(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 7 월 4 일 (04.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/144331 A1

(51) 국제특허분류:
C07D 251/32 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/021946

(22) 국제출원일: 2023 년 12 월 28 일 (28.12.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0187696 2022 년 12 월 28 일 (28.12.2022) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (**HANWHA SOLUTIONS CORPORATION**) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 심유진 (**SIM, Yujin**); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 채승원 (**CHAE, Seung Won**); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR). 우은지 (**WOO, Eun Ji**); 34128 대전광역시 유성구 가정로76, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2024/144331 A1

(54) Title: XYLENE DIISOCYANATE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING ISOCYANURATE

(54) 발명의 명칭: 자일렌 디이소시아네이트 조성물 및 이소시아누레이트의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a xylene diisocyanate composition and a method for producing isocyanurate using same, wherein the content of chloromethylbenzyl isocyanate in the xylene diisocyanate composition is optimized, whereby it is possible to produce, with high reaction efficiency, isocyanurate having excellent film drying properties, coating heat resistance, weather resistance, and compatibility with a solvent, due to optimized reactivity to prevent a gelation reaction, and also reuse same due to excellent storage stability of the xylene diisocyanate composition recovered after reaction.

(57) 요약서: 본 발명은 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량을 최적화함으로써, 겔화 반응이 나타나지 않도록 최적화된 반응성으로 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋고 내후성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 높은 반응 효율로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 반응후 회수된 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 우수한 보관 안정성으로 재사용 가능한, 자일렌 디이소시아네이트 조성물 및 이를 이용하여 이소시아누레이트의 제조 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 자일렌 디이소시아네이트 조성물 및 이소시아누레이트의 제조 방법

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2022년 12월 28일자 한국 특허 출원 제10-2022-0187696호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 자일렌 디이소시아네이트 조성물 및 이를 이용하여 이소시아누레이트의 제조 방법에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 폴리우레탄 수지는 일반적으로 폴리이소시아네이트와 활성수소기 함유 화합물과의 반응에 의해 제조되어 있고 예를 들면 도료, 접착제, 엘라스토머 등으로서 각종 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 또한 전자제품, 자동차 내장제, 잉크 코팅용 경화제 등에 사용되고 있다. 폴리우레탄 수지 제조에 이용되는 폴리이소시아네이트로서, 예를 들면 자일렌 디이소시아네이트를 이소시아누레이트화 촉매의 존재 하에서 이소시아누레이트화 반응시켜 얻어진 폴리이소시아네이트 조성물이 제안되어 있다.

[7]

[8] 한편, 최근에 포장방법으로서 포장의 강도, 상품 보호성, 포장시의 작업 적성, 포장에 의한 선전 효과, 필름의 저렴한 대량 공급에 따른 포장 비용의 절감 등의 이유로 인해, 복합 플렉시블 패키징(flexcible packaging)이 현저하게 발전해 오고 있다. 이러한 필름이나 시이트의 적층체의 제조에 사용되는 접착제로서는 접착성능이나 내한, 내열성이 우수한 점, 각종 플라스틱이나 금속박 등의 기재에 대한 적응 범위가 넓은 점 등으로부터, 일반적으로는 활성수소기를 갖는 주제와 이소시아누레이트기를 갖는 경화제로 이루어진 2액형 폴리우레탄계 접착제가 주류가 되고 있다.

[9]

[10] 이러한 적층 접착제의 일례로, 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올, 분자 말단에 카복실기를 갖는 폴리에스테르 수지 혼합물, 오르토인산 또는 그 에스테르 화합물, 및 유기 이소시아네이트 화합물, 추가로 필요하다면 실란 커플링제를 함유하여 이루어진 접착제 조성물 등이 알려져 있고, 이러한 유기 이소시아네이트 화합물로서는 톨릴렌 디이소시아네이트의 우레탄 변성체나 이소시아누레이트 변성체가 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

[11]

[12] 또한, 이소시아누레이트 제조시 보관 안정성을 위해 산화방지제 계열의 힌더드 페놀계 화합물, 예컨대, 부틸레이티드하이드록시톨루엔(Butylated _Hydroxy_Toluene, BHT)를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, BHT 등은 인체 또는 환경에 유해한 물질로 알려져 있어 사용에 제한이 있을 뿐만 아니라, 장기 보관시 변색 이슈가 도출되며, 반응성 저하 및 촉매량 증가 등의 문제가 나타나는 것으로 알려져 있다.

[13]

[14] 따라서, 폴리이소시아네이트를 함유한 경화제로 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋고 내후성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 높은 반응 효율로 제조할 수 있는 기술 개발이 요구된다.

[15]

[16] **[선행기술문헌]**

[17] **[특허문헌]**

[18] 대한민국 특허공개공보 제10-2002-0092704호

[19] 일본 특허공개공보 제2017-222812호

[20]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[21] 본 발명은 자일렌 디이소시아네이트 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 포함하며, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 최적 범위로 포함하여, 우수한 보관 안정성를 가지면서, 이와 동시에 이소시아누레이트를 높은 반응 효율로 제조할 수 있는 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 제공하고자 한다.

[22]

[23] 본 발명은 또한, 상술한 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 사용하여 이소시아누레이트화 반응을 수행함으로써, 겔화 반응이 나타나지 않도록 최적화된 반응성으로 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋고 내후성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 높은 반응 효율로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 반응후 회수된 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 우수한 보관 안정성으로 재사용 가능한, 이소시아누레이트의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[24]

과제 해결 수단

[25] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 자일렌 디이소시아네이트 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 포함하며, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트는 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 초과부터 0.3 중량% 이하까지 포함하는,

[26] 자일렌 디이소시아네이트 조성물이 제공된다.

[27]

[28] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 이소시아누레이트화 촉매의 존재 하에서 이소시아누레이트화 반응시키는 단계를 포함하고,

[29] 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물은, 자일렌 디이소시아네이트 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 포함하며, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트는 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 초과부터 0.3 중량% 이하까지 포함하는 것인,

[30] 이소시아누레이트의 제조 방법이 제공된다.

[31]

발명의 효과

[32] 본 발명에 따르면, 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량을 최적화함으로써, 우수한 보관 안정성를 가지면서, 이와 동시에 이소시아누레이트를 높은 반응 효율로 제조 가능한 우수한 효과를 갖는다.

[33]

[34] 또한, 본 발명의 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 사용하여 이소시아누레이트화 반응을 수행함으로써, 겔화 반응이 나타나지 않도록 최적화된 반응성으로 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋고 내후성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 높은 반응 효율로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 반응 후 회수된 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 우수한 보관 안정성으로 재사용 가능한 우수한 효과를 갖는다.

[35]

발명의 실시를 위한 형태

[36] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[37]

[38] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[39]

[40] 참고로, 본 명세서에서 "중량부 (part by weight)"란 어떤 물질의 중량을 기준으로 나머지 물질의 중량을 비로 나타낸 상대적인 개념을 의미한다. 예를 들어, A 물질의 중량이 50 g이고, B 물질의 중량이 20 g이고, C 물질의 중량이 30 g으로 포

함된 혼합물에서, A 물질 100 중량부 기준 B 물질 및 C 물질의 양은 각각 40 중량부 및 60 중량부인 것이다.

[41]

[42] 한편, "중량% (% by weight)" 란 전체의 중량 중 어떤 물질의 중량의 중량을 백분율로 나타낸 절대적인 개념을 의미한다. 상기 예로 든 혼합물에서, 혼합물 전체 중량 100 % 중 A 물질, B 물질, 및 C 물질의 함량은 각각 50 중량%, 20 중량%, 30 중량%인 것이다. 이 때, 각 성분 함량의 총합은 100 중량%를 초과하지 않는다.

[43]

[44] 이하, 본 발명의 자일렌 디이소시아네이트 조성물 및 이를 이용한 이소시아누레이트의 제조 방법에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

[45]

[46] **자일렌 디이소시아네이트 조성물**

[47]

[48] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 자일렌 디이소시아네이트와 함께 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 소정 비율로 최적화한 자일렌 디이소시아네이트 조성물이 제공된다.

[49]

[50] 일예로, 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물은, 자일렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트를 제조하기 위한 것이며, 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량을 최적화한 것으로 특징으로 한다.

[51]

[52] 본 발명의 일 구현예에 따른 자일렌 디이소시아네이트 조성물은, 자일렌 디이소시아네이트(XDI) 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트(chloromethyl benzyl isocyanate: CMBI)를 함유하는 것으로, 특히 CMBI는 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 최적화된 범위로 포함되어 조성물의 안정성을 향상시키고, 반응 속도를 조절하는 화합물로서 기능할 수 있다.

[53]

[54] 구체적으로, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함유 비율은, 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 초과부터 0.3 중량% 이하까지인 것을 특징으로 한다.

[55]

[56] 일예로, 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량은 0.1 중량% 초과부터 0.29 중량% 이하까지 범위일 수 있다.

