



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월03일
 (11) 등록번호 10-0924485
 (24) 등록일자 2009년10월26일

(51) Int. Cl.
C08G 18/79 (2006.01) *C08G 18/02* (2006.01)
C08G 18/70 (2006.01) *C07D 251/34* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7015378
 (22) 출원일자 2003년03월27일
 심사청구일자 2007년10월05일
 (85) 번역문제출일자 2004년09월24일
 (65) 공개번호 10-2004-0101370
 (43) 공개일자 2004년12월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2003/000976
 (87) 국제공개번호 WO 2003/080697
 국제공개일자 2003년10월02일
 (30) 우선권주장
 02/03877 2002년03월27일 프랑스(FR)
 (56) 선행기술조사문헌
 US19985750629 A1
 US19925143994 A1
 전체 청구항 수 : 총 23 항

(73) 특허권자
로디아 쉬미
 프랑스 93300 오버빌러스 튀 드 라 에 꼬르 40
 (72) 발명자
베르나르장마리
 프랑스 에프-69440 모르낭 생-로랑 다니 루뜨 뒤
 라르쥬
 (74) 대리인
유미특허법인

심사관 : 김은정

(54) 높은 관능도를 가진 저점도 폴리이소시아네이트 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 디이소시아네이트 또는 트리아이소시아네이트 단량체의 증축합에 의해 수득된, 높은 평균 관능도의 폴리이소시아네이트 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 (a) 단일의 유레티딘디온기를 가진 화합물 0.5 내지 30 중량%; (b) 단일의 이소시아뉴레이트기를 가진 화합물 0.5 내지 45 중량%; (c) 분자량이 최저 분자량의 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량의 3 배 이상이고, 2개 이상의 이소시아네이트기를 가진 폴리이소시아네이트 화합물의 혼합물로서, 유레티딘디온 고리에 속하는 카르보닐기/(이소시아네이트 고리에 속하는 카르보닐기 + 유레티딘디온 고리에 속하는 카르보닐기)의 비가 4% 이상인 혼합물 40 중량% 이상; (d) (a), (b) 및 (c) 이외의 이소시아네이트기를 하나 이상 가진 화합물 25 중량% 이상; 및, (e) 불순물 0 내지 10 중량%를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트 단량체의 중축합에 의해 수득되는, 3 보다 큰 관능도를 가진 폴리이소시아네이트 조성물로서,

(a) 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 최고 분자량의 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량의 2배 이하의 분자량을 가지는 단일의 유레티딘디온 관능기를 함유한 화합물 0.5질량% 내지 30질량%;

(b) 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 최고 분자량의 상기 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량의 3배 이하인 분자량을 가진 단일의 이소시아뉴레이트 관능기를 함유한 화합물 0.5질량% 내지 45 질량% (이 때, (a)/(b)의 몰 비는 0.02 내지 2임);

(c) 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 최소 분자량의 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량과 적어도 동등한 것으로부터 3배까지의 분자량을 가지고, 2개 이상의 이소시아네이트 관능기를 가진 폴리이소시아네이트 화합물의 혼합물로서, (i) 유레티딘디온 관능기를 포함하는 것들을 제외하고, 2개 이상의 이소시아뉴레이트 관능기를 가진 화합물, (ii) 이소시아뉴레이트기를 포함한 것들을 제외하고, 2개 이상의 유레티딘디온 관능기를 가지고 단량체 단위수가 5 이하인 화합물, 및 (iii) 하나 이상의 이소시아뉴레이트 관능기 및 하나 이상의 유레티딘디온 관능기를 가지고, 상기 이소시아네이트 단량체 화합물의 최고 분자량의 3배 이상의 분자량을 가지는 화합물을 포함하고, [유레티딘디온 고리에 속하는 카르보닐 관능기/(이소시아뉴레이트 고리에 속하는 카르보닐 관능기 + 유레티딘디온 고리에 속하는 카르보닐 관능기)]의 비가 적어도 4%인 혼합물 40 질량% 내지 99 질량%;

(d) 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 질량에 대하여, (a), (b) 및 (c)와 다른 이소시아네이트기를 하나 이상 가지는 화합물 0 내지 25 질량%; 및,

(e) 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 질량에 대하여, 중축합 촉매로부터 형성된 잔기, 출발 이소시아네이트 단량체의 중축합으로부터 생성된 부산물, 용매, 및 이들의 혼합물로 이루어진 불순물 0 내지 10 질량%를 포함하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 3.5 보다 큰 관능도를 가지는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 1 내지 30 질량%의 성분 (a)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 5 내지 40 질량%의 성분 (b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 상기 성분 (c)가 45 질량% 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, [(c)(i)+(c)(iii)]/(b)의 질량비는 2 보다 큰 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 화합물 (c)(ii)의 양은 (c)로 분류된 화합물의 총량에 대하여 30 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서, 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 총 질량에 대하여, 상기 성분 (d)가 10 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서, 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 총 질량에 대하여, 상기 성분 (e)가 0.05 내지 10 질량% 인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 성분 (d)는 잔류 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 이소시아네이트 단량체(들)는(은) 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 총 질량의 0.05 내지 20 질량% 인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

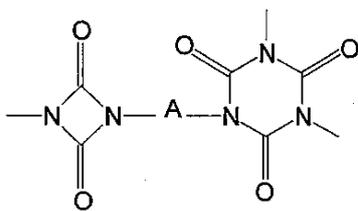
청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 조성물은 추가로, 상온에서 액체이고 이소시아네이트 관능기를 포함하지 않으며, 이소시아네이트 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 포함하지 않고, 비점이 200℃ 이하이며, 상기 성분 a), b), c), d) 및 e)와 혼화성을 가지는 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물을, 상기 성분 a), b), c), d) 및 e)의 총 질량에 대하여 200 질량% 이하의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

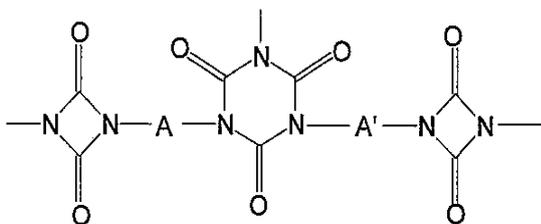
청구항 14

제 1항 내지 제 9항 및 제 11항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 유레티딘디온 관능기 및 하나 이상의 이소시아뉴레이트 관능기를 포함하는 화합물은 하기 화학식 I 내지 V 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물:

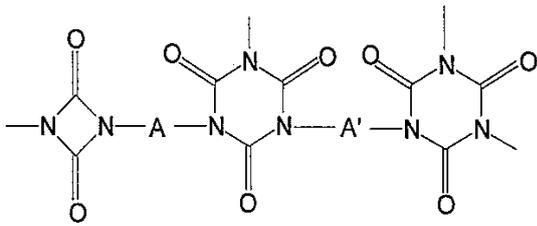
[화학식 I]



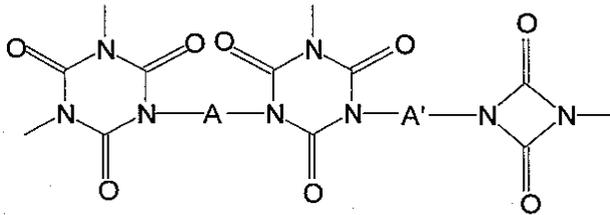
[화학식 II]



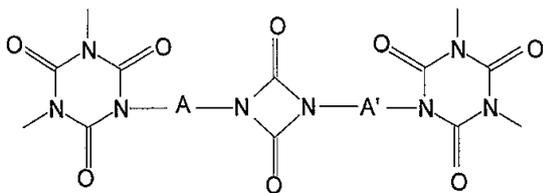
[화학식 III]



[화학식 IV]



[화학식 V]



(상기 식들에서, A 및 A'는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 2개의 이소시아네이트 관능기의 제거 후 이소시아네이트 단량체 화합물의 잔기를 나타냄).

