(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 271/08
C07C 271/28

(45) 공고일자 2004년07월23일
(11) 등록번호 10-0421322
(24) 등록일자 2004년02월23일

(21) 출원번호	10-1996-0704984	(65) 공개번호	10-1997-0701691
(22) 출원일자	1996년09월10일	(43) 공개일자	1997년04월12일
번역문제출일자	1996년09월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1995/002068	(87) 국제공개번호	WO 1995/24384
(86) 국제출원일자	1995년02월17일	(87) 국제공개일자	1995년09월14일
(81) 지정국	국내특허 : 헝가리 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 08/209,151 1994년03월10일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790
(72) 발명자 다이 센공 에이
미국 텍사스 77566 레이크 잭슨 워터릴리 107
노만 체스터 알
미국 텍사스 77566 레이크 잭슨 스파니쉬 모스 130
넝옌 홍-안
미국 텍사스 77566 레이크 잭슨 주니퍼 314
(74) 대리인 이병호

심사관 : 김용

(54) 폴리카바메이트및이를사용하는폴리이소시아네이트의제조방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 폴리카바메이트 및 이를 사용하여, 예를 들면 폴리우레탄 중합체 제조에 유용한, 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 폴리이소시아네이트는 통상적으로 여러 분야에 사용되고 있으며, 가장 통상적인 것은 폴리우레탄 중합체의 제조이다. 상업적으로 가장 중요한 폴리이소시아네이트는 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들면, 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 및 MDI 제조시 부산물로서 일반적으로 형성되는 이른바 중합체성 MDI 생성물이다. 그러나, 특정한 지방족 폴리이소시아네이트, 예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 수소화 MDI(H_{12} MDI)도 상업적으로 사용된다.

<3> 상업적인 규모로 제조하는 경우, 가장 보편적으로는 폴리이소시아네이트는 상응하는 폴리아민을 포스겐과 반응시켜 제조한다. 예를 들면, TDI는 포스겐을 톨루엔 디아민과 반응시켜 제조한다. 이러한 방법과 관련하여 여러 문제점이 대두되며, 가장 중요한 문제점은 다량의 포스겐을 취급해야 한다는 것이다. 포스겐은 매우 유독하며, 이를 취급할 경우 취급자에게 노출되지 않도록 특별히 주의해야 한다. 포스겐과 폴리아민과의 반응시 HCl이 생성되며, 이는 중화시키거나 제거해야만 한다. 또한, 포스겐과 HCl은 각종 부반응에 참여하여 생성물인 폴리이소시아네이트의 품질과 순도에 영향을 주는 목적하지 않는 염소화 부산물을 생성시킨다. 따라서, 포스겐을 사용하지 않으면서 폴리이소시아네이트를 제조할 수 있는 방법이 매우 바람직할 것이다.

<4> 포스겐을 사용하지 않고 폴리이소시아네이트를 제조하는 여러 경로가 개발되었다. 하나의 경로는 n-알킬 비스카보네이트를 제조한 다음, 열분해시켜 상응하는 폴리이소시아네이트와 알콜을 형성시키는 것이다. 비스카보네이트는 일반적으로 두가지 방법 중의 하나의 방법으로 제조한다. 첫 번째 방법은 아민을 일산화탄소, 산소 및 알콜(예: 에탄올 또는 메탄올)로 산화성 카보닐화시켜 상응하는 에틸카보네이트 또는 메틸카보네이트를 형성시키는 것이다. 다른 방법은 니트로 화합물을 일산화탄소 및 알콜(예: 에탄올 또는 메탄올)로 환원성 카보닐화시켜 상응하는 에틸카바메이트 또는 메틸카바메이트를 형성시키는 것이다 [참조: 국제공개공보 제86-05179호].

<5> 이들 방법에서, 에틸폴리카바메이트 또는 메틸폴리카바메이트를 고온 및 감압하에 열분해시킨다.

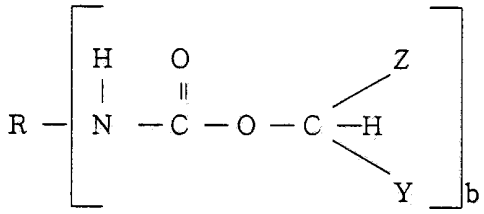
이들 온도에서, 폴리이소시아네이트는 종종 형성될 때 중합되어 타르와 기타 부산물을 생성한다. 이러한 이유와 이들 카바메이트가 종종 결정상인 이유로, 희석제로서 용매가 필요하다. 열분해시 용매의 사용은 용매로부터 생성물인 폴리이소시아네이트를 회수하는 비용을 추가시킨다. 필요한 고온은 어느 정도까지는 이들 방법의 비용을 추가로 증가시킨다.