[57]

[58] 상기 범위 내에서 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 지나친 반응 속도 저하를 억제하면서 높은 반응 효율로 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋고 내후

성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 효과적으로 제조할 수 있다.

[59]

[60] 바람직하게는, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량은 약 0.11 중량% 이상, 또는 약 0.12 중량% 이상, 약 0.13 중량% 이상, 또는 약 0.14 중량% 이상, 또는 약 0.15 중량% 이상이면서, 약 0.29 중량% 이하, 또는 약 0.28 중량% 이하, 또는 약 0.27 중량% 이하, 또는 약 0.25 중량% 이하, 또는 약 0.22 중량% 이하, 또는 약 0.20 중량% 이하, 또는 약 0.18 중량% 이하, 또는 약 0.15 중량% 이하일 수 있다. 예컨대, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량은 약 0.11 중량% 이상 내지 0.27 중량% 일 수 있다.

[61]

[62] 여기서, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량이 0.1 중량% 이하로 너무 적은 경우에는, 반응성이 좋은 자일렌 디이소시아네이트가 급하게 반응하며 겔화 반응이 진행하게 되어, 자일렌 디이소시아네이트의 급격한 반응 전환율로 이소시아누레이트를 효과적으로 제조하기 어렵다. 이에 반해, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량이 0.3 중량%를 초과하는 경우에는, 반응 진행 속도가 과도하게 느려지며, 일정시간 반응 후에도 자일렌 디이소시아네이트의 전환율이 현저히 떨어지면서, 역시나 이소시아누레이트를 효과적으로 제조하기 어려울 수 있다.

[63]

[64] 특히, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같이 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI)의 함량을 최적화하여 적용함으로써, 이소시아누레이트의 제조 공정에서 산 성분이 적은 경우에도 반응 속도 및 자일렌 디이소시아네이트의 반응 전환율을 효과적으로 구현할 수 있다. 이렇게 CMBI 함량을 최적화함으로써, 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 보관 안정성도 향상시킬 수 있다.

[65]

[66] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 자일렌 디이소시아네이트 조성물에서, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량은 가스 크로마토그래피(GC)로 분석을 통해 측정할 수 있으며, 구체적인 측정 방법은 후술되는 시험예 1에 기재한 바와 같다.

[67]

[68] 일예로, 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 대하여, 하기의 조건에서 가스 크로마토그래피(GC)로 분석하여, 순도 95몰%의 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 표준 물질로서 이용하여, 이하의 가스 크로마토그래프(GC) 분석 조건에서 얻어진 가스 크로마토그래프(GC)의 면적값으로부터 검량선을 작성하여 측정할 수 있다.

[69]

[70] **1. GC 측정 조건**

[71] 1.1. 장비명: Agilent사 6890

[72] 1.2. 운반기체: N_2

[73] 1.3. 인젝터(Injector): 250 ℃

[74] 1.4. 오븐온도: 80-280 ℃

[75] 1.5. 컬럼: DB-17 (30m * 0.25mm * 0.5μm)

[76] 1.6. 검출기: FID, 280 ℃

[77]

[78] 또한, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트는 자일렌 디이소시아네이트의 제조 또는 합성 시 함께 생성되어 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 포함될 수 있다. 후술하는 바와 같이, 일 실시예에 있어서, 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량은 자일렌 디이소시아네이트의 제조 또는 합성 공정에서, 예컨대, 정제 공정에서 조절될 수 있다.

[79]

[80] 예를 들면, 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI)는 오르쏘-클로로메틸벤질 이소사이아네이트, 메타-클로로메틸벤질 이소시아네이트, 파라-클로로메틸벤질 이소시아네이트를 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 포함될 수 있다.

[81]

[82] 상기 범위 내에서, 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 적절한 반응성이 용이하게 유지될 수 있다.

[83]

[84] 일 실시예에 있어서, 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물 내의 자일렌 디이소시아네이트 함량은 80 중량% 이상 또는 80 중량% 이상 내지 100 중량% 미만일 수 있다. 구체적으로, 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물 내의 자일렌 디이소시아네이트 함량은 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상, 또는 99.5 중량% 이상, 또는 99.7 중량% 이상, 또는 99.8 중량% 이상일 수 있으며, 이와 함께 99.9 중량% 미만일 수 있다.

[85]

[86] 상기 자일렌 디이소시아네이트(XDI)는 구조 이성질체로서 1,2-자일렌 디이소시아네이트(o-XDI), 1,3-자일렌 디이소시아네이트(m-XDI), 1,4-자일렌 디이소시아네이트(p-XDI)를 포함하고 있다. XDI의 구조 이성질체는 단독 사용 또는 2 종류 이상 병용되어도 좋다.

[87]

[88] 상기 자일렌 디이소시아네이트(XDI)로서 바람직하게는, 1,3-XDI 및 1,4-XDI를 들 수 있어 보다 바람직하게는, 1,3-XDI를 들 수 있다.

[89]

[90] 한편, 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 포함되는 자일렌 디이소시아네이트(XDI)는 이 기술 분야에 알려진 다양한 합성법 중 하나를 이용하여 제조할 수 있

으며, 구체적인 합성법은 특별히 제한되지 않고 적용할 수 있으며, 예컨대, 자일렌 디아민으로부터 합성할 수 있다.

[91]

[92] 일예로, 포스겐법을 통해 자일렌 디아민으로부터 XDI가 합성될 수 있다. 예를 들면, 자일렌 디아민을 용매 내에서 바로 포스겐 반응시킴으로써 이소시아네이트를 제조하거나, 이의 탄산염 또는 염산염을 생성한 후, 상기 아민 염을 포스겐($COCl_2$)과 반응시켜 XDI가 합성될 수 있다.

[93]

[94] 다른 일례로, 비포스겐법을 통해 자일렌 디아민으로부터 XDI가 합성될 수 있다. 예를 들면, 자일렌 디아민과, 요소 및/또는 N-비치환 카밤산 에스터와, 알코올의 반응에 의해 비스카바메이트를 생성할 수 있다. 상기 비스카바메이트를 예를 들면, 촉매 존재 하에 열분해 혹은 탈기시켜 XDI를 제조할 수 있다.

[95]

[96] 일부 실시예들에 있어서, 상기 불활성 용매 제거 및 XDI 취출을 위해 증류 공정이 더 수행될 수 있다. 예를 들면, 상기 불활성 용매 제거를 위한 제1 증류 및 XDI 취출을 위한 제2 증류가 순차적으로 수행될 수 있다.

[97]

[98] 상기 제1 증류 온도는 불활성 용매의 끓는 점에 따라 적절히 조절될 수 있다. 상기 제2 증류 온도는 XDI의 끓는 점 이상의 온도로 수행될 수 있다.

[99]

[100] 상기 불활성 용매는 실질적으로 상기 아민 염, XDI 반응성이 없는 유기 용매를 포함할 수 있다. 또한, 상술한 증류 공정 수행을 XDI보다 낮은 끓는점을 갖는 유기 용매를 사용할 수 있다.

[101]

[102] 일 실시예에 있어서, 상기 불활성 용매는 염소화된 방향족 탄화수소, 예를 들면 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 클로로에틸벤젠 등을 포함할 수 있다,

[103]

[104] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 증류 공정의 온도를 조절하여 자일렌 디이소시아네이트 조성물 내 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량을 상술한 범위로 조절될 수 있다.

[105]

[106] 일부 실시예들에 있어서, 상기 제2 증류 온도는 140 ℃ 내지 180 ℃의 범위로 조절될 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 증류 온도가 140℃ 미만인 경우 자일렌 디이소시아네이트(XDI) 취출 혹은 정제가 충분히 수행되지 않을 수 있다. 상기 제2 증류 온도가 180 ℃를 초과하는 경우, XDI가 분해되거나, 다량체가 추가적으로 많이 생성될 수 있다. 통상적으로 정제과정의 환류비를 통해 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI)의 함량을 조절할 수 있다.

[107]

[108] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 자일렌 디이소시아네이트 조성물은, 이소시아노메틸벤즈알데하이드 및 이소시아노메틸벤즈니트릴로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[109]

[110] 이때, 상기 이소시아노메틸벤즈알데하이드는 전체 조성물의 총중량 기준으로 0.15 중량% 이하 또는 0 내지 0.15 중량%, 또는 0.001 내지 0.15 중량%로 더 포함될 수 있다. 상기 이소시아노메틸벤즈니트릴은 전체 조성물의 총중량 기준으로 0.1 중량% 이하 또는 0 내지 0.1 중량%, 또는 0.001 내지 0.1 중량%로 더 포함될 수 있다.

[111]

[112] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 자일렌 디이소시아네이트 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 포함하며, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI)의 함량을 최적화하여 적용함으로써, 우수한 보관 안정성를 가지면서, 이와 동시에 후술되는 이소시아누레이트 제조 공정에서 겔화 반응이 나타나지 않도록 최적화된 반응성으로 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋고 내후성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 높은 반응 효율로 제조할 수 있다.

