

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0082432 (43) 공개일자 2016년07월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 31/02</i> (2006.01) <i>C07C 263/16</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0193125 (22) 출원일자 2014년12월30일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 코오롱인더스트리 주식회사 경기도 과천시 코오롱로 11(별양동) 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내) (72) 발명자 최정대 인천광역시 남구 인하로 292, 6동 802호 (주안동, 쌍용아파트) 임경식 경기도 의정부시 동일로 451-25, 102동 1008호 (신곡동, 장암현대1차아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 황이남

전체 청구항 수 : 총 11 항

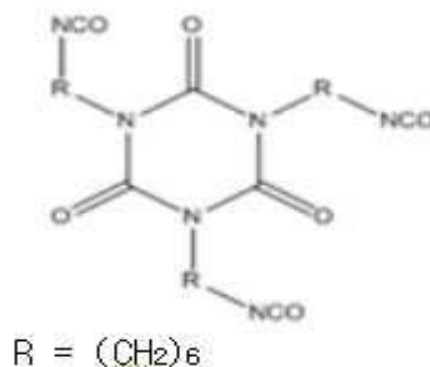
(54) 발명의 명칭 폴리이소시아네이트 반응 촉매 및 이를 이용한 제조방법

(57) 요약

본 발명은 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄 염 촉매를 3차 알코올에 용해시킨 촉매용액과 지방족 디이소시아네이트 단량체를 반응시킨 후, 정제하여 순수한 폴리이소시아네이트를 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법이다.

본 발명은 부산물의 발생을 억제하고 반응성을 높일 수 있도록 3차 알코올을 사용하는 촉매 시스템과 폴리이소시아네이트 제조방법이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김훈식

서울특별시 동대문구 천장산로9가길 19-1 (이문동)

김희환

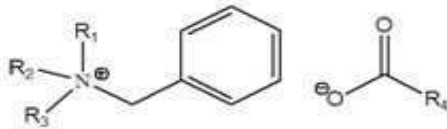
서울특별시 영등포구 시흥대로175길 15-6 (대림동)

명세서

청구범위

청구항 1

지방족 디이소시아네이트 단량체의 삼량화 반응에 있어서, 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄염 촉매를 3차 알코올에 용해시킨 촉매용액으로 반응시키는 것을 특징으로 하는 다음 구조의 촉매



청구항 2

제 1항에 있어서, 촉매는 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄염 촉매로서 (2- 히드록시 에틸) 벤질 디메틸 암모늄 아세테이트 ([EBzDMA] AC), (2- 히드록시 에틸) 벤질 디메틸 암모늄 포르메이트 ([EBzDMA] 포르메이트), 비스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 메틸 암모늄 아세테이트 ([DEBzMA] AC), 비스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 메틸 암모늄 포르 메이트 ([DEBzMA] 포르메이트), 트리스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 암모늄 아세테이트 ([TEBzA] AC) 및 트리스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 암모늄 포르메이트 ([TEBzA] 포르메이트) 중에서 어느 하나 이상인 촉매

청구항 3

제 1항에 있어서, 3차 알코올은 2-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, t-아밀알코올, t-부탄올, 메틸펜틴올, 4-히드록시-4-메틸펜산, 4-히드록시-4-메틸 및 4-히드록시-2-케토-4-메틸펜탄 중에서 어느 하나 이상인 알코올

청구항 4

벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄염 촉매를 3차 알코올에 용해시킨 촉매용액과 지방족 디이소시아네이트 단량체를 삼량화 반응시킨후, 정제하여 순수한 폴리이소시아네이트를 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법

청구항 5

제 4항에 있어서, 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄 염 촉매는 (2- 히드록시 에틸) 벤질 디메틸 암모늄 아세테이트 ([EBzDMA] AC), (2- 히드록시 에틸) 벤질 디메틸 암모늄 포르메이트 ([EBzDMA] 포르메이트), 비스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 메틸 암모늄 아세테이트 ([DEBzMA] AC), 비스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 메틸 암모늄 포르 메이트 ([DEBzMA] 포르메이트), 트리스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 암모늄 아세테이트 ([TEBzA] AC) 및 트리스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 암모늄 포르메이트 ([TEBzA] 포르메이트) 중에서 어느 하나 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법

청구항 6

제 4항에 있어서, 3차 알코올은 2-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, t-아밀알코올, t-부탄올, 메틸펜틴올, 4-히드록시-4-메틸펜산, 4-히드록시-4-메틸 및 4-히드록시-2-케토-4-메틸펜탄 중에서 어느 하나 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법

