범위가 정해지는 것은 아니다.

[140]

[141] [실시예 1 및 비교예 1: 이소시아네이트 조성물의 제조]

[142] 실시예 1-1

[143] (이소시아네이트 화합물의 제조) 플라스크에 1,2-디클로로벤젠 471 g과 순도 99.4%인 m-XDA 32.5 g을 담고 상온($23\pm 5^{\circ}\text{C}$)에서 무수 염산을 주입하며 교반하였다. 무수 염산을 주입하며 온도가 50°C 까지 상승하였다. 총 80g의 무수 염산을 4시간 주입 후 형성된 염을 상온으로 냉각하고 포스겐 43 ml을 반응기 내로 투입 후, 반응기 온도를 130°C 가 되도록 가열하였다. 포스겐 투입시점부터 반응 종료 시점까지 드라이아이스-아세톤 냉각기로 포스겐이 외부로 유출되지 않도록 하였다. 반응기 온도가 130°C 도달 이후, 반응 용액이 투명해지도록 2시간 동안 반응기 온도를 $125\sim 135^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 용액이 투명해진 뒤 반응기 내부를 80°C 로 냉각하고, 질소를 불어넣으며 냉각하였다.

[144] (1차 정제) 포스겐이 제거된 반응 혼합물을 단수 20의 봉단탑을 이용해 압력 10.0 kPa, 탑저온도 150°C , 탑정온도 60°C 조건에서 감압 증류하여 용매를 제거하고, 이어서 압력 0.2kPa, 탑저온도 160°C , 탑정온도 140°C 조건에서 감압 증류하여 저비점 불순물을 제거하였다.

[145] 다음으로, 박막 증류를 위해 상기 혼합물을 150°C , 0.003 kPa에서 회전자가 160rpm으로 회전하는 박막 증류 장치에 투입하여 혼합물 내의 올리고머의 함량을 약 3%(GPC Area%)로 감소시켰다.

[146] 다음으로, 상기 혼합물에 질소를 충전하여 pTSI 900ppmw, Phenol 500ppmw, TPP 100ppmw을 첨가하여 혼합물의 산도를 140ppm(HCl 환산)로 조절하였다.

[147] (2차 정제) 1차 정제된 혼합물에 대하여 다시 박막 증류를 위해 150°C , 0.2kPa에서 회전자가 400rpm으로 회전하는 박막 증류 장치에 투입하여 혼합물 내의 올리고머의 함량을 약 1.0%(GPC Area%)로 감소시켰다.

[148] 다음으로, 상기 혼합물에 질소를 충전하여 박막 증류 중 일부 제거된 Phenol을 추가로 500ppm 첨가하여 최종적으로 산도 110ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득하였다. 다음으로, 상기 XDI 조성물에 질소를 충전하여 약 5°C 의 냉장 조건으로 3개월 보관하였다.

[149]

- [150] 실시예 1-2
- [151] 실시예 1-1에서 2차 정제 공정에서, Phenol 외에 추가적으로 pTSI 900ppmw를 첨가하여, 최종적으로 산도 240ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [152]
- [153] 실시예 1-3
- [154] 실시예 1-1에서 2차 정제 공정에서, Phenol의 함량을 250ppmw로 변경하여, 최종적으로 산도 105ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [155]
- [156] 실시예 1-4
- [157] 실시예 1-1에서 2차 정제 공정에서, 박막 증류를 135°C, 0.02kPa에서 실시하여, 최종적으로 산도 105ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [158]
- [159] 실시예 1-5
- [160] 실시예 1-1에서 2차 정제 공정에서, 박막 증류를 135°C, 0.2kPa에서 실시하여, 최종적으로 산도 105ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [161]
- [162] 실시예 1-6
- [163] 실시예 1-1에서 2차 정제 공정에서, 박막 증류를 140°C, 0.2kPa에서 실시하여, 최종적으로 산도 105ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [164]
- [165] 실시예 1-7
- [166] 실시예 1-1에서 2차 정제 공정에서, 박막 증류를 150°C, 0.02kPa에서 실시하여, 최종적으로 산도 105ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [167]
- [168] 실시예 1-8
- [169] 실시예 1-1에서 2차 정제 공정에서, 페놀의 첨가 없이 최종적으로 산도 107ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [170]
- [171] 실시예 1-9

