



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월21일
(11) 등록번호 10-1264458
(24) 등록일자 2013년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 211/50 (2006.01) C07C 249/02 (2006.01)
C07C 251/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7022342
(22) 출원일자(국제) 2005년12월30일
심사청구일자 2010년10월27일
(85) 번역문제출일자 2007년09월28일
(65) 공개번호 10-2007-0114375
(43) 공개일자 2007년12월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/047696
(87) 국제공개번호 WO 2006/104528
국제공개일자 2006년10월05일
(30) 우선권주장
60/665,915 2005년03월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP09100260 A*
US04373107 A*
WO2004009529 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
알베마를 코포레이션
미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트
(72) 발명자
리 존 와이
미국 70808 루이지애나주 배턴 루지 스톤리 드라이브 1524
오웬스 데이비드 더블유
미국 70808 루이지애나주 배턴 루지 웨스트 우드 러프 드라이브610
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 **다이민 및 2 차 디아민**

(57) 요약

본 발명은, 다이민이 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 이미노기를 가지는 다음과 같은 방향족 다이민을 제공한다: 고리 상에 2 개의 이미노기를 가지고, 이미노기가 서로 메타 또는 파라 관계이고, 이미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 이미노기를 가지고, 이미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태. 본 발명은 또한 디아민이 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 아미노 하이드로카르빌기를 가지는 디아민인 다음과 같은 방향족 2 차 디아민을 제공한다: 고리 상에 2 개의 아미노기를 가지고, 아미노기가 서로 메타 또는 파라 관계이고, 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 아미노기를 가지고, 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태. 또한 본 발명의 방향족 다이민 및 방향족 2 차 디아민을 포함하는 다이민 및 2 차 디아민을 형성하는 공정을 제공한다.

(72) 발명자

위긴스 폴 엘

미국 70808 루이지애나주 배턴 루지 댐베리 드라이브 10819

오가드 주디스

미국 70816 루이지애나주 배턴 루지 대브니 드라이브 1898

사바히 마무드

미국 70810 루이지애나주 배턴 루지 새도우 오크 드라이브 851

브란트 버넌 오

미국 70819 루이지애나주 배턴 루지 모라 드라이브 14605

특허청구의 범위

청구항 1

2 차 디아민이 형성되도록, 1 개 이상의 케톤, 수소, 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 및 이의 혼합물에서 선택되는 수소화 촉매, 및 1 개 이상의 1 차 디아민을 함께 혼합하는 것을 포함하는 2 차 디아민 형성 공정으로서, 상기 1차 디아민이 지방족 1 차 디아민이고, 상기 공정이 20 ℃ 내지 140 ℃ 온도 범위 및 제곱 인치당 14 내지 150 파운드 (psi) 범위의 수소압에서 수행되며, 상기 케톤 및 1 차 디아민이 이소포론디아민과 5-노나논, 이소포론디아민과 4-헵타논, 이소포론디아민과 사이클로헥사논, 이소포론디아민과 4-메틸-2-펜타논, 이소포론디아민과 3,3-디메틸-2-부타논, 1,6-디아미노헥산과 3,3-디메틸-2-부타논, 또는 3(4),8(9)-비스-(아미노메틸)-트리사이클로[5.2.1.0(2,6)]데칸과 3,3-디메틸-2-부타논인 공정.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 공정 중 수소압이 50 내지 125 psi 범위인 공정.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 수소화 촉매가 존재하는 반응 영역으로 하기를 동시에 공급하는 것을 포함하고, 상기 온도 및 상기 수소압이 2 차 디아민이 형성되도록 동시 주입이 수행되는 동안 계속 연속적으로 유지되는 공정:

- (i) 1 개 이상의 케톤, 및 1 개 이상의 1 차 디아민을 개별적으로 및/또는 임의 조합(들) 으로 공급, 및
- (ii) 수소를 공급.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 이 공정이 연속 공정으로 수행되는 공정.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 이 공정이 반배치 공정으로 수행되는 공정.

청구항 10

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 수소화 촉매가 탄소상 황화 백금인 공정.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 공정이 20 ℃ 내지 80 ℃ 범위의 온도 및 50 psi 내지 125 psi 범위의 수소압에서 수행되는 공정.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 지방족 1차 디아민이 1,6-디아미노헥산이고 상기 케톤이 3,3-디메틸-2-부타논인 공정.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산인 지방족 2차 디아민.

청구항 22

N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산, 및 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민과 4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민의 혼합물을 포함하는 사슬 연장제.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 1 차 디아민으로부터 디이민 및 2 차 디아민의 제조, 및 신규한 방향족 디이민 및 신규한 방향족 2 차 디아민에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리우레탄, 폴리우레아, 및 폴리우레탄-우레아 중합체의 제조에 있어서 사슬 연장제로서, 및/또는 에폭시 수지를 위한 경화제로서 유용한 것으로 지시되는, 디올 및 방향족 디아민을 포함하는 많은 다작용성 화합물이 있다.

이 중 어떠한 화합물도 보편적으로 이상적인 반응성을 가지지 못하고, 다수는 그것을 사용함으로써 만들어진 생성물에 만족스러운 특성을 제공하는데 실패한다. 따라서 사슬 연장제 또는 경화제로서 사용할 수 있는 신규한 화합물을 찾는 것이 계속 요구된다. U.S. Pat. No. 4,806,616 에는 폴리우레탄 및 폴리우레아의 제조에 사슬 연장제로서 특정 N,N'-디알킬페닐렌디아민의 용도가 교시된다. 이와 관련하여 또한 예로써 U.S. 4,528,363 에는 수지 바인더의 일부로서 2 차 지방족 디아민의 용도가 교시되고, U.S. 6,218,480 B1 에는 폴리우레탄에 대한 경화제로서의 방향족 디아민의 용도가 기재된다. 2 차 방향족 디아민은 또한 고무에 대한 분해 방지제로 사용되어 왔다 (U.S. 4,900,868 참고).

[0003] 이민은 종종 1 차 아민과 알데하이드 또는 케톤의 조합으로 형성된다. 이러한 이민은 향신료 (U.S. 3,625,710 참고) 또는 향료 (EP 1067116 참고) 로 사용될 수 있다.

[0004] 현재, 2 개의 아미노기가 하나의 페닐 고리 상에 있거나, 또는 아미노기가 각각 2 개의 페닐 고리 상에 있는 방향족 1 차 디아민으로부터, 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 방향족 디이민, 여기서 2 개의 페닐 고리가 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 아미노기에 대해 각 오르토 (바로 인접한) 위치에 하이드로카르빌 치환체를 가지는 방향족 디이민을 수득할 수 있는 방법을 찾지 못했다. 이러한, 촉매의 존재 또는 부재하에서 1 차 디아민과 아세트알데하이드 또는 아세톤의 반응을 통해 디이민을 제조하려는 시도는 실패하였다; U.S. Pat. No. 5,041,668 및 5,008,453 참고. 이민기의 질소 또는 탄소상의 아릴기의 존재가 이민을 안정화시켰다는 것을 지시하지만; 이전에는 방향족 이민을 안정화시키는 것이라고 믿었던 적어도 일부 화합물은 잘못 확인된 것이고, 실제로 이러한 중합체는 불안정한 이민으로 형성되었다. 이와 관련하여, Distefano 등, J Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1985, pp. 1623-1627 를 참고한다.

[0005] 이러한 디이민을 제조하는 경로, 및 이러한 디이민을 사용하여 방향족 2 차 디아민을 제조하는 경로를 찾는 것

이 요구된다. 현재 사용되는 사슬 연장제보다 경화 속도가 더 느린 사슬 연장제가 점점 더 요구되고 있다.

[0006] 본 발명의 요약

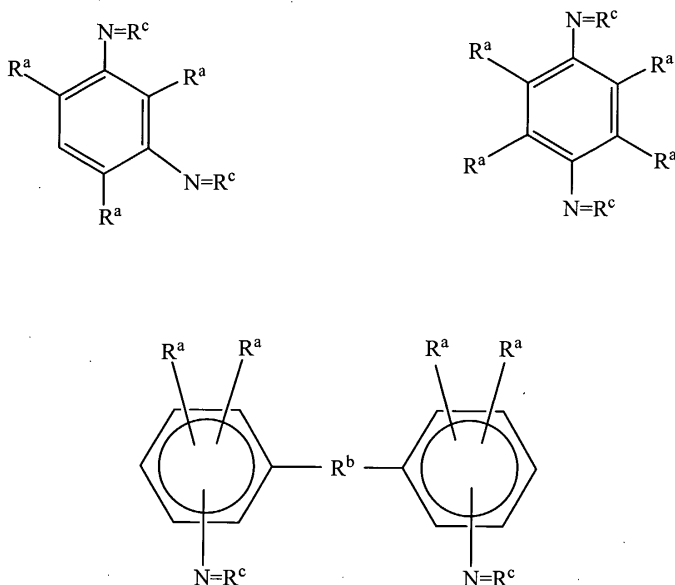
[0007] 본 발명의 일부는, 다이민이 하기와 같은, 이미노 하이드로카르빌리텐기가 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 다이민을 제조하는 방법을 제공한다:

[0008] (a) 이미노기 ($-N=R$) 에 대한 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지고, 고리 상에 2 개의 이미노기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 다이민, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리에 1 개의 이미노기를 가지고, 이미노기에 대한 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 다이민,

[0009] (b) 고리 상에 2 개의 이미노기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 이미노기를 가지고, 각 이미노기에 대해 하나 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로서 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 다이민임, 또는

[0010] (c) 다이민이, 1 차 디아민과 하나 이상의 케톤 및/또는 알데히드와 반응하여 만들어지는 지방족 다이민임. 당해 분야는 (a) 와 같은 유형의 다이민은 제조될 수 없음을 교시한다. 이러한 방향족 다이민은 놀랍게도, 본 발명의 조성물로 만들어질 수 있다. (a) 유형의 방향족 다이민으로 제조되는 방향족 2 차 디아민 또한 본 발명의 조성물이다. 놀랍게도, 이러한 방향족 2 차 디아민은 현재 이용되는 사슬 연장제보다 느린 경화 속도를 지닌다. 느린 경화 속도는 특정한 독점 상용 적용에 바람직하다. (a) 유형의 방향족 다이민을 수소화 (환원) 를 통해, 본 발명의 해당 신규 방향족 2 차 디아민이 형성된다. 본 발명의 조성물인 방향족 2 차 디아민을 포함하는 2 차 디아민을 1 차 디아민으로부터 한 단계로 형성하는 방법 또한 본 발명에 의해 제공된다. 본 발명의 모든 방법에서 비교적 온화한 압력 및 온도 조건이 사용되고; 유리하게, 보통의 공정 장치가 사용될 수 있고, 고압 반응에 요구되는 것과 같은 특별한 장치가 필요하지 않다. 이것이 2 차 디아민의 형성시 수소 기체가 사용되는 과정에서 특히 중요한 점이다. 본 발명의 공정 기술은 다양한 공지된 다이민의 제조, 및 1 차 디아민과 케톤 또는 알데하이드의 반응을 통한 2 차 디아민의 제조에 사용될 수 있다.

[0011] 본 발명의 한 구현예는, 다음과 같은 신규한 조성물로서, 다이민이, 고리 상에 2 개의 이미노기를 가지고, 이미노기가 서로 메타 또는 파라 관계이고, 이미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 이미노 하이드로카르빌기가 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태의 방향족 다이민을 제공한다. 본 발명의 방향족 다이민은 하기의 구조로 표시될 수 있다:

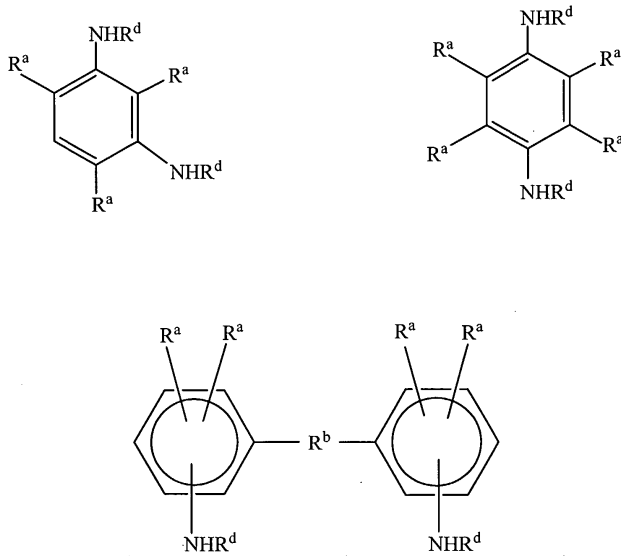


[0012]

[0013] [식 중, 각 R^a 은 동일 또는 상이할 수 있고, 각 R^a 은 하이드로카르빌기이고, R^b 는 알킬렌 브리지이고, 각 R^c 는 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 하이드로카르빌리텐기임].

[0014] 본 발명의 또 다른 구현예는 신규한 대상 조성물로서, 2 차 디아민이, 고리 상에 2 개의 2 차 이미노기를 가지

고, 2 차 아미노기가 서로 메타 또는 파라 관계이고, 2 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 2 차 아미노기를 가지고, 2 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지고, 각 아미노 하이드로카르빌기에 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 2 차 디아민을 제공한다. 본 발명의 방향족 2 차 디아민은 하기 구조로 표시될 수 있다:



[식 중, 각 R^a 은 동일 또는 상이할 수 있고, 각 R^a 은 하이드로카르빌기이고, R^b 는 알킬렌 브리지이고, 각 R^c 는 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 하이드로카르빌기임].

본 발명의 또 다른 구현에는 2 차 디아민을 형성하는 과정이다. 이 방법은 2 차 디아민이 형성되도록 1 개 이상의 케톤 또는 알데하이드, 1 개 이상의 산 이온 교환 수지, 1 개 이상의 수소화제, 및 1 개 이상의 1 차 디아민을 혼합하는 것을 포함한다. 1 차 디아민은 I) 고리 상에 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 하나의 1 차 아미노기를 가지고, 각 1 차 아미노기에 대해 1 개 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로서 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태의 방향족 1 차 디아민, 또는 II) 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지고, 1 차 아미노기가 서로 메타 또는 파라 위치인 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지고, 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 1 차 디아민, 또는 III) 지방족 1 차 디아민이다. 1 차 디아민이 I) 인 경우, 수소화제는 하이드라이드 전달제, 금속 용해 시약, 보란 환원제, 또는 수소동반 수소화 촉매이며, 이 때 수소화 촉매는 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이의 혼합물이다. 1 차 디아민이 II) 인 경우, 수소화제는 금속 용해 시약 또는 수소동반 수소화 촉매이며, 이 때, 수소화 촉매는 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이의 혼합물이거나, 또는 황화 수소 또는 1 개 이상의 강산과 함께 사용될 때는 탄소상 팔라듐, 탄소상 백금 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다. 1 차 디아민이 III) 일 경우, 수소화제는 하이드라이드 전달제, 금속 용해 시약, 보란 환원제, 또는 수소동반 수소화 촉매이며, 이 때, 수소화 촉매는 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이의 혼합물이다.

본 발명의 또 다른 구현에는 디아민을 형성하는 방법이다. 이 방법은 디아민이 형성되도록, 1 개 이상의 케톤 또는 알데하이드, 1 개 이상의 산 이온 교환 수지, 및 1 개 이상의 1 차 디아민을 함께 혼합하는 것을 포함한다. 1 차 디아민은 I) 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지고, 각 1 차 아미노기에 대해 하나 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태의 방향족 1 차 디아민, 또는 II) 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지고, 1 차 아미노기는 서로 메타 또는 파라 관계인 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지고, 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 1 차 디아민, 또는 III) 지방족 1 차 디아민이다. 종종 이 방법은 적어도 일부분의 디아민 및 수소화제를 함께 혼합하는 것을 추가로 포함한다. 디아민 형성시 사용되는 1 차 디아민이 I) 또는 III) 인 경우, 수소화제는 하이드라이드 전달제, 금속 용해 시약,

보란 환원제, 또는 수소동반 수소화 촉매이며, 이 때 수소화 촉매는 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이의 혼합물이다. 디이민 형성시 사용되는 1 차 디아민이 II) 인 경우, 수소화제는 금속 용해 시약 또는 수소동반 수소화 촉매이며, 이 때 수소화 촉매는 2 차 디아민이 형성되도록, 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이의 혼합물이거나, 또는 황화 수소 또는 1 개 이상의 강산과 함께 사용될 때는 탄소상 팔라듐, 탄소상 백금 및 이 둘의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구현에는 방향족 2 차 디아민을 형성하는 방법이다. 이 방법은 1 개 이상의 케톤 또는 알데하이드, 수소, 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이의 혼합물에서 선택되는 수소화 촉매, 하나 이상의 1 차 디아민을 2 차 디아민이 형성되도록 함께 혼합하는 것을 포함한다. 1 차 디아민이 I) 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 1 개의 1 차 아미노기를 각 고리 상에 가지며, 각 1 차 아미노기에 대해 1 개 이상의 오르토 위치에 수소를 치환체로 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 1 차 디아민인 경우, 이 공정은 약 20 °C 내지 약 120 °C 온도 범위, 제품 인치당 약 14 내지 약 125 파운드 범위의 수소압에서 수행된다. 1 차 디아민이 II) 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지고, 1 차 아미노기는 서로 메타 또는 파라 관계인 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지며, 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 1 차 디아민인 경우, 이 공정은 약 75 °C 내지 약 140 °C 온도 범위, 제품 인치당 약 14 내지 약 150 파운드 범위의 수소압에서 수행된다. 1 차 디아민 III) 지방족 1 차 디아민인 경우, 이 공정은 약 20 °C 내지 약 140 °C 온도 범위, 제품 인치당 약 14 내지 약 150 파운드 범위의 수소압에서 수행된다.

[0020] 본 발명의 추가적인 구현에는 1 개 이상의 폴리올 및/또는 1 개 이상의 폴리에테르아민, 1 개 이상의 이소시아네이트, 및 1 개 이상의 방향족 2 차 디아민을 포함하는 성분들로부터 형성되는 제형이다. 방향족 2 차 디아민은 상기 신규한 대상 조성물로 기재된 1 개 이상의 방향족 2 차 디아민이다.

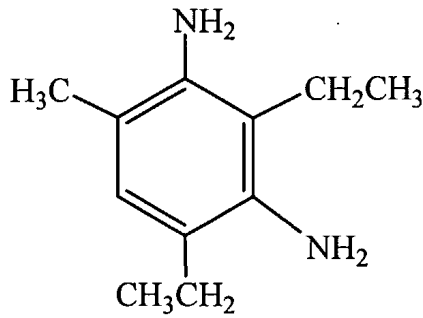
[0021] 본 발명의 또 다른 구현에는 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레아-우레탄의 제조 방법이다. 이 방법은 1 개 이상의 폴리올 및/또는 1 개 이상의 폴리에테르아민, 1 개 이상의 이소시아네이트, 및 1 개 이상의 방향족 2 차 디아민을 배합하는 것을 포함한다. 방향족 2 차 디아민은 상기 신규한 대상 조성물로 기재된 1 개 이상의 방향족 2 차 디아민이다.

[0022] 본 발명의 상기 구현에 및 기타 구현에 및 특징은 하기 상세한 설명 및 첨부된 청구항에서 더 정확하게 설명될 것이다.

