



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월15일

(11) 등록번호 10-1785950

(24) 등록일자 2017년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/02 (2006.01) C07F 9/54 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 18/027 (2013.01)
C07F 9/5414 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7003783

(22) 출원일자(국제) 2014년03월03일
심사청구일자 2016년02월15일

(85) 번역문제출일자 2016년02월15일

(65) 공개번호 10-2016-0031535

(43) 공개일자 2016년03월22일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2014/072798

(87) 국제공개번호 WO 2015/078116

국제공개일자 2015년06월04일

(30) 우선권주장
201310608843.5 2013년11월26일 중국(CN)

(56) 선행기술조사문헌
JP2004175803 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 18 항

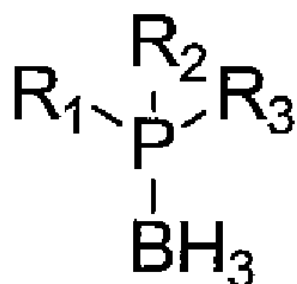
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법에 관한 것으로, 화학식 I의 포스피노보론 화합물을 촉매로서 사용하여 원료 이소시아네이트의 단독중합 반응을 촉매화하고, 이에 의해 우레트디온기를 갖는 이소시아네이트 단독중합체의 용액을 수득하며, 이어서 상기 용액을 분리시킴으로써 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체를 수득한다. 상기 방법에 의해 제조된 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체는 다량의 우레트디온기를 가지며, 원료 이소시아네이트의 전환율에 대한 상기 양의 의존성이, 낮은 색도와 함께, 현저하게 개선된다:

[화학식 I]



(52) CPC특허분류
C08G 18/168 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
CN102942525 A
KR1020060085194 A
JP2010138136 A
JP2011219413 A

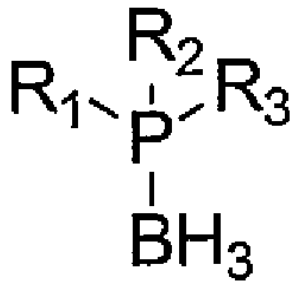
명세서

청구범위

청구항 1

촉매의 존재하에서, 원료 이소시아네이트 단량체를 단독중합시켜 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 촉매가 하기 화학식 I의 구조를 갖는 포스피노보론 화합물인, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법:

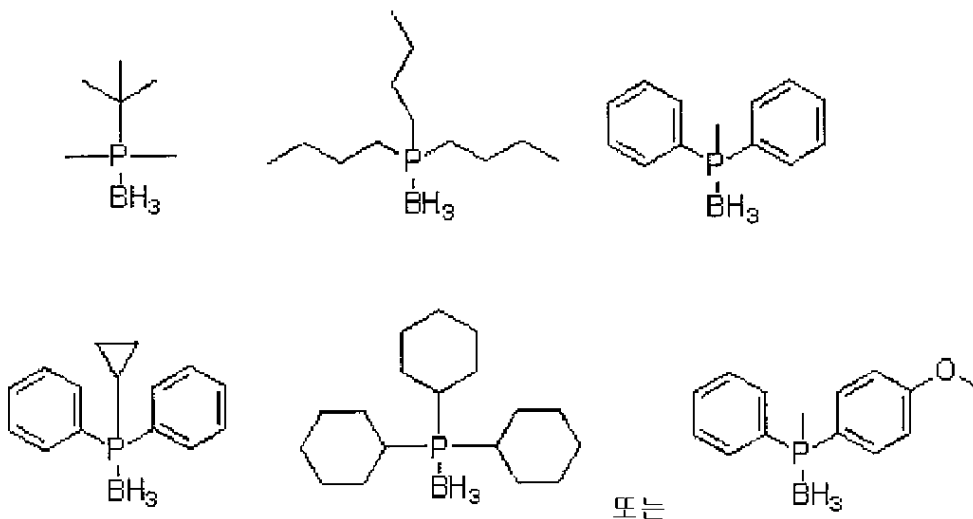
[화학식 I]



상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 선형 또는 분지된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{20} 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_7 - C_{15} 아르알킬기 및 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{12} 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 포스피노보론 화합물 촉매는 하기의 촉매 중에서 선택된 하나, 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법:



청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 원료 이소시아네이트 단량체는 지방족 이소시아네이트, 지환족 이소시아네이트 및 방향족 이소시아네이트 중 하나로부터 선택되며; 상기 이소시아네이트가 2 이상의 NCO 작용기를 갖는 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 이소시아네이트는 테트라메틸렌-1,4-디이소시아네이트, 펜타메틸렌-1,5-디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 노르보난 디메틸렌