- [172] 실시예 1-1에서 2차 정제 공정에서, Phenol의 함량을 1,000ppmw로 변경하고 박막 증류 대신 감압 증류를 162°C, 0.25kPa에서 실시하여, 최종적으로 산도 105ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [173]
- [174] 비교예 1-1
- [175] (이소시아네이트 화합물의 제조) 플라스크에 1,2-디클로로벤젠 471 g과 순도 99.4%인 m-XDA 32.5 g을 담고 상온(23±5°C)에서 무수 염산을 주입하며 교반하였다. 무수 염산을 주입하며 온도가 50°C까지 상승하였다. 총 80g의 무수염산을 4시간 주입 후 형성된 염을 상온으로 냉각하고 포스젠 43 ml을 반응기 내로 투입 후, 반응기 온도를 130°C가 되도록 가열하였다. 포스젠 투입시점부터 반응 종료 시점까지 드라이아이스-아세톤 냉각기로 포스젠이 외부로 유출되지 않도록 하였다. 반응기 온도가 130°C 도달 이후, 반응 용액이 투명해지도록 2시간 동안 반응기 온도를 125~135°C로 유지하였다. 용액이 투명해진 뒤 반응기 내부를 80°C로 냉각하고, 질소를 불어넣으며 냉각하였다.
- [176] (1차 정제) 포스젠이 제거된 반응 혼합물을 단수 20의 봉단탑을 이용해 압력 10.0 kPa, 탑저온도 150°C, 탑정온도 60°C 조건에서 감압 증류하여 용매를 제거하고, 이어서 압력 0.2kPa, 탑저온도 160°C, 탑정온도 140°C 조건에서 감압 증류하여 저비점 불순물을 제거하였다.
- [177] 다음으로, 박막 증류를 위해 상기 혼합물을 150°C, 1.5 kPa에서 회전자가 160rpm으로 회전하는 박막 증류 장치에 투입하여 혼합물 내의 올리고머의 함량을 약 3%(GPC Area%)로 감소시켰다.
- [178] 다음으로, 상기 혼합물에 질소를 충전하여 Phenol 500ppmw, TPP 100 ppmw를 첨가하여 혼합물의 산도를 12ppm(HCl 환산)로 조절하여, XDI 조성물을 수득하였다
- [179] 다음으로, 상기 XDI 조성물에 질소를 충전하여 약 5°C의 냉장 조건으로 3개월 보관하였다.
- [180]
- [181] 비교예 1-2
- [182] 비교예 1-1에서 1차 정제 공정에서, 박막 증류 후에 pTSI 1000ppmw, Phenol 500ppmw를 첨가하여, 혼합물의 산도를 150ppm(HCl 환산)로 조절하여 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.
- [183]
- [184] 비교예 1-3
- [185] 비교예 1-1에서 1차 정제 공정에서, 박막 증류 후에 EMP 300ppmw, Phenol 500ppmw를 첨가하여, 혼합물의 산도를 108ppm(HCl 환산)로 조절한 뒤, 1차 정제된 혼합물에 대하여 다시 박막 증류를 위해 150°C, 0.2kPa에서 회전자가 400rpm

으로 회전하는 박막 증류 장치에 투입하는 2차 정제 공정을 거쳐, 최종적으로 최종적으로 산도 103ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.

[186]

[187] 비교예 1-4

[188] 비교예 1-1에서 1차 정제 공정에서, 박막 증류 후에 phosphonate 계열의 첨가제 (TNPP: Tris Nonylphenyl Phosphite)를 첨가하여, 혼합물의 산도를 140ppm(HCl 환산)로 조절한 뒤, 1차 정제된 혼합물에 대하여 다시 박막 증류를 위해 150°C, 0.2kPa에서 회전자가 400rpm으로 회전하는 박막 증류 장치에 투입하는 2차 정제 공정을 거쳐, 최종적으로 최종적으로 산도 120ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.

