



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월08일

(11) 등록번호 10-2009060

(24) 등록일자 2019년08월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.) *C07C 263/10* (2006.01) *C07C 265/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7013223
 (22) 출원일자(국제) 2012년10월18일
 심사청구일자 2017년10월11일
 (85) 번역문제출일자 2014년05월16일
 (65) 공개번호 10-2014-0093238
 (43) 공개일자 2014년07월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/070613
 (87) 국제공개번호 WO 2013/057165
 국제공개일자 2013년04월25일
 (30) 우선권주장
 10 2011 084 965.3 2011년10월21일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

US03459781 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 바이엘 인텔렉쳐 프로퍼티 게엠베하
 독일, 40789 몽헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트
 라제 10
 (72) 발명자
 월러, 토마스, 에른스트
 독일 52062 아헨 하인리히살레 64
 귀틀러, 크리스토프
 독일 50676 켈른 모리티우스발 23
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장덕순

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 담색 폴리이소시아네이트의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 메틸렌 결합으로 연결된 *o*-페닐렌디아민 단위를 갖는 다환(poly-cyclic) 방향족 폴리아민과 MDA를 포함하는 혼합물의 포스겐화(phosgenation)에 의한 담색 폴리이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이 방법으로 얻어질 수 있는 폴리이소시아네이트 혼합물에 관한 것이다.

(72) 발명자

셰러-베르케, 악셀

독일 25524 이체호 말하너 슈트라쎄 5

베르쇼펜, 슈테판

독일 41065 뮌헨글라드바흐 립판 11

포그트, 헤닝

독일 52062 아헨 벤 5

라이트너, 발터

독일 52074 아헨 브뤼셀러 링 37

명세서

청구범위

청구항 1

MDA 및

화학식 (II) 및 (III)의 다환 방향족 폴리아민; 또는

화학식 (II) 또는 (III)의 다환 방향족 폴리아민; 또는

화학식 (II) 및 (III)의 다환 방향족 폴리아민의 고도의 동족체; 또는

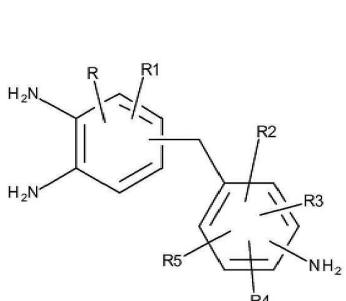
화학식 (II) 또는 (III)의 다환 방향족 폴리아민의 고도의 동족체; 또는

화학식 (II) 및 (III)의 다환 방향족 폴리아민 및 화학식 (II) 및 (III)의 다환 방향족 폴리아민의 고도의 동족체; 또는

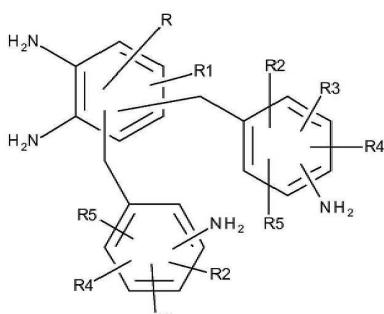
화학식 (II)의 다환 방향족 폴리아민 및 이의 고도의 동족체 또는

화학식 (III)의 다환 방향족 폴리아민 및 이의 고도의 동족체

를 포함하는 혼합물의 포스젠회에 의해 담색 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하는 방법:



(II)



(III)

상기 화학식 (II) 및 (III)에서,

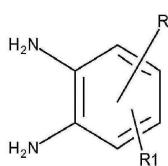
R은 수소, 임의로 치환되거나 헤테로원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 잔기를 나타내고

R1은 수소, 임의로 치환되거나 헤테로원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 잔기를 나타내거나,

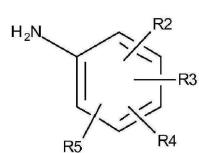
R 및 R1이 직접 서로 연결되어 폐닐렌디아민 부분 구조와 함께 이환식 (bicyclic) 구조를 형성하고,

R2, R3, R4 및 R5는 서로에 대해 독립적으로 동일한 방향족 시스템에 결합된 아미노 그룹에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치의 임의로 치환되거나 헤테로원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 잔기 또는 수소를 나타내며,

상기 고도의 동족체는 화학식 (IV) 화합물 또는 화학식 (V) 화합물 또는 둘다의 임의의 수가 메틸렌 그룹에 의해 하나 이상의 방향족 탄소원자에 결합하여 직선형 또는 분지형 또는 고리형 구조를 형성하는 화합물로서, 적어도 하나의 화학식 (IV)의 화합물이 분자 내에 포함되는 화합물을 의미한다.



(IV)



(V)

상기 화학식 (IV) 및 (V)에서 R 및 R₁ 내지 R₅는 상기한 의미를 가진다.

청구항 2

제1항에 있어서, R 및 R1이 서로에 대해 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내거나; 잔기 R2 내지 R5가 수소를 나타내거나; R 및 R1이 서로에 대해 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고 잔기 R2 내지 R5가 수소를 나타내는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 (II)의 $(H_2N)_2C_6HRR1$ 잔기 또는 화학식 (III)의 $(H_2N)_2C_6RR1$ 잔기가 *o*-페닐렌디아민, 1,2-디아미노-3-메틸벤젠 또는 1,2-디아미노-4-메틸벤젠으로부터 유도된 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 출발 혼합물 내에서 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III) 또는 이들의 고도의 동족체; 또는 상기 다환 방향족 폴리아민 및 이들의 고도의 동족체 둘다의 함량이 MDA, 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III) 및 이들의 고도의 동족체의 전체 중량에 대하여 0.001 내지 5 wt.%인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 출발 혼합물 내에서 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III)의 함량이 MDA, 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III) 및 이들의 고도의 동족체의 전체 중량에 대하여 0.001 내지 2 wt.%인 방법.

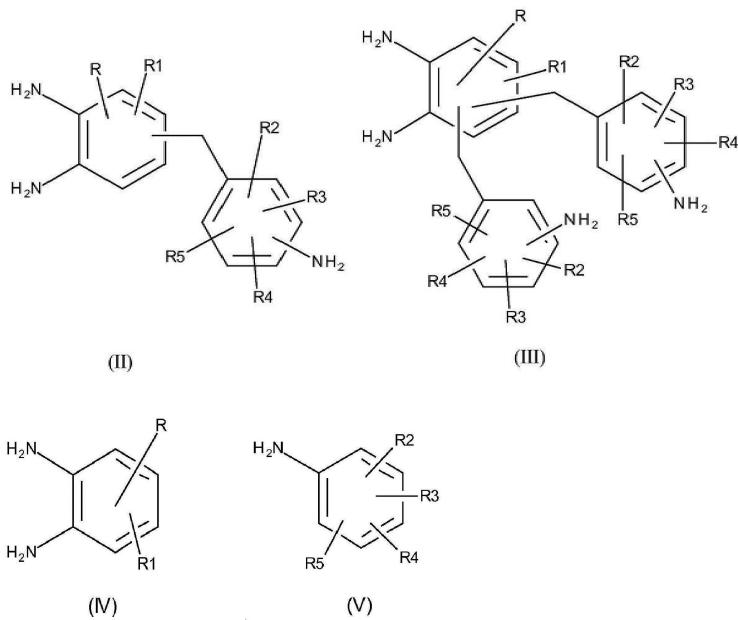
청구항 6

제1항에 따른 방법으로 얻어질 수 있는 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 7

화학식 (II)와 (III)의 다환 방향족 폴리아민; 또는 이들의 고도의 동족체; 또는 상기 다환 방향족 폴리아민 및 이들의 고도의 동족체 둘다로부터 유도된 MDI 및 다환 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트 혼합물이며,