[113]

[114] **이소시아누레이트의 제조 방법**

[115]

[116] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 자일렌 디이소시아네이트와 함께 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 소정 비율로 최적화한 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 이용하여 이소시아누레이트 반응을 수행하는 이소시아누레이트의 제조 방법이 제공된다.

[117]

[118] 특히, 본 발명의 이소시아누레이트의 제조 방법은, 상술한 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 이소시아누레이트화 촉매의 존재 하에서 이소시아누레이트화 반응시키는 단계를 포함한다.

[119]

[120] 구체적으로, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 이소시아누레이트의 제조 방법은, 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 이소시아누레이트화 촉매의 존재 하에서 이소시아누레이트화 반응시키는 단계를 포함하고,

[121] 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물은, 자일렌 디이소시아네이트 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 포함하며, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트는, 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 초과부터 0.3 중량% 이하까지 포함한다.

[122]

[123] 여기서, 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물에서 자일렌 디이소시아네이트 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 조성 및 함량 등은 전술한 바와 같으며, 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.

[124]

[125] 한편, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 이소시아누레이트의 제조 방법에서, 상기 이소시아누레이트화 촉매는, 3차 아민계 화합물, 암모늄계 화합물, 트리아진계 화합물, 및 카르복실산의 금속염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[126]

[127] 일예로, 이소시아누레이트화 촉매로서는 이소시아누레이트화에 효과적인 촉매이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 디메틸사이크로헥실아민, 테트라메틸프로판디아민, 테트라메틸에탄디아민, 디메틸아미노프로필아민, 또는 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol 등의 3차 아민; 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라부틸 암모늄, 트리메틸벤질 암모늄 등의 테트라알킬암모늄의 하이드로옥사이드나 그 유기 약산염, 예를 들면 트리메틸하이드록시프로필 암모늄, 트리메틸하이드록시에틸암모늄, 트리에틸 하이드록시프로필 암모늄, 트리에틸 하이드록시에틸암모늄 등의 트리알킬 하이드록시알킬 암모늄의 하이드로옥사이드나 그 유기 약산염, 예를 들면 아세트산, 카프로산, 옥틸산, 미리스트산 등의 알킬카르복실산의 알칼리 금속염, 또는 2-하이드록시(트리메틸)아자늄; 포름에이트 (2-hydroxypropyl(trimethyl)azanium;formate) 등의 암모늄계 화합물; 트리스-(N,N-디알킬아미노알킬)-s-헥사히드로트리아진 등의 트리아진계 화합물; 및 아세트산, 카프로산, 옥틸산, 미리스트산 등의 알킬 카르복실산의 금속염, 예를 들면 상기 알킬 카르복실산의 주석, 아연, 납, 칼륨, 나트륨, 칼슘 등의 금속염 등을 들 수 있다.

[128]

[129] 구체적으로는 예를 들면 쯔비터 이온(Zwitter ion)형 하이드록시알킬 제4 급 암모늄화합물 등을 들 수 있어 더욱 구체적으로는 예를 들면 N-(2-하이드록시프로필)-N,N,N-트리메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트, N,N-디메틸-N-하이드록시에틸-N-2-하이드록시프로필 암모늄 헥사노에이트, 트리에틸-N-2-하이드록시프로필 암모늄 헥사데카노에이트, 트리메틸-N-2-하이드록시프로필 암모늄 페닐카보네이트, 트리메틸-N-2-하이드록시프로필 암모늄 포메이트 등을 들 수 있다.

[130]

[131] 좀더 구체적으로는, 칼슘 옥토에이트(calcium octoate), 칼륨 옥토에이트, 칼륨 아세테이트 (에어 프로덕트 (Air Products) 제조, 폴리캣 (Polycat)46 및 헌트스만 폴리우레탄 제조 촉매(Catalyst) LB) 및 칼륨 2-에틸헥사노에이트 (에어 프로덕트 제조 댑코(Dabco) K15), 2-하이드로시프로필(트리메틸)아자늄;포름에이트 (hydroxypropyl(trimethyl)azanium;formate, 에어 프로덕트 제조 TMR-2), 아민계 촉매 (Amine-based Catalyst, 에어 프로덕트 제조 TMR-3, TMR-7, TMR-20), 2,4,6-트

리스(디에틸아미노메틸)페놀 (2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, TMR-30) 등 단독 또는 2개 이상 다른 금속염 촉매가 본 발명의 이소시아누레이트의 제조 방법에 사용될 수 있다.

[132]

[133] 이들 이소시아누레이트화 촉매는 단독 사용 또는 2 종류 이상 병용할 수 있다.

[134]

[135] 이소시아누레이트화 촉매 사용 형태는 특히 제한되지 않고, 이소시아누레이트화 촉매의 고형분을 직접 사용하여도 좋고 또한 이소시아누레이트화 촉매를 유기 용매에 용해시킨 촉매 용액을 사용하여도 좋다.

[136]

[137] 바람직하게는, 이소시아누레이트화 촉매는 촉매 용액으로서 사용된다.

[138]

[139] 촉매 용액에 있어서 유기 용매로서는 예를 들면 알코올류(예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등), 케톤류(예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸 케톤, 사이클로헥사논 등), 니트릴류(예를 들면 아세토니트릴 등), 알킬에스테르류(예를 들면 아세트산메틸, 아세트산 에틸, 초산 부틸, 초산 이소부틸 등), 글리콜 에테르 에스테르류(예를 들면 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 메틸카르비톨 아세테이트, 에틸 카비톨 아세테이트, 에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트,3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트 등), 에테르류(예를 들면 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등), 극성 비프로톤류(예를 들면 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, N,N'-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스포닐 아미드 등) 등을 들 수 있다. 유기 용매는 단독 사용 또는 2종 이상 병용할 수 있다.

[140]

[141] 유기 용매 속에서는 바람직하게는, 글리콜 에테르 에스테르류를 들 수 있어 또한 바람직하게는, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트를 들 수 있다.

[142]

[143] 촉매 용액의 고형분 농도(이소시아누레이트화 촉매의 함유 비율)는, 예를 들면 60.0 중량% 이하, 바람직하게는 50.0 중량% 이하일 수 있다.

[144]

[145] 그리고 이 방법으로는 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 이소시아누레이트화 촉매를 일괄 첨가 또는 분할 첨가하여 혼합 분산시켜 이어서 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중의 자일렌 디이소시아네이트(단량체)를 이소시아누레이트화 반응시킨다.

[146]

[147] 상기 이소시아누레이트화 촉매는, 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 총 중량 100 중량부를 기준으로 0.001 중량부 내지 0.5 중량부, 또는 0.002 중량부 내

지 0.4 중량부, 또는 0.005 중량부 내지 0.3 중량부, 또는 0.008 중량부 내지 0.2 중량부, 또는 0.01 중량부 내지 0.15 중량부, 또는 0.02 중량부 내지 0.12 중량부, 또는 0.05 중량부 내지 0.1 중량부일 수 있다.

[148]

[149] 일예로, 이소시아누레이트화 촉매(고형분 환산)의 첨가 비율은 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 총중량 100 중량부에 대해서 예를 들면 0.001 중량부 이상, 바람직하게는, 0.01 중량부 이상, 예를 들면 0.5 중량부 이하, 바람직하게는, 0.3 중량부 이하일 수 있다.

[150]

[151] 이소시아누레이트화 촉매의 첨가 비율이 상기 하한 이상이면 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 확실하게 이소시아누레이트화 반응시킬 수 있다. 이소시아누레이트화 촉매의 첨가 비율이 상기 상한 이하이면 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 이소시아누레이트화 촉매를 첨가했을 때, 겔 발생을 안정적으로 억제할 수 있다.

[152]

[153] 이 이소시아누레이트화 반응은 예를 들면 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기, 상압(대기압) 하에서 실시된다. 이소시아누레이트화 반응의 반응 조건으로서 반응 온도는 예를 들면 실온(예를 들면 25℃) 이상, 바람직하게는, 40 ℃ 이상, 보다 바람직하게는, 60 ℃ 이상, 예를 들면 100 ℃ 이하, 바람직하게는, 90 ℃ 이하이며 반응 시간은 예를 들면 30 분 이상, 바람직하게는, 1 시간 이상, 또한 바람직하게는, 2 시간 이상, 예를 들면 12 시간 이하, 바람직하게는, 10 시간 이하, 또한 바람직하게는, 8 시간 이하이다.

[154]

[155] 이것에 의해 자일렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트와 미반응의 자일렌 디이소시아네이트(단량체)를 포함한 이소시아누레이트 반응액을 얻을 수 있다.

[156]

[157] 또한 상기의 이소시아누레이트화 반응 및 제품의 저장안정성에 있어서는 필요에 따라 예를 들면 산화 방지제, 조촉매(예를 들면 유기아인산 에스테르 등) 등의 공지의 첨가제를 첨가할 수 있다.