이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트 및 p-페닐렌 디이소시아네이트 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 포스포노보론 화합물 촉매의 양은 원료 이소시아네이트 단량체의 양 기준 0.1 내지 4 몰%인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서, 화학식 I의 포스포노보론 화합물 촉매를 단독으로 또는 제형화된 용액으로서 사용하며, 상기 용액의 농도는 0.5 내지 5 mol/L인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 포스포노보론 화합물 촉매로부터의 용액의 제형화에 사용되는 용매는 활성 수소가 없는 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단독중합 반응의 온도는 20 내지 120℃인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단독중합 반응의 전환율은 원료 이소시아네이트 단량체의 질량을 기준으로 20% 내지 60%에 도달한 경우, 촉매독을 사용하여 상기 단독중합 반응을 종결하는 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 촉매독은 알킬화제 또는 포스페이트 에스테르이고, 이때 상기 촉매독 대 포스포노보론 화합물 촉매의 몰비는 1:1 내지 2:1인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 메틸, 선형 또는 분지된 C_3 - C_{20} 알킬, 알킬-치환된 C_3 - C_{20} 사이클로알킬기, 알킬-치환된 C_7 - C_{15} 아르알킬기, 알킬-치환된 C_6 - C_{12} 아릴기 및 알콕실-치환된 C_6 - C_{12} 아릴기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 메틸, n-부틸, 터트-부틸, 사이클로프로필, 사이클로헥실, 페닐 및 메톡시페닐 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 13

제5항에 있어서, 상기 화학식 I의 포스포노보론 화합물 촉매의 양은 원료 이소시아네이트 단량체의 양 기준 0.5 내지 2 몰%인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 14

제6항에 있어서, 상기 용액의 농도는 2 내지 4 mol/L인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서, 상기 포스포노보론 화합물 측매로부터의 용액의 제형화에 사용되는 용매는 할로겐화된 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 에테르 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 16

제7항에 있어서, 상기 포스포노보론 화합물 측매로부터의 용액의 제형화에 사용되는 용매는 디클로로메탄, 테트라하이드로푸란, 메틸벤젠, 디메틸벤젠 및 클로로벤젠 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 17

제8항에 있어서, 상기 단독중합 반응의 온도는 50 내지 100℃인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

청구항 18

제10항에 있어서, 상기 측매독 대 포스포노보론 화합물 측매의 몰비는 1:1 내지 1.2:1인 것을 특징으로 하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 우레트디온기 함량을 갖는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 우레트디온기(uretdione groups)를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체(homopolymers)는 특히 낮은 점도를 가지며, 따라서 상기 중합체는 가교결합체로서, 낮은 용매 및 높은 고체 함량을 갖는 코팅 조성물에 비교적 양호한 적용성을 갖는다.

[0003] 높은 우레트디온기 함량을 갖는 이소시아네이트 단독중합체 제조의 핵심은 측매를 선택하는 데 있다. 특허들에 보고된 측매는 주로 3차 포스핀 화합물, 붕소 트리플루오라이드 화합물, 및 피리딘 화합물을 포함한다.

[0004] DE 1670720은 적어도 하나의 지방족 치환된 3차 포스핀 또는 붕소 트리플루오라이드 화합물을 사용함으로써 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체를 제조하는 방법을 개시한다. 상기 방법에 의해 수득된 이소시아네이트 단독중합체는 비교적 높은 우레트디온 함량을 갖지만, 그의 전환율은 낮다.

[0005] 우레트디온기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 제조가 CN 1502605 및 CN 1660792에 개시되어 있는데, 상기 두 특허 모두에서 사용되는 측매는 사이클로알킬 치환체 또는 직접 인-결합된 사이클로알킬 치환체를 함유하는 3차 포스핀이다. 결점은 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조에서 우레트디온기의 함량이 상기 전환율에 크게 의존한다는 데 있다. 다시 말해서, 높은 우레트디온기 함량을 갖는 이소시아네이트 단독중합체는 오직 비교적 낮은 이소시아네이트 전환율의 조건하에서만 수득될 수 있다. 따라서, 생성물 분리 단계에서 다량의 반응하지 않은 원료 이소시아네이트 단량체의 회수가 필요하며, 이에 의해 높은 처리 에너지 비용이 발생한다.