상기 고도의 동족체는 화학식 (IV) 화합물 또는 화학식 (V) 화합물 또는 둘다의 임의의 수가 메틸렌 그룹에 의해 하나 이상의 방향족 탄소원자에 결합하여 직선형 또는 분지형 또는 고리형 구조를 형성하는 화합물로서, 적어도 하나의 화학식 (IV)의 화합물이 문자 내에 포함되는 화합물을 의미하는 것인 폴리이소시아네이트 혼합물:



상기 화학식 (II), (III), (IV) 및 (V)에서,

R은 수소, 임의로 치환되거나 헤테로원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 잔기를 나타내고

R1은 수소, 임의로 치환되거나 헤테로원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 잔기를 나타내거나,

R 및 R1이 직접 서로 연결되어 폐닐렌디아민 부분 구조와 함께 이환식 (bicyclic) 구조를 형성하고,

R2, R3, R4 및 R5는 서로에 대해 독립적으로 오르토, 메타 또는 파라 위치의 임의로 치환되거나 헤테로원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 잔기 또는 수소를 나타낸다.

청구항 8

제7항에 있어서, R 및 R1이 서로에 대해 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내거나; 잔기 R2 내지 R5가 수소를 나타내거나; R 및 R1이 서로에 대해 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고 잔기 R2 내지 R5가 수소를 나타내는 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 9

제7항에 있어서, 화학식 (II)의 $(H_2N)_2C_6HRR1$ 잔기 또는 화학식 (III)의 $(H_2N)_2C_6RR1$ 잔기가 σ -페닐렌디아민, 1,2-디아미노-3-메틸벤젠 또는 1,2-디아미노-4-메틸벤젠으로부터 유도된 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 10

제7항에 있어서, 폴리이소시아네이트 혼합물 내에서 다환 방향족 폴리아민 (II)와 (III); 또는 이들의 고도의 동족체; 또는 상기 다환 방향족 폴리아민 및 이들의 고도의 동족체 둘다로부터 유도된 다환 방향족 폴리이소시아네이트의 함량이 다환 방향족 폴리아민 (II)와 (III), 및 이들의 고도의 동족체로부터 유도된 다환 방향족 폴리이소시아네이트 및 MDI의 전체 중량에 대하여 0.001 내지 5 wt.%인 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 11

제7항에 있어서, 출발 혼합물 내에서 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III)로부터 유도된 다환 방향족 폴리이소시아네이트의 함량이 다환 방향족 폴리아민 (II)와 (III), 및 이들의 고도의 동족체로부터 유도된 다환 방향족 폴리이소시아네이트 및 MDI의 전체 중량에 대하여 0.001 내지 2 wt.%인 폴리이소시아네이트 혼합물.

청구항 12

제6항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 따른 폴리이소시아네이트 혼합물을 사용하여 제조된 폴리우레탄 물질.

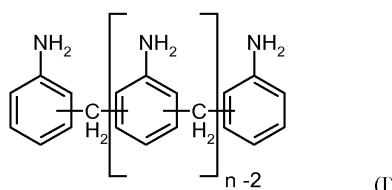
발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메틸렌 결합으로 연결된 σ -페닐렌디아민 단위를 갖는 다환(poly-cyclic) 방향족 폴리아민과 MDA를 포함하는 혼합물의 포스겐화(phosgenation)에 의한 담색 폴리이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이 방법으로 얻어질 수 있는 폴리이소시아네이트 혼합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다음 화학식 (I)에 상응하는 아민 혼합물들과 아민을 디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리아민(MDA)이라 한다:



[0003] [0004] 상기 화학식 (I)에서, n은 2 이상의 자연수이다.