[158]

[159] 첨가제로서 바람직하게는, 산화 방지제를 들 수 있다.

[160]

[161] 산화 방지제로서는 예를 들면 페놀계 산화 방지제, 힌더드 페놀계 산화 방지제를 들 수 있으며, 일예로, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 (이르가녹스 1010, 치바 재팬 사제, 상품명), 옥타데실3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐) 프로피오네이트(이르가녹스 1076, 치바 재팬 사제, 상품명), 3-(4-하이드록시-3,5-디이소프로필페닐) 프로피온산 옥틸

에스테르(이르가녹스 1135, 치바 재팬 사제, 상품명), 비스[3-(3-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸 페닐) 프로피온산]에틸렌비스 옥시비스에틸렌(이르가녹스 245, 치바 재팬 사제, 상품명) 등을 들 수 있다. 특히, 힌더드 페놀계 산화 방지제 중 2,6-디-터셔리-부틸-4-메틸-페놀(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, BHT) 등은 인체 또는 환경에 유해한 물질로 알려져 있어 사용에 제한이 있을 뿐만 아니라, 장기 보관시 변색 이슈가 도출되며, 반응성 저하 및 촉매량 증가 등의 문제가 나타날 수 있어 바람직하지 않다.

[162]

[163] 이들 산화 방지제는 단독 사용 또는 2 종류 이상 병용할 수 있다.

[164]

[165] 또한 첨가제를 첨가하는 타이밍은 특히 제한되지 않고, 이소시아누레이트화 반응전의 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 첨가해도 좋고 또한 이소시아누레이트화 반응 중의 이소시아누레이트 반응액에 첨가해도 좋고 또한 이소시아누레이트화 반응 후의 이소시아누레이트 반응액에 첨가해도 좋다. 바람직하게는, 이소시아누레이트화 반응전의 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 첨가한다.

[166]

[167] 첨가제의 첨가 비율은 목적 및 용도에 따라 적당 설정된다.

[168]

[169] 또한 상기의 이소시아누레이트화 반응에서는 제품 성분의 점도를 조정하기 때문에, 필요에 따라 알코올류를 배합할 수 있다.

[170]

[171] 알코올류를 배합하려면, 예를 들면 우선 자일렌 디이소시아네이트 조성물과 알코올류를 우레탄화 반응시키고 이어서 그 우레탄 반응액에 상기한 이소시아누레이트화 촉매를 첨가하여 자일렌 디이소시아네이트 조성물(알코올류와의 반응생성물을 포함)을 이소시아누레이트화 반응시킨 후, 필요에 따라 미반응의 자일렌 디이소시아네이트를 제거한다.

[172]

[173] 구체적으로는 우선 자일렌 디이소시아네이트를 포함한 자일렌 디이소시아네이트 조성물과 알코올류를 혼합해 우레탄화 반응시킨다.

[174]

[175] 알코올류로서 예를 들면 1가 알코올(예를 들면 탄소수 1-20의 선형 1가 알코올, 탄소수 1-20의 분기형 1가 알코올 등), 2가 알코올(예를 들면 탄소수 2-20의 선형 2가 알코올, 탄소수 3-20의 분기형 2가 알코올, 탄소수 6-20의 지환족 2가 알코올 등), 3가 알코올(예를 들면 글리세린, 트리메티롤프로판 등), 4가 이상의 알코올(예를 들면 테트라메틸올 메탄, D-소르비톨, 자일리톨, D-만니톨 등) 등을 들 수 있다.

[176]

[177] 또한 알코올류는 분자 중에 하나 이상의 하이드록시기를 가지고 있으면, 그 이외의 분자 구조는 본 발명의 우수한 효과를 저해하지 않는 한 특히 제한되지 않는다. 예를 들면 알코올류는 분자 중에 에스테르기, 에테르기, 사이클로헥산 고리, 방향족 고리 등을 가질 수도 있다.

[178]

[179] 알코올류 속에서는 바람직하게는, 2가 알코올, 또한 바람직하게는, 탄소수 3-20의 분기형 2가 알코올을 들 수 있다. 탄소수 3-20의 분기형 2가 알코올로서 예를 들면 1,2-프로판디올, 1,3-부틸렌 글리콜(별명:1,3-부탄디올), 1,2-부틸렌 글리콜, 네오펜틸글리콜,3-메틸-1,5-펜탄디올 등을 들 수 있어 바람직하게는, 1,3-부틸렌 글리콜(1,3-부탄디올)을 들 수 있다.

[180]

[181] 알코올류는 단독 사용 또는 2 종류 이상 병용되어도 좋다.

[182]

[183] 알코올류의 배합 비율은 자일렌 디이소시아네이트 조성물 100 중량부에 대해서 예를 들면 0.1 중량부 이상, 바람직하게는, 0.5 중량부 이상, 또한 바람직하게는, 1 중량부 이상, 예를 들면 40 중량부 이하, 바람직하게는, 20 중량부 이하, 또한 바람직하게는, 10 중량부 이하이다.

[184]

[185] 또한 알코올류의 하이드록시기에 대한 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)는 예를 들면 5 이상, 바람직하게는, 10 이상, 또한 바람직하게는, 20 이상, 일반적으로 1000 이하이다.

[186]

[187] 이러한 자일렌 디이소시아네이트 조성물과 알코올류와의 혼합은 예를 들면 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기, 상압(대기압) 하에서 실시된다. 혼합 조건으로서 혼합 온도는 예를 들면 실온(예를 들면 25 ℃) 이상, 바람직하게는, 40℃이상, 예를 들면 100 ℃ 이하, 바람직하게는, 90 ℃ 이하이며 혼합 시간은 예를 들면 3분간 이상, 바람직하게는, 12분간 이상, 예를 들면 10 시간 이하, 바람직하게는, 6 시간 이하이다.

[188]

[189] 이어서 얻어진 우레탄 반응액에 상기한 배합 비율로 상기한 이소시아누레이트화 촉매를 첨가하고 자일렌 디이소시아네이트 조성물(알코올류와의 반응 생성물을 포함)을 이소시아누레이트화 반응시킨다. 또한 이소시아누레이트화 반응의 반응 조건은 상기와 같다.

[190]

[191] 이것에 의해 자일렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트와 미반응의 자일렌 디이소시아네이트(단량체)를 포함한 이소시아누레이트 반응액을 얻을 수 있다.

[192]

[193] 또한 반응 공정에서 전환율이 목표값(예를 들면, 10% 이상, 바람직하게는, 30% 이상, 또는 35% 이상, 또는 40% 이상, 예를 들면 60% 이하)에 도달한 후에 반응 종료제가 첨가됨으로써, 이소시아누레이트화 반응이 정지된다(반응 후 첨가 공정, 반응 정지 공정).

[194]

[195] 반응 종료제로서는 예를 들면 인산 화합물, 설폰산 화합물, 설폰아미드 화합물, 할로겐기를 갖는 방향족 화합물 등을 들 수 있다.

[196]

[197] 인산 화합물로서는 예를 들면 인산, 인산 에스테르 등을 들 수 있다. 인산 에스테르로서는 예를 들면 인산 메틸, 인산 에틸, 인산 프로필, 인산 부틸, 인산 디프로필, 인산 부톡시에틸, 인산2-에틸헥실, 인산 비스(2-에틸헥실), 인산(탄소수 12-18, C12-18) 알킬, 인산 이소트리데실, 인산 올레일, 인산 테트라코실, 인산 에틸렌글리콜, 인산2-히드록시에틸메타크릴레이트, 인산 디부틸 등을 들 수 있다.

[198]

[199] 설폰산 화합물로서는 예를 들면 설폰산, 설폰산 에스테르 등을 들 수 있다. 설폰산으로서는 예를 들면 도데실 벤젠설폰산, 파라톨루엔 설폰산 등을 들 수 있다. 설폰산 에스테르로서는 예를 들면 도데실 벤젠설폰산 메틸, 도데실 벤젠설폰산 에틸, 도데실 벤젠설폰산 프로필, 도데실 벤젠설폰산 부틸 등의 도데실 벤젠설폰산 알킬 에스테르, 예를 들면 파라톨루엔 설폰산 메틸, 파라톨루엔 설폰산 에틸, 파라톨루엔 설폰산 프로필, 파라톨루엔 설폰산 부틸 등의 파라톨루엔 알킬술폰산염 에스테르 등을 들 수 있다.

[200]

[201] 설폰아미드 화합물로서는 예를 들면 방향족 설폰아미드류(예를 들면 벤젠설폰아미드, 디메틸벤젠 설폰아미드, 설파닐아미드, o- 및 p-톨루엔 설폰아미드, 하이드록시나프탈렌 설폰아미드, 나프탈렌-1-설폰아미드, 나프탈렌-2-설폰아미드, m-니트로벤젠 설폰아미드, p-클로로벤젠설폰 아미드 등), 지방족 설폰아미드류(예를 들면 메탄 설폰아미드, N,N-디메틸메탄 설폰아미드, N,N-디메틸에탄 설폰아미드, N,N-디에틸메탄 설폰아미드, N-메톡시메탄 설폰아미드, N-도데실 메탄 설폰아미드, N-사이클로헥실-1-부탄술폰아미드,2-아미노에탄 설폰아미드 등) 등을 들 수 있다.