<6> 따라서, 폴리카바메이트의 열분해를 용매의 부재하에, 바람직하게는 적당한 온도에서 수행할 수 있는, 폴리카바메이트 중간 물질을 통한 폴리이소시아네이트 제조 경로를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

<7> 제1 국면에서, 본 발명은 화학식 1의 폴리카바메이트에 관한 것이다.

<8> [화학식 1]



<10> 위의 화학식 1에서,

<11> b는 2 이상의 수이고,

<12> R은 원자가가 b와 동일한 유기 라디칼이며,

<13> Y는 탄소수 2 이상의 그룹이고,

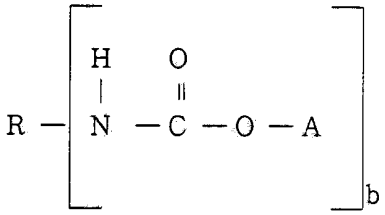
<14> Z는 탄소수 1 이상의 지방족 또는 방향족 그룹이다.

<15> 제2 국면에서, 본 발명은 제1 국면에 따르는 폴리카바메이트를 감압하에 150 내지 270℃의 온도에서 열분해시켜 상응하는 폴리이소시아네이트와 알콜을 형성시킴을 포함하는, 폴리이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다.

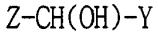
<16> 제3 국면에서, 본 발명은 제1 국면에 따르는 폴리카바메이트를 형성시킨 후에 이어서 이를 감압하에 150 내지 270℃의 온도에서 열분해시켜 상응하는 폴리이소시아네이트와 알콜을 형성시킴을 포함하는, 폴리이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다.

<17> 제4국면에서, 본 발명은 화학식 2의 폴리카바메이트를 화학식 3의 2급 알콜과 반응시켜, 화학식 1의 폴리카바메이트와 화학식 4의 알콜을 형성시킴(이때, 형성되는 알콜은 형성될 때 연속적으로 또는 간헐적으로 생성물인 폴리카바메이트로부터 제거된다)을 포함하는, 폴리카바메이트의 제조방법에 관한 것이다.

<18> [화학식 2]



<20> [화학식 3]



<22> [화학식 4]



<24> 위의 화학식 2 내지 4에서,

<25> Y 및 Z는 위에서 정의한 바와 같고,

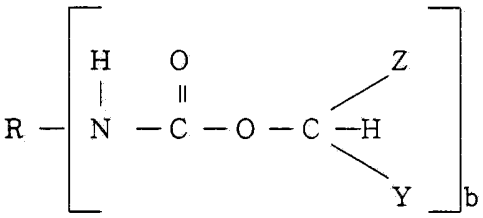
<26> A는 직쇄 C_{1-6}알킬이다.

<27> 예기치 않게도, 본 발명의 폴리카바메이트는 에틸폴리카바메이트 또는 메틸폴리카바메이트를 열

분해시키기 위해 요구되는 조건에 비해 의외로 온화한 조건하에 열분해되어 상응하는 폴리이소시아네이트를 형성시킬 수 있다. 따라서, 열분해는 에틸폴리카바메이트 또는 메틸폴리카바메이트를 열분해시키기 위해 요구되는 온도보다 낮은 온도에서 수행할 수 있고, 용매의 부재하에 수행할 수도 있다. 또한, 에틸폴리카바메이트 또는 메틸폴리카바메이트의 순수한 열분해로 형성되는 타르와 기타 부산물의 형성과 비교하여 타르와 기타 부산물의 형성을 매우 저하시키면서 용매의 실질적인 부재하에 폴리카보네이트를 열분해시킬 수 있다. 용매가 필요하지 않으므로, 이소시아네이트와 알콜의 분리를 매우 단순화시킬 수 있다.

<28> 본 발명의 폴리카바메이트는 화학식 1의 화합물이다.

<29> 화학식 1



<31> 위의 화학식 1에서,

<32> b는 2 이상의 수이고,

<33> R은 원자가가 b와 동일한 유기 라디칼이며,

<34> Y는 탄소수 2 이상의 그룹이고,

<35> Z는 탄소수 1 이상의 지방족 또는 방향족 그룹이다.