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 조성물은, 차단제에 의해 차단된, 상기 조성물 내에 존재하는 NCO기를 1 내지 100 % 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 차단제는, 히드록실아민 유도체, 옥심류, 페놀 유도체, 아마이드 유도체, 말로네이트류, 케토에스테르류, 히드록사메이트류 및 질소성 이중 고리 화합물로부터 선택된 단일 관능성 (monofunctional) 차단제인 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 차단제는 메틸에틸케톡심 또는 메틸피루베이트옥심인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

제 15항에 있어서, 상기 차단제는 피롤릴(pyrrolyl)기, 2H-피롤릴(2H-pyrrolyl)기, 이미다졸릴(imidazolyl)기, 피리미디닐(pyrimidiny)기, 피리다지닐(pyridaziny)기, 피라지닐(pyraziny)기, 인돌리지닐(indoliziny)기, 이소인돌릴(isoindoly)기, 인돌릴(indoly)기, 인도졸릴(indozoly)기, 퓨리닐(puriny)기, 퀴놀리지닐(quinoliziny)기, 이소퀴놀릴(isoquinoly)기, 피라졸리디닐(pyrazolidiny)기, 이미다졸리디닐(imidazolidiny)기 및 트리아졸릴(triazoly)기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 19

- i) 출발 이소시아네이트 단량체(들)를 포함하는 출발 반응 매질을 제조하는 단계;
- ii) 상기 출발 반응 매질을, 트리스(N,N-디알킬)포스포트리아미드, N,N-디알킬아미노피리딘 및 트리알킬포스핀 화합물로부터 선택되는 2량화 촉매의 존재 하에 반응시키는 단계;
- iii) 미반응 단량체를 포함한 상기 ii) 단계로부터 수득한 반응생성물을, 트리알킬포스핀형 화합물로부터 선택되는 (고리형) 3량화 촉매와 반응시키는 단계; 및
- iv) 상기 iii) 단계로부터의 반응생성물로부터 상기 미반응 출발 단량체를 제거하는 단계를 포함하되, 상기 iii) 단계를, 상기 출발 반응 매질 내에 존재하는 이소시아네이트 단량체의 전환도가 35% 이상 될 때까지, 수행하는 것을 특징으로 하는, 제 1항에 따른 폴리이소시아네이트 조성물의 제조방법.

청구항 20

- i) 출발 이소시아네이트 단량체(들)를 포함하는 출발 반응 매질을 제조하는 단계;
- ii) 상기 출발 단량체를 트리알킬포스핀형 화합물로부터 선택되는 (고리형) 3량화 촉매와 반응시키는 단계;
- iii) 상기 ii) 단계로부터의 반응 매질을, 트리스(N,N-디알킬)포스포트리아미드, N,N-디알킬아미노피리딘 및 트리알킬포스핀 화합물로부터 선택되는 2량화 촉매의 존재 하에 반응시키는 단계; 및
- iv) 상기 iii) 단계로부터의 반응생성물로부터 상기 미반응 출발 단량체를 제거하는 단계를 포함하되, 상기 iii) 단계를, 상기 출발 반응 매질 내에 존재하는 이소시아네이트 단량체의 전환도가 35% 이상 될 때까지, 수행하는 것을 특징으로 하는, 제 1항에 따른 폴리이소시아네이트 조성물의 제조방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

제 19항 또는 제 20항에 있어서, 상기 2량화 촉매는 트리알킬포스핀형 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물의 제조방법.

청구항 23

삭제

청구항 24

제 1항에 있어서, 연속적 또는 동시 첨가되는, 반응성 수소를 함유하는 공반응물을 추가로 포함하며 코팅 제조용으로 이용되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 25

제 24항에 있어서, 페인트 제조용으로 이용되는 것을 특징으로 하는 폴리이소시아네이트 조성물.

청구항 26

하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 제조 방법:

- 제 1항에 따른 폴리이소시아네이트 조성물을, 반응성 수소를 함유하는 유도체를 포함하는 공반응물질과 접촉시키는 단계; 및,
- 상기 접촉단계에 의해 형성된 반응 매질을, 상기 조성물 성분들의 가교를 허용하는 온도까지 가열하는 단계.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 3 이상의 높은 평균 관능도(functionality)를 가진, 선택적으로 차단된(masked 또는 blocked) 비교적 저점도의 폴리이소시아네이트 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이소시아네이트기의 높은 평균 관능도를 가진 저점도의 폴리이소시아네이트 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 2 이상의 평균 관능도를 가진, 차단되거나 차단되지 않은 폴리이소시아네이트 조성물은 일반적으로 디이소시아네이트의 촉매성 고리형 3량화 (cyclotrimerization)에 의해 수득되며, 이소시아네이트기를 함유한 화합물을 포함한다.

<3> 이러한 조성물 및 그 제조방법은 예를 들어, US 4,324,879 및 US 4,412,073에 개시되어 있다. 이들 조성물들은 주목할 만한 특성을 가지기는 하지만, 높은 점도 때문에 유기용매로 희석해야 한다.

<4> 이를 위해 제안된 하나의 해결책으로서, 매우 낮은 3량화도(degree of trimerization)에서 반응을 중지하여 모노이소시아뉴레이트 폴리이소시아네이트의 양을 증가시키고 하나 이상의 이소시아뉴레이트 고리를 포함하는 이소시아뉴레이트 폴리이소시아네이트의 양을 감소시키는 것이 있다. 이와 관련하여, US 4,801,663호는 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트 (HDI)의 고리형 3량화 방법으로서, 낮은 전환도에서 3량화를 중지하는 것을 개시하고 있다.

<5> 그러나, 상기 방법은 반응의 총 수율이 현저히 감소하는 단점을 가지는 바, 최종 반응 생성물 내에 존재하는 현저한 양의 미반응 단량체를 제거해야 할 필요가 있으며, 이 때문에 공정 비용이 크게 증가한다.

<6> (예를 들어, US 5,750,629 에서) 제공된 또 다른 해결책은, 3량화 단계 전, 후 또는 중간에, 이소시아네이트 단량체를 고리형 2량화 반응(cyclodimerization)에 투입하여 이소시아뉴레이트기를 포함한 이소시아네이트 화합물 및 유레티딘디온(uretidinedion), 즉 1,3 디아제티딘-2,4-디온기(1,3-diazetidone-2,4-dione)를 가진 이소시아네이트 화합물, 특히 모노유레티딘디온(monouretidinedion) 화합물을 포함한 이소시아네이트 화합물을 가진 폴리이소시아네이트 조성물을 제조하는 것이다.

<7> 그러나, 상기 방법은 유레티딘디온 화합물의 보다 크거나 보다 작은 비율 때문에, 반응 생성물의 NCO 기에 관한 평균 관능도가 감소하는 단점이 있다.

<8> US 4,810,820에 제안된 또 다른 해결책은, 3량화 반응 이전, 이후 또는 중간에 알코올을 반응 혼합물에 추가하여, 이소시아뉴레이트기 및 알로파네이트기를 포함한 폴리이소시아네이트 혼합물을 수득하는 것이다. 그러나, 진술한 바와 같이, 상기 방법의 단점은 특히, "진정한" 알로파네이트, 즉, 이소시아네이트의 2개의 단량체 사슬 및, 디이소시아네이트인 경우, 관능도 2인 하나의 알로파네이트 관능기 또는 폴리알로파네이트로 이루어진 화합물 때문에, 최종 폴리이소시아네이트 조성물의 관능도가 감소하는 것이다.

발명의 상세한 설명

<9> 따라서, 본 발명의 하나의 목적은 적어도 3의 관능도, 바람직하게는 디이소시아네이트의 다중 축합에 의해 수득되는 경우, 3보다 큰 높은 관능도 및, 트리이소시아네이트의 경우, 더욱 높은 관능도를 가진, 감소된 점도의 선택적으로 차단된 폴리이소시아네이트 조성물을 제공하는 것이다.

