



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

(45) 공고일자 2010년08월25일  
 (11) 등록번호 10-0978175  
 (24) 등록일자 2010년08월19일

(51) Int. Cl.  
*C08G 18/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2003-0044587  
 (22) 출원일자 2003년07월02일  
 심사청구일자 2008년06월26일  
 (65) 공개번호 10-2004-0004131  
 (43) 공개일자 2004년01월13일  
 (30) 우선권주장  
 10229781.9 2002년07월03일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US19824518761 A1  
 US19764115373 A1  
 전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자  
**바이엘 악티엔게젤샤프트**  
 독일 데-51368 레버쿠젠  
 (72) 발명자  
**브라암, 마르틴**  
 독일데-51519오텐탈퀴켄베르거스트라췌67  
**빌메스, 오스발트**  
 독일데-51061 쾰른에드문트-테르-메르-스트라췌28  
**시몬, 요아힘**  
 독일데-40589뒤셀도르프암브로이히그라벤62데  
 (74) 대리인  
**김영, 장수길**  
 심사관 : 김은정

**(54) 단량체 함량이 낮은 TDI 삼량체의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔(TDI)을 기재로 하는 단량체 함량이 낮은 삼량체를 제조하는 신규 제조 방법에 관한 것이다. 촉매첨가 삼량체화는 80 중량% 이상의 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔을 함유하는 20 내지 80 중량%의 디이소시아네이트 성분, 20 내지 80 중량%의 용매 및 0 내지 20 중량%의 알코올 성분, 및 또한 디알킬아미노메틸기를 함유하는 페놀성 촉매의 혼합물에서 수행된다. 삼량체화가 진행되는 중에, 하나 이상의 단계에서 추가의 2,4-디이소시아네이트톨루엔 단량체가 계량 투입된다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- a) 20℃ 내지 120℃의 온도에서
  - A) 80 중량% 이상의 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔을 함유하는, 혼합물의 총량을 기준으로 20 내지 80 중량%의 디이소시아네이트 성분,
  - B) 혼합물의 총량을 기준으로 20 내지 80 중량%의 용매 및
  - C) 혼합물의 총량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 알코올 성분, 및 또한
  - D) 디알킬아미노메틸기를 함유하는 페놀성 촉매의 혼합물을 반응시키고,
- b) 삼량체화가 진행되는 중에, 하나 이상의 단계에서, 사용된 디이소시아네이트의 양을 기준으로 추가로 0.1 내지 25 중량%의 2,4-디이소시아네이트톨루엔 단량체를 계량 투입하고,
- c) 촉매 활성 억제제를 첨가하여 반응을 종결시키는 것을 포함하는, 이소시아누레이트기 및 0.1 중량% 미만의 디이소시아네이트 단량체를 함유하는 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔을 기재로 하는 용매-함유 폴리 이소시아네이트의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 삼량체화가 진행되는 중에 추가로 계량 투입된 2,4-디이소시아네이트톨루엔 단량체의 양이 10 내지 20 중량%인 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 삼량체화가 진행되는 중에 추가로 계량 투입된 2,4-디이소시아네이트톨루엔 단량체의 양이 1 내지 10 중량%인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 한 분자에 디알킬아미노메틸기(알킬=C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 쇠)와 페놀성 OH기를 모두 함유하는 촉매를 사용하는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 페놀, p-이소노닐페놀 또는 비스페놀 A를 디메틸아민 및 포름알데히드와 반응시켜 얻어진 마니히(Mannich) 염기를 함유하는 촉매를 사용하는 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 삼량체화가 50 내지 80℃의 온도에서 수행되는 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 2,4- 대 2,6-디이소시아네이트톨루엔의 중량비가 3:2 내지 9:1인 혼합물을 출발 디이소시아네이트로서 사용하는 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0001] <관련 출원들과의 연계>
