



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2009년12월31일  
 (11) 등록번호 10-0935071  
 (24) 등록일자 2009년12월23일

(51) Int. Cl.  
*C08G 18/20* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2003-7014741  
 (22) 출원일자 2002년05월07일  
 심사청구일자 2007년05월04일  
 (85) 번역문제출일자 2003년11월13일  
 (65) 공개번호 10-2004-0014521  
 (43) 공개일자 2004년02월14일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2002/004999  
 (87) 국제공개번호 WO 2002/92658  
 국제공개일자 2002년11월21일  
 (30) 우선권주장  
 10123416.3 2001년05월14일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US 3252945 A\*  
 US 4265798 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**바이엘 약티엔게젤샤프트**  
 독일 데-51368 레버쿠셴  
 (72) 발명자  
**괴허, 위르겐**  
 독일데-40764랑겐펠트자이텐베버스트라쎄5  
**리히터, 프랑크**  
 독일데-51373레버쿠셴헤이만스트라쎄40  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김영, 장수길**

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이시근

**(54) 폴리이소시아네이트의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리이소시아네이트를 제조하는 신규 방법, 그로부터 제조된 생성물 및 그의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**라스, 한스-요제프**

독일테-51467베르기쉬글라트바흐무췌스트라췌131

**빈데르만텔, 마트히아스**

독일테-51061켈른뮌발더코문알베크10

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

사용된 올리고중합 (oligomerization) 촉매가 5-원 N-헤테로사이클을 음이온으로서 함유하는 염류 화합물을 포함하고, 상기 헤테로사이클릭 음이온의 중성 형태는 피라졸, 이미다졸, 4-니트로이미다졸, 4-메톡시이미다졸, 벤즈이미다졸, 5-니트로벤즈이미다졸, 5-메톡시벤즈이미다졸, 2-트리플루오로메틸벤즈이미다졸, 피리디노이미다졸, 푸린, 1,2,3-트리아졸, 4-클로로-5-카르보메톡시-1,2,3-트리아졸, 4-클로로-5-시아노-1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 3,5-디브로모트리아졸, 1,2,3-벤조트리아졸, 5-플루오로-1,2,3-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-1,2,3-벤조트리아졸, 5-니트로-1,2,3-벤조트리아졸, 5-메톡시-1,2,3-벤조트리아졸, 5-클로로-1,2,3-벤조트리아졸, 5-테트라플루오로에톡시-1,2,3-벤조트리아졸, 5-트리플루오로티오-1,2,3-벤조트리아졸, 4,6-비스(트리플루오로메틸)-1,2,3-벤조트리아졸, 4-트리플루오로메톡시-5-클로로-1,2,3-벤조트리아졸, 1H-1,2,3-트리아졸로[4,5-b]피리딘 또는 아자푸린에 기재한 것임을 특징으로 하는 이소시아네이트의 촉매첨가 올리고중합 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

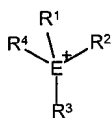
**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제1항에 있어서, 양이온으로서 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 하기 화학식 5의 1가 암모늄 및 포스포늄 양이온 중 하나 이상을 포함하는 올리고중합 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 5>



식 중,

E는 질소 또는 인을 나타내며,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 동일 또는 상이한 기를 나타내며, 각각 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 포화 지방족 기 또는 시클로지방족 기 또는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 아르지방족 기를 나타낸다.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 올리고중합될 지방족 이소시아네이트로서 탄소 골격 내에 NCO기 외에 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 디이소시아네이트가 단독으로 또는 다른 디이소시아네이트와 혼합되어 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 올리고중합될 지방족 이소시아네이트로서 지방족 결합된 NCO기, 시클로지방족 결합된 NCO기 및 지방족 및 시클로지방족 결합된 NCO기 중 하나 이상을 갖는 디이소시아네이트가 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 올리고중합될 지방족 이소시아네이트로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 트리메틸-HDI (TMDI), 2-메틸펜탄 1,5-디이소시아네이트 (MPDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,3- 및 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 (H<sub>6</sub>XDI), 비스(이소시아나토메틸)노르보르난 (NBDI), 3(4)-이소시아나토메틸-1-메틸 - 시클로헥실 이소시아네이트 (IMCI), 4,4'-비스(이소시아나토시클로헥실)메탄 (H<sub>12</sub>MDI), 또는 이들 디이소시아네이트의 2종 이상의 혼합물이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

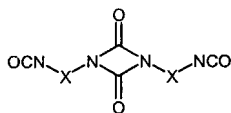
**청구항 11**

삭제

**명세서**

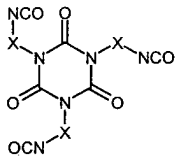
- <1> 본 발명은 폴리이소시아네이트를 제조하는 신규 방법, 이와 같이 제조된 폴리이소시아네이트 및 그의 용도에 관한 것이다.
- <2> 이소시아네이트의 올리고중합 (oligomerization)은 예를 들어 페인트 및 코팅 분야에서 유리한 성능 특성을 갖는 생성물 (본원에서는 일반적으로 폴리이소시아네이트라 함)을 수득하기 위해 일반적으로는 저분자량의 이관능성 이소시아네이트를 변형시키기 위한 실제로 잘 확립된 오랫동안 공지되었던 방법이다 (*J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.* **1994**, *336*, 185-200).
- <3> 광 안정성 비황변 코팅재 및 코팅물을 위해, 지방족 디이소시아네이트 기재 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 통상적이다. 여기서 "지방족"이란 용어는 단량체의 NCO기가 결합된 탄소 원자를 의미하며, 다시 말해서 분자 집합이 방향족 고리를 포함하는 것이 전적으로 가능한데, 그렇다면 상기 정의에 따라 이 분자 집합은 NCO기를 갖지 않는다.
- <4> 각 올리고중합 반응 과정에서 지금까지의 유리 NCO기로부터 주로 형성된 구조 유형의 특성에 따라, 상이한 생성물 및 공정의 구별이 이루어진다.
- <5> 예를 들어 DE-A 16 70 720호에 기재된 화학식 1의 우레트디온 구조 (이상적인 구조)를 형성하는 것으로 공지된 이량체화, 및 예를 들어 EP-A 0 010 589호에 기재된 화학식 2의 이소시아누레이트 구조 (이상적인 구조)를 형성하는 것으로 공지된 삼량체화가 특히 중요하다. 상기 삼량체 외에, 예를 들어 EP-A 0 798 299호에 교시된 바에 의해, 이소시아누레이트와 이성질인 생성물, 즉 역시 삼량체이며 화학식 3의 이미노옥사디아진디온 구조 (이상적인 구조)를 갖는 생성물을 수득할 수 있다. 이소시아누레이트 및 이미노옥사디아진디온의 두 이성질 삼량체 양자를 본원에서 언급하는 경우, 일반적으로 삼량체라는 용어를 사용하며, 다른 경우 정확한 명칭이 선택된다. 이량체화 및 우레트디온 형성은 동일한 의미로 사용된다. 용어 "올리고중합"은 모든 종류의 변형을 포함한다.
- <6> 이소시아네이트의 이량체화 및 삼량체화는 그 이름의 반응이 제공하는 생성물 (이량체화의 경우 이량체, 삼량체화의 경우 삼량체)을 생성하는 것뿐 아니라, 거의 항상 동시에, 비록 각각의 경우 그 비율은 적을지라도, 각각의 경우 다른 반응 생성물: 이량체화의 경우 화학식 2 및 화학식 3의 삼량체, 및 삼량체화의 경우 화학식 1의 우레티디온도 생성한다.