[0006] US 8134014는 사용되는 측매가 융합된 고리(들)에 의해 치환된 아미노피리딘 화합물인, 우레트디온기를 함유하는 폴리이소시아네이트의 제조방법을 개시한다. 상기 제조된 이소시아네이트 단독중합체는 비교적 높은 우레트디온기 함량을 가지며, 적용 가능한 이소시아네이트에 대한 특별한 제한은 없다. 그러나, 사용되는 상기 피리딘 화합물은 생성물을 착색시키는 경향이 있다. 결과적으로, 원료 이소시아네이트의 전환율에 대한 낮은 의존성과 함께 우레트디온기의 함량이 높고, 생성물의 색도뿐만 아니라 처리 에너지 비용이 낮은 특별한 방법을 개발할 필요가 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 포스피노보론(phosphinoboron) 화합물을 촉매로서 사용하여 이소시아네이트 단독중합을 촉매 화하고, 이에 의해 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체를 제조하는, 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법을 제공하는 데 있다. 상기 방법에서 수득된 이소시아네이트 단독중합체는 원료 이소시아네이트의 전환율에 대한 명백히 개선된 의존성과 함께 높은 우레트디온기 함량을 가지며, 생성물의 색도가 낮을 뿐만 아니라 처리 에너지 비용도 현저하게 감소된다.

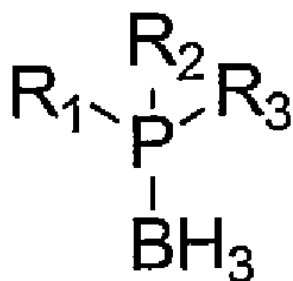
과제의 해결 수단

[0008] 상술한 목적들을 달성하기 위해서, 본 발명은 하기의 기술적인 해법을 채용한다.

[0009] 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체의 제조방법은,

[0010] 촉매의 존재하에서, 적어도 한 종류의 원료 이소시아네이트를 단독중합시켜 우레트디온기를 함유하는 이소시아네이트 단독중합체를 제조함을 포함하며, 여기에서 상기 촉매는 하기 화학식 I의 구조를 갖는 포스피노보론 화합물이다:

[0011] [화학식 I]



[0012]

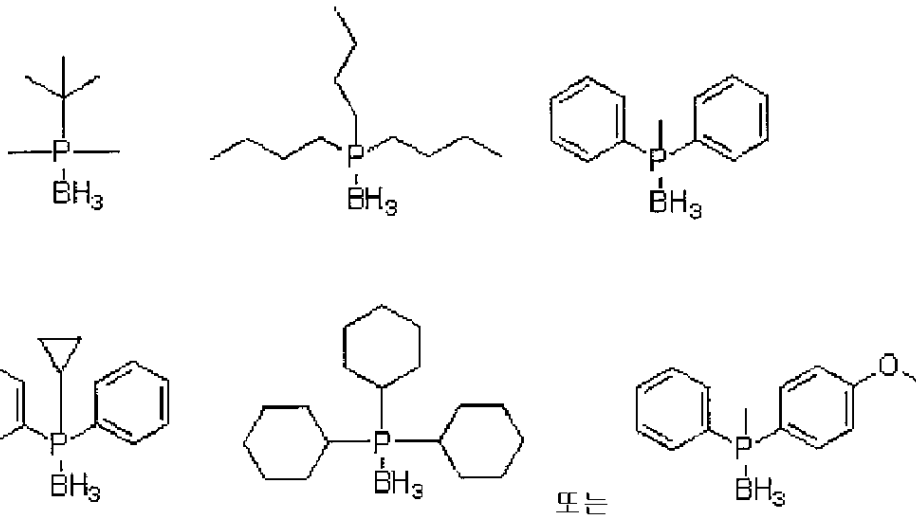
[0013] 상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 선형 또는 분지된 C_1 - C_{20} 알킬기, 임의로 치환된 C_3 - C_{20} 사이클로알킬기, 임의로 치환된 C_7 - C_{15} 아르알킬기 및 임의로 치환된 C_6 - C_{12} 아릴기 중에서 선택되고;

[0014] 상기 "임의로 치환된"이란 용어는 C_1 - C_{10} 알킬기, C_1 - C_{10} 알콕실기, C_6 - C_{12} 아릴기 및 C_7 - C_{15} 아르알킬기 중에서 선택된 단일 또는 다수의 치환체(들)에 의해 치환될 수 있거나; 또는 치환되지 않은 기를 지칭한다.

[0015] 바람직하게, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 메틸, 선형 또는 분지된 C_3 - C_{20} 알킬기, 알킬-치환된 C_3 - C_{20} 사이클로알킬기, 알킬-치환된 C_7 - C_{15} 아르알킬기, 알킬-치환된 C_6 - C_{12} 아릴기 및 알콕실-치환된 C_6 - C_{12} 아릴기 중에서 선택되고; 여기에서 상기 알킬 치환체는 C_1 - C_{10} 선형 또는 분지된 알킬기 중에서 선택되고, 상기 알콕실 치환체는 C_1 - C_{10} 알콕실기 중에서 선택된다.

