

(54) 밝은 색상의 이소시아네이트, 그의 제조 방법 및 용도

(57) 요약

본 발명은 밝은 색상의 이소시아네이트, 그의 제조 방법, 및 우레탄 화합물, 특히 폴리우레탄, 예를 들면 폴리우레탄 발포체에서의 그의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

아민 또는 2종 이상의 아민의 혼합물과 분자 또는 결합된 형태의 브롬 또는 요오드 또는 이들의 혼합물의 함량이 50 ppm 미만인 포스젠을 반응시켜 이소시아네이트를 제조하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 포스젠이 분자 또는 결합된 형태의 브롬 또는 요오드 또는 이들의 혼합물을 25 ppm 미만 함유하는 것인 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응이 용매중에서 수행되는 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 아민으로서 디페닐메탄디아민 또는 그의 올리고머 또는 중합체, 또는 2종 이상의 이러한 아민의 혼합물이 사용되는 방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 1단계 또는 2단계로 수행되며, 여기서 1단계 반응이 60 내지 200 °C에서 수행되고; 2단계 반응에서, 제1 단계 반응은 0 내지 130 °C에서 1분 내지 2시간 동안 수행되고, 제2 단계 반응은 60 내지 190 °C에서 1분 내지 5시간 동안 수행되는 것인 방법.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응이 1 bar 초과 100 bar 이하의 과압 또는 대기압하에 수행되는 방법.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 이소포론디아민을 아민으로서 반응시켜 이소포론 디이소시아네이트를 제조하는 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 1,6-헥사메틸렌디아민을 아민으로서 반응시켜 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트를 제조하는 방법.

청구항 9.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 밝은 색상의 이소시아네이트, 그의 제조 방법 및 우레탄 화합물, 특히 폴리우레탄, 예를 들면 폴리우레탄 발포체에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

이소시아네이트 및 이소시아네이트 혼합물은 상응하는 아민의 포스겐화에 의한 공지된 방법에 의해 제조된다. 폴리우레탄 발포체의 경우, 예를 들면 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 계열의 이관능성 또는 다관능성 방향족 이소시아네이트가 사용된다. 제조 방법으로 인해, 포스겐화 및 뒤따르는 후처리(용매의 제거; 단량체 MDI의 분리)는 흔히 어두운 색상의 생성물을 초래하여, 황색의 폴리우레탄 발포체 또는 다른 변색된 PUR 물질을 얻게 된다. 이는 그러한 변색이 전체적인 시각적 느낌에 악영향을 주고 약간 불균질화를 야기하여 생성된 발포체내에 줄무늬와 같은 것이 발생하므로 바람직하지 않다. 따라서, 밝은 색상의 이소시아네이트 또는 색상 부여 성분의 함량이 감소된 이소시아네이트가 원료로서 바람직하다.

지금까지 밝은 색상을 갖는 폴리이소시아네이트, 특히 디페닐메탄 디이소시아네이트 계열의 것을 얻기 위해 수많은 노력이 기울여져 왔다. 경험적으로 MDI의 색상을 밝게 하기 위한 수많은 방법이 공지되어 있다. 그러나, 다루기 힘든 착색된 물질의 본질은 지금까지 불만족스러운 수준 정도로만 밝혀져 왔다.

이미 공지된 방법은 4개의 군으로 나눌 수 있다.

1. 출발 물질인 디아미노디페닐메탄(MDA) 또는 그의 올리고머를 처리 및(또는) 정제하는 방법.

EP-A 0 546 398호에는 출발 물질로서 사용되는 폴리메틸렌-폴리페닐렌-폴리아민을 포스겐화 이전에 산성화하는 중합체 MDI의 제조 방법이 기재되어 있다.

EP-A 0 446 781호에는 우선 수소로 처리한 후 포스겐화하여 비교적 밝은 색상의 MDI가 얻어지는, 중합체 MDA(단량체 및 올리고머 폴리메틸렌-폴리페닐렌-폴리아민)의 제조 방법이 기재되어 있다.

