



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월02일

(11) 등록번호 10-1565181

(24) 등록일자 2015년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 263/16 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7013383

(22) 출원일자(국제) 2008년12월04일

심사청구일자 2013년12월03일

(85) 번역문제출일자 2010년06월17일

(65) 공개번호 10-2010-0106977

(43) 공개일자 2010년10월04일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/010281

(87) 국제공개번호 WO 2009/077085

국제공개일자 2009년06월25일

(30) 우선권주장

10 2007 060 791.3 2007년12월18일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

EP1378529 A

EP0818485 A

EP0798299 A

JP2001151851 A

(73) 특허권자

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일 51368 레버쿠젠

(72) 발명자

브람, 마르틴

독일 51519 오펜탈 퀴헨베르거 스트라쎄 67

리흐터, 프란크

독일 51373 레버쿠젠 하이만스트라쎄 40

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 낮은-단량체 유기 폴리이소시아네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 2-상 계에서 유기 디이소시아네이트를 올리고머화시켜 낮은-단량체 유기 폴리이소시아네이트를 제조하는 신규의 기술적 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

포이그트, 토마스

독일 40764 랑겐펠트 춤 갈크하우제너 바흐 19

할파프, 라인하르트

독일 51519 오펜탈 인 데르 힐드샤이트 6

명세서

청구범위

청구항 1

A) 60 중량% 이상의 1종 이상의 디이소시아네이트 및 40 중량% 이하의 1종 이상의 모노이소시아네이트 및/또는 3 이상의 관능성을 갖는 1종 이상의 이소시아네이트로 이루어진 이소시아네이트 성분,

B) 임의로는 촉매 B1) 및/또는 임의로는 반응성 성분 B2)

을 희석제 C) 중 액적의 형태로 0 내지 200℃의 온도에서 올리고머화에 의해 반응시키며, 이어서 상 분리가 일어나고; 상 분리 이전, 도중 또는 이후에 임의로는 촉매 독 D)를 가하여 반응을 중지시키고; 이어서 상기 이소시아네이트 상에 존재하는 폴리이소시아네이트를 과량의 단량체로부터 유리시키는 것을 특징으로 하는, 1.0 중량% 미만의 잔류 단량체성 이소시아네이트 함량을 갖는 폴리이소시아네이트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄 만이 성분 A)로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 임의로 플루오르화 또는 과플루오르화된 알칸이 희석제 C)로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 퍼플루오로옥탄이 C)에서의 알칸으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 이소시아네이트 성분 A) 대 희석제 C)의 중량 비가 1:10 내지 1:1로 설정되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 중량 비가 1:5 내지 1:2인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 반응이 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 2-상 계에서 유기 디이소시아네이트를 올리고머화함으로써 낮은-단량체 유기 폴리이소시아네이트를 제조하는 신규의 공업적 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

올리고머성 폴리이소시아네이트의 제조는 오래 전부터 공지되었다 (H. J. Laas et al, J. Prakt Chem. 336, 185-200 (1994); EP 755 954, EP 798 299, EP 508 313). 따라서 소정의 전환율이 도달할 때까지 존재하는 이소시아네이트 기의 일부가 반응에 의해 소모되고, 그 후 잔존하는 단량체를 예를 들면 증류에 의해 제거하는, 매우 광범하게 다양한 올리고머화 반응이 기재되었다. 올리고머화 반응으로, 매우 광범하게 다양한 형성 메카니즘이, 촉매 삼량체화, 이량체화, 카보다이미드화, 알로파네이트화, 비우레트화, 요소 형성 및 유기 디이소시아네이트의 우레탄화의 형태로 수립되었다. 전형적으로, 용매나 희석제 없이, 벌크로, 디이소시아네이트 성분