**화학식 1**



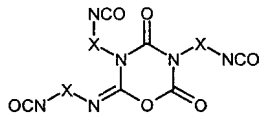
<7>

화학식 2



<8>

화학식 3



<9>

<10> X = 이관능성 치환체

<11> 화학식 1 내지 3 (이상적인 구조)의 NCO기의 추가 반응에 의해 하나의 반응 단계 중 모든 단량체 디이소시아네이트 분자 OCN-X-NCO의 완전한 반응은, 페인트 및 코팅 분야에 사용하기에 부적절한 매우 고점도의 또는 젤라틴성의 고분자량 생성물을 생성할 것이기 때문에, 페인트 폴리이소시아네이트의 촉매첨가된 제조를 위해 산업상 채택된 공정은 단량체 일부 분획만을 반응시키고, 촉매 독 ("정지제")을 첨가함으로써 추가의 반응을 방지한 다음, 미반응 단량체를 분리 제거하는 것이다. 그 목적은 분리 제거되어야 하는 미반응 단량체의 분획을 최소화 하면서 낮은 단량체 함량 페인트 폴리이소시아네이트 수지의 가능한 낮은 점도를 획득하는 것이며; 다시 말해서, 그 목적은 폴리이소시아네이트 수지의 특성의 우수한 수준과 함께 하류 마무리 공정에서의 높은 수지 수율과 연관된 반응 중 높은 전환율을 위한 것이다.

<12> 지방족 디이소시아네이트 기체의 이량체는 삼량체보다 훨씬 낮은 점도를 갖는다. 그러나, 전환율 또는 수지 수율과 관계없이, 이들은 NCO-이관능성 구조의 완전한 선형이다. 한편, 삼량체는 중합체 중 높은 가교 밀도, 이로 인해 상기 중합체의 우수한 내성에 요구되는 보다 높은 관능성을 갖는다. 그러나, 이들의 점도는 반응 전환율이 상승함에 따라 매우 신속히 증가한다. 폴리이소시아네이트 수지의 주어진 NCO 관능성에 있어서, 이미노옥사디아진디온의 점도는 이성질체 이소시아누레이트의 점도보다 훨씬 낮으나 (Proc. of the XXIVth Fatiepec Conference, 8-11, 1998년 6월, Interlaken, CH, Vol. D, pp. D-136-137), 이들은 우레티디온의 점도 수준에는 도달하지 않는다.

배경 기술

<13> 삼량체 유형의 폴리이소시아네이트의 제조를 위한 선행 기술은 염류(saltlike) 구조 및 공유 구조 모두의 다수의 촉매를 이용하는 이소시아네이트 올리고중합이다 (J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.1994, 336, 192-196 및 그에 인용된 문헌). 염류 구조의 화합물, 예컨대 카르복실레이트 (예, DE-A 3 100 263호), 플루오리드 (예, EP-A 339 396호) 또는 히드록시드 (예, EP-A 330 966호)가 이소시아네이트 올리고중합에 사용되는 경우에는 요구되는 촉매의 양은 매우 낮으며, 매우 짧은 시간 내에 원하는 전환율에 도달하는 반면, 공유 구조의 삼량체화 촉매를 사용하는 경우에는 촉매 농도를 더 높이고(거나) 반응 시간을 보다 길게해야 한다. 이의 예는 예를 들어 EP-A 57 653호, EP-A 89 297호, EP-A 187 105호, EP-A 197 864호 및 W099/07765호에 기재된 N-실릴 화합물과의 지방족 디이소시아네이트의 올리고중합이다.

<14> 우레티디온 구조를 갖는 폴리이소시아네이트의 제조에서 현재까지 기재된 촉매계는 오직 공유 구조뿐이었다 (J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.1994, 336, 196-198 및 그에 인용된 문헌). 가장 일반적인 것은 트리알킬포스핀 (특히 DE-A 1 670 720호에 기재됨) 및 아미노에 의해 4-위치에서 치환된 피리딘 (특히 DE-A 3 739 549호에 기재됨)이다.

<15> 선행 기술의 방법의 단점은 염류 구조의 고효율 촉매가 거의 전적으로 삼량체 생성에만 적합할 뿐 우레티디온 형성에는 전혀 적합하지 않으며, 우레티디온에 보다 선택적인 촉매는 모두 공유 구조의 것이어서 촉매 및 올리고중합될 이소시아네이트의 질량을 기준으로 비교적 높은 농도로 사용되어야 하며, 또한 반응의 진행이 비교적 느리다는 것이다. 양자 모두 경제적 (제조시 공간-시간 수율) 및 페인트 기술상의 이유 (폴리이소시아네이트에서 촉매 및(또는) 촉매 후속 생성물의 분해 작용)로 불리하다.

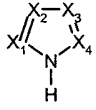
- <16> 따라서, 본 발명의 목적은 염류 구조이며, 따라서 매우 반응성이면서, 생성 폴리이소시아네이트 중에 상당한 우레트디온 분획을 형성하는 이소시아네이트 올리고중합을 위한 촉매계를 제공하는 것이다.
- <17> 상기 기재한 목적은 이소시아네이트 올리고중합을 위한 촉매로서 그 중성 분자가 고리 질소 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자를 갖는 5-원 N-헤테로사이클의 염류 유도체를 사용함으로써 성취되었다.
- <18> 본 발명은 그 중성 분자가 고리 질소 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자를 갖는 5-원 N-헤테로사이클의 염류 유도체가 이소시아네이트 올리고중합을 촉매하며, 그 반응에서 이소시아네이트 삼량체 뿐만 아니라 우레트디온 구조가 상당량 형성된다는 놀라운 발견에 기초한다.
- <19> 중성으로서 N-H 및(또는) N-알킬 함유 화합물인 질소 헤테로사이클은 폴리이소시아네이트 화학에 이미 소개되었다. 그러나, 이들은 대부분 NCO기 (NH기 함유 유도체, EP-A 0 741 157호 참조)를 위한 블록킹제로서 또는 폴리이소시아네이트로부터 제조된 코팅 필름에 대한 UV 방사선 손상에 대한 안정화제로서 사용되었다. 이러한 목적을 위해 예를 들어, 분자 내 추가의 OH기를 포함하는 치환된 벤조트리아졸이 개시되었다 (예를 들어, DE-A 198 28 935호, WO 99/67226호 및 그에 인용된 문헌 참조).
- <20> 상기에 인용된 용도의 분야에서, 목적은 이소시아네이트기의 올리고중합을 위한 것이라기보다는 폴리우레탄 플라스틱 또는 코팅제의 단일 성분 가공 및(또는) 안정화를 허용하기 위한 그들의 열 가역적 불활성화를 위한 것이다. 이소시아네이트기의 올리고중합은 사실상 두 경우 모두에서 불리하다.
- <21> 또한, 특허 문헌의 여기저기에 촉매 그 자체로서 특정 촉매의 촉매 활성에 영향을 미치기 위해, 또는 색수 등의 증가와 같은 원치않는 효과를 억제하기 위해 N-헤테로사이클을 첨가제로서 사용하는 것에 대한 언급이 있다. 예를 들어, WO 99/23128호에는 특허 "삼량체화 촉매" 및 이미다졸로 이루어진 계가 기재되어 있다. 그러나, 이 경우 역시 음이온이 아닌 질소 헤테로사이클의 중성 화합물만이 사용된다. WO 99/23128호의 실시예는 이미다졸을 올리고중합될 이소시아네이트에 대한 삼량체화 전에 첨가한다고 밝히고 있는데, 이렇기 때문에 우선 변형될 이소시아네이트의 NCO기에 대한 상기 부가 반응이 일어나고, 따라서 이후에 "삼량체화 촉매"를 첨가한 후에는 이미다졸레이트 음이온이 동일계에서 형성되는 것이 가능하지 않게 된다.
- <22> 또한, 문헌 [Adv. Ureth. Sci. Techn.1971, 1, 33] 및 [Synthesis, 1975, 463]에는 1,2-디메틸이미다졸의 영향 하에 벤질 이소시아네이트의 이량체화 및 삼량체화가 각각 기재되어 있다. 헤테로사이클의 음이온은 상기 문헌에 언급되어 있지 않다. 또한, 1,2-디메틸이미다졸 중 산성 수소 원자가 없기 때문에 동일계에서 음이온 종이 발생될 옵션은 존재하지 않는다. 동일한 것이 EP-A 417 603호, EP-A 566 247호, EP-A 672 696호 및 EP-A 982 333호의 방법에 적용되는데, 여기에서는 N-알킬기를 함유하며, 상기와 같은 이유로 음이온 종을 발생시킬 수 없는 헤테로사이클만을 교시하고 있다.
- <23> 본 발명은 사용된 올리고중합 촉매가, 5-원 N-헤테로사이클을 음이온으로서 포함하며, 그 헤테로사이클릭 음이온의 중성 형태는 5-원 고리계의 일부로서 하나 이상의 N-H 관능기를 갖는 N-헤테로사이클을 기재로 하는 염류 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이소시아네이트의 촉매첨가 올리고중합을 위한 방법을 제공한다.
- <24> 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 수득한 폴리이소시아네이트를 제공하며, 폴리우레탄 플라스틱 및 폴리우레탄 코팅 제조를 위한 이들의 용도를 제공한다.