발명의 상세한 설명

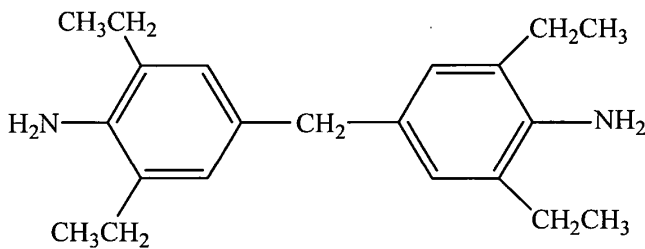
[0023] 당해 분야에서 주로 사용되는 특정한 용어들이 본 발명의 다양한 측면을 지칭하는데 사용될 수 있다. 1 차 아민 및 카르보닐 화합물의 반응 생성물인 이민은 종종 시프(Schiff) 염기로 지칭되고, 이러한 이민은 적어도 본 발명의 방법을 통해 형성된다. 이민을 형성하는데 사용되는 카르보닐 화합물이 케톤일 경우, 이러한 이민은 종종 케티민으로 지칭되고; 유사하게 이민을 형성하는데 사용되는 카르보닐 화합물이 알데하이드일 경우, 이러한 이민은 종종 알디민으로 지칭된다. 1 차 아민 및 알데하이드 또는 케톤으로부터 2 차 아민을 형성하는 것은 종종 환원성 알킬화 또는 환원성 아민화로 지칭되고, "환원성 아민화" 및 "환원성 아민화" 라는 용어는 본 발명의 일부 공정을 설명하는데 사용될 수 있다.

[0024] 당업자는 본 발명의 방법에 사용되는 방향족 1 차 디아민 뿐 아니라, 본 발명의 조성물인 방향족 디이민 및 방향족 2 차 디아민을 지칭하는 다양한 방법을 알고 있을 것이다. 예를 들어 본 발명의 방법에 특히 바람직한 방향족 1 차 디아민을 표시하는 하기 구조는:



[0025]

[0026] 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민, 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-페닐렌디아민, 3,5-디에틸-2,4-디아미노톨루엔 또는 3,5-디에틸-톨루엔-2,4-디아민으로 지칭될 수 있다. 유사하게, 본 발명의 방법에 특히 바람직한 방향족 1 차 디아민을 표시하는 하기 구조는:



[0027]

[0028] 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸아닐린) 또는 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄으로 지칭될 수 있다.

[0029] 본원 전체에서 사용되는 용어 "2 차 디아민" 은 본 발명의 방법에 따라 제조된 아미노기 둘 다 2 차인 디아민을 지칭하는 반면, 본 발명의 방법으로는 소량이지는 하나 아미노기 중 하나만이 2 차인 (다른 1 개의 아미노기는 1 차임) 디아민을 제조함을 이해하여야 하는데, 이는 본 발명의 방법이 반드시 아미노기 둘 다 2 차인 디아민 (들) 을 100 % 수율로 제조하지는 않기 때문이다. 본 발명의 조성물을 지칭하는데 용어 "방향족 2 차 디아민" 이 사용되는 경우, 1 개의 아미노기는 2 차 이고, 다른 1 개의 아미노기는 1 차인 방향족 디아민을 일반적으로 포함하지 않으나, 단 방향족 2 차 디아민에 불순물 (주로 소량임) 이 존재할 경우는 제외한다.

[0030] **본 발명의 조성물**

[0031] **A. 방향족 디이민**

[0032] 본 발명의 조성물인 방향족 디이민은 각 이미노 하이드로카르빌리덴기에 2 개 이상의 탄소 원자를 가지고, 고리 상에 2 개 의 이미노기를 가지고, 이미노기들이 서로 메타 또는 파라 이고, 이미노기 (-N=R) 에 대해 각 오르토 위치 (바로 근접) 에 하이드로카르빌기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 이미노기를 가지고, 이미노기에 대해 각 오르토 위치 (바로 근접) 에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태이다. 벤젠 고리 상의 하이드로카르빌기는 동일 또는 상이할 수 있다. 방향족 고리 상의 적합한 하이드로카르빌기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 사이클로펜틸, 헥실, 메틸사이클로헥실, 헵틸, 옥틸, 사이클로옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 페닐, 벤질 등을 포함할 수 있다. 방향족 디이민이 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 이미노기를 가지고, 이미노기가 알킬렌 브리지에 근접 (오르토) 한 방향족 디이민일 경우, 알킬렌 브리지는 이미노기에 오르토인 하이드로카르빌기로 고려된다. 방향족 디이민의 벤젠 고리(들) 상의 바람직한 하이드로카르빌기 (이미노기에 대해 오르토임) 는 1 개 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고; 특히 바람직한 하이드로카르빌기는 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 및 이러한 기들 중 2 개 이상의 혼합물이다. 여기서, 부틸기로 바람직한 것은 n-부틸, sec-부틸 및 t-부틸기를 포함한다. 2 고리인 디이민의 알킬렌 브리지는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지고; 바람직하게 브리지는 1 내지 약 3 개의 탄소 원자를 가진다. 더 바람직하게, 알킬렌 브리지가 1 또는 2 개의 탄소 원자를 가지고; 매우 바람직한 것은 1 개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 브리지, 즉 메틸렌기이다.

- [0033] 방향족 다이민의 이미노기의 하이드로카르빌리덴기는 일반적으로 2 내지 약 22 개의 탄소 원자를 가지고, 하이드로카르빌리덴기는 지방족 (직쇄, 분지쇄, 또는 환형) 또는 방향족일 수 있다. 바람직하게, 이미노 하이드로카르빌리덴기는 3 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬리덴기이다. 적합한 이미노 하이드로카르빌리덴기의 예는 에틸리덴, 프로필리덴, 이소프로필리덴, 1-사이클로프로필에틸리덴, n-부틸리덴, sec-부틸리덴, 사이클로부틸리덴, 2-에틸부틸리덴, 3,3-디메틸-2-부틸리덴, 3-펜틸리덴, 3-펜텐-2-일리덴, 사이클로펜틸리덴, 2,5-디메틸사이클로펜틸리덴, 2-사이클로펜텐일리덴, 헥실리덴, 메틸사이클로헥실리덴, 메틸리덴, 이오닐리덴, 포틸리덴, 이소포틸리덴, 헵틸리덴, 2,6-디메틸-3-헵틸리덴, 사이클로옥틸리덴, 5-노닐리덴, 데실리덴, 10-운데데닐리덴, 벤질리덴, 2,4-디메틸벤질리덴, 2-페닐에틸리덴, 1-페닐펜틸리덴, 1-나프틸리덴, 2-나프틸리덴, 1-나프틸에틸리덴 등을 포함한다. 특히 바람직한 이미노 하이드로카르빌리덴기는 이소프로필리덴 및 sec-부틸리덴이다.
- [0034] 1 개의 벤젠 고리 상에 2 개의 이미노기를 가지는 방향족 다이민은 바람직하게 서로 메타 관계인 이미노기를 가진다. 이러한 바람직한 다이민에서, 이미노 하이드로카르빌리덴기는 바람직하게 3 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬리덴기이다. 특히 바람직한 것은 2 개의 메타 이미노기 사이의 하이드로카르빌기가 메틸기일 때, 나머지 2 개의 하이드로카르빌기가 에틸기이고, 2 개의 메타 이미노기 사이의 하이드로카르빌기가 에틸기일 때, 나머지 2 개 중 1 개의 하이드로카르빌기가 메틸기이고, 나머지 1 개가 에틸기인 방향족 다이민, 및 이의 혼합물이고, 특히 이미노 하이드로카르빌리덴기가 이소프로필리덴 또는 sec-부틸리덴이다.
- [0035] 바람직한 방향족 다이민은 2 개의 벤젠 고리 각각에 1 개의 이미노기가 있고, 2 개의 벤젠 고리가 알킬렌 브리지로 연결되고, 2 개의 이미노기가 알킬렌 브리지에 대해 para 관계인 것이다. 이러한 유형의 특히 바람직한 방향족 다이민은 이미노기에 대해 오르토인 각 하이드로카르빌기가 에틸기이고, 알킬렌 브리지가 메틸렌기인 화합물이고; 특히 바람직한 것은 이미노 하이드로카르빌리덴기가 이소프로필리덴 또는 sec-부틸리덴일 경우이다.
- [0036] 1 개의 벤젠 고리 상에 두 이미노기를 모두 가지는 본 발명의 다이민은 비제한적으로, N,N'-디이소프로필리덴-2,4,6-트리에틸-1,3-벤젠디아민, N,N'-디-sec-부틸리덴-2,4,6-트리에틸-1,3-벤젠디아민, N,N'-디(2-펜틸리덴)-(2,4,6-트리에틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디이소프로필리덴-(2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디-sec-부틸리덴-(2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디이소프로필리덴-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디-sec-부틸리덴-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디사이클로부틸리덴-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디사이클로로펜틸리덴-(2,4-디이소프로필-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디이소프로필리덴-(2-메틸-4,6-디-sec-부틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(1-사이클로프로필에틸리덴)-(2-메틸-4,6-디-sec-부틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(3,3-디메틸-2-부틸리덴)-(2-에틸-4-이소프로필-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(2-부틸리덴)-2,4,5,6-테트라-n-프로필-1,3-벤젠디아민, N,N'-디-sec-부틸리덴-2,3,5,6-테트라에틸-1,4-벤젠디아민, 및 N,N'-디(2-페닐에틸리덴)-2,3,5,6-테트라에틸-1,4-벤젠디아민을 포함한다. 1 개의 벤젠 고리 상에 이미노기를 둘 다 가지는 바람직한 방향족 다이민은 N,N'-디이소프로필리덴-(2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디이소프로필리덴-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민) 및 이의 혼합물; N,N'-디-sec-부틸리덴-(2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디-sec-부틸리덴-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민) 및 이의 혼합물이다.
- [0037] 2 개의 벤젠 고리 상에 각각 1 개의 이미노기가 있는 본 발명의 방향족 다이민의 예는, N,N'-디이소프로필리덴-2,2'-메틸렌비스(6-n-프로필벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸리덴-2,2'-메틸렌비스(6-n-프로필벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸리덴-2,2'-메틸렌비스(3,6-디-n-프로필벤젠아민), N,N'-디(1-사이클로부틸에틸리덴)-2,2'-메틸렌비스(5,6-디헥실벤젠아민), N,N'-디이소프로필리덴-3,3'-메틸렌비스(2,6-디-n-부틸벤젠아민), N,N'-디(2,4-디메틸-3-펜틸리덴)-3,3'-메틸렌비스(2,6-디-n-부틸벤젠아민), N,N'-디이소프로필리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디(벤질리덴)-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디(2-헵틸리덴)-4,4'-메틸렌비스(2,6-디이소프로필벤젠아민), N,N'-디사이클로부틸리덴-4,4'-메틸렌비스(2-이소프로필-6-메틸벤젠아민), N,N'-디(3-메틸-2-사이클로헥세닐리덴)-4,4'-메틸렌비스(2-메틸-6-tert-부틸벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸리덴-4,4'-(1,2-에탄디일)비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디(1-사이클로펜틸에틸리덴)-4,4'-(1,2-에탄디일)비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디(1-페닐-2-부틸리덴)-4,4'-(1,2-에탄디일)비스(2,6-디이소프로필벤젠아민), N,N'-디(2-페닐에틸리덴)-2,2'-메틸렌비스(3,4,6-트리펜틸벤젠아민), N,N'-디(4-헵틸리덴)-3,3'-메틸렌비스(2,5,6-트리헥실벤젠아민), N,N'-디사이클로헥실리덴-4,4'-메틸렌비스(2,3,6-트리메틸벤젠아민), N,N'-디(1-사이클로부틸에틸리덴)-4,4'-메틸렌비스(2,3,4,6-테트라메틸벤젠아민) 등을 포함한다. 2 개의 벤젠 고리 상에 각각 1 개의 이미노기가 있는 특히 바람직한 방향족 다이민은 N,N'-디

이소프로필리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 및 N,N'-디-sec-부틸리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민)이다.

[0038] B. 방향족 2 차 디아민

[0039] 본 발명의 조성물인 방향족 2 차 디아민은 각 아미노 하이드로카르빌기가 2 개 이상의 탄소 원자를 가지는 2 차 디아민이고, 여기서 2 차 디아민은 고리 상에 2 개의 2 차 아미노기를 가지고, 2 차 아미노기가 서로 메타 또는 파라 관계이고, 2 차 아미노기 (-NHR) 에 대해 각 오르토 위치 (바로 근접) 에 하이드로카르빌기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 2 차 아미노기를 가지며, 2 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치 (바로 근접) 에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 2 차 디아민이다. 벤젠 고리 상의 2 차 아미노기에 대해 오르토인 하이드로카르빌기는 동일 또는 상이할 수 있다. 벤젠 고리 상의 적합한 하이드로카르빌기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 사이클로펜틸, 헥실, 메틸사이클로헥실, 헵틸, 옥틸, 사이클로옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 페닐, 벤질 등을 포함한다. 방향족 2 차 디아민이 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 2 차 아미노기를 가지고, 2 차 아미노기가 알킬렌 브리지에 근접 (오르토) 한 2 개의 벤젠 고리 형태일 경우, 알킬렌 브리지는 2 차 아미노기에 오르토인 하이드로카르빌기로 고려된다. 방향족 2 차 디아민의 벤젠 고리 상의 바람직한 하이드로카르빌기 (2 차 아미노기에 대해 오르토) 는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고; 특히 바람직한 하이드로카르빌기는 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 및 이러한 것들 중 2 개 이상의 혼합물이다. 여기서 부틸기로 바람직한 것은 n-부틸, sec-부틸 및 t-부틸기를 포함한다. 2-벤젠-고리 2 차 디아민의 알킬렌 브리지는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지고; 바람직하게, 알킬렌 브리지는 1 내지 약 3 개의 탄소 원자를 가진다. 더 바람직하게, 알킬렌 브리지는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 가지고; 특히 바람직한 것은 1 개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 브리지, 즉 메틸렌기이다. 특히 바람직한 아미노 하이드로카르빌기는 이소프로필 및 sec-부틸기이다.

[0040] 본원 전체에서 용어 "아미노 하이드로카르빌기" 는 방향족 2 차 디아민의 질소 원자에 결합된 하이드로카르빌기를 지칭하고, 여기서 방향족 2 차 디아민을 형성하기 위해서 하이드로카르빌기는 질소 원자가 결합된 벤젠 고리는 아니다.

[0041] 방향족 2 차 디아민의 아미노 하이드로카르빌기는 일반적으로 2 내지 약 22 개의 탄소 원자를 가지고; 아미노 하이드로카르빌기는 지방족 (직쇄, 분지쇄 또는 환형) 또는 방향족일 수 있다. 바람직하게, 아미노 하이드로카르빌기는 3 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이다. 적합한 아미노 하이드로카르빌기의 예는 에틸, 프로필, 이소프로필, 1-사이클로프로필에틸, n-부틸, sec-부틸, 사이클로부틸, 2-에틸부틸, 3,3-디메틸-2-부틸, 3-펜틸, 3-펜텐-2-일, 사이클로펜틸, 2,5-디메틸사이클로, 2-사이클로펜텐에틸, 헥실; 메틸사이클로헥실, 펜틸, 이오닐, 포틸, 이소포틸, 헵틸, 2,6,-디메틸-3-헵틸, 사이클로옥틸, 5-노닐, 데실, 10-운데세닐, 도데실, 벤질, 2,4-디메틸벤질, 2-페닐에틸, 1-페닐펜틸, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-나프틸에틸 등을 포함한다. 특히 바람직한 아미노 하이드로카르빌기는 이소프로필 및 sec-부틸이다.

[0042] 1 개의 벤젠 고리 상의 2 차 아미노기를 가지는 방향족 2 차 디아민은 바람직하게 서로 메타 관계인 2 차 아미노기를 가진다. 이러한 바람직한 방향족 2 차 디아민에서, 아미노 하이드로카르빌기는 바람직하게 3 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이다. 특히 바람직한 것은 2 개의 메타 2 차 아미노기 사이의 하이드로카르빌기가 메틸기일 때, 나머지 2 개의 하이드로카르빌기가 에틸기이며, 2 개의 메타 2 차 아미노기 사이의 하이드로카르빌기가 에틸기일 때, 2 개의 남은 하이드로카르빌기 중 1 개가 메틸기이고, 다른 1 개는 에틸기 및 이의 혼합물이며, 특히 아미노 하이드로카르빌기가 이소프로필 또는 sec-부틸기인 방향족 2 차 디아민이다.

[0043] 바람직한 방향족 2 차 디아민은 각각의 2 개의 벤젠 고리 상에 1 개의 2 차 아미노기를 가지고, 2 개의 벤젠 고리가 알킬렌 브리지로 연결되고, 2 차 아미노기 둘 다 알킬렌 브리지에 대해 파라 관계인 것이다. 이러한 유형의 특히 바람직한 방향족 2 차 디아민은 2 차 아미노기에 대해 오르토인 하이드로카르빌기가 에틸기이고, 알킬렌 브리지가 메틸렌기인 화합물이고; 이는 특히 아미노 하이드로카르빌기가 이소프로필 또는 sec-부틸기일 때 바람직하다.

[0044] 1 개의 벤젠 고리 상에 2 차 아미노기 둘 다를 가지는 본 발명의 방향족 2 차 디아민은 비제한적으로, N,N'-디이소프로필-2,4,6-트리에틸-1,3-벤젠디아민, N,N'-디-sec-부틸-2,4,6-트리에틸-1,3-벤젠디아민, N,N'-디-2-펜틸-2,4,6-트리에틸-1,3-벤젠디아민, N,N'-디이소프로필-(2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디-sec-부틸-(2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디이소프로필-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디-

sec-부틸-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(2-나프틸)-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(2-사이클로펜테닐)-(2,4-디이소프로필-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디이소프로필-(2-메틸-4,6-디-sec-부틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디-sec-부틸-(2-메틸-4,6-디-sec-부틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(1-사이클로프로필에틸)-(2-메틸-4,6-디-sec-부틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(3,3-디메틸-2-부틸)-(2-에틸-4-이소프로필-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디이소프로필-2,4,5,6-테트라-n-프로필-1,3-벤젠디아민, N,N'-디(3-펜텐-2-일)-2,4,5,6-테트라-n-프로필-1,3-벤젠디아민, 및 N,N'-디(4-헥실)-2,3,5,6-테트라에틸-1,4-벤젠디아민을 포함한다.

1 개의 벤젠 고리 상에 아미노기 둘 다를 가지는 특히 바람직한 방향족 디아민은 N,N'-디이소프로필-(2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디이소프로필-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민) 및 이의 혼합물; N,N'-디-sec-부틸-(2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디-sec-부틸-(4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민) 이의 혼합물이다.

[0045] 각 2 개의 벤젠 고리 상에 1 개의 2 차 아미노기를 가지는 본 발명의 방향족 2 차 디아민의 예는, N,N'-디이소프로필-2,2'-메틸렌비스(6-n-프로필벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸-2,2'-메틸렌비스(3,6-디-n-프로필 벤젠아민), N,N'-디(2,4-디메틸벤질)-2,2'-메틸렌비스(5,6-디헥실벤젠아민), N,N'-디이소프로필-3,3'-메틸렌비스(2,6-디-n-부틸벤젠아민), N,N'-디(2,4-디메틸-3-펜틸)-3,3'-메틸렌비스(2,6-디-n-부틸벤젠아민), N,N'-디이소프로필-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디(2-헥실)-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디(1-나프틸에틸)-4,4'-메틸렌비스(2,6-디이소프로필벤젠아민), N,N'-디사이클로부틸-4,4'-메틸렌비스(2-이소프로필-6-메틸벤젠아민), N,N'-디(1-펜타-3-일)-4,4'-메틸렌비스(2-메틸-6-tert-부틸벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸-4,4'-(1,2-에탄디일)비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디(1-사이클로펜틸에틸)-4,4'-(1,2-에탄디일)비스(2,6-디에틸벤젠아민), N,N'-디(2-에틸부틸)-4,4'-(1,2-에탄디일)비스(2,6-디이소프로필벤젠아민), N,N'-디(10-운데세닐)-2,2'-메틸렌비스(3,4,6-트리펜틸벤젠아민), N,N'-디(4-헵틸)-3,3'-메틸렌비스(2,5,6-트리헥실벤젠아민), N,N'-디헵틸-4,4'-메틸렌비스(2,3,6-트리메틸벤젠아민), N,N'-디벤질-4,4'-메틸렌비스(2,3,4,6-테트라메틸벤젠아민) 등을 포함한다. 각 2 개의 벤젠 고리 상에 1 개의 방향족 아미노기를 가지는 특히 바람직한 방향족 디아민은 N,N'-디이소프로필-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 및 N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민)이다.