- [0005] n이 2인 화합물과 화합물들의 혼합물에 대해, 모노머 MDA(MMDA)라는 용어와 n > 2인 화합물과 화합물들의 혼합물에 대해 폴리머 MDA(PMDA)가 일반적이다. 단순화를 위해 n = 2와 n > 2의 화합물이 함께 발생하는 화합물의 혼합물은 일반적으로 MDA(디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리아민)라 칭한다.
- [0006] 이소시아네이트 및 이소시아네이트 혼합물은 종래기술에 따라 적절한 아민들의 포스겐화에 의해 제조된다. 폴리우레탄(PUR) 품의 경우, 예를 들어 디페닐메탄 시리즈의 이- 또는 다작용성 방향족 이소시아네이트(MDI)가 사용된다. 이러한 제조공정의 결과, 포스겐화 및 후속 워크-업(용매 분리; 모노머 MDI의 분리) 후에 대개 어두운 색 생성물이 얻어지고, 결국 변색 폴리우레탄 품 또는 변색되는 다른 폴리우레탄 물질을 생성한다. 이러한 종류의 발색은 전체 시각적 인상에 부정적으로 영향을 미치며, 예를 들어 얻어진 품 내의 길게 난 얼룩처럼 사소한 불균일을 두드러지게 하기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 담색 이소시아네이트, 또는 발색 성분의 양이 감소된 이소시아네이트가 원료물질로서 바람직하다.
- [0007] 그러므로, 담색의, 이소시아네이트, 구체적으로 디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리이소시아네이트(MDI)를 얻기 위한 시도가 없었던 것은 아니다. MDI의 실험적 담색화에 대한 다양한 방법이 알려져 있다. 그러나, 문제를 유발하는 발색성분(발색분자, 발색 응집물 및/또는 발색입자)의 성질은 아직 충분히 알려져 있지 않다.
- [0008] 이제까지 알려진 방법은 다섯 개 그룹으로 분류할 수 있으며, 이를 예로써 열거된 인용문헌에 기초하여 이하에 기재하였다:
1. 특정 순도의 아닐린을 MDA에 제조에 사용하는 방법.
- [0009] EP-A1 1 813 598은 MDA 제조에 있어서, 사용된 아닐린의 중량에 대해 3 wt.% 미만, 바람직하게 0.001 내지 3 wt.%, 특히 바람직하게 0.01 내지 1 wt.%의, 디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리아민을 포함하는 아닐린을 사용하여 포스겐화에 의해 이들로부터 제조된 MDI의 색상에 유리한 효과를 나타냈다고 기술하고 있다. 아닐린에 포함된 디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리아민은 MDA 제조에 사용된 아민의 일부가 되는데, 왜냐하면 아닐린은 일반적으로 MDA 제조에서 과량으로 사용되고, 생성물로부터, 예를 들어 종류에 의해 분리된 후 과량이 공정에 다시 공급되기 때문이다.
- [0010] 아닐린에 포함된 다른 2차 성분들, 예컨대 사이클로헥실아민, 사이클로헥사논, 사이클로헥사논, 페놀 등이, 예를 들어 RD 510004 (Research Disclosure Journal, October 2006 publication)에 이러한 2차 성분들이 아닐린에 포함된 양, 또는 이러한 2차 성분들이 MDA 및 얻어진 MDI의 품질에 미치는 영향에 대한 어떠한 언급도 없이 기재되어 있다.
- [0011] EP-A1 2 103 595는 산성 촉매 존재 하에서 아닐린과 포름알데히드를 반응시켜 디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리아민(MDA)을 제조하는 방법을 기술하고 있으며, 여기에서 사용된 아닐린은 적어도 하나의 카보닐 그룹을 포함하거나, 적어도 하나의 카보닐 그룹을 포함하는 이들 화합물과 아닐린의 반응으로 형성된 화합물 0.5 wt.% 미만, 바람직하게 0.0001 내지 0.4 wt.%, 특히 바람직하게 0.0001 내지 0.3 wt.%, 가장 특히 바람직하게 0.0001 내지 0.25 wt.%를 사용된 아닐린의 중량에 대하여 포함한다.
2. 출발물질로 사용된 디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리아민(MDA)을 처리 및/또는 정제하는 방법.
- [0012] EP-A 0 546 398은 공급원료로서 사용된 MDA를 포스겐화 전에 산성화하는 MDI의 제조방법을 기술하였다.
- [0013] EP-A 0 446 781은 MDA를 먼저 수소로 처리한 후 포스겐화하여 밝은 색 MDI가 얻어지는, MDI의 제조방법에 관한 것이다.
- [0014] 상기한 방법들은 경험으로 볼 때 MDI 내 발색물질이 MDA 제조의 특정 2차 성분으로 구성될 뿐만 아니라 포스겐화하는 동안 2차 반응에 의해 형성된 발색 전구체에서 얻어지기 때문에 색상에서 약간 개선될 뿐이다.
3. 포스겐화 공정의 공정 처리 용액
- [0015] US-A 5 364 958은 포스겐화한 후 저온에서 포스겐을 완전히 제거하고 이소시아네이트를 고온에서 HCl 가스로 처리하는 이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다.
- [0016] DE-A-1981 7691은 포스겐화 반응에서 규정된 파라미터를 고수하여 염소화 부산물 함량 및 요오드 컬러값이 감소된 MDI의 제조방법을 기술하였다. 특히 여기에서는 반응 단계에서 특정 포스겐/HCl 비율 고수가 필수적이다. 이 방법은 포스겐화의 파라미터들을 변화시키는 것이 너무 어렵고, 그로 인해 포스겐화 품질이 매우 민감하게 되는 단점이 있다. 포스겐화 파라미터의 유통성 부족은 또한 포스겐화의 실제적 시행을 매우 어렵게 만들고 복잡한

기술적 수단을 필요로 한다.

- [0020] 이소시아네이트의 색상을 개선하는 가능한 또 다른 방법은 EP-B 1 187 808에 따라 낮은 함량의 브롬 및/또는 요오드와 포스겐을 사용하는 것이다.
- [0021] EP-B 1 808 430에서는 포스겐화에서 단지 낮은 함량의 황을 원소 또는 결합 형태로 갖는 포스겐을 사용하여 이소시아네이트의 색상을 개선하는 것을 기술하고 있다.
- [0022] 상기한 종류의 방법들에서는 변색을 유발하는 성분들을 정확한 지점에서 분리하고자 시도하였지만, 이 방법들의 고도의 기술적 복잡성으로 인해, 또한 담색화 효과의 측면에서 너무 비효율적이었으며, 왜냐하면 불완전한 화학 반응으로 형성된 발색 전구체의 단지 소량만 분해하기 때문이다.
- [0023] 4. 포스겐화 완료시와 중류 등의 워크-업 전에 정제하지 않은 이소시아네이트 생성물에 담색화 첨가제 부가.
- [0024] EP-A 0 581 100은 포스겐화 후에 화학적 환원제를 용매 제거 전에 첨가하는 이소시아네이트의 제조방법에 관한 것으로, 마찬가지로 담색 생성물이 이 방법으로 얻어진다.
- [0025] US-A 4 465 639에 따라, 물을 포스겐화 후에 얻어진 조생성물에 첨가하여 색상을 잡게 한다. 동일한 목적으로, EP-A 538 500, EP-A 0 445 602 및 EP-A 0 467 125는 카복실산, 알칸올 및 폴리에테르 폴리올의 첨가를 각각 기술하였다.
- [0026] 상기한 담색화 방법들이 효과적이기는 하지만, 이 방법들은 담색화 이외에 부가된 첨가제가 생성물로서 얻어진 이소시아네이트와 반응하여, 예를 들어 바람직하지 않은 이소시아네이트 함량의 감소를 유발하는 단점이 있다. 또한, MDI 내에 원하지 않는 부산물을 형성하는 위험도 있다.
- [0027] 5. 최종 생성물의 후처리(Post-treatment)
- [0028] EP-A 0 133 538은 추출에 의해 이소시아네이트를 정제하여 담색 MDI 분획을 얻는 방법을 기술하고 있다.
- [0029] EP-A 0 561 225는 이 특허문현에 따라 발색성분이 없는 이소시아네이트 또는 이소시아네이트 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 여기에서는 상응하는 아민의 포스겐화 후에 이소시아네이트를 1 내지 150 바(bar)의 압력과 100 내지 180 °C의 온도에서 수소 처리를 수행한다. 이 문현에 기술된 실시예에 따르면, 이소시아네이트 최종 생성물은 그 자체로 또는 적합한 용매 중의 그의 용액 형태로 수소화된다.
- [0030] 고온에서 용매를 완전히 제거한 후에 이소시아네이트 최종 생성물의 색상을 개선하는 후처리 또한 아주 효과적인 것은 아니며, 왜냐하면 워크-업, 특히 용매 및 임의로 모노머 MDI(디이소시아네이트)의 중류에서 발생하는 고온으로 인하여 안정한 발색물질이 이미 형성되고, 그의 화학적 분해는 어려움이 따를 수 있기 때문이다.