<10> 본 발명의 다른 목적은, 모노유레티딘디온 폴리이소시아네이트의 함량이 비교적 낮고, 출발 단량체의 전환도가 35% 보다 큰, 선택적으로 차단된 저점도의 폴리이소시아네이트 조성물을 제공하기 위한 것이다.

<11> 본 발명의 또 다른 목적은, 이소시아뉴레이트기를 포함한 폴리이소시아네이트, 특히 모노 이소시아뉴레이트 화합물의 함량이 감소된, 저점도의 선택적으로 차단된 폴리이소시아네이트 조성물을 제공하는 것으로, 상기 함량은 폴리이소시아네이트 조성물의 이소시아네이트 중량에 대하여, 유리하게는 45 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하이다.

<12> 상기 목적은 본 발명에 의해 달성되며, 본 발명의 한 대상은, 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트 단량체의 축합에 의해 수득되는, 높은 평균 관능도를 가진 폴리이소시아네이트 조성물로서,

<13> (a) 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 최고 분자량의 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량의 2배 이하의 분자량을 가지는 단일의 유레티딘디온 관능기를 가진 화합물 0.5 질량% 내지 30질량%;

- <14> (b) 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 최고 분자량의 상기 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량의 3 배 이하인 분자량을 가진 단일의 이소시아뉴레이트 관능기를 함유한 화합물 0.5 질량% 내지 45 질량% (이 때, (a)/(b)의 몰 비는 0.02 내지 2, 유리하게는 0.2 내지 1.8 및 바람직하게는, 1.6 이하임);
- <15> (c) 성분 (a), (b) 및 (c)의 총 질량에 대하여, 최소 분자량의 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량과 적어도 동등한 것으로부터 3배까지의 분자량을 가지고, 2개 이상의 이소시아네이트 관능기를 가진 폴리이소시아네이트 화합물의 혼합물로서, (i) 유레티딘디온 관능기를 포함하는 것들을 제외하고, 2개 이상의 이소시아뉴레이트 관능기를 가진 화합물, (ii) 이소시아뉴레이트기를 포함한 것들을 제외하고, 2개 이상의 유레티딘디온 관능기를 가지고 단량체 단위수가 5 이하인 화합물, 및 (iii) 하나 이상의 이소시아뉴레이트 관능기 및 하나 이상의 유레티딘디온 관능기를 가지고, 상기 이소시아네이트 단량체 화합물의 최고 분자량의 3배 이상의 분자량을 가지는 화합물을 포함하고, 이 때, [유레티딘디온 고리에 속하는 카르보닐 관능기/(이소시아뉴레이트 고리에 속하는 카르보닐 관능기 + 유레티딘디온 고리에 속하는 카르보닐 관능기)]의 비가 적어도 4%인 혼합물 40 질량% 이상;
- <16> (d) 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 질량에 대하여, (a), (b) 및 (c)와 다른 이소시아네이트기를 하나 이상 가지는 화합물 0 내지 25 질량%; 및,
- <17> (e) 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 질량에 대하여, 불순물 0 내지 10 질량%를 포함하는 조성물이다.
- <18> "높은 평균 관능도"라는 용어는, 3 이상, 유리하게는 3.5 이상 및 보다 바람직하게는 4 이상의 관능도를 의미한다.
- <19> 앞서 정의된 카테고리 (a) 내지 (e)는 중복되지 않으며, 상기 (c)에서 정의된 (i), (ii) 및 (iii)는 서로 중복되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이는, 폴리이소시아네이트 조성물의 각 성분이, (a), (b), (c)(i), (c)(ii), (c)(iii), (d) 및 (e) 중 하나에 속하고, 또 오로지 하나에 속하는 것을 의미한다. 다시말해, 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 조성물의 각 성분은, 상기 폴리이소시아네이트 조성물을 형성하는 성분의 각종 카테고리의 백분율 계산에서 단 한번 상용화된다.
- <20> "최고 (또는 최저) 분자량의 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량"이라는 표현은, 하나의 단량체가 존재할 경우, 상기 평균 분자량은 상기 유일한 단량체의 평균 분자량과 같고, 2개의 상이한 단량체가 존재할 경우, 상기 "평균 분자량"은 보다 높은 (또는 보다 낮은) 분자량을 가진 단량체의 분자량과 같으며, 그리고, 3개 또는 그 이상의 상이한 단량체가 있는 경우, 상기 "평균 분자량"은 가장 높은 (또는 가장 낮은) 분자량을 갖는 2개의 이소시아네이트 단량체의 평균 분자량과 같다는 것을 의미한다. 일반적으로, 본 발명에서는 3개 이하의 상이한 단량체가 사용된다.
- <21> 본 발명의 목적을 위해, "감소된 점도" 라는 용어는, 25℃에서 측정하여 mPa·s로 나타내었을 경우, 동일한 출발 단량체에 의해 수득되고 동일한 관능도를 가진 공지된 폴리이소시아네이트 조성물과 비교하여, 점도가 10% 이상, 유리하게는 12% 이상 및 바람직하게는 20% 이상 감소된 것을 의미한다.
- <22> 일반적으로, 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 조성물은, 35% 이상의 전환도, 바람직하게는 바람직하게는 40% 이상의 전환도에서 대략 1000 mPa·s 내지 대략 50000 mPa·s의 점도를 가진다. 예를 들어, 출발 단량체가 HDI 인 경우, 본 발명에 따른 조성물의 점도는 일반적으로, 디부틸아민으로 정량분석하여 측정된 이소시아네이트 관능기의 전환도가 37%일 경우, 일반적으로 25000 mPa·s이하이고, 유리하게는 20000mPa·s이하이다.
- <23> 성분 (a)는, "진정한 2량체 (true dimer)"로도 알려진, 2개의 이소시아네이트 단량체 분자의 축합 생성물인 "모노유레티딘디온 화합물"을 포함하며, 유리하게는 성분 (a) + (b) + (c)의 질량에 대하여 1 질량% 내지 30 질량%를 나타낸다.
- <24> 성분 (b)는 "진정한 3량체 (true trimer)" 로도 알려진, 3개의 이소시아네이트 단량체 분자의 축합생성물인 "모노이소시아뉴레이트 화합물"을 포함하며, 성분 (a) + (b) + (c)의 질량에 대하여 5 질량% 내지 40 질량%를 나타낸다.
- <25> 성분 (c)의 혼합물에 있어, 화합물(i) 및 (iii)은 이들이 이소시아뉴레이트기를 가진 "중분획물 (heavy fraction)"의 카테고리에 포함된다는 점에서 공통된다. 카테고리 (b)는 단지 하나의 이소시아뉴레이트기를 가진 화합물을 포함한다. 본 발명에서, 질량비 [(c)(i)+(c)(iii))/(b)]가 2 초과, 유리하게는 3 초과 및 바람직하게는 4 초과인 폴리이소시아네이트 조성물이 추가로 바람직하다. 특히, 놀랍게도 상기 정의된 질량비 값은 본 발명의 의미 내에서 높은 관능성을 수득하기에 충분한 것을 알았다.

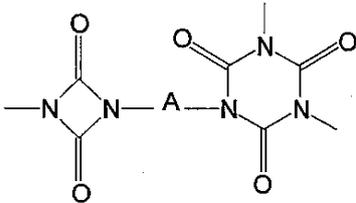
<26> 성분 (c)의 혼합물은 유리하게는 하기 화합물을 포함한다:

<27> - 하나 이상의 탄화수소계 사슬을 경유하여 연결된 2개의 유레티딘디온을 포함하는 폴리이소시아네이트 화합물;

<28> - 하나 이상의 탄화수소계 사슬을 경유하여 연결된 2개의 이소시아뉴레이트 고리를 포함하는 폴리이소시아네이트 화합물.