[189]

[190] 비교예 1-5

[191] 비교예 1-1에서 1차 정제 공정에서, 박막 증류 후에 Phenol 500ppmw를 첨가하여, 혼합물의 산도를 12ppm(HCl 환산)로 조절한 뒤, 1차 정제된 혼합물에 대하여 162°C, 0.25kPa에서 감압 증류를 실시하여, 최종적으로 산도 10ppm(HCl 환산) 갖는 XDI 조성물을 수득한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 조성물을 제조, 보관하였다.

[192]

[193] [실험예 1: 이소시아네이트 조성물의 분석]

[194] 실시예 1 및 비교예 1의 이소시아네이트

[195] (1) 하젠 색 수(APHA)의 측정

[196] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 3개월 보관 후의 이소시아네이트 조성물에 대하여, 하기 방법에 따라 측정된 하젠 색 수(APHA)를 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[197] 구체적으로, HunterLab의 Ultrascan Pro를 이용하여 ASTM D1209의 방법에 따라 하기의 측정 조건에서 APHA를 측정하였다. APHA 값이 작을수록 내변색성이 우수함을 의미한다.

[198] <APHA 측정 조건>

[199] 색차계: Ultrascan Pro

[200] 광원: C/2

[201] Cell: 10mm 석영

[202]

[203] (2) 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석

[204] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 3개월 보관 후의 이소시아네이트 조성물에 대하여, 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석을 수행하고, 이에 따라 도출된 올리고머 함량을 표 1에 나타내었다.

- [205] <GPC 분석 조건>
 [206] 사용기기: Agilent
 [207] 컬럼: Agilent PL Mixed D, Agilent PLgel 100Å, Agilent PLgel 50Å
 [208]
 [209] 시료농도: 1wt/vol% in 테트라히드로퓨란(THF)
 [210] 캐리어: THF
 [211] 검출방법: RI
 [212] 유출량: 1.0 ml/분
 [213] 컬럼 온도: 25°C
 [214] Detector: Agilent RI detector
 [215] 검량선 작성시, 분자량 104 내지 24,600 g/mol의 폴리스티렌 표준품을 이용하였다.
 [216]
 [217] (3) Purity 평가
 [218] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 3개월 보관 후의 이소시아네이트 조성물에 대하여, 하기의 조건에 따라 Purity 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
 [219] <GC 분석 조건>
 [220] 사용기기: Agilent HP-6890
 [221] 컬럼: Agilent HP-5 (30m * 0.320mm * 0.25 μ m),
 [222] 시료농도: 20wt/vol% in 메틸클로라이드(MC)
 [223] 캐리어: 질소(N₂)
 [224] 유출량: 1.0 ml/분
 [225] 오븐 온도: 100°C -> 10°C/min -> 165°C(3 min) -> 20°C/min -> 300°C(15min)
 [226] Detector: FID(Flame Ionization detector)detector
 [227] Injection volume: 1 μ L
 [228]
 [229] (4) Haze 평가
 [230] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 3개월 보관 후의 이소시아네이트 조성물에 대하여, 하기 조건에서 이소시아네이트 조성물의 헤이즈(Haze)를 ASTM D1003에 의거하여 측정하였다.
 [231] <Haze 측정 조건>
 [232] 색차계: Ultrascan Pro
 [233] 광원: C/2
 [234] Cell: 10 mm 석영
 [235] [표1]

구분	Oligomer	APHA	Purity (GC area%)	Haze%
----	----------	------	----------------------	-------

	(3개월, G PC area%)			
실시예 1-1	0.55	8.14	99.76	0.24
실시예 1-2	0.94	9.39	99.74	0.22
실시예 1-3	0.60	8.82	99.84	0.31
실시예 1-4	0.59	6.87	99.77	0.21
실시예 1-5	0.62	8.28	99.69	0.36
실시예 1-6	0.51	9.20	99.78	0.19
실시예 1-7	0.53	7.92	99.80	0.19
실시예 1-8	0.66	7.54	99.83	0.28
실시예 1-9	0.96	5.37	99.61	0.38
비교예 1-1	1.03	-	99.73	백탁 발생
비교예 1-2	2.20	9.86	99.68	3.53백탁 발생
비교예 1-3	2.52	13.10	99.73	0.39
비교예 1-4	1.20	15.12	99.65	0.40
비교예 1-5	13.7	-	99.45	백탁 발생

[236] 상기 표 1의 실험 데이터에서 확인할 수 있듯이, 본원발명에 따른 이소시아네이트 조성물은 장기 보관 시에도 올리고머, 부산물 등의 발생이 현저히 저감되며, 이에 따라 변색 및 백탁이 현저히 저감되고, 우수한 투명도를 구현하는 것을 확인할 수 있었다.