  - [0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(a)-(d)하에서 2003년 2월 7일에 제출된 독일 특허 출원 제10229781.9호의 우선권을 주장한다.
  - [0003] 본 발명은 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔(TDI)을 기재로 하는 단량체 함량이 낮은 삼량체의 신규 제조 방법에 관한 것이다.
  - [0004] 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 제법은 오랜기간 동안 공지되어 왔고, 많은 문헌(예, [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Volume 8, 136 페이지 이하, Georg Thieme verlag Stuttgart 1952; H.Wagner, H.F.Sarx, Lackkunstharze 5th Edition, 153 페이지 이하, Carl Hanser Verlag Munich 1971; DE-A 4 428 107, US-A 2 993 870; DE-A 1 201 992; DE-A 2 452 532; J. prakt. Chem. 336, pp.185-200, 1994])에 개시되어 있다. 지방족 디이소시아네이트를 기재로 하는 삼량체 및 방향족 디이소시아네이트를 기재로 하는 삼량체 모두 일반적으로 페인트 베이스 물질로, 또 폴리우레탄 엘라스토머 및 폴리우레탄 발포체로서 사용된다.
  - [0005] 직업상의 건강 관점에서 단량체 함량이 낮은 삼량체 생성물 등급이 바람직하다. 이러한 생성물들은 삼량체화 반응후에 잉여 단량체를 증류 분리하거나 또는 단량체의 거의 대부분이 보다 고차의 올리고머 이소시아누레이트로 전환될때까지 고전환율을 향해 상기 삼량체화 반응을 교반함으로써 제조된다. 후자의 방법은 2,4-톨루엔 디이소시아네이트의 경우와 같이 사용된 디이소시아네이트가 반응성이 서로 다른 2개의 이소시아네이트기를 가질 때 우선적으로 성공적이다. 이런 방식으로, 이런 종류의 용매-함유 생성물이 TDI 단량체 함량(톨루엔 디이소시아네이트 이성체의 합) 0.5% 미만(예, 바이엘 아게(Bayer AG)의 시판 생성물인 데스모두르(Desmodur) IL, 부틸 아세테이트 중 50%, NCO 함량 8.0%)으로 제조될 수 있다.
  - [0006] TDI-기재 생성물의 라벨링을 엄격하게 한 결과, 실질상 단량체 무함유 등급, 즉 TDI 함량이 0.1% 미만인 생성물에 대한 관심이 매우 부각되게 되었다. 이러한 목적을 이루기 위해서, TDI-기재 코팅계의 출발 베이스 물질은 실질상 TDI를 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.1중량% 미만으로 함유해야 한다.
  - [0007] 원칙상, 이러한 목적은 삼량체화를 훨씬 더 높은 전환율, 따라서 훨씬 더 높은 분자량으로 진행함으로써 간단하게 이루어질 수 있다. 그러나, 이러한 접근법은 한편으로는 점도를 증가시키며, 다른 한편으로는 반응성 이소시아네이트기가 더욱더 적은 생성물을 얻게 한다. 더욱이, 이러한 수단은 다른 페인트 베이스 물질과 혼합할 경우 혼화성에 더욱더 많은 영향을 미친다.
  - [0008] 그러나, 다른 방식으로도 단량체 함량을 감소시키기 위한 노력은 계속되어 왔다.
  - [0009] 예를 들어, JP-A 56 059 828에는 평형 상태를 이동시키기 위해 삼량체에 대한 비용매의 사용이 개시되어 있다. 예를 들어, "박막화된 TDI 삼량체"에 대한 증류 방법(예, DE-A 3 420 923, DE-A 19 618 230, DE-A 712 840) 및 이후의 우레탄화 같은, 전처리 또는 후처리 단계를 이용하는 방법이 공지되어 있다(예, DE-A 3 928 503, US-A 3 384 624, DE-A 2 414 413, DE-A 19 523 657, JP-A2 000 273 142). 저온에서의 선택적인 삼량체화에 특히 적당한 방법이 논의되어 있다(JP-A 63 260 915). 그러나, 개시된 모든 방법들은 매우 복잡하고, 종종 다단적인 공업적 공정들을 유도하며, 매우 긴 반응 시간 및 따라서 불량한 공간/시간 수율과 관련되어 있고(거나) 실험실 단계에서 공업적 규모로 전이될 수 없다.
- 발명이 이루고자 하는 기술적 과제**
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 추가의 공정 단계 또는 TDI 단량체를 분리하는 추가의 물리적 분리에 대한 필요성 없이 실질상 단량체-무함유의 TDI 삼량체 용액을 제조하는 간단한 방법을 제공하는 데 있다.
  - [0011] 본 발명의 목적은 하기에 보다 상세하게 기재된 본 발명의 방법에 의해 이루어졌다.
  - [0012] 본 발명은 20℃ 내지 120℃의 온도에서
  - [0013] A) 80 중량% 이상의 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔을 함유하는 20 내지 80 중량%의 디이소시아네이트 성분,
  - [0014] B) 20 내지 80 중량%의 용매 및
  - [0015] C) 0 내지 20 중량%의 알코올 성분, 및 또한