의 이소시아네이트 기의 10% 내지 40%를 올리고머화 반응시킨다. 촉매의 비활성에 의해 반응이 중지되었을 때, 이는 일반적으로 비교적 높은 분율의 출발 이소시아네이트를 반응 혼합물에 남긴다. 예를 들면 박막 증류기에서 후속되는 증류에 의한 분리는 결국 0.5% 미만, 종종 0.1% 미만의 잔류 단량체 함량을 갖는 생성물을 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 용매 없는 반응에 영향을 주는 단점은 높은 반응 포텐셜이며, 이는 통상적으로 고도로 발열성인 (따라서 반응 혼합물의 온도에서 급격한 증가를 수반하는) 반응의 경우, 제어되지 않는 반응 과정을 초래하며 따라서 공정 엔지니어링의 관점에서 복잡한 작동 차단 메커니즘에 의해 경계되어야 한다. 또한, 반응의 도중에 점도의 현저한 상승이 있으므로, 상당한 공정 엔지니어링 문제를 일으킨다. 모든 장치가 넓은 온도 범위 및 점도 범위에 대하여 고안되어야 하므로, 적정 범위에서 작동되지 않는다.
- [0004] 비교적 많은 양의 용매 첨가에 의해 반응 포텐셜이 낮아지는 경우, 상기 용매는 반응 혼합물에 남게 되고, 가능하다면 증류에 의해 제거되어야 하는데, 이는 고비용이며 불편하다.
- [0005] 상기 반응이 예를 들면 하나 이상의 교반되는 탱크에서 연속적으로 수행될 경우, 커스케이드 반응기에서의 역혼합의 경우는, 수득되는 폴리이소시아네이트에서 같은 특성을 수득하기 위해 배치 반응의 경우에서보다 더 이른 단계에서 반응이 종결되어야 함을 의미한다. 이러한 전환율의 손실(미반응 출발 디이소시아네이트의 증가된 양)은 더 높은 증류 성능 및 상당한 별도의 복잡함과 비용에 의해 보상되어야 한다. 여기에서 더욱 바람직한 것은 올리고머화 도중 새로운 디이소시아네이트의 공급이 없는 배치 반응일 것이다. 그러나, 이러한 반응 체제의 방식, 및 따라서 배치 크기는 열 제거에 대한 필요 및 기술적으로 실현가능한 냉각 시스템에 의해 제한된다.
- [0006] 이소시아네이트 반응이, 마찬가지로 하나의 가능성인 관 반응기에서 수행되는 경우, 관의 넓은 표면적이 심한 침착과 오염 현상을 초래하고, 이것이 공장의 때이른 청소에 대한 필요성을 초래할 수 있다. 피할 수 없는 침착의 형성은 관 벽에서 조악한 온도 전이, 및 따라서 비교적 급격한 온도 불균일성을 초래한다. 이는 품질(예, 색상) 뿐만 아니라 제조 시 제품의 수율에도 영향을 준다.
- [0007] 그러므로 본 발명의 목적은 이러한 단점을 없애주는 낮은-단량체-함량의 폴리이소시아네이트를 제조하는 보편적인 방법을 제공하는 것이었다.

과제의 해결 수단

- [0008] 이하에 상세히 기재하는 바, 본 발명의 방법에 의해 상기 목적이 성취될 수 있음이 입증되었다.
- [0009] 본 발명은
- [0010] A) 60 중량% 이상의 1종 이상의 디이소시아네이트 및 40 중량% 이하의 1종 이상의 모노이소시아네이트 및/또는 3 이상의 관능성을 갖는 1종 이상의 이소시아네이트로 이루어진 이소시아네이트 성분,
- [0011] B) 임의로는 촉매 B1) 및/또는 임의로는 반응성 성분 B2)
- [0012] 을 희석제 C) 중 소적의 형태로 0 내지 200℃의 온도에서 올리고머화에 의해 반응시키며, 이어서 상 분리가 일어나고; 상 분리 이전, 도중 또는 이후에 임의로는 촉매 독 D)를 가하여 반응을 중지시키고; 이어서 상기 이소시아네이트 상에 존재하는 폴리이소시아네이트를 과량의 단량체로부터 유리시키는 것을 특징으로 하는, 1.0 중량% 미만의 잔류 단량체성 이소시아네이트 함량을 갖는 폴리이소시아네이트의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 이소시아네이트 성분 A)는 모든 이소시아네이트-기-함유 유기 화합물, 및 적어도 60 중량%, 바람직하게는 80 중량%, 더욱 바람직하게는 95 중량%의 디이소시아네이트 함량을 포함하는 혼합물을 의미한다. 이소시아네이트 성분이 디이소시아네이트 만을 함유하는 것이 매우 특히 바람직하고, 더욱 특별하게는 1종의 디이소시아네이트 만이 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이소시아네이트 성분 A)에 사용될 수 있는 이소시아네이트로 주어질 수 있는 예는 스테아릴 이소시아네이트 및 나프틸 이소시아네이트와 같이 지방족, 지환족, 방향지방족 또는 방향족 부착된 이소시아네이트 기를 갖는 통상의 모노이소시아네이트, 예를 들면, 1,4-디이소시아네이트로부터, 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI), 2-메틸-