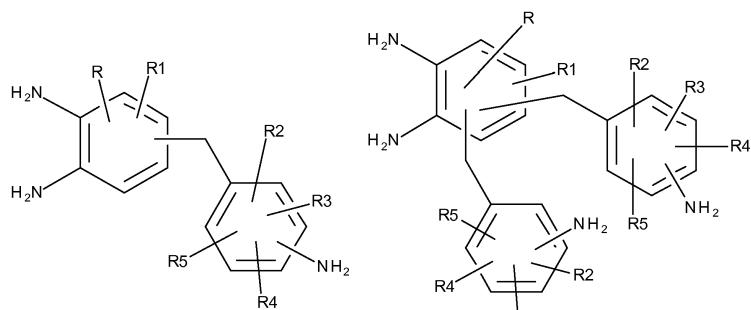
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0031] 본 발명의 목적은 담색 폴리이소시아네이트를 제조하는 간편하고 경제적인 방법을 제공하는 것이다. 본 방법은 상기한 처리단계들 없이 수행되며 폴리우레탄 또는 그의 전구체(예를 들어, 프리폴리미)를 제조하는데 적합한 담색 이소시아네이트를 얻을 수 있다.
- [0032] 놀라웁게도, 메틸렌 결합으로 연결된 *o*-페닐렌디아민 단위를 갖는 다환 방향족 폴리아민과 MDA를 포함하는 혼합물의 포스겐화에 의해 폴리이소시아네이트 혼합물이 MDI만을 포함하는 폴리이소시아네이트와 비교하여 상당히 감소된 회색값과 대략 동일한 황변화 지수를 갖는 것을 발견하였다.

과제의 해결 수단

- [0033] 따라서, 본 발명은 MDA 및 화학식 (II) 및/또는 (III)의 다환 방향족 폴리아민 및/또는 화학식 (II) 및/또는 (III) 화합물의 고도의 동족체를 포함하는 혼합물의 포스겐화에 의해 담색 폴리이소시아네이트 혼합물을 제조하는 방법을 제공한다:



[0034]

(II)

(III)

상기 화학식 (II) 및 (III)에서,

[0036]

R은 수소, 임의로 치환되거나 혼용원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 잔기를 나타내고

[0037]

R1은 수소, 임의로 치환되거나 헤테로원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 잔기를 나타내거나,

[0038]

R 및 R1이 서로 연결되어 폐닐렌디아민 부분 구조와 함께 이화식 (bicyclic) 구조를 형성하고,

[0039]

R2, R3, R4 및 R5는 서로에 대해 독립적으로 동일한 방향족 고리에 결합된 아미노 그룹에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치의 수소 또는 임의로 치환되거나 헤테로원자를 포함하는, 포화 또는 불포화 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴 작기를 나타낸다.

〔0040〕

R2, R3, R4 및 R5 잔기의 일부 또는 모두는 또한 서로 직접 연결되어 이들이 아미노 그룹에 결합된 방향족 시스템과 함께 비-트리- 또는 테트라사이클릭 시스템을 형성할 수 있다.

[0041]

R 및 R1은 서로에 대해 독립적으로 (a) 수소, (b) 포화 또는 불포화 알킬 잔기, 예컨대 메틸, 에틸, 비닐, 프로필, 알릴, 이소프로필, 다양한 이성체 부틸 잔기, 다양한 이성체 펜틸 잔기, 다양한 이성체 헥실 잔기, 탄소원자수 6 초과의 직선형 또는 분지형 알킬 잔기, (c) 포화 또는 불포화 사이클로알킬 잔기, 예컨대 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로펜타디에닐, 사이클로헥실, (d) 포화 또는 불포화 아르알킬 잔기, 예컨대 벤질, 2-페닐비닐, 또는 (e) 아릴 잔기, 예컨대 폐닐을 나타낸다. 또한, 상기한 R 및 R1 잔기는 임의로 추가 치환체를 가질 수 있고, 임의로 탄소 및 수소 이외의 원자(헤テ로원자), 예컨대 산소, 질소, 불소, 염소, 브롬을 포함할 수 있다.

[0042]

R 및 R₁은 서로에 대해 독립적으로 바람직하게 수소 또는 메틸을 나타낸다.

[0043]

R2 내지 R5 잔기는 바람직하게 수소이다.

[0044]

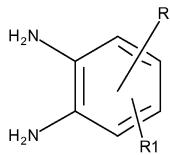
화학식 (II)의 $(H_2N)_2C_6HRR1$ 잔기 또는 화학식 (III)의 $(H_2N)_2C_6RR1$ 잔기는 특히 바람직하게 *o*-페닐렌디아민, 1,2-디아미노-3-메틸벤젠(2,3-TDA) 또는 1,2-디아미노-4-메틸벤젠(3,4-TDA), 가장 특히 바람직하게 1,2-디아미노-3-메틸벤젠 또는 1,2-디아미노-4-메틸벤젠에서 유도된다.

[0045]

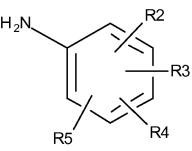
화학식 (II) 및/또는 (III)의 다양한 화합물 및/또는 화학식 (II) 및/또는 (III)의 고도의 동족체를 포함하는 혼합물은 성질과 R, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 잔기의 위치가 다르며, 이들 또한 사용할 수 있다.

[0046]

본 발명의 의미 내에서 고도의 동족체란 이하에서 일반적으로 α -페닐렌디아민으로도 표시된 화학식 (IV) 화합물, 및/또는 화학식 (V) 화합물 임의의 수가 메틸렌 그룹에 의해 하나 이상의 방향족 탄소원자에 결합하여 직선형 또는 분지형 또는 고리형 구조를 형성하는 화합물을 지칭하며, 여기서 적어도 하나의 α -페닐렌디아민(화학식 (IV)의 화합물)이 분자 내에 포함된다:



[0047]



[0048]

상기 화학식 (IV) 및 (V)에서, R 및 R1 내지 R5는 상기한 의미를 갖는다.

[0049]

출발 혼합물 내에서 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III) 및/또는 이들의 고도의 동족체 함량은, MDA, 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III) 및 이들의 고도의 동족체의 총 중량에 대하여 0.001 내지 5, 바람직하게 0.001 내지 3.5, 특히 바람직하게 0.001 내지 2 wt.%이다.

[0050]

구체적으로, 출발 혼합물 내에서 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III)의 함량은 MDA, 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III) 및 이들의 고도의 동족체의 총 중량에 대하여 0.001 내지 2, 바람직하게 0.001 내지 1, 특히 바람직하게 0.001 내지 0.5 wt.%이다. "wt.%" 표시의 정확한 정의는 이하의 실험 파트에서 분석방법 설명으로부터 알 수 있다.

[0051]

본 발명은 또한, 본 발명의 방법으로 얻을 수 있는 폴리이소시아네이트 혼합물을 제공한다.

[0052]

본 발명은 또한 상기한 다환 방향족 폴리아민 (II) 및/또는 (III) 및 이들의 고도의 동족체(여기서, R 및 R1 내지 R5는 상기한 의미를 갖는다)에서 유도된 MDI 및 다환 방향족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트 혼합물을 제공한다.

[0053]

"유도된"이란, 본 발명의 의미 내에서 폴리아민 (II) 또는 (III) 또는 이들의 고도의 동족체의 아미노 그룹이 완전히 또는 부분적으로 이소시아네이트 그룹으로 대체된 것을 의미한다.

