



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월02일  
(11) 등록번호 10-0855926  
(24) 등록일자 2008년08월27일

(51) Int. Cl.  
*C08G 18/22* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2003-7005011  
(22) 출원일자 2003년04월09일  
심사청구일자 2006년10월10일  
번역문제출일자 2003년04월09일  
(65) 공개번호 10-2003-0038805  
(43) 공개일자 2003년05월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2001/003144  
국제출원일자 2001년10월11일  
(87) 국제공개번호 WO 2002/31014  
국제공개일자 2002년04월18일  
(30) 우선권주장  
0013162 2000년10월13일 프랑스(FR)  
0013161 2000년10월13일 프랑스(FR)  
(56) 선행기술조사문헌  
US05430122 A1  
전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자  
로디아 쉬미  
프랑스 93300 오버빌러스 튀 드 라 에 꼬르 40  
(72) 발명자  
베르나르장-마리  
프랑스에프-69440모르낭생-로랑다고니루뜨뒤라르  
쥬  
주쉴베르나르  
프랑스에프-33400팔링스끌로스뒤오까르3  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

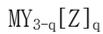
심사관 : 최차희

(54) 불소화 및 3가 금속산염의 우레탄을 형성하기 위한촉매로서의 용도, 이를 함유하는 조성물 및 이를 사용하는방법

(57) 요약

본 발명은 우레탄을 형성하기 위한 신규한 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매는 하기 화학식을 특징으로 한다:

[화학식 I]



[식 중, Z 는 초강산의 음이온에 상응하는 라디칼이며, 이의 핵뎨 상수는 13 이상, 유리하게는 13 초과이다;

M 은 3가 금속, 바람직하게는 루이스 산을 형성하는 것으로 공지된 것을 나타낸다;

Y 는 음이온 또는 1가 음이온성 관능기이다;

q 는 1 내지 3 (경계 포함)에서 유리하게 선택된 정수이다].

본 발명은 페인트에 적용가능하다.

(72) 발명자

**라뵘르뜨크리스띠앙**

프랑스에프-31320까스파네-폴로장아브뉴뒤폴루즈30

**뚜쌍스띠에리**

프랑스에프-33400팔링스뤼라피뜨25

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 필리핀

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키

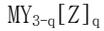
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 (I) 에 상응하는 화합물을 트랜스카르바미화 촉매로서 사용하는 방법:

[화학식 I]



[식 중, Z 는 초강산의 음이온에 상응하는 라디칼이며, 이의 핵전 상수는 13 이상이다;

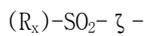
M 은 3가 금속을 나타낸다;

Y 는 1가 음이온 또는 음이온성 관능기이다;

q 는 1 내지 3 (경계 포함)에서 선택된 정수이다].

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, Z 가 하기 화학식인 것을 특징으로 하는 사용 방법:



[식 중, R<sub>x</sub> 는 불소, 또는 술폰 관능기를 동반하는 탄소가 퍼할로겐화된 라디칼이다,

ζ 는 산소 또는 전자 끌개 라디칼에 의해 일치환된, 또는 식 (R'<sub>x</sub>)-SO<sub>2</sub>-[식 중, R'<sub>x</sub> 는 R<sub>x</sub> 와 동일한 라디칼로부터 선택됨]의 라디칼에 의해 일치환된 V족의 원자이다].

**청구항 3**

제 2 항에 있어서, ζ 가 산소인 것을 특징으로 하는 사용 방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 트랜스카르바미화 반응은 우레아 관능기(>N-CO-N<)가 카르바메이트 관능기(>N-CO-O-)로 전환되는 반응을 포함하는 것을 특징으로 하는 사용 방법.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 우레탄 관능기의 전구체가 마스크화된 이소시아네이트 관능기인 것을 특징으로 하는 사용 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 마스크화제, 또는 그들이 2개 이상일 때 그들 중 하나 이상이 비등점이 150℃ 미만인 포화 알콜, 페놀, 옥심 및 히드록시아미드로부터 선택되는 히드록실화 관능기를 동반하는 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 사용 방법.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서, 마스크화제, 또는 그들이 2개 이상일 때 그들 중 하나 이상이 >NH 관능기를 나타내는 화합물, 2차 아민 또는 5원 방향족 질소환으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 사용 방법.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 금속이 3 미만의 원자를 나타내지 않는 금속인 것을 특징으로 하는 사용 방법.