상기한 방법들은, MDI 중 착색된 물질이 경험상 특정한 MDA 2차 성분으로부터 형성될 뿐만 아니라 포스겐화 중에 2차 반응에 의해 형성되는 색상 전구체로부터 야기됨이 밝혀져 있으므로 색상에 있어 단지 약간의 개선을 얻게 된다.

2. 포스겐화 공정 중 용액을 처리하는(engineering) 방법.

US-A 5 364 958호는 포스겐화한 후 포스겐을 저온에서 완전히 제거하고 이어서 이소시아네이트를 고온에서 HCl 가스로 처리하는 폴리이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

DE 19817691.0호에는 포스겐화 반응중에 한정된 매개변수를 고수하여 염소화된 부산물의 함량이 감소되고 감소된 요오드 색수를 갖는 MDI/PMDI 혼합물의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 경우, 특히 반응 단계 중 포스겐/HCl 비율을 특정하게 고수하는 것이 요구된다. 이 방법은 포스겐화 중 매개변수의 변화가 어렵고 포스겐화의 품질이 결과적으로 매우 민감하다는 것이 단점이다. 또한, 포스겐화 중 매개변수에 있어서 융통성의 결여는 포스겐화를 실제로 실행하는 것을 매우 어렵게 하고 높은 처리 비용을 요한다.

비록 상기한 유형의 방법들은 정확한 시점에서 변색 성분을 제거하기 위한 시도였지만, 불완전한 화학 반응으로 인해 색상 전구체가 단지 약간만 분해되므로 이들의 높은 처리 비용 또는 높은 가격 때문에 그리고 이들의 색상 밝기화 효과의 측면에서 불충분하다.

3. 포스겐화 후 및 후처리 전에 얻어진 조질의 이소시아네이트 생성물에 색상 밝기화 첨가제의 첨가.

EP-A 0 581 100호는 포스겐화 후 및 용매의 제거 전에 화학 환원제가 첨가되는 폴리이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이며, 이 문헌에 따르면 마찬가지로 밝은 색상의 생성물이 얻어진다.

US-A 4 465 639호에 따르면, 색상을 밝게 하기 위해서 포스겐화 후에 얻어진 조질의 생성물에 물을 첨가한다. EP-A 538 500호, EP-A 0 445 602호 및 EP-A 0 467 125호는 똑같은 목적으로 포스겐화 후에 카르복실산, 알칸올 또는 폴리에테르 폴리올을 첨가하는 것을 기재하고 있다.

상기한 색상 밝기화 방법이 효율적일지라도, 이들은 색상을 밝게 하면서 또한 생성물로서 얻어진 이소시아네이트와 반응하여, 일반적으로 예를 들면, 이소시아네이트의 함량을 바람직하지 않게 감소시킨다는 단점을 갖는다. 또한, MDI 중에 바람직하지 않은 부산물을 형성할 위험성이 있다.

4. 최종 생성물의 후처리.

EP-A 0 133 538호는 추출에 의해 이소시아네이트를 정제하여 밝은 색상의 MDI 분획물을 얻는 것을 기재하고 있다.

EP-A 0 561 225호는 상응하는 아민의 포스겐화 후 얻어진 이소시아네이트를 1 내지 150 bar의 압력 및 100 내지 180°C의 온도에서 수소 처리하는, 이 문헌에 따르면 색상 부여 성분을 함유하지 않는 이소시아네이트 또는 이소시아네이트 혼합물의 제조 방법을 기재하고 있다. 이 문헌에서 기재하고 있는 실시예에 따르면, 이소시아네이트 최종 생성물은 그대로 수소화되거나 적합한 용매 중에서 용액의 형태로 수소화된다.

승온에서 용매의 완전 제거 후 이소시아네이트 최종 생성물의 이러한 색상 개선 후처리는 마찬가지로 매우 비효율적인데, 이는 후처리 중, 특히 용매의 증류 및 (중합체 MDI를 제조하는 경우) 단량체 MDI의 제거 중에 발생하는 고온이 단지 어렵게 화학적으로 분해될 수 있는 안정한 착색된 물질을 미리 형성시키기 때문이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 색상 부여 성분을 함유하지 않거나 단지 소량 함유하는 이소시아네이트를 제조하는 신규한 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 상기한 처리 단계없이 무색이거나 단지 약간의 색상을 나타내는 폴리우레탄 또는 그의 전구체의 제조에 적합한 밝은 색상의 이소시아네이트를 얻는 이소시아네이트의 제조 방법을 제공한다.