<36> 화학식 1에서, "b"는 바람직하게는 2 내지 4, 보다 바람직하게는 2 또는 3, 가장 바람직하게는 2의 수이다.

<37> "R"은 바람직하게는 지방족, 지환족 또는 방향족일 수 있는 탄화수소 라디칼이다. 적합한 지방족 탄화수소 라디칼은 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 4 내지 12, 보다 바람직하게는 4 내지 8의 직쇄 또는 측쇄 탄화수소이다. 탄소수 4 내지 8의 직쇄 탄화수소 디라디칼이 가장 바람직하다. 이의 예는 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌 및 옥타메틸렌 디라디칼이다. 적합한 지환족 탄화수소 라디칼은 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 탄화수소, 바람직하게는 탄소수 6 내지 16의 모노사이클릭 탄화수소이다. 이들 바람직한 지환족 탄화수소 라디칼 중에는 사이클로헥산, 알킬 치환된 사이클로헥산, 이소포론, 디알킬 치환된 사이클로헥산, 모노할로 또는 디할로 치환된 사이클로헥산, 사이클로옥탄, 알킬 치환된 사이클로옥탄, 디알킬 치환된 사이클로옥탄, 모노할로 또는 디할로 치환된 사이클로옥탄, 비스(사이클로헥실)알칸[예: 메틸렌 비스(사이클로헥산) 및 프로필리덴 비스(사이클로헥산)] 등의 라디칼이 있다. 적합한 방향족 폴리라디칼은 벤젠, 톨루엔 및 기타의 모노알킬 벤젠, o-, p- 및 m-크실렌 및 기타의 디알킬 벤젠, 디페닐알칸(예: 디페닐 메탄 및 2,2-디페닐프로판) 및 할로겐화 방향족 물질의 폴리라디칼이다.

<38> 가장 바람직한 R 라디칼은 헥사메틸렌, 페닐렌, 디페닐메탄, 톨루엔, 사이클로헥산, 크실레닐, 메틸사이클로헥산, 이소포론 및 디사이클로헥실메탄 라디칼이다.

<39> 화학식 1에서, "Z" 그룹의 예는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 사이클로알킬, 알콕시 치환된 알킬, 벤질, 페닐 또는 치환될 수 있는 기타 방향족 그룹 등의 그룹이다. 바람직한 Z 그룹은 직쇄 C_1-C_4알킬, 측쇄 C_3-C_6알킬, 알킬 에테르, 페닐 및 벤질이다. 보다 바람직하게는, Z 그룹은 메틸, 에틸, 2급 C_3-C_6알킬, 3급 C_4-C_6알킬, 페닐 또는 벤질이다.

<40> Y 그룹의 예는 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 3 내지 6의 그룹이며, 화학식 5의 그룹이다.

<41> [화학식 5]

$$-CR^1R^2R^3$$

<43> 위의 화학식 5에서,

<44> R^1 및 R^2는 수소, C_1-C_6알킬, 방향족 그룹, 벤질, 알콕시 또는 페녹시이고,

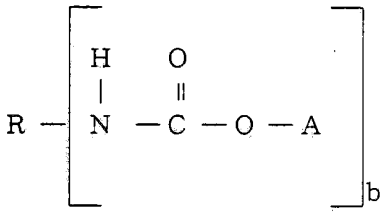
<45> R^3은 C_1-C_6알킬, 방향족 그룹, 벤질, 알콕시, 페녹시 또는 디알킬아민이다.

<46> R^1은 바람직하게는 수소, C_1-C_6알킬 또는 페닐이다. R^2는 바람직하게는 C_1-C_6 알킬, 페닐 또는 C_1-C_4알콕시이다. R^1 및 R^2가 둘 다 수소인 경우, R^3은 C_1-C_6알킬, 페닐, 알콕시, 페녹시 또는 디알킬아민일 수 있으나, 이러한 경우, R^3이 C_1-C_4 알콕시 또는 페녹시인 것이 바람직하며, 메톡시 또는 에톡시인 것이 보다 바람직하다. 또는, R^3은 바람직하게는 C_1-C_4알킬, 페닐 또는 C_1-C_2 알콕시, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이다.