**청구항 10**

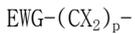
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 금속이 4 주기 초과인 주기에 속하는 것을 특징으로 하는 사용 방법.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 금속이 란타니드 또는 비스무트인 것을 특징으로 하는 사용 방법.

**청구항 12**

제 2 항에 있어서,  $R_x$  가 하기 화학식인 것을 특징으로 하는 사용 방법:



[식 중, 동일하거나 상이한 X 기는, 하나 이상의 X기가 불소, 또는 황에 연결된 탄소에 의해 동반되는 불소인 조건에서, 염소, 불소 또는 식  $C_nF_{2n+1}$  (n 은 5 이하의 정수임) 의 라디칼을 나타낸다;

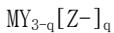
p 는 2 이하의 정수를 나타낸다;

EWG 는 가능한 관능기가 반응 조건하에서 불활성인 전자 끌개 기(즉, 0 초과와  $\sigma_p$  임), 불소 또는 식  $C_nF_{2n+1}$  (n 은 8 이하의 정수임)의 퍼플루오르화 잔기를 나타내며,  $R_x$  의 전체 탄소수는 1 내지 15 이다].

**청구항 13**

히드록실화 화합물과 이소시아네이트, 및 하기 화학식 (I)에 상응하는 하나 이상의 화합물과의 반응으로 수득될 수 있는 하나 이상의 카르바메이트를 포함하고, 1차 폴리올 또는 알콜을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 I]



[식 중, Z 는 초강산의 음이온에 상응하는 라디칼이며, 이의 햄멧 상수는 13 이상이다;

M 은 3가 금속을 나타낸다;

Y 는 1가 음이온 또는 음이온성 관능기이다;

q 는 1 내지 3 (경계 포함)에서 선택된 정수이다].

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

제 13 항에 있어서, 상기 히드록실화 화합물이 150°C 이하의 온도에서 휘발성인 알콜 및 히드록실화 마스크화제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 16**

제 13 항에 있어서, 상기 히드록실화 화합물이 메탄올인 것을 특징으로 하는 조성물.

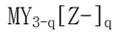
**청구항 17**

제 13 항에 있어서, 상기 히드록실화 화합물이 마스크화제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 18**

트랜스카르바미화 촉매로서, 하기 화학식 (I) 에 상응하는 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 트랜스카르바미화 방법:

[화학식 I]



[식 중, Z 는 초강산의 음이온에 상응하는 라디칼이며, 이의 햄뎃 상수는 13 이상이다;

M 은 3가 금속을 나타낸다;

Y 는 1가 음이온 또는 음이온성 관능기이다;

q 는 1 내지 3 (경계 포함)에서 선택된 정수이다].

### 청구항 19

제 18 항에 있어서, 트랜스카르bam화 반응이 100 내지 200℃ 의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 명세서

#### 기술분야

- <1> 본 발명의 주제는 신규한 트랜스카르bam화(transcarbamation) 촉매이다. 본 발명은 더욱 구체적으로 주석을 기초로 하지 않는 신규한 촉매의 용도에 관한 것이다.