[0046] 본 발명의 방법의 구성 요소

[0047] A. 케톤 및 알데하이드

[0048] 본 발명의 방법에서, 하이드로카르빌 케톤 및 하이드로카르빌 알데하이드가 사용된다. 케톤 또는 알데하이드의 하이드로카르빌 부분은 지방족 (환형, 분지쇄 또는 직쇄), 불포화, 방향족, 또는 알킬 방향족일 수 있다.

하이드로카르빌 부분은 바람직하게 지방족, 알킬방향족, 또는 방향족이다. 더 바람직하게, 알데하이드 또는 케톤의 하이드로카르빌 부분은 지방족 직쇄 또는 분지형 지방족기이고; 특히 바람직한 것은 지방족 직쇄이다. 케톤에 있어서, 지방족 직쇄로 바람직한 것은 카르보닐기의 양쪽에 있는 하이드로카르빌이다. 바람직하게 본 발명의 실행에 사용되는 케톤 및 알데하이드는 3 내지 약 22 개의 탄소 원자를 가진다. 더 바람직한 것은 3 내지 약 15 개의 탄소 원자를 가지는 케톤 및 알데하이드이다. 특히 바람직한 케톤 및 알데하이드는 지방족 직쇄 또는 분지형 지방족기인 하이드로카르빌 부분을 가지고, 이는 3 내지 약 15 개의 탄소 원자를 가진다.

[0049] 케톤 또는 알데하이드 대 1 차 디아민의 몰비는 보통 아미노기 1 몰당 약 1 몰 이상의 케톤 또는 알데하이드이고, 즉 디아민 1 몰 당 약 2 몰 이상의 케톤 또는 알데하이드이다. 바람직하게, 초과량의 케톤 또는 알데하이드가 사용되고, 더 바람직하게, 1 차 디아민에 대해 약 10 몰% 초과량의 케톤 또는 알데하이드가 사용된다.

큰 초과량의 케톤 또는 알데하이드가 본 발명의 실행에서 허용되고; 케톤 또는 알데하이드는 바람직하게, 용매로서 작용할 수 있을 만큼 충분한 양으로 존재할 수 있다. 사실, 큰 초과량의 케톤 또는 알데하이드가 유리한 것으로 고려되는데, 이는 당업계에 공지되어 있듯이, 디아민의 형성이 평형으로 거동하고, 초과량의 케톤 또는 알데하이드가 디아민 형성 쪽으로 평형이 이동하도록 돕기 때문이다.

[0050] 적합한 케톤은 아세톤 (2-프로판논), 메틸 에틸 케톤 (2-부탄논), 2-펜타논, 3-펜타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 2-헵타논, 4-헵타논, 3-옥타논, 4-옥타논, 3-노나논, 5-노나논, 2-운데카논, 6-운데카논, 디-n-헥실 케톤, 8-펜타데카논, 9-헵타데카논, 10-노나데카논, 사이클로부타논, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 사이클로프로필 메틸 케톤 (1-(사이클로프로필)에타논), 사이클로부틸 메틸 케톤, 사이클로펜틸 메틸 케톤, 사이클로헥실 메틸 케톤, 3-메틸-2-펜타논, 4-메틸-2-펜타논 (메틸 이소부틸 케톤), 2-메틸-사이클로펜타논, 3-메틸-사이클로펜타논, 5-

메틸-2-헥사논, 4-메틸-3-헵타논, 3,3-디메틸-2-부타논 (메틸 tert-부틸 케톤), 2,4-디메틸-3-펜타논, 2,6-디메틸-3-헵타논, 3,5-디메틸-4-헵타논, 2-메틸사이클로헥사논, 2,5-디메틸사이클로펜타논, 멘톤, 에틸 비닐 케톤 (1-펜텐-3-온), 3-펜텐-2-온, 2-사이클로펜텐, α -이오논, β -이오논, 포론 (2,6-디메틸-2,5-헵타디엔-4-온), 이소포론, 1,3-디페닐아세톤, 페닐 아세톤 (페닐-2-프로파논), 1-페닐-2-부타논, 아세토페논, 이소부티로페논, 발레로페논 (1-페닐-1-펜타논), 헥사노페논, 1-아세토나프톤 등을 포함한다. 바람직한 케톤은 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 3,3-디메틸-2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 사이클로헥사논, 4-헵타논, 및 5-노나논을 포함한다. 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 4-헵타논, 3,3-디메틸-2-부타논 및 4-메틸-2-펜타논이 본 발명을 실행하는데 특히 바람직한 케톤이다.

[0051] 본 발명을 실행하는데 사용되는 알데하이드는 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부티르알데하이드, 발레르알데하이드 (펜타날), 이소발레르알데하이드, 헥사날, 사이클로헥산카르복스알데하이드, 헵탈알데하이드, 옥틸 알데하이드, 노닐 알데하이드, 데실 알데하이드, 운데실 알데하이드, 도데실 알데하이드, 2-에틸부티르알데하이드, 크로톤알데하이드, 운데실성 알데하이드 (10-운데세날), 신남알데하이드, 페닐아세트알데하이드, 벤즈알데하이드, 2,4-디메틸벤즈알데하이드, 톨루알데하이드, 메시탈알데하이드, 1-나프탈알데하이드 등을 포함한다. 바람직한 알데하이드는 아세트알데하이드 및 프로피온알데하이드를 포함한다.

[0052] 1 개의 케톤 또는 1 개의 알데하이드를 사용하는 것이 바람직하지만, 이의 혼합물 또한 사용할 수 있다. 이러한 혼합물은 2 개 이상의 케톤, 2 개 이상의 알데하이드, 또는 1 개 이상의 케톤 및 1 개 이상의 알데하이드를 포함할 수 있다. 케톤 및/또는 알데하이드의 혼합물을 사용하면 생성물의 혼합물이 생성된다.

[0053] 주로, 본 발명의 방법에서 사용될 때, 액체 형태의 케톤 및/또는 알데하이드가 사용된다. 일부 케톤 및 알데하이드에 있어서, 증가된 온도 및/또는 증가된 압력이 케톤 또는 알데하이드를 액화시킬 것이다. 이러한 조건이 사용되지 않으면, 케톤 또는 알데하이드를 액체 형태로 제공하기 위해 용매가 사용될 수 있다.

[0054] B. 산 이온 교환 수지

[0055] H_2SO_4 와 같은 강산은 종종 지방족 케톤을 이량화 및/또는 중합시킨다는 것이 당해 분야에 공지되어 있다. 따라서 본 발명의 특징은 본 발명의 디이민의 형성을 위해 산 촉매로서 산 이온 교환 수지를 사용하는 것이다. 산 이온 교환 수지는 일반적으로 양성자산 작용기를 포함하는 중합체이고, 양성자산 작용기는 적어도 이론적으로 양성자를 제공할 수 있다. 산 이온 교환 수지를 사용하면 디이민을 형성하는데 필요한 산이 제공된다. 산 이온 교환 수지가 주로 고체이므로, 케톤의 이량화 및 중합이 최소화된다. 부가적으로 산 이온 교환 수지는 시스템에 물을 다량 부가하지 않는 것이 또 다른 장점인데, 이는 물, 특히 다량의 물이 케톤 및 1 차 디아민 쪽으로 평형을 이동시키기 때문이다. 부가적으로, 산 이온 교환 수지는, 수지에 존재하는 물 제거를 위해 건조시킬 수 있고, 산 이온 교환 수지를 재순환시킬 수 있다. 특히 바람직한 산 이온 교환 수지는 Amberlyst-15 (Rohm and Haas Company) 으로 시판되는, 양성자산 작용기가 $-SO_3H$ 인 H 이온 형태의 설포화 디비닐벤젠/스티렌 공중합체이다. 이것이 사용되는 본 발명의 방법에서 산 이온 교환 수지는 통상 1 차 디아민에 대해 약 1 중량 % 내지 약 10 중량 % 의 양으로 존재한다. 바람직하게, 1 차 디아민에 대해 약 3 중량 % 내지 약 7 중량 % 산 이온 교환 수지가 사용된다.

[0056] C. 수소화제

[0057] 다양한 수소화제가 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 어느 수소화제가 적합한 지는 이 방법에 사용되는 1 차 디아민에 의존한다. 사용될 수 있는 수소화제의 유형은 다음을 포함한다: 하이드라이드 전달제, 예컨대 소듐 시아노보로하이드라이드, 소듐 보로하이드라이드, 소듐 알루미늄 하이드라이드, 리튬 알루미늄 하이드라이드 등; "용해 금속" 시약, 예컨대 Al 과 알코올, Al/Hg, Al/Pd 와 HCl, Na 와 알코올, Na/Hg, Mg 와 알코올, Fe 와 HCl, Zn 와 HCl, Zn/Cu 와 HCl, Zn/Hg 와 HCl, Zn/Pd 와 HCl, Zn/Cu/Pd 와 HCl 등; BH_3 -피리딘 및 BH_3 -디메틸아민을 포함하는 보란 환원제; 및 수소동반 수소화 촉매이며, 이 때 수소화 촉매는 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이 둘의 혼합물일 수 있음. 상기 수소화제 모두는, 1 차 디아민이 지방족 디아민, 또는 각 1 차 아미노기에 대해 1 개 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로 가지는 (하기 참고) 방향족 1 차 디아민인 본 발명의 방법에 통상적으로 적합하다. 바람직한 유형의 수소화제는 수소동반 수소화 촉매이고; 특히 바람직한 수소화 촉매는 탄소상 황화 백금이다.

[0058] 상기한 수소화제의 일부는, 1 차 디아민이, 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 디아민 (하기 참고) 인 경우에 효과적이지 않는 것으로 보인다. 특히 하이드라이드 전달제는, 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 디아민과 매우 느리게 반응하

고 종종 겔을 형성하기도 하며; 부가적으로 현재 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 디아민이 사용될 때, 탄소상 팔라듐 및 탄소상 백금 (황화되지 않은 또는 강산의 부재하) 으로는 식별되는 생성물을 수득할 수 없다. 탄소상 팔라듐 및 탄소상 백금은, 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 디아민을 사용하는 방법에 있어서, 황화 수소 또는 강산, 예컨대 황산, 염산, 인산 등의 존재하에서 효과적일 수 있다. 따라서 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 디아민에 있어서, 수소화제는 일반적으로 금속 용해 시약 또는 수소 동반 수소화 촉매이고, 여기서 수소화 촉매는 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이의 혼합물이거나 또는 황화 수소 또는 1 개 이상의 강산과 함께 사용될 경우, 탄소상 팔라듐, 탄소상 백금 및 이 둘의 혼합물 중에 선택된다.

[0059] 본 발명을 실행할 때, 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 디아민에 대한 특히 효과적인 수소화 촉매로 탄소상 황화 백금, Pt(S)/C 가 밝혀졌고; 따라서 탄소상 황화 백금과의 수소는 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 디아민을 이용하는 방법에서 특히 바람직한 수소화제이다.

[0060] 수소화 촉매의 적합한 양은 비교적 작을 수 있는데, 즉 1 차 디아민에 대해 약 0.5 중량 % 내지 약 10 중량 % 범위일 수 있다. 더 적합하게, 1 차 디아민에 대해 약 0.75 중량 % 내지 약 6 중량 % 범위의 수소화 촉매가 사용될 수 있다. 수소화 촉매를 다량 사용하면 반응이 더 빠르게 수행된다는 것을 발견하였다. 따라서 약 20:1 내지 약 1:20 범위의 1 차 디아민 대 촉매의 중량비가 실현가능하고, 약 10:1 내지 약 1:10 범위의 1 차 디아민 대 촉매의 중량비가 바람직하다. 1 차 디아민 대 수소화 촉매의 더 바람직한 중량비는 약 1:1 내지 약 1:5 범위이다. 바람직한 범위의 촉매의 양을 사용하면 비교적 짧은 반응 시간 동안, 최소한 예를 들어 실험실 규모 시간으로 30 분 미만, 또는 수 분 내로 높은 수율로 2 차 디아민이 제공된다.

[0061] 수소화 촉매는 분말 형태 또는 입자 형태일 수 있다. 수소화 촉매의 입자 형태는 분말 형태보다 용액으로부터 더 용이하게 침전되고, 입자 형태는 분말 형태에서 보여지는 것 보다 더 느린 반응 속도를 내는 경향이 있다. 그러나 입자 형태의 수소화 촉매를 사용하였을 때, 부작용이 최소화된다. 따라서 수소화 촉매의 바람직한 형태는 선택되는 특정 1 차 디아민 및 케톤 또는 알데하이드에 의존하는데, 이는 일부 시스템에서는 부작용을 최소화 하는 것이 매우 중요한 반면, 다른 시스템에서는 반응 속도를 증가시키는 것이 더 중요하기 때문이다.

[0062] 산과 함께 사용되는 수소화제, 특히 "금속 용해" 시약을 선택할 때, 및 산의 존재하에서 수소동반 수소화 촉매를 선택할 때, 상기한 바와 같이 강산이 일부 케톤의 이량화 및/또는 중합을 야기할 수 있음을 기억해야 한다.

[0063] D. 방향족 1 차 디아민

[0064] 본 발명의 방법에서 사용되는 방향족 1 차 디아민의 한 유형은 각 1 차 아미노기에 대해 1 개 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로 가지고, 방향족 1 차 디아민이 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고 각 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태이다. 벤젠 고리는, 필수는 아니지만 벤젠 고리(들) 상에 1 개 이상의 하이드로카르빌기를 가질 수 있다. 벤젠 고리 상에 존재하는 하이드로카르빌기는 동일 또는 상이할 수 있다. 1 차 아미노기 둘 다 1 개의 벤젠 고리 상에 있을 때, 1 차 아미노기는 고리 상에 서로 임의의 위치에 있을 수 있고; 바람직하게, 1 차 아미노기는 서로 메타 또는 파라 위치이다. 2 개의 벤젠 고리 상의 1 차 아미노기가 알킬렌 브리지로 연결될 때, 이는 고리 상에 임의의 위치일 수 있고; 바람직하게, 각 1 차 아미노기는 알킬렌 브리지에 대해 메타 또는 파라이다. 2-벤젠-고리 디아민의 알킬렌 브리지는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지고; 바람직하게, 알킬렌 브리지는 1 내지 약 3 개의 탄소 원자를 가진다. 더 바람직하게, 알킬렌 브리지는 1 개 이상의 탄소 원자를 가지고; 특히 바람직한 것은 1 개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 브리지이다. 벤젠 고리(들) 상에 하이드로카르빌기가 존재할 때, 이는 상기 방향족 디아민에 대해 기재한 바와 같다. 1 개 이상의 하이드로카르빌기가 벤젠 고리(들) 상에 존재할 때, 하이드로카르빌기는 1 내지 약 22 개의 탄소 원자를 가질 수 있고; 바람직하게, 하이드로카르빌기는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가진다.

[0065] 1 개의 벤젠 고리 상에 1 차 아미노기 둘 다를 가지는 적합한 방향족 1 차 디아민은, 비제한적으로 1,2-벤젠디아민, 1,3-벤젠디아민, 1,4-벤젠디아민, 4-에틸-1,2-벤젠디아민, 2-이소프로필-1,3-벤젠디아민, 4-tert-부틸-1,3-벤젠디아민, 2-펜틸-1,4-벤젠디아민, 4,5-디헥실-1,2-벤젠디아민, 4-메틸-5-헵틸-1,3-벤젠디아민, 4,6-디-n-프로필-1,3-벤젠디아민, 2,5-디옥틸-1,4-벤젠디아민, 2,3-디에틸-1,4-벤젠디아민, 및 4,5,6-트리헥실-1,3-벤젠디아민을 포함한다. 1 개의 벤젠 고리 상에 1 차 아미노기 둘 다를 가지고, 각 1 차 아미노기에 대해 1

개 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로 가지는 바람직한 방향족 1 차 디아민은 1,3-벤젠디아민 및 1,4-벤젠디아민을 포함한다.

[0066] 각 2 개의 벤젠 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지는 적합한 방향족 1 차 디아민의 예는 2,2'-메틸렌비스(벤젠아민), 2,3'-메틸렌비스(벤젠아민), 2,4'-메틸렌비스(벤젠아민), 3,3'-메틸렌비스(벤젠아민), 3,4'-메틸렌비스(벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민), 4,4'-(1,2-에탄다이일)비스(벤젠아민), 3,4'-(1,3-프로판다이일)비스(벤젠아민), 2,2'-메틸렌비스(5-tert-부틸벤젠아민), 3,3'-메틸렌비스(2-메틸벤젠아민), 3,3'-메틸렌비스(5-펜틸벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(6-이소프로필벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2-메틸벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(3-sec-부틸벤젠아민), 4,4'-(1,2-에탄다이일)비스(2-메틸벤젠아민), 3,3'-메틸렌비스(2,4-디펜틸벤젠아민), 3,3'-메틸렌비스(5,6-디이소프로필벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2,3-디-sec-부틸벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸벤젠아민) 등을 포함한다. 각 2 개의 벤젠 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지고, 각 1 차 아미노기에 대해 1 개 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로 가지는 바람직한 방향족 1 차 디아민은 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸벤젠아민) 을 포함한다.

[0067] E. 바람직한 방향족 1 차 디아민

[0068] 본 발명에서 사용되는 방향족 1 차 디아민의 또 다른 유형, 방향족 1 차 디아민의 바람직한 유형은 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치 (바로 근접) 에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 디아민이고, 여기서 방향족 1 차 디아민은 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지고, 1 차 아미노기는 서로 메타 또는 파라 관계인 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태이다. 벤젠 고리 상의 하이드로카르빌기 (아미노기에 근접) 는 일반적으로 약 20 개 이하의 탄소 원자를 가지고, 하이드로카르빌기는 동일 또는 상이할 수 있다. 2-벤젠-고리 1 차 디아민의 알킬렌 브리지는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지고; 바람직하게 브리지는 1 내지 약 3 개의 탄소 원자를 가진다. 더 바람직하게, 알킬렌 브리지가 1 개 또는 2 개의 이상의 탄소 원자를 가지고; 특히 바람직한 알킬렌 브리지는 메틸렌기이다. 벤젠 고리(들) 상의 특히 바람직한 하이드로카르빌기는 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 및 이러한 기들 중 2 개 이상의 혼합물이다. 여기서 부틸기는 n-부틸, sec-부틸 및 t-부틸기를 포함한다.