1,5-디이소시아네이트토펜탄, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이트헥산, 1,10-디이소시아네이트데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸시클로헥산 (IMCI), 비스(이소시아네이트메틸)노르보난, 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트톨루엔 (TDI), 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄 및 그보다 고급 상동물, 1,5-디이소시아네이트나프탈렌, "디프로필렌 글리콜 디이소시아네이트" (2-(2-이소시아네이트프로폭시)-1-프로필 이소시아네이트, 1,1'-옥시디-2-프로필 이소시아네이트 및 2,2'-옥시디-1-프로필 이소시아네이트)와 같이 지방족, 지환족, 방향지방족 및/또는 방향족이 부착된 이소시아네이트 기를 갖는 디이소시아네이트, 예를 들면 4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,8-디이소시아네이트 (노난 트리아이소시아네이트) 또는 1,6,11-운데칸 트리아이소시아네이트와 같은 트리아이소시아네이트 및/또는 그보다 고급의 다관능성 이소시아네이트, 또는 예를 들면, 상기 이소시아네이트 화합물의 임의의 원하는 혼합물을 포함한다.

[0015] 상기 언급된 이소시아네이트의 임의의 원하는 혼합물이 상기 나타난 중량 한계 내에서 사용될 수 있다.

[0016] 지방족이 부착된 이소시아네이트 기를 함유하는 이소시아네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. HDI, IPDI, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄을 이소시아네이트 성분 A)로 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0017] 촉매 B1)으로, 예를 들면 문헌[H. J. Laas et al., J. Prakt. Chem. 336, 185-200 (1994)] 및 그 안에 인용된 문헌; EP 755 954, EP 798 299에 구체화된 종류의 임의의 원하는 삼량체화, 이량체화, 카르보디이미드화 및 알로파네이트화 촉매를 사용하는 것이 가능하다. 촉매 B1)의 예로 다음의 것들이 언급될 수 있다: 납(II) 아세테이트, 납(II) 2-에틸헥사노에이트, 예를 들면 페놀과 디메틸아민의 반응 생성물과 같은 마니히 염기, 또는, 적절한 경우 에폭시드와의 혼합물로, 디아자비스클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민과 같은 3차 아민, 또는 산화물, 수산화물, 탄산염, 알콕시드 또는 페녹시드와 같은 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물, 및 또한, 적절한 경우 복합체 형성 작용을 갖는 직쇄 폴리에테르 또는 크라운 에테르의 존재 하에, 약한 지방족 또는 지환족 카르복실 산의 금속염. 적합한 촉매 B1)은 추가로, 예를 들면, 적절한 경우 페놀 또는 카르복실산과의 첨가 화합물 형태인, 트리스(디메틸아미노프로필)헥사히드로트리아진^(®) Polycat 41, 제조원: Air Products)이다. 촉매 B1)으로 매우 적합한 것은 트리메틸벤질암모늄 히드록시드^(®) Triton B, 제조원: Merck KGaA, 독일), 메틸폴린 또는 히드록시알킬암모늄 카르복실레이트 또는 사차 암모늄 플루오라이드와 같은 사차 암모늄 염기이다. 예시된 암모늄 염 외에, 상응하는 포스포늄 염 또는 포스핀이 촉매 B1)으로 사용될 수도 있다. 아미노실란이 촉매 B)로서 또 한 부류의 화합물이며, 그 한 예는 헥사메틸디실라잔(HMDS)이다.