#### 배경기술

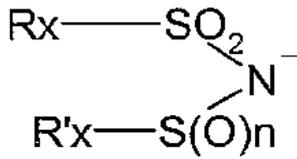
- <2> 이소시아네이트는 이들의 높은 반응성 및 상대적인 독성 때문에 종종 유도된 형태 또는 마스크화된(masked) 형태로 사용된다. 이런 유도된 형태 또는 마스크화 형태는 그의 이점에 상응하는 단점을 나타내는데, 즉 매우 반응성은 아니며, 결과적으로 반응이 산업적으로 허용가능한 온도에서 발생할 수 있도록 하기 위한 촉매의 사용을 요구한다.
- <3> 마스크화된 이소시아네이트는 이소시아네이트의 모든 적용에, 즉 페인트, 바니시 및 더욱 일반적으로 코팅, 접착제 및 약간의 특수 중합체에 사용될 수 있다.
- <4> 가장 널리 사용되는 촉매는 디알킬틴 알카노에이트이며, 이중 가장 잘 공지된 것은 디부틸틴 디라우레이트이다. 그러나, 일부 적용의 경우, 디부틸틴 디라우레이트는 불충분한 활성을 나타내며, 결과적으로 매우 높은 농도에서 사용하는 것이 필수적이다.
- <5> 이들 (트랜스)카르bam화 촉매는 폴리우레탄, 특히 지방족 폴리우레탄의 제조를 가능하게 한다.
- <6> 그러나, 주석염은 그들의 사용에 치명적인 독성이 알려져 있어, 결과적으로 많은 적용에서 그들을 이러한 단점을 나타내지 않는 화합물로 대체하려는 시도가 행해지고 있다.
- <7> 또한, 산업은 현존하는 촉매보다 더 나은 촉매 활성을 갖는 화합물을 항상 주시하고 있다.
- <8> 폴리우레탄 분야에서 기준으로서 가장 널리 사용되는 촉매는 디부틸틴 디라우레이트이다.

#### 발명의 상세한 설명

- <9> 따라서, 본 발명의 목적 중 하나는 적어도 디부틸틴 디라우레이트만큼의 활성이 있으며 주석을 기초로 하지 않는 카르bam화 촉매를 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 또다른 목적은 폴리우레탄, 특히 지방성의 폴리우레탄의 합성에 사용될 수 있는 촉매를 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명의 또다른 목적은 마스크화된 폴리이소시아네이트로부터 폴리우레탄의 합성을 수행할 수 있는 선행하는 형태의 촉매를 제공하는 것이다.
- <12> 본 발명의 또다른 목적은 가벼운 알킬 카르바메이트로부터 출발하여 폴리우레탄을 야기하는 트랜스카르bam화를 수행할 수 있는 촉매를 제공하는 것이며; 여기서 용어 "알킬" 은 일반적인 압력에서 150℃(유효숫자 2자리) 이하, 유리하게는 100℃(유효숫자 2자리) 이하의 비등점을 갖는 알콜에 상응한다.
- <13> 본 발명의 또다른 목적은 우레탄 또는 폴리우레탄이 코팅(바니시 또는 페인트)에서 바인더로서 사용될 때 사용

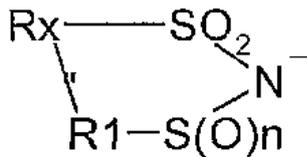


<36> [화학식 IV]



<37> 또는 화학식 (V) 의 화합물:

<38> [화학식 V]



<39> 을 구성할 수 있다.

<40> R<sub>x</sub> 및 R1 이 연결된 경우, R<sub>x</sub> 및 R1 은 2가여야 한다. 물론, 이 경우 R1 이 불소가 될 수 없음이 동반된다.

<41> q 가 3 과 같을 때 매우 양호한 결과가 수득된다. 할로젠화 탄소는 유리하게는 퍼플루오르화 탄소이고, 더욱 바람직하게는 퍼플루오로메틸렌기이며, 이것은 하기에서 명백하게 될 것이다. 기타 음이온(들)은 유기 또는 무기 음이온, 바람직하게는 1가 음이온이다.

<42> 이들 음이온 중, 술포네이트, 모노알킬 술페이트(이것이 매질에서 안정할 때), 카르복실레이트, 할라이드, 할로게네이트(이것이 매질에 대해 너무 산화적이지 않을 때), 또는 포스페이트, 포스포네이트 및 포스피네이트를 언급할 수 있으며, 바람직하게는 필요하다면 부분적 에스테르화에 의해 1가가 되고; 피로포스페이트가 안정한 매질에서는 피로포스페이트를 생각할 수 있다.

<43> 그러나, 퍼할로젠화 술포네이트 이외의 음이온의 경우 킬레이트화되지 않은 것이 바람직하다.

<44> 또한, 이들 음이온과 연관된 산의 pK<sub>a</sub> 에 대해 대략 10 이하, 바람직하게는 대략 5 이하, 더욱 바람직하게는 대략 2 이하인 것이 바람직하다.