<47> R^1 및 R^2가 수소이고 R^3이 에톡시 또는 메톡시인 Y 그룹, R^1 및 R^2가 수소이고 R^3이 메틸, 에틸 또는 페닐인 Y 그룹, R^1이 수소이고 R^2 및 R^3이 각각 메틸, 에틸 또는 페닐인 Y 그룹, R^1이 수소이고 R^2가 메틸, 에틸 또는 페닐이고 R^3이 메톡시 또는 에톡시인 Y 그룹, R^1 및 R^2가 둘 다 메틸, 에틸 또는 페닐이고 R^3이 메톡시 또는 에톡시인 Y그룹 및 R^1, R^2 및 R^3이 모두 메틸 또는 에틸인 Y 그룹이 특히 중요하다.

<48> 본 발명의 폴리카바메이트는 화학식 2의 폴리카바메이트와 화학식 3의 알콜을 포함하는 에스테르 교환 반응으로 제조할 수 있다.

<49> 화학식 2



<51> 화학식 3

$$Z\text{-}CH(OH)\text{-}Y$$

<53> 위의 화학식 2 및 3에서,

<54> Y, Z, R 및 b는 위에서 정의한 바와 같고,

<55> A는 직쇄 C_1-C_4알킬, 바람직하게는 에틸 또는 메틸이다.

<56> 에스테르 교환 반응은 승온에서 수행한다. 일반적으로, 50 내지 250℃의 온도를 사용할 수 있으며, 고온에서 반응이 보다 빨라진다. 반응이 진행됨에 따라 화학식 4에 상응하는 알콜이 생성된다. 에스테르 교환 반응을 완결시키기 위해, 알콜이 생성되면 생성물로부터 화학식 4의 알콜을 제거하는 것이 바람직하다. 이를 수행하는 간단한 방법은 알콜 증기를 배출시키는 것이다. 이러한 이유로, 화학식 4의 알콜의 비점 이상의 온도에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

<57> 또한, 바람직한 온도는 에스테르 교환 반응의 속도를 증가시키기 위한 촉매의 사용 여부에 좌우된다. 촉매가 사용되는 경우, 적당한 온도, 즉 50 내지 150℃를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매를 사용하지 않는 경우, 100 내지 250℃의 온도가 바람직하다.

<58> 에스테르 교환 반응은 희석제의 존재하에 수행할 수 있다. 희석제는 유익하게는 에스테르 교환 반응이 수행되는 온도 범위에서 비점을 가지며, 반응은 환류 조건하에 수행한다. 희석제는 출발 물질과 생성물인 폴리카바메이트를 불필요하게 반응시키지 않는 액체일 수 있다. 적합한 희석제는 방향족 용매(예: 벤젠 및 톨루엔), 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 아세톤, 바람직하게는 에스테르 교환 반응 동안 형성되는 화학식 4의 알콜을 포함한다. 바람직한 용매는 반응 혼합물로 부터 화학식 4의 알콜의 제거를 촉진시키는 톨루엔, 벤젠 및 에틸 아세테이트이다.

<59> 위에서 언급한 바와 같이, 촉매는 에스테르 교환 반응에서 사용될 수 있다. 적합한 촉매는 유기 금속 촉매[예: 유기 주석, 유기 티탄, 유기 수은, 유기 비스무트 등의 화합물]를 포함하며, 유기 주석 화합물과 티탄(IV) 화합물이 바람직하다. 적합한 유기 주석 화합물은, 예를 들면, 주석 옥토에이트 및 디알킬 주석 디알카노에이트(예: 디메틸 주석 디라우레이트 및 디부틸 주석 디라우레이트)를 포함하는 폴리우레탄 촉매로서 통상 사용되는 유기 주석 화합물이다. 적합한 티탄(IV) 화합물은 티탄(IV) 이소프로폭사이드이다. 통상적인 에스테르 교환 반응 촉매(예: 산 및 염기)를 사용할 수 있다. 산의 예는 톨루엔 설폰산, 황산 및 메탄설폰산이다. 염기의 예는 트리알킬아민 및 알칼리 금속 알콕사이드(예: 나트륨 또는 칼륨 메톡사이드)이다.