[237]

[238] [실시예 2 및 비교예 2]

[239] 실시예 2-1: 광학 렌즈의 제조

[240] 상기 실시예 1-1에서 제조한 이소시아네이트 조성물 20.8g, zelec UN(Stepan 사제) 0.04 g 및 biosorb 583(Sakai Chemical industry Co., Ltd 사제) 0.04 g를 상온의 플라스크에서 약 20분간 교반하며 혼합하여 폴리이소시아네이트를 제조하였다.

[241] 상기 폴리이소시아네이트에 모든 성분이 잘 혼합된 것을 육안으로 확인한 후 dibutyltin chloride 0.002 g를 첨가하고 10분간 교반하여 혼합하였다. 상기 혼합물에 2,3-bis(2-sulfanyl ethyl sulfanyl)propane-1-thiol 19.2g를 첨가하고, 5 mbar 조건에서 탈포하며 1시간 교반하여 폴리이소시아네이트 조성물을 제조하였다.

[242] 상기 폴리이소시아네이트 조성물을 1 μ m PTFE 필터에서 여과한 후, 유리 몰드와 테이프로 구성되는 몰드형으로 주입했다. 이 몰드형을 오븐에 투입하고 10°C에서 120°C까지 서서히 승온하며 20 시간 중합 반응을 수행하였다. 중합 종료 후

오븐에서 몰드형을 꺼내 이형하여 플라스틱 렌즈를 얻었다. 상기 얻어진 플라스틱 렌즈를 120°C에서 6 시간 아닐링하여, 최종 광학 렌즈 샘플을 제조하였다.

[243]

[244] 실시예 2-2 내지 2-9 및 비교 실시예 2-1 내지 2-5

[245] 상기 실시예 2-1에서, 실시예 1-1의 이소시아네이트 조성물 대신, 실시예 1-2 내지 1-9 및 비교예 1-1 내지 1-5의 이소시아네이트 조성물을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 광학 렌즈를 제조하였다.

[246]

[247] [실험예 2: 광학 렌즈 평가]

[248] [표2]

구분	L*	a*	b*	YI
실시예 2-1	94.89	-0.54	1.05	1.5
실시예 2-2	94.90	-0.57	1.10	1.6
실시예 2-3	94.92	-0.54	1.01	1.5
실시예 2-4	94.91	-0.49	1.12	1.6
실시예 2-5	94.92	-0.50	0.99	1.5
실시예 2-6	94.86	-0.48	1.05	1.6
실시예 2-7	94.86	-0.52	1.06	1.6
실시예 2-8	94.93	-0.57	1.08	1.6
실시예 2-9	94.94	-0.57	1.11	1.6
비교예 2-1	백탁발생			
비교예 2-2	백탁발생			
비교예 2-3	94.94	-0.57	1.10	1.7
비교예 2-4	94.88	-0.57	1.10	1.7
비교예 2-5	백탁발생			