[0069] 1 개의 벤젠 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지는 더 바람직한 방향족 1 차 디아민은 서로 메타 관계인 1 차 아미노기를 가진다. 이러한 더 바람직한 방향족 1 차 디아민에서, 아미노 하이드로카르빌기는 바람직하게 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이다. 매우 바람직한 하이드로카르빌기는 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 및 이들 기의 2 개 이상의 혼합물이고, 여기서 바람직한 부틸기는 n-부틸, sec-부틸 및 t-부틸기를 포함한다. 특히 바람직한 방향족 1 차 디아민은 2 개의 메타 1 차 아미노기 사이의 하이드로카르빌기가 메틸기일 때, 나머지 2 개의 하이드로카르빌기가 에틸기인 것이고, 2 개의 메타 1 차 아미노기 사이의 하이드로카르빌기가 에틸기일 때, 나머지 2 개의 하이드로카르빌기 중 하나가 메틸기이고, 나머지 하나가 에틸기 및 이의 혼합물인 것이다. 더 바람직한 방향족 1 차 디아민은 또한 각 2 개의 벤젠 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지고, 2 개의 벤젠 고리가 알킬렌 브리지로 연결되고, 1 차 아미노기 둘 다가 알킬렌 브리지에 대해 파라 관계인 것이다. 특히 바람직한 이러한 유형의 방향족 1 차 디아민은 1 차 아미노기에 대해 각 오르토인 하이드로카르빌기가 에틸기이고, 알킬렌 브리지가 메틸렌기인 화합물이다. 더 바람직한 방향족 1 차 디아민의 예는 3,6-디-n-부틸-1,2-벤젠디아민, 2,4,6-트리에틸-1,3-벤젠디아민, 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민, 4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민, 2,4-디이소프로필-6-메틸-1,3-벤젠디아민, 2-메틸-4,6-디-sec-부틸-1,3-벤젠디아민, 2-에틸-4-이소프로필-6-메틸-1,3-벤젠디아민, 2,3,5-트리-n-프로필-1,4-벤젠디아민, 2,3-디에틸-5-sec-부틸-1,4-벤젠디아민, 3,4-디메틸-5,6-디헵틸-1,2-벤젠디아민, 2,4,5,6-테트라-n-프로필-1,3-벤젠디아민, 2,3,5,6-테트라에틸-1,4-벤젠디아민, 2,2'-메틸렌비스(6-n-프로필벤젠아민), 2,2'-메틸렌비스(3,6-디-n-프로필벤젠아민), 3,3'-메틸렌비스(2,6-디-n-부틸벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디이소프로필벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2-이소프로필-6-메틸벤젠아민), 4,4'-(1,2-에탄다이일)비스(2,6-디에틸벤젠아민), 4,4'-(1,2-에탄다이일)비스(2,6-디이소프로필벤젠아민), 2,2'-메틸렌비스(3,4,6-트리펜틸벤젠아민), 3,3'-메틸렌비스(2,5,6-트리헥실벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2,3,6-트리메틸벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2,3,4,6-테트라메틸벤젠아민) 등을 포함한다. 이러한 더 바람직한 방향족 1 차 디아민의 유형 중에서, 특히 바람직한 것은 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디이소프로필벤젠아민), 및 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민 및 4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민 (DETD) 의 혼합물이다.

본원 전체에서, 용어 "더 바람직한 방향족 1 차 디아민" 이 사용되고, 이는 본 문단에 기재한 유형의 방향족 1 차 디아민을 지칭하는 것이다. 본 발명의 방법 중 더 바람직한 방향족 1 차 디아민을 사용하면 본 발명의 조성물이 생성된다.

[0070] F. 지방족 1 차 디아민

[0071] 본 발명의 방법에 사용되는 지방족 1 차 디아민은, 디아민의 하이드로카르빌 부분이 지방족인 하이드로카르빌 1 차 디아민이다. 지방족 디아민의 하이드로카르빌 부분은 환형, 분지쇄 또는 직쇄일 수 있다. 바람직하게, 지방족 1 차 디아민은 약 2 개 내지 약 20 개의 탄소 원자를 가지고; 더 바람직하게, 지방족 1 차 디아민은 약 4 내지 약 10 개의 탄소 원자를 가진다. 특히 바람직한 지방족 디아민은 환형 또는 직쇄 하이드로카르빌 부분을 가지고, 약 4 내지 약 10 개의 탄소 원자를 가진다. 적합한 지방족 1 차 디아민은 비제한적으로 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 1,6-디아미노헥산, 2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, 1,2-디아미노사이클로헥산, 1,3-디아미노사이클로헥산, 1,4-디아미노사이클로헥산, 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-사이클로헥산디아민, 4,6-디에틸-2-메틸-1,3-사이클로헥산디아민, 1,3-사이클로헥산비스(메틸아민), 1,4-사이클로헥산비스(메틸아민), 이소포론디아민, 비스(p-아미노사이클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노사이클로헥실)-메탄, 1,8-디아미노-p-펜탄, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸, 및 3(4),8(9)-비스-(아미노메틸)-트리사이클로[5.2.1.0(2,6)]데칸 (TCD 디아민; 옥타하이드로-4,7-메탄올인텐-1(2),5(6)-디메탄아민 또는 옥타하이드로-4,7-메탄올-인텐디메틸-아민으로도 명명됨) 을 포함한다. 바람직한 지방족 1 차 디아민은 이소포론디아민, 1,6-디아미노헥산, 1,8-디아미노옥탄, 및 TCD 디아민이다. 본 발명의 방법에서 특히 바람직한 조합은 이소포론디아민과 5-노나논의 사용, 이소포론디아민과 4-헵타논의 사용, 이소포론디아민과 사이클로헥사논의 사용, 이소포론디아민과 4-메틸-2-펜타논의 사용, 이소포론디아민과 3,3-디메틸-2-부타논의 사용, 1,6-디아미노헥산과 3,3-디메틸-2-부타논의 사용, 및 TCD 디아민과 3,3-디메틸-2-부타논의 사용이다.

[0072] G. 용매

[0073] 본 발명의 방법에서 케톤 또는 알데하이드가 용매로 사용될 만큼 충분한 초과량의 케톤 또는 알데하이드를 사용하는 것이 종종 바람직하나; 본 발명의 방법 중 1 가지 이상의 용매가 존재할 수 있다. 산 이온 교환 수지가 존재하는 방법에 있어서, 용매의 포함은 일반적으로 불필요한 것으로 고려된다. 산 이온 교환 수지가 존재하는 본 발명에서 사용될 수 있는 용매는 비제한적으로, 액체 방향족 탄화수소, 액체 지방족 탄화수소, 액체 할로겐화 지방족 탄화수소, 에테르, 에스테르, 알코올, 및 2 개 이상의 용매의 혼합물을 포함한다. 수소화제가 존재하는 방법에 있어서, 용매의 존재는 요구되지 않으나, 용매의 포함이 권장되고, 바람직하다. 본 방법이 용매의 부재하에서 요구되는 생성물을 만드는 반면, 생성되는 혼합물은 종종 더 이상 공정을 수행하기 어려울 정도로 매우 짙고 밀도 높은 혼합물이다. 용매 선택 시 중요한 고려사항은 선택한 수소화제의 작용기를 방해하지 않도록 하는 것이고; 예를 들어 선택된 용매가 수소화 촉매에 해를 주지 않는 것이어야 한다. 수소화제가 존재할 경우 사용되는 용매 유형은 비제한적으로 액체 방향족 탄화수소, 액체 지방족 탄화수소, 액체 할로겐화 지방족 탄화수소, 에테르, 에스테르, 알코올 및 2 개 이상의 용매의 혼합물을 포함한다. 산 이온 교환 수지 및 수소화제 둘 다 동일한 공정에 존재하는 경우 용매는 선택된 두 가지 모두와 혼화가능한 것이 선택된다.

[0074] 적합한 액체 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 쿠멘, 시멘, 펜탄, 헥산, 이소헥산, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사이클로옥탄, 노난 등을 포함한다. 사용될 수 있는 액체 할로겐화 지방족 탄화수소의 예는 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1-브로모-2-클로로에탄, (클로로메틸)사이클로프로판, 1-브로모부탄, 사이클로부틸 클로라이드, 네오펜틸 클로라이드, 1-브로모-5-클로로펜탄, 사이클로펜틸 브로마이드, 1,6-디브로모헥산, 트랜스-1,2-디클로로사이클로헥산, 1-클로로헵탄, 1,8-디클로로옥탄 등을 포함한다. 본 발명에 적합한 에테르는 디에틸 에테르, 디-n-프로필 에테르, 디이소프로필에테르, 디-n-부틸 에테르, 부틸 에틸 에테르, 사이클로헥실메틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 1,3-디옥산, 1,3-디옥솔란, 글라임 (에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르), 2-메톡시에틸 에테르 (디글라임) 등을 포함한다. 사용될 수 있는 에스테르의 예는 에틸 아세테이트, 이소프로필아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, tert-부틸 아세테이트, n-아밀 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 헥실 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트 등을 포함한다. 본 발명의 실행에 사용될 수 있는 알코올은 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부타놀, 2-메틸-1-프로판올, 1-메틸-1-프로판올, 사이클로프로필메탄올, 사이클로부타놀, 사이클로펜타놀, 시스-2-메틸사이클로헥사놀 등을 포함한다. 수소화제가 존재할 때, 바람직한 용매는 디클로로메탄 에틸 아세테이트, 및 톨루엔을 포함한다.

[0075] H. 물 제거제

[0076] 하기한 바와 같이, 본 발명의 방법 중 다량의 물이 존재하는 것은 주로 바람직하지 않다. 이론에 구속되지

않길 바라면서, 다량의 물이 존재하면 디이민의 가수분해를 야기하기 때문이라고 여겨진다. 그러나, 이전에 생각했던 것 보다는 물의 존재가 본 발명에서는 덜 해롭다는 것을 발견하였고, 적어도 수소 및 수소화 촉매를 사용하는 본 발명의 공정에서는, 특히 반응 생성물 혼합물에서 2 개의 상 (예, 수성상 및 유기상) 이 형성될 때는 덜 해롭다는 것을 발견하였다.

[0077] 반응 혼합물 중 물의 양을 최소화하는 한 방법은 물 제거제를 사용하는 것이다. 물 제거제는 반응 혼합물에 첨가되어 공정 중에 생성되는 물을 제거한다. 단 한가지의 요구사항은 물 제거제가 반응 또는 그 생성물에 악영향을 주지 않는 것이다. 적합한 물 제거제는 분자체, 실리카겔, 칼슘 클로라이드 등을 포함한다. 분자체는 본 발명의 실행에서 바람직한 물 제거제이다.

[0078] 물 제거제 사용의 대안은 용매를 포함, 또는 물을 효과적으로 희석시키는 용매로 작용하도록 충분한 초과량의 케톤 또는 알데하이드를 포함시키는 것이 권고되고, 바람직하다. 용매가 사용되는 경우, 용매는 물과 공비 혼합물이어서, 공정 중에 생성되고 있는 물을 제거하는 것이 바람직한 조작 방식이다. 물을 제거하는 특히 바람직한 용매는 헥산 및 톨루엔이다. 용매를 사용하는 또 다른 바람직한 조작 방식은, 용매를 이용하여 반응이 수행되는 것과 분리된 상으로 물을 옮기는 것이고; 이러한 방식에 바람직한 용매는 톨루엔 및 디클로로메탄을 포함한다. 용매의 포함 또는 용매로 작용하기 위한 충분한 초과량의 케톤 또는 알데하이드의 포함, 및 물 제거제의 사용은 물의 양을 최소화하는데 사용될 수 있다. 특히 바람직한 조작 방식은 물을 희석시키기 위해 충분한 초과량의 케톤 또는 알데하이드를 이용하는 것이다.

[0079] 본 발명의 공정

[0080] 주로, 방향족 1 차 디아민이 사용되는 경우, 방향족 고리 상의 하이드로카르빌기, 및 본 발명의 방법에서 형성되는 방향족 디이민 및/또는 방향족 2 차 디아민의 고리(들) 상의 아미노기의 배치는 본 방법에서 사용되는 방향족 1 차 디아민의 아미노기의 배치 및 하이드로카르빌기의 배치와 대응된다.

[0081] 다량의 물은 주로 본 발명의 방법에서 바람직하지 않은데, 이는 물이 디이민의 형성 중에 물이 생성되므로, 물이 케톤 또는 알데하이드 및 1 차 디아민 쪽으로 평형을 이동시키기 때문이다. 이론에 구속되지 않길 바라면서, 1 차 디아민에서 2 차 디아민이 제조되는 본 발명의 방법에서 디이민이 중간생성물로 형성되고; 따라서 주로 다량의 물은 이러한 공정에 바람직하지 않다. 그러나, 물, 특히 소량의 물의 존재는 본 발명의 방법에서 해가되지 않는다. 따라서 물과 공비화합물인 용매를 사용하는 것은, 따라서 공정 도중에 형성되는 물을 제거하는 것은 바람직한 조작 방식이다. 물을 제거하는데 특히 바람직한 용매는 헥산 및 톨루엔이다. 또 다른 바람직한 조작 방식은 반응이 수행되는 것과 분리된 상으로 물을 옮기는 용매를 사용하는 것이고; 이러한 조작 방식에 바람직한 용매는 톨루엔 및 디클로로메탄을 포함한다. 수소화 중 용매는 존재할 필요가 없으나, 용매 또는 용매로 작용하는 충분한 초과량의 케톤 또는 알데하이드의 첨가가 권고되고, 바람직한데, 이는 상기 용매에 대해 논의한 부분에 기재한 바와 같이 생성물 혼합물이 점성 특성을 지니기 때문이다.

[0082] 본 발명의 방법에서, 산소의 존재는 일반적으로 유해하지 않다. 1 가지 이상의 불활성 기체, 예컨대 질소, 헬륨 또는 아르곤으로 이루어지는 불활성 대기의 존재는 종종 바람직하며, 특히 수소 기체를 포함하지 않은 수소화 도중에 바람직하다. 수소화제가 수소 및 수소화 촉매인 경우, 수소의 블랭킷 하에서의 조작이 바람직하다.

[0083] A. 산 이온 교환 수지를 이용한 디이민 형성 방법

[0084] 본 발명의 조성물인 방향족 디이민을 포함하는 디이민은 산 이온 교환 수지의 존재하에서 케톤 또는 알데하이드 및 1 차 디아민을 함께 혼합하여 제조될 수 있다. 디이민의 제조를 위해 반응 영역에 첨가되는 케톤, 산 이온 교환 수지, 1 차 디아민, 및 임의적 용매의 정도는 중요하지 않다. 바람직하게, 1 차 디아민 및 케톤은 산 이온 교환 수지의 첨가 전에 함께 혼합하고, 만약 사용된다면 용매도 이때 혼합한다. 일반적으로 산 이온 교환 수지의 존재하에서 1 차 디아민으로부터 디이민을 제조하는 동안 온도는 약 35 °C 내지 약 환류 온도 범위; 혼합물이 약 환류 온도에서 유지된다. 실험실 규모의 반응 시간은 약 4 시간 내지 약 60 시간 정도이다.

[0085] 본 공정에서 형성되는 디이민의 적어도 일부는 수소화되어 2 차 디아민을 형성할 수 있다. 디이민은 수소화제 이전에 형성되는 반응 매질로부터 분리될 수 있으나; 디이민이 형성된 반응 매질로부터 디이민을 분리하지 않은 채로 성공적으로 수소화를 수행할 수 있다.

[0086] 적합한 수소화제 및 디이민을 함께 혼합하여 2 차 디아민을 제조할 수 있다. 디이민의 수소화제로서, 물을 제외할 필요는 없다. 2 차 디아민을 형성하기 위한 디이민의 수소화 온도는 주로 약 20 °C 내지 약 130 °C

범위이고; 바람직하게, 온도는 약 20 °C 내지 약 60 °C 범위이다. 실험실 규모의 반응 시간은 통상 약 4 시간 내지 약 20 시간이다. 수소 및 수소화 촉매가 사용되는 경우 수소 기체압은 바람직하게 제곱 인치 당 약 14 파운드 (psi) 내지 약 300 psi ($9.65 \times 10^4 \sim 2.07 \times 10^6$ Pa) 범위이고; 더 바람직하게 압력은 약 50 psi 내지 약 150 psi (3.45×10^5 내지 1.03×10^6 Pa) 범위이다.

[0087] 다이민으로부터 2 차 다이민을 제조하는 특히 바람직한 방법은 다이민, 수소화 촉매 (특히 탄소상 황화 백금) 및 용매를 반응기에 위치시키고, 반응기를 수소 기체압 하에서 밀봉하는 것이다. 반응 혼합물을 교반하면서 이후 반응기를 요구되는 정도로 가열한다.

[0088] **B. 산 이온 교환 수지 및 수소화제를 함께 사용하여 2 차 다이민을 형성하는 방법**

[0089] 동일한 반응 영역에서 케톤 또는 알데하이드, 1 차 다이민, 산 이온 교환 수지 및 수소화제를 함께 1 단계로 혼합하여 2 차 다이민을 제조할 수 있다. 보통 이러한 1 차 다이민으로부터 2 차 다이민을 제조하는 1 단계 제조에서, 온도는 약 20 °C 내지 약 140 °C 범위로 유지되고; 바람직하게, 온도는 약 50 °C 내지 약 130 °C 범위로 유지된다. 더 바람직하게, 온도는 약 80 °C 내지 약 130 °C 범위이다. 수소 및 수소화 촉매가 사용되는 경우, 수소 기체 압력은 바람직하게 약 14 psi 내지 약 300 psi ($9.65 \times 10^4 \sim 2.07 \times 10^6$ Pa) 이고; 더 바람직하게, 압력은 약 50 psi 내지 약 150 psi ($3.45 \times 10^5 \sim 1.03 \times 10^6$ Pa) 범위이다. 실험실 규모의 반응 시간은 약 2 시간 내지 약 8 시간 정도이다. 플랜트 규모의 반응 시간은 약 7 시간 내지 약 24 시간 정도이다.

[0090] **C. 수소 및 수소화 촉매를 사용하여 2 차 다이민을 형성하는 방법**

[0091] 한단계로 2 차 다이민을 제조하는 또 다른 방법은 1 개 이상의 케톤 또는 알데하이드, 수소, 탄소상 황화 백금, 탄소상 황화 팔라듐 또는 이의 혼합물인 수소화 촉매, 및 1 개 이상의 1 차 다이민을 함께 혼합하는 것이다.

[0092] 이 방법을 위한 압력 및 온도 조건은 이 방법에 사용되는 1 차 다이민의 특성에 따라 가변적이다. 당해 분야에 공지되어 있듯이, 지방족 1 차 다이민은 일반적으로 방향족 1 차 다이민과 비교하여 더 용이하게 반응하므로, 지방족 다이민에는 더 온화한 조건이 사용될 수 있으며, 아미노기에 가까운 치환체를 가지는 일부 지방족 1 차 다이민에는 더 강한 조건이 요구된다. 유사하게, 각 아미노기에 대해 1 개 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로 가지는 방향족 1 차 다이민이 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 다이민보다 덜 반응성이라는 것이 공지되어 있으므로, 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 다이민에 더 강한 조건이 통상적으로 요구된다. 현재, 본 발명의 실행에서, 본 방법은 2 차 다이민을 수득하였고, 3 차 다이민의 형성의 관찰되지 않았다.

[0093] 1 차 다이민이, 각 아미노기에 대해 1 개 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 치환체로 가지는 방향족 1 차 다이민인 경우, 본 공정은 약 20 °C 내지 약 120 °C 범위의 온도, 및 약 14 내지 약 125 psi ($9.65 \times 10^4 \sim 8.62 \times 10^5$ Pa) 의 압력에서 수행된다. 바람직하게 온도는 약 20 °C 내지 약 80 °C 범위이고, 압력은 바람직하게 약 50 내지 약 125 psi ($3.45 \times 10^5 \sim 8.62 \times 10^5$ Pa) 범위이다.

[0094] 1 차 다이민이, 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 방향족 1 차 다이민인 경우 (즉, 1 차 다이민이 더 바람직한 방향족 1 차 다이민인 경우), 본 공정은 약 22 °C 내지 약 140 °C 범위의 온도에서 수행되고, 약 14 내지 약 150 psi ($9.65 \times 10^4 \sim 1.03 \times 10^6$ Pa) 범위의 압력에서 수행된다. 바람직하게, 온도는 약 50 °C 내지 약 130 °C 범위이고, 압력은 바람직하게 약 50 내지 약 125 psi ($3.45 \times 10^5 \sim 8.62 \times 10^5$ Pa) 범위이다. 이 범위 중 높은 온도가 바람직한데, 이는 반응 속도가 주로 더 빨라지기 때문이다. 더 구체적으로, 범위 중 낮은 온도, 예로써 약 22 °C 내지 약 50 °C 의 범위를 사용할 경우, 본 방법은 단일치환 방향족 다이민 및 비스-치환 방향족 다이민의 혼합물을 생성하는 경향이 있기 때문이다. 온도를 증가시키면, 예로써 약 50 °C 내지 약 130 °C 의 범위로 증가시키면, 다량의 비스-치환 방향족 다이민이 형성된다. 여기서, 용어 "단일치환 방향족 다이민" 은 1 개의 아미노기가 2 차 (즉, 치환) 이고, 다른 아미노기가 1 차 아미노기로 남는 방향족 다이민을 지칭한다. 유사하게, 용어 "단일 치환 방향족 다이민" 은 아미노기 둘 다 2 차 아미노기인 방향족 다이민을 지칭한다.