[0016] D) 디알킬아미노메틸기를 함유하는 페놀성 촉매의 혼합물에서 촉매첨가 삼량체화 반응을 수행하고, 삼량체화가 진행되는 중에, 하나 이상의 단계에서 사용된 디이소시아네이트의 양을 기준으로 추가로 0.1 내지 25 중량%의 2,4-디이소시아네이트톨루엔 단량체를 계량 투입하고, 후속적으로 적합한 경우 촉매 활성 억제제(정지)를 첨가함으로써 반응을 종결시키는 것을 특징으로 하는, 이소시아누레이트기 및 0.1 중량% 미만의 디이소시아네이트 단량체를 함유하는 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔을 기재로 하는 용매-함유 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법을 제공한다.

**발명의 구성 및 작용**

[0017] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 달리 특별히 명기되지 않는다면, 모든 숫자범위, 양, 수치 및 백분율, 예를 들어 물질의 양, 반응의 시간 및 온도, 양의 비율, 분자량에 대한 수치 및 명세서의 하기 부분에 있는 기타의 것들은, 수치, 양 또는 범위와 함께 "약" 이라는 단어가 특별히 명시되지 않더라도 "약" 이라는 단어가 서언에 있는 것처럼 읽혀질 것이다.

[0018] 본 발명의 방법은 명백하게 생성물의 잔여 단량체 함량을 최소화하려는 목적과는 상반된다. 일반적인 관점에서, 장기간의 반응 시간은 단량체 전환율을 증가시키고, 반면에 단축은 그 반대를 야기시킴에 틀림없다. 따라서, 반응 동안 추가로 단량체를 계량 투입하는 경우, 그 단량체 부분에는 짧은 반응 시간만이 허용될 것이고, 따라서 단량체의 함량이 상대적으로 증가하는 경향을 보일 것이다. 그러나, 실험상, 추가량의 2,4-디이소시아네이트톨루엔의 계량 투입이 잔여 단량체 분획을 TDI 0.1 중량% 미만까지 현저히 감소시킨다는 것을 알게 되었다.

[0019] 본 발명의 방법은 이소시아누레이트기 및 0.10 중량% 미만의 자유 TDI, 바람직하게는 0.05 중량% 미만의 자유 TDI를 함유하는 폴리이소시아네이트 용액을 제조하는 데 사용된다.

[0020] 본 발명의 방법에서, 삼량체화가 진행되는 중에 추가적으로 계량 투입되는 2,4-디이소시아네이트톨루엔 단량체의 양은 사용된 디이소시아네이트의 양을 기준으로 바람직하게 10 내지 20 중량%, 보다 더 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다.

[0021] 본 발명에 따르면, 디이소시아네이트 성분 A)로서는 이소시아네이트기를 함유하는 화합물, 및 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔을 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 함유하는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 바람직하게는 다른 이소시아네이트 성분과 혼합하지 않고 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0022] 2,4- 및(또는) 2,6-디이소시아네이트톨루엔 이외에도, 이소시아네이트 성분 A)에는 또한

[0023] 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족으로 부착된 이소시아네이트기를 갖는 모노이소시아네이트류, 예를 들어 스테아릴 이소시아네이트, 나프틸 이소시아네이트;