**발명의 상세한 설명**

- <25> 일반적인 측면에서, 이소시아네이트 올리고중합을 위한 촉매로서 특정 종류의 화합물의 적합성에 관한 예측은 어렵다. 다양한 하류 이소시아네이트 생성물의 형성에 대한 선택성에 대한 진술 및(또는) 잠재적인 촉매 분자의 구조로부터 촉매 활성을 추론하는 시도는 사실상 불가능하다. 이는 경험적 조사에 의존한다. 이들 조사의 효율성을 상승시키기 위해 본 발명의 촉매는 소형화된 병렬 공정으로 시험된다. 이는 활성 및 생성물 선택성에 대해 동시에 촉매의 다중성을 조사할 수 있게 한다. 배치의 크기 감소는 출발 물질의 요구량을 감소시키며; 공정의 재현성이 놀랍게도 이소시아네이트 화학의 촉매 활성 및 생성물 선택성의 초기 조사에 있어 매우 우수하다. 상기한 바와 같이 신규 촉매를 확인하기 위해서는 경험적 조사의 다중성에 의존하기 때문에, 시험 공정의 이러한 가속화는 신규 촉매 구조의 신속한 발견에 있어서 매우 중요하다.
- <26> 예를 들어, 크로마토그래피 방법에 의해 달성된 단량체 전환율 측정에 의한 촉매 활성의 평가와 같은 순전히 분석적인 문제인 경우, 해당 분석 방법에 적합한 용매로 샘플을 희석함으로써 반응을 중단하는 것이 충분하다. 이들 매우 높은 희석은 마찬가지로 적어도 분석 결과가 존재할 때까지 추가 반응을 방지할 수 있다.

<27> 본 발명의 공정에서, 헤테로시클릭 음이온 기재로 사용된 중성 화합물은 하기 화학식 4의 화합물이다.

**화학식 4**



<28>

<29> 식 중,

<30> X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및(또는) X<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 "-N=" 또는 "-CR=" 계열로부터의 동일하거나 상이한 치환체를 나타낼 수 있으며,

<31> R은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> (시클로)알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알콕시, -NR'<sub>2</sub> (R' = C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬), -NO<sub>2</sub>, 플루오로, 클로로, 브로모, 플루오르화 알킬, 플루오르화 알콕시, 시아노, 카르보알콕시, -S-R" (R" = C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬) 및(또는) -S-아릴 (아릴 = C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴) 계열로부터의 동일하거나 상이한 기를 나타낼 수 있으며,

<32> 2개의 인접한 X<sub>i</sub> 및 X<sub>(i+1)</sub> 치환체가 "-CR="을 나타내는 경우, 상기 X<sub>i</sub> 및 X<sub>(i+1)</sub> 단편의 치환체 R은 C<sub>i</sub> 및 C<sub>(i+1)</sub> 원자와 함께 추가로 융합된 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 n-원 고리계 (n = 3 내지 10)의 일부일 수 있으며, 융합된 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리계는 서로 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자 (N, O, S)를 포함하며, 서로 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> (시클로)알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알콕시, -NR'<sub>2</sub> (R' = C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬), -NO<sub>2</sub>, 플루오로, 클로로, 브로모, 플루오르화 알킬, 플루오르화 알콕시, 시아노, 카르보알콕시, -S-R" (R" = C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬) 및(또는) -S-아릴 (아릴 = C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴)기로부터 선택된 하나 이상의 동일하거나 상이한 치환체로 치환될 수 있다.

<33> 본 발명에 따라, 헤테로시클릭 음이온의 기재가 되는 중성 화합물로서, 피롤, 치환된 피롤, 및 피롤의 카르보시클릭 및(또는) 헤테로시클릭 융합된 유도체를 사용하는 것이 가능하다.

<34> 또한 본 발명에 따라, 헤테로시클릭 음이온의 기재가 되는 중성 화합물로서, 피라졸 및(또는) 이미다졸, 치환된 피라졸 및(또는) 이미다졸, 및 피라졸 및(또는) 이미다졸의 카르보시클릭 및(또는) 헤테로시클릭 융합된 유도체를 사용하는 것이 가능하다.

<35> 마찬가지로, 본 발명에 따라, 헤테로시클릭 음이온의 기재가 되는 중성 화합물로서, 1,2,3- 및 1,2,4-트리아졸 계열의 화합물, 1,2,3- 및 1,2,4-트리아졸 계열의 치환된 화합물, 및 1,2,3- 및 1,2,4-트리아졸 계열의 카르보시클릭 및(또는)헤테로시클릭 융합된 화합물을 사용하는 것이 가능하다.

<36> 또한, 헤테로시클릭 음이온의 기재가 되는 중성 화합물로서 테트라졸 및 치환된 테트라졸이 사용된다.

<37> 본 발명의 방법에 사용된 염류 촉매의 제조를 위해, 원칙적으로 고리 질소 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자를 갖는 모든 5-원 N-헤테로사이클이 적합하다. 이들의 예로는 피롤, 인돌, 카르바졸 및 치환된 유도체; 예컨대 5-니트로인돌 또는 5-메톡시인돌, 피라졸, 인다졸 및 치환된 유도체, 예컨대 5-니트로인다졸, 이미다졸 및 치환된 유도체, 예컨대 4-니트로이미다졸 또는 4-메톡시이미다졸, 벤즈이미다졸 또는 치환된 벤즈이미다졸, 예를 들어, 5-니트로벤즈이미다졸, 5-메톡시벤즈이미다졸, 2-트리플루오로메틸벤즈이미다졸, 헤테로방향족 융합된 이미다졸, 예컨대 피리디노이미다졸 또는 푸린, 1,2,3-트리아졸 및 치환된 유도체, 예컨대 4-클로로-5-카르보메톡시-1,2,3-트리아졸 또는 4-클로로-5-시아노-1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸 및 치환된 유도체, 예컨대 3,5-디브로모트리아졸, 1,2,3-벤조트리아졸 및 치환된 1,2,3-벤조트리아졸, 예컨대 5-플루오로-1,2,3-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-1,2,3-벤조트리아졸, 5-니트로-1,2,3-벤조트리아졸, 5-메톡시-1,2,3-벤조트리아졸, 5-클로로-1,2,3-벤조트리아졸, 5-테트라플루오로에톡시-1,2,3-벤조트리아졸, 5-트리플루오로티오-1,2,3-벤조트리아졸, 4,6-비스(트리플루오로메틸)-1,2,3-벤조트리아졸, 4-트리플루오로메톡시-5-클로로-1,2,3-벤조트리아졸, 및 또한 헤테로방향족 융합된 1,2,3-트리아졸, 예컨대 이성질체 피리디노트리아졸 (예를 들면 본원에서는 1H-1,2,3-트리아졸로[4,5-b]피리딘-이하 피리디노트리아졸이라고 약칭함) 및 아자푸린이 있다.