[0054]

폴리아민 (II) 또는 (III) 또는 이들의 고도의 동족체의 포스겐화에서, 포함된 *o*-페닐렌디아민 단위는 또한 상응하는 사이클릭 우레아로 변환될 수 있다.

[0055]

청구된 폴리이소시아네이트 혼합물 내에서 상기한 다환 방향족 폴리아민 (II)와 (III), 및 이들의 고도의 동족체에서 유도된 다환 방향족 폴리이소시아네이트의 함량은 다환 방향족 폴리아민 (II)와 (III), 및 이들의 고도의 동족체에서 유도된 다환 방향족 폴리이소시아네이트 및 MDI의 전체 중량에 대하여 0.001 내지 5, 바람직하게 0.001 내지 3.5, 특히 바람직하게 0.001 내지 2 wt.%이다.

[0056]

구체적으로, 출발 혼합물 내에서 상기한 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III)에서 유도된 다환 방향족 폴리이소시아네이트의 함량은 다환 방향족 폴리아민 (II)와 (III), 및 이들의 고도의 동족체에서 유도된 다환 방향족 폴리이소시아네이트 및 MDI의 전체 중량에 대하여 0.001 내지 2, 바람직하게 0.001 내지 1, 특히 바람직하게 0.001 내지 0.5 wt.%이다.

[0057]

본 발명에 따른 방법에서 사용될 MDA/폴리아민 혼합물은, 예를 들어 *o*-페닐렌디아민(화학식 IV)과 아닐린, 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물과, 포름알데히드의 동시축합으로 얻어질 수 있으며, 여기에서 아미노 그룹에 대해 오르토 또는 파라 위치에 있는 적어도 하나의 탄소원자는 수소 치환체를 갖고, 사용된 *o*-페닐렌디아민의 양은 사용된 아닐린과 사용된 모노아민의 중량에 대하여 0.001 내지 2, 바람직하게 0.001 내지 1.5, 특히 바람직하게 0.001 내지 0.9 wt.%이다.

[0058]

이 경우의 동시축합(co-condensation)은 아닐린, 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물과 포름알데히드가 프로톤산 촉매로 사전 축합하여 중간체를 형성한 다음, *o*-페닐렌디아민을 반응 혼합물 또는 단리된 중간체에 첨가하는 방법으로 수행할 수 있다.

- [0060] 포름알데히드는 일반적으로 30 - 50 wt.%의 농도로 존재하는 수용액을 공업적으로 사용한다. 그러나, 상이한 농도의 포름알데히드 수용액, 기체상 포름알데히드, 물 이외의 용매 또는 메틸렌 그룹을 제공하는 다른 화합물, 예컨대 폴리옥시메틸렌 글리콜, 파라포름알데히드 또는 트리옥산 중의 포름알데히드 용액을 사용할 수도 있다. 포름알데히드 수용액은 또한 일반적으로 포름알데히드 수용액에 대하여 0.001 - 15 wt.% 농도 범위의 메탄올, 및/또는 포름알데히드 수용액에 대하여 일반적으로 0.0001 - 0.1 wt.%, 바람직하게 0.0001 - 0.03 wt.% 농도 범위의 포름산을 포함할 수 있다.
- [0061] 프로톤산은 pK_a 값이 3 미만인 프로トン산이며, 예를 들어 염산, (수성) HBr, (수성) HI, 황산, *p*-톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 인산, 페클로르산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄설폰산, 설폰산 그룹을 갖는 산성 이온 교환기 및 고체산, 예컨대 알루미노실리케이트, 제올라이트 또는 다공성 알루미노실리케이트가 있다. 바람직한 산은 염산이다.
- [0062] 일반적으로 이 반응에 추가 용매는 사용하지 않으며, 과량의 아닐린 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물이 용매로서 작용한다. 그러나, 추가 용매 또는, 다수의 추가 용매 혼합물의 존재 하에서 반응을 수행할 수 있다. 적합한 용매는, 예를 들어 물, 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이성체 프로판올, 이성체 부탄올, 고급 알코올, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸 설포사이드, *N*-메틸피롤리돈, 1,4-디옥산, 테트라하이드로퓨란, 글리콜 및 이들의 고도의 동족체 $H(O-CH_2-CH_2-OH)_{n}(n \geq 2)$ 이다.
- [0063] 아닐린 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물, 및 포름알데히드는 1.5:1 내지 10:1, 바람직하게 1.5:1 내지 6:1, 특히 바람직하게 1.8:1 내지 4:1, 가장 특히 바람직하게 1.8:1 내지 2.5:1의 몰비로 사용된다. 프로톤산, 바람직하게 염산 대 아닐린 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물의 몰비는 일반적으로 1:100 내지 1:1, 바람직하게 1:100 내지 1:2, 특히 바람직하게 1:50 내지 1:5, 가장 특히 바람직하게 1:20 내지 1:10이다.
- [0064] 본 방법은, 예를 들어 아닐린, 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물, 포름알데히드 용액 및 염산을 교반 용기에 넣어 혼합하고, 임의로 일어나는 반응과 병행하여 물의 일부를 종류적 분리로 제거하는 방법으로 수행할 수 있다. 또한, 아닐린, 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물, 포름알데히드 용액 및 염산을 임의로 시간 기준 계량 프로파일에 의한 뱃치식 방법으로 첨가하고, 여기서 물은 공급원료의 첨가 중 또는 이후에, 예를 들어 진공 증류로 분리할 수 있다. 아닐린, 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물, 포름알데히드 용액 및 수성 HCl은 0 내지 80 °C, 바람직하게 20 내지 60 °C, 특히 바람직하게 30 내지 40 °C의 온도에서 혼합한다.
- [0065] 본 방법은 또한 아닐린, 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물 및 포름알데히드를 혼합하고, 산성 촉매 없이 20 °C 내지 100 °C, 바람직하게 40 °C 내지 100 °C, 특히 바람직하게 60 °C 내지 95 °C의 온도에서 반응시키는 방법으로 수행할 수 있다. 이 경우, 아닐린 또는 아닐린과 사용된 화학식 V의 1차 방향족 모노아민 및 포름알데히드의 축합 생성물(소위 아미날(aminal))이 형성된다. 아미날이 형성된 후, 아미날 내에 포함된 물을, 예를 들어 상 분리 또는 다른 적합한 방법, 예를 들어 증류에 의해 적어도 부분적으로 제거한다. 산성 촉매 첨가와 물 제거는, 예를 들어 제조된 아미날을 함유하는 교반 용기에서 수성 HCl을 첨가하고 임의로 물의 일부를 반응 중에 종류 분리로 제거하여 응축 생성물을 형성하는 방법으로 수행할 수 있다.
- [0066] 이 구체예의 특별한 변형에서는, 아닐린 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 V의 1차 방향족 모노아민을 포함하는 혼합물 및 포름알데히드를 먼저 혼합하여 산성 촉매 없이 20 °C 내지 100 °C, 바람직하게 40 °C 내지 100 °C, 특히 바람직하게 60 °C 내지 95 °C의 온도에서 반응시킨다. 이 과정에서, 사용된 아닐린 또는 아닐린과 화학식 V의 1차 방향족 모노아민, 및 포름알데히드의 축합 생성물이 형성된다(소위 아미날). 아미날이 형성된 후, 아미날 내에 포함된 물을, 예를 들어 상 분리 또는 다른 적합한 방법, 예를 들어 증류에 의해 적어도 부분적으로 제거한다. 이후, 아미날을 염산과 0 내지 80 °C, 바람직하게 20 내지 60 °C, 특히 바람직하게 30 내지 40 °C의 온도에서 혼합한다.
- [0067] 화학식 (IV)의 *o*-페닐렌디아민, 또는 구성성분들이 임의의 정량비로 존재할 수 있는 2 이상의 화학식 (IV)의 *o*-페닐렌디아민의 혼합물을 상기한 구체예들 중 하나에 따라 얻어진 반응 혼합물에 0 내지 100 °C, 바람직하게 20 내지 80 °C, 특히 바람직하게 60 내지 80 °C의 온도에서 공급한다.
- [0068] *o*-페닐렌디아민, 또는 2 이상의 *o*-페닐렌디아민의 혼합물은 물질 그 자체(고체 또는 액체 또는 용융물)로서 또