[0024] 지방족, 지환족, 아르지방족 및(또는) 방향족으로 부착된 이소시아네이트기를 갖는 디이소시아네이트류, 예를 들어 1,4-디이소시아네이트부탄, 1,6-디이소시아네이트헥산(HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아네이트펜탄, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 또는 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이트헥산, 1,10-디이소시아네이트데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트시클로헥산(IMCI), 비스(이소시아네이트메틸)노르보르난, 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트톨루엔(TDI), 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄 및 고차동족체, 1,5-디이소시아네이트나프탈렌, 디프로필렌 글리콜 디이소시아네이트;

[0025] 트리이소시아네이트류 및(또는) 고관능성의 이소시아네이트류, 예를 들어 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트(노난 트리이소시아네이트), 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트 또는 이러한 이소시아네이트 화합물의 임의의 원하는 혼합물이 포함될 것이다.

[0026] 이소시아네이트 성분 A)로서 혼합물로서의 TDI 이외에도, 상기한 디이소시아네이트류 및 트리이소시아네이트류로부터 유래되며, 예를 들어 우레탄화, 뷰렛화, 알로판산화(allophanatization) 또는 삼량체화와 같은 올리고머화 반응에 의해 제조되는 변형된 이소시아네이트 화합물로 불리는 것들을 사용하는 것 또한 가능하다.

[0027] 이성체 2,4- 및 2,6- 톨릴렌 디이소시아네이트의 혼합물, 특히 2,4-TDI 75 내지 85 중량%와 2,6-TDI 25 내지 15 중량%의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이 혼합물에서 2,4 대 2,6-TDI의 중량비는 바람직하게

3:2 내지 9:1이다.