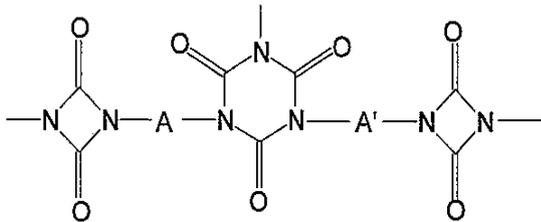
<29> 혼합물 (c)의 일부를 형성하는, 하나 이상의 유레티딘디온 고리 및 하나 이상의 이소시아뉴레이트 고리를 포함한 화합물은 유리하게는, 하기 화학식 I 내지 V 및 이들의 혼합물들로부터 선택된 기를 포함한다:

화학식 I



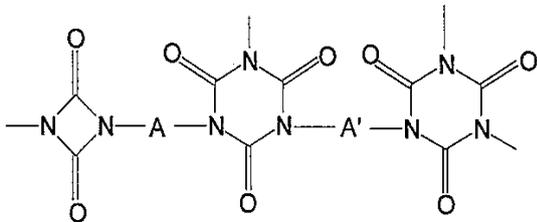
<30>

화학식 II



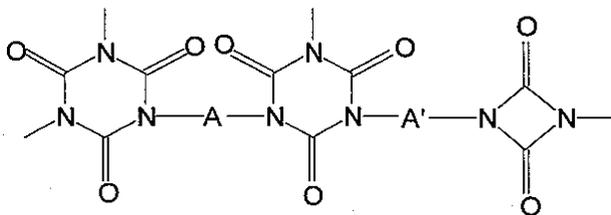
<31>

화학식 III



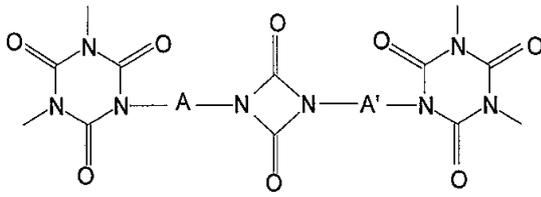
<32>

화학식 IV



<33>

화학식 V



- <34>
- <35> (상기 식들에서, A 및 A'는 동일하거나 상이할 수 있고, 2개의 이소시아네이트 관능기의 제거 후의 이소시아네이트 단량체 화합물의 잔기를 나타낸다).
- <36> 유리하게는, 상기 동일하거나 상이한 A 및 A'는, 탄소 및 수소만을 포함하는, 2가의 탄화수소계 사슬이다.
- <37> 바람직하게는, 조성물 (c)는, 성분 (a) + (b) + (c)의 질량에 대하여 45 질량%이상, 유리하게는 50 질량% 이상을 나타내는 것이 바람직하다. 특히, (c)(ii)로 분류된 화합물의 수가 (c)로 분류된 다른 화합물의 수보다 작은 경우, (c)로 분류된 화합물의 질량이 클수록 이소시아네이트기의 수 (즉, 관능도)가 증가함을 상기할 필요가 있다. 보다 높은 관능도를 얻기 위해서는, c)로 분류된 화합물의 총 량에 대하여, 화합물 (c)(ii)의 양이 30 중량% 미만, 바람직하게는 20 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 15중량% 미만이다.
- <38> 본 발명에 있어, 관능도의 증가는 일반적으로 전환도의 증가에 의해 이루어진다. 그러나, 종래 기술의 경우, 이러한 관능도 증가는 점도의 매우 현저한 증가를 초래하였다. 이러한 현상은 본 발명의 조성물에서는 훨씬 줄어든 정도로 나타난다.
- <39> 또한, 이소시아네이트 단위를 포함하는 "중(重)" 조성분의 형성은 1에 의한 조성물의 평균 관능도를 증가시킨다는 것을 상기하는 것이 바람직하다. 본 발명의 전반에 걸쳐, 관능도는 당해 기술분야에서와 같이 질량에 의해 표시되는 바, 다시말해 각각의 원소의 관능기는 각각 질량 비율에 대한 백분율로 평가된다.
- <40> 진술한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 높은 관능도, 다시말해 3 보다 큰, 유리하게는 3.5 보다 큰, 바람직하게는 4 보다 큰 평균 관능도를 가지면서, 이러한 관능도를 가진 종래기술에 따른 폴리이소시아네이트 조성물에서와 같이 높은 정도의 점도를 나타내지는 않는다.
- <41> 본 발명의 한 유리한 구현예에 따르면, 성분 (d)는 성분 (a)+(b)+(c)+(d)+(e)의 총 질량의 10 질량% 이하를 나타내고, 성분 (a)+(b)+(c)+(d)+(e)의 질량의 5 질량% 이하를 나타낸다.
- <42> 본 발명의 한 유리한 구현예에 따르면, 성분 e)는 성분 (a)+(b)+(c)+(d)+(e)의 총 질량에 대하여, 0.05 질량% 내지 10 질량%, 일반적으로 0.1 내지 8 질량%, 특히 5 질량% 이하를 나타낸다. 물론, 성분 e)는 a), b), c) 또는 d) 내에 존재하는 이소시아네이트 관능기에 대하여 불활성이다.
- <43> 상기 성분 (e)는 일반적으로 유리(free) 이소시아네이트 관능기를 가지지 않는 화합물로 이루어져 있으며, 특히 중축합 촉매로부터 형성된 잔기(residue) 및/또는 출발 이소시아네이트 단량체의 축중합으로부터의 부산물 및/또는 용매로 이루어져 있다.
- <44> 상기 성분 (d)는 상기 출발 이소시아네이트 단량체 또는 단량체를 포함하며, 성분 (a)+(b)+(c)+(d)+(e)의 총 질량에 대하여, 0.05 질량% 내지 20 질량%, 일반적으로 0.1 내지 10 질량%, 유리하게는 2질량% 이하, 바람직하게는 1 질량% 이하를 나타낸다.
- <45> 또한, 성분 (d)는 이소시아네이트 화합물 또는 유리하게는 이소시아네이트 단량체 화합물로서, 선택에 따라 디이소시아네이트의 중축합 반응 후에 부가되며, 예를 들어, 리신 트리이소시아네이트(lysine triisocyanates)와 같이 저분자량 (500 이하)의 이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트이다.
- <46> 본 발명의 또 다른 대상은, 진술한 바와 같은 조성물로서, 추가로 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)에 대하여 200 질량% 이하, 유리하게는 100 질량% 이하 및 바람직하게는 50 질량% 이하의 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물을 추가로 포함한 조성물이다.
- <47> 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물은 일반적으로, 상온에서 액체이고, 이소시아네이트 관능기를 포함하지 않으며, 이소시아네이트 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 포함하지 않고, 비점이 300℃ 이하, 유리하게는 250℃ 이하 및 바람직하게는 200℃ 이하이며, 성분 (a), (b), (c) 및 (d)와 혼화성이다. 또한, 상기 용매의 용융점

('용매'라는 용어는 용매의 혼합물도 의미함)이 상온, 유리하계는 0℃ 보다 높지 않는 것이 좋으며; 혼합물인 경우, 용융점은 날카롭지 않으며(not sharp) [공융(eutectic) 혼합물인 경우, 물론 예외임], 이 경우, 상기 값은 말단의 용융점을 가리킨다.