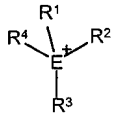
<38> 상기 화합물들은 주로 당업계에서 우수한 것으로 소개된 주요 물질들이며, 문헌에 공지되어 있다. 플루오르 함유 유도체의 합성은 예를 들어, DE-A 43 02 461호에 개시되어 있다.

<39> 상기 질소 헤테로사이클의 염은 또한 일부 경우에 예를 들어, 그들의 나트륨 염 형태로 시판된다. 이와는 달리

이들의 제조는, 예를 들어 촉매적 활성화 음이온에 대한 짝이온으로서  $\text{Na}^+$  외의 이온을 사용하고자 하는 경우, 문헌에 공지된 방법에 의해 매우 단순한 방법으로 가능하다. 보다 상세한 것은 실시예에서 밝힌다. 또한, 촉매 활성화, 열 안정성 및 형성된 이소시아네이트 올리고중합체의 유형에 대한 반응의 선택성 측면에서 5-원 헤테로시클릭 고리 상에 적절한 치환체에 의해 올리고중합될 이소시아네이트에 대한 음이온의 최적 설계를 채택하는 것이 가능하다.

<40> 본 발명에 따르면, 사용된 올리고중합 촉매는 양이온으로서 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및(또는) 하기 화학식 5의 1가 암모늄 및(또는) 포스포늄 양이온을 포함하는 것들이다.

**화학식 5**



<41>

<42> 식 중,

<43> E는 질소 (N) 또는 인 (P)을 나타내며,

<44>  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 동일 또는 상이한 기를 나타내며, 각각 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 포화 지방족 또는 시클로지방족 또는 임의로 치환된 방향족 또는 아르지지방족 기이다.

<45> 본 발명의 방법에 사용될 촉매를 위한 양이온의 선택은 크게 중요하지는 않다. 만약 올리고중합 반응 후 생성물로부터 불활성화 도중 형성된 그의 하류 생성물 및(또는) 촉매를 분리 제거하고자 하면, 고전하 극성 짝이온, 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 만일 반응에 사용된 이소시아네이트 (혼합물) 및 폴리이소시아네이트 수지 중 촉매의 매우 균질한 분포를 원하는 경우, 예를 들어 암모늄 또는 포스포늄 양이온과 같은 친지성 양이온이 이러한 목적을 위해 선택될 수 있다. 친지성 양이온 중은 예를 들어 나트륨 트리아졸레이트 및 오늄 클로라이드, 바람직하게는 이 경우 침전된 염화나트륨을 위한 양용매가 아닌 용매 중에서, 간단히 혼합함으로써 문제없이 제조할 수 있으며, 여과 및 이어서 농축에 의해 원하는 농도 및 순도로 할 수 있다. 마무리의 농축 단계 동안 초기에는 여전히 용액 상태로 존재하는 염화나트륨의 잔류물이 또한 침전되며, 이들을 여과 제거할 수 있다. 이 목적에 적합한 오늄 클로라이드의 예로는 테트라-메틸-, -에틸-, -프로필-, -부틸-, -헥실- 및 -옥틸-암모늄 클로라이드이며, 또한 혼합된 치환체를 갖는 암모늄 염, 예컨대 벤질-트리메틸암모늄 클로라이드 또는 메틸-트리알킬암모늄 클로라이드 (여기서, 알킬은 선형 또는 분지형  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{10}$ 기를 나타냄) (상표명, 예를 들어 알리쿼트(Aliquat(등록상표)) 또는 아도젠(Adogen(등록상표))), 및 테트라-에틸-, -프로필-, -부틸-, -헥실-, 및 옥틸-포스포늄 클로라이드, 또한 혼합된 치환체를 갖는 포스포늄 염, 예컨대 알킬-트리에틸-, -트리부틸-, -트리헥실-, -트리옥틸- 및(또는) -트리도데실-포스포늄 클로라이드 (여기서, 알킬은 선형 또는 분지형  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$ 기를 나타냄) (상표명, 예를 들어 사이포스(Cyphos(등록상표)), 예컨대 사이포스(등록상표) 443, 사이포스(등록상표) 3453, 사이포스(등록상표) 3653 등)가 있다.

<46> 본 발명의 폴리이소시아네이트 제조에 충분한 촉매 농도는 사용된 (폴리)이소시아네이트 (혼합물)의 질량 및 사용된 촉매의 질량을 기준으로 5 ppm 내지 5 %, 바람직하게는 10 ppm 내지 2 %이다.

<47> 본 발명의 방법에 사용된 촉매는 용매없이 또는 용액으로 사용될 수 있다. 이 경우 적합한 용매는 원칙적으로, 촉매가 분해 없이 가용성이며, 이소시아네이트와 반응하지 않거나 또는 반응해서 폴리우레탄 화학에 일반적인 비분해성 하류 생성물만을, 예컨대 우레아, 비우렛, 우레탄 및 알로파네이트를 형성하는 모든 물질을 포함한다. 촉매 용매가 사용되면, 사용된 디이소시아네이트 출발 성분과 반응해서 폴리우레탄 화학에 일반적인 하류 생성물을 형성함으로써 반응 후 분리 제거될 필요가 없는 화합물을 용매로서 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 임의로 하나 초과와 O기를 포함하며 임의로 추가의 헤테로원자, 바람직하게는 산소를 분자 집합 내에 포함하는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알콜을 포함한다. 언급할 수 있는 예로는 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 부탄올 이성질체들, 2-에틸헥산올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 및 1-메톡시-2-프로판올이 있다. 상기한 촉매는 매우 진한 용액 중에서조차 사용될 수 있으며, 올리고중합될 이소시아네이트 중의 자발적인 과과교를 전혀 발전시키지 않기 때문에 특히 유리하다.

<48> 원하는 정도의 전환율에 도달한 후 추가 반응을 방지하기 위한 적절한 방법 ("정지")은 원칙적으로 이미 기재된

당업계의 모든 방법, 예컨대 추출 또는 여과 (여과는 적절하게는 비활성 담체 물질에 흡착 결합 후 수행)에 의해 촉매를 제거하거나, 또는 열 불활성화에 의해 및(또는) 산 또는 산 유도체, 예를 들어 벤조일 클로라이드, 프탈로일 클로라이드, 아포스핀산(phosphinous acid), 아포스폰산(phosphonous acid) 및(또는) 아인산(phosphorous acid), 포스핀산, 포스폰산 및(또는) 인산, 및 이들 6종의 산들의 산 에스테르, 바람직하게는 모노알킬 및 디알킬 포스페이트, 예컨대 (디)부틸 포스페이트, (디)옥틸 포스페이트 또는 (디)트리헥실 포스페이트, 황산 및 그의 산 에스테르 및(또는) 술폰산, 바람직하게는 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산 및 알킬벤젠술폰산 (알킬 = 선형 또는 분지형 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)의 (아)화학양론적 양을 첨가함으로써 촉매계를 불활성화하는 것을 포함한다.