[202]

[203] 할로겐기를 갖는 방향족 화합물 벤조일 클로라이드 (benzoyl chloride), 벤질 클로라이드(benzyl chloride), 클로로벤조일 클로라이드(chlorobenzoyl chloride) 등을 들 수 있다.

[204]

[205] 또한 반응 종료제로서는 상기외 예를 들면 모노크롤 아세트산 등도 들고 있다.

[206]

[207] 이들 반응 종료제는 단독 사용 또는 2 종류 이상 병용할 수 있다.

[208]

[209] 또한 반응 종료제는 상기 이소시아누레이트 반응액에 대해서 저장 안정제로서도 작용한다.

[210]

[211] 반응 종료제로서 바람직하게는, 할로겐기를 갖는 방향족 화합물을 들 수 있다. 더 바람직하게는, 벤조일 클로라이드 (benzoyl chloride), 벤질 클로라이드(benzyl chloride), 클로로벤조일 클로라이드(chlorobenzoyl chloride) 등을 들 수 있다.

[212]

[213] 이들을 사용함으로써, 후술하는 분리 공정에서 이소시아누레이트를 포함한 제품 성분(후술)에 반응 종료제(저장 안정제)를 함유시킬 수 있고 제품 성분의 저장 안정성 향상을 도모할 수 있다. 또한 상기의 반응 종료제를 이용하면, 후술하는 분리 공정에서 미반응의 자일렌 디이소시아네이트를 포함한 회수 성분(후술)에 반응 종료제(저장 안정제)가 혼입하는 것을 억제할 수 있다. 따라서 반응성이 우수한 회수 성분을 얻을 수 있으며, 후술하도록, 회수 성분을 반응 공정에 재이용할 수 있다.

[214]

[215] 반응 종료제 사용 형태는 특히 제한되지 않고, 반응 종료제의 유효성분을 직접 사용하여도 좋고 또한 반응 종료제를 상기의 유기 용매에 용해시킨 반응 종료제 용액을 사용하여도 좋다. 바람직하게는, 반응 종료제 용액을 사용한다.

[216]

[217] 반응 종료제를 반응 종료제 용액으로서 사용할 경우, 유기 용매로서 바람직하게는, 글리콜 에테르 에스테르류를 들 수 있어 또한 바람직하게는, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트를 들 수 있다.

[218]

[219] 또한 반응 종료제의 유효 성분 농도(반응 종료제의 함유 비율)는 예를 들면 10 중량% 이상, 바람직하게는, 20 중량% 이상, 예를 들면 70 중량% 이하, 바람직하게는, 60 중량% 이하이다.

[220]

[221] 또한 반응 종료제의 첨가 비율(유효 성분 환산)은 이소시아누레이트 반응액의 총량에 대해서 예를 들면 100 ppm 이상, 바람직하게는, 200 ppm 이상, 보다 바람직하게는, 300 ppm 이상이며 예를 들면 3000 ppm 이하, 바람직하게는, 1000 ppm 이하, 이다.

[222]

[223] 반응 종료제의 첨가 비율이 상기 범위이면 후술하는 분리 공정에서 이소시아누레이트를 포함한 제품 성분(후술)에 반응 종료제(저장 안정제)를 함유시킬 수 있고 제품 성분의 저장 안정성 향상을 도모할 수 있다. 또한 상기의 반응 종료제를 이용하면, 후술하는 분리 공정에서 미반응의 자일렌 디이소시아네이트를 포함한 회수 성분(후술)에 반응 종료제(저장 안정제)가 혼입하는 것을 억제할 수 있

다. 따라서 반응성이 우수한 회수 성분을 얻을 수 있으며, 후술하도록, 회수 성분을 반응 공정에 재이용할 수 있다.

[224]

[225] 한편, 본 발명에서 상기 이소시아누레이트화 반응은, GPC (Gel Permeation Chromatography, 겔 투과 크로마토 그래피) 분석법으로 측정한 자일렌 디이소시아네이트의 전환율이 약 30 중량% 이상, 또는 약 35 중량% 이상일 수 있으며, 바람직하게는 약 40 중량% 이상이면서, 예를 들면 약 60 중량% 이하, 또는 약 55 중량% 이하, 또는 약 50 중량% 이하일 수 있다. 여기서, GPC 분석법은 분자량 104 g/mol 내지 24600 g/mol의 폴리스티렌 표준 시편을 이용한 환산법을 이용할 수 있으며, 구체적인 측정 방법은 후술되는 시험예 2에 기재한 바와 같다.

[226]

[227] 구체적으로, 아래와 같은 조건 하에서 GPC (Gel Permeation Chromatography,겔 투과 크로마토 그래피) 분석에 의한 방법으로 전환율을 측정할 수 있다.

[228]

[229] **<GPC 분석 조건>**

[230] 사용기기: Agilent

[231] 컬럼: Agilent PL Mixded D, Agilent PLgel 100Å, Agilent PLgel 50

[232] 시료농도: 1 wt/vol% in 테트라히드로퓨란(THF)

[233] 캐리어: THF

[234] 검출방법: RI

[235] 유출량: 1.0 ml/분

[236] 컬럼 온도: 25 ℃

[237] Detector: Agilent RI detector

[238] 여기서, 검량선 작성시, 분자량 104 g/mol 내지 24,600 g/mol의 폴리스티렌 표준 시편을 이용할 수 있다.

[239]

[240] 일예로, 상기 이소시아누레이트화 반응 후 얻어진 이소시아누레이트는, GPC(Gel Permeation Chromatography, 겔 투과 크로마토 그래피) 분석 결과, 자일렌 디이소시아네이트(XDI)를 제외하고, XDI 트라이머(trimer) 함량이 40 중량% 이상일 수 있으며, 그 다음으로 펜타머(pentamer) 함량과 헵타머(heptamer) 함량이 25 중량% 내지 45 중량%일 수 있으며, 이들 화합물들의 합이 75 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 88 중량% 이상일 수 있다.

[241]

[242] 여기서, 상기 이소시아누레이트화 반응 후 얻어진 이소시아누레이트 중 상기 트라이머(trimer) 함량 및 펜타머(pentamer) 함량, 헵타머(heptamer) 함량은, 앞서 전환율 측정과 같은 GPC 분석을 통해 수행할 수 있으며, 구체적인 측정 방법은 후술되는 시험예 2 및 시험예 3에 기재한 바와 같다.

[243]

[244] 구체적으로, 상기 이소시아네이트 조성물내 Trimer 함량(area%)은, 이소시아네이트 조성물에 대해 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석을 수행하여 이소시아네이트 조성물에 대한 분자량 분포 곡선(GPC curve) (x축: 중량평균분자량(M)의 로그값(log M), Y축: 상기 로그값에 대한 분자량 분포(dwt/dlog M))을 얻고, 상기 GPC curve의 전체 면적 중 Trimer 에 해당하는 분획의 면적을 백분율로 나타낸다. 예컨대, Trimer 함량(area%)은 하기 식 1에 따라 계산할 수 있다.

[245] [식 1]

[246] Trimer 함량 (area%) = [A/B] × 100

[247] 상기 식 1에서,

[248] B는 이소시아네이트 조성물에 대한 겔 투과 크로마토그래피 분석을 통해 수득한 분자량 분포 곡선(GPC curve)에서의 곡선 하 전체 면적이고,

[249] A는 상기 이소시아네이트 조성물에 대한 분자량 분포 곡선에서 Trimer에 해당하는 피크의 면적이다.

[250]

[251] 상기 GPC curve의 전체 면적 및 상기 올리고머에 해당하는 분획의 면적은 각각 적분을 통해 구한다. 이때 상기 올리고머는 중량평균 분자량(Mw) 600 내지 1000 g/mol의 중합체를 의미하며, GPC curve에서 상기 trimer에 해당하는 분획은 $21.0 \leq \log Mw \leq 22.0$ 이다.

[252]

[253] 또, 상기 이소시아누레이트화 반응 후 얻어진 이소시아누레이트는, 이소시아네이트기(NCO) 함량이 10 중량% 이상 또는 10 중량% 내지 25 중량%, 혹은 12 중량% 이상 또는 12 중량% 내지 20 중량%, 혹은 13 중량% 이상 또는 13 중량% 내지 19 중량%일 수 있다. 여기서, 상기 이소시아누레이트화 반응 후 얻어진 이소시아누레이트 중 상기 이소시아네이트기(NCO) 함량은, ASTM-D2572를/기준으로 한 디부틸아민을 통한 적정방법으로 측정할 수 있다.