- <48> 본 발명의 또 다른 대상은 상기에서 정의된 바와 같은 조성물로서, 조성물내 존재하는 NCO기의 1 내지 100%, 바람직하게는 10 내지 100%가 불안정한 수소(labile hydrogen)를 포함한 화합물과 반응한 폴리이소시아네이트 조성물이다. 불안정한 수소를 포함한 화합물의 일부는, 이들이 열적 또는 물리 화학적 공정을 통해 이소시아네이트 관능기의 복원을 가져올 수 있는 경우, "차단제(blocking agent)"라고 알려져 있다. 상기 차단제는 일반적으로 5 min. 내지 1 hr 의 시간에 걸쳐 50 내지 200℃에서 이소시아네이트기를 복원한다.
- <49> 바람직하게는, 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 조성물은, 2개 또는 3개의 이소시아네이트관능기를 가진, 2종, 3종 또는 3종 이상의 이소시아네이트 분자의 축합 생성물이며, 이 때, 본 명세서에서, 상기 이소시아네이트 분자는 디이소시아네이트 단량체 또는 트리이소시아네이트 단량체로서 표시된다.
- <50> 이들은, 지방족 본성만을 가진 선형, 가지형 또는 고리형 탄화수소계 주쇄를 포함한 이소시아네이트 단량체이거나, 혹은 방향족 이소시아네이트일 수 있다.
- <51> 특히 언급될 수 있는 선형의 지방족 단량체는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)이다. 나아가, 지방족 단량체로서, 그의 탄화수소계 주쇄에 가지가 달리고, 그의 이소시아네이트 관능기는 제 1 탄소원자에 달린, 예를 들어 2-메틸헥탄 디이소시아네이트를 들 수 있다. 또한, 이소시아네이트기가 2차, 3차 또는 네오펜틸 고리형 지방족 위치에 있는 단량체를 들 수 있다.
- <52> 이들은, 특히 이소시아네이트 관능기가 2차, 3차 또는 네오 펜틸 고리형 지방족 탄소원자에 달린 단량체로서, 특히 고리형 지방족 이소시아네이트이다. 상기 단량체는, 유리하게는, 2 개의 이소시아네이트 관능기 중 하나 이상은, 가장 가까운 고리로부터 하나 이하의 탄소에 의해 떨어져 있고, 바람직하게는 상기고리에 직접 붙어있다. 또한, 상기 고리형 지방족 단량체는 2차, 3차 및 네오펜틸 이소시아네이트 관능기로부터 선택된, 유리하게는 하나 이상, 바람직하게는 2개의 이소시아네이트 기를 포함한다.
- <53> 예로서 언급될 수 있는 단량체는 다음을 포함한다:
- <54> 방향족 이소시아네이트 단량체, 특히 TDI (톨루엔 디이소시아네이트) 및 디이소시아네이트비페닐의 이소시아네이트기를 가진 방향족 핵 또는 핵의 수소화에 상응하는 화합물, 약어 H₁₂MDI로 알려진 화합물 (4,4'-비스(이소시아네이트토시클로헥실)메탄), 각종 BIC [비스(이소시아네이트토메틸시클로헥산)] 화합물 및, 선택에 따라 치환된, 시클로헥실 디이소시아네이트; 및,
- <55> 특히,
- <56> 종종 약칭 NBDI로 표시되는, 노르보넨 디이소시아네이트;
- <57> 이소포론 디이소시아네이트 (isophorone diisocyanate) 또는 IPDI 또는 더욱 특정하게는 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트.
- <58> 하기를 포함하는 방향족 단량체:
- <59> 2,4- 또는 2,6- 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI);
- <60> 2,6-(4,4'-디페닐메탄) 디이소시아네이트 (MDI);
- <61> 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트 (NDI);
- <62> 파라-페닐렌 디이소시아네이트 (PPDI).
- <63> 고리형 지방족 이소시아네이트 단량체를 포함한 지방족 이소시아네이트 단량체가 바람직하며, 바람직한 단량체들은 폴리메틸렌 연결을 포함한 지방족 이소시아네이트 단량체이다. "지방족 이소시아네이트 단량체"라는 용어는, 하나 이상의 이소시아네이트 관능기가 sp³ 혼성화된 탄소원자에 연결된 단량체를 의미하는 것이며, 유리하게는 2개의 이소시아네이트 관능기가, 바람직하게는 모든 이소시아네이트 관능기가 sp³ 혼성화된 탄소원자에 연결된 단량체를 의미하는 것이다.
- <64> 상기 정의된 저 분자량의 출발 이소시아네이트 단량체는 이소시아네이트의 총 중량에 대하여 NCO 중량으로 표현하였을 경우, 12% 이상, 바람직하게는 15% 이상 및 선택적으로 20% 이상의 이소시아네이트기의 함량을 가지는

것이다.

- <65> 출발 단량체는 상기 정의된 저분자량의 이소시아네이트의 올리고머화 생성물일 수 있으며, 상기 올리고머화 생성물은 차단되거나 혹은 차단되지 않은 이소시아네이트 관능기를 가진다.
- <66> 차단 기(blocking group)는 하나 이상의 반응성 수소원자를 함유한 화합물을 상기 정의된 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 관능기와 반응시켜 나온 것이다.
- <67> 상기 차단제는 차단제의 혼합물일 수 있으며, 차단 반응은 다음과 같다:
- <68>
$$Is-N=C=O + MA-H \rightarrow Is-NH-CO (MA)$$
- <69> (상기 식에서, MA-H는 차단제이고, MA는 차단기이며, IS는 고려 중인 이소시아네이트 관능기를 가진 잔기이다).
- <70> 상기 차단제는 불안정한 수소 또는 보다 정확하게는 반응성 수소를 가진, 하나 이상의 관능기를 포함하며, 상기 관능기의 경우, 페놀 및 알코올 관능기의 수소를 포함한, 산의 이온화에 상응하거나, 혹은, 염기, 일반적으로는 질소성 염기의 관련 산에 상응하는 pKa를 정의할 수 있다. 수소를 함유하는 관능기의 pKa는 적어도 4이며, 유리하게는 5이고 바람직하게는 6이고; 14 이하, 유리하게는 13 이하, 바람직하게는 12 이하 및 더욱 바람직하게는 10 이하이다. 다만, 락탐의 경우, 예외적으로 pKa가 상기 값들보다 클 수 있으며, 본 발명을 위해 바람직하지 않음에도 불구하고, 허용가능한 차단제를 구성한다.
- <71> 상기 차단제는 유리하게는 단지 하나의 불안정한 수소를 포함한다.
- <72> 제한적이지는 않으나, 본 발명에 따른 차단제의 예로서, 히드록시숙신이미드와 같은 히드록실아민 유도체; 메틸 에틸케톡심 또는 메틸피루베이트 옥심과 같은 옥심류, 페놀 유도체 또는 상응하는 화합물, 아마이드 유도체, 예를 들어, 이미드류, 락탐류 및 말로네이트류, 또는 케톤에스테르류 및 히드록사메이트를 들 수 있다.
- <73> 2 내지 9개의 탄소원자 및, 질소원자에 더하여, 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1 내지 3개의 이종 원자를 함유하는 질소성 이중고리기를 언급할 수 있다. 상기 기들은 예를 들어, 피롤릴기, 2H-피롤릴기, 이미다졸릴기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 인돌리지닐기, 이소인돌릴기, 인돌릴기, 인도졸릴기, 퓨리닐기, 퀴놀리지닐기, 이소퀴놀릴기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기 및 트리아졸릴기를 들 수 있다. 특히 바람직한 것은, 2 내지 4개의 탄소원자 및 1 내지 3의 질소원자를 함유하는 이중고리, 예를 들어, 피라졸릴, 이미다졸릴 및 트리아졸릴기이며, 상기 기는 선택에 따라, NH₂, NH(C₁-C₆ 알킬), N-(디(C₁-C₆ 알킬), OH, SH, CF₃, C₁-C₆ 알킬, C₃-C₆ 시클로알킬, C₅-C₁₂ 아릴, 특히 페닐, 아릴기에 5 내지 12개의 탄소원자를 함유하는 C₆-C₁₈ 아르알킬(aralkyl), 특히 벤질 및 아릴기내에 5 내지 12개의 탄소원자를 함유하는 C₆-C₁₈ 알카릴(alkaryl)로부터 선택된 1 내지 3개의 치환기로 치환된다.
- <74> 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴 및 3,5-디메틸피라졸릴기가 특히 바람직하다.
- <75> pKa의 결정을 위해서는 실험 매뉴얼인 "The determination of ionization constants" (A. Albert of E.P. Serjeant; Chapman and Hall Ltd., London)을 참조할 수 있다.
- <76> 차단제의 리스트를 위해서는, Z. Wicks (*Prog. Org. Chem.*, (1975), **3**, 73 및 *Prog. Org. Chem.*, (1989), **9**, 7) 및 Petersen (*Justus Liebigs, Annalen der Chemie*, **562**, 205, (1949))을 참조할 수 있다.
- <77> 유기용매는 유리하게는, 하기로부터 선택된다:
- <78> -방향족 탄화수소, 특히, 톨루엔, 자이렌, Solvesso®;
- <79> -n-부틸아세테이트, 디메틸아디페이트, 메틸 글루타레이트와 같은 에스테르류 또는 이들의 혼합물;
- <80> -메톡시프로필 아세테이트와 같은 에테르 에스테르류;
- <81> -부틸 글리콜 에테르와 같은 에테르류;
- <82> -메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤류;
- <83> -트리플루오로메틸벤젠과 같은 플루오르화 용매.
- <84> 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 조성물은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:
- <85> i) 출발 이소시아네이트 단량체(류) 및 선택에 따라 상기 이소시아네이트 관능기와 반응할 다른 단량체를 포함