청구항 7

제 4항에 있어서, 암모늄 염 촉매는 지방족 디이소시아네이트 단량체 중량 대비 100~2,000 ppm을 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법

청구항 8

제 4항에 있어서, 3차 알코올은 암모늄 염 촉매의 중량 대비 3~50배를 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법

청구항 9

제 4항에 있어서, 반응 온도는 30~80℃에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법

청구항 10

제 4항에 있어서, 반응은 2~10시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법

청구항 11

제 4항에 있어서, 지방족 디이소시아네이트 단량체는 탄소수 4~12 인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이소시아네이트 반응 촉매 및 이를 이용한 폴리이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄 염 촉매를 3차 알코올에 용해시킨 촉매용액과 지방족 디이소시아네이트 단량체를 반응시킨 후, 정제하여 순수한 폴리이소시아네이트를 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트의 제조방법이다.

[0002] 본 발명은 1차 알코올에 의해 원하지 않는 부산물의 발생을 억제하여 반응성을 높일 수 있도록 3차 알코올로 대체할 수 있는 새로운 촉매 시스템과 이를 사용한 폴리이소시아네이트 제조방법을 나타낸다.

배경 기술

[0003] 종래, 폴리우레탄 코팅제로부터 형성된 우레탄 코팅된 필름은 매우 우수한 유연성, 내약품성 및 내오염성을 가지고, 이소시아네이트는 경화제로 널리 사용되고 있다. 이때 주로 사용되는 지방족 디이소시아네이트는 단량체로 사용될 때 보다 삼량화하였을 때 여러 가지면에서 더 좋은 특성을 보여준다. 단량체 디이소시아네이트는 그의 휘발성 및 독성으로 인하여 폴리우레탄 코팅계에서 경화제로서 사용되기 어렵기 때문에 삼량화 등을 통해 폴리이소시아네이트로 유도하여 사용하는 것이다. 따라서 이러한 삼량화 공정은 폴리우레탄 생산의 중요한 단계이다.

[0004] 폴리이소시아네이트를 제조하기 위한 삼량화 반응 공정은 많은 문헌에 기재되어 있다. [예를 들어, Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, volume 7, 2nd edition 1983 (p 81) published by Dr G.Oertel, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, in Polyurethanes Chemistry and Technology, Part I, 1962, by J. H. Saunders and K. C. Frisch, (p 94), Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 3, (Technomic Publishing Co., Inc. 1974, page 141) and Plaste und Kautschuk 23, p 162ff 및 177ff (1976),]

[0005] 이 때 언급되는 적합한 삼량화 반응 촉매는 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속 수산화물, 및 강한 유기염기, 예를 들어 알칼리 금속 알콕사이드, 알칼리 금속 페녹시화물, 카르복실산의 금속염, 예를 들어 코발트 나프테네이트, 나트륨 벤조에이트, 나트륨 아세테이트 및 칼륨 포르메이트, 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, N,N-디메틸벤질아민, 트리에틸렌디아민, 트리스-2,4,6-(디메틸아미노메틸)페놀 및 트리스-1,3,5-(디메틸아미노프로필)-S-헥사히드로트리아진, 3차 포스포 및 3차 암모늄 화합물이 있다. 이러한 촉매들의 단점은 불순물에 매우 민감하고 삼량체화 반응에 사용되는 디이소시아네이트가 이산화탄소 잔류 함량이 20ppm 미만으로 제거된 것 이어야 한다는 점이다.

[0006] EP-A-0 339 396 (US-A-4 960 848)에는 삼량체화 촉매로서 4차 암모늄 플루오리드가 기재되어 있으며, EP-A-0 379 914(US-A-5 013 838)에는 반응 혼합물로 통과되는 이산화탄소의 존재하에서 삼량체화 반응이 수행되는 촉매로서 4차 암모늄 또는 포스포늄 플루오리드가 명시되어 있다. 상기 삼량체화 반응 촉매의 단점은 헥사메틸렌디이소시아네이트의 반응에서 이용될 수 없는 혼탁한 생성물이 얻어진다는 것이다. US5489663에서는 테트라알킬 암모늄 알킬 카보네이트를 촉매로 삼량화하는 것이 기재되어 있다. 하지만 이러한 촉매는 1차 알코올에 회석하

지 않으면 이소시아네이트 내에서 균일하게 용해되지 않기 때문에 반드시 1차 알코올을 희석제로 사용하여야 하는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 지방족 디이소시아네이트를 삼량화 할 때 종래의 촉매 시스템에서 희석제로 사용되는 1차 알코올로 인하여 종래에 알려진 암모늄 염 촉매는 디이소시아네이트내에 단독으로 투입하면 균일하게 용해되지 않는다. 따라서 1차 알코올을 같이 투입하여 균일하게 만들어 주게 되지만 이 때문에 1차 알코올이 디이소시아네이트의 NCO기와 반응을 하게 되어 원하지 않는 불순물이 발생하고 이로 인해 활성 NCO기의 감소로 인해 반응성이 저하되는 문제가 있다. 디이소시아네이트와 1차 알코올에 의한 불순물 생성 반응식은 아래와 같다.