<45> 연관된 산은 할로젠화 수소산보다 더욱 산성이 아닌 것이 바람직하다.

<46> 촉매로서 작용하는 이들 염이 도입 또는 예비형성될 수 있거나 또는 원소 M 의 산화물의 중화, 원소 M 의 염의 혼합, 또는 더 약하거나 더욱 휘발성인 산을 상기 초강산 ZH 에 의해 치환함에 의해, 원위치에서 제조될 수 있다. 그러나, 미리 합성된 염에 비해 원위치 수행은 일반적으로 열등한 결과를 나타낸다.

<47> 본 발명에 따라, 우레탄, 특히 폴리우레탄 형성을 위한 반응이 트랜스카르bam화 반응일 수 있다. 이 트랜스카르bam화라는 용어는 좁은 의미로 해석되어야 하는데, 즉 알콜 또는 더욱 일반적으로 당업계에서 공지된 폴리올과의 축합에 의한 슈도카르바메이트(알콜을 구성하지 않는, 예를 들어 옥심 또는 히드록시아미드로부터 선택된 히드록실화 유도체와 이소시아네이트의 반응 생성물)의 우레탄 또는 폴리우레탄으로의 전환을 목적으로 하는 것을 의미한다.

<48> 이들 촉매는 카르바메이트 관능기 당량에 대해 0.5% 이상 5% 이하, 바람직하게는 1% 내지 2% 의 양으로 유리하게 사용된다.

<49> 트랜스카르bam화 반응은 사용되는 알콜 및 카르바메이트에 의존한다. 그러나, 100 내지 200℃, 바람직하게는 120 내지 180℃이다. 사용되는 카르바메이트는 이소시아네이트 관능기와 히드록실 관능기의 반응으로부터 야기되는 것이다. 히드록실 관능기 중에서, 알콜 관능기, 특히 반응 온도(대기압에서의 비등점)에서 휘발성인 알콜, 더욱 특히 메탄올이 언급되어야 한다.

<50> 특수한 이점을 나타내는 것으로서 언급될 수 있는 기타 히드록실 관능기 중에서, 페놀 관능기, 질소 원자에 그래프트된 히드록실 관능기, 예컨대 히드록시이미드, 또는 옥심이 있다.