본 발명자들은 이러한 목적이 50 ppm 미만의 브롬 또는 브롬 함유 화합물 또는 요오드 또는 요오드 함유 화합물을 함유하는 포스겐을 사용하여 이소시아네이트를 제조함으로써 달성됨을 드디어 발견하였다.

따라서, 본 발명은 아민 또는 2종 이상의 아민의 혼합물과 50 ppm 미만의 분자 또는 결합된 형태의 브롬 또는 요오드 또는 이들의 혼합물을 함유하는 포스겐을 반응시켜 이소시아네이트를 제조하는 방법을 제공한다.

본 명세서에서, 분자 형태의 브롬 또는 요오드는 브롬 또는 요오드 원자만으로 이루어진 분자를 의미한다. 결합된 형태의 브롬 또는 요오드는 브롬 및 요오드 뿐만 아니라 상기 원자와 상이한 원자를 포함하는 분자를 의미한다.

따라서, 본 발명에서 사용된 포스겐은 50 ppm 미만의 브롬 또는 브롬 화합물 또는 요오드 또는 요오드 화합물, 또는 브롬 및 요오드, 또는 브롬 및 요오드 및 브롬 화합물, 또는 요오드 화합물 및 브롬 및 요오드, 또는 브롬 화합물 및 요오드 화합물, 또는 브롬 및 요오드 및 브롬 화합물 및 요오드 화합물을 함유한다.

본 발명의 방법은 경우에 따라서 심지어는 상기한 추가의 처리없이 색상이 없거나 단지 약간의 색상을 나타내는 우레탄 화합물, 예를 들어 폴리우레탄 또는 그의 전구체를 제조하는데 사용될 수 있는 이소시아네이트를 제조한다.

본 발명에 따라서 얻어진 결과는 특히 놀라운데, 이는 지금까지 이소시아네이트의 제조에 사용되는 포스겐 중에 존재하는 극히 미량의 분자 또는 결합된 브롬 또는 요오드 또는 상기한 혼합물이 바람직하지 않은 방식으로 생성물의 색상에 영향을 미치기에 충분함을 인식하지 못했기 때문이다.

이소시아네이트의 제조에 사용되는 포스겐은 일반적으로 특정 함량의 분자 또는 결합된 브롬 또는 요오드 또는 상기한 혼합물을 갖는다. 포스겐 중의 브롬 또는 요오드 또는 상기 혼합물의 함량은 포스겐의 제조에 사용된 염소로부터 야기되며, 이는 염소가 대개 브롬 또는 요오드 또는 이들 모두를 특정 비율로 함유하기 때문이다. 염소 중의 브롬 또는 요오드 또는 이들 모두의 함량은 통상적으로 염소를 제조하기 위해 사용되는 염 중의 상응하는 함량으로부터 야기된다. 그러나, 이전에는 염소 중에 존재하는 브롬 또는 BrCl이 포스겐 합성 ($\text{CO} + \text{BrF}_3$ 로부터의 COBrF 의 형성과 유사, 콰스닉 (W. Kwasnik)의 문헌 [Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, " editor: G. Brauer, Volume 1, 3rd Edition, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, p.224] 참조) 중에 디브로모포스겐 또는 브로모클로로포스겐의 형성을 야기함을 인식하지 못했다. 이러한 화합물은 포스겐과 아민의 반응과 유사하게 반응하여 이소시아네이트와 브롬화 수소를 형성한다고 한다 (US 2 733 254). 유사한 반응이 요오드에 대하여 가정될 수 있다.