한 출발 반응 매질을 준비한다:

- <86> ii) 상기 반응매질을 2량화 촉매의 존재하에, 선택에 따라 상기 반응매질을 40℃ 이상의 온도로 가열함에 의해, 반응을 수행한다;
- <87> iii) 미반응 단량체를 포함한 상기 ii) 단계로부터 수득한 반응생성물을 (고리형)3량화 조건하에서 (고리형) 3량화 촉매와 반응시킨다;
- <88> iv) 상기 iii) 단계로부터 수득한 반응 생성물로부터 상기 미반응 출발 단량체를 제거한다;
- <89> 이 때, 상기 iii)단계는 상기 출발 반응 매질내에 존재하는 이소시아네이트 단량체의 전환도가 적어도 35%, 유리하계는 40% 이상이 될 때까지 수행한다.
- <90> 단량체의 잔류 수준은, 디클로로메탄(CH₂Cl₂) 또는 테트라히드로퓨란(THF)과 같은 용매내에서, 질여과 크로마토 그래피 형태의 분별 컬럼상에서 폴리이소시아네이트 혼합물을 분리한 후, 정량분석에 의해 정한다. 검출 방법은 적외선 분광법에 의하며, 이 때, NCO 밴드는 농도를 알고 있는 단량체로 조정한 후 2250cm⁻¹로 측정된다.
- <91> 변형된 방법으로서, 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 조성물은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해서도 수득할 수 있다:
- <92> i) 출발 이소시아네이트 단량체(류) 및 선택에 따라 상기 이소시아네이트 관능기와 반응할 다른 단량체를 포함한 출발 반응 매질을 준비한다;
- <93> ii) 상기 출발 단량체를 (고리형)3량화 조건하에서 (고리형)3량화 촉매와 반응시킨다;
- <94> iii) 상기 단계 ii)로부터의 매질을 2량화 촉매의 존재하에, 선택에 따라 40℃ 이상의 온도로 가열함에 의해 반응시킨다;
- <95> iv) 상기 iii) 단계로부터 수득한 반응생성물로부터 상기 미반응 출발 단량체를 제거한다;
- <96> 이 때, 상기 iii)단계는 상기 출발 반응 매질내에 존재하는 이소시아네이트 단량체의 전환도가 적어도 35%, 유리하계는 40% 이상이 될 때까지 수행한다.
- <97> 상기 반응은 용매의 부재 또는 존재하에 수행될 수 있으나, 일반적으로는 용매의 부재하에 수행되는 것이 바람직하다.
- <98> 또한, 본 발명에 따른 방법에 따라, 미반응 출발 단량체를 회수하여 이들을 다시 중축합 단계로 재순환 시킴에 의해, 폴리이소시아네이트 조성물을 연속적으로 제조할 수 있다.
- <99> 본 발명에 따른 화합물 a), b) 및 c)는 단일 단량체로부터 또는 상이한 단량체 혼합물로부터 수득할 수 있다.
- <100> 유레티딘디온 화합물의 형성반응은, 가열 없이 오로지 촉매 경로를 경유하여 수행될 수 있다. 가열 없는 상기 촉매적 2량화는 본 발명에 따른 유리한 구현예의 하나이다. 이러한 특정 촉매는, 이소시아네이트 관능기로부터 유레티딘디온을 제공하는 것으로 당업자에게 공지된 것으로, 상기(는 특히, 이소시아뉴레이트 형성) 다른 고려 없이 달성될 수 있다. 2량화에 특정한 이러한 촉매의 수개의 예를 아래 제공한다.
- <101> 따라서, 2량화에 특정한 촉매는, 이소시아네이트 관능기로부터 유레티딘디온기를 형성하기 위해 당업자에게 공지된 것들로서, 트리스(N,N-디알킬)포스포트리아미드 또는 N,N-디알킬아미노피리딘 형태 또는 트리알킬포스핀 형태의 화합물로부터 선택된다. 본 발명에 따른 조성물의 제조를 위해 가장 특별히 바람직한 2량화 촉매는 트리알킬포스핀 형태의 촉매이다.
- <102> 하나의 변형으로서, 촉매성 경로를 통해 유레티딘디온 화합물의 형성을 위한 반응 중 반응 매질을 가열하는 것이 유리할 수 있다. 2량화 반응은 이어서 촉매성 및 열적 경로를 통해 수행한다. 트리알킬포스핀과 같은 특정 촉매에 있어, 온도의 증가는 3량화 반응을 촉진시킨다는 점을 주목해야 한다.
- <103> 트리스(N,N-디알킬)포스포트리아미드 및 N,N-디알킬아미노피리딘 형태와 같은, 특정 촉매는 매우 지배적인 생성물로서 2량체의 특정한 형성을 가져온다. 이러한 2량화 촉매를 사용한 경우, 3량화 촉매를 첨가하여 2량화 및 3량화 반응을 동시에 수행하도록 하는 것이 유리하다.
- <104> 또한, 이러한 촉매는 2량화 및 3량화 반응 모두를 가능하게 한다. 이러한 촉매의 예는 트리알킬포스핀 형태이다.