<60> 에스테르 교환 반응은 폴리카바메이트 출발 물질을 화학식 3의 알콜과 접촉시키고, 이들을 위해서 기재한 바와 같은 온도로 가열하여 수행한다. 바람직하게는 반응을 완결시키기 위해 과량의 알콜을 사용한다. 사용되는 경우, 촉매는 유익하게는 출발 물질인 폴리카바메이트의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1중량%의 양으로 존재한다. 생성물인 화학식 4의 알콜은, 반응의 평형을 생성물인 폴리카바메이트쪽으로 유도하기 위해, 형성되는 시점에서 반응 혼합물로부터 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 화학식 3의 알콜은 동일한 반응 동안 소모됨과 동시에 재보충시킬 수 있다. 사용되는 온도에 따라, 반응은 1 내지 30 시간 내에 90% 이상의 수율로 진행된다.

<61> 반응 후, 휘발성 불순물을 스트리핑하고, 잔류하는 촉매와 출발 물질인 폴리카바메이트를 적합한 기술(예: 용매 추출 또는 재결정화)을 통해 제거하여, 생성물인 폴리카보네이트를 후처리하는 것이 바람직하다.

<62> 출발 물질인 폴리카바메이트는 화학식 $R\text{-}(NH_2)_b$의 폴리아민(여기서, R 및 b는 위에서 정의한 바와 같다)의 환원성 또는 산화성 카보닐화 그 자체로 제조할 수 있다. 이러한 방법은, 예를 들면, 문헌[참조: 일본 공개특허공보 제(소)57-158746호 내지 48호, 일본 공개특허공보 제(소)57-70855호, 일본 공개특허공보 제(소)57-185253호 및 일본 공개특허공보 제(소)57-188557호]에 기재되어 있다. 산화성 카보닐화는 유익하게는 (폴리에틸카바메이트를 제조하기 위해) 일산화탄소, 산소 및 에탄올 또는 (폴리메틸카바메

이트를 제조하기 위해) 메탄올을 사용하여 수행한다. 환원성 카보닐화는 유익하게는 일산화탄소 및 메탄을 또는 에탄올을 사용하여, 바람직하게는 루테늄 촉매의 존재하에 수행한다. 이러한 경우, 카보닐화는 승온에서 과량의 메탄올 또는 에탄올의 존재하에 가압하에 수행한다.

<63> 출발 물질인 폴리카바메이트를 제조하기 위한 제3의 방법은 에탄올 또는 메탄올을 사용하여 모노아민을 산화성 카보닐화시키거나 모노니트로 화합물을 환원성 카보닐화시켜 모노카바메이트를 형성시킨 다음, 모노카바메이트를 커플링하여 폴리카바메이트를 형성시키는 것이다. 이러한 방법은 폴리방향족 카바메이트를 제조하기에 특히 적합하다. 예를 들면, 아닐린 또는 니트로벤젠으로부터 제조한 모노카바메이트를 알데하이드 또는 케톤과의 축합을 통해 커플링시켜 알킬렌 비스(페닐카바메이트) 또는 폴리(페닐 카바메이트)를 형성시킨다. 이러한 경우, 모노카바메이트는 바람직하게는 아닐린의 메틸 또는 에틸 카바메이트이며, 케톤은 바람직하게는 포름알데하이드이다.

<64> 본 발명의 폴리카바메이트는 열분해되어 상응하는 폴리이소시아네이트를 형성할 수 있다. 본 발명의 중요한 이점은 이들 폴리카바메이트의 열분해를 용매 또는 촉매의 부재하에서 용이하게 수행할 수 있다는 것이다. 또한, 본 발명의 폴리카바메이트는 상응하는 n-알킬 폴리카바메이트에 비해 열분해시 보다 적은 중합체성 부산물 및 타르성 부산물을 형성시킨다.

<65> 본 발명의 폴리카바메이트는 유익하게는 130 내지 300℃, 바람직하게는 150 내지 270℃, 보다 바람직하게는 175 내지 250℃, 가장 바람직하게는 175 내지 230℃의 온도에서 가열하여 상응하는 폴리이소시아네이트와 알콜로 분해된다. 카바메이트와 폴리이소시아네이트 사이에 평형이 이루어지지 않도록 하기 위해, 열분해시 형성되는 알콜과 폴리이소시아네이트가 이들의 형성 시점에서 증류되는 온도를 선택하는 것이 바람직하다. 반응시 형성되는 알콜과 폴리이소시아네이트 둘다가 이들의 형성 시점에서 반응 혼합물로부터 증류되는 온도가 특히 바람직하다.