[254]

[255] 또, 상기 이소시아누레이트화 반응 후 얻어진 이소시아누레이트는, 25 ℃에서 측정한 점도가 150 cps 이상 또는 150 cps 내지 500 cps, 혹은 160 cps 이상 또는 160 cps 내지 450 cps, 혹은 180 cps 이상 또는 180 cps 내지 440 cps 일 수 있다. 여기서, 상기 점도는 ASTM D 2196에 준하는 방법으로 측정할 수 있다.

[256]

[257] 한편, 본 발명의 이소시아누레이트 제조 방법으로는 상기의 이소시아누레이트화 반응 종료후에 이소시아누레이트 반응액에서 자일렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트를 함유하는 제품 성분과 미반응의 자일렌 디이소시아네이트를 함유하는 회수 성분을 각각 분리하는 공정을 추가로 포함할 수 있다.

[258]

[259] 또, 상기의 분리 공정에서는 미반응의 자일렌 디이소시아네이트(단량체)를 함유하는 회수 성분이 저비점 성분으로서 분리된다. 보다 구체적으로는 분리되

는 회수 성분은 미반응의 자일렌 디이소시아네이트(단량체)와 산 성분과(또한 필요에 따라 배합되는 유기 용매와)를 함유할 수 있다.

[260]

[261] 본 발명에 따르면, 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 소정 비율로 함유하기 때문에, 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋고 내후성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 높은 반응 효율로 확보하는 우수한 효과를 갖는다.

[262]

[263] 이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[264]

[265] **[실시예]**

[266] **제조예 1 내지 5 : 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 제조**

[267] 메타-자일렌디이소시아네이트(m-XDI, X-100, 한화솔루션 XDI 제품)를 하기 시험예 1에 나타낸 바와 같이 GC 분석을 통해 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI) 함량을 측정 후, 하기 표 1의 CMBI 함량 수치가 되도록 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI)를 각각 첨가하여, 제조예 1 내지 5의 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 각각 제조하였다.

[268]

[269] **비교 제조예 1 : 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 제조**

[270] 메타-자일렌디이소시아네이트(m-XDI, X-100, 한화솔루션 XDI 제품)를 하기 시험예 1에 나타낸 바와 같이 GC 분석을 통해 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI) 함량을 측정 후, 하기 표 1의 CMBI 함량 수치가 되도록 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI)를 첨가하여, 비교 제조예 1의 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 제조하였다.

[271]

[272] **비교 제조예 2 내지 3 : 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 제조**

[273] 메타-자일렌디이소시아네이트(m-XDI, X-100, 한화솔루션 XDI 제품)를 하기 시험예 1에 나타낸 바와 같이 GC 분석을 통해 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI) 함량을 측정 후, XDI 대비 비점이 낮은 CMBI의 물질의 함량을 각각 일부 제거하여 하기 표 1의 CMBI 함량 수치가 각각 되도록 하여, 비교 제조예 2 내지 3의 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 제조하였다.

[274]

[275] **<시험예 1>**

[276] 제조예 1 내지 5 및 비교 제조예 1 내지 3의 자일렌 디이소시아네이트 조성물에 대하여, 아래와 같은 방법으로 클로로 메틸벤질 이소시아네이트(CMBI)의 함량을 측정하고, 그의 측정값을 아래 표 1에 나타내었다.

[277]

[278] **<CMBI 함량 측정 방법>**

[279] 제조예 1 내지 5 및 비교 제조예 1 내지 3의 자일렌 디이소시아네이트 조성물을, 하기의 조건에서 가스 크로마토그래피(GC)로 분석하여, 순도 95몰%의 클로로메틸벤질 이소시아네이트(시판품, CAS no.61924-31-0)를 표준 물질로서 이용하여, 이하의 가스 크로마토그래프(GC) 분석 조건에서 얻어진 가스 크로마토그래프(GC)의 면적값으로부터 검량선을 작성했다.

[280]

[281] **1. GC 측정 조건**

[282] 1.1. 장비명: Agilent사 6890

[283] 1.2. 운반기체: N_2

[284] 1.3. 인젝터(Injector): 250 ℃

[285] 1.4. 오븐온도: 80-280 ℃

[286] 1.5. 컬럼: DB-17 (30m * 0.25mm * 0.5μm)

[287] 1.6. 검출기: FID, 280 ℃

[288]

[289] [표1]

	CMBI 함량 (중량%)
제조예 1	0.12
제조예 2	0.11
제조예 3	0.2
제조예 4	0.15
제조예 5	0.27
비교 제조예 1	0.6
비교 제조예 2	0.01
비교 제조예 3	0.04

[290]

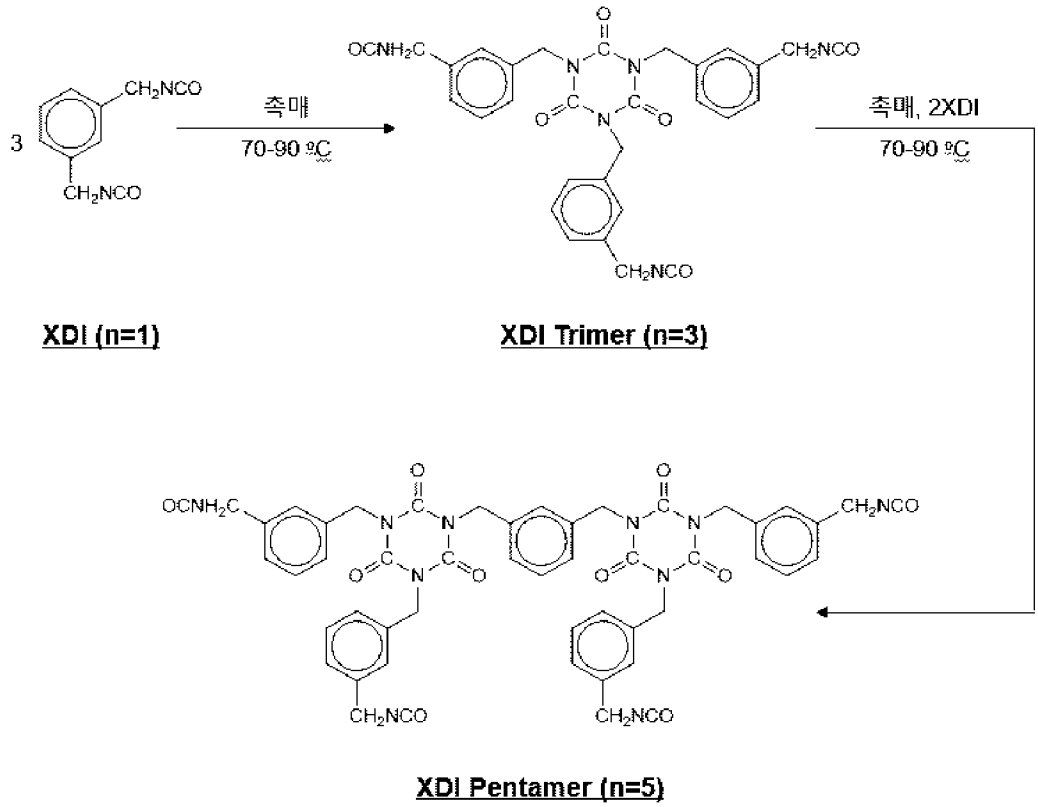
[291] 상기 표 1에서, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 함량은 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 측정한 값(중량%)이다.

[292]

[293] **실시예 1: 이소시아누레이트의 제조**

[294]

[295]


3
촉매
70-90 ºC
촉매, 2XDI
70-90 ºC
XDI (n=1)
XDI Trimer (n=3)
XDI Pentamer (n=5)

[296]

[297] 제조예 1의 자일렌 디이소시아네이트 조성물 800 g을 70 ℃로 가열하고, 삼량화 촉매 0.72 g (calcium octoate : TMR-7 air product사 = 1:1 중량비)을 첨가하고 반응 온도를 70 ℃ 내지 75 ℃로 유지하면서 반응을 진행했다. 이러한 반응을 약 4 시간 정도 수행하여, 전환율이 40 중량% 내지 60 중량%(GPC 분석을 통한 중량 기준)에 도달할 때까지 반응을 시켰다. 이때, 전환율은 하기 시험예에 기재된 바와 같은 GPC 분석으로 통해 확인하였다. 반응 종료제 클로로벤조일 클로라이드(chlorobenzoyl chloride)를 0.46 g 첨가하여 동일 온도에서 1 시간 정도 교반하였다. 이어서 냉각 진행한 후, 반응액을 박막 증류하여 미반응 자일렌 디이소시아네이트 생성물을 분리하였다. 분리하여 얻은 생성물은 아세트산 에틸을 첨가하여 고형분 농도 75 중량%로 조정하였다.