[0018] 촉매는 소적 형성 이전 또는 이후에, 적절한 경우 용매 또는 예를 들면 알코올 같은 반응성 화합물 중 용액으로 계량된다. 이 경우, 이소시아네이트 성분을 기준으로 한 양은 1 ppm 내지 5%, 바람직하게는 5 ppm 내지 0.5%, 더욱 바람직하게는 10 ppm 내지 0.1%의 범위이다. 전형적으로 촉매는 소적 형성 직전에 이소시아네이트 성분 내로 도입된다. 그러나 먼저 촉매를 희석제에 (예를 들면 노즐 분사 분산기를 이용하여) 용해 또는 분산시키는 것이 가능하며 유리하다. 이 때 촉매는 상기 상으로부터 이소시아네이트 소적 내로 미분된 형태로 이동한다. 또 다른 과정은 먼저 이소시아네이트와 비-용매 희석제 C)의 불균질 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 이소시아네이트 소적을 함유하는 촉매 B1)의 교반되는 혼합물 내에 계량해 넣는 것이다.

[0019] 촉매 B1) 대신, 반응성 성분 B2)의 첨가를 통해, 즉 물, 저분자량 알코올 또는 아민 또는 1 내지 6 개의 관능기 단위를 갖는 상응하는 혼합물의 첨가를 통해, 이소시아네이트 성분 A)의 올리고머화를 일어나게 하는 것도 가능하다. 1 내지 3 개의 OH 기 및 32 내지 300 g/mol 사이의 분자량을 갖는 알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 아민은 바람직하게는 분자량 350 g/mol 이하의 모노아민 및 디아민이다. 여기에서 양은 디이소시아네이트 성분 A)의 양을 기준으로 30 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 내지 20 중량% 사이, 매우 특히 바람직하게는 2 중량% 내지 10 중량% 사이이다.

[0020] 비우레트 구조를 함유하는 폴리이소시아네이트가 제조될 경우, 예를 들면 반응성 성분 B2)로 아민과의 반응의 결과, 아민을 희석제 C)에 바람직하게는 미리 분산시킨 다음, 분산된 이소시아네이트 소적과 반응시킨다. 그러나, 이소시아네이트를 희석제 C)에 소적의 형태로 유화시키고, 상기 불균질 혼합물에 상승된 온도에서 아민을 가하는 것도 마찬가지로 가능하다.

[0021] 알코올은 2-상 반응 도중 우레탄 및/또는 알로파네이트를 초래하고; 아민은 비우레트 구조를 초래한다.