<66> 대기압 이하, 바람직하게는 0.01 내지 50torr, 특히 0.1 내지 5.0torr가 반응 혼합물로부터 알콜과 폴리이소시아네이트가 증류되는 것을 촉진하기 때문에 열 분해 반응에 바람직하다.

<67> 열분해 단계 동안 용매가 필요하지 않기는 하지만, 필요한 경우 사용할 수 있다. 폴리카바메이트를 용해시키고 열분해 동안 불활성이고 열분해 반응에 사용되는 온도에서 열적으로 안정한 용매를 사용할 수 있다. 이러한 용매의 예는 디페닐옥사이드, 알킬벤젠, 디알킬벤젠 및 2급 알콜이다.

<68> 바람직한 방법에서, 우선 폴리카바메이트를 비교적 온화한 온도, 바람직하게는 50 내지 100℃로 가열한 다음, 알콜이 더 이상 증류되지 않을 때까지 당해 온도에서 유지시킨다. 초기 가열 단계는 바람직하게는 진공하에 수행한다. 이러한 단계 동안, 알로파네이트 및/또는 폴리우레탄을 함유하는 것으로 여겨지는 중합체성 잔사가 형성된다. 위에서 기재한 바와 같이, 중합체성 잔사를 고온에서 열분해하여 폴리이소시아네이트와 추가의 알콜을 회수한다. 필요한 경우, 생성된 폴리이소시아네이트를 증류시키거나 정제할 수 있다.

산업상이용가능성

<69> 본 발명에 따라 제조된 폴리이소시아네이트는 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리아미드, 폴리이미드 등의 중합체의 제조에 유용하다. 이러한 형태의 중합체를 폴리이소시아네이트로부터 제조하는 방법은, 예를 들면, 본원에서 참조문헌으로 인용된 미국 특허 제4,876,019호, 미국 특허 제4,929,646호 및 미국 특허 제5,010,117호에 널리 공지되어 있다.

실시예

<70> 다음의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 의도는 아니다. 모든 부와 %는 달리 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

<71> 실시예 1

<72> 증기상 배출구와 액체 유입구가 장착된 파르(Parr) 반응기에 디페닐메탄 디메틸 비스카바메이트(MDI 디메틸 비스카바메이트) 31.47부와 1-메톡시-2-프로판올 200부를 도입한다. 혼합물을 교반하면서 약 220℃로 가열하여 에스테르 교환 반응을 개시시킨다. 반응이 진행되면, 메탄올이 풍부한 증기상을 약 13부/시간으로 반응기로부터 방출시키고 1-메톡시-2-프로판올을 13부/시간으로 가한다. 약 5시간 후, MDI 디메틸 비스카바메이트가 모두 소모된다. 생성물인 혼합물은 MDI 디(1-메톡시 이소프로필)비스카바메이트 93.4%와 MDI 메틸(1-메톡시이소프로필)비스카바메이트 5.6%를 함유한다.

<73> 실시예 2

<74> 냉각기가 장착된 적합한 플라스크에 디페닐메탄 디에틸 비스카타메이트(MDI 디에틸 비스카바메이트) 68.4부, 1-메톡시-2-프로판올 180부 및 디부틸 주석 디라우레이트 0.5부를 도입한다. 생성된 혼합물을 125 내지 145℃의 온도로 가열한다. 반응이 진행됨에 따라, 메탄올을 시스템으로부터 제거한다. 72시간 후, MDI 디에틸 비스카바메이트는 잔류하지 않는다. 반응 플라스크의 내용물을 농축시켜 MDI 디(1-메톡시 이소프로판올)비스카바메이트를 81.8부 수득한다.

<75> 실시예 3

<76> 출발 물질인 비스카바메이트가 MDI 디메틸 비스카바메이트 62.8부인 것을 제외하고는, 실시예 2를 반복한다. 생성물은 MDI 디(1-메톡시 이소프로판올)비스카바메이트를 80.3부 함유한다.

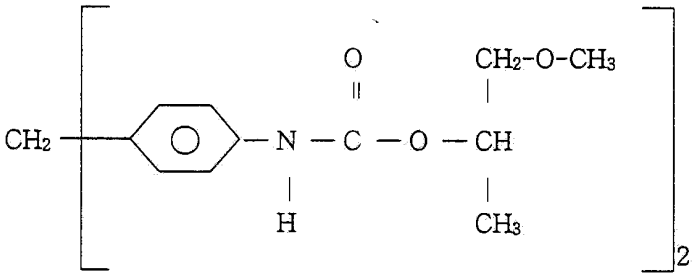
<77> 실시예 4

<78> 디부틸 주석 디라우레이트를 티탄(IV) 이소프로폭사이드 0.9g으로 대체시키는 것을 제외하고는, 실시예 2를 반복한다. 72시간의 반응 후, MDI 디(1-메톡시 이소프로판올) 비스카바메이트 79.5부를 수득한다.