브롬 또는 요오드 또는 상기 혼합물의 함량이 낮고 본 발명에 사용되는 포스겐은 당업자들에게 공지된 다양한 방식으로 제조될 수 있다. 포스겐 중의 브롬 또는 요오드 또는 상기 혼합물의 낮은 함량을 보장하는 가능성있는 방법중 하나는 예를 들어, 포스겐의 제조시 브롬 또는 요오드 또는 이들 둘다의 함량이 상응하게 낮은 출발 화합물을 사용하는 것이다. 특히, 브롬 또는 요오드 또는 이들 둘다의 함량이 적절히 낮은 염소를 사용하는 것도 본 발명에서 가능한 방법중의 하나이다.

브롬 또는 요오드 또는 이들 둘다의 함량이 낮은 적합한 염소를 제조하는 방법은 당업자들에게 공지되어 있다. 원칙적으로, 본 발명은 상기 규격을 충족시키는, 즉 브롬 또는 요오드 또는 상기 혼합물 약 50 ppm 미만, 예를 들어 25 ppm 이하를 함유하는 염소를 사용하여 수행할 수 있다. 따라서, 예를 들어 전기분해법 또는 HCl의 산화에 의해, 예를 들어 데콘법 (Deacon process)에 의해 제조된 염소를 사용하는 것이 가능하다. 미국 특허 제3,660,261호는 전기분해에 사용되는 염의 산화 처리에 의해 특히 브롬 함량이 낮은 염소를 제조하는 것을 기술하고 있다. 또다른 가능성으로는, 예를 들어 일본 특허 제0075319호에 기재되어 있는 바와 같이, 브롬 또는 요오드 또는 이들 둘다와 선택적으로 반응하는 물질을 사용한 반응에 의해, 또는 염소의 증기에서 브롬 또는 요오드의 증류, 선택적 축합에 의해 염소로부터 브롬 또는 요오드 또는 이들 둘다를 제거하는 것을 들 수 있다. 물론, 염소 합성에서 브롬 또는 요오드를 사실상 함유하지 않는, 예를 들어 사실상 브롬 및 요오드가 없는 염 또는 브롬 및 요오드가 없는 HCl을 함유하는 적절한 출발 물질을 사용하는 것도 가능하다. 적합한 방법은 예를 들어 DE-A 18 00 844, DE-B 12 55 643 또는 DE-A1 197 26 530에 기재되어 있다.

브롬 함량이 적은 염소를 제조하는 또다른 가능성있는 방법은 문헌 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 제5 판, 제A6 권, 제463 면 및 제465 면의 도 70)에 기재되어 있으며, 브롬이 풍부한 기상 염소를 브롬 함량이 적은 액상 염소로 역류 스크러빙하는 경우, 정제되는 염소 가스가 브롬에서 빠져나와 액상 염소에는 브롬이 풍부하게 된다. 그러한 공장을 시동하기 위해서는, 브롬 함량이 적은 액상 염소를 충분한 양으로 제공할 필요가 있으며, 이어서 얻어진, 브롬 함량이 비교적 적은 염소의 서브스트림을 액화시켜 브롬이 비교적 풍부한 염소를 스크러빙하는데 사용할 수 있다. 이 방법은 분리를 돕는 통상의 내부물질, 예를 들어 트레이, 랜덤 패킹 또는 정렬 패킹이 들은 컬럼에서 수행된다. 브롬 또는 요오드 또는 이들 둘다가 빠져나가는 정도는 흡수 및 증류 공정에 통상적인 방식으로 시스템 압력, 유속, 농도 및 내부물질에 따라 좌우되며, 따라서 브롬이 빠져나가는 목적하는 정도의 컬럼의 설계는 완전히 통상의 업무이다.

이 방식으로 얻어지는 브롬 및 요오드가 많이 없는 염소는 이어서 예를 들어 문헌 (Ullmanns Enzyklopaedie der industriellen Chemie, 제3 판, 제13 권, 제494-500 면)에 기재되어 있는 통상의 공지된 방법으로 포스겐으로 전환될 수 있다.