[0016] 보다 바람직하게, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 메틸, n-부틸, 터트-부틸, 사이클로프로필, 사이클로헥실, 페닐 및 메톡시페닐 중에서 선택된다.

[0017] 본 발명에서 화학식 I의 포스피노보론 화합물 촉매는, 바람직하게 하기의 촉매들 중 하나, 또는 둘 이상 중에서 선택된다:



[0018]

[0019] 본 발명의 원료 이소시아네이트 단량체는 하기의 화합물들, 즉 지방족 이소시아네이트, 지환족 이소시아네이트 및 방향족 이소시아네이트 중 하나로부터 선택되며; 상기 이소시아네이트는 2 이상의 NCO 작용기를 갖는다.

[0020] 예를 들어, 본 발명의 원료 이소시아네이트 단량체는, 바람직하게 하기의 화합물들, 즉 테트라메틸렌-1,4-다이소시아네이트, 펜타메틸렌-1,5-다이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-다이소시아네이트, 리신 다이소시아네이트, 이소포론 다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 다이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄 다이소시아네이트, 노르보난 디메틸렌 이소시아네이트, 디페닐메탄 다이소시아네이트, 톨루엔 다이소시아네이트 및 p-페닐 다이소시아네이트 중 하나로부터 선택된다. 보다 바람직하게, 상기 이소시아네이트 단량체는 헥사메틸렌-1,6-다이소시아네이트 및 이소포론 다이소시아네이트 중에서 선택된다.

[0021] 본 발명에서 사용되는 화학식 I에 따른 포스포노보론 화합물 촉매의 양은 원료 이소시아네이트 단량체의 몰량을 기준으로 원료 이소시아네이트 단량체의 0.1 내지 4 몰%, 바람직하게 0.5 내지 2 몰%의 양이다.

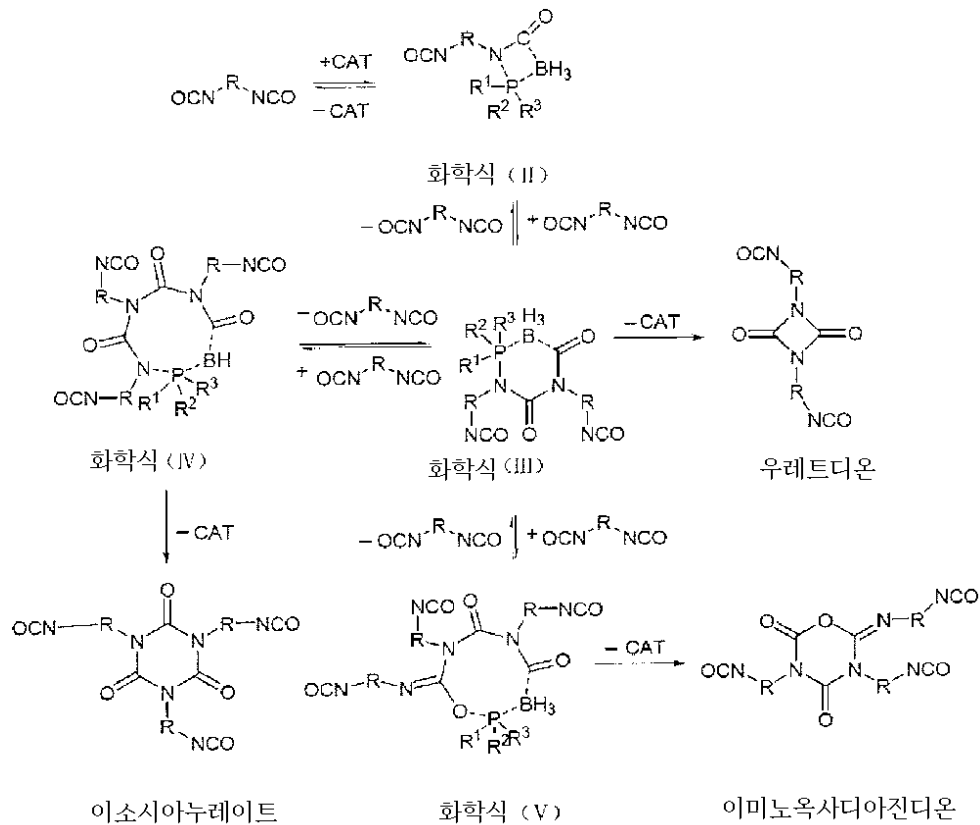
[0022] 본 발명에서 화학식 I의 포스포노보론 화합물 촉매를 단독으로 또는 제형화된 용액으로서 사용할 수 있으며, 여기에서 상기 제형화된 용액의 농도는 0.5 내지 5 mol/L, 바람직하게 2 내지 4 mol/L이고; 상기 용액의 제형화에 사용되는 용매는 활성 수소가 없으며; 바람직하게 할로겐화된 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 에테르 중 하나, 또는 둘 이상; 보다 바람직하게 디클로로메탄, 테트라하이드로푸란, 메틸벤젠, 디메틸벤젠 및 클로로벤젠 중 하나, 또는 둘 이상이다.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 원료 이소시아네이트 단량체의 단독중합 반응의 온도는 20 내지 120 °C, 바람직하게 50 내지 100 °C이다.