- [0022] 상기 과정을 이용하여, 반응성 성분 B2) 뿐만 아니라, 물론, 이소시아네이트와 알코올의 반응을 촉진하여 우레탄 및/또는 알로파네이트를 형성하거나 이소시아네이트와 아민의 반응을 촉매하여 비우레트를 형성하는 촉매 B1)을 또한 사용하는 것이 가능하다. 이러한 맥락에서 응용되는 알로파네이트화 촉매는 위에서 이미 기재한 화합물들이다. 사용될 수 있는 우레탄화 촉매는 예를 들면 디부틸주석 디라우레이트 (DBTL) 또는 비스무트 트리 스네오데카노에이트 (Coscat 83) 같은 Sn, Zn 또는 Bi 화합물과 같은 아민, 금속 염 등 공지의 화합물이다.
- [0023] 이소시아네이트 소적은, 추출 공정의 경우 전형적인, 예를 들면 회석제 C) 내에 도입되기 이전 또는 이후 분무화에 의한 강력한 교반 등에 의해 생성될 수 있다. 예를 들면, 노즐 분사 분산이 미세한 소적을 생성하는 적합한 방법이다. 이러한 경우 소적 크기는 직경 5 mm 이하의 범위이다. 바람직하게는 상기 소적 크기는 0.1 μm 내지 1 mm, 더욱 바람직하게는 1 μm 내지 1 mm, 매우 바람직하게는 10 μm 내지 1 mm이다. 일반적으로 말해서, 에멀션을 일정 시간 동안 안정화하기 위해 반응 도중 강력한 교반이 수행되지만, 펌프 주입된 회로 내 2-상 액체 혼합물을 다시 분무화하는 것도 마찬가지로 가능하다.
- [0024] 회석제 C)는 반응 조건 하에 액체이고 이소시아네이트 성분 A)나 형성되는 폴리이소시아네이트를 용해시키지 않는 모든 화합물이다. 이소시아네이트 성분의 회석제 내 잔류 용해도는 10 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미만이다. 반대로, 상기 회석제의 이소시아네이트 성분 A) 중 및 폴리이소시아네이트 중 용해도는 10 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미만이다.
- [0025] 극성 용매로 언급될 수 있는 예는 물이다. 그러나, 바람직하게는, 실록산 화합물, 플루오로(시클로)알킬 화합물, 퍼플루오로(시클로)알킬 화합물, 퍼클로로(시클로)알킬 화합물, 클로로플루오로(시클로)알킬 화합물 또는 탄화수소와 같은 소수성 화합물이 사용된다. 특히 바람직한 것은 플루오르화된 알칸 및/또는 과플루오르화된 알칸을 포함하는 알칸이다. 매우 특히 바람직한 것은 퍼플루오로옥탄이다.
- [0026] 예를 들면, 낮은 분자량의 중합체 및/또는 어택틱 구조를 갖는 중합체와 같이, 사용 조건 하에 액체인 비-관능성 중합체가 또한 적합하다. 특히, 적절한 경우, 낮은 중합도를 갖는 클로로- 및/또는 플루오로-치환된 것일 수 있는 액체 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트가 극히 비혼화성이며 따라서 회석제 C)로 적합하다.
- [0027] 회석제는 바람직하게는 이소시아네이트 성분 A)에 대하여 비반응성이다.
- [0028] 반응 도중 이소시아네이트 성분 A) 대 회석제 C)의 중량 비는 1:20 내지 5:1, 바람직하게는 1:10 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 1:5 내지 1:2로 설정된다.
- [0029] 반응 조건 하에 회석제 C)의 밀도는 이소시아네이트 성분 A)의 밀도 및 수득되는 반응 혼합물의 밀도와 상이해야 한다.
- [0030] 올리고머화 반응은 0 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 40 내지 80℃의 온도로 2-상계에서 수행된다.
- [0031] 적절한 경우, 반응은 회석제의 분리 이전, 도중 또는 이후 촉매 독 D)를 가함으로써 종결된다. 이러한 종류의 화합물은 예를 들면 문헌[H. J. Laas et al., J. Prakt Chem. 336, 185-200 (1994)] 및 거기에 인용된 문헌; EP 755 954, EP 798 299에 기재되어 있다. 중지제라고도 불리는 촉매 독으로 적합한 것은, 사용되는 촉매의 성질에 따라, 예를 들면 인산 또는 아인산 또는 이들의 에스테르, 염산, 카르복실산 또는 카르보닐 클로라이드(예, 벤조일 클로라이드), 메틸 톨루엔술포네이트 또는 저급 알코올(예, 부탄올)과 같은 산, 산 유도체, 알킬화제 또는 알코올이다. 바람직한 중지제는 인산 또는 아인산 에스테르이다. 그러나, 화학적 중지 외에, 예를 들면 60 또는 80℃보다 높은 온도로 예를 들면 30 분 내지 수 시간 동안 가열하여, 열 분해에 의해 촉매를 비활성화함으로써 반응을 열에 의해 중지하는 것도 마찬가지로 가능하다. 바람직하게는, 반응은 촉매 독을 가하여 중지된다.
- [0032] 반응 후, 그리고 적절한 경우, 촉매 독의 첨가에 의한 중지 후, 두 상은 소적들의 단일화에 의해 2 개의 별도 상 영역으로 분리된다. 이는 예를 들면 반응 혼합물을 가만히 두어 분리시키거나 반-투과성 분리 층을 이용하는 분리를 수행함으로써 일어날 수 있다. 이렇게 하여 생성되고 회석제로부터 분리된 조 생성물을 이어서 예를 들면 증류, 예를 들면 2-단계 낙하-필름/박막 증발에 의해, 폴리이소시아네이트 성분과 출발 디이소시아네이트로 분리한다. 이러한 경우, 폴리이소시아네이트 성분 중 단량체성 디이소시아네이트의 남아있는 비율은 1.0 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.15 중량% 미만이다. 그러나, 존재하는 조 혼

합물을 상 분리하지 않고 회석제의 증류 분리 및 이어서 단량체성 디이소시아네이트의 증류 분리에 의해 단리하는 것도 마찬가지로 가능하다.