- [0028] 용매 B)로서는 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산, 클로로벤젠, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸글리콜 아세테이트, 펜틸 아세테이트, 헥실 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아세톤, N-메틸피롤리돈, 메틸 에틸 케톤, 정제 석유, 치환도가 높은 방향족 화합물, 예컨대 솔벤트 나프타(Solvent Naphtha<sup>?</sup>), 솔베쏘(Solvesso<sup>?</sup>), 셸솔(Shellsol<sup>?</sup>), 이소파(Isopar<sup>?</sup>), 나파(Nappar<sup>?</sup>) 및 디아솔(Diasol<sup>?</sup>)이란 상품명으로 판매되는 것들, 중벤젠, 테트라린, 데칼린 및 탄소 원자수 6 초과인 알칸, 프탈레이트, 솔포네이트 및 포스페이트와 같은 통상적인 가소제, 및 또한 이러한 용매의 혼합물을 폴리우레탄 화학에서 일반적인 희석액으로 사용할 수 있다. 본 발명에서 용매의 농도는 20 내지 80 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%로 맞춘다.
- [0029] DE-A 4 428 107 및 DE-A 506 004에 개시된 지방족 디이소시아네이트를 기재로 하는 폴리이소시아네이트류가 용매 B)로서 더욱 적합하다. 이러한 방법에 의하여 쉽게 증발되지 않는 용매를 함유하는 단량체 함량이 낮은 높은 TDI 삼량체를 얻을 수 있다.
- [0030] 삼량체화 반응을 개시하고 촉진하기 위해 적합한 촉매 C)에는 심지어 비교적 높은 온도에서도 TDI의 선택적인 혼입을 유도하는 특별한 계가 포함된다. 이러한 종류의 촉매계는 페놀성 OH기 및 방향족 화합물에 부착된 N,N-디알킬아미노메틸기(알킬: 산소 또는 황에 의해 분리될 수 있는 탄소 원자 1 내지 18개를 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬쇄 및(또는) 알킬렌쇄)를 갖는다.
- [0031] 이러한 기들은 2종 이상의 분자에 분포되어 있거나 1종 이상의 방향족 화합물에 위치할 수 있다. 촉매계로서 한 분자에 히드록실기 및 디알킬아미노메틸기 모두를 함유하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 디알킬아미노메틸기가 방향족 히드록실기에 대해 오르토 위치에 있는 계를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0033] 언급될 수 있는 예로는 예를 들어 문헌[DE-A 2 452 531 또는 Synth.Commun.(1986), 16, 1401-9]에 따라, 예를 들어 페놀, p-이소노닐페놀 또는 비스페놀을 기재로 하여 디메틸아민 및 포르말데히드와 반응시켜 얻어진 하기의 마니히(Mannich) 염기가 포함된다.
- [0034] 본 발명의 삼량체화 반응은 20 내지 120℃, 바람직하게는 50 내지 80℃에서 수행된다.
- [0035] 본 발명의 중요한 점은 삼량체화 반응 중에 1회 또는 적합한 경우 반복적으로, 추가량의 2,4-디이소시아네이트 톨루엔을 반응상에 첨가하여 생성물에 잔여 TDI의 함량을 두드러지게 감소시키는 것이다. 본 발명에서 2,4-디이소시아네이트톨루엔은 순수할 수도 있고, 본 발명의 다른 디이소시아네이트 성분 A)와 혼합물로서 존재하거나, 또는 본 발명에 따른 용매 B)중에 용액상태로 존재할 수 있다.
- [0036] 디이소시아네이트는 보통 TDI 잔여 단량체 함량이 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만 및 특히 바람직하게는 1 중량% 미만에 이를 때에, 사용된 디이소시아네이트 성분 단량체의 총량을 기준으로 바람직하게는 10 중량% 미만, 특히 바람직하게는 5 중량% 미만으로 첨가한다. 잔여 단량체 함량은 기체 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다. 또한 실험상 잔여 단량체 함량과 NCO 함량간의 관계에 대한 상관 곡선으로 측정될 수도 있다.
- [0037] 촉매 D)는 순수한 물질로서 또는 적합한 경우 용액으로 2 이상의 소량으로 나누어서 또는 연속해서 사용한다. 제조를 위해 사용된 활성 촉매 D)의 총량은 0.003 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량%이다. 반응 시간은 일반적으로 1 내지 100시간, 바람직하게는 10 내지 25시간이다. 온도는 바람직하게 50 내지 80℃이다.
- [0038] 삼량체화 반응은 결국에는 바람직하게 예를 들어 수소산(protic acid), 산 염화물 또는 메틸화 화합물, 예컨대 메틸 톨루엔술포네이트와 같은 촉매 활성 억제제를 첨가함으로써 종결시킨다.
- [0039] TDI의 독창적인 삼량체화 중에는 놀랍게도 디이소시아네이트 단량체(바람직하게는 2,4-TDI)가 추가로 첨가되었을 때 폴리이소시아네이트의 TDI 최종 함량이 증가하지 않고 감소된다는 것이 관찰되었다. 이러한 방법으로 놀랍게도 실질상 단량체-무함유의 TDI 삼량체 용액을 제조하는 것이 가능하다.
- [0040] 더욱이, 삼량체화 반응의 종결후에, 반응 생성물을 낮은 분자량의 화합물 및(또는) 히드록실-함유 중합 화합물로 더 변형시킬 수 있다.
- [0041] 본 발명의 방법에 따라 제조된 폴리이소시아네이트는 대기 중 수분의 영향하에서 경화될 수 있는 유용한 코팅

물질이다. 이들은 또한 접착 증진제, 접착제, 인쇄용 잉크, 밀봉제 및 폴리우레탄 성형제에 또는 이들의 제조를 위해 사용될 수 있다.

[0042] 특히 바람직하게 이들은 그 자체로 공지된 이소시아네이트-반응성 화합물을 갖는 2-성분계에서 가교제로서 사용된다. 이들에는 예를 들어, 히드록시-관능성 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리부타디엔 및 상기 기재된 히드록시-관능성 중합체의 혼성 형태가 포함된다.

[0043] 저분자량의 디올 및 폴리올, 이량체 지방 알코올 및 삼량체 지방 알코올, 및 아미노-관능성 화합물 또한 2K(2-성분)계에서 사용될 수 있다.