[0008] $\text{OCN-R-NCO} + \text{R}' \text{ OH} \rightarrow \text{R}' \text{ O}_2\text{CHN-R-NHCOR}'$

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 지방족 디이소시아네이트를 삼량화 할 때 기존 촉매 시스템에서 희석제로 사용되는 1차 알코올을 3차 알코올로 대체하고, 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄 염 촉매를 3차 알코올로 용해시켜 상기의 촉매 용액과 지방족 디이소시아네이트를 반응시킨다. 3차 알코올은 디이소시아네이트와의 반응성이 낮아 원하지 않는 불순물이 거의 발생하지 않는다. 따라서 폴리이소시아네이트의 NCO기 감소 없이 삼량화 할 수 있는 새로운 촉매 시스템으로 해결할 수 있다.

발명의 효과

[0010] 지방족 디이소시아네이트를 삼량화 할 때 기존 촉매 시스템에서 희석제로 사용되는 3차 알코올을 촉매시스템으로 사용하여 불순물 발생을 억제함으로써, 폴리이소시아네이트의 NCO기의 감소 없이 삼량화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 디이소시아네이트 단량체 3분자의 구조에 관한 것이다.

도 2는 본 발명의 촉매에 관한 것이다.

도 3은 본 발명의 3차 알코올의 구조이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 폴리이소시아네이트 반응 촉매 시스템과 이를 이용한 폴리이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명은 1차 알코올에 의해 원하지 않는 부산물의 발생을 억제하여 반응성을 높일 수 있도록 3차 알코올로 대체할 수 있는 새로운 촉매 시스템과 이를 사용한 폴리이소시아네이트 제조방법을 나타낸다.

[0014] 상기의 폴리이소시아네이트의 원료로 사용될 수 있는 지방족 디이소시아네이트 단량체는 그의 구조에 벤젠고리를 포함하지 않는 이소시아네이트 화합물이다. 지방족 디이소시아네이트 단량체는 탄소수 4~12 인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 만족할만한 내후성 및 가장 널리 사용하고 있는 지방족 디이소시아네이트로 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)가 바람직하다. 지방족 디이소시아네이트 단량체는 단독 또는 조합하여 사용될 수 있다. 본 발명의 성분 중 하나인 삼량체는 이소시아누레이트기를 갖는 폴리이소시아네이트이고, 디이소시아네이트 단량체 3분자로 형성되고, 하기 도 1 형태의 구조를 갖는다.

[0015] 상기의 촉매시스템의 촉매는 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄 염을 사용할 수 있고 하기 도 2의 구조를 갖는다.

[0016] 상기의 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄 염 촉매는 (2- 히드록시 에틸) 벤질 디메틸 암모늄 아세테이트 ([EBzDMA] AC), (2- 히드록시 에틸) 벤질 디메틸 암모늄 포르메이트 ([EBzDMA] 포르메이트), 비스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 메틸 암모늄 아세테이트 ([DEBzMA] AC), 비스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 메틸 암모늄 포르 메이트 ([DEBzMA] 포르메이트), 트리스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 암모늄 아세테이트 ([TEBzA] AC), 트리스 (2- 히드록시 에틸) 벤질 암모늄 포르메이트 ([TEBzA] 포르메이트) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0017] 상기의 벤질기와 수산화기를 갖는 암모늄염 촉매는 트리아민과 염화벤질로 염화 벤질 암모늄을 합성하고, 포타

습 염으로 치환하여 제조할 수 있다.