[298]

[299] **실시예 2 내지 5: 이소시아누레이트의 제조**

[300] 실시예 1과 동일한 방법으로 이소시아누레이트화 반응을 수행하되, 제조예 1의 자일렌 디이소시아네이트 조성물 대신에 제조예 2, 3, 4, 및 5의 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 사용하여, 실시예 2, 3, 4, 및 5의 이소시아누레이트 반응을 수행하였다.

[301]

[302] **비교예 1 내지 3: 이소시아누레이트의 제조**

[303] 실시예 1과 동일한 방법으로 이소시아누레이트화 반응을 수행하되, 제조예 1의 자일렌 디이소시아네이트 조성물 대신에 각각 비교 제조예 1 내지 3의 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 사용하여, 비교예 1 내지 3의 이소시아누레이트 반응을 수행하였다.

[304]

[305] **<시험예 2>**

[306] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에 따른 이소시아누레이트 제조 반응을 수행한 후에, 아래와 같은 조건 하에서 GPC (Gel Permeation Chromatography, 겔 투과 크로마토 그래피) 분석에 의한 방법으로 전환율을 측정하였다.

[307]

[308] **<GPC 분석 조건>**

[309] 사용기기: Agilent

[310] 컬럼: Agilent PL Mixded D, Agilent PLgel 100Å, Agilent PLgel 50

[311] 시료농도: 1 wt/vol% in 테트라히드로퓨란(THF)

[312] 캐리어: THF

[313] 검출방법: RI

[314] 유출량: 1.0 ml/분

[315] 컬럼 온도: 25 ℃

[316] Detector: Agilent RI detector

[317] 검량선 작성시, 분자량 104 g/mol 이상에서 24,600 g/mol 이하의 폴리스티렌 표준 시편을 이용하였다.

[318]

[319] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에 따른 이소시아누레이트 제조 반응물에 대하여, 상술한 바와 같은 GPC 분석을 통해 반응후 잔존하는 미반응 XDI area의 %를 측정하여, 반응전 XDI 대비 반응후 잔존하는 미반응 XDI area의 %로서 전환율을 계산하였다.

[320]

[321] 또한, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에 따른 이소시아누레이트 제조 반응시 겔화 여부를 관찰하고, 겔화될 경우에 "O"로 표시하고, 겔화되지 않을 경우에 "X"로 표시하였다. 그리고나서, 이소시아누레이트화 반응을 5 시간 수행한 후 전환율을 측정하고, 전환율이 40% 이상 만족하는 경우에 "O"로 표시하고, 전화율이 40% 미만인 경우에 "X"로 표시하였다. 그리고나서, 이소시아누레이트 제조 반응물로부터 회수된 XDI 조성물, 즉, 반응후 잔존하는 미반응 XDI 를 포함하는 XDI 조성물을 25 ℃에서 3 개월 동안 암실에서 보관한 후, 조성물 원액을 육안으로 관찰하여 백탁 여부를 관찰하고, 백탁될 경우에 "O"로 표시하고, 백탄되지 않을 경우에, 즉, 투명성이 유지될 경우에 "X"로 표시하였다.

[322]

[323] 상술한 바와 같이 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[324]

[325] [표2]

	이소시아누레이트화 반응시 겔화 여부	5시간 반응후 전환율 40% 이상 여부	회수된 XDI 조성물 보관시 백탁 여부
실시예 1	X	O	X
실시예 2	X	O	X
실시예 3	X	O	X
실시예 4	X	O	X
실시예 5	X	O	X
비교예 1	X	X	X
비교예 2	O	-	-

		(겔화로 측정불가)	(겔화로 회수불가)
비교예 3	X	O	O

[326]

[327] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI) 함량을 최적화하여 이소시아누레이트화 반응을 수행한 실시예 1 내지 5의 경우, 비교예 1 내지 2에 비해 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋고 내후성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 겔화 반응 없이 높은 반응 효율로 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[328]

[329] 반면에, 비교예 1과 같이 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중 CMBI 함량이 0.6 중량%로 너무 높은 경우에는, 반응 진행 속도가 느려, 일정시간 반응 후에도 전환율이 20% 정도에 불과하여 해당 XDI로 제대로 반응이 진행되지 않았다. 또한, 비교예 2와 같이 CMBI 함량이 0.1 중량%로 너무 낮은 경우에는, 반응성이 좋은 XDI가 급하게 반응하여, 일부 겔화 반응이 진행되었다. 비교예 3의 경우, 겔화 반응은 진행되지 않았으나, 급격한 반응으로 원하는 trimer 구조의 함량의 획득 비율이 줄어들며, NCO 함량도 줄어 균일한 도막 형성에 어려울 수 있다. 특히, 비교예 3의 경우에는, 후술되는 시험예 3에 따른 평가 결과에서 회수된 XDI의 안정성이 부족하여 백탁이 발생하며 보관 안정성이 현저히 저하되는 문제가 있다.

[330]

[331] **<시험예 3>**

[332] 실시예 1 및 비교예 3에 따른 이소시아누레이트 제조 반응물에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성 평가를 수행한 후에, 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[333]

[334] **1. XDI Trimer 수준 분자량 함량 측정**

[335] 실시예 1 및 비교예 3에 따른 이소시아누레이트 제조 반응물에 대하여 앞서 시험예 2에 나타낸 바와 같은 방법으로 GPC 분석을 수행한 후에, XDI Trimer 수준 분자량 함량 area %를 측정하였다.

[336]

[337] 구체적으로, 상기 이소시아네이트 조성물내 Trimer 함량(area%)은, 이소시아네이트 조성물에 대해 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석을 수행하여 이소시아네이트 조성물에 대한 분자량 분포 곡선(GPC curve) (x축: 중량평균분자량(M)의 로그값(log M), Y축: 상기 로그값에 대한 분자량 분포(dwt/dlog M))을 얻고, 상기 GPC curve의 전체 면적 중 Trimer 에 해당하는 분획의 면적을 백분율로 나타내었다. 구체적으로 Trimer 함량(area%)은 하기 식 1에 따라 계산하였다.

[338] [식 1]

[339] Trimer 함량 (area%) = [A/B] × 100

[340] 상기 식 1에서,

[341] B는 이소시아네이트 조성물에 대한 겔 투과 크로마토그래피 분석을 통해 수득한 분자량 분포 곡선(GPC curve)에서의 곡선 하 전체 면적이고,

[342] A는 상기 이소시아네이트 조성물에 대한 분자량 분포 곡선에서 Trimer에 해당하는 피크의 면적이다.

[343]

[344] 상기 GPC curve의 전체 면적 및 상기 올리고머에 해당하는 분획의 면적은 각각 적분을 통해 구한다. 이때 상기 올리고머는 중량평균 분자량(Mw) 600 내지 1000 g/mol의 중합체를 의미하며, GPC curve에서 상기 trimer에 해당하는 분획은 $21.0 \leq \log Mw \leq 22.0$ 이다.

[345]

[346] **2. NCO 함량 측정**

[347] 실시예 1 및 비교예 3에 따른 이소시아누레이트 제조 반응물에 대하여 ASTM-D2572를/기준으로 한 디부틸아민을 통한 적정방법으로 NCO 함량 (%)를 측정하였다.

[348]

[349] **3. 보관안정성 평가**

[350] 실시예 1 및 비교예 3에 따른 이소시아누레이트 제조 반응물에 대하여 장시간 보관후 백탁 여부를 확인하여 보관안정성을 평가하였다.

[351]

[352] 구체적으로, 실시예 1 및 비교예 3에 따른 이소시아누레이트 제조 반응물에 대하여 25 ℃에서 3개월 동안 암실에서 보관한 후, 조성물 원액을 육안으로 관찰하여 백탁 여부를 관찰하고, 백탁될 경우에 “O”로 표시하고, 백탁되지 않을 경우에, 즉, 투명성이 유지될 경우에 “X”로 표시하였다.

[353]

[354] 상술한 바와 같이 측정한 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[355]

[356] [표3]

	XDI Trimer 수준 분자량 함량 area %	NCO 함량 (%)	이소시아누레이트 조성물 장시간 보관후 백탁 여부
실시예 1	51.3	15.1	X
비교예 3	42.85	13.8	O

[357]

[358] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI) 함량을 최적화하여 이소시아누레이트화 반응을 수행한 실시예 1의 경우, 막 건조성이 우수하고 코팅 내열성이 좋

고 내후성이 뛰어나며 용매와의 융합성이 좋은 이소시아누레이트를 겔화 반응 없이 높은 반응 효율로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, trimer 구조의 함량의 획득 비율이 증가하며, NCO 함량도 증진되어 균일한 도막 형성에 효과적일 수 있음을 알 수 있다.

[359]

[360] 반면에, 비교예 3과 같이 CMBI 함량이 0.4 중량%로 낮은 경우, 제조 반응에서 겔화 반응은 진행되지 않았으나, 급격한 반응으로 원하는 trimer 구조의 함량의 획득 비율이 줄어들며, NCO 함량도 줄어 균일한 도막 형성에 어려워질 수 있다.