<79> 실시예 5

<80> 가열 맨틀이 장착된 증류 플라스크에 1-메톡시-2-프로판올 18.8g과 화학식 6의 비스카바메이트 [MDI 디(1-메톡시 이소프로판올)비스카바메이트] 43.2g과의 혼합물을 충전시킨다.

<81> [화학식 6]



<83> 혼합물을 완전 진공하에 100℃ 미만의 온도로 가열하고, 2-하이드록시-3-메톡시프로판 22.6g을 증류시킨다. 증류물을 냉동 트랩에서 회수한다. 증류 플라스크에 남아 있는 물질은 수지상이며, 비스카바메이트로부터 형성된 알로파네이트 또는 폴리우레탄을 함유하는 것으로 나타났다. 제2 단계에서, 증류 플라스크를 180 내지 220℃의 온도로 가열하며, 이소시아네이트와 1-메톡시-2-프로판올과의 혼합물이 증류되기 시작한다. 증류물의 온도는 140 내지 180℃이다. 이소시아네이트는 1-메톡시-2-프로판올과 별도로 응축시켜 1-메톡시-2-프로판올이 응축되는 냉동 트랩의 응축 플라스크 상부에서 회수한다. 이로부터 증류된 이소시아네이트의 NCO 함량은 22.4%이고 MDI 함량은 48%이며 모노카바메이트 함량은 52%이다. 증류 플라스크가 더이상 분해되거나 증류되지 않는 타르성 잔사 이외에 아무것도 함유하지 않을 때까지 계속 증류시킨다. 회수된 이러한 잔사는 1.6g인 것으로 측정되었으며 이는 비스카바메이트와 2-하이드록시-3-메톡시프로판으로 이루어지는 초기 혼합물을 기준으로 하여 4%에 해당한다.

<84> NCO 그룹을 22% 함유하는 결정상 폴리이소시아네이트를 총 21.3g 회수한다. 1-메톡시-2-프로판올을 총 39.5g 회수한다. 이는 이론상 100% 이상을 나타내지만, 검사에 의하면 알콜 속에 약간의 MDI가 존재한다.

<85> 선행 열분해로부터 회수한 이소시아네이트(20g)를 동일한 조건하에 2차 열분해시킨다. 이러한 2차 열분해로부터 수득한 증류물은 NCO 함량이 32%이고 MDI 함량이 약 92%이며 모노카바메이트 함량이 8%이다. 열분해 플라스크에 단지 0.3g의 타르성 잔사가 잔류한다.

<86> 실시예 6, 실시예 7 및 비교실시예 1

<87> 일련의 MDI 비스카바메이트를 실시예 5에서 기재한 기기를 사용하여 열분해시킨다. 모든 경우, 실시예 5에서 기재한 조건과 동일한 조건하에 열분해를 수행한다.

<88> 출발 물질인 비스카바메이트의 중량, 회수된 이소시아네이트, 회수된 알콜 및 타르성 잔사를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

샘플 번호	MDI 비스카바메이트	비스카바메이트 중량 (g)	이소시아네이트 중량 (g)	알콜 중량 (g)	타르 중량 [g(%)①]
6	디-3,3-디메틸-2-부틸	75.2	33.7	33.2	4.5(5.9%)
7	디-1-메톡시-2-프로필	27.8	13.0	13.2	0.7(2.5%)
A*	디에틸	30.2	5.3	10.2	13.7(45.4%)

①MDI 비스카바메이트 출발 물질의 중량을 기준으로 함.

* 본 발명의 실시예가 아님.