[0024] 본 발명의 방법에 있어서, 상기 이소시아네이트의 전환율이 20% 내지 60%(원료 이소시아네이트 단량체의 질량을 기준)에 도달하면, 상기 단독중합 반응을 촉매독(catalyst poison)을 사용하여 종결시킨다. 상기 촉매독은 디메틸 설페이트, 메틸 p-톨루엔설포네이트 등을 포함하는 공지의 알킬화제; 또는 디메틸 포스페이트, 디에틸 포스페이트, 디-n-부틸 포스페이트 등을 포함하는 포스페이트 에스테르일 수 있다. 상기 촉매독 대 촉매의 몰비는 1:1 내지 2:1; 바람직하게 1:1 내지 1.2:1이다.

[0025] 적합한 온도에서, 본 발명에 따르는 화학식 I의 포스포노보론 화합물 촉매는 이소시아네이트 분자와 함께, 먼저 화학식 II의 구조를 갖는 전이 상태의 4-원 고리 구조를 형성하고, 추가로 상기 원료 이소시아네이트 중의 NCO 작용기의 탄소 원자를 활성화시켜, 다른 이소시아네이트 분자와 보다 쉽게 결합할 수 있도록 하며, 더 나아가 화학식 III의 6-원 고리 구조로서 전이 상태를 생성할 수 있다. 상기 6-원 고리의 전이 상태는 비교적 안정적이므로, 그의 비는 이소시아네이트의 중합 공정 동안 모든 다른 중간 전이 상태보다도 높으며(상기 중합 공정 동안, 이소시아네이트 및 이미노옥사디아진디온, 즉 화학식 IV 및 V의 형성을 위한 9-원 고리의 전이 상태가 존재한다), 상기 주요한 중간 전이 상태이다. 따라서, 화학식 III, IV 및 V의 전이 상태의 촉매가 제거된 후에, 각각 우레트디온, 이소시아누레이트 및 이미노옥사디아진디온이 수득되며, 여기에서 상기 우레트디온이 대부분을 차지한다.

[0026] 명확히 예시하기 위해서, 상기 단독중합 공정을 하기의 반응식들로 개시하며, 여기에서 OCN-R-NCO는 원료 이소시아네이트 단량체를 나타내고, CAT는 화학식 I의 구조를 갖는 촉매를 나타낸다.



발명의 효과

본 발명의 방법에 따르면, 본 발명의 포스피노보론 화합물을 촉매로서 사용하는 것은 원료 이소시아네이트 단량체의 단독중합 반응을 유효하게 촉매화하여 높은 우레트디온기 함량을 갖는 폴리이소시아네이트를 제조할 수 있다. 당해 분야의 촉매의 사용에 의한 제조방법들에 비해, 본 발명의 방법은 보다 높은 원료 이소시아네이트의 전환율뿐만 아니라 생성물 중의 보다 높은 우레트디온 함량을 달성한다. 한편, 보다 낮은 색도가 본 발명에 따르는 화학식 I의 포스피노보론 화합물을 촉매로서 사용하는 폴리이소시아네이트의 제조를 통해 획득될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에 의해 제공된 방법을 하기의 실시태양들에 의해 추가로 예시하나, 본 발명은 이들 실시태양들로 제한되지 않는다.

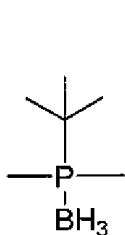
젤 크로마토그래피(LC-20AD/RID-10A, 컬럼: 일련의 MZ-Gel SDplus 10E3A 5 μm (8.0 x 300 mm), MZ-Gel SDplus 500A 5 μm (8.0 x 300 mm), MZ-Gel SDplus 100A 5 μm (8.0 x 300 mm)(시마즈(Shimadzu)); 이동상: 테트라하이드로푸란; 유량: 1.0 ml/분; 체류 시간: 40분, 컬럼 온도: 35 $^{\circ}\text{C}$)를 적용하여 상기 이소시아네이트 단량체를 정량 분석하고, 이를 반응 전환율(원료 이소시아네이트 단량체의 질량을 기준으로)을 측정하기 위해 모니터링 방식으로 사용한다.