- <105> 촉매성 2량화 반응이 공지되어 있음에도 불구하고, 본 발명에 따른 촉매성 2량화 방법이 신규한 것은, 본 발명의 촉매성 2량화 반응은 출발 단량체 및/또는 올리고머 화학종의 전환도가 35% 보다 크게, 바람직하게는 40% 보다 크게 또는 상기 한계보다 훨씬 크게 될 때까지 진행된다는 것이다.
- <106> 유레티딘디온 고리의 이러한 형성은, 특히, 트리알킬포스핀류, 트리스(N,N-디알킬)포스포트리아미드류 및 N,N,N',N'-테트라알킬구아니딘과 같은 화합물의 존재하에서 수행된다.
- <107> 고리형 3량화 촉매는 이를 위해 공지된 모든 촉매일 수 있다. 트리에틸아민과 같은 3급 아민류, 트리스(N,N-디메틸아미노메틸)페놀과 같은 만니히(mannich) 염기, 약산의 수산화물 또는 염 또는, 테트라메틸, 테트라에틸 및 테트라부틸암모늄과 같은 테트라알킬암모늄의 불화물, N,N,N-트리메틸-N-히드록시에틸암모늄 카르복실레이트 또는 N,N,N-트리메틸-N-히드록시프로필암모늄 히드록시드와 같은 히드록시알킬암모늄의 유기약산의 수산화물 및 그 염; 아세트산, 프로피온산, 옥타논산 또는 벤조산과 같은 카르복시산의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 주석, 아연 또는 기타 금속염 또는 상기 금속의 카르보네이트; 알칼리금속, 알칼리 토금속, 주석, 아연 또는 다른 금속의 알콕시드 또는 페녹시드; US 3,211,703에 개시된 3급 알킬포스핀류, US 3,135,111호에 개시된 철 아세틸아세토네이트와 같은 중금속 화합물, EP 89297호에 개시된 실릴아민류 및 헥사메틸디실라잔; 또는 FR 9916687에 개시된 희토류 금속의 알콕시드를 들 수 있다.
- <108> 고리형 2량화 반응의 결론에 있어, 상기 고리형 3량화 촉매는 공지된 모든 수단, 예를 들어, 촉매독의 첨가 또는 알루미늄 킬럽 상의 흡착에 의해 불활성화된다.
- <109> 촉매적 고리형 2량화 단계가 고리형 3량화 반응 후에 수행되는 경우, 상기 3량화 촉매가 진정으로 불활성화되었는지 확인하는 것이 바람직하다.
- <110> 일반적으로, 2량화 및/또는 3량화 촉매가 전술한 바와 같은 방법에서 사용되는 경우, 본 발명에 따른 폴리소시아네이트 조성물은 상기 촉매 또는 이들의 분해로부터 유도된 유도체를 포함할 수 있다.
- <111> 전술한 바와 같이, 차단된 폴리소시아네이트 조성물을 수득하는 것이 요구되는 경우에는, 반응 매질 내에 존재하는 이소시아네이트 관능기는 전술한 단계 전, 중간 또는 후에 차단제와 반응한다.
- <112> 그러나, 축중합 후 및 미반응 이소시아네이트 단량체의 제거 후, 차단화 반응을 수행하는 것이 바람직하다.
- <113> 본 발명에 따른 폴리소시아네이트 조성물의 많은 장점 중 하나는, 상기 조성물이 폴리머 및/또는 가교된 물질의 베이스로서 사용될 수 있으며, 특히, 바니쉬 및 페인트와 같은 모든 종류의 코팅의 주요 구성성분의 하나로서 사용될 수 있다는 점이다. 이러한 사용에 있어, 가교 가능한 폴리머의 경도 품질은 기술적으로 및 기능적으로 바람직한 것들 중의 하나이다.
- <114> 폴리머를 제조하기 위한 방법은 하기 단계를 포함한다:
- <115> -본 발명에 따른 폴리소시아네이트 조성물을, 알코올, 페놀, 티올 또는, 아닐린을 포함한 특정 아민의 형태로, 반응성 수소를 포함하는 유도체를 포함한 공반응물질(coreactant)과 접촉시키는 단계 (이 때, 상기 유도체는 선형 또는 측쇄이고, 치환 또는 미치환의 지방족, 지환족 또는 방향족의 탄화수소계 주쇄를, 바람직하게는, 시클로알킬을 포함한 알킬 및 아르알킬, 또는 아릴 주쇄를 가질 수 있으며, 이소시아네이트와의 반응 후, 네트워크를 형성함); 및,
- <116> - 이에 의해 형성된 반응 매질을 성분의 가교를 허용하는 온도까지 가열하는 단계.
- <117> 유리하게는, 상기 온도는 대략 300°C를 넘지 않으며, 바람직하게는, 60°C 이상이고, 선호적으로는 80°C 이상이며, 바람직하게는 250°C 이하 및 더욱 바람직하게는 200°C 이하이고, 15시간 이하의 기간동안, 바람직하게는 10시간 이하의 기간동안, 및 보다 바람직하게는 8시간 이하의 기간 동안이다. 당업자는, 온도가 높을 수록 경화에 의한 가교를 수행하기 위해 보다 적은 시간이 걸린다는 것을 알고 있다. 따라서, 300°C에서의 경화는, 단 몇 십 초 또는 심지어 수 분을 필요로 하는 반면, 60°C의 온도는 시간(hour)으로 표시되는 시간(time)을 필요로 한다.
- <118> 프로비전(provision)은 가교 반응 매질 내에 유기 용매를 포함하도록 할 수 있으며, 또한 물 속에서의 분산액일 수 있다.
- <119> 이러한 선택적 용매는, 바람직하게는 극성(polarity)이 낮아, 그의 유전상수가 4 이상, 더욱 바람직하게는 5 이상이다.
- <120> 본 발명에 따르면, 바람직한 저-극성의 용매는 당업자에게 공지되어 있으며, 특히 벤젠, 시클로헥사논, 메틸에

틸케톤, 아세톤과 같은 케톤, 라이트 알킬에스테르와 특히 아디프 에스테르; 또는 Solvesso[®]이라는 상품명 하에서 판매되는 형태의 페트롤류 분획물을 들 수 있다.

- <121> 일반적으로 상기 용매는 상기 폴리이소시아네이트 조성물의 용매와 동일하다.
- <122> 공반응물질의 조성물 중 일부를 형성하는 유도체는 일반적으로, 디, 올리고 또는 다관능성 유도체로서, 단량체가 될 수 있으며, 2량화, 올리고머화 또는 폴리머화로부터 생성될 수 있으며, 선택적으로 가교된 폴리우레탄의 제조에 사용될 수 있다. 이들의 선택은 최종 응용에서 중합체에 기대되는 관능도 및 이들의 반응성에 따라 결정된다.
- <123> 특히, 안정한 "2-성분" 조성물 (즉, 2종의 반응물을 동시에 포함함; 이 경우, 본 발명에 따라, 적어도 부분적으로 차단된 폴리이소시아네이트 조성물 및 반응성 수소를 포함하는 화합물)을 소망하는 경우, 차단된 이소시아네이트의 방출을 촉진시키는 반응성 수소를 포함한 유도체의 사용은 피하는 것이 바람직하다. 따라서, 아민 중에서, 차단된 이소시아네이트 관능기의 분해 또는 아미드 교환반응(transamidation)의 촉매작용을 하지 않는 것만을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 공반응물은 당업계에 공지되어 있다.
- <124> 따라서, 본 발명은 연속적 또는 동시적 부가를 위해, 하기를 포함하는 페인트 조성물에 관한 것이다:
- <125> - 본 발명에 따라 차단된 폴리이소시아네이트;
- <126> - 전술한 반응성 수소를 포함한 공반응물;
- <127> - 그 자체로 당업자에게 알려진 선택적 촉매 (특히, 옥심을 위한 주석에 기초한 것);
- <128> - 선택에 따라 하나 이상의 안료 (예를 들어, 티타늄 이산화물);
- <129> - 선택에 따라, 수성상;
- <130> - 선택에 따라 혼합물의 구성 성분을 에멀전 또는 분산액 상태로 유지하기 위한 계면활성제;
- <131> - 선택에 따라 유기용매;
- <132> - 선택에 따라 탈수제.
- <133> 촉매는 유리하게는 잠재적(latent)이고, 특히 본 출원인 회사 또는 그 전신 ("롱플랑"을 그 이름에 포함한 회사)을 대표하여 간행된 특허 또는 특허출원의 대상을 구성하는 것들이다.
- <134> 본 발명은 또한 상기 방법에 따른, 상기 조성물들의 사용에 의해 수득한 페인트 및 바니쉬에 관한 것이다.