- <51> 이들 히드록실화 유도체를 대신해 대체되는 알콜은 유리하게는 폴리올(특히 디- 및/또는 트리올), 유리하게는 1차 폴리올이다.
- <52> 분자 질량은 사용되는 코팅의 형태에 따라 넓은 범위내에서 변할 수 있다. 분자 질량은 상대적으로 높으며, 이는 본 발명에 따른 촉매가 분말 페인트에서 사용될 때 대략 20000 이하의 범위인 것이 가능하다. 한편, 더욱 통상적인 적용에서, 폴리올은 대략 3000 의 분자 질량을 거의 초과하지 않는다.
- <53> 언급되는 분자 질량은 수평균 분자 질량  $M_n$  이고, 당업자에게 공지된 겔 투과 기술에 의해 정의된다. 더욱 구체적으로, 분자 질량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정된다. 이 기술은 두 개의 폴리스티렌 겔 ( $10^4$  및  $500\text{\AA}$ 에서의 Ultrastyrogel<sup>®</sup>)을 겔로서, THF를 용매로서, 및 황을 표준으로서 사용한다.
- <54> 바람직한 카르바메이트에 상응하거나 이를 생성시키는 이소시아네이트는 적어도 부분적인 지방족 이소시아네이트이며, 즉, 고려중의 이소시아네이트 관능기는  $sp^3$  혼성을 갖는 탄소 원자에 의한 이소시아네이트 분자의 골격에 질소를 통해 연결된다.
- <55> 또한, 이소시아네이트 단량체(들)의 구조에서(즉, "가교제"로서 사용되는 이소시아네이트의 전구체를 구성하는 이소시아네이트, 일반적으로 디이소시아네이트, 가장 공통적으로 사용되는 것이 헥사메틸렌 디이소시아네이트이며 용어 "이소포렌 디이소시아네이트, 또는 IPDI"로 표시되는 화합물), 두 개의 이소시아네이트 관능기를 연결하는 골격의 일부는 하나 이상의 폴리메틸렌 서열  $(CH_2)_\pi$  (식 중,  $\pi$ 는 2 내지 10, 유리하게는 4 내지 8의 정수임)를 포함하는 것이 바람직하다. 이 선호성은 기계적 성능에 영향을 준다.
- <56> 몇 개의 서열이 있을 때, 이들은 유사하거나 상이할 수 있다. 또한, 고려중의 단량체에서, 이들 폴리메틸렌 서열은 자유롭게 회전할 수 있어서, 고리가 있는 경우 엑소사이클릭(exocyclic)한 것이 바람직하다. 둘 이상의 단량체로부터 수득되는 예비 중합체 또는 올리고머가 사용될 때, 이 폴리메틸렌 서열에 관련된 조건이 하나 이상의 이들 단량체에서 발견되는 것이 바람직하다.
- <57> 바람직한 폴리이소시아네이트는 하나 이상의 지방족 이소시아네이트 관능기를 나타내는 것들이다. 즉, 본 발명에 따른 하나 이상의 마스크화된 이소시아네이트 관능기는 유리하게는 수소 원자, 바람직하게는 2 개를 동반하는  $sp^3$  형태의 탄소를 통해 골격에 연결된다.  $sp^3$  형태의 상기 탄소가, 1 개 및 바람직하게는 2 개의 수소 원자가 유리하게 제공되는  $sp^3$  형태의 탄소에 의해 그 자체가 동반되는 것이 바람직하며, 이는 네오펜틸 위치에 있는 고려 중의 이소시아네이트기를 피하기 위함이다.
- <58> 즉, 단량체(단량체는 일반적으로 두 개의 이소시아네이트 관능기를 동반함)로서, 2차나 3차가 아니며, 네오펜틸도 아닌 하나 이상의 지방족 이소시아네이트 관능기를 동반하는 하나 이상의 화합물을 선택하는 것이 권장된다.
- <59> 단량체의 몇가지 (일반적으로 두가지) 형태로부터 수득되는 혼합물의 경우, 상기 조건에 상응하고/상응하거나 (유리하게는 "상응하고"), 폴리메틸렌 서열  $(CH_2)_\pi$  의 존재에 관련된 조건에 상응하는 단량체(들)이 1/3 이상, 유리하게는 1/2 이상, 바람직하게는 2/3 이상의 마스크화된 이소시아네이트 관능기를 나타내는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따른 연구 중, 2/3의 HMDT(헥사메틸렌 디이소시아네이트 "삼량체")와 IPDI 또는 IPDT(IPDI "삼량체")를 포함하는 혼합물로 우수한 결과가 수득되었으며, 두 개는 본 발명에 따라 마스크화된다(nBDI, 노르보르난 디이소시아네이트, 및 그의 삼량체가 유사함).
- <60> 물론, 모든 이소시아네이트가 지방족이며, 또한 상기 범주에 상응하는 경우가 바람직하다.
- <61> 본 발명에 따라, 순수하거나 혼합물로서 마스크화된 이소시아네이트는 폴리이소시아네이트, 즉 둘 이상의 이소시아네이트 관능기, 유리하게는 2 초과(이것은 일반적으로 다소간의 축합된 올리고머의 혼합물과 관련되므로 분수값일 가능성이 있음)인 것으로부터 야기되며, 이것 자체는 일반적으로 개별적인 디이소시아네이트(때때로 본 발명에서 "단량체"로서 언급됨)의 예비축합 또는 예비중합으로부터 야기된다.
- <62> 이들 예비중합체 또는 이들 예비축합물의 평균 분자 질량은 일반적으로 2000 이하(유효숫자 한자리), 더욱 일반적으로 1000 이하(유효 숫자 한자리, 바람직하게는 두자리)이다.
- <63> 따라서, 본 발명에 사용되는 폴리이소시아네이트 중, 뷰렛 형태 및 이량체화 또는 삼량체화 반응이 4원-, 5원- 또는 6원-환에서 야기되는 것들이 언급될 수 있다. 6원환 중, 기타 이소시아네이트(들)[모노-, 디- 또는 폴리이소시아네이트(들)] 또는 이산화탄소 기체와, 단독의 다양한 디이소시아네이트의 동종- 또는 이종-삼량체화

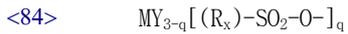
로부터 초래되는 이소시아누르환이 언급될 수 있다; 이 경우, 이소시아누르환의 질소는 산소로 대체된다. 이소시아누르환을 포함하는 올리고머가 바람직하다.