실시에 및 비교예에서 생성된 폴리이소시아네이트 단독중합체 중의 우레트디온-함유 중합체 대 다른 중합체 성분들의 함(즉, 폴리이소시아네이트 및 폴리이미노옥사디아진디온의 함)의 몰비를 U/O로서 나타낸다. 상기 U/O 값의 측정은 CN101289427에 개시된 방법을 참조하였으며, 여기에서 ^{13}C -NMR이 적용된다. 사용된 장비는 브루커(Bruker) 400MHz이고, 샘플의 농도는 50%(CDCl_3 용액)이며, 시험 조건은 100 MHz, 이완 시간: 4초, 2000 스캔/분이고, $\delta = 77.0$ ppm의 CDCl_3 을 화학 이동의 기준으로서 간주한다.

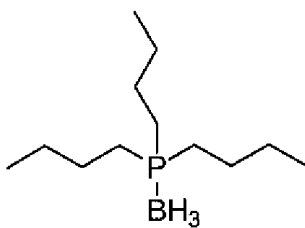
50 mm 샘플 셀과 함께, BYK LCS III을 색도계로서 선택하며, 순수한 물(0 헤이젠(Hazen))을 기준으로서 사용한다.

모든 반응물 용액을, 달리 구체적으로 나타내지 않는 한, 반응이 촉매의 첨가를 시작하기 전 및 전체 반응 공정 동안 무수 질소의 분위기 하에 둔다.

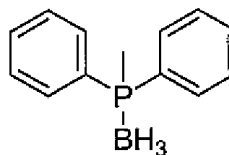
[0034] 본 발명의 실시예에 포함되는 촉매는 하기 중에서 선택된다:



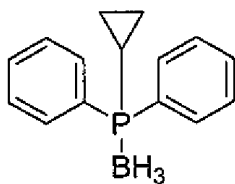
a



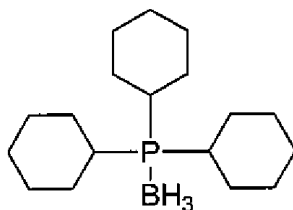
b



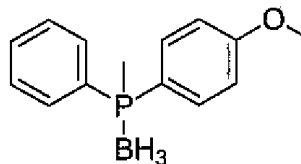
c



d



e



f

[0035]

[0036] 상기에서, 촉매 a는 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구입하였으며; 촉매 b는 참고문헌[Tetrahedron, 2009, 65, 6410-6415]에 따라 제조하였고; 촉매 c, d 및 f는 참고문헌[J. Am. Chem. Soc, 1990, 112, 5244-5252]에 개시된 방법에 따라 제조하였으며; 촉매 e는 참고문헌[Tetrahedron, 2009, 65, 6410-6415]에 따라 제조하였다.

[0037] 예를 들어, 촉매 b의 제조방법은 하기와 같았다:

[0038] 1) 실온에서, 100 ml의 CH_2Cl_2 및 10 mmol의 3차 포스핀을 질소 분위기하에 250 ml 3목 플라스크에 가하고, 반응물을 교반하기 시작하였다;

[0039] 2) 상기 반응물을 100 ml의 BH_3SMe_2 용액(SMe_2 중의 1 mol/L)의 첨가 전에 10분 동안 교반하고, 이어서 실온에서 24시간 동안 교반하였다;

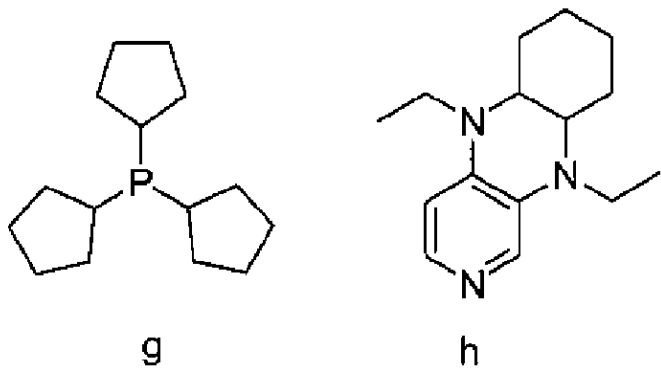
[0040] 3) 50 ml의 포화된 염화 암모늄 용액을 상기 플라스크에 가하고, 10분 동안 교반한 후에, 상기 플라스크 중의 용액을 모두 100 ml의 순수한 물을 함유하는 분리 깔때기에 붓고, CH_2Cl_2 로 3회 추출하였다. 유기상을 포화된 나트륨 비카보네이트 용액으로 세척하고, 24시간 동안 무수 마그네슘 설페이트로 건조하였다;