- <49> 하나의 특정 실시양태에 따라 본 발명의 방법은 연속적인 공정, 예를 들어 관형 반응기 중에서 행할 수 있다.
- <50> 본 발명의 방법의 올리고중합에 적합한 이소시아네이트는 원칙적으로 단독으로 또는 다른 것과의 혼합물로서의 모든 지방족 이소시아네이트를 포함한다. 이들은 탄소 골격 내에 NCO기 외에 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 이들은 지방족 및(또는) 시클로지방족 결합된 NCO기를 포함할 수 있다. 예로써, 다음과 같은 이소시아네이트의 모든 위치- 및 입체이성질체를 들 수 있다: 비스(이소시아나토알킬)에테르, 비스- 및 트리스-(이소시아나토알킬)-벤젠, -톨루엔 및 -크실렌, 프로판 디이소시아네이트, 부탄 디이소시아네이트, 펜탄 디이소시아네이트, 헥산 디이소시아네이트 (예, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, HDI), 헵탄 디이소시아네이트, 옥탄 디이소시아네이트, 노난 디이소시아네이트 (예, 트리메틸-HDI, TMDI, 일반적으로 2,4,4 및 2,2,4 이성질체의 혼합물로서) 및 트리이소시아네이트 (예, 4-이소시아나토메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트), 데칸 디이소시아네이트 및 트리이소시아네이트, 운데칸 디이소시아네이트 및 트리이소시아네이트, 도데칸 디이소시아네이트 및 트리이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 (H<sub>6</sub>XDI), 3-이소시아나토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 비스-(4-이소시아나토시클로헥실)메탄 (H<sub>12</sub>MDI) 및 비스(이소시아나토메틸)노르보르난 (NBDI). HDI, TMDI, 메틸헵탄 1,5-디이소시아네이트 (MPDI), H<sub>6</sub>XDI, NBDI, IPDI 및 (또는) H<sub>12</sub>MDI를 사용하는 것이 바람직하다.
- <51> 본 발명에 있어서, 올리고중합을 위한 이소시아네이트로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 트리메틸-HDI (TMDI), 2-메틸헵탄-1,5-디이소시아네이트 (MPDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,3- 및 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 (H<sub>6</sub>XDI), 비스(이소시아나토메틸)노르보르난 (NBDI), 3(4)-이소시아나토메틸-1-메틸-시클로헥실 이소시아네이트 (IMCI) 및(또는) 4,4'-비스(이소시아나토시클로헥실)메탄 (H<sub>12</sub>MDI) 또는 이들 디이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <52> 다관능성 이소시아네이트의 비례적 사용 역시 특정 경우에 필요하다면 가능하다.
- <53> 본 발명의 방법에 사용될 출발 이소시아네이트를 위한 제조 방법은 본 발명의 방법의 수행에 중요하지 않으며, 따라서 출발 이소시아네이트는 포스겐을 사용하거나 사용하지 않고 생성된 것일 수 있다.
- <54> 본 발명의 촉매 반응은 원칙적으로 임의의 기술적으로 실현가능한 온도에서 행할 수 있다. 통상적인 반응 온도는 0 °C 초과이며, 바람직하게는 20 내지 100 °C, 특히 바람직하게는 40 내지 100 °C에서 조작된다.
- <55> 본 발명의 폴리이소시아네이트는 당업계의 표준 방법, 예컨대 박막 증류, 추출, 결정화 및(또는) 분자 증류에 의해 분리 및 정제될 수 있다. 이들은 무색 또는 약간만 착색된 액체 또는 고체로서 수득된다.
- <56> 본 발명에 따라 제조된 폴리이소시아네이트는 발포 또는 비발포 플라스틱, 폴리우레탄 코팅제, 코팅 조성물, 첨가제 및 보조제와 같은 중합체의 제조를 위한 다양한 가능한 용도를 갖는 출발 물질을 구성한다.
- <57> 이들은 삼량체형 폴리이소시아네이트와 비교시 그들의 감소된 점도 및 다르게는 그들의 동등하게 높거나 또는 향상된 특성 프로필을 기초로, 적절하게는 NCO-블록된 형태로 1성분 및 2성분 폴리우레탄 코팅제의 제조에 특히 적합하다. 이러한 목적을 위해, 이들은 단독으로, 또는 적절하게는 당업계의 기타 이소시아네이트 유도체, 예컨대 그 유리 NCO기가 블로킹제로 불활성화될 수 있는 우레트디온, 비우렛, 알로파네이트, 이소시아누레이드, 우레탄 및 카르보디이미드 폴리이소시아네이트와 함께 사용할 수 있다.
- <58> 생성된 플라스틱 및 코팅물은 선행 기술의 확립된 계의 전형적인 특성 프로필을 갖는 매우 중요한 생성물이다.
- <59> 2K (즉, 2성분) 코팅물 중 가교제 성분으로 사용하기 위해, 본 발명의 폴리이소시아네이트는 일반적으로 2K 폴리우레탄계로부터 그 자체로 공지된 OH 및(또는) NH 종류의 성분과 함께 조합될 수 있으며, 그 예로는 히드록시 관능성 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리에테르, 폴리우레탄 및 폴리관능성 아민이 있

다. 이와는 달리, 이들은 (비례적으로) 수분 경화성 플라스틱 및 코팅물의 제조를 위한 1성분 형태로 사용할 수 있다.

<60> 본 발명의 폴리이소시아네이트 및 적절하다면 역시 사용되는 추가의 결합제 성분 및 페인트 용매 또는 페인트 용매 혼합물, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산, 클로로벤젠, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸글리콜 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 아세톤, 백색 주정, 고차 치환된 방향족 (솔벤트나프타 (Solventnaphtha(등록상표)), 솔베쏘 (Solvesso(등록상표)), 셸솔(Shellsol(등록상표)), 이소파르(Isopar(등록상표)), 나파르 (Nappar(등록상표)), 디아솔(Diasol(등록상표)) 외에, 예를 들어 추가 보조제 및 첨가제, 예컨대 습윤제, 레벨링제, 피막방지제, 소포제, 소광제, 점도조절제, 안료, 염료, UV 흡수제, 촉매 및 열 안정화제 및 산화 영향 안정화제가 코팅물에 또한 사용될 수 있다.

<61> 본 발명에 따라 제조된 올리고중합체 혼합물 기재 폴리이소시아네이트는 예를 들어, 목재, 플라스틱, 가죽, 금속, 종이, 콘크리트, 석조, 세라믹 및 직물과 같은 여러가지 재료의 마감을 위한 보조제 또는 코팅물로서 작용할 수 있다.

### 실시예

<62> 모든 %는 따로 언급하지 않는 한 중량%임이 이해되어야 한다.

<63> 본 발명의 실시예 및 비교예에 기재된 수지의 NCO 함량은 DIN 53 185에 따른 적정에 의해 측정한다.

<64> 폴리이소시아네이트 수지의 동적 점도는 PK 100 플레이트/콘(plate/cone) 측정 장치를 갖는 하아케 (Haake) VT 550 점도계를 사용하여 23 °C에서 측정한다. 상이한 전단율에서의 측정으로 본 발명에 기재된 폴리이소시아네이트 혼합물 및 비교 생성물의 레올로지가 이상적인 뉴턴 유체에 상응한다는 것을 확인하였다. 따라서, 전단율을 보고할 필요는 없다.

<65> 상이한 구조 유형의 서로에 대한 몰% 또는 몰비의 보고는 NMR 분광 측정에 기초한다. 별도로 지시하지 않는 한, 이는 항상 지금까지의 유리 NCO기로부터의 변형 반응 (올리고중합)에 의해 형성된 구조 유형들의 합에 관한 것이다. 측정은 400 MHz (<sup>1</sup>H-NMR) 또는 100 MHz (<sup>13</sup>C-NMR)의 주파수에서 건조 CDCl<sub>3</sub> 중의 대략 5 % 농도 (<sup>1</sup>H-NMR) 또는 대략 50 % 농도 (<sup>13</sup>C-NMR) 샘플에 대해 브루커(Bruker) DPX 400 장치 상에서 이루어진다. ppm 스케일에 대한 기준 물질로 0 ppm의 <sup>1</sup>H-화학적 이동 (<sup>1</sup>H-NMR)을 갖는 용매 중 소량의 테트라메틸실란 또는 77.0 ppm의 이동 (<sup>13</sup>C-NMR)을 갖는 용매 그 자체 (CDCl<sub>3</sub>)를 선택한다. 목적 화합물의 화학적 이동에 대한 데이터는 문헌으로부터 얻거나 (*Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 1986, 141, 173-183 및 그에 인용된 문헌 참조), 또는 모델 물질에 대한 측정을 행함으로써 얻는다. 문헌 [*Ber. d. dtsh. Chem. Ges.* 1927, 60, 295]에 기재된 바와 같은 방법에 의해 메틸 이소시아네이트로부터 수득가능한 3,5-디메틸-2-메틸이미노-4,6-디케토-1,3,5-옥사디아진 (이미노옥사디아진디온 유형의 메틸 이소시아네이트 삼량체)은 각각 하기 NMR 화학적 이동 (ppm)를 갖는다: 각각 3.09; 3.08 및 2.84 (<sup>1</sup>H-NMR, CH<sub>3</sub>) 및 148.3; 144.6 및 137.3 (<sup>13</sup>C-NMR, C=O/C=N). 예를 들어, HDI와 같은 지방족 디이소시아네이트의 이미노옥사디아진디온은 C=O/C=N 원자의 매우 유사한 <sup>13</sup>C-NMR 화학적 이동을 가지며, 기타 하류 이소시아네이트 생성물과 뚜렷이 구별될 수 있다.