- <64> 가장 유리한 단량체 중, 명백하게 비(非)사이클릭을 포함하는 엑소사이클릭인, 상기에서 정의된 것과 같은 폴리메틸렌 서열을 나타내는 것들이 언급될 수 있다. 폴리메틸렌 서열을 나타내는 단량체 중에서, 유리하게는 4개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 이하의 탄소 원자의 알킬기로 임의 치환된 테트라메틸렌 디이소시아네이트; 유리하게는 4개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 이하의 탄소 원자의 알킬기로 임의 치환된 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트가 언급될 수 있다. 엑소사이클릭 또는 비사이클릭 폴리메틸렌 서열을 갖는 이소시아네이트와의 조합에 바람직하게 사용되는 시클로지방성의 단량체로서, 하기 단량체로부터의 야기되는 화합물 및 단량체가 언급될 수 있다:
- <65> - 방향족 이소시아네이트 단량체의 이소시아네이트 관능기를 동반하는 방향족 환(들)의 수소화에 상응하는 화합물, 특히 TDI(톨루엔 디이소시아네이트) 및 비페닐 디이소시아네이트, 약어 H<sub>12</sub>MDI 하에 공지된 화합물 및 다양한 BICs [비스(이소시아나토메틸시클로헥산)]; 및 특히
- <66> - 노르보르난 디이소시아네이트, 종종 그 자체가 약어 NBDI 임;
- <67> - 이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI 또는 3-이소시아나토-메틸-3,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트.
- <68> 우레탄의 형성을 위한 반응이 우레아 관능기가 카르바메이트 관능기로 전환되는 반응을 포함할 때, 본 발명에 따른 촉매가 또한 유리하다는 것이 지적되어야 한다. 우레아 관능기(>N-CO-N<)는 넓은 의미로 생각되어야 하며, 특히, 유도체, 또는 더욱 구체적으로 마스크화제에 의해 마스크화된 이소시아네이트를 구성하는 화합물이 질소 상에 반응성 수소를 동반하는 것을 목표로 한다. 이들 마스크화된 이소시아네이트는 알콜, 특히 폴리올에 의한 폴리우레탄을 초래하게 할 수 있다.
- <69> 마스크화제의 개념은 Petersen 의 것 및 Wicks 의 것과 같이 연구 대상을 형성한 것에 상응한다.
- <70> 본 발명은 특히, 옥탄올 시험(하기 참조)에서 정의된 것과 같은 방출 온도가 상대적으로 높은, 즉 100 °C 이상, 유리하게는 120 °C 이상, 바람직하게는 130 °C 이상인 경우 마스크화된 이소시아네이트의 용도이다.
- <71> 최고의 결과를 제공하는 마스크화제는 NH 관능기를 나타내는 마스크화제이다. 따라서, 유리하게는, 마스크화제, 또는 그들이 둘 이상일 때 그들 중 하나 이상이 >NH 관능기를 나타내는 화합물, 유리하게는 2차 아민 또는 바람직하게는 둘 이상의 질소를 나타내는 5원 방향족 질소환으로부터 선택된다.
- <72> 그러나, 히드록실화 관능기를 동반하는 화합물로부터 선택되는 것들은 유리하게는 150 °C 미만(유리하게는 100 °C 미만)의 비등점을 갖는 포화 알콜, 페놀, 옥심 및 히드록시아미드로부터 선택된다.
- <73> 본 발명에 따라, 양이온 M 에 상응하는 금속은 3 미만의 원자가를 나타내지 않는 것이 바람직하다.
- <74> 또한, 금속이 상대적으로 중금속, 즉 상기 금속이 4주기 초과인 주기, 유리하게는 5 주기 초과인 주기에 속하는 것이 유리하다. Bulletin de la Societe Chimique de France, No. 1, (1966년 1월) 에 공지된 주제를 형성하는 주기율 표가 참조될 수 있다.
- <75> 본 발명에 의해 목표화되는 양이온은 필수적으로 희토류 금속(스칸듐, 이트륨, 란탄 및 란타니드)의 것들, 및 갈륨, 아르센, 인듐, 주석, 안티몬, 탈륨 및 비스무트로부터 선택된 원소 주기율표의 원소이다.
- <76> 최고의 결과를 제공하는 금속 중, 란타니드(란타니드는 좁은 의미, 즉 란탄을 포함하지 않는 것으로 해석되어야 함), 특히 이트륨 및 특히 비스무트가 언급되어야 한다.
- <77> 술포네이트에 관하여, R<sub>x</sub> 는 하기 식인 것이 바람직하다:
- <78> EWG-(CX<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-
- <79> [식 중, 동일하거나 상이한 X 기는, 하나 이상의 X기가 불소, 유리하게는 황에 연결된 탄소에 의해 동반되는 불소인 조건에서, 염소, 불소 또는 식 C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(n 은 5 이하, 바람직하게는 2 이하의 정수임) 의 라디칼을 나타낸다;
- <80> p 는 2 이하의 정수를 나타낸다;
- <81> EWG 는 가능한 관능기가 반응 조건하에서 불활성인 전자 끌개 기(즉, 0 초과, 유리하게는 0.1 초과, 바람직하게는 0.2 초과인 σ<sub>p</sub> 임), 유리하게는 불소 또는 식 C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> (n 은 8 이하의 정수, 유리하게는 5 이하의 정수임)의