분자 또는 결합된 브롬 또는 요오드 또는 이들 둘다의 함량이 낮은 포스겐을 얻는 또다른 방법은 분자와 결합된 형태의 브롬 및 요오드를 포스겐 자체로부터 제거하는 것이다. 여기서, 또한 원칙적으로 모든 통상의 분리 방법, 예를 들어 증류, 흡착 등을 사용하는 것도 가능하다. 본 발명의 방법에 있어서는, 단지 중요한 것은 분자 또는 결합된 브롬 또는 요오드 또는 상기 혼합물의 농도에 대해 상기 상한을 지키는 것이다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 브롬 또는 요오드 또는 상기 혼합물의 함량이 40 ppm 미만, 35 ppm, 30 ppm 또는 25 ppm 또는 그 이하, 특히 10 ppm 또는 그 이하인 포스겐을 사용한다.

본 발명의 방법에서 일어나는 이소시아네이트의 제조는 아민 또는 2종 이상의 아민의 혼합물을 화학양론량을 초과하는 양의 포스겐과 반응시켜 당업자들에게 공지된 방식으로 수행한다. 원칙적으로, 1급 아민 또는 2종 이상의 1급 아민의 혼합물을 포스겐과 반응시켜 하나 이상의 이소시아네이트기를 형성하는 모든 방법을 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법, 즉 아민 또는 2종 이상의 아민의 혼합물과 포스겐과의 반응은 용매 또는 2종 이상의 용매의 혼합물에서 수행된다.

용매로서는, 이소시아네이트의 제조에 적합한 모든 용매를 사용하는 것이 가능하다. 불활성 방향족, 지방족 또는 지환족 탄화수소 또는 이들의 할로겐화 유도체가 바람직하다. 이러한 용매의 예로는 방향족 화합물, 예를 들어 모노클로로벤젠 또는 디클로로벤젠, 예를 들어 *o*-디클로로벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나트탈렌 유도체, 예를 들어 테트라린 또는 데칼린, 탄소수 약 5 내지 약 12의 알칸, 예를 들어 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 또는 데칸, 시클로알칸, 예를 들어 시클로헥산, 불활성 에스테르 및 불활성 에테르, 예를 들어 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디옥산 또는 디페닐 에테르를 들 수 있다.

아민으로서, 원칙적으로 포스겐과 적절히 반응하여 이소시아네이트를 생성하는 모든 1급 아민을 사용하는 것이 가능하다. 포스겐에 의해 이소시아네이트로 전환될 수 있지만 하면, 원칙적으로 모든 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화된 지방족 또는 지환족 또는 방향족 1급 모노아민 또는 폴리아민이 적합하다. 적합한 아민의 예로는 1,3-프로필렌디아민, 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜타메틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민 및 이들의 상응하는 고급 동족체, 이소포론디아민 (IPDA), 시클로헥실디아민, 시클로헥실아민, 아닐린, 페닐렌디아민, *p*-톨루이딘, 1,5-나프틸렌디아민, 2,4- 또는 2,6-톨루엔디아민 또는 이들의 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-디페닐메탄디아민 또는 이들의 혼합물 및 상기 아민 및 폴리아민의 고분자량의 이성질체, 올리고머 또는 중합체 유도체를 들 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 디페닐메탄디아민 계열의 아민 또는 2종 이상의 그러한 아민의 혼합물이 사용된다.

본 발명의 공정을 거치고나면, 상기 화합물은 상응하는 이소시아네이트의 형태, 예를 들어 헥사메틸렌 1,6-다이소시아네이트, 이소포론 다이소시아네이트, 시클로헥실 이소시아네이트, 시클로헥실 다이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트, 페닐렌 다이소시아네이트, 4-톨릴 이소시아네이트, 나프틸렌 1,5-다이소시아네이트, 톨릴렌 2,4- 또는 2,6-다이소시아네이트 또는 이들의 혼합물, 디페닐메탄 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이소시아네이트 또는 이들의 2종 이상의 혼합물, 또는 상기 이소시아네이트의 고분자량의 올리고머 또는 중합체 유도체 또는 상기 이소시아네이트 또는 이소시아네이트 혼합물 2종 이상의 혼합물로 존재한다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 이성질체의 1급 디페닐메탄디아민 (MDA) 또는 이들의 올리고머 또는 중합체 유도체, 즉 디페닐메탄디아민 계열의 아민이 사용된다. 디페닐메탄디아민, 그의 올리고머 또는 중합체는 예를 들어, 아닐린과 포름알데히드와의 축합에 의해 얻어진다. 그러한 올리고아민 또는 폴리아민 또는 이들의 혼합물은 본 발명의 바람직한 실시양태에서 또한 사용된다.