[0041] 4) 상기 용액을 진공 여과하여 건조한 후, 고체 마그네슘 설페이트를 제거하고, 이어서 상기 여액을 회전 증발기로 농축하였다;

[0042] 5) 농축 후에, 상기 용액을 분리하고 용리제로서 CH_2Cl_2 을 사용하여 실리카-젤 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다;

[0043] 6) 상기 생성된 7 mmol의 고체 촉매 b를 사용을 위해 0.5 mol/L의 CH_2Cl_2 용액으로 제형화하였다.

[0044] 비교예의 촉매는 특허 문서들, 즉 CN 1502605 및 CN 101450928 각각에 보고된 하기의 구조를 갖는 g 및 h 중에서 선택되었다:



실시예 1 내지 6

실시예 1 내지 6의 일반적인 실험 단계는 하기와 같다:

55 ℃에서 1680 g(10 mol)의 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트(HDI)를 함유하는 4-목 플라스크에 일정량의 촉매를 교반하면서 가하고, 시간측정을 시작하였다. 상기 반응 동안, 온도를 55 ℃ 내지 65 ℃로 유지하였으며, HDI를 젤 크로마토그래피에 의해 정량분석하여 반응의 전환율을 모니터링하였다. 일단 필요한 전환율이 달성되고 나서, 일정량의 종결제를 첨가하여 상기 반응을 중지하였다. 상기 반응이 완료된 후에, 분리를 수행하여 높은 우레트디온 함량을 갖는 밝은 색상의 HDI 단독중합체를 수득하였다. 상세한 조건들을 표 1에 나열한다.

표 1

실시예 1 내지 6의 실험 조건들						
	촉매	촉매량 (HDI의 양 기준, 몰%)	사용 조건	용액 및 농도 (mol/L)	종결제	종결제의 양 (mol)
실시예 1	a	0.1	고체	-	디에틸 포스페이트	0.01
실시예 2	b	0.5	용액	5 (디클로로메탄)		0.05
실시예 3	c	1	용액	4 (디클로로메탄)		0.12
실시예 4	d	2	용액	2 (테트라하이드로푸란)		0.24
실시예 5	e	2	고체	-		0.20
실시예 6	f	3	용액	0.5 (테트라하이드로푸란)		0.30

비교예 1

CN 1502605의 방법을 참조하여, 단독중합 반응의 촉매화에서 0.12 mol의 촉매 g 및 반응의 종결에서 0.14 mol의 디에틸 포스페이트를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1의 방법과 유사하게 했다.

비교예 2

CN 101450928의 방법을 참조하여, 단독중합 반응의 촉매화에서 0.24 mol의 촉매 h 및 반응의 종결에서 0.24 mol의 디에틸 포스페이트를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1의 방법과 유사하게 했다.

표 2

실시예 1 내지 6 및 비교예 1과 2에서 제조된 HDI 단독중합체의 U/O 값								
U/O	제조된 HDI 단독중합체의 U/O 값							
전환율	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2
20%	53.1	52.2	54.6	55.6	57.1	55.4	32.6	47.2
30%	42.3	41.4	43.5	44.6	46.8	43.5	12.3	33.3
45%	31.7	31.2	33.5	35.1	37.7	33.4	7.8	20.6
60%	20.3	20.1	22.7	23.0	24.5	22.3	4.4	9.1

[0055] 본 발명의 촉매에 의해 제조된 HDI 단독중합체(실시예 1 내지 6) 중의 우레트디온 대 다른 중합체 성분의 모든 함량비(U/O 값)는 전적으로 비교예의 경우보다 높으며; 게다가, 전환율은 20%에서 60%로 증가하고, U/O 값의 감소는 비교예의 경우보다 명백하게 작다.

표 3

실시예 1 내지 6 및 비교예 1과 2에서 제조된 HDI 단독중합체의 색도								
색도	제조된 HDI 단독중합체의 색도(헤이즌)							
전환율	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2
20%	26	27	24	22	21	23	32	37
30%	29	31	27	24	24	25	35	45
45%	32	34	31	29	27	31	38	49
60%	36	37	35	32	31	33	43	57

[0057] 본 발명의 촉매에 의해 제조된 단독중합체(실시예 1 내지 6)의 색도는 비교예의 경우보다 명백히 낮으며; 게다가, 전환율은 20%에서 60%로 증가하고, 실시예의 색도의 증가는 비교예의 경우보다 명백하게 작다.