[0095] 1 차 다이민이 지방족 1 차 다이민인 경우, 본 공정은 약 20 °C 내지 약 140 °C 범위의 온도, 및 약 14 내지 약

150 psi ($9.65 \times 10^4 \sim 1.03 \times 10^6$ Pa) 의 압력에서 수행된다. 바람직하게, 온도는 약 20 °C 내지 약 80 °C 범위이고, 압력은 바람직하게 약 50 내지 약 125 psi ($3.45 \times 10^5 \sim 8.62 \times 10^5$ Pa) 범위이다.

[0096] 2 차 디아민을 제조하는 특히 바람직한 방법은 1 차 디아민, 수소화 촉매, 및 용매를 반응기에 넣고, 수소 기체 압 하에서 반응기를 밀봉하는 것이다. 반응 혼합물을 교반하면서, 반응기를 요구되는 정도로 가열한다. 실험실 규모의 반응 시간은 통상 약 5 시간 내지 약 20 시간이다.

[0097] 2 차 디아민을 제조하는 또 다른 특히 바람직한 방법은, (i) 1 개 이상의 케톤 또는 알데하이드 및 1 개 이상의 1 차 디아민을 분리하여 및/또는 임의의 조합(들) 으로 주입, 및 (ii) 수소화 촉매가 존재하는 반응 영역에 수소를 동시에 주입하는 것이다. 온도 및 수소압은 2 차 디아민이 형성되도록, 동시 주입이 실행되는 동안 실질적으로 계속 연속적으로 또는 실질적으로 연속적으로 유지된다. 이 방법은 배치 모드, 반배치 모드로, 또는 바람직하게 연속 모드로 수행될 수 있다. 보통 그리고 바람직하게, 수소화 촉매는 1 차 디아민, 케톤 또는 알데하이드 및 수소를 포함하는 공급물 주입 시작 전에 반응 영역으로 공급된다. 수소 공급을 시작하기 전에 케톤 또는 알데하이드 및 1 차 디아민을 공급할 수 있지만, 수소 공급을 케톤 또는 알데하이드 및 1 차 디아민의 공급을 시작하는 것과 동시에 또는 실질적으로 동시에 시작하는 것이 권고되고, 바람직한데, 이렇게 함으로써 불순물의 형성을 최소화할 수 있음이 관찰되었기 때문이다. 동시적인, 적절하게 할당된 공급이 시작되며, 생성물 형성은 보통 수 분 이내에 시작된다. 배치 조작에서, 공급물은 통상 반응기가 또는 반응기들이 요구되는 수준까지 채워질 때까지 계속된다. 주로 이 시점에, 공급을 완료하고, 형성된 2 차 디아민을 통상적인 증류 또는 재결정화를 통해 반응 혼합물에서 분리한다.

[0098] 1 차 디아민, 케톤 또는 알데하이드, 수소, 및 수소화 촉매가 접촉하는 곳에서 반응 영역이 형성된다. 보통 그리고 바람직하게 수소화 촉매는 의도하는 반응 영역에 위치시키고, 1 차 디아민, 케톤 또는 알데하이드, 및 수소를 수소화 촉매의 위치로 공급한다. 바람직하게, 1 차 디아민, 케톤 또는 알데하이드, 및 수소가 수소화 촉매의 존재하에서 처음 서로 접촉하는 1 개 이상의 반응기로 이루어진 반응 영역으로 1 차 디아민, 케톤 또는 알데하이드, 및 수소가 동시에 공급된다. 반응 영역은 통상 반응기, 혼합기, 파이프 등일 수 있다. 적합한 반응기의 예는 패킹된 베드 반응기 및 트리클 베드 반응기를 포함한다. 특히 바람직한 연속 조작에서 반응 영역은 반응이 이루어지기에 충분한 길이 및 부피를 가지는 튜브형 반응기이다.

[0099] 요구되는 온도 및 수소압은, 2 차 디아민이 형성되도록, 동시 주입이 실행되는 동안 실질적으로 계속 연속적으로 또는 실질적으로 연속적으로 유지된다. 수소 공급이 시작되면 반응 영역에서의 요구되는 수소압이 연속적으로 또는 실질적으로 연속적으로 유지되도록 수소 공급이 이루어진다. 반응 영역에서 만들어지는 반응 혼합물은 추가적인 단계, 반응 혼합물로부터 2 차 디아민 생성물의 적어도 일부를 분리하는 단계를 거칠 수 있다. 필요시 반응 혼합물은 반응 영역으로 재순환 될 수 있고; 바람직하게 이러한 재순환은 반응 혼합물에서 생성물의 적어도 일부가 제거된 이후에 수행된다. 2 차 디아민의 형성이 주로 빠르기 때문에, 수행 시간이 길 필요가 없다. 수소화 촉매는 긴 시간의 사용 이후에 비활성화 되고; 이러한 비활성화 촉매는 바람직하게 재활성화 및 재사용될 수 있다.

[0100] 바람직하게 동시 주입은 연속 공급이다. 이는 또한 적어도 공주입, 즉, 2 개의 공급물이 사용되는 것, 다시 말하면 (i) 1 차 디아민 및 케톤 또는 알데하이드의 혼합물, 및 (ii) 수소로 공급되는 것이 바람직하다. 그러나, 삼중 주입 방법을 수행하는 것이, 즉 공급물이 (i) 1 차 디아민 또는 1 차 디아민과 케톤 또는 알데하이드의 혼합물, (II) 수소, 및 (III) 케톤 또는 알데하이드인 것이 매우 바람직하다. 또한 기타 다중 주입물 방법을 수행하는 것도 본 발명의 범위이다. 이러한 조작이 특별한 장점을 제공하지 않더라도, 예를 들어 부가적인 공급물(들), 예를 들어 케톤 또는 알데하이드를 가지는 것도 가능하다. 모든 경우, 공급물은 반응 영역에서 1 차 아민에 비해 케톤 또는 알데하이드가 초과되도록 배당된다. 더 바람직하게 본 발명에 있어서 용매로 작용하도록 충분한 케톤 또는 알데하이드가 존재한다.

[0101] 연속 모드로 조작할 때, 연속 공급이 일단 시작되면, 공급물은 정상상태 조작을 위해 요구되는 조작 조건을 유지하도록 수립하기 위해서 조작을 미세하게 튜닝하여 조절할 수 있다. 이러한 조작은 통상적으로, 예를 들어 플랜트 유지를 위해 정지시키기 전에 긴 시간 동안 어려움 없이 수행될 수 있다. 공정 중 혼란을 추가로 최소화시키기 위해 일련의 2 개 이상의 반응 영역을 사용하여 한 반응 영역내 수소화 촉매가 더 이상 활성이 아닐때, 1 차 디아민, 케톤 또는 알데하이드, 및 수소 공급물을 활성인 수소화 촉매가 있는 다른 반응 영역으로 돌릴 수 있다. 따라서 정상 상태 조건이 연속 공정에서 달성되면, 개별적인 공급물이 적절하게 나누어져 연속적으로 공급될 수 있고, 반응 영역은 거의 무제한 기간동안 적절한 반응 조건에서 유지될 수 있다. 동시

에, 반응 혼합물의 일부는 주로 그리고 바람직하게 반응 영역에서 제거된다.

[0102] 용어 "동시"의 사용은 공급 도중에 발생하는 사소한 방해의 가능성을 배제하는 것은 아니다. 또한 이러한 용어는 완벽하게 동시에 공급이 시작되어야 함을 의미하지 않는다. 공주입 방법의 경우, 2 개의 다중 주입물은 전체 공정에 악영향을 미치는 재료를 야기하지 않을 만큼 충분히 짧은 시간 만큼의 시작 간격을 두고 시작할 수 있다. 유사하게 삼중 주입 또는 다중 주입 조작의 경우, 또한 시간 간격이 전체 공정에 악영향을 미치는 재료를 야기하지 않을 만큼 충분히 짧은 시간 만큼이라면 해당 공급물들 사이의 한가지 또는 두가지 시간 차이의 간격이 있을 수 있다.

[0103] 본 방법의 중요한 특징은 상기한 개별 공급물을 동시 주입하는 것이다. 용어 "동시"가 공급이 완벽하게 동시에 시작해야하거나, 완벽하게 동일한 시간에 멈추어야 함을 의미하지 않음을 다시 강조한다. 오히려 이 용어는 실질적으로 전체 반응 기간 동안 지정된 공급이 유지됨을 의미한다. 이러한 동시 주입이 바람직하게 연속 동시 주입일 때, 반응 중 재료 분해를 야기하지 않을 정도로 짧다면 공급에 살짝 방해가 있는 것은 허용됨을 이해하여야 한다. 따라서 본원에서 사용된 용어 "동시" 및 "연속"은 상기한 작은 편차를 내포함을 이해하여야 한다. 당연히 당업자는 되도록 차이가 없도록 동시 주입을 수행하도록 노력할 것이다. 유사하게, 당업자는 조작이 수행되는 주어진 상황하에서 되도록 방해가 없도록하면서 연속 공급을 유지할 방법을 찾을 것이다.

[0104] 이러한 방법은 배치 모드, 반(半)배치 모드 또는 연속 모드로 수행되는지는 바람직하게 반응 도중에 공급물, 반응 및 특정 온도 및 수소압의 유지가 "연속적으로" 이루어지도록 수행된다. 그러나 상기한 것의 1 개 이상에서 사소한 방해가 생기면 안되는 것으로 이해하여서는 안된다. 본 방법의 수행에 실질적으로 영향을 주지 않는 방해는 본 발명의 범위에서 제외되지 않는다.

[0105] 초기기술적인 형식주의적 단어 해석의 예방 수단으로, 본 발명을 설명하는데 "실질적으로 연속적인"과 같은 용어를 사용하는 것이 현명하다고 생각된다. 그러나 어떠한 용어가 사용되든지, 당업자는 본원을 철저히, 공정하게 읽은 후, 그로부터 이해한 본 발명의 정신을 유지하면서 본 방법을 수행하여야 한다.

[0106] 본 발명의 방법으로부터의 마무리작업 및 회수

[0107] 본 발명의 방법으로 제조한 디이민은 주로 액체이다. 디이민은 필요시 분리될 수 있다. 당해 분야에 공지된 액체 분리 방법을 사용하여 반응 혼합물의 다른 성분들로부터 디이민의 적어도 일부를 분리할 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어, 크로마토그래피 및 증류를 포함한다. 당연히 디이민을 반응 혼합물로부터 분리할 필요는 없고; 대신 예를 들어 2 차 디이민을 형성하도록 추가로 반응시킬 수 있다. 본 발명의 방법에서 제조한 2 차 디아민은 주로 액체이고, 이는 디이민에 대해 기재한 것과 같이 분리될 수 있거나, 또는 분리되지 않은 상태로 사용될 수 있다. 2 차 디아민에 대해서, 증류가 바람직한 분리 방법이다. 디이민 또는 2 차 디아민이 고체로 생성되는 경우, 표준 고체-액체 분리 방법, 예컨대 원심분리, 여과 또는 재결정화를 사용하여 반응 혼합물의 액체 부분으로부터 생성물의 일부를 분리할 수 있다.

[0108] 일반적으로 초과량 케톤 또는 알데하이드를, 특히 반응 혼합물에 대한 용매로서 작용할 정도로 충분한 초과량의 케톤 또는 알데하이드가 사용되는 경우에 회수 및 재순환시키는 것이 경제적이다. 반응 혼합물로부터 케톤 또는 알데하이드 분리는 증류를 통해 수행하고, 마주치는 임의의 공비화합물의 수성 부분의 분리, 또는 증류를 통해 케톤 또는 알데하이드 층의 증류 이후에 수성층의 경사법을 함께 수행한다. 생성물 디이민 또는 2 차 디아민의 적어도 일부를 반응 혼합물로부터 제거하면, 반응하지 않은 출발 물질은 반응기로 재순환시켜 공급물의 일부를 형성하도록 할 수 있다.

[0109] 본 발명의 공정을 통한 생성물

[0110] 본 발명의 더 바람직한 방향족 1 차 디아민 (즉, 고리 상에 2 개의 1 차 아미노기를 가지고, 1 차 아미노기는 서로 메타 또는 파라 관계이고, 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 고리 상에 1 개의 1 차 아미노기를 가지고, 1 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 1 차 디아민) 이 사용되는 경우, 본 발명의 조성물로 상기한 방향족 디이민 또는 방향족 2 차 디아민에 해당하는 방향족 디이민 또는 방향족 2 차 디아민이 생성된다.

[0111] A. 방향족 디이민

[0112] 본 발명의 조성물은 아니지만 본 발명의 방법으로 생성될 수 있는 방향족 디이민은 비제한적으로 다음을 포함한

다: N,N'-디이소프로필리덴-1,2-벤젠디아민, N,N'-디-sec-부틸리덴-1,3-벤젠디아민, N,N'-디(3-헥실리덴)-1,4-벤젠디아민, N,N'-디사이클로펜틸리덴-4-에틸-1,2-벤젠디아민, N,N'-디-sec-부틸리덴-(4-tert-부틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(1-사이클로프로필에틸리덴)-2-펜틸-1,4-벤젠디아민, N,N'-디(운데실리덴)-(4-메틸-5-헵틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(2-사이클로펜테닐리덴)-4,6-디-n-프로필-1,3-벤젠디아민, N,N'-디-sec-부틸리덴-2,3-디에틸-1,4-벤젠디아민, N,N'-디(2-부테닐리덴)-4,5,6-트리헥실-1,3-벤젠디아민, N,N'-디(2,5-디메틸사이클로펜틸리덴)-2,2'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디메틸리덴-2,3'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디이소프로필리덴-2,4'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸리덴-3,3'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디(3-메틸-2-사이클로헥세닐리덴)-3,4'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디(3,3-디메틸-2-부틸리덴)-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디(3-펜틸리덴)-4,4'-(1,2-에탄디일)비스벤젠아민, N,N'-디(운데실리덴)-3,4'-(1,3-프로판디일)비스(벤젠아민), N,N'-디(2,4-디메틸-3-펜틸리덴)-2,2'-메틸렌비스(5-tert-부틸벤젠아민), N,N'-디(포틸리덴)-3,3'-메틸렌비스(5-펜틸벤젠아민), N,N'-디(3-메틸부틸리덴)-3,3'-메틸렌비스(6-이소프로필벤젠아민), N,N'-디(2-헵틸리덴)-4,4'-메틸렌비스(2-메틸벤젠아민), N,N'-디멘틸리덴-4,4'-메틸렌비스(3-sec-부틸벤젠아민), N,N'-디(1-사이클로펜틸에틸리덴)-4,4'-(1,2-에탄디일)비스(2-메틸벤젠아민) 및 N,N'-디(1-펜텐-3-일리덴)-4,4'-메틸렌비스(2,3-디-sec-부틸벤젠아민).

[0113] B. 방향족 2 차 디아민

[0114] 본 발명의 조성물은 아니지만 본 발명의 방법으로 생성될 수 있는 방향족 2 차 디아민은 비제한적으로 다음을 포함한다: N,N'-디이소프로필-1,2-벤젠디아민, N,N'-디-sec-부틸-1,3-벤젠디아민, N,N'-디(2-부테닐)-1,4-벤젠디아민, N,N'-디사이클로펜틸-(4-에틸-1,2-벤젠디아민), N,N'-디-sec-부틸-(4-tert-부틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디(1-사이클로프로필에틸)-2-펜틸-1,4-벤젠디아민, N,N'-디(4-헥실)-(4-메틸-5-헵틸-1,3-벤젠디아민), N,N'-디사이클로펜틸-4,6-디-n-프로필-1,3-벤젠디아민, N,N'-디-sec-부틸-(2,3-디에틸-1,4-벤젠디아민), N,N'-디(1-펜텐-3-일)-4,5,6-트리헥실-1,3-벤젠디아민, N,N'-디(3-헥실)-2,2'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디(2-사이클로펜테닐)-2,3'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디이소프로필-2,4'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸-3,3'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디(3-메틸-2-사이클로헥세닐)-3,4'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디(3,3-디메틸-2-부틸)-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민), N,N'-디(10-운데세닐)-4,4'-(1,2-에탄디일)비스벤젠아민, N,N'-디(포틸)-3,4'-(1,3-프로판디일)비스(벤젠아민), N,N'-디(2,4-디메틸-3-펜틸)-2,2'-메틸렌비스(5-tert-부틸벤젠아민), N,N'-디(2,5-디메틸사이클로펜틸)-3,3'-메틸렌비스(2-메틸벤젠아민), N,N'-디(이소포틸)-3,3'-메틸렌비스(5-펜틸벤젠아민), N,N'-디(2-헥실)-3,3'-메틸렌비스(6-이소프로필벤젠아민), N,N'-디사이클로헥실-4,4'-메틸렌비스(3-sec-부틸벤젠아민), N,N'-디(1-사이클로펜틸에틸)-4,4'-(1,2-에탄디일)비스(2-메틸벤젠아민), N,N'-디이소프로필-3,3'-메틸렌비스(2,4-디펜틸벤젠아민), N,N'-디-sec-부틸-3,3'-메틸렌비스(5,6-디이소프로필벤젠아민), 및 N,N'-디(멘틸)-4,4'-메틸렌비스(2,3-디-sec-부틸벤젠아민).

[0115] C. 지방족 디이민

[0116] 본 발명의 조성물은 아니지만 본 발명의 방법으로 생성될 수 있는 지방족 디이민은 비제한적으로 다음을 포함한다: N,N'-디이소프로필리덴-에틸렌디아민, N,N'-디-sec-부틸리덴-1,2-디아미노프로판, N,N'-디(2-부테닐리덴)-1,3-디아미노프로판, N,N'-디(1-사이클로프로필에틸리덴)-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디(3,3-디메틸-2-부틸리덴)-1,5-디아미노-2-메틸펜탄, N,N'-디-sec-부틸리덴-1,6-디아미노헥산, N,N'-디(3-펜틸리덴)-2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, N,N'-디(4-헥실리덴)-1,2-디아미노사이클로헥산, N,N'-디사이클로헥실리덴-1,3-디아미노사이클로헥산, N,N'-디(1-사이클로부틸에틸리덴)-1,4-디아미노사이클로헥산, N,N'-디(2,4-디메틸-3-펜틸리덴)-1,3-사이클로헥산비스(메틸아민), N,N'-디(1-펜텐-3-일리덴)-1,4-사이클로헥산비스(메틸아민), N,N'-디이소프로필리덴-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-sec-부틸리덴-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디(2-펜틸리덴)-1,10-디아미노데칸, N,N'-디(3-헥실리덴)-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디(3-메틸-2-사이클로헥세닐리덴)-1,2-디아미노프로판, N,N'-디(2,5-디메틸사이클로펜틸리덴)-1,4-디아미노부탄, N,N'-디(이소포틸리덴)-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디(멘틸리덴)-2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, N,N'-디(운데실리덴)-1,2-디아미노사이클로헥산, N,N'-디-2-(4-메틸펜틸리덴)-이소포론디아민 및 N,N'-디(5-노닐리덴)-이소포론디아민.