상기 제약내에 들며 본 발명의 목적에 사용되는, 브롬 및 요오드의 함량이 적거나 심지어 브롬 및 요오드가 없는 포스겐과 1종의 상기 아민 또는 2종 이상의 그러한 아민의 혼합물과의 반응은 연속적으로 또는 회분식으로 하나 이상의 단계로 수행될 수 있다. 단일 단계 반응이 수행되는 경우, 이 반응은 바람직하게는 약 60 °C 내지 200 °C, 예를 들어 약 130 °C 내지 180 °C에서 일어난다.

본 발명의 또다른 실시양태에서, 반응은 예를 들어 두 단계로 수행될 수 있다. 이 경우, 제1 단계에서, 포스겐과 아민 또는 2종 이상의 아민의 혼합물과의 반응은 약 0 °C 내지 약 130 °C, 예를 들어 약 20 °C 내지 약 110 °C 또는 약 40 °C 내지 약 70 °C에서, 아민과 포스겐 사이의 반응에 가능한 약 1분 내지 약 2시간 동안 수행된다. 이어서, 제2 단계에서 온도는 약 60 °C 내지 약 190 °C, 특히 약 70 °C 내지 170 °C로 예를 들어, 약 1분 내지 약 5시간, 바람직하게는 약 1분 내지 약 3시간에 걸쳐 증가된다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반응은 두 단계로 수행된다.

반응 동안, 본 발명의 또다른 바람직한 실시양태에서 과압이 예를 들어, 약 100 bar 이하로, 바람직하게는 약 1 bar 내지 약 50 bar 또는 약 2 bar 내지 약 25 bar 또는 약 3 bar 내지 약 12 bar로 가해질 수 있다. 그러나, 반응은 대기압하에 수행될 수도 있다.

따라서, 본 발명의 또다른 바람직한 실시양태에서, 반응은 주위 압력에서, 일반적으로는 약 1 bar에서 수행된다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 반응은 주위 압력 미만의 압력에서 수행될 수도 있다.

과량의 포스젠은 반응후 약 50 °C 내지 180 °C에서 제거된다. 잔존하는 미량의 용매는 바람직하게는 감압하에 제거되며, 예를 들어 압력은 약 500 mbar 이하, 바람직하게는 100 mbar 미만이어야 한다. 일반적으로, 여러 성분이 그들의 비점 순서대로 분리되며, 단일 공정 단계로 여러 성분의 혼합물을 분리해내는 것도 가능하다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 밝은 색상의 이소시아네이트를 제공한다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 또는 그러한 방법에 의해 제조될 수 있는 이소시아네이트의 우레탄 화합물, 특히 폴리우레탄을 제조하기 위한 용도를 제공한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 이소시아네이트는 예를 들어, 경질 발포체, 반경질 발포체, 일체형 발포체 및 연질 발포체와 같은 상업적으로 이용가능한 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용된다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 예시된다.

모든 실시예에서, 포스젠중의 브롬 함량은 포스젠 합성에 사용되는 염소의 브롬 함량으로부터 계산하였다. 염소의 브롬 함량은 X-선 형광 분석에 의해 측정하였다.

실시예에서 보고되는 점도는 25 °C에서 라우다 (Lauda) CD 20 점도계로 측정하였다.