[0058] 실시예 7 내지 12

[0059] 실시예 7 내지 12의 일반적인 실험 단계는 하기와 같다:

[0060] 70 °C에서 2222 g(10 mol)의 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 함유하는 4-목 플라스크에 일정량의 촉매를 교반하면서 가하고, 시간측정을 시작하였다. 상기 반응 동안, 온도를 70 °C 내지 100 °C로 유지하였으며, IPDI를 젤 크로마토그래피에 의해 정량분석하여 반응의 전환율을 모니터하였다. 일단 필요한 전환율이 달성되고 나서, 일정량의 종결제를 첨가하여 상기 반응을 중지하였다. 상기 반응이 완료된 후에, 분리를 수행하여 높은 우레트디온 함량을 갖는 밝은 색상의 IPDI 단독중합체를 수득하였다. 상세한 조건들을 표 4에 나열한다.

표 4

실시예 7 내지 12의 실험 조건들						
	촉매	촉매량 (IPDI의 양 기준, mol%)	사용 조건	용액 및 농도 (mol/L)	종결제	종결제의 양 (mol)
실시예 7	a	0.5	고체	-	디에틸 포스페이트	0.06
실시예 8	b	1	용액	5 (디클로로메탄)		0.12
실시예 9	c	2	용액	4 (디클로로메탄)		0.24
실시예 10	d	2	용액	2 (테트라하이드로푸란)		0.24
실시예 11	e	3	고체	-		0.30
실시예 12	f	4	용액	0.5 (테트라하이드로푸란)		0.40

[0062] 비교예 3

[0063] CN 101450928의 방법을 참조하여, 단독중합 반응의 촉매화에서 0.35 mol의 촉매 h 및 반응의 종결에서 0.35 mol의 디메틸 포스페이트를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 7의 방법과 유사하게 했다.

표 5

실시예 7 내지 12 및 비교예 3에서 제조된 IPDI 단독중합체의 U/O 값							
U/O	제조된 IPDI 단독중합체의 U/O 값						
전환율	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 3
20%	92.4	91.8	94.2	98.1	98.8	95.6	87.8
30%	82.8	80.6	82.6	88.5	89.2	87.1	76.1
45%	64.7	61.5	63.1	69.7	70.1	66.9	55.1

60%	52.5	51.9	54.7	59.1	61.7	57.3	48.6
-----	------	------	------	------	------	------	------

표 6

실시예 7 내지 12 및 비교예 3에서 제조된 IPDI 단독중합체의 색도							
색도	제조된 IPDI 단독중합체의 색도(헤이즌)						
전환율	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 3
20%	20	21	20	20	19	21	26
30%	22	23	22	22	21	22	28
45%	24	25	24	23	23	24	30
60%	26	28	26	25	24	26	33

실시예 13

0.01 mol의 촉매 a 및 0.1 mol의 촉매 e를 25 ml의 디클로로메탄에 가하고, 완전히 용해시킨 후에, 나중의 사용을 위해서 혼합된-촉매-용액을 제조하였다. 1680 g(10 mol)의 헥사메틸렌-1,6-다이소시아네이트(HDI)를 60 °C에서 4-목 플라스크에 교반하면서 두고, 시간측정을 시작하였다. 상기 반응 동안, 온도를 60 °C 내지 67 °C로 유지하였으며, HDI를 젤 크로마토그래피에 의해 정량분석하여 반응의 전환율을 모니터하였다. 일단 필요한 전환율이 달성되고 나서, 0.12 mol의 디에틸 포스페이트를 첨가하여 상기 반응을 종결하였다. 상기 반응이 완료된 후에, 분리를 수행하여 높은 우레트디온 함량을 갖는 밝은 색상의 HDI 단독중합체를 수득하였다.

표 7

실시예 13에서 제조된 HDI 단독중합체의 U/O 값 및 생성물의 색도		
HDI의 전환율	U/O 값	생성물의 색도/헤이즌
20%	56.1	22
30%	45.8	25
45%	36.5	28
60%	23.9	32

본 발명의 다수의 촉매들의 조합을 적용했을 때, 제조된 HDI 단독중합체는 보다 낮은 색도를 가지며; 상기 전환율이 20%에서 60%로 증가하는 경우 상기 색도의 증가는 명백히 더 낮다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제4항 6째줄

【변경전】

p-페닐 다이소시아네이트

【변경후】

p-페닐렌 다이소시아네이트