[0117] D. 지방족 2 차 디아민

[0118] 본 발명의 조성물은 아니지만 본 발명의 방법으로 생성될 수 있는 지방족 2 차 디아민은 비제한적으로 다음을 포함한다: N,N'-디이소프로필에틸렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-1,2-디아미노프로판, N,N'-디(2-부테닐)-1,3-디아미노프로판, N,N'-디(1-사이클로프로필에틸)-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디(3,3-디메틸-2-부틸)-1,5-디아미노-2-메틸펜탄, N,N'-디-sec-부틸-1,6-디아미노헥산, N,N'-디(3-펜틸)-2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, N,N'-디(4-헥실)-

1,2-디아미노사이클로헥산, N,N'-디사이클로헥헥실-1,3-디아미노사이클로헥산, N,N'-디(1-사이클로부틸에틸)-1,4-디아미노사이클로헥산, N,N'-디(2,4-디메틸-3-펜틸)-1,3-사이클로헥산비스(메틸아민), N,N'-디(1-펜틸-3-일)-1,4-사이클로헥산비스(메틸아민), N,N'-디이소프로필-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-sec-부틸-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디(2-펜틸)-1,10-디아미노데칸, N,N'-디(3-헥실)-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디(3-메틸-2-사이클로헥세닐)-1,2-디아미노프로판, N,N'-디(2,5-디메틸사이클로펜틸)-1,4-디아미노부탄, N,N'-디(이소프로필)-1,5-디아미노펜탄, N,N'-디(헨틸)-2,5-디메틸-2,5-헥산디아민, N,N'-디(운데실)-1,2-디아미노사이클로헥산, N,N'-디-2-(4-메틸펜틸)-이소포론디아민 및 N,N'-디(5-노닐)-이소포론디아민.

[0119] 본 발명의 제형

[0120] 본 발명의 조성물인 방향족 2 차 디아민을, 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레탄-우레아 중합체의 제조에서 사슬 연장제로 사용하는 경우, 이는 이러한 공정에서 이전에 사용되었던 사슬 연장제 대신에 사용되거나, 또는 이는 공지된 다음과 같은 사슬 연장제와 함께 사용된다: 상기한 것과 같은 방향족 1 차 디아민; U.S. Pat. No. 3,428,610, 4,218,543, 4,595,742, 및 4,631,298 의 방향족 폴리아민; 2 ~ 6 개의 탄소 및 2 ~ 3 개의 하이드록실기를 함유하는 폴리하이드록시알칸, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-, 1,2-, 및 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 글리세롤, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-헥산트리올; 및 상기한 것 중 2 개 이상의 혼합물. 따라서 사슬 연장제 또는 사슬 연장제의 혼합물은 요구되는 중합체를 형성하기 위해, 유기 폴리옥시아네이트 및 활성 수소-함유 유기 화합물과 반응되고, 또는 약 0.1 중량% 이상의 유리 -NCO 함량을 가지는 그 부분중합체와 함께 반응된다. 본 발명의 방향족 2 차 디아민이 기타 사슬 연장제 대신에 사용되는지, 또는 대신에 기타 사슬 연장제와 함께 사용되는지는 최종 생성물의 요구되는 물리적 특성에 부분적으로 의존한다. 사용될 수 있는 이소시아네이트 및 활성 수소-함유 유기 화합물의 예는 예를 들어 U.S. 4,595,742 에 교시된다.

[0121] 본 발명의 조성물인 방향족 2 차 디아민이 에폭시 수지에 대한 경화제로 사용될 때, 이는 이러한 수지를 경화시키는데 사용되어온 경화제 대신에 사용되거나, 또는 이는 방향족 폴리아민 및/또는 폴리하이드록시알칸과 같은 공지된 경화제 1 개 이상과 함께 사용된다.

[0122] 본 발명의 방향족 2 차 디아민이 기타 경화제 대신에 사용되는지 또는 기타 경화제와 함께 사용되는지는 최종 생성물의 요구되는 물리적 특성에 부분적으로 의존한다. 에폭시 수지는 임의의 에폭시 수지일 수 있는데, 즉, 이는 포화 또는 불포화, 지방족, 사이클로지방족, 방향족, 또는 헤테로환형일 수 있다. 이러한 수지의 예는 "Lee 등, Handbook Epoxy Resins, McGraw-Hill (New York), 1967" 에 교시된다.

[0123] 본 발명의 제형은 하나 이상의 폴리올 및/또는 하나 이상의 폴리에테르아민 (중중 아민-말단 폴리올로 지칭됨), 하나 이상의 이소시아네이트, 및 본 발명의 조성물인 2 차 디아민, 즉 각 아미노 하이드로카르빌기가 2 개 이상의 탄소 원자를 가지고, 2 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지고, 방향족 2 차 디아민이 고리 상에 2 개의 2 차 아미노기를 가지고, 2 차 아미노기가 서로 메타 또는 파라 관계인 1 개의 벤젠 고리 형태이거나, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 2 차 아미노기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 2 차 디아민으로부터 만들어진다. 당해 분야에 공지된 바와 같이 제형에 기타 성분, 예컨대 난연제, 열안정화제 및/또는 계면활성제가 포함될 수 있다.

[0124] 본 발명의 방법에서, 1 개 이상의 폴리올 및/또는 1 개 이상의 폴리에테르아민, 1 개 이상의 이소시아네이트, 및 본 발명의 조성물인 1 개 이상의 방향족 2 차 디아민, 즉 각 아미노 하이드로카르빌기가 2 개 이상의 탄소 원자를 가지고, 2 차 아미노기에 대해 각 오르토 위치에 하이드로카르빌기를 가지고, 2 차 아미노기가 서로 메타 또는 파라 관계인 방향족 2 차 디아민, 또는 알킬렌 브리지로 연결되고, 각 고리 상에 1 개의 2 차 아미노기를 가지는 2 개의 벤젠 고리 형태인 방향족 2 차 디아민을 함께 배합하여, 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레아-폴리우레탄이 만들어진다. 주로 폴리올 또는 폴리에테르아민, 방향족 2 차 디아민, 그리고 사용되는 경우에는 임의적 성분들을 함께 배합하여 제 1 혼합물을 형성한 후, 제 1 혼합물과 이소시아네이트를 배합하여 제 2 혼합물을 형성한다. 상기 제 2 혼합물을 경화시킨다.

[0125] 하기 실시예는 예시 목적으로 나타내어지며, 본 발명의 범위를 제한하기 위함이 아니다.

[0126] 하기 실시예에서 Pt(S)/C (Engelhard Corporation) 은 달리 지시하지 않는 이상 분말 형태이다.

실시예

[0127] 실시예 1

[0128] 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) (4.0 g), Pt(S)/C (0.2 g), 설펜화 디비닐벤젠/스티렌 공중합체 (0.2 g; H 이온 형태, Amberlyst-15, Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA 사제) 및 메틸 에틸 케톤 (50 g) 을 22 °C 에서 100 mL 금속 오토클레이브에 충전하였다. 닫힌 오토클레이브를 22 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하여 미량의 공기를 제거하였다. 이후, 반응 혼합물을 95 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 3 시간 동안 (추가적 H₂ 소비가 관찰되지 않을 때까지) 가열하였다. 생성물 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. 회석 생성물 샘플을 기체 크로마토그래피로 분석하였다 (GC; 분당 속도 10 °C 로 5 분 동안 180 °C; 최종 온도, 270 °C). GC 데이터 (정규화 방법) 는 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 의 94 % 수율을 나타내었다. 순 생성물 샘플의 NMR 분석 (내부 표준 이용) 은 94.75 % 의 순도를 나타내었다.

[0129] 실시예 2

[0130] 디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민 (이의 2,4-디에틸-6-메틸- 및 4,6-디에틸-2-메틸-이성질체의 혼합물로서 (10.0 g; Ethacure®100, Albemarle Corporation)), Pt(S)/C (0.5 g), Amberlyst-15 (0.5 g) 및 메틸 에틸 케톤 (50 g) 을 22 °C 에서 100 mL 금속 오토클레이브에 충전하였다. 닫힌 오토클레이브를 22 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하여 미량의 공기를 제거하였다. 이후, 반응 혼합물을 120 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 5.5 시간 동안 (추가적 H₂ 소비가 관찰되지 않을 때까지) 가열하였다. 생성물 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. 회석 생성물 샘플을 GC 로 분석하였다 (분당 속도 10 °C 로 5 분 동안 100 °C; 최종 온도, 270 °C). GC 데이터 (정규화 방법) 는 디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 의 96.5 % 수율을 나타냈다.

[0131] 실시예 3

[0132] 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) (3 g), Pt(S)/C (0.3 g), Amberlyst-15 (0.3 g), 메틸 에틸 케톤 (25 g), 및 테트라히드로푸란 (THF; 25 g) 을 22 °C 에서 100 mL 금속 오토클레이브에 충전하였다. 닫힌 오토클레이브를 22 °C 에서 90 psig (7.22×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하였다. 이후, 반응 혼합물을 100 ~ 120 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 5 시간 동안 (추가적 H₂ 소비가 관찰되지 않을 때까지) 가열하였다. 생성물 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. 회석된 생성물 샘플을 GC 로 분석하였다 (분당 속도 10 °C 로 5 분 동안 180 °C; 최종 온도, 270 °C). GC 데이터 (정규화 방법) 는 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 의 86 % 수율을 나타냈다.

[0133] 실시예 4

[0134] 디에틸(메틸)-1,3-사이클로헥산디아민 (이의 2,4-디에틸-6-메틸- 및 4,6-디에틸-2-메틸-이성질체의 혼합물로서) 을 공지된 절차 (예를 들어, 미국 특허 4,161,492 참조) 에 따라 디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민 (이의 2,4-디에틸-6-메틸- 및 4,6-디에틸-2-메틸-이성질체의 혼합물로서 (Ethacure®100)) 의 수소화에 의해 만들었다. 디에틸(메틸)-1,3-사이클로헥산디아민 (이의 2,4-디에틸-6-메틸- 및 4,6-디에틸-2-메틸-이성질체 (3.0 g), Pt(S)/C (0.4 g), Amberlyst-15 (0.4 g) 및 메틸 에틸 케톤 (45 g) 을 22 °C 에서 100 mL 금속 오토클레이브에 충전하였다. 닫힌 오토클레이브를 22 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하여 미량의 공기를 제거하였다. 이후, 반응 혼합물을 130 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 6 시간 동안 (추가적 H₂ 흡수가 관찰되지 않을 때까지) 가열하였다. 생성물 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. 회석 생성물 샘플을 GC 로 분석하였다 (분당 속도 10 °C 로 5 분 동안 100 °C; 최종 온도, 270 °C). GC 데이터 (정규화 방법) 는 디에틸(메틸)-1,3-사이클로헥산디아민의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-사이클로헥산디아민] 의 95 ~ 97 % 수율을 나타냈다.

[0135] 실시예 5

[0136] 디에틸(메틸)-1,3-사이클로헥산디아민 (이의 2,4-디에틸-6-메틸- 및 4,6-디에틸-2-메틸-이성질체의 혼합물로서) 을 실시예 4 에 기술한 바와 같이 만들었다. 디에틸(메틸)-1,3-사이클로헥산디아민 (이의 2,4-디에틸-6-메

틸- 및 4,6-디에틸-2-메틸-이성질체 (10 g) 의 혼합물로서), Pt(S)/C (0.5 g), Amberlyst-15 (0.5 g) 및 아세톤 (50 g) 을 22 °C 에서 100 mL 금속 오토클레이브에 충전하였다. 단힌 오토클레이브를 22 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하여 미량의 공기를 제거하였다. 이후, 반응 혼합물을 110 ~ 130 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 8 시간 동안 (추가적 H₂ 소비가 관찰되지 않을 때까지) 가열하였다. 생성물 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. 희석 생성물 샘플을 GC 로 분석하였다 (분당 속도 10 °C 로 5 분 동안 100 °C; 최종 온도, 270 °C). GC 데이터 (정규화 방법) 는 디에틸(메틸)-1,3-사이클로헥산디아민의 의 100 % 전환율, 및 N,N'-디이소프로필-[디에틸(메틸)-1,3-사이클로헥산디아민] 의 95 ~ 97 % 수율을 나타내었다.

[0137] 실시예 6

[0138] 2-리터 3목 둥근 바닥 플라스크에 가열 맨틀, 열전대, 유리 스타퍼 및 응축기를 구비시켰다. 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) (200 g, 0.644 mol) 및 아세톤 (200 mL, 158 g, 2.72 mol) 을 플라스크에 첨가하였다. 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 을 아세톤에 용해시킨 후, 분자체 (200 g) 및 Amberlyst-15 (20 g) 을 플라스크에 첨가하였다. 분자체를 이용하여, 물이 반응에서 형성되는 대로 물을 제거하였다. 혼합물을 가열 환류시켰다. 샘플을 주기적으로 채취하여, GC 로 분석하였다. 24 시간 후, 출발 디아민의 18 % 가 잔존하였다. 반응 혼합물을 여과하여, 반응 플라스크에 돌려보냈다. 신선한 분자체 (200 g) 및 신선한 Amberlyst-15 (20 g) 를 반응 플라스크 내의 여과된 혼합물에 첨가하였다. 추가의 아세톤 (170 mL) 을 또한 반응 혼합물에 첨가하였다. 이 혼합물의 GC 분석은 94.4 면적% 의 N,N'-디이소프로필리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 3.7 면적% 의 N-이소프로필리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 및 0.2 면적% 의 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 을 나타냈다.

[0139] N,N'-디이소프로필리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) (2.6 g) 및 Pt(S)/C (0.35 g) 를 오토클레이브 내 에탄올 (20 g) 및 에틸 아세테이트 (20 g) 의 혼합물에 첨가하였다. 단힌 오토클레이브를 22 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하여 미량의 공기를 제거하였다. 혼합물을 22 °C 및 0 ~ 125 psi (0 내지 8.62×10^5 Pa) 의 H₂ 에서 1.2 시간 동안 유지하여, 대응 N,N'-디이소프로필-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 을 70 % 수율로 형성했고, 25 % 의 디이민이 덜 수소화되었다. 디이민의 전환은 95 % 이었다.

[0140] 실시예 7

[0141] 디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민 (Ethacure®100; 30 g, 0.17 mol), 아세톤 (150 mL, 117 g, 2.0 mol), Amberlyst-15 (2 g) 및 분자체 (64.1 g) 를 1-파인트 병에 첨가하였다. 가끔씩 병을 회전시키고, 혼합물을 GC 로 분석하였다. 19 일 후, GC 분석은 88.5 면적% 의 N,N'-디이소프로필리덴-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] (두 가지 이성질체 포함) 및 10.1 면적% 의 N-이소프로필리덴-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] (세 가지 이성질체 포함) 을 나타내었다.

[0142] N,N'-디이소프로필리덴-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] (3.17 g) 및 Pt(S)/C (0.3 g) 를 오토클레이브 내의 에탄올 (20 g) 및 에틸 아세테이트 (20 g) 의 혼합물에 첨가하였다. 단힌 오토클레이브를 22 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하여 미량의 공기를 제거하였다. 혼합물을 22 °C 및 0 ~ 125 psi (0 내지 8.62×10^5 Pa) 의 H₂ 에서 1.2 시간 동안 유지하여, 대응 N,N'-디이소프로필-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 을 94 % 수율로 형성하였다. 디이민의 6 % 가 덜 수소화되었고; 디이민의 전환은 100 % 이었다.

[0143] 실시예 8

[0144] 2-리터 3목 둥근 바닥 플라스크에 자석 교반기, 가열 맨틀, 열전대, 유리 스타퍼, 및 응축기가 장착된 딥 스타 트랩을 구비시켰다. 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) (310.5 g, 1.00 mol) 및 메틸 에틸 케톤 (450 mL, 350 g, 4.85 mol) 을 플라스크에 첨가하였다. 이 혼합물을 40 °C 에서 교반하여, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 을 용해시켰다. 헥산 (300 mL) 및 Amberlyst-15 (15.54 g) 을 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 가열 환류시키고, 물을 딥 스타 트랩 내 공비혼합물로서 제거하였다. 샘플을 주기적으로 채취하여, 기체 크로마토그래피 (GC) 로 분석하였다. N,N'-디-sec-부틸리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 을 94.7 % 수율로 형성하였다. GC 결과를 표 1 에 요약했다; 디아민, 모노이민 및 디이민에 대한

단위는 GC 면적% 임.

- [0145] N,N'-디-sec-부틸리덴-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) (22.53 g) 및 Pt(S)/C (2.65 g) 를 오토클레이브 내의 아세톤 (34.0 g) 에 첨가하였다. 닫힌 오토클레이브를 22 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하였다. 혼합물을 21 °C 및 125 psi (8.62×10^5 Pa) 의 H₂ 에서 6.5 시간 동안 유지하여, 대응 N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 을 정량적으로 형성하였다.

[0146] [표 1]

환류 시간	수거된 물	디아민	모노이민	다이민
0 시간	0 g	95.8	4.0	0
3 시간	9.0 g	64.6	31.6	3.6
19 시간	33.0 g	4.5	33.1	62.1
22 시간	36.0 g	2.0	24.9	72.9
26 시간	39.6 g	1.1	16.8	81.8
26 시간	39.7 g	0.7	14.8	84.3
29 시간	41.1 g	0.3	9.6	89.9
49 시간	42.3 g	0.5	4.4	94.7

[0148] 실시예 9

- [0149] 2-리터 3목 둥근 바닥 플라스크에 자석 교반기를 구비하고, 가열 맨틀, 열관찰기에 부착시킨 열전대, 및 질소 주입구에 장착한 응축기를 구비하였다. 3,5-디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민 (Ethacure® 100; 100 g, 0.562 mol) 및 메틸 에틸 케톤 (200 g, 2.77 mol) 를 플라스크에 첨가하였다. Amberlyst-15 (20 g) 및 분자체 (200 g) 를 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 가열 환류 하였고; 포트 온도는 85 °C 이었다. 샘플을 주기적으로 채취하여, GC 로 분석하였다. 표 2 에는 시간에 걸친 GC 면적% 의 전환율을 요약하였다. 6 시간 후, 추가적인 50 g 분자체를 첨가하였다. 반응 생성물 혼합물을 소결된 유리 깔때기로 여과하여 Amberlyst-15 및 분자체를 제거하였다. 메틸 에틸 케톤을 증류로 제거하여 138 g 의 N,N'-디-sec-부틸리덴-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 을 수득하였다.

- [0150] N,N'-디-sec-부틸리덴-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] (28 g) 및 Pt(S)/C (2.8 g) 를 오토클레이브 내 아세톤 (30 g) 에 첨가하였다. 닫힌 오토클레이브를 22 °C 에서 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징하였다. 혼합물을 21 °C 및 125 psi (8.62×10^5 Pa) 의 H₂ 에서 유지시켜, 해당 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 이 정량적으로 형성되었다.