[249] 상기 표 2의 실험 데이터에서 확인할 수 있듯이, 본원발명에 따른 이소시아네이트 조성물은 변색 및 백탁이 현저히 저감되어, 제품에 적용시 우수한 투명성을 나타내며, 광학 렌즈에 YI 값이 비교예 대비 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 참고로, YI 값의 경우 1.6을 초과하여 1.7 이상의 값을 가질 경우, 제품의 물성이 현저히 저하되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 용매 중에 아민 화합물을 포스젠과 반응시켜 이소시아네이트계 혼합물을 수득하는 단계;
상기 혼합물을 박막 증류하고, 페놀 및 파라톨루엔설포닐 이소시아네이트를 첨가하여 1차 정제하는 단계; 및
상기 1차 정제된 혼합물을 박막 증류 또는 감압 증류하여 2차 정제하는 단계를 포함하고,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 2차 정제 단계에서, 페놀을 더 첨가하는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 1차 정제된 혼합물의 산도는 100 내지 300 ppm인
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 1차 정제 단계에서,
박막 증류는 100 내지 170 °C의 온도, 0.001 내지 10 kPa의 압력 및 80 내지 200 rpm 회전 속도 하에서 수행되는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 1차 정제 단계에서,
상기 페놀은, 이소시아네이트계 혼합물 총 함량에 대하여 50 내지 1,500 ppmw으로 포함되는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 1차 정제 단계에서,
상기 파라톨루엔설포닐 이소시아네이트는, 이소시아네이트계 혼합물 총 함량에 대하여 50 내지 2,000 ppmw으로 포함되는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 1차 정제 단계에서,
트리페닐 포스페이트를 이소시아네이트계 혼합물 총 함량에 대하여 10 내지 500 ppmw으로 더 포함하는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 2차 정제된 혼합물의 산도는 100 내지 250 ppm인
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 2차 정제 단계에서,
상기 박막 증류는 100 내지 170°C의 온도, 0.001 내지 1.0 kPa의 압력 및
300 내지 500 rpm 회전 속도 하에서 수행되는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 2차 정제 단계에서,
상기 감압 증류는 100 내지 170°C의 온도, 0.001 내지 1.0 kPa의 압력 및
300 내지 500 rpm 회전 속도 하에서 수행되는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 11] 제2항에 있어서,
상기 2차 정제 단계에서,
상기 폐놀은, 이소시아네이트계 혼합물 총 함량에 대하여 50 내지 1,500
ppmw으로 더 포함되는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 2차 정제 단계에서,
파라톨루엔설폰일 이소시아네이트를 이소시아네이트계 혼합물 총 함량
에 대하여 50 내지 1,500 ppmw으로 더 포함하는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 이소시아네이트계 혼합물은, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트,
1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트,
1,3-사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥실렌 디이소시아
네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 노보넨디이소시아네이트, 메틸
렌디페닐 디이소시아네이트, 메틸렌디사이클로헥실 이소시아네이트, 톨
루엔 디이소시아네이트, m-자일릴렌 디이소시아네이트, p-자일릴렌 디이
소시아네이트 및 o-자일릴렌 디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택
되는 1종 이상의 이소시아네이트 화합물을 포함하는,
이소시아네이트 조성물의 제조 방법.
- [청구항 14] 제1항에 따라 제조되는 이소시아네이트 조성물로서,
5±0.5°C에서 3개월 경과 후 ASTM D1003에 따라 측정된 헤이즈가 0.1 내
지 0.38 %인,
이소시아네이트 조성물.
- [청구항 15] 제1항에 따라 제조되는 이소시아네이트 조성물로서,
5±0.5°C에서 3개월 경과 후 GPC 분석법에 따라 측정된 반복 단위가 2 내
지 200인 이소시아네이트계 올리고머 함량이 1.0 %Area 이하인,
이소시아네이트 조성물.

- [청구항 16] 제1항에 따라 제조된 이소시아네이트 조성물과 다가 싸이올의 중합 반응에 의해 형성된 폴리이소시아네이트를 포함하는, 폴리이소시아네이트 조성물.
- [청구항 17] 제16항에 따른 폴리이소시아네이트 조성물을 포함하는, 광학 물품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/095854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07C 263/10(2006.01)i; C07C 263/20(2006.01)i; C07C 265/14(2006.01)i; C08G 18/72(2006.01)i; C08G 18/38(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 263/10(2006.01); C07C 263/16(2006.01); C07C 263/18(2006.01); C07C 265/04(2006.01); C07C 303/40(2006.01); C07C 311/16(2006.01); C08G 18/08(2006.01); C08G 18/32(2006.01); C08G 18/77(2006.01); C09J 175/02(2006.01); C09J 175/04(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 이소시아네이트(isocyanate), 페놀(phenol), 파라톨루엔소포닐 이소시아네이트(p-toluene isocyanate), 박막 증류(thin film evaporation), 정제(purification), 아민(amine), 포스젠(phosgene)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2022-0095865 A (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) 07 July 2022 (2022-07-07) See claims 1 and 10; and paragraphs [0122], [0133] and [0140].	1-17
A	KR 10-2021-0023483 A (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) 04 March 2021 (2021-03-04) See paragraphs [0035], [0054] and [0072].	1-17
A	CN 108003072 B (WANHUA CHEMICAL (NINGBO) CO., LTD. et al.) 28 August 2020 (2020-08-28) See paragraph [0067].	1-17
A	JP 05-078304 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD.) 30 March 1993 (1993-03-30) See claims 1 and 4.	1-17
A	KR 10-2005-0033045 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 08 April 2005 (2005-04-08) See claim 1; and paragraphs [0007], [0036], [0050] and [0065].	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 September 2024