- [0018] 상기의 3차 알코올은 하기 도 3의 구조를 갖는다.
- [0019] 상기의 3차 알코올은 지방족 디이소시아네이트와 반응성이 낮은 특징을 갖고 2-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, t-아밀알코올, t-부탄올, 메틸펜틴올, 4-히드록시-4-메틸펜산, 4-히드록시-4-메틸;4-히드록시-2-케토-4-메틸펜탄 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0020] 상기의 폴리이소시아네이트 제조방법에 있어서 암모늄 염 촉매는 지방족 디이소시아네이트 단량체 중량 대비 1~10,000 ppm을 사용할 수 있다. 바람직하게는 10~5,000 ppm을 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 100~2,000 ppm을 사용할 수 있다. 1ppm 이하를 사용하게 되면 반응이 거의 일어나지 않아 전환율이 너무 낮게 되고, 10,000ppm 이상이 되면 반응이 너무 빠르게 진행되기 때문에 반응열에 의해 순식간에 반응온도가 올라가면서 반응온도 조절이 불가능하게 되는 문제가 있다.
- [0021] 상기의 3차 알코올은 암모늄 염 촉매의 중량 대비 1~100배를 사용할 수 있다. 바람직하게는 3~50배를 사용할 수 있다.
- [0022] 1배보다 낮으면 지방족 디이소시아네이트에 투입했을 때 촉매가 균일하게 용해되지 않고, 100배보다 많으면 차후 폴리이소시아네이트 정제 공정에서 분리하는데 너무 많은 에너지가 소모되는 문제가 있다.
- [0023] 상기의 폴리이소시아네이트 제조방법에 있어서 반응 온도는 10~150℃에서 반응시킬 수 있다. 바람직하게는 20~100℃에서 반응시킬 수 있고, 보다 바람직하게는 30~80℃에서 반응시킬 수 있다. 반응 온도가 10℃보다 낮으면 반응이 너무 느려 전환율이 너무 낮게 되고, 150℃이상이 되면 고온의 열에 의해 황변이 발생하는 문제가 있다.
- [0024] 상기의 폴리이소시아네이트 제조방법에 있어서 반응 시간은 1~30시간동안 반응시킬 수 있다. 바람직하게는 2~10동안 반응시킬 수 있다. 1시간 이하에서는 전환율이 너무 낮아서 폴리이소시아네이트 정제 공정에서 제거해야 할 단량체가 많아져서 에너지 소모가 많고, 30시간 이상에서는 삼량체보다 올리고머 이상의 분자들의 생성이 많아 지면서 고점도, 저NCO 함량 등의 문제가 있다.
- [0025] 반응 시킨 폴리이소시아네이트의 잔류 지방족 디이소시아네이트 단량체와 3차 알코올은 박막증발기를 통해 제거한다.
- [0026] <실시예1>
- [0027] (2- 히드록시 에틸) 벤질 디메틸 암모늄 아세테이트 ([EBzDMA] AC) 합성.
- [0028] Step 1. 100 ml 2구 둥근 바닥 플라스크에 해당하는 디메틸 아미노 에탄올 10g을 넣고 톨루엔을 용매로 사용하여 80℃까지 가열한다. 디메틸 아미노 에탄올의 1.1 당량에 해당하는 양만큼 염화 벤질을 톨루엔과 혼합하여 천천히 떨어뜨리면서 5시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면, 감압하여 톨루엔을 제거하고, 디에틸에테르로 미반응 염화 벤질을 제거한다.
- [0029] Step 2. 100 ml 2-neck 둥근 바닥 플라스크에 step 1에서 합성한 염화 벤질암모늄과 1.5 당량의 포타슘 아세테이트를 각각 메탄올에 녹인 후에 혼합한다. 상온에서 3시간 동안 반응시킨 후, 염화 포타슘을 여과하여 제거한다. 감압하여 메탄올을 제거한 후에, 에탄올을 첨가하고 여과하여 미반응 포타슘 염을 제거한다. 감압하여 에탄올을 제거한다.
- [0030] (삼량화 반응)
- [0031] (2- 히드록시 에틸) 벤질 디메틸 암모늄 아세테이트 ([EBzDMA] AC) 1g을 t-아밀알코올 10g에 용해시켰다.
- [0032] 100 ml 2구 둥근 바닥 플라스크에 헥사메틸렌 디이소시아네이트 40g을 넣고, t-아밀알코올에 용해시킨 촉매 용액 0.44g을 넣고 60℃까지 가열하고 2시간 동안 온도를 유지시키면서 반응시킨다. 가스크로마토그래피를 통해 분석한 결과 전환율은 38.3%였고, 헥사메틸렌과 디이소시아네이트와 t-아밀알코올의 반응에 의한 부산물을 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다.
- [0033] (폴리이소시아네이트 정제)
- [0034] 삼량화를 마친 용액을 120℃, 0.1mbar의 박막증발기를 통과 시켜 잔류 헥사메틸렌디이소시아네이트 단량체와 3차 알코올을 분리하여 폴리이소시아네이트를 정제한다.