[0151] [표 2]

이성질체:	디아민		모노이민			다이민	
	2,4-	2,6-	2,4-	2,4-	2,6-	2,4-	2,6-
환류 시간							
0.25시간	48.8	6.4	10.3	14.7	12.3	2.4	2.3
3시간	3.6	0.2	14.1	27.7	4.9	31.1	15.9

[0152]

6시간	0.3	--	6.0	15.4	1.4	56.2	18.9
7시간	0.3	--	4.5	11.5	1.2	62.0	18.8
12시간	0.2	--	3.9	6.8	1.5	67.5	18.1
28시간	--	--	2.7	2.6	1.1	72.7	18.2
최종 생성물	--	--	2.4	2.3	0.9	72.9	18.2

[0153]

[0154] 실시예 10

[0155] 제 1 실험 (실험 1) 을 2 리터 Parr 반응기에서 수행하고, 실험 2 ~ 5 를 10 갤런 스테인레스 강 반응기 (Autoclave Engineers, Erie, PA) 에서 수행하였다. 디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민 (이의 2,4-디에틸-6-메틸- 및 4,6-디에틸-2-메틸-이성질체의 혼합물로서(Ethacure®100, Albemarle Corporation)) 을 반응기에 충전한 후, 메틸 에틸 케톤 (MEK), Pt(S)/C 및 Amberlyst-15 순서로 충전하였다. 각 실험에 사용되는 시약의 양은 표 3 에 열거하였다. 반응기를 밀봉하고 H₂ 로 3 회 퍼징한 후, 반응기를 H₂ 로 약 75 ~ 130 psig ($6.18 \times 10^5 \sim 9.98 \times 10^5$ Pa) 압력을 가하였다. 반응기 내용물을 75 ~ 135 psig ($6.18 \times 10^5 \sim 1.03 \times 10^6$ Pa), 115 ~ 130 °C 에서 9 ~ 24 시간 동안 교반하였다. 각 실험에 대한 구체적인 압력 및 온도 범위를 표 3 에 열거하였다. 반응기 내의 반응 물질을 냉각시키고, 반응기를 환기시키고, 질소로 3 회 퍼징시켰다. 10 갤런 반응기로부터의 반응 물질을 병렬인 10-인치 (25.4 cm) 0.5-마이크론 카트리지 필터쌍에 가압하여 통과시켜 Pt(S)/C 및 Amberlyst-15 를 제거하였다. 실험 2 및 3 로부터의 반응 물질의 농도가 높기 때문에, 부가적인 MEK 를 첨가한 후, 카트리지 필터에 반응 물질을 가압 통과시켜 요구되는 여과 (촉매의 제거) 시간을 감소시켰다. 결과를 표 3 에 요약하였다. 표 3 에 보고한 전환율, 수율 및 부분 반응량은 GC 로 측정하는 것이다 (분당 10 °C 의 속도로 5 분 동안 100 °C; 최종 온도는 270 °C).

[0156] 실험 2, 3, 4 및 5 로부터의 반응 물질 및 실험 1 로부터의 1000 g 의 최종 반응 물질을 100 리터 반응기에서 공간이 허락되는 만큼 조합하였다. 각 반응 물질을 10-인치 0.5-마이크론 카트리지 필터로 여과하여 100 리터 반응기에 넣었다. MEK 의 벌크를 대기압에서 제거하였다. 조합된 생성물을 1 torr (133 Pa), 134 ~ 141 °C 에서 증류하여 2.189 g 의 앞 컷 (forecut), 30.0 kg 의 주요컷 (main cut), 및 2370 g 의 진한 증류 포트 기저물을 수득하였다. GC 면적% 를 통해 증류 포트 기저물의 대부분이 생성물을, N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 임을 나타내었다. 증류 포트 기저물을 박막 증류기를 사용하여 플래시시켜 2.254 kg 의 생성물을 30.0 kg 의 주요컷에 추가시켰다. 앞컷을 박막 증류기에 2 회 통과시키는데; 첫번째 통과는 낮은 비점을 가지는 불순물을 제거하기 위함이고 두번째 통과는 부가적인 생성물 (1408 g) 을 수득하기 위함이다. 부가적인 생성물을 30 kg 및 2.254 kg 의 생성물과 조합하여 33.6 kg 의 최종 생성물을 황색 액체로서 수득하였다 (94% 수율, 순도에 대해서 교정하지 않음). 이러한 재료의 조성은 78.85 면적% N,N'-디-sec-부틸-[2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민] 및 16.67 면적% N,N'-디-sec-부틸-[4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민] 이다.

[0157] [표 3]

화합물	실험1	실험2	실험3	실험4	실험5
Ethacure [®] 100	252 g	4756 g	5064 g	3980 g	4020 g
MEK	1.0 kg	14.01 kg	15.09 kg	16.57 kg	16.5 kg
Pt(S)/C	12.5 g	254 g	256 g	200 g	204 g
Amberlyst-15	12.5 g	250 g	250 g	200 g	200 g
반응 후 첨가된 MEK		5.0 kg	5.0 kg	없음	없음
MEK 린스		5.0 kg	4.9 kg	4.96 kg	9367 kg
H ₂ 압력	76-125 psig (6.25×10^5 - 9.63×10^5 Pa)	120-127 psig (9.29×10^5 - 9.77×10^5 Pa)	120-132 psig (9.29×10^5 - 1.01×10^6 Pa)	119-120 psig (9.22×10^5 - 9.29×10^5 Pa)	120-193 psig (9.29×10^5 - 1.43×10^6 Pa)
온도	121-132°C	126-133°C	118-130°C	115-117°C	125-127°C
교반 시간	24 시간	22 시간	19 시간	19 시간	9 시간
전환율	100%	100%	100%	100%	100%
수율	96.5%	94%	96.0%	95.9%	95.5%
부분 반응*	3.5%	3.3%	1.7%	1.8%	1.7%

[0158]

[0159] * GC 에서 발견된 부분 반응 종은 디아민 (비수소화된) 또는 2 차 아미노기 및 이미노기를 가지는 화합물 (부분

수소화된) 로 식별됨.

[0160] 실시예 11

[0161] 이소포론디아민 (10 g), 5-노나논 (20 g), Amberlyst-15 (0.3 g), 및 Pt(S)/C (0.7 g) 을 22 °C 에서 100 mL 금속 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 111 psig (8.67×10^5 Pa) 의 H₂ 로 3 회 퍼징시켰다.

반응 혼합물을 가열하고, 111 psig 의 H₂ 하에서 10 시간 동안 116 ~ 121 °C 에서 교반하였다. GC 는 불완전한 수소화제를 나타내었고, 따라서 부가적인 Amberlyst-15 (0.3 g) 및 Pt(S)/C (0.5 g) 를 오토클레이브에 추가하였다. 반응 혼합물을 93 psig (7.43×10^5 Pa) 의 H₂ 하, 110 ~ 130 °C 에서 24 시간 동안 교반하였다. GC 는 출발 물질의 100 % 전환을 나타내었고, 생성물 N,N'-디-(5-노닐)-이소포론디아민의 93.6% 수율을 나타내었다.

[0162] 실시예 12

[0163] 디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민 (이의 2,4-디에틸-6-메틸- 및 4,6-디에틸-2-메틸-이성질체의 혼합물로서 (5 g; Ethacure® 100, Albemarle Corporation)), Pt(S)/C (0.5 g), 물 (1 g) 및 메틸 에틸 케톤 (50 g) 을 22 °C 에서 100 mL 금속 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 로 22 °C 에서 3 회 퍼징시켰다. 반응 혼합물을 이후 130 °C 로 125 psig (9.63×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 가열하였다.

30 ~ 45 분 후, H₂ 소비를 관찰하였다. 반응 혼합물을 130 °C 에서 8 시간 동안 교반하였다 (H₂ 의 추가적인 소비가 관찰되지 않을 때까지). 생성물 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. 회석된 생성물 샘플을 GC (분 당 10 °C 의 속도로 100 °C 에서 5 분 동안; 최종 온도, 270 °C) 로 분석하였다. GC 데이터 (정규화 방법) 는 디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 의 88.8% 수율을 나타내었다.

[0164] 실시예 13

[0165] 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) (1.98 g, 10 mmol), 아세톤 (10.0 g, 172 mmol), Pt(S)/C (0.2 g), 및 톨루엔 (50.0 g) 을 반응기에 충전하였다. 반응기를 110 psig (8.60×10^5 Pa) 의 H₂ 로, 22 °C 에서 3 회 퍼징시켰다. 반응 혼합물을 이후 110 psig 의 H₂ 하, 60 °C 에서 2 시간 동안 교반하였다. GC (조건: 180 °C /5 분/10 °C-분 속도/270 °C/RT = 9.37 분) 는 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 의 100 % 전환율, 및 N,N'-디이소프로필-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 의 97% 수율을 나타내었다. 생성물의 구조를 GC-MS 로 확인하였다. 3 차 디아민이 GC 또는 GC-MS 로 검출되지 않았다.

[0166] 실시예 14

[0167] 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) (8.0 g, 40 mmol), 아세톤 (10.0g, 172 mmol), Pt(S)/C (0.5 g), 및 톨루엔 (50.0g) 을 반응기에 충전하였다. 반응기를 110 psig (8.60×10^5 Pa) 의 H₂ 로 22 °C 에서 3 회 퍼징시켰다. 반응 혼합물을 22 °C 에서, 110 psig 의 H₂ 하에서 밤새 교반하였다. GC (조건: 180 °C/5 분/10 °C-분 속도/270 °C/RT=9.37 분) 는 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 의 100 % 전환율, 및 N,N'-디이소프로필-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 의 98 % 수율을 나타내었다. 생성물의 구조를 GC-MS 로 확인하였다. 3 차 디아민이 GC 또는 GC-MS 로 검출되지 않았다.

[0168] 실시예 15

[0169] 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸벤젠아민) (1.25 g), 메틸 에틸 케톤 (15 g), Pt(S)/C (0.10 g), 및 톨루엔 (40.0 g) 을 반응기에 충전하였다. 반응기를 110 psig (8.60×10^5 Pa) 의 H₂ 로 22 °C 에서 3 회 퍼징시켰다.

반응 혼합물을 22 °C 에서 110 psig 의 H₂ 하에서 4.5 시간 동안 교반하였다. GC (조건: 100 °C/5 분/10 °C-분/270 °C) 는 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸벤젠아민) 의 35 % 전환율을 나타내었다. 반응 혼합물을 4 시간 동안 60 °C 에서 교반한 후, GC 는 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸벤젠아민) 의 79.5 % 전환율을 나타내었다.

반응 혼합물을 11 시간 동안 130 °C 에서 교반한 후, GC 는 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸벤젠아민) 의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸벤젠아민) 의 96% 수율을 나타내었다. 생성물은

백색으로 관찰되었고, 생성물의 구조는 GC-MS 로 확인되었다.

[0170] 실시예 16

[0171] 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) (MDA; 1.20 g), Pt(S)/C (1.20 g), 및 2-부타논 (메틸 에틸 케톤, MEK; 50.0 g) 을 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 22 °C 에서 H₂ 로 3 회 탈기시키고, 혼합물을 14 psig (1.98 x 10⁵ Pa) H₂ 하, 120 °C 에서 교반없이 가열하였다. 120 °C 에서 교반하면서, H₂ 로 오토클레이브를 85 psig (6.87 x 10⁵ Pa) 로 12 분 동안 가압하였다. 그 후 반응 혼합물을 22 °C 로 냉각시켰다. GC 분석은 MDA 의 100 % 전환율, 및 N,N'-디(2-부틸)-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 의 96% 수율을 나타내었다.

[0172] 실시예 17

[0173] 이소포론디아민 (12.0g), 4-메틸-2-펜타논 (메틸 이소부틸 케톤, 50.0 g), Pt(S)/C (0.5 g, 이소포론디아민에 대해 4.25 중량 %) 및 톨루엔을 100 mL 오토클레이브에 충전하였고, 이를 110 psig (8.60 x 10⁵ Pa) 의 H₂ 로 22 °C 에서 3 회 퍼징시켰다. 반응 혼합물을 110 psig 의 H₂ 하, 120 °C 에서 8 시간 동안 교반하였다. GC 는 이소포론디아민의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-(4-메틸-2-펜틸)-이소포론디아민의 95% 수율을 지시하였다. 실시예 29 ~ 32 (하기 참고) 과 유사한 폴리우레아 제형 중 N,N'-디-(4-메틸-2-펜틸)-이소포론디아민의 겔 시간은 22 초였다.

[0174] 실시예 18

[0175] 이소포론디아민 (9.0g), 4-메틸-2-펜타논 (50.0 g), 및 Pt(S)/C (0.09 g, 이소포론디아민에 대한 중량%) 을 100 mL 오토클레이브에 충전하였고, 이를 111 psig (8.67 x 10⁵ Pa) 의 H₂ 으로 22 °C 에서 3 회 퍼징시켰다. 반응 혼합물을 135 °C 로 가열하고, 135 °C, 111 psig 의 H₂ 하에서 7 시간 동안 교반하였다. GC 는 이소포론디아민의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-(4-메틸-2-펜틸)-이소포론디아민의 98% 수율을 나타내었다. GC (조건: 70°C/ 5 분/10 °C 분 속도/270 °C/RT= 16.3 ~ 16.9 분/5 이성질체) 는 출발 재료의 100 % 전환율을 나타내었고, N,N'-디-(4-메틸-2-펜틸)-이소포론디아민의 수율은 98 % 이상이었다.

[0176] 실시예 19

[0177] 이소포론디아민, 4-메틸-2-펜타논, 및 Pt(S)/C (이소포론에 대해 10 중량%) 을 100 mL 오토클레이브에 충전하고, 이를 111 psig (8.67 x 10⁵ Pa) 의 H₂ 으로 22 °C 에서 3 회 퍼징시켰다. 반응 혼합물을 136 °C 로 가열시키고, 135 °C, 111 psig 의 H₂ 하에서 1 시간 동안 교반하였다. GC는 출발 물질의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-(4-메틸-2-펜틸)-이소포론디아민의 거의 정량에 가까운 수율을 나타내었다.

[0178] 실시예 20

[0179] 이소포론디아민 (1.0 g), Pt(S)/C (1.0 g), 및 4-메틸-2-펜타논 (메틸 이소부틸 케톤, MIBK; 50 g) 을 100 mL 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 22 °C 에서 H₂ (14 psig; 1.98 x 10⁵ Pa) 으로 탈기시키고, 약 30 분 동안 135 °C 로 가열하였다. 혼합물이 135 °C 에 도달하면, 오토클레이브를 H₂ 로 111 psig (8.67 x 10⁵ Pa) 까지 가압하였다. 반응 혼합물을 111 psig H₂ 하, 135 ~ 140 °C 에서 3.5 분 동안 유지시켰다. 냉수로 쿨링시켜 반응을 정지시켰다. GC 분석 (70 °C/ 5 분/ 분 당 10 °C 의 가열 속도) 은 이소포론디아민의 100 % 전환율, 및 미량의 1 차 아민, 미량의 케티민 중간생성물 및 N,N'-디-[2-(4-메틸펜틸)]-이소포론디아민의 96 % 수율을 나타내었다. 3 차 디아민이 GC 로 검출되지 않았다.

[0180] 실시예 21

[0181] 5.0 g 이소포론디아민, 5.0 g Pt(S)/C, 및 50g MIBK 를 사용한 것, 및 135 °C 도달 한 후 반응 시간이 24 분 인 것을 제외하고는 실시예 20 의 공정을 반복하였다. GC 분석은 이소포론디아민의 100 % 전환율, 소량의 1 차 아민, 소량의 케테민, N,N'-디-[2-(4-메틸펜틸)]-이소포론디아민의 95 % 수율을 나타내고 3 차 아민은 보이지 않았다.

[0182] 실시예 22

- [0183] 이소포론디아민 (5 g), Pt(S)/C (5 g), 및 4-메틸-2-펜타논 (MIBK; 54 g) 을 100 mL 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 H₂ (111 psig; 8.67×10^5 Pa) 로 22 °C 에서 3 회 탈기시키고, 135 °C 로 약 30 분 동안 혼합물을 가열하였다. 반응 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. 냉수로 쿨링시켜 반응을 정지시켰다. GC 분석은 이소포론디아민의 100 % 전환율, 및 N,N'-디-[2-(4-메틸 펜틸)]-이소포론디아민의 98 % 수율을 나타내었다.
- [0184] 실시예 23
- [0185] 10 g 이소포론디아민, 5 g Pt(S)/C, 및 54 g MIBK 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 22 의 공정을 반복하였다. GC 분석은 4% 이소포론디아민, 2.3 % 케티민, 93.7% N,N'-디-[2-(4-메틸펜틸)]-이소포론디아민을 나타내었고; 3 차 아민은 관찰되지 않았다.
- [0186] 실시예 24
- [0187] 이소포론디아민 (10.0 g, 58.7 mmol), 5-노나논 (20.0 g, 140.5 mmol), 톨루엔 (35 g), Amberlyst-15 (이소포론디아민에 대한 6 중량%), 및 Pt(S)/C (12 이소포론디아민에 대한 중량%) 을 반응기에 충전하였다. 반응기를 H₂ 로 3 회 퍼징시켰다. 반응 혼합물을 116 °C ~ 130 °C, 111 ~ 113 psig (8.67×10^5 ~ 8.82×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 39 시간 동안 교반하였다. GC 는 이소포론디아민의 100 % 전환율, 및 요구되는 생성물의 97 면적% 수율을 나타내었고, 이는 GC-MS 로 식별 및 확인되었다. 실시예 29 ~32 (하기 참고) 와 유사한 폴리우레아 제형 중 N,N'-디-5-노닐-이소포론디아민의 겔 시간은 59 초였다.
- [0188] 실시예 25
- [0189] 이소포론디아민 (17 g, 100 mmol), 4-헵타논 (34.2 g, 300 mmol), Pt(S)/C (0.85 g), 및 톨루엔 (20 g) 을 100 mL 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 H₂ 로 3 회 탈기시키고, 혼합물을 120 °C ~ 130 °C 로 약 30 시간 동안 112 psig (8.74×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 가열하였다. 반응 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. GC 분석은 N,N'-디[2-(4-헵틸)]-이소포론디아민의 96% 수율을 나타내었다. 생성물의 구조는 GC-MS 로 확인하였다. 실시예 29 ~32 (하기 참고) 와 유사한 폴리우레아 제형 중 N,N'-디-(4-헵틸)-이소포론디아민의 겔 시간은 55 초였다.
- [0190] 실시예 26
- [0191] 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) (MDA; 2.0 g), 입자성 Pt(S)/C (1.0 g, Johnson Matthey), 및 메틸 에틸 케톤 (50.0 g) 을 100 mL 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 H₂ 로 3 회 탈기시키고, 혼합물을 121 °C 에서 2 시간 동안 85 psig (6.87×10^5 Pa) 의 H₂ 하에서 가열시켰다. 반응 혼합물을 22 °C 로 냉각시키고, 탈기시켰다. 입자성 Pt(S)/C 촉매는 교반이 멈춘 즉시 반응기의 바닥에 침전되어 생성물 용액을 따라내기 쉽고, 촉매를 회수하기 쉽게 되었다. GC 분석은 N,N'-디(2-부틸)-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 의 95 % 수율, 및 초과 알킬화된 부산물의 0.4 면적% 미만으로 나타내었다.
- [0192] 실시예 27
- [0193] 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) (19.8 g, 0.1 mol), 메틸 에틸 케톤 (20.0 g, 0.28 mol), Pt(S)/C (2.0 g), 및 물 (28.0 g; 제 2 상 형성) 을 반응기에 충전하였다. 반응기를 H₂ 로 22 °C 에서 3 회 퍼징시켰다. 반응 혼합물을 800 rpm 으로 136 °C, H₂ 하에서 2.5 시간 동안 교반하였다. GC 는 4,4'-메틸렌비스(벤젠아민)의 100 % 전환율, N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 의 96 ~ 97% 수율을 나타내었다.
- [0194] 실시예 28
- [0195] 가열된 스테인레스 강 튜브형 상향류 반응기를 사용하였다. 반응기에 Pt(S)/C 를 채웠다. 이소포론디아민 및 4-메틸-2-펜타논을 반응기에 공주입하였다. 이소포론디아민은 분당 0.5 g 의 속도로 공급하고, 4-메틸-2-펜타논은 분당 5 g 의 속도로 공급하였다. 수소 또한 이소포론디아민 및 4-메틸-2-펜타논과 함께 반응기에 공주입하였다. 반응기 내의 조건은 100 psig 및 140 °C 이었다. N,N'-디-[2-(4-메틸펜틸)]-이소포론디아민의 수율은 96 % 이고; 3 차 아민은 관찰되지 않았다.