[0033] 반응이 2-상 계에서 연속적으로 수행되는 경우, 이소시아네이트 성분 A)는 예를 들면 회석제로 채워진 컬럼(실린더)에서 예를 들면 위로부터 또는 아래로부터의 분무화에 의해 소적 형태로 전환될 수 있다. 적절한 경우 펌프 순환 및 외부 냉각 또는 가열에 의해 움직이는 소적에 대한 반대-흐름에서 회석제의 침착에 의해 소정의 반응 온도가 설정될 수 있다. 촉매 또는 반응성 성분은 혼합 이전에 이소시아네이트 성분 내에 도입될 수 있다. 또 다른 가능성은 촉매를 따로따로 회석제에 용해 또는 분산시키는 것이다.

[0034] 연속 방식의 경우, 반응은 밀도 차이로 인하여 소적과 함께 컬럼을 따라 일어나서, 바닥으로 하강하거나 회석제에 대하여 상승한다. 상단 또는 하단 경계에서, 이제 상 분리가 일어나며, 그로부터 폴리이소시아네이트 조 용액을 회수하여 추가로 후처리하고, 적절한 경우 중지시킬 수 있다. 상 분리는 별도의 용기에서 연속적으로 또는 비연속적으로 수행될 수도 있다. 오염될 수도 있는 회석제는 상 분리 후 분리해내어 예를 들면 필요에 따라 증류에 의해 마찬가지로 후처리될 수 있다.

[0035] 상기 공정에 의해 수득된 폴리이소시아네이트 수지는 실온에서 고체 또는 액체이다. 빈번히, 이들은 용매에 용해된다.

[0036] 용매로서, 예를 들면 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산, 클로로벤젠, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 글리콜 아세테이트, 펜틸 아세테이트, 헥실 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아세톤, N-메틸피롤리돈, 메틸 에틸 케톤, 백색 주정, 솔벤트 나프타 (Solvent Naphtha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® 및 디아솔®이라는 상품명으로 시판되는 더욱 고도로 치환된 방향족 물질과 같이, 폴리우레탄 화학에서 통상적인 임의의 원하는 회석제가 사용될 수 있다. 용매 혼합물에서, 적절한 경우, 중 벤젠, 테트라린, 데칼린 및 6 개를 초과하는 탄소 원자를 갖는 알칸과 같은 극성이 낮은 용매, 및 또한 상기 용매의 혼합물의 분율이 존재할 수도 있다. 용매가 사용된다면, 용매 중 폴리이소시아네이트의 농도는 이 경우에 30 내지 95 중량%, 바람직하게는 50 내지 90 중량% 고형분(SC)으로 설정된다.

[0037] 또한, 예를 들면 이량체화 반응 및/또는 삼량체화 반응과 같은 올리고머화 반응이 종료된 후, 반응 생성물은 저분자량의 화합물 및/또는 중합체성 히드록실 기를 함유하는 화합물, 및/또는 예를 들면 보호 물질로 더 개질될 수 있다.

[0038] 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리이소시아네이트는 대기 습기의 영향 하에 경화될 수 있는 가치있는 피복 재료이다. 바람직하게는 이들은 통상적인 이소시아네이트-반응성 화합물과 함께 2-성분 계에서 가교제로 사용된다. 이들은 예를 들면 히드록시-관능성 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리부타디엔 및 상기 언급된 히드록시-관능성 중합체의 혼성 형태 또는 혼합물을 포함한다.

[0039] 뿐만 아니라, 저분자량 디올 및 폴리올, 이량체 및 삼량체 지방 알코올 및 또한 아미노-관능성 화합물이 2-성분 계에 사용될 수 있다.