는 적합한 용매 중의 용액으로 첨가된다. 적합한 용매는, 예를 들어 물, 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이성체 프로판올, 이성체 부탄올, 고급 알코올, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸 살포사이드, N-메틸피롤리돈, 1,4-디옥산, 테트라하이드로퓨란, 글리콜 및 이들의 고도의 동족체 H(O-CH₂-CH₂-)_nOH(n≥2), 화학식 (V)의 1차 방향족 모노아민, 예컨대 아닐린, 또는 이들의 혼합물이다.

[0069] 아닐린 1 mol, 또는 아닐린과 하나 이상의 화학식 (V)의 1차 모노아민을 포함하는 혼합물 1 mol에 대하여, 일반적으로 화학식 (IV)의 o-페닐렌디아민 또는 2 이상의 화학식 (IV)의 o-페닐렌디아민을 포함하는 혼합물 0.000 01 - 0.02 mol, 바람직하게 0.000 01 - 0.015 mol, 특히 바람직하게 0.000 01 - 0.009 mol이 사용된다.

[0070] 화학식 (IV)의 o-페닐렌디아민 또는 2 이상의 화학식 (IV)의 o-페닐렌디아민을 포함하는 혼합물을 첨가하는 시점은 포름알데히드가 거의 완전히 반응하고 형성된 메틸렌 그룹이 2개 미만의 헤테로원자로 치환되도록 선택한다. 결과적으로, 벤즈이미다졸 구조를 갖는 2차 성분의 형성을 대체로 배제한다.

[0071] 그러므로, 다른 공정 파라미터에 따라, 화학식 (IV)의 o-페닐렌디아민 또는 2 이상의 화학식 (IV)의 o-페닐렌디아민을 포함하는 혼합물은 일반적으로 물질 그 자체로서, 또는 용액으로 화학식 (V)의 1차 아민, 포름알데히드(용액) 및 프로톤산을 혼합하고 0.01 - 200 분, 바람직하게 0.1 - 200 분, 특히 바람직하게 20 - 120 분 후에 첨가한다.

[0072] 반응 혼합물의 온도는 단계적으로 또는 연속적으로, 임의로 초파암 하에 110 °C 내지 250 °C, 특히 바람직하게 110 °C 내지 180 °C, 가장 특히 바람직하게 110 °C 내지 160 °C가 된다. 체류시간은 바람직하게 아미노벤질아닐린 구조를 갖는 중간체가 완전히 반응하도록 선택한다.

[0073] 산성 반응 혼합물을 워크-업하기 위해 일반적으로 반응 혼합물을 염기로 중화한다. 종래기술에 따라, 중화는 일반적으로, 예를 들어 90 내지 110 °C의 온도에서 다른 물질의 첨가 없이 수행한다(H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974)). 그러나, 예를 들어 원하지 않는 부산물의 분해를 촉진하기 위해 다른 온도에서 수행할 수도 있다. 적합한 염기는, 예를 들어 알칼리 및 알칼리 토금속 원소의 수산화물이다. 바람직하게, NaOH 수용액을 사용한다.

[0074] 중화에 사용된 염기는 바람직하게 사용된 산성 촉매를 중화하는데 필요한 화학량론적 양의 100% 초과, 특히 바람직하게 105 내지 120%의 양으로 사용된다.

[0075] 중화 후에, 유기층을 일반적으로 분리 용기에서 수성층으로부터 분리한다. 이후, 수성층 분리 후 남아있는 생성물을 포함하는 유기층을 일반적으로 추가 워크-업 단계(예를 들어, 물로 세척)를 수행한 다음, 혼합물 내에 존재하는 과량의 아닐린과 다른 물질(예를 들어, 다른 용매)을 적합한 방법. 예컨대 증류, 추출 또는 결정화에 의해 제거한다.

[0076] 본 발명의 방법에 따라, MDA 및 화학식 (II) 및/또는 (III)의 다환 방향족 폴리아민 및/또는 이들의 고도의 동족체를 포함하는 혼합물을 포스젠과 불활성 유기용매 중에서 반응시켜 상응하는 폴리이소시아네이트 혼합물을 형성한다. MDA 및 화학식 (II) 및/또는 (III)의 다환 방향족 폴리아민 및/또는 이들의 고도의 동족체를 포함하는 사용된 혼합물 대 포스젠의 비율은 NH₂ 그룹의 mol 당 1 내지 10 mol, 바람직하게 1.3 내지 4 mol의 포스젠이 반응 혼합물 내에 존재하도록 유용하게 계산할 수 있다.

[0077] 용매로는 이소시아네이트 제조에 적합한 어떤 용매도 사용할 수 있다. 바람직하게, 용매는 불활성 방향족, 지방족 또는 지환족 탄화수소 또는 이들의 할로겐화 유도체이다. 이러한 용매는, 예를 들어 방향족 화합물, 예컨대 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 예를 들어 o-디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 유도체, 예컨대 테트랄린 또는 데칼린, 약 5 내지 약 12의 탄소원자수를 갖는 알칸, 예컨대 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 또는 테칸, 사이클로알칸, 예컨대 사이클로헥산, 불활성 에스테르 및 불활성 에테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트, 테트라하이드로퓨란, 디옥산 또는 디페닐 에테르이다. 특히, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이러한 클로로벤젠의 혼합물을 불활성 유기용매로서 사용한다. 용매의 양은 얻어진 반응 혼합물이 2 내지 50 wt.%, 바람직하게 5 내지 30 wt.%의 방향족 (폴리)이소시아네이트 함량을 반응 혼합물의 총 중량에 대해 갖도록 유용하게 계산된다.