<66> 대부분의 반응은 병렬 방식으로 행한다. 표준 실험실 규모에 대한 결과의 응용성은 상응하는 대조 실험 (실시예 4 참조)에 의해 확인되었다.

### <67> 촉매 제조

<68> 일반적 주의사항

<69> 나트륨 1,2,4-트리아졸레이트 및 Na 이미다졸레이트는 알드리치로부터 시판되거나, 또는 예를 들어 나트륨 메톡시드 Na<sup>+</sup>MeO<sup>-</sup>의 메탄올 용액을 사용하여 1,2,4-트리아졸 또는 이미다졸을 탈양성자화함으로써 제조할 수 있다. 이러한 방법으로 수득한 나트륨 염의 메탄올 용액은, 필요하다면 미리 염을 재결정한 후, 촉매화를 위해 그 자체로서 사용하며, 또한 아졸레이트 음이온에 대한 짝이온으로서 Na<sup>+</sup> 양이온 외의 이온을 갖는 촉매계 제조에 사용한다. 기타 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 알콕시드 또는 히드록시드 (Li, K, NH<sub>4</sub>, Mg 등)와 NH-산성 중성 화합물을 반응시킴으로써, 본 발명에 따른 반응, 및 아졸레이트 음이온에 대한 짝이온으로서 상기한 알칼리 금

속 또는 알칼리 토금속 양이온 외의 이온을 갖는 촉매계의 제조를 위해 사용할 수 있는 추가의 촉매계를 생성할 수 있다.

<70> 하기에 Na 유도체 및 테트라부틸포스포늄 유도체의 합성을 예로서 상세히 기술한다. 기타 Na 유도체, 기타 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 유도체 (표 1 참조), 및 기타 테트라알킬-암모늄 및 테트라알킬-포스포늄 유도체 (표 2 참조)를 완전히 유사한 방법으로 수득한다.

<71> **Na 1,2,3-트리아졸레이트 (촉매 1)의 제조**

<72> 비활성 기체 장치 (아르곤)에 연결된, 기계적 교반기, 내부 온도계 및 환류 응축기를 갖는 3구 플라스크 교반 장치에 건조 메탄올 200 ml 및 Na 메톡시드 (메탄올 중 30 % 농도, 알드리치, 48 ml) 0.25 몰을 공급한다. 이 초기 공급물을 1H-1,2,3-트리아졸 (알드리치) 0.25 몰 (17.4 g)과 실온에서 조금씩 혼합한다. 1H-1,2,3-트리아졸을 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류 온도에서 4시간 동안 교반한다. 용매를 감압 하에 증류 제거하고, 남아있는 오일상 잔류물을 실온에서 염화메틸렌 200 ml와 혼합한다. 계를 실온에서 15분간 교반하고 고체 침전 생성물을 여과 제거한다. <sup>1</sup>H-NMR 분광법에 따르면 생성물은 순수하며, 사용된 1H-1,2,3-트리아졸이 없다. 촉매 실험을 위해 DMSO 중의 상기 Na 1,2,3-트리아졸레이트의 1M 용액을 제조한다.

<73> 추가의 Na 아졸레이트 화합물을 완전히 유사한 방법으로 모 N-H 화합물로부터 수득한다 (표 1). 본 발명의 올리고중합 반응에 사용하기 위해 화합물들을 표 1에 열거된 용매에 용해시킨다.

**표 1**

<74>

| 촉매 개요 |                 |                                |        |        |
|-------|-----------------|--------------------------------|--------|--------|
| 촉매    | 양이온             | 음이온                            | 농도 [M] | 용매     |
| 1     | Na <sup>+</sup> | 1,2,3-트리아졸레이트                  | 1.0    | DMSO   |
| 2     | Na <sup>+</sup> | 1,2,4-트리아졸레이트                  | 1.0    | DMSO   |
| 3     | Na <sup>+</sup> | 1,2,3-벤조트리아졸레이트                | 0.6    | DMSO   |
| 4     | Na <sup>+</sup> | 5-(트리플루오로메틸)티오-1,2,3-벤조트리아졸레이트 | 1.0    | DMSO   |
| 5     | Na <sup>+</sup> | 피리디노-1,2,3-트리아졸레이트             | 0.9    | DMSO   |
| 6     | Na <sup>+</sup> | 이미다졸레이트                        | 1.0    | DMSO   |
| 7     | Na <sup>+</sup> | 4-니트로이미다졸레이트                   | 1.0    | DMSO   |
| 8     | Na <sup>+</sup> | 벤즈이미다졸레이트                      | 1.0    | DMSO   |
| 9     | Na <sup>+</sup> | 5-니트로벤즈이미다졸레이트                 | 1.0    | DMSO   |
| 10    | K <sup>+</sup>  | 1,2,3-트리아졸레이트                  | 1.5    | 이소프로판올 |
| 11    | Na <sup>+</sup> | 푸린 음이온                         | 1.0    | DMSO   |

<75> **테트라부틸포스포늄 1,2,3-트리아졸레이트 (촉매 12)의 제조**

<76> 비활성 기체 장치 (질소)에 연결된, 기계적 교반기, 내부 온도계 및 환류 응축기를 갖는 3구 플라스크 교반 장치 중에, 메탄올 20 ml 중의 1,2,3-트리아졸 (알드리치) 0.1 몰 (6.9 g)의 용액을 실온에서 30 % 농도의 나트륨 메톡시드의 메탄올 용액 (알드리치) 0.1 몰 (18 g)에 적가한다. 첨가가 종료되면, 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 다음, 이소프로판올 중 테트라부틸포스포늄 클로라이드 Bu<sub>4</sub>P<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 71.4 % 농도의 용액 (0.1 몰; 사이포스(등록상표) 443P, 사이텍 제품) 41.3 g을 적가한다. 염화나트륨의 침전이 테트라부틸포스포늄 클로라이드 용액의 처음 몇 방울 첨가 직후 시작된다. 첨가가 종료되면, 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하고 여과하여, 여액을 약 1 mbar의 회전 증발기 중에서 최대 50 °C 이하의 증탕 온도로 농축한다. 잔류물을 다시 여과하여, 생성된 투명하고 거의 무색인 액체를 페놀프탈레인에 대해 0.1N HCl로 적정한다. 그의 테트라부틸포스포늄 1,2,3-트리아졸레이트 함량은 73 %에 달한다. 촉매 실험을 위해 트리아졸레이트 염을 이소프로판올 중 0.8M 농도로 조정한다.

<77> 1,2,4-트리아졸레이트, 1,2,3-트리아졸레이트, 벤조트리아졸레이트, 이미다졸레이트, 벤즈이미다졸레이트, 피라

졸레이트 및 관련 N-H 함유 헤테로사이클 및 기타 양이온 기재의 추가 아졸레이트계를 완전히 유사한 방법으로 각각 N-H기 함유 중성 모화합물 및 암모늄 또는 포스포늄 할라이드로부터 수득한다. N-H 질소 헤테로사이클 및 염화암모늄은 알드리치로부터, 염화포스포늄은 사이텍으로부터 적절하게 용해된 형태로 수득한다. 활성 촉매 함량은 0.1N HCl로 간단히 산성 적정함으로써 마무리후 측정한다. 적용 분야에 따라 이러한 방법으로 수득한 용액은 순수하거나 희석된 형태로 사용할 수 있다. 표 2에 희석을 위해 사용된 용매 및 촉매 실험을 위한 농도가 열거되어 있다.