실시예

- <135> 이하, 본 발명을 설명하는 실시예이다.
- <136> 사용된 약어:
- <137> HMDZ: 헥사메틸디실라잔
- <138> HDI: 헥사메틸렌다이소시아네이트
- <139> AcO(n-부틸): n-부틸아세테이트
- <140> NCO 관능기: 이소시아네이트 관능기
- <141> MEKO: 부타논 또는 메틸에틸케톤
- <142> DMP: 3,5-디메틸피라졸
- <143> 폴리 NCO: 폴리이소시아네이트
- <144> 본 명세서, 실시예 및 청구범위에 나타난 각종 성분의 양은 달리 지시가 없는 한 질량 백분율이다.
- <145> 통상의 고유 용어의 의미는 하기와 같다:
- <146> 비스-2량체 (bis-dimer): 단량체 3개의 축합으로부터 수득되고 2개의 유레티딘디온 단위를 포함하는 올리고머;
- <147> 트리스-2량체 (tris-dimer): 3개의 유레티딘디온 단위를 포함하는 4량체(tetramer);

- <148> 비스-3량체: 2개의 이소시아뉴레이트 단위를 포함하는 5량체
- <149> 3량체-2량체: 하나의 이소시아뉴레이트 단위 및 하나의 유레티딘디온 단위를 포함하는 4량체;
- <150> 3량체-2량체-3량체: 2개의 이소시아뉴레이트 단위 및 하나의 유레티딘디온단위를 포함하는 6량체
- <151> "중분획물(heavy fraction)"은, 단량체의 분자량의 7 배 또는 그 이상 큰 분자량을 가지는 올리고머에 상응함.
- <152> 본 발명의 경우, 통상의 기술에 따라, 올리고머 분획물의 각종 성분을 적외선 구조 분석에 의해 확인하였고, 이들의 분포 및 이들의 관능도는 폴리이소시아네이트 화합물의 특성 밴드, 즉, 이소시아네이트기의 밴드, 알킬 밴드, 이소시아뉴레이트의 CO 밴드 및 유레티딘디온의 상기 밴드를 사용하여 정량화하여 제공하였다. 각각 예시된 합성에 상응하는 올리고머의 중량 분포를 획득하였다.
- <153> 각각의 올리고머 및 올리고머 분율의 경우, (NCO 관능기의 함량에 의해) 측정된 대응 관능도가 있는 바, 이는 순수한 올리고머에 있어 이론치(따라서, HDI 2량체는 2의 관능도)와 비교될 수 있다.
- <154> 당해 기술분야에서, 관능도는 다음과 같은 방식으로 획득된다: 조성물의 각 올리고머의 중량 백분율에 그의 고유 관능도를 곱하고, 각각의 올리고머에 의해 제공된 관능도를 모두 더한다. 상기 총 합계는, 올리고머 조성물의 평균 관능도를 나타낸다. 본 발명의 경우, 최종 조성물은 상표명 PL Gel 혼합형 E라는 상품명으로 Polymer Laboratories사에 의해 시판되는 한 세트의 겔 투과 컬럼 상의 분리를 거친다.
- <155> NCO 적정농도(titer)는, 통상의 방식으로, 1988년 9월의 AFNOR 표준 NF T 52-132에 따라 (통상, 디부틸아민 방법으로 지칭됨) 측정하였다.
- <156> 점도는 통상의 방식으로 1994년 11월의 표준 NF EN ISO 3219에 따라 (회전 드럼 방법에 따른 점도 측정 방법) 측정하였다.
- <157> 하기 실시예 1 및 2는 트리부틸포스핀을 촉매로 사용하여, 저점도 및 고 관능도의 폴리이소시아네이트의 제조이다.
- <158> 실시예 1:
- <159> 질소 하에서, 기계적 교반기, 컨테이너 및 적가 깔테기를 장착한 3구 반응기에 310g의 HDI를 추가하였다. 1시간 동안 질소를 불어넣어 반응 매질을 탈기하고, 이어서 1.18g의 트리-n-부틸포스핀을 질소하에 첨가하였다. 반응 매질을 60°C에서 10 시간동안 가열하였다.
- <160> 디부틸아민법에 따라 측정된 NCO 관능기의 전환도가 39.6% (상기는 HDI 이론적 전환도 79.2%에 상응함)가 되었을 때, 도입된 촉매의 따라 동량의 메틸 토실레이트를 첨가함에 의해 반응을 중지하였다. 39.6%의 이러한 전환도는, 겔 투과 크로마토그래피 기술에 따라 HDI 단량체의 제거 전에 반응 혼합물에서 측정된 63.1%의 HDI 전환도에 상응하는 것이다. 상기 반응 매질은 80°C에서 2 시간동안 교반하였다.
- <161> 상기 혼합물은, 0.4mbar의 진공 하 및 160°C에서 박막기(thin-film machine)상에 대략 200g/시간의 흐름속도로 미전환 HDI 단량체를 증류 제거함에 의해 정제하였다. 상기 작업을 2회 반복하여 162g의 HDI 올리고머화 생성물을 획득하였다 (회수율: 52%).
- <162> 생성물의 특성은 하기와 같다:
- <163> 전환도: 63%
- <164> 증류 후 반응생성물의 NCO 적정 농도: 18.7%
- <165> 25°C에서 반응 혼합물의 점도: 1043 mPa · s
- <166> 관능도: 대략 3.5

<167> HDI 단량체의 제거 후, 수득된 혼합물의 조성물은 하기 표와 같다:

분류	화합물	관능도	중량%	관능도에의 기여
	HDI (출발물질)	2	1	0.02
a)	HDI 유레티딘디온 (HDI 2량체)	2	24	0.48
b)	3량체	3	15	0.45
c)(ii)	비스-2량체	2	8	0.16
c)(iii)	3량체-2량체	3	10	0.3
c)(ii)	트리스-2량체	2	4	0.08
c)(i) and (iii)	비스-3량체 + (3량체-2량체-3량체)	4	12	0.48
c)(i) and (iii)	중분획물	~5.8	26	1.51

<168>

<169> (진정한 2량체 + 진정한 3량체) 총 합계에 대한 진정한 2량체의 비는 0.61이다.

<170> 전체 분포상에서 측정된 [C=O 2량체/C=O (2량체 + 3량체)] 의 비는 43%이다.

<171> 중화합물 (heavy compound)은 본 발명에서 정의된 순서, 즉 3량체-2량체, 3량체-3량체-2량체, 3량체-2량체-3량체, 등의 블록으로 이루어진다.

<172> 3량체 화합물에 대한 화합물[(3량체-2량체) + (트리스-2량체) + (비스-3량체) + (3량체-2량체-3량체) + 중분획물]의 비, 즉, [(c)(i)+ (c)(iii)/b]는 대략 3.5이다.

<173> 실시예 2:

<174> 트리-n-부틸포스핀을 2.25g 사용한 것과 겔 투과 크로마토그래피 후에 측정된 HDI 전환도를 85.6%로 한 것을 제외하고는, 실시예 1에서 수행된 바와 같이 실시하였다.

<175> 관능도는 대략 5였다.

<176> 단량체의 증류 전 화학종의 분포는 다음과 같다:

분류	화합물	관능도	중량%	관능도에의 기여
	HDI (출발물질)	2	14.4	‡
a)	HDI 유레티딘디온 (HDI 2량체)	2	5	0.116
b)	3량체	3	7	0.245

<177>

분류	화합물	관능도	중량%	관능도에의 기여
c)(ii)	비스-2량체	2	1.2	0.028
c)(iii)	3량체-2량체	3	3.3	0.115
c)(ii)	트리스-2량체	2	1.1	0.025
c)(i) and (iii)	비스-3량체 + (3량체-2량체-3량체)	4	6.3	0.294
c)(i) and (iii)	중분획물	~6	61.7	4.32

<178>

<179> (‡: 조성물의 총 관능도의 계산에 고려하지 않음)

<180> 중화합물은 본 발명에서 정의된 순서, 즉 3량체-2량체, 3량체-3량체-2량체, 3량체-2량체-3량체 블록 등의 순서로 이루어진다.

<181> 3량체 화합물에 대한 화합물[(3량체-2량체) + (트리스-2량체) + (비스-3량체) + (3량체-2량체-3량체) + 중분획물]의 비, 즉, [(c)(i)+ (c)(iii)/b]는 대략 10이다.

<182> 2량체와 3량체 관능기간의 분율은 다음과 같다:

	% 3량체 C=O 기	% 2량체 C=O 기	2량체 C=O/3량체 C=O 비
분류	69.1%	30.9%	30.9%
중분획물	56.2%	21.7%	27.9%
비스 화학종*	6.9%	4.2%	37.9%
진정한 화학종**	6%	5%	45.3%

<183>

<184> * "비스 화학종"이라는 용어는 비스-2량체 및 비스-3량체를 의미한다.

<185> ** "진정한 화학종"이라는 용어는 2량체 (성분 (a)) 및 고리형 3량체(성분 (b))를 의미한다.