[0196] 실시예 29

[0197] 이소시아네이트를 함유하는 폴리우레탄 제형 (15.2% NCO, Rubinate® 9480, Huntsman Chemical), 폴리올 (분자량 5000 의 트리올, Voranol® 4703, Dow Chemical Company), 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-벤젠디아민 및 4,6-디에틸-2-메틸-1,3-벤젠디아민의 혼합물 (Ethacure® 100, Albemarle Corporation), N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민], 및 디부틸 틴 디라우레이트 (DABCO®T-12, Air Products 및 Chemicals, Inc., Allentown, Pa.) 을 준비하였고, 비교 목적으로 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 은 제외하고 하나의 제형을 준비하였다. 이소시아네이트 이외의 모든 성분을 배합기에서 5 분 동안 함께 혼합한 후, 오븐에서 탈기시켰으며; 혼합물 중 성분의 양을 표 4 에 열거하였다. 혼합물을 2 배럴 시린지의 1 배럴에 위치시키고; 이소시아네이트를 나머지 배럴에 위치시켰다. 시린지 내용물을 스태틱 믹서에서 강철 플레이트로 밀어서 통과시켜 배합하고 실온에서 경화시켰다. 이소시아네이트 대 혼합물의 1:1 의 부피비가 시린지 내용물 배합을 통해 야기되었다. 이후 경화된 재료를 테스트하였다. 제형의 특성을 표 4 에 요약하였다.

[0198] [표 4]

성분	제형 1	제형 2	제형 3	제형 4
폴리올	69.3 중량%	63.0 중량%	60.5 중량%	56.6 중량%
Ethacure® 100	30.5 중량%	24.5 중량%	19.5 중량%	16.5 중량%
N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민]	0	12.4 중량%	20.0 중량%	26.8 중량%
디부틸 틴 디라우레이트	0.1 중량%	0.1 중량%	0.1 중량%	0.1 중량%
스태틱 믹서 유닛	48	48	48	48
겔 시간 (경화 속도)	3	4	4	
Shore D 경도, 0 초	49	46	42	35
Shore D 경도, 10 초	43	41	36	30
인장 강도	2940 psi (2.03x10 ⁷ Pa)	2840 psi (1.96x10 ⁷ Pa)	1850 psi (1.28x10 ⁷ Pa)	1430 psi (9.9x10 ⁶ Pa)
신장률	360%	400%	350%	360%
탄성률 (100%)	1470 psi (1.0x10 ⁷ Pa)	1250 psi (8.6x10 ⁶ Pa)	960 psi (6.6x10 ⁶ Pa)	760 psi (5.2x10 ⁶ Pa)
탄성률 (300%)	2540 psi (1.8x10 ⁷ Pa)	2250 psi (1.6x10 ⁷ Pa)	1640 psi (1.1x10 ⁷ Pa)	1280 psi (8.8x10 ⁶ Pa)
인열 강도	440 pli	350 pli	290 pli	230 pli

[0199]

[0200] 실시예 30

[0201] 이소시아네이트 (14.9% NCO, Rubinate® 9480, Huntsman Chemical) 을 함유하는 폴리우레아 제형, Jeffamine® D-2000 및 Jeffamine® T-5000 (아민-말단 폴리올 또는 폴리에테르아민, Huntsman Chemical), Ethacure 100, 및 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 을 실시예 29 와 같이 준비하였고; 비교 목적으로 하나의 제형은 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 없이 준비하였다. 각 제형 중 이소시아네이트와 배합되는 혼합물의 성분의 양을 표 5 에 열거하였다. 경화된 제형을 테스트하였다. 제형의 특성을 표 5 에 요약하였다.

[0202] [표 5]

성분	제형 1	제형 2	제형 3
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® D-2000)	66.1 중량%	61.8 중량%	58.9 중량%
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® T-5000)	5.8 중량%	5.3 중량%	5.3 중량%
Ethacure® 100	28.1 중량%	22.0 중량%	17.9 중량%
N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)- 1,3-벤젠디아민]		11.0 중량%	17.9 중량%
혼합 온도	71°C	68°C	59°C
겔 시간 (경화 속도)	1 초	5 초	5 초
Shore D 경도, 0 초	49	44	39
Shore D 경도, 10 초	43	38	32
인장 강도	1880 psi (1.30x10 ⁷ Pa)	1950 psi (1.33x10 ⁷ Pa)	1640 psi (1.13x10 ⁷ Pa)
신장률	340%	440%	420%
탄성률 (100%)	1180 psi (8.1x10 ⁶ Pa)	950 psi (6.6x10 ⁶ Pa)	870 psi (6.0x10 ⁶ Pa)
탄성률 (300%)	1750 psi (1.2x10 ⁷ Pa)	1500 psi (1.03x10 ⁷ Pa)	1330 psi (9.2x10 ⁶ Pa)
인열 강도	400 pli	370 pli	340 pli

[0203]

[0204] 실시예 31

[0205] 이소시아네이트 (Rubinate® 9480, Huntsman Chemical) 을 함유하는 폴리우레아 제형, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, 및 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 을 실시예 29 와 같이 준비하였다. 각 제형의 성분의 양을 표 6 에 열거하였고; 열거된 N-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 의 양은 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 중에 존재하는 양이다. 제형을 테스트하였다. 제형의 특성을 표 6 에 요약하였다.

[0206] [표 6]

성분	제형 1	제형 2	제형 3	제형 4	제형 5
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® D-2000)	61.8 중량%	61.9 중량%	62.0 중량%	61.4 중량%	61.5 중량%
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® T-5000)	5.3 중량%	5.3 중량%	5.3 중량%	5.3 중량%	5.3 중량%

[0207]

Ethacure® 100	21.9 중량%	21.8 중량%	21.9 중량%	22.5 중량%	22.4%
N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠-디아민]	11.0 중량%	11.0 중량%	10.9 중량%	10.9 중량%	10.9 중량%
2 차 디아민 중에 존재하는 1 차 아민의 양*	0.5%	2.9%	6.0%	13.7%	21.2%
겔 시간 (경화 속도)	9 초	8 초	7 초	8 초	10 초
인장 강도	1700 psi (1.17x10 ⁷ Pa)	1730 psi (1.19x10 ⁷ Pa)	1470 psi (1.01x10 ⁷ Pa)	1270 psi (8.76x10 ⁶ Pa)	1120 psi (7.72x10 ⁶ Pa)
신장률	390%	400%	300%	260%	220%
탄성률 (100%)	940 psi (6.5x10 ⁶ Pa)	950 psi (6.6x10 ⁶ Pa)	980 psi (6.8x10 ⁶ Pa)	960 psi (6.6x10 ⁶ Pa)	930 psi (6.4x10 ⁶ Pa)
탄성률 (300%)	1450 psi (1.0x10 ⁷ Pa)	1460 psi (1.0x10 ⁷ Pa)	1510 psi (1.0x10 ⁷ Pa)	1350 psi (9.3x10 ⁶ Pa)	
인열 강도	370 pli	370 pli	350 pli	340 pli	330 pli

[0208] * 1 차 아민은 N-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 이고; 2 차 디아민은 N,N'-디-sec-부틸-[디에틸(메틸)-1,3-벤젠디아민] 임.

[0209] 실시예 32

[0210] 이소시아네이트 (Rubinate® 9480, Huntsman Chemical) 을 함유하는 폴리우레아 제형, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, Ethacure® 100, 및 N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌-비스(2,6-디에틸벤젠아민) 을 실시예 29 에서와 같이 준비하였다. 각 제형 중 성분의 양은 표 7 에 열거하였고; 열거한 N-sec-부틸-4,4'-메틸렌-비스(2,6-디에틸벤젠아민) 의 양은 N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌-비스(2,6-디에틸벤젠아민) 중에 존재하는 양이다. 제형을 테스트하였다. 제형의 특성을 표 7 에 요약하였다.

[0211] [표 7]

성분	제형 1	제형 2	제형 3
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® D-2000)	57.1 중량%	51.6 중량%	41.6 중량%
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® T-5000)	5.9 중량%	5.9 중량%	5.9 중량%
Ethacure® 100	24.3 중량%	21.2 중량%	15.6 중량%
N,N'-디-sec- 4,4'-메틸렌비스 (2,6-디에틸벤젠아민)	12.7 중량%	21.3 중량%	36.9 중량%

[0212]

2 차 디아민 중에 존재하는 1 차 아민의 양*	3.2%	3.2%	3.2%
특성			
겔 시간 (경화 속도)	7 초	10 초	15 초
Shore D 경도, 0 초	47	46	43
Shore D 경도, 10 초	42	40	36
인장 강도	2010 psi (1.39×10^7 Pa)	2040 psi (1.41×10^7 Pa)	1390 psi (9.6×10^6 Pa)
신장률	350%	410%	420%
탄성률 (100%)	1170 psi (8.1×10^6 Pa)	1050 psi (7.2×10^6 Pa)	810 psi (5.6×10^6 Pa)
탄성률 (300%)	1890 psi (1.3×10^7 Pa)	1680 psi (1.2×10^7 Pa)	1180 psi (8.1×10^6 Pa)
인열 강도	425 pli	400 pli	310 pli

[0213]

[0214] *1 차 아민은 N-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 이고, 단일치환 생성물이며; 2 차 디아민은 N,N'-디-sec-부틸-4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸벤젠아민) 임.

[0215] 실시예 29 ~ 32 의 제형과 유사한 제형은 N,N'-디이소프로필-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 및 N,N'-디-5-노닐-이소포론디아민으로 만들었다. N,N'-디이소프로필-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 제형의 겔 시간 (경화 속도) 는 300 초였고, N,N'-디-5-노닐-이소포론디아민 제형의 겔 시간은 59 초였다. 실시예 29 ~ 32 의 제형과 유사한 또 다른 제형은 N,N'-디-2-(4-메틸펜틸)-이소포론디아민으로 만들었고; 이 제형의 겔 시간은 22 초였다. 실시예 29 ~ 32 의 제형과 유사한 또 다른 제형은 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-TCD 디아민으로 만들었고; 이 제형의 겔 시간은 25 초였다. 실시예 29 ~ 32 의 제형과 유사한 또 다른 제형은 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-1,6-디아미노헥산으로 만들었고; 이 제형의 겔 시간은 실온에서 25 초였다. 부가적으로, 해당 단일-2 차-디아민 (아미노기 중 하나는 2 차이고, 다른 하나는 1 차임) 10 %(또는 심지어 15 %) 이하를 가지는 경화제는 실시예 29 ~ 32 의 제형과 유사한 제형에서 효과적인 것이 밝혀졌다.

[0216] 실시예 33

[0217] 이소시아네이트 (Rubinate® 9480, Huntsman Chemical) 을 함유하는 폴리우레아 제형, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, Ethacure® 100, N,N'-디에틸-4,4'-메틸렌비스-(벤젠아민), 29 % 의 트리아민 (N,N',N''-트리에틸-4-(메틸-4'-벤젠아민)-2-(메틸-4''-벤젠아민)-1-아미노벤젠) 을 함유하는 N,N'-디에틸-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 또는 N,N'-디-[2-(4-메틸펜틸)]이소포론디아민을 실시예 29 에 기재한 것과 같이 준비하였다. 비교 목적으로 하나의 제형은 Ethacure® 만을 사용하여 준비하였다. 각 제형 중 성분의 양은 표 8 에 열거하였다. 제형을 테스트하였다. 제형의 특성을 표 8 에 요약하였다.

[0218] [표 8]

성분	제형 1	제형 2	제형 3	제형 4
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® D-2000)	66.1 중량%	51.5 중량%	51.5 중량%	37.7 중량%
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® T-5000)	5.8 중량%	5.3 중량%	5.3 중량%	5.2 중량%
Ethacure® 100	28.1 중량%	0	0	0
방향족 2 차 디아민 의 양	0	43.2 중량%	43.2 중량%	57.1 중량%
방향족 2 차 디아민		N,N'-디에틸- 4,4'-메틸렌비스 (벤젠아민)	N,N'-디에틸- 4,4'-메틸렌비스(벤 젠아민) + 트리아민	N,N'-디-[2-(4- 메틸펜틸)] 이 소포론 디아민
트리아민	0	0	(29%)	0
겔 시간 (경화 속도)	<2 초	61 초	61 초	97 초
Shore D 경도, 0 초	45	28	38	44
Shore D 경도, 10 초	40	23	34	38
인장 강도	2310 psi	1060 psi	1960 psi	2030 psi
신장률	370%	470%	280%	370%
탄성률 (100%)	1300 psi	520 psi	1045 psi	990 psi
탄성률 (300%)	2030 psi	800 psi	2070 psi	1720 psi
인열 강도	460 pli	240 pli	300 pli	470 pli

[0219]

[0220] 실시예 34

[0221] 이소시아네이트 (Rubinate® 9480, Huntsman Chemical) 를 함유하는 폴리우레아 제형, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, Ethacure® 100, N,N'-디에틸-4,4'-메틸렌비스-(벤젠아민), 29 % 의 트리아민 (N,N',N" 트리에틸-4-(메틸-4'-벤젠아민)-2-(메틸-4"-벤젠아민)-1-아미노벤젠) 을 함유하는 N,N'-디에틸-4,4'-메틸렌비스 (벤젠아민) 또는 N,N'-디-[2-(4-메틸펜틸)]이소포론디아민을 실시예 29 에 기재한 것과 같이 준비하였고; 비교 목적으로 본 발명의 2 차 디아민

[0222] 없이 하나의 제형을 준비하였다. 각 제형 중 성분의 양을 표 9 에 열거하였다. 제형을 테스트하였다. 제형의 특성을 표 9 에 요약하였다.

[0223] [표 9]

성분	제형 1	제형 2	제형 3
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® D-2000)	60.0 중량%	60.0 중량%	57.2 중량%
아민-말단 폴리올 (Jeffamine® T-5000)	5.4 중량%	5.4 중량%	5.2 중량%
Ethacure® 100	17.3 중량%	17.3 중량%	18.8 중량%
방향족 2 차 디아민 의 양	17.3 중량%	17.3 중량%	18.8 중량%
방향족 2 차 디아민	N,N'-디에틸- 4,4'-메틸렌비스 (벤젠아민)	N,N'-디에틸- 4,4'-메틸렌비스(벤 젠아민) + 트리아민	N,N'-디-[2-(4- 메틸펜틸)] 이 소포론 디아민
겔 시간 (경화 속도)	11 초	10 초	14 초
Shore D 경도, 0 초	36	36	45
Shore D 경도, 10 초	33	34	41
인장 강도	1740 psi	2530 psi	2670 psi
신장률	330%	340%	390%
탄성률 (100%)	1080 psi	1310 psi	1360 psi
탄성률 (300%)	1650 psi	2280 psi	2350 psi
인열 강도	370 pli	390 pli	520 pli

[0224]

[0225] 실시예 35

[0226] 이소시아네이트 (Rubinate® 9480 또는 Rubinate® 9009, Huntsman Chemical) 를 함유하는 폴리우레아 제형, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, 및 N,N'-디에틸-4,4'-메틸렌비스(벤젠아민) 을 실시예 28 에 기재된 바와 같이 준비하였다. 각 제형 중 성분의 양을 표 10 에 열거하였다. 제형을 테스트하였다. 제형의 특성을 표 10 에 요약하였다.

[0227] [표 10]

성분	제형 1	제형 2
이소시아네이트	Rubinate [®] 9480	Rubinate [®] 9009
아민-말단 폴리올 (Jeffamine [®] D-2000)	51.5 중량%	50.4 중량%
아민-말단 폴리올 (Jeffamine [®] T-5000)	5.3 중량%	5.4 중량%
N,N'-디에틸-4,4'-메틸렌비스 (벤젠아민) 의 양	43.2 중량%	44.3 중량%
겔 시간 (경화 속도)	53 초	17 초
Shore D 경도, 0 초	29	50
Shore D 경도, 10 초	20	44
인장 강도	920 psi	2280 psi
신장률	420%	130%
탄성률 (100%)	518 psi	2080 psi
탄성률 (300%)	770 psi	
인열 강도	250 pli	440 pli

[0228]

[0229] 실시예 36

[0230] 이소시아네이트 (Rubinate[®] 9480, Huntsman Chemical) 을 함유하는 폴리우레아 제형, Jeffamine[®] D-2000, Jeffamine[®] T-5000, Ethacure[®] 100, 및/또는 N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-TCD 디아민을 실시예 29 에 기재한 바와 같이 준비하였다. 비교 목적으로 Ethacure[®] 100 만을 사용하여 하나의 제형을 준비하였다. 각 제형 중 성분의 양을 표 11 에 열거하였다. Ethacure[®] 100 는 없고, N,N'-디-(3,3-디메틸-2-부틸)-TCD 디아민을 가지는 제형은 깨지기 쉬운 것으로 관찰되었다. 제형을 테스트하였다. 제형의 특성을 표 11 에 요약하였다.

[0231] [표 11]

성분	제형 1	제형 2	제형 3
아민-말단 폴리올 (Jeffamine [®] D-2000)	66.1 중량%	49.5 중량%	31.3 중량%
아민-말단 폴리올 (Jeffamine [®] T-5000)	5.8 중량%	5.8 중량%	5.7 중량%

[0232]

Ethacure® 100	28.1 중량%	14.7 중량%	0
디아민의 양	0	30.0 중량%	63.0 wt%
겔 시간 (경화 속도)	<2 초	11 초	50 초
Shore D 경도, 0 초	45	47	57
Shore D 경도, 10 초	40	43	55
인장 강도	2310 psi	2500 psi	2410 psi
신장률	370%	360%	280%
탄성률 (100%)	1300 psi	1340 psi	1570 psi
탄성률 (300%)	2030 psi	2250 psi	1790 psi
인열 강도	460 pli	500 pli	630 pli

[0233]

[0234]

본원 전체에서 화학명 또는 화학식으로 지칭되는 반응물 및 성분들은 단수 또는 복수로 지칭되는지에 상관없이, 이들이 화학명 또는 화학적 유형으로 지칭되는 또 다른 물질 (예, 또 다른 반응물, 용매 등) 과 접촉하기 전에 존재하는 것과 동일한 것으로 이해해야 한다. 만약, 어떠한 예비 화학적 변화, 변형 및/또는 반응이 존재한다면 생성 혼합물 또는 용액 또는 반응 매질에서 일어나는지는 중요하지 않은데, 이는 이러한 변화, 변형 및/또는 반응이 특정한 반응물 및/또는 성분들을 본원에 따르는 조건하에서 접촉시킴에 의한 자연적인 결과이기 때문이다. 따라서 반응물 및 성분들은, 요구되는 조작 또는 반응에 사용되는 요구되는 화학적 조작 또는 반응 또는 혼합물 형성을 수행하는 것과 관련하여 함께 접촉시킬 성분들과 동일시된다. 또한, 구현예에서 물질, 구성요소 및/또는 성분을 현재형으로 표현하더라도 ("으로 이루어진", "함유한다", "이다" 등), 본원에 따른 하나 이상의 기타 물질, 구성요소 및/또는 성분과 처음으로 접촉, 배합 또는 혼합되기 직전에 존재한 물질, 구성요소 또는 성분을 지칭하는 것이다.

[0235]

달리 지시되지 않는 이상, 본원에서 사용되는 단수의 의미는 한정하는 의미가 아니고, 또한 본원이 지칭하는 설명 또는 단일 구성요소를 제한하는 것으로 이해되서는 안된다. 오히려 본원에서 사용되는 단수의 의미는 달리 명확하게 지시하지 않는 이상, 하나 이상의 이러한 구성요소를 포괄하고자 하는 의도이다.

[0236]

본원의 임의 부분에서 인용되는 각각 모든 특허 또는 기타 출판물 또는 출판된 문서는 본원에 완전히 기재된 것과 같이, 참고문헌으로 본원에 전체가 포함되어 있다.

[0237]

본 발명은 그 실행시 상당한 변형이 가능하다.