Date of mailing of the international search report

09 September 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/095854

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014-0290855 A1 (RISTOSKI, Toni et al.) 02 October 2014 (2014-10-02) See paragraphs [0052], [0073] and [0074].	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/095854

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0095865	A	07 July 2022	CN	116867766	A	10 October 2023
				EP	4273124	A1	08 November 2023
				JP	2024-503332	A	25 January 2024
				US	2024-0101508	A1	28 March 2024
				WO	2022-146093	A1	07 July 2022
KR	10-2021-0023483	A	04 March 2021	CN	114269805	A	01 April 2022
				EP	4019564	A1	29 June 2022
				JP	2022-546351	A	04 November 2022
				JP	7383130	B2	17 November 2023
				TW	202112862	A	01 April 2021
				TW	1782315	B	01 November 2022
				US	2022-0306835	A1	29 September 2022
				WO	2021-040316	A1	04 March 2021
CN	108003072	B	28 August 2020	CN	108003072	A	08 May 2018
JP	05-078304	A	30 March 1993	AU	1288092	A	24 September 1992
				AU	643883	B2	25 November 1993
				DE	69202903	T2	02 November 1995
				EP	0505150	A1	23 September 1992
				EP	0505150	B1	14 June 1995
				JP	2912490	B2	28 June 1999
				KR	10-1992-0018015	A	21 October 1992
				KR	10-1994-0011150	B1	24 November 1994
				US	05302749	A	12 April 1994
KR	10-2005-0033045	A	08 April 2005	AU	2002-347044	B2	21 December 2006
				CA	2463586	A1	24 April 2003
				CA	2463586	C	21 June 2011
				CN	100545190	C	30 September 2009
				CN	1568337	A	19 January 2005
				DE	10150722	A1	30 April 2003
				EP	1434811	A1	07 July 2004
				EP	1434811	B1	24 March 2010
				JP	2005-505664	A	24 February 2005
				KR	10-0989308	B1	25 October 2010
				US	2005-0032973	A1	10 February 2005
				US	9637667	B2	02 May 2017
				WO	2003-033562	A1	24 April 2003
US	2014-0290855	A1	02 October 2014	CN	103261254	A	21 August 2013
				CN	103261254	B	11 February 2015
				CN	103958557	A	30 July 2014
				CN	104672413	A	03 June 2015
				CN	104672413	B	03 May 2019
				EP	2655459	A1	30 October 2013
				EP	2655459	B1	09 November 2016
				EP	2782943	A1	01 October 2014
				EP	2782943	B1	20 December 2017
				JP	2014-507506	A	27 March 2014
				JP	5736058	B2	17 June 2015
				KR	10-1568069	B1	10 November 2015
				KR	10-2013-0103609	A	23 September 2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/095854