[0035] 제조된 폴리이소시아네이트를 적정법을 사용하여 분석한 결과 NCO함량은 21.7%였다.

[0036] <비교예1>

[0037] 삼량화 촉매를 상용촉매인 TMR-2(Air product사)를 사용하고, 알코올을 n-부탄올을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 반응시켰다. 가스크로마토 그래피를 통해 분석한 결과 전환율은 38.5%였고, 헥사메틸렌디부틸 카바메이트가 5.3중량%가 생성되었다. 박막증발기를 통해 정제한 폴리이소시아네이트를 적정법을 사용하여 분석한 결과 NCO함량은 20.6%였다.

[0038] <비교예2>

[0039] 삼량화 촉매를 상용촉매인 TMR-2(Air product사)를 t-아밀페놀에 녹인 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실험하였다. 하지만 TMR-2 촉매는 t-아밀페놀에 녹인 용액을 헥사메틸렌디이소시아네이트에 투입하였을 때 용액이 균일하게 용해되지 않고 뿌옇게 변하여 반응시킬 수 없었다.

[0040] <실시예 2~4>

[0041] 트리아민과 포타슘 염의 종류를 변경한 것을 제외하고 <실시예1>과 동일하게 촉매를 합성하여 하기 표1과 같은 촉매를 합성하였다. 이를 하기 표1과 같은 알코올에 용해시켜 촉매와 알코올 종류, 촉매와 알코올 투입량, 반응 온도를 변경한 것을 제외하고 <실시예1>과 동일하게 삼량화를 반응을 실시하였다. 가스크로마토그래피를 통한 전환율과 부산물 발생량은 하기 표1과 같다. 삼량화를 마친 용액을 <실시예1>과 동일하게 박막증발기에서 정제한 후 적정법을 사용하여 분석한 NCO함량 결과는 아래 표와 같다.

[0042] <비교예 3>

[0043] 촉매로 Choline hydroxide와 알코올로 n-부탄올을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 삼량화 반응을 시켰다.

[0044] <비교예 4>

[0045] 촉매로 Choline hydroxide와 알코올로 t-아밀알코올을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 삼량화 반응을 시켰다.

표 1

실시예 및 비교예의 반응조건 및 결과

구분	촉매 종류	알코올 종류	촉매용 액(g)	온도 (℃)	전환율 (%)	부산물 (w%)	NCO함 량으로 변경(%)
실시예1	[EBzDMA] AC	t-아밀 알코올	0.44	60	38.3	-	21.7
실시예2	[EBzDMA] AC	t-아밀 알코올	0.66	50	37.7	-	22.1
실시예3	[EBzDMA] AC	t-부탄 올	0.44	60	37.9	-	22.0
실시예4	[DEBzMA] formate	t-아밀 알코올	0.44	50	35.1	-	23.3
비교예1	TMR-2	n-부탄 올	0.44	60	38.5	-	20.6%
비교예2	TMR-2	t-아밀 페놀	TMR-2가 t-아밀페놀에 녹지 않아 실험불가				
비교예3	Choline hydroxide	n-부탄 올	0.33	50	34.9	4.3	22.5
비교예4	Choline hydroxide	t-아밀 알코올	Choline hydroxide가 t-아밀페놀에 녹지 않아 실험불가				

[0046]

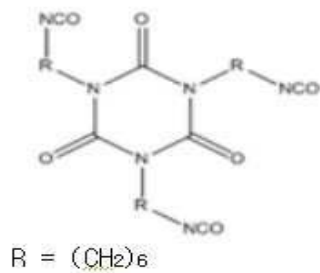
[0047] 상기의 결과로부터 NCO함량으로 변경은 실시예 4, 비교예 3, 실시예 2 및 실시예 3의 순서로 좋은 것으로 나타났다.

산업상 이용가능성

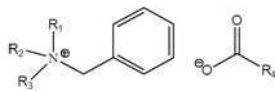
[0048] 본 발명은 지방족 디이소시아네이트의 삼량화에 3차 알코올을 촉매시스템으로 사용하여 불순물 발생을 억제함으로써, 폴리이소시아네이트의 NCO기의 감소 없이 삼량화할 수 있으므로 산업상이용가능성이 있다.

도면

도면1



도면2



[EBzDMA] : $R_1, R_2 = CH_3, R_3 = CH_2CH_2OH$

[DEBzMA] : $R_1 = CH_3, R_2, R_3 = CH_2CH_2OH$

[TEBzA] : $R_1, R_2, R_3 = CH_2CH_2OH$

Ac : $R_4 = CH_3$

Formate : $R_4 = H$

도면3