[0040] 보호된 이소시아네이트-반응성 화합물을 이용하여 1-성분 계를 조제하는 것도 가능하다; 또한, 본 발명의 방법에 의해 제조된 생성물은 보호된 형태로 또는 피복 재료에 사용될 수도 있다. 이 경우, 건조는 예를 들면 120 °C 내지 약 230°C를 초과하는 비교적 높은 온도에서 수행된다.

[0041] 본 발명의 공정 생성물 외에, 예를 들면 통상의 습윤제, 유동 조절제, 벗김 방지제, 발포방지제, 용매, 실리카, 규산 알루미늄 및 고-비점 왁스 등의 무광택제, 예를 들면 점도 조절제, 안료, 염료, UV 흡수제 및 열 분해 및/또는 산화성 분해에 대한 안정화제와 같은 여타 보조제 및 보조물질이 피복에 사용될 수 있다.

[0042] 수득된 피복 재료는 예를 들면 목재, 플라스틱, 가죽, 종이, 직물, 유리, 세라믹, 플라스터, 석공술, 금속 또는 콘크리트와 같은 임의의 원하는 기질을 피복하는 데 사용될 수 있다. 이들은 분무, 도포, 유동 피복, 붓기, 침지 및 롤 피복과 같은 통상의 적용 방법에 의해 적용될 수 있다. 상기 피복 재료는 투명한 피복 재료의 형태로서 및 또한 안료 첨가된 피복 재료의 형태로 사용될 수 있다.

[0043] 본 발명의 생성물로부터 제조된 피복은 수 분 내지 수 시간에 걸쳐 일반적으로 20°C에서 경화되어 높은 품질의 피복을 제공한다. 경화는, 그렇지 않으면, 더 낮은 온도(-5°C까지)에서, 또는 200°C에 이르는 더 높은 온도에서 촉진된 형태로 수행될 수 있다.

[0044] **실시예**

[0045] 이하의 본 발명 실시예 및 비교예는 본 발명의 예시하고자 함이며, 이를 제한하고자 함이 아니다. "부" 및 "%"로 나타낸 모든 데이터는 중량에 관한 것이다. NCO 함량은 DIN 53 185에 준하여 측정되었다. 동적 점도는 플레이트/원뿔 측정 설정을 이용하여 안톤 파르 (Anton Paar) MCR 51 레오미터를 이용하여 23℃에서 측정하였다. 상이한 전단 속도에서의 측정은 기재된 본 발명의 폴리이소시아네이트의 레올로지가 이상적인 뉴턴 액체의 것에 해당하였음을 확인하였다. 그러므로 전단 속도는 언급할 필요가 없다.

[0046] **실시예 1 (본 발명)**

[0047] 탑재된 응축기 및 건조 관, 질소 장치, 온도계 및 교반 장치를 갖는 1-리터 들이 4-구 둥근-바닥 플라스크에 400 g의 퍼플루오로옥탄과 함께 100 g의 HDI를 넣고, 상기 초기 충전물을 60℃로 가열하였다. 이 시점에서, 교반 장치를 높은 교반 속도(400 rpm)로 설정하여 이소시아네이트 성분의 회석제 내에서의 미분(분산)을 수행하였다. 60℃의 일정한 온도가 이루어지면, 2 g의 촉매 용액(트리메틸벤질암모늄 히드록시드, 메탄올/2-에틸헥산을 중 1.0% 농도)을 적하 깔때기로 가함으로써 (약 5 분에 걸쳐) 반응 혼합물을 반응시켰다. 30 분에 걸쳐 5℃ 만큼 온도를 상승시켰다. 이 온도에서 교반을 계속하였다. 90 분의 반응 시간에 걸쳐, 반응 혼합물은 매우 고도로 유동성이었고 쉽게 교반가능하였다. 수욕을 이용하여 식힘으로써 발열반응의 열을 제거하는 것이 용이하였다. HDI 상이 39.0%의 NCO 함량에 도달했을 때, 0.5 g의 디부틸 포스페이트를 가하여 반응 혼합물을 중지시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 2 시간 동안 더 교반하고 실온까지 식혔다. 교반기를 중지한 후, 상들을 분리하였다. 수득되는 폴리이소시아네이트 상을 박막 증류에 의해 후처리하여 다음 특성을 갖는 생성물을 수득하였다:

[0048] NCO 함량: 21.7%

[0049] 점도: 2800 mPas

[0050] 유리 HDI 함량: 0.1% (GC 분석)

[0051] 퍼플루오로옥탄 함량: < 0.05% (GC 분석)

[0052] **실시예 2 (본 발명 아님; 비교 실험)**

[0053] 실시예 1에서와 같은 조건 하에, 퍼플루오로옥탄을 가하지 않고 500 g의 HDI를 10 g의 촉매 용액(HDI를 기준으로 동일한 촉매 농도)과 60℃에서 반응시켰다. 짧은 인큐베이션 시간 후, 온도는 4 분에 걸쳐 거의 40℃만큼 상승하였고, 수욕을 이용하여 60℃까지 내리는 데 약간의 노력을 기울였다. 반응 혼합물은 황색으로 변색되었고, 점도는 현저하게 증가하였다. 정확히 30 분 후, NCO 함량은 31.6% 값까지 떨어졌다. 2 g의 디부틸 포스페이트를 가하여 반응을 즉시 중지시켰다. 낮은 NCO 함량은 실시예 1에 비하여 훨씬 더 높은 분자량 및 높은 점도의 생성물을 시사했기 때문에, 심하게 굳은 반응 혼합물을 후처리할 여지가 없었다.

[0054] 본 발명의 경우(실시예 1), 촉매를 과량 첨가하는 것은 안전에-결정적인 상황을 초래하지 않으며; 온도는 거의 일정하게 유지될 수 있고, 점도의 변화가 없으므로 교반 능력에도 변화가 없다. 효과적인 열 흡수 및 열 제거가 임의의 시간에 가능하다. 반대로, 본 발명이 아닌 경우 (실시예 2), 소규모 임에도 불구하고 (높은 표면적 및 따라서 효과적인 냉각이 관련된), 크게 부정적인 온도 효과 및 점도 효과가 인지된다. 이러한 종류의 온도 불연속성은 산업적 규모에서는 관리불가능하다.

[0055] **실시예 3 (본 발명)**

[0056] 탑재된 응축기 및 건조 관, 질소 장치, 온도계 및 교반 장치를 갖는 5-리터 들이 4-구 둥근-바닥 플라스크에 1200 g의 HDI를 넣고, 상기 초기 충전물을 감압 하에 3 회 탈기하고, 각 경우 N₂로 덮었다. 2400 g의 경 벤젠 (비점 80-95℃)을 유입시키고, 충전물을 60℃로 가열하였다. 강력한 교반을 400 rpm에서 수행하여 이소시아네이트 성분의 회석제 내에서의 미분(유화)을 수행하였다. 60℃의 온도에서 시작하여, 약 60 분에 걸쳐 27 g의 촉매 용액(트리메틸벤질암모늄 히드록시드, 2-에틸헥산을/2-에틸-1,3-헥사디올 중 0.5% 농도)을 분할하여 가함으로써 2-상 반응 혼합물을 반응시켰다. 고온의 수욕으로 서서히 식히면서 온도를 60-65℃로 유지하였고; 눈에 띄는 발열은 관찰되지 않았다. 70 분의 반응 시간에 걸쳐, 반응 혼합물은 매우 고도로 유동성을 유지하였고 쉽게 교반가능하였다. 전체 혼합물에 대하여 13.7%의 NCO 함량에 도달했을 때, 5.5 g의 2 중량% 농도의 디부틸 포스페이트의 HDI 중 용액을 가하여 반응 혼합물을 중지시킨 다음, 30 분 동안 교반하였다. 상 분리 후, 경 벤젠 상을 분리해내고, 경 벤젠으로 포화된 폴리이소시아네이트 상을 80℃/10 mbar에서 낮은 보일러로부터 먼저 유리해낸 후, 조 삼량체를 박막 증류에 의해 후처리하였다. 이는 다음 특성을 갖는 폴리이소시아네이트를 제공

하였다:

[0057] NCO 함량: 19.9%

[0058] 점도: 4300 mPas

[0059] 유리 HDI 함량: < 0.03% (GC 분석)