퍼플루오르화 잔기를 나타내며,  $R_x$ 의 전체 탄소수는 유리하게는 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 10 이다].

<82> 나타내어진 것처럼, 술포네이트 관능기를 동반하는 탄소는 퍼플루오르화 탄소, 특히 퍼플루오로메틸렌(-CF<sub>2</sub>-)을 구성하는 탄소인 것이 바람직하다. 용이한 산업적 제조의 이유로,  $R_f$ (퍼플루오로알킬) 기의 제 1 요소가 바람직하며, 특히 트리플루오로메탄술포산(트리플산, 트리플레이트에 상응함), 및 펜타플루오로에탄술포산이 양호한 결과를 제공한다.

<83> 본 발명의 또다른 주제는 마스크화된 이소시아네이트 조성물이며, 유리하게는 마스크화된 이소시아네이트는 카르바메이트의 형태(좁은 의미로, 즉 서열 -N(R)-CO-O(식 중, R 은 탄화수소성 라디칼, 일반적으로 알킬 라디칼, 또한 아릴 라디칼, 또는 더욱 공통적으로 수소임)에 상응하는 관능기임)이며, 부가적으로 하기 화학식 (I)의 촉매를 포함한다:



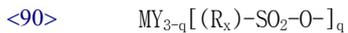
<85> [식 중, M 은 3가 금속, 바람직하게는 루이스 산을 형성하는 것으로 알려진 것을 나타낸다;

<86> Y 는 1가 음이온 또는 음이온성 관능기이다;

<87>  $R_x$  는 라디칼이며, 술포 관능기를 동반하는 탄소가 퍼할로젠화되고,

<88> q 는 유리하게는 1 내지 3(경계 포함)으로부터 선택되는 정수이다].

<89> 또한, 본 발명은 트랜스카르bam화 촉매로서 하기 화학식의 화합물을 사용하는 트랜스카르bam화 방법을 목표로 한다:



<91> [식 중, M 은 3가 금속, 바람직하게는 루이스 산을 형성하는 것으로 알려진 것을 나타낸다;

<92> Y 는 1가 음이온 또는 음이온성 관능기이다;

<93>  $R_x$  는 라디칼이며, 술포 관능기를 동반하는 탄소가 퍼할로젠화된다;

<94> q 는 유리하게는 1 내지 3(경계 포함) 의 정수이다].

<95> 이들 촉매는 200 °C 미만, 일반적으로 180°C 미만의 온도에서 반응을 수행하는 것을 가능하게 한다.

<96> 일반적으로, 만족스러운 반응 속도를 획득하기 위하여, 100 °C 이상의 온도, 바람직하게는 120 °C 이상의 온도가 권장될 수 있다.