**표 2**

<78>

| 촉매 개요 |   |               |        |              |
|-------|---|---------------|--------|--------------|
| 촉매    | 양이온   | 음이온           | 농도 [M] | 용매           |
| 12    | Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>  | 1,2,3-트리아졸레이트 | 0.8    | 이소프로판올       |
| 13    | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> P <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> | 1,2,3-트리아졸레이트 | 1.0    | 이소프로판올       |
| 14    | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> P <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> | 1,2,4-트리아졸레이트 | 1.0    | 1-메톡시-2-프로판올 |
| 15    | Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>  | 벤조트리아졸레이트     | 0.8    | 이소프로판올       |
| 16    | Bz(Et <sub>3</sub> )N <sup>+</sup>  | 1,2,4-트리아졸레이트 | 1.0    | 2-에틸헥산올      |
| 17    | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> P <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> | 피리디노트리아졸레이트   | 1.7    | 1-메톡시-2-프로판올 |

<79>

**실시예 1 내지 3: 본 발명의 올리고중합 반응**

<80>

일반적인 절차

<81>

셉텀 밀봉을 갖는 압연 플랜지 용기를 2회 진공시키고, 아르곤으로 충전한다. 이러한 방법으로 준비한 용기에, 각각의 경우에 디이소시아네이트 5 ml를 주사기를 사용하여 도입한 후, 상응하는 양의 촉매 용액을 교반하면서 첨가한다. 촉매 번호에 관해서는 표 1 및 2를 참조하며, 표 3 내지 6의 "몰%" 숫자는 각각의 경우 각 실험에서 수득한 전환율을 실현하기 위해 사용된 촉매 및 사용된 디이소시아네이트의 목적량에 관한 것이다. 수득한 반응 혼합물은 오일 중탕 중에서 또는 교반된 가열 블럭 (예, H & P의 바리오매그(Variomag) 반응 블럭 형 48.2/RM) 중에서 원하는 온도에서 반응시킨다. 미리설정된 반응 시간 또는 마킹된 점도의 달성에 의해 정의된 반응의 종료 후, 반응 혼합물의 분액 (20 내지 40 mg)을 클로로포름 3 ml에 용해시키고, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 분석한다. 반응한 디이소시아네이트의 측정량은 촉매 활성의 척도이다. 촉매의 생성물 선택성을 측정하기 위해 HPLC 또는 <sup>13</sup>C-NMR에 의한 분석을 행한다. HPLC 분석의 경우, 우선 이소시아네이트기를 불활성화하기 위해, 그리고 UV 검출에 의해 더욱 용이하게 그들의 MPP 유도체 형태로 폴리이소시아네이트 혼합물의 개별 성분들을 검출할 수 있기 위해, 반응 혼합물 대략 50 mg을 아세토니트릴 중 과잉의 2-메톡시페닐피페라진 (MP P)과 반응시킨다. 이 분석은 각각의 경우 MPP 2 또는 3 몰과의 반응 생성물로서 가장 낮은 분자량을 갖는 올리고중합체, 즉 이상적인 구조 1, 2 및 3만을 고려한다. <sup>13</sup>C-NMR 분석의 경우, 촉매를 불활성화시키고 추가의 반응을 방지하기 위해, 반응 혼합물 0.5 ml를 사용된 촉매의 양을 기준으로 디-n-부틸 포스페이트의 화학양론적 양과 혼합한다. <sup>13</sup>C-NMR 분광 분석은 중수소화 클로로포름 중의 대략 50 % 농도 용액에서 이루어진다. 이 경우, 상기에 이미 기술한 바와 같이 "이상적인 구조" 뿐만이 아닌 모든 올리고중합체의 구조가 개략적으로 검출된다. 비교용 숫자는 따라서 우레트디온, 이소시아누레이트 및 이미노옥사디아진디온 구조 형태의 목적량 (몰)과 관련된 것이다.

<82>

2개 이상의 실험을 동시에 행하는 것이 통상적이다. 이 경우, 하나의 촉매의 2개 이상의 농도를 동시에 시험하거나, 또는 2개 이상의 촉매를 상이한 농도로 시험한다. 이 방법은 원칙적으로 1개, 2개 또는 그보다 더 많은 NCO 관능기를 갖는 모든 이용가능한 이소시아네이트로 행할 수 있다.

<83>

**비교예 1 내지 3**

<84>

상기 기재된 절차에 따라

<85>

- 벤질트리메틸암모늄 히드록시드 (참조 EP-A 0 010 589호 (사용된 생성물은 40 % 농도의 메탄올 용액으로서

상표명 트리톤(Triton(등록상표)) B 하에 알드리치에 의해 시판됨)),

- <86> - 트리-n-부틸포스핀 (참조 DE-A 16 70 720호 (촉매: 사이토프(Cytop(등록상표)) 340, 사이텍, 순물질)), 및
- <87> - 4-디메틸아미노피리딘 (참조 DE-A 37 39 549호 (촉매: DMAP, 알드리치, 순물질)의 문헌 촉매들과 여러가지 지방족 디이소시아네이트의 반응을 행한다. 이들 본 발명이 아닌 촉매들의 사용에 대한 선택된 분석적 결과 및 이론적 결과를 표 3 및 4에 제시한다. 뚜렷이 명백한 바와 같이 염류 구조의 테트라알킬암모늄 히드록시드는 매우 활성이나, 생성물 혼합물 중 낮은 우레트디온 분획을 제공한다. 공유 구조의 2가지 촉매는 생성물 혼합물 중 높은 우레트디온 분획을 제공할지라도, 낮은 활성을 가지므로, 특히 시클로지방족 디이소시아네이트 IPDI 및 H<sub>12</sub>MDI의 경우, 높은 촉매 농도가 사용된 경우조차 전환율이 매우 느리다.

**표 3**

<88>

| 비교예 | 반응                    |                  |           |            | 전환율<br>[%] <sup>1)</sup> | 생성물                            |                                   |                                     |
|-----|-----------------------|------------------|-----------|------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
|     | 촉매                    | 촉매<br>농도<br>[몰%] | 시간<br>[h] | 온도<br>[°C] |                          | 우레트<br>디온<br>[%] <sup>2)</sup> | 이소시아<br>누레이트<br>[%] <sup>2)</sup> | 이미노옥사<br>디아진디온<br>[%] <sup>2)</sup> |
| a   | 트리톤 B<br>(메탄올 중 40 %) | 0.035            | 0.25      | 60         | 42.7                     | 2.1                            | 94.4                              | 3.5                                 |
| b   | 트리-n-부틸포스핀            | 1.30             | 1.5       | 60         | 40.6                     | 69.7                           | 15.7                              | 14.6                                |

<sup>1)</sup> 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정 (전환율 = 100 - HDI의 양)  
<sup>2)</sup> HPLC에 의해 측정, 표에 열거된 3종에 대해 표준화 (이상적인 구조 1, 2 및 3)

**표 4**

<89>

| 비교예 | 반응                    |                  |           |            | 전환율<br>[%] <sup>1)</sup> | 생성물                         |                                    |
|-----|-----------------------|------------------|-----------|------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
|     | 촉매                    | 촉매<br>농도<br>[몰%] | 시간<br>[h] | 온도<br>[°C] |                          | 우레트디온<br>[몰%] <sup>2)</sup> | 이소시아<br>누레이트<br>[몰%] <sup>2)</sup> |
| 2a  | 트리톤 B<br>(메탄올 중 40 %) | 0.07             | 2.5       | 60         | 43.1                     | 2.1                         | 97.9                               |
| 2b  | 4-디메틸아미노피리딘           | 1.7              | 24        | 40         | 30.0                     | 98.8                        | 1.2                                |
| 2c  | 트리-n-부틸포스핀            | 2                | 5.5       | 40         | 18.7                     | 69.3                        | 30.7                               |
| 3a  | 트리톤 B<br>(메탄올 중 40 %) | 0.2              | 21.5      | 40         | 51.7                     | 1.2                         | 98.8                               |
| 3b  | 4-디메틸아미노피리딘           | 2                | 456       | 40         | 14.3                     | 97.8                        | 2.2                                |
| 3c  | 트리-n-부틸포스핀            | 2                | 48        | 40         | 3.9                      | 86.5                        | 13.5                               |