[0078] 대안적 구체예에서, 포스젠과의 반응은 용매 없이 수행된다.

[0079] 포스젠화는 연속적으로 또는 1 이상 단계의 뱃치식으로 수행할 수 있다. 1단계 반응을 수행하는 경우, 이 반응은, 예를 들어 약 60 내지 200 °C, 바람직하게 약 130 내지 180 °C에서 일어날 수 있다.

[0080] 본 발명의 다른 구체예에서, 반응은 두 단계로 수행될 수 있다. 이 경우, 제1 단계에서 MDA 및 화학식 (II) 및/ 또는 (III)의 다환 방향족 폴리아민 및/또는 이들의 고도의 동족체를 포함하는 혼합물과 포스젠의 반응은 바람직하게 0 내지 140 °C, 특히 바람직하게 20 내지 120 °C, 가장 특히 바람직하게 40 내지 110 °C의 온도에서 수행되며, 아민과 포스젠 사이의 반응 기간은 바람직하게 1 min 내지 2 h이다. 제2 단계에서, 1 min 내지 5 h, 바람직하게 1 min 내지 3 h의 기간 동안 온도를 60 내지 200 °C, 바람직하게 70 내지 170 °C로 증가시킨다.

[0081] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 반응은 두 단계로 수행된다.

[0082] 반응하는 동안에 100 bar 이하, 바람직하게 1 bar 내지 50 bar, 특히 바람직하게 2 bar 내지 40 bar, 가장 특히 바람직하게 3 bar 내지 25 bar의 증가된 절대압력이 적용될 수 있다.

[0083] 그러나, 반응은 또한 압력 없이 일어날 수 있다. 따라서, 본 발명의 다른 구체예에서, 반응은 대기압에서, 즉 일반적으로 약 1 bar의 절대압력에서 수행된다. 다른 구체예에서는 또한 대기압과 비교하여 감소된 압력에서 반응시킬 수도 있다.

[0084] 포스젠화가 완료되면, 과량의 포스젠과 불활성 유기용매 또는 이들의 혼합물을 반응 혼합물로부터 종래기술에 따른 증류방법에 의해 분리한다. 과량의 포스젠은 바람직하게 50 내지 200 °C의 온도에서 제거된다. 잔류하는 미량의 용매는 바람직하게 감압 하에서 제거한다. 절대압력은 바람직하게 500 mbar 이하, 특히 바람직하게 100 mbar 미만이다. 일반적으로, 다양한 성분들은 그 성분들의 끓는점의 순서로 분리되며; 또한 다양한 성분들의 혼합물을 단일 공정 단계로 분리할 수도 있다.

발명의 효과

[0085] 얻어진 정제되지 않은 이소시아네이트로부터, 이환 및 다환 모노-, 디- 및 폴리이소시아네이트를 포함하는 생성물 혼합물뿐만 아니라 이환 모노-, 디- 및/또는 트리이소시아네이트를 포함하는 생성물 또는 이들의 혼합물을 MDI에 대해 알려진 종래기술에서와 같은 방법으로 제조할 수 있다. 이러한 생성물은 종래기술에 따라, 예를 들어 증류 또는 결정화에 의해 정제되지 않은 MDI로부터 분리할 수 있다. 상기 생성물들은 폴리머, 및 폴리올과의 반응에 의한 프리폴리머 형태로 폴리우레탄 제조를 위한 담색 원료물질로서 사용하는데 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0086] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 설명하였다.

실시예

[0088] GWP 1: 메틸렌 결합으로 연결된 o-페닐렌디아민 단위를 갖는 MDA와 임의로 다환 방향족 폴리아민을 포함하는 혼합물을 제조하는 일반적 방법:

[0089] 기계식 교반기가 있는 이중벽 플라스크를 80 °C로 예열하고, 여기에 300 g (3.22 mol)의 아닐린을 먼저 투입하여 공기 없이 80 °C로 가열하였다. 20분 이내에, 631.3 g(6.78 mol)의 아닐린과 401.5 g(3.75 mol)의 37.4% 포름알데히드 수용액을 동시에 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 10분 동안 80 °C에서 교반한 후, 얻어진 두 층을 분리하였다. 약 300 g의 유기층("아미날")을 플라스크에서 교반하면서 공기 없이 35 °C로 예열하였다. 이후, 30분 이내에 35 °C에서 잔류 "아미날"과 112.7 g (1 mol)의 32.4% 염산을 동시에 적가하였다. 생성된 발열성 열은 외부 냉각으로 냉각하였다. 이후, 혼합물을 추가 90분 동안 35 °C에서 교반하였다. 반응 혼합물을 80 °C에서 10분 이내로 가열하고, 70 °C로 예열된 60% o-TDA(약 60% 3,4-TDA와 40% 2,3-TDA를 포함하는 이성체 혼합물) 수용액을 첨가하여(정량적 데이터는 표 1 참조), 얻어진 반응 혼합물을 추가 30분 동안 80 °C에서 교반한 다음, 온도를 30분 이내에 환류(약 105 °C)까지 상승시켰다. 반응 혼합물을 이 온도에서 추가 15 h 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 150 g(1.125 mol)의 30% 수산화나트륨 수용액 및 400 ml 증류수를 첨가하여 알칼리화하였다. 15분 동안 약 100 °C에서 교반 및 상분리를 계속한 후에 유기층을 약 100 °C에서 400 ml의 비등 증류수로 2회 세척하였다. 얻어진 유기층을 최종적으로 물과 과량의 아닐린을 오일 펌프 진공으로 증류하여 제거하였다. 생성물이 증류 플라스크의 바닥에 남았다.

[0090] 반응 생성물의 HPLC 분석:

[0091] 장치: Agilent 1100 시리즈 HPLC 시스템

[0092] 컬럼: Spherisorb ODS2 / 3 μm / 75 x 4.6 mm / MZ-Analysentechnik item no. 75.4,6.7063.N

[0093] 온도: 35 °C

[0094] 주입 부피: 5 µl

[0095] DAD 시그널: 240 nm Bw 12 nm / 레퍼런스 550 nm Bw 40 nm

[0096] 용출액 A: 아세토니트릴(Chromasolv / Sigma Aldrich / 34851-2.5 l)

[0097] 용출액 B: 리터 당 1.9 g 암모늄 아세테이트를 갖는 탈염수(HPLC 등급 / Sigma Aldrich / 17836-50 g)

[0098] 용출액 C: 메탄올(그래디언트 / Sigma Aldrich / m.1.06007.2500)

[0099] 그래디언트:

시간 [min]	CH ₃ CN [%]	물 [%]	메탄올 [%]	유속 [ml/min]
0.00	6.0	74.0	20.0	1.60
1.00	6.0	74.0	20.0	1.60
2.00	8.0	72.0	20.0	1.60
2.50	8.0	72.0	20.0	1.60
4.50	15.0	65.0	20.0	1.60
7.50	15.0	65.0	20.0	1.60
8.00	20.0	60.0	20.0	1.60
14.00	26.0	54.0	20.0	1.60
15.00	32.0	48.0	20.0	1.60
21.00	32.0	48.0	20.0	1.60
22.00	40.0	40.0	20.0	1.60
23.00	45.0	35.0	20.0	1.60
24.00	55.0	25.0	20.0	1.60
25.00	60.0	20.0	20.0	1.60
27.00	60.0	20.0	20.0	1.60
27.50	32.0	48.0	20.0	1.60
28.00	6.0	74.0	20.0	1.60
30.00	6.0	74.0	20.0	1.60

[0100]

[0101] 보정(Calibration): 4,4'-MDA, 2,4'-MDA 및 2,2'-MDA에 대하여, 순수 물질로 멀티포인트 보정을 수행하였다. 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III)에 대해 적합한 순수 물질을 입수할 수 없기 때문에 4,4'-MDA에 대한 응답 계수를 구조적 유사성에 따라 이들 화합물의 정량에 사용하였다. 따라서, 함량(wt.%)의 기재는 이들 화합물에 대한 4,4'-MDA의 응답 계수 사용에 근거하였다. 다환 방향족 폴리아민 (II) 및 (III)에 대한 상응하는 시그널의 분배는 HPLC-MS로 수행하였다.

[0102]

샘플 제조: 약 50 - 60 mg의 샘플을 50 ml 계량 플라스크 내에 칭량하였다. 계량 플라스크를 아세토니트릴로 50 ml 보정 마크까지 보충하였다. 이 용액의 일부를 HPLC 격막 용기로 옮겨서 분석에 사용하였다.

[0103]

GWP 2: 포스겐화를 위한 일반적 방법:

[0104] 출발물질:

[0105]

- 일반적 방법 GWP 1에 따른 아닐린과 임의로 o-TDA를 포름알데히드와 산 촉매 축합하여 얻어진, 메틸렌 결합으로 연결된 o-페닐렌디아민 단위를 갖는, MDA 및 임의로 다환 방향족 폴리아민을 포함하는 아민 혼합물. 화학식 (II)와 (III) 성분의 함량은 표 1 참조.

[0106]

- 클로로벤젠, 무수

[0107]

- 포스겐

[0108]

15 g의 아민 혼합물을 70 ml 클로로벤젠에 용해하고, 55 °C로 가열하여 10 s 내에 격렬하게 교반하면서 0 °C로 냉각된 32 g 포스겐의 80 ml 클로로벤젠 용액에 첨가하였다. 포스겐을 혼탁액에 통과시키면서, 이것을 100 °C까지 45분 이내에 가열한 다음, 환류 온도로 10분 동안 가열하였다. 이 온도에서 추가 10분 후에, 용매를 감압하, 100 °C의 공저 온도(bottom temperature)로 증류하였다. 정제하지 않은 이소시아네이트를 증류 장치에서 4 내지 6 mbar의 압력 하에 온풍기를 사용하여 1차 생성물 전이가 발생할 때까지 가열한 다음, 냉풍으로 5 내지

10분 이내에 주위 온도로 냉각하였다. 이렇게 얻어진 이소시아네이트 중에서 1.0 g을 클로로벤젠에 용해하고 클로로벤젠으로 50 mL까지 희석하였다. 얻어진 용액의 흡광도를 430 nm와 520 nm, 두 과정에서 측정하였다. A Dr. Lange LICO 300 광도계를 측정 장치로 사용하였다.

[0109] 비교예:

GWP 2에 따른 MDA의 포스겐화. 아민 혼합물을 GWP 1에 따라 아닐린과 포름알데히드의 산 촉매화 축합에 의해 얻었으며, 화학식 (II) 또는 (III)의 성분은 포함하지 않았다. 사용된 아민 혼합물과 얻어진 폴리이소시아네이트 혼합물의 특성화 결과를 표 1에 나타내었다.

[0111] 실시예 1:

메틸렌 결합으로 연결된 *o*-페닐렌디아민 단위를 갖는, MDA 및 다환 방향족 폴리아민을 포함하는 아민 혼합물의 GWP 2에 따른 포스겐화. 아민 혼합물을 GWP 1에 따라 아닐린과 포름알데히드의 산 촉매화 축합으로, 4.7 g (0.039 mol; 아닐린에 대하여 0.5 wt.%)을 얻었다. 아민 혼합물은 0.02 wt.%의 화학식 (II) 성분과 0.13 wt.%의 화학식 (III) 성분을 포함하였다. 사용된 아민과 얻어진 폴리이소시아네이트 혼합물의 특성화 결과를 표 1에 나타내었다.

[0113] 실시예 2:

메틸렌 결합으로 연결된 *o*-페닐렌디아민 단위를 갖는, MDA 및 다환 방향족 폴리아민을 포함하는 아민 혼합물의 GWP 2에 따른 포스겐화. 아민 혼합물을 GWP 1에 따라 아닐린과 포름알데히드의 산 촉매화 축합으로, 9.3 g (0.076 mol; 아닐린에 대하여 1.0 wt.%)을 얻었다. 아민 혼합물은 0.23 wt.%의 화학식 (II) 성분과 0.30 wt.%의 화학식 (III) 성분을 포함하였다. 사용된 아민과 얻어진 폴리이소시아네이트 혼합물의 특성화 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1:

		비교예	실시예 1	실시예 2
o-TDA	[g]	0	4.7	9.3
	[mol]	0	0.039	0.076
아닐린에 대한 o-TDA	[wt.%]	0	0.5	1
	[mole %]	0	0.5	0.9
아닐린/o-TDA 와 포름알데히드의 반응:				
4,4'-MDA	[wt.%]	50.97	52.03	50.96
2,4'-MDA	[wt.%]	4.42	4.47	4.42
2,2'-MDA	[wt.%]	0.16	0.17	0.22
총 비사이클릭 MDA	[wt.%]	56.2	57.0	55.9
성분 (II)	[wt.%]	0	0.02	0.23
성분 (III)	[wt.%]	0	0.13	0.30
포스겐화:				
E430		0.111	0.127	0.130
E520		0.029	0.010	0.007
E430/E520		4	13	19
점도	[mPas]	89	77	94
NCO	[wt.%]	32.52	32.61	32.23

[0116]

실시예 1과 2는 비교예와 비교하여, 아닐린과 포름알데히드의 반응에 *o*-TDA를 첨가하여 얻어진, MDA 및 화학식 (II) 및/또는 (III)의 다환 방향족 폴리아민, 및/또는 이들의 고도의 동족체를 포함하는 혼합물을 사용하여, 포스겐화 후에 얻어진 이소시아네이트가 상당히 낮은 회색가(E520)와 대략 동일한 황변화 지수(E430)를 갖는 것을 나타내고 있다. 이와 관련하여, 또한 회색가에 대한 황변화 지수의 비율 (E430/E520)도 상당히 증가하였다. 따라서, 얻어진 이소시아네이트 색상에 대한 *o*-페닐렌디아민 구조의 유리한 효과가 입증되었다.