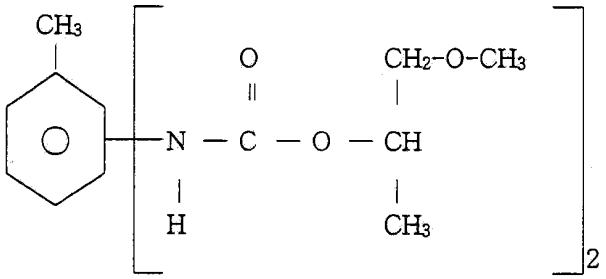
<90> 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 비스카바메이트(샘플 6 및 샘플 7)는 용매의 부재하에 열분

해시키는 경우 최소량의 타르가 형성된다. 한편, 이러한 조건 하에서 본 발명의 실시예가 아닌 MDI 디에틸비스카바메이트의 경우에는 이의 거의 절반이 타르 잔사로 형성된다.

<91> 실시예 8

<92> 화학식 7 및 TDI 디-1-메톡시-2-프로필 비스카바메이트(48.4g)를 1mmHg의 진공하에 180 내지 250℃에서 실시예 8에서 기재한 기기와 유사한 기기를 사용하여 열분해시킨다.

<93> [화학식 7]



<95> 증류물을 150 내지 160℃에서 수거하며, 이는 중량이 34.5g이고 NCO 함량이 17.2%이다. 별도의 드라이 아이스 트랩에서, 1-메톡시-2-프로판올을 12.9g 수거한다. 증류물의 NCO 함량은 증류물이 주로 TDI의 모노카바메이트임을 나타낸다. 열분해 플라스크는 타르를 0.85g 함유하는데, 이는 출발 물질의 중량을 기준으로 하여 1.8%에 해당한다.

<96> 이후, 증류물을 동일 조건하에 다시 열분해시킨다. 이때, 두 개의 증류물을 수거하는데, 하나는 75 내지 85℃에서 수거(주로 TDI)하고, 다른 하나는 165 내지 175℃에서 수거(주로 모노카바메이트)한다. 플라스크 속의 중합체성 타르는 출발 물질의 중량을 기준으로 하여 1%미만이다.

<97> 실시예 9

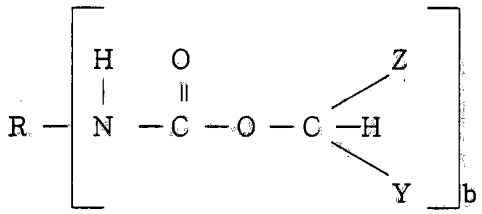
<98> H_{12}MDI 디-1-메톡시-2-프로필 비스카바메이트(107.0g)를 실시예 5에서 사용한 것과 동일한 조건하에 열분해시킨다. 이러한 열분해의 생성물은 NCO 함량이 26.6%인 폴리이소시아네이트 41.9g, 1-메톡시-2-프로판올 55.1g 및 타르성 잔사 9.7g이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 1의 폴리카바메이트.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

b는 2이고,

R은 톨릴렌 또는 디페닐메탄 디라디칼이며,

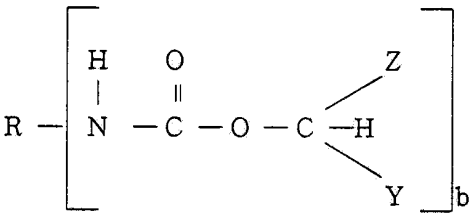
Z는 메틸, 에틸, C_3-C_6 2급 알킬 또는 C_4-C_6 3급 알킬이고,

Y는 $-CR^1R^2R^3$(여기서, R^1 및 R^2는 수소이고, R^3 은 C_1-C_4 알콕시이다)이다.

청구항 2

화학식 1의 폴리카바메이트를 감압하에 150 내지 270℃의 온도에서 용매의 부재하에 열분해시켜 상응하는 폴리이소시아네이트와 알콜을 형성시킴을 포함하는, 폴리이소시아네이트의 제조방법.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

b는 2이고,

R은 톨릴렌 또는 디페닐메탄 디라디칼이며,

Z는 메틸, 에틸, C_3-C_6 2급 알킬 또는 C_4-C_6 3급 알킬이고,

Y는 $-CR^1R^2R^3$(여기서, R^1 및 R^2는 수소이고, R^3 은 C_1-C_4 알콕시이다)이다.

요약

폴리이소시아네이트 및 2차 알콜의 폴리카바메이트가 기술되어 있다. 이들 카바메이트는 용이하게 열분해되어 타르 및 기타의 부산물을 적게 형성시키면서 상응하는 폴리이소시아네이트 및 알콜을 형성시킴을 특징으로 한다. 따라서, 폴리카바메이트는 비교적 온화한 조건하에 용매 및 촉매의 부재하에 열분해될 수 있다.