<sup>1)</sup> 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정 (전환율 = 100 - 단량체의 양)  
<sup>2)</sup><sup>13</sup>C-NMR 분광법에 의해 측정, 표에 열거된 2가지 유형의 구조에 대해 표준화

**표 5**

<90>

| 실시예 | 반응 | 전환율 | 생성물 |
|-----|----|-----|-----|
|-----|----|-----|-----|

| 1 | 축매<br>(표 1 및<br>2 참조) | 축매<br>농도<br>[몰%] | 시간<br>[h] | 온도<br>[°C] | [%] <sup>1)</sup> | 우레트<br>디온<br>[%] <sup>2)</sup> | 이소시아<br>누레이트<br>[%] <sup>2)</sup> | 이미노옥사<br>디아진디온<br>[%] <sup>2)</sup> |
|---|-----------------------|------------------|-----------|------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| a | 1                     | 0.06             | 0.33      | 60         | 30.1              | 59.2                           | 23.3                              | 17.6                                |
| b | 2                     | 0.19             | 2.0       | 60         | 44.6              | 22.6                           | 67.7                              | 9.7                                 |
| c | 3                     | 0.10             | 0.58      | 60         | 43.1              | 58.6                           | 16.5                              | 24.9                                |
| d | 4                     | 0.13             | 0.92      | 60         | 32.2              | 57.5                           | 34.5                              | 8.0                                 |
| e | 5                     | 0.15             | 5.0       | 60         | 33.9              | 74.6                           | 11.4                              | 14.0                                |
| f | 7                     | 0.65             | 3.5       | 60         | 57.3              | 34.9                           | 31.3                              | 33.7                                |
| g | 8                     | 0.13             | 0.5       | 60         | 27.8              | 24.3                           | 69.0                              | 6.7                                 |
| h | 9                     | 0.09             | 1.75      | 60         | 54.5              | 35.7                           | 56.9                              | 7.4                                 |
| i | 10                    | 0.03             | 0.5       | 60         | 18.1              | 40.0                           | 49.0                              | 10.0                                |
| j | 11                    | 0.01             | 1.25      | 60         | 47.7              | 12.3                           | 82.9                              | 4.9                                 |
| k | 12                    | 0.01             | 0.5       | 60         | 30.6              | 43.8                           | 34.9                              | 21.3                                |
| l | 13                    | 0.06             | 0.5       | 80         | 17.5              | 66.4                           | 15.0                              | 18.6                                |
| m | 14                    | 0.03             | 1.75      | 70         | 28.3              | 21.5                           | 71.5                              | 7.0                                 |
| n | 15                    | 0.05             | 1.0       | 70         | 34.2              | 35.4                           | 46.4                              | 18.2                                |
| o | 16                    | 0.07             | 1.0       | 60         | 29.9              | 26.3                           | 60.5                              | 13.2                                |
| p | 17                    | 0.03             | 5.5       | 60         | 38.7              | 50.9                           | 39.3                              | 9.8                                 |

<sup>1)</sup> 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정 (전환율 = 100 - HDI의 양)  
<sup>2)</sup> HPLC에 의해 측정, 표에 열거된 3종에 대해 표준화 (이상 구조 1, 2 및 3)

표 6

<91>

| 본 발명의 IPDI (실시예 2) 및 H <sub>12</sub> MDI (실시예 3) 올리고중합의 결과 |                       |                  |           |            |                          |                             |                                    |
|--|-----------------------|------------------|-----------|------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 실시예  | 반응                    |                  |           |            | 전환율<br>[%] <sup>1)</sup> | 생성물                         |                                    |
|  | 축매<br>(표 1 및<br>2 참조) | 축매<br>농도<br>[몰%] | 시간<br>[h] | 온도<br>[°C] |                          | 우레트디온<br>[몰%] <sup>2)</sup> | 이소시아누<br>레이트<br>[몰%] <sup>2)</sup> |
| 2  | 6                     | 0.5              | 0.25      | 40         | 48.0                     | 40.5                        | 59.5                               |
| 3  | 6                     | 0.5              | 0.08      | 40         | 35.5                     | 43.1                        | 56.9                               |

<sup>1)</sup> 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정 (전환율 = 100 - 단량체의 양)  
<sup>2)</sup><sup>13</sup>C-NMR 분광법에 의해 측정, 표에 열거된 2가지 유형의 구조에 대해 표준화

<92>

실시예 4

<93>

HDI 폴리이소시아네이트의 본 발명의 제조

<94>

우선 새로이 증류된 HDI 1680 g (10 몰)을 용존 기체를 제거하기 위해 1시간 동안 감압 (0.1 mbar) 하에 60 °C에서 3구 플라스크 교반 장치 중에서 교반한 다음, 건조 질소로 블랭킷하고 반응이 개시될 때까지 (1 또는 2 °C 정도의 온도 증가로 증명됨) 축매 용액 13으로 60 °C에서 교반하면서 혼합 적가한다. 추가 축매 (전체:축매 용액 4.6 g = 사용된 HDI 및 테트라데실(트리헥실)포스포늄 1,2,3-트리아졸레이트의 목표량 기준으로 축매 0.046 몰%)를 때때로 첨가함으로써 반응은 1시간에 걸쳐 60 내지 70 °C의 혼합물 온도에서 목표 전환율로 되며, 상기 목표 전환율은 굴절률  $n_D^{20}$ 에 의해 검출된다.  $n_D^{20} = 1.4668$ 에서 이소프로판올 중의 p-톨루엔술폰산 42 % 농도 용액 1.9 g을 첨가함으로써 추가 반응을 중단 ("정지")시킨다. 후속적으로, 이와 같이 수득한 조생성물을 숯-패스 증발기 중에서 120 °C/0.1 mbar에서 박막 증류시킴으로써 미반응 단량체를 제거한다. 증류 잔류물은 NCO 함량 23.0 %, 23 °C에서 점도 280 mPas, 유리 단량체 0.11 %의 데이터를 갖는 실질적으로 무색인 폴리이소시아네이트 수지 572.9 g (수지 수율 34.1 %에 상응)를 포함한다. 폴리이소시아네이트 수지의 구조적 조성은 상기 기재한 바에 따라 우레티디온 51 몰%, 이소시아누레이트 22.4 몰%, 이미노옥사디아진디온 26.6 몰%로서 측정된다. 회수된 HDI는 문제 없이 다시 사용할 수 있다.

**<95> 실시예 5: 사용예**

<96> 실시예 4에 따라 수득한 폴리이소시아네이트 10 g을 부틸 아세테이트 중 디부틸주석 디라우레이트 10 % 농도 용액 50 mg과 우선 혼합한 다음, 40 % 스티렌, 34 % 히드록시에틸 메타크릴레이트, 25 % 부틸 아크릴레이트 및 1 % 아크릴산으로부터 제조된, DIN 53 240에 따른 OH 함량 3 %, DIN 53402에 따른 산가 8 및 23 °C에서 점도 3500 mPas를 갖는 히드록실 함유 아크릴레이트 24.7 g (부틸 아세테이트 중 70 % 농도 용액 형태) (NCO:OH 비율 = 1.1:1)과 혼합하고, 이 혼합물을 유리 플레이트에 120 μm 필름 두께로 도포하고, 60 °C에서 30 분간 강제 건조시킨다. 그 결과, MEK로 100회 이중 마찰 후 어떠한 손상도 나타내지 않으며, 경도 HB의 연필을 사용하여 긁힐 수 없는 투명한 고광택 코팅 필름을 수득하였다.