[0044] 또한, 블록된 이소시아네이트-반응성 화합물과 1-성분계를 배합하는 것이 가능한데, 유사하게, 본 발명의 방법에 의해 생성된 생성물은 또한 코팅 물질로 또는 코팅 물질에 블록된 형태로 사용될 수 있다. 이러한 경우에 건조는 비교적 높은 온도, 최대 약 200°C에서 수행된다.

[0045] 본 발명의 공정 생성물 이외에도, 또한 다른 보조제 및 첨가제, 예를 들어 일반적인 습윤제, 균일제, 피막 방지제, 소포제, 용매, 실리카, 알루미늄 실리케이트 및 고비점 왁스와 같은 무광택제, 점도조절제, 안료, 염료, UV 흡수제, 및 열 및 산화적 분해에 대한 안정화제 또한 코팅제에 사용될 수 있다.

[0046] 얻어진 코팅 물질은 임의의 원하는 기재, 예를 들어 목재, 플라스틱, 가죽, 종이, 직물, 유리, 세라믹, 석고, 석조, 금속 또는 콘크리트를 코팅하는 데 사용될 것이다.

[0047] 이들은 분무, 브러싱, 플러딩(flooding), 주입, 액침 및 압연 같은 일반적인 도포 방법에 의해 도포될 수 있다. 코팅 물질은 투명코팅 물질의 형태 및 또한 착색된 페인트의 형태로 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명의 생성물로부터 생성된 코팅물은 20°C에서 일반적으로 몇 분 내지 몇 시간 동안 경화되어 고품질의 코팅물을 형성한다. 별법으로, 경화는 저온(-5°C 까지)에서 수행될 수도 있고, 최대 200°C의 고온에서 가속화된 형태로 수행될 수도 있다.

[0049] <실시예>

[0050] "부" 및 "%"로 주어진 모든 숫자는 중량에 의한 것이다. NCO 함량은 당업자에게 공지된 바대로, 적정에 의해 측정되었다.

[0051] **비교예 1**

[0052] 교반기에서, 부틸 아세테이트 500g 및 데스모두르(Desmodur<sup>2</sup>) T80(2,4-디이소시아네이트톨루엔 80%와 2,6-디이소시아네이트톨루엔 20%의 혼합물) 500g을 50°C에서 촉매 용액(크실렌 중 비스페놀 A/디메틸아민을 기재로 하는 마니히 염기의 35% 용액의 희석액(부틸 아세테이트 중 40%)) 4.4g과 계속해서 혼합 및 교반하였다. 이 배치를 NCO 함량이 8.0%로 떨어질 때까지 교반하였다. 삼량체화 반응을 종결시키기 위해, 얻어진 생성물을 (첨가된 촉매량을 기준으로 한) 1.5배 중량의 메틸 톨루엔술포네이트와 혼합하고 1시간동안 80°C에서 가열하였다. 용매를 첨가하여 고형분 함량을 50%로 조정하였다. 생성물은 하기의 특징들을 갖는다:

[0053] NCO 함량: 8.0%

[0054] 고형분 함량: 50%

[0055] 23°C에서 점도: 1100 mPas

[0056] 자유 TDI 함량: 0.30%(GC로 측정)

[0057] **비교예 2**

[0058] 교반기에서, 부틸 아세테이트 500g 및 데스모두르(Desmodur<sup>2</sup>) T80(2,4-디이소시아네이트톨루엔 80% 와 2,6-디이소시아네이트톨루엔 20%의 혼합물) 500g을 50°C에서 촉매 용액(부틸 아세테이트 중 80%, 페놀/디메틸아민을 기재로 하는 마니히 염기) 4.5g과 계속해서 혼합 및 교반하였다. 이 배치를 NCO 함량이 8.0%로 떨어질 때까지 교반하였다. 삼량체화 반응을 종결시키기 위해, 얻어진 생성물을 (첨가된 촉매량을 기준으로 한) 1.5배 중량의 메틸 톨루엔술포네이트와 혼합하고 1시간동안 80°C에서 가열하였다. 용매를 첨가하여 고형분 함량을 50%로 조절하였다. 생성물은 하기의 특징들을 갖는다:

[0059] NCO 함량: 8.0%

- [0060] 고형분 함량: 50%
- [0061] 23℃에서 점도: 1400 mPas
- [0062] 자유 TDI 함량: 0.53%(GC로 측정)
- [0063] 실시예 1(본 발명에 따른 방법)
- [0064] 교반기에서, 부틸 아세테이트 500g 및 데스모두르(Desmodur<sup>?</sup>) T80(2,4-디이소시아네이토톨루엔 80%와 2,6-디이소시아네이토톨루엔 20%의 혼합물) 500g을 50℃에서 촉매 용액(크실렌 중 비스페놀 A/디메틸아민을 기체로 하는 마니히 염기의 35% 용액의 희석액(부틸 아세테이트 중 40%)) 5.9g과 계속해서 혼합 및 교반하였다. NCO 함량이 10.45% 및 8.7% 일때 먼저 2,4-디이소시아네이토톨루엔 40g을 첨가하고 이후에 20g을 연속적으로 첨가하였다. 이 배치를 NCO 함량이 8.0%로 떨어질 때까지 더 촉매화 및 교반하였다. 삼량체화 반응을 종결시키기 위해, 얻어진 생성물을 (첨가된 촉매량을 기준으로 한) 1.5배 중량의 메틸 톨루엔술포네이트와 혼합하고 1시간동안 80℃에서 가열하였다. 용매를 첨가하여 고형분 함량을 50%로 맞추었다. 생성물은 하기의 특징들을 갖는다:
- [0065] NCO 함량: 8.0%
- [0066] 고형분 함량: 50%
- [0067] 23℃에서 점도: 1300 mPas
- [0068] 자유 TDI 함량: 0.05%(GC로 측정)
- [0069] 실시예 2(본 발명에 따른 방법)
- [0070] 교반기에서, 부틸 아세테이트 500g 및 데스모두르(Desmodur<sup>?</sup>) T80(2,4-디이소시아네이토톨루엔 80%와 2,6-디이소시아네이토톨루엔 20%의 혼합물) 500g을 50℃에서 촉매 용액(크실렌 중 비스페놀 A/디메틸아민을 기체로 하는 마니히 염기의 35% 용액의 희석액(부틸 아세테이트 중 40%)) 6.17g과 계속해서 혼합 및 교반하였다. NCO 함량이 9.05%일때 2,4-디이소시아네이토톨루엔 30g을 첨가하였다. 이 배치를 NCO 함량이 8.0%로 떨어질 때까지 더 촉매화 및 교반하였다. 삼량체화 반응을 종결시키기 위해, 얻어진 생성물을 (첨가된 촉매량을 기준으로 한) 1.5배 중량의 메틸 톨루엔술포네이트와 혼합하고 1시간동안 80℃에서 가열하였다. 용매를 첨가하여 고형분 함량을 50%로 조정하였다. 생성물은 하기의 특징들을 갖는다:
- [0071] NCO 함량: 8.0%
- [0072] 고형분 함량: 50%
- [0073] 23℃에서 점도: 1500 mPas
- [0074] 자유 TDI 함량: 0.09%(GC로 측정)
- [0075] 예시를 목적으로 본 발명을 앞에서 상세하게 기재하였지만, 그러한 상세한 기재는 단지 상기 목적을 위한 것이며, 특허청구범위에 의해서 제한된 것을 제외하고는 본 발명의 취지와 범주를 벗어나지 않는 한 당업자에 의해 변형될 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

**발명의 효과**

- [0076] 직업상의 위생 관점에서 TDI 단량체 함량이 낮은 삼량체 생성물에 대한 관심이 매우 부각되어 왔다. 그러나, TDI 삼량체화에 대한 종래의 방법들은 TDI 단량체 함량이 낮은 생성물을 얻을 수 없었거나, 또는 복잡한 다단계 공정들이 요구되었으며, 공간/시간 수율이 불량하였으며, 공업적 규모로 수행될 수 없는 방법들이었다. 놀랍게도, 본 발명의 방법에 의해 TDI 단량체를 분리하는 추가의 공정이 필요없는 간단한 방법으로 실질상 단량체 무함유의 TDI 삼량체 용액을 제조할 수 있었다.