실시예

실시예 1: MDI 시료의 제조:

6 L 교반 반응기에서 모노클로로벤젠 1.3 L에 용해된 중합체 MDA 100 g을 대기압하에 50 °C 내지 80 °C에서 모노클로로벤젠 1.3 L에 용해된 포스젠 200 g과 반응시켰다. 온도는 1 내지 2 시간에 걸쳐 약 120 °C로 증가시켰으며, 그 동안 반응이 일어나 이소시아네이트 125 g이 형성되었다. 이어서, 잔존하는 포스젠과 모노클로로벤젠은 온화한 조건 (110 °C, 100 mbar)하에 증류시켰다. 이어서, 용매가 존재하지 않는 조질의 MDI 시료를 180 °C 및 10 mbar의 압력에서 45분 동안 후처리하였다.

실시예 1:

- a. 브롬 함량이 10 ppm 미만인 포스젠을 합성에 사용하였다.
- b. 브롬 함량이 50 ppm인 포스젠을 합성에 사용하였다.
- c. 브롬 함량이 100 ppm인 포스젠을 합성에 사용하였다.

생성물의 물성 데이터가 하기 표 1에 나타나있다.

최종 생성물의 물성 데이터:

실시예 1 내지 3에서 제조된 이소시아네이트 생성물의 물성 데이터를 측정하였다. 특히, MDI에 대해 통상 보고되는 요오드 색수를 측정하였다. 이를 위해, 시료 (모노클로로벤젠으로 1:5로 희석)를 광도계 (독일 베를린 Dr. Lange로부터 입수)로 요오드 색수용 프로그램 모드에서 측정하였다.

표 1: 실시예에서의 물성 데이터

	포스젠의 브롬 함량 (ppm)	NCO ¹ (%)	ICN ²
실시예 1	< 10	32.2	18.9
실시예 2	50	32.2	24.1
실시예 3	100	32.3	28.6

¹ = NCO 함량 (ASTM D 5155에 따라 측정)
² = 요오드 색수

이 결과는 브롬 함량이 적은 염소를 사용하는 경우 조질의 MDI의 색상이 양호하게 밝아지는 것을 입증한다.

실시예 2:

산업적 공정으로, 교반 용기의 캐스케이드에서 조질의 MDA 7.9 미터 톤/h를 95 °C에서 공정 용매로서 클로로벤젠중 포스겐 20.6 미터 톤/h와 반응시켜 이소시아네이트를 형성하였다. 포스겐화가 이루어진 혼합물은 포스겐과 클로로벤젠이 없게 되고 선행 기술에 따라 열적으로 후처리하였다. 이어서, 일부 단량체 MDI를 이러한 방식으로 얻어진 조질의 MDI로부터 분리하여, 점도가 약 200 mPas인 중합체 MDI를 얻었다. 이 생성물에 대해 이소시아네이트 물성 데이터를 측정하였다 (하기 표 2).

표 2: 실시예 2에서의 이소시아네이트 물성 데이터

	포스겐의 브롬 함량 (ppm)	NCO (%)	ICN
실시예 2a	40	31.5	15
실시예 2b	20	31.5	12
실시예 2c	10	31.5	10

실시예 3:

산업적 공정으로, 밸브 트레이 칼럼에서 조질의 MDA 3.3 미터 톤/h를 110 °C의 탑저 온도에서 공정 용매로서 클로로벤젠중 포스겐 9.2 미터 톤/h와 반응시켜 이소시아네이트를 형성하였다. 이어서, 과량의 포스겐과 공정 용매를 일련의 다수의 증류 칼럼에서 130 °C 내지 180 °C에서 증류하였다. 이 생성물에 대해 이소시아네이트 물성 데이터를 측정하였다 (하기 표 3).

표 3: 실시예 3에서의 이소시아네이트 물성 데이터

	포스겐의 브롬 함량 (ppm)	NCO (%)	ICN
실시예 3a	120	31.7	26
실시예 3b	70	31.7	18
실시예 3c	30	31.6	13

산업상 이용 가능성

본 발명에 따라, 아민 또는 2종 이상의 아민의 혼합물과 분자 또는 결합된 형태의 브롬 또는 요오드 또는 이들의 혼합물의 함량이 적은 포스겐을 반응시켜 밝은 색상의 이소시아네이트를 제조할 수 있으며, 이 이소시아네이트를 사용하여 제조된 우레탄 화합물은 무색이거나 단지 약간의 색상만을 나타내게 된다.