[361]

[362] 따라서, 본 발명에 따라 자일렌 디이소시아네이트 조성물 중 클로로메틸벤질 이소시아네이트(CMBI)의 함량을 최적화하여, 자일렌 디이소시아네이트(XDI) 자체의 반응성을 조절할 수 있으며, 이로써 XDI 자체의 안정성도 보유할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 이로 인해, 이소시아누레이트 반응 후 회수되는 XDI의 경우 XDI에 유사 수준에 CMBI를 보유하므로, XDI 자체의 안정성을 가지며, 재사용 가능한 우수한 효과를 갖는다.

청구범위

[청구항 1] 자일렌 디이소시아네이트 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 포함하며, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트는, 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 초과부터 0.3 중량% 이하까지 포함하는,
자일렌 디이소시아네이트 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트는, 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 0.11 중량% 이상 내지 0.27 중량% 이하인,
자일렌 디이소시아네이트 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 자일렌 디이소시아네이트는, 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 99.7 중량% 이상인,
자일렌 디이소시아네이트 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
이소시아노메틸벤즈알데하이드 및 이소시아노메틸벤즈니트릴로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는,
자일렌 디이소시아네이트 조성물.

[청구항 5] 자일렌 디이소시아네이트 조성물을 이소시아누레이트화 촉매의 존재 하에서 이소시아누레이트화 반응시키는 단계를 포함하고,
상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물은, 자일렌 디이소시아네이트 및 클로로메틸벤질 이소시아네이트를 포함하며, 상기 클로로메틸벤질 이소시아네이트는, 자일렌 디이소시아네이트와 클로로메틸벤질 이소시아네이트의 총중량을 기준으로 0.1 중량% 초과부터 0.3 중량% 이하까지 포함하는 것인,
이소시아누레이트의 제조 방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 이소시아누레이트화 촉매는, 3차 아민계 화합물, 암모늄계 화합물, 트리아진계 화합물, 및 카르복실산의 금속염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상인,
이소시아누레이트의 제조 방법.

[청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 이소시아누레이트화 촉매는, 상기 상기 자일렌 디이소시아네이트 조성물의 총중량 100 중량부를 기준으로 0.001 중량부 내지 0.5 중량부인,
이소시아누레이트의 제조 방법.

[청구항 8] 제5항에 있어서,

상기 이소시아누레이트화 반응은, GPC 분석법으로 측정한 자일렌 디이소시아네이트의 전환율이 30 중량% 이상인,
이소시아누레이트의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/021946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 251/32(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 251/32(2006.01); B01J 31/02(2006.01); C07C 263/10(2006.01); C07C 263/20(2006.01); C07D 251/34(2006.01); C08G 18/09(2006.01); C08G 18/16(2006.01); C08G 18/76(2006.01); C08G 18/78(2006.01); C09K 3/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 자일렌 디이소시아네이트(xylene diisocyanate), 클로로메틸벤질 이소시아네이트(chloromethylbenzyl isocyanate), 이소시아누레이트(isocyanurate), 촉매(catalyst), 3차 아민(tertiary amine), 암모늄(ammonium), 트리아진(triazine), 반응 종료제(reaction finishing agent)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0110738 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 August 2022 (2022-08-09) See paragraphs [0063]-[0073], [0087]-[0095], [0099]-[0107] and [0117]-[0129].	1-7
Y		8
Y	JP 2019-059821 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 18 April 2019 (2019-04-18) See paragraphs [0011]-[0016], [0027] and [0049]-[0076].	8
A	KR 10-2018-0133855 A (VENCOREX FRANCE) 17 December 2018 (2018-12-17) See claims 1-16.	1-8
A	KR 10-2018-0018777 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 21 February 2018 (2018-02-21) See claims 1-24.	1-8

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 April 2024	**09 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/021946

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-196470 A (ADEKA CORP.) 16 October 2014 (2014-10-16) See claims 1-5.	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/021946

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0110738 A	09 August 2022	CN 114787230 A	22 July 2022
		EP 4089071 A1	16 November 2022
		JP 2023-115018 A	18 August 2023
		JP 7289990 B2	12 June 2023
		US 2023-0340183 A1	26 October 2023
		WO 2022-162968 A1	04 August 2022
JP 2019-059821 A	18 April 2019	JP 6891085 B2	18 June 2021
KR 10-2018-0133855 A	17 December 2018	BR 112018070619 A2	05 February 2019
		CA 3019938 A1	12 October 2017
		CN 108884024 A	23 November 2018
		EP 3440053 A1	13 February 2019
		FR 3049950 A1	13 October 2017
		JP 2019-510789 A	18 April 2019
		JP 7071280 B2	18 May 2022
		KR 10-2463899 B1	04 November 2022
		MX 2018012194 A	11 February 2019
		RU 2018135142 A	06 April 2020
		RU 2740907 C2	21 January 2021
		US 2019-0135737 A1	09 May 2019
		WO 2017-174765 A1	12 October 2017
KR 10-2018-0018777 A	21 February 2018	CA 2989687 A1	22 December 2016
		CN 107922564 A	17 April 2018
		EP 3310827 A1	25 April 2018
		ES 2854355 T3	21 September 2021
		JP 2018-517825 A	05 July 2018
		JP 6651552 B2	19 February 2020
		KR 10-2410082 B1	16 June 2022
		MX 2017016350 A	02 May 2018
		PL 3310827 T3	28 June 2021
		RU 2017147060 A	02 July 2019
		US 10759892 B2	01 September 2020
		US 2018-0179318 A1	28 June 2018
		WO 2016-201675 A1	22 December 2016
JP 2014-196470 A	16 October 2014	JP 6228487 B2	08 November 2017

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/021946

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 251/32(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 251/32(2006.01); B01J 31/02(2006.01); C07C 263/10(2006.01); C07C 263/20(2006.01); C07D 251/34(2006.01); C08G 18/09(2006.01); C08G 18/16(2006.01); C08G 18/76(2006.01); C08G 18/78(2006.01); C09K 3/00(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 자일렌 디이소시아네이트(xylene diisocyanate), 클로로메틸벤질 이소시아네이트(chloromethylbenzyl isocyanate), 이소시아누레이트(isocyanurate), 촉매(catalyst), 3차 아민(tertiary amine), 암모늄(ammonium), 트리아진(triazine), 반응 종료제(reaction fininshing agent)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2022-0110738 A (미쯔이가가꾸가부시끼가이샤) 2022.08.09 단락 [0063]-[0073], [0087]-[0095], [0099]-[0107], [0117]-[0129]	1-7
Y		8
Y	JP 2019-059821 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2019.04.18 단락 [0011]-[0016], [0027], [0049]-[0076]	8
A	KR 10-2018-0133855 A (벡코렉스 프랑스) 2018.12.17 청구항 1-16	1-8
A	KR 10-2018-0018777 A (에보닉 데구사 게엠베하) 2018.02.21 청구항 1-24	1-8
A	JP 2014-196470 A (ADEKA CORP.) 2014.10.16 청구항 1-5	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년04월08일(08.04.2024)	**2024년04월09일(09.04.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/021946

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0110738 A	2022/08/09	CN 114787230 A	2022/07/22
		EP 4089071 A1	2022/11/16
		JP 2023-115018 A	2023/08/18
		JP 7289990 B2	2023/06/12
		US 2023-0340183 A1	2023/10/26
		WO 2022-162968 A1	2022/08/04
JP 2019-059821 A	2019/04/18	JP 6891085 B2	2021/06/18
KR 10-2018-0133855 A	2018/12/17	BR 112018070619 A2	2019/02/05
		CA 3019938 A1	2017/10/12
		CN 108884024 A	2018/11/23
		EP 3440053 A1	2019/02/13
		FR 3049950 A1	2017/10/13
		JP 2019-510789 A	2019/04/18
		JP 7071280 B2	2022/05/18
		KR 10-2463899 B1	2022/11/04
		MX 2018012194 A	2019/02/11
		RU 2018135142 A	2020/04/06
		RU 2740907 C2	2021/01/21
		US 2019-0135737 A1	2019/05/09
		WO 2017-174765 A1	2017/10/12
KR 10-2018-0018777 A	2018/02/21	CA 2989687 A1	2016/12/22
		CN 107922564 A	2018/04/17
		EP 3310827 A1	2018/04/25
		ES 2854355 T3	2021/09/21
		JP 2018-517825 A	2018/07/05
		JP 6651552 B2	2020/02/19
		KR 10-2410082 B1	2022/06/16
		MX 2017016350 A	2018/05/02
		PL 3310827 T3	2021/06/28
		RU 2017147060 A	2019/07/02
		US 10759892 B2	2020/09/01
		US 2018-0179318 A1	2018/06/28
		WO 2016-201675 A1	2016/12/22
JP 2014-196470 A	2014/10/16	JP 6228487 B2	2017/11/08