<97> 옥탄올 시험

<98> "방출"(또는 "탈블록화") 온도 : 이것은 마스크화된 이소시아네이트의 마스크화제가 1차 모노알콜(1차 모노알콜은 일반적으로 옥탄올임)에 의해 9/10(수학적 어렵수)의 정도로 대체되는 최하 온도이다.

<99> 저장 수명 : 제품이 양호한 저장 수명을 갖는 것을 보장하기 위하여, 옥탄올 시험에서 80°C, 유리하게는 90°C에서의 "방출" 이 90% 이하를 나타내는 마스크화된 이소시아네이트 관능기를 선택하는 것이 바람직하다.

<100> 반응의 진전 : 반응이 90% 초과로 수행된다면, 반응이 완성된 것으로 간주한다.

<101> 하기 비제한적인 실시예가 본 발명을 예증한다. 임의의 상호작용 문제점을 피하기 위하여, 이들 실시예는 실질적으로 1관능성 이소시아네이트에 관한 것이다. n-헥실 이소시아네이트가 사용되었다.

**실시예**

<102> 실시예 1

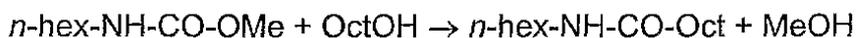
<103> 일반적인 절차:

<104> 반응 모델의 선택

<105> 더욱 고가이지만,

- <106> - UV 방사에 대한 더 나은 저항성,
- <107> - 더 나은 색상 안정성,
- <108> - 외부적으로 사용될 때 우수한 거동
- <109> 을 나타내는 폴리우레탄에 대한 접근성을 제공하는 지방족 이소시아네이트의 용도에 초점을 두어 선택했다:
- <110> 1 차 알콜의 작용은 방향족 이소시아네이트와 비교하여 열적으로 매우 안정한 카르바메이트를 제공한다.
- <111> 메탄올은 알킬 이소시아네이트에 대한 마스크화제(blocking agent)로서 선택되었다. 이것은 이 알콜이 저렴하며, 저분자 질량 및 제한된 독성을 갖기 때문이다.
- <112> 휘발성 유기 화합물(VOCs)에 대한 제한이 기타 제제와의 비교에서 그러한 마스크화제에 의해 증진된다. 이 방법학은 명확하게 현재 연구에 의해 선호되는 접근인 청정 화학의 개발 범주에 해당한다.
- <113> 관련된 반응물
- <114> 선택된 알킬 이소시아네이트는 헥실 이소시아네이트이다. 4 시간 동안 통상적인 가열로, 메탄올로 매우 단 순하게 블라킹한다. 반응은 N-헥실 메틸 우레탄의 형성을 초래하며, 이것은 트랜스카르bam화 반응동안 출발 반응물로서 사용될 것이다.
- <115>  $n\text{-hex-N=C=O} + \text{MeOH} \rightarrow n\text{-hex-NH-CO-OMe}$
- <116> 트랜스카르bam화를 수행하기 위해 선택되는 1 차 알콜은 옥탄-1-올이다. 이것과 헥실 이소시아네이트의 4 시간 동안의 통상적인 가열에 의한 반응은 최종 생성물: N-헥실 옥틸 우레탄의 형성을 초래한다.
- <117>  $n\text{-hex-N=C=O} + n\text{-OctOH} \rightarrow n\text{-hex-NH-CO-O-n-Oct}$
- <118> 기체 크로마토그래피(체류 시간 및 반응 요소)에 의한 트랜스카르bam화 반응의 반응속도 모니터링을 수행하기 위하여 통상적인 분석 기술에 의한 이 생성물의 특성분석이 필수적이었다.
- <119> 반응속도 연구
- <120> (급속한 반응을 갖기 위하여) 1 몰%의 촉매의 존재 및 용매의 부재하에 수행되는, 연구되는 트랜스카르bam화 반응이 하기에 도식적으로 표시된다:

Cat.



**carba 1**

**carba 2**

- <121>
- <122> - Carba 1 : 3.14 mmol (500 mg)
- <123> - OctOH : 1 eq. 또는 10 eq