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		KR 10-2014-0085524 A	07 July 2014
		US 2013-0233488 A1	12 September 2013
		US 9290607 B2	22 March 2016
		US 9403933 B2	02 August 2016
		WO 2012-087490 A1	28 June 2012
		WO 2013-077908 A1	30 May 2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 263/10(2006.01)i; C07C 263/20(2006.01)i; C07C 265/14(2006.01)i; C08G 18/72(2006.01)i; C08G 18/38(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 263/10(2006.01); C07C 263/16(2006.01); C07C 263/18(2006.01); C07C 265/04(2006.01); C07C 303/40(2006.01); C07C 311/16(2006.01); C08G 18/08(2006.01); C08G 18/32(2006.01); C08G 18/77(2006.01); C09J 175/02(2006.01); C09J 175/04(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이소시아네이트(isocyanate), 페놀(phenol), 파라톨루엔소포닐 이소시아네이트(p-toluene isocyanate), 박막 증류(thin film evaporation), 정제(purification), 아민(amine), 포스겐(phosgene)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2022-0095865 A (한화솔루션 주식회사) 2022.07.07 청구항 1, 10; 단락 [0122], [0133], [0140]	1-17
A	KR 10-2021-0023483 A (한화솔루션 주식회사) 2021.03.04 단락 [0035], [0054], [0072]	1-17
A	CN 108003072 B (WANHUA CHEMICAL (NINGBO) CO., LTD. 등) 2020.08.28 단락 [0067]	1-17
A	JP 05-078304 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD.) 1993.03.30 청구항 1, 4	1-17
A	KR 10-2005-0033045 A (헨켈 코만디트게젤샤프트 아우프 악티엔) 2005.04.08 청구항 1; 단락 [0007], [0036], [0050], [0065]	1-17

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년09월06일(06.09.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년09월09일(09.09.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371

C. 관련 문헌

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2024/095854

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0095865 A	2022/07/07	CN 116867766 A	2023/10/10
		EP 4273124 A1	2023/11/08
		JP 2024-503332 A	2024/01/25
		US 2024-0101508 A1	2024/03/28
		WO 2022-146093 A1	2022/07/07
KR 10-2021-0023483 A	2021/03/04	CN 114269805 A	2022/04/01
		EP 4019564 A1	2022/06/29
		JP 2022-546351 A	2022/11/04
		JP 7383130 B2	2023/11/17
		TW 202112862 A	2021/04/01
		TW I782315 B	2022/11/01
		US 2022-0306835 A1	2022/09/29
CN 108003072 B	2020/08/28	WO 2021-040316 A1	2021/03/04
		CN 108003072 A	2018/05/08
JP 05-078304 A	1993/03/30	AU 1288092 A	1992/09/24
		AU 643883 B2	1993/11/25
		DE 69202903 T2	1995/11/02
		EP 0505150 A1	1992/09/23
		EP 0505150 B1	1995/06/14
		JP 2912490 B2	1999/06/28
		KR 10-1992-0018015 A	1992/10/21
		KR 10-1994-0011150 B1	1994/11/24
		US 05302749 A	1994/04/12
KR 10-2005-0033045 A	2005/04/08	AU 2002-347044 B2	2006/12/21
		CA 2463586 A1	2003/04/24
		CA 2463586 C	2011/06/21
		CN 100545190 C	2009/09/30
		CN 1568337 A	2005/01/19
		DE 10150722 A1	2003/04/30
		EP 1434811 A1	2004/07/07
		EP 1434811 B1	2010/03/24
		JP 2005-505664 A	2005/02/24
		KR 10-0989308 B1	2010/10/25
		US 2005-0032973 A1	2005/02/10
		US 9637667 B2	2017/05/02
US 2014-0290855 A1	2014/10/02	WO 2003-033562 A1	2003/04/24
		CN 103261254 A	2013/08/21
		CN 103261254 B	2015/02/11
		CN 103958557 A	2014/07/30
		CN 104672413 A	2015/06/03
		CN 104672413 B	2019/05/03
		EP 2655459 A1	2013/10/30
		EP 2655459 B1	2016/11/09
		EP 2782943 A1	2014/10/01
		EP 2782943 B1	2017/12/20
		JP 2014-507506 A	2014/03/27
		JP 5736058 B2	2015/06/17
		KR 10-1568069 B1	2015/11/10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-2013-0103609 A	2013/09/23
		KR 10-2014-0085524 A	2014/07/07
		US 2013-0233488 A1	2013/09/12
		US 9290607 B2	2016/03/22
		US 9403933 B2	2016/08/02
		WO 2012-087490 A1	2012/06/28
		WO 2013-077908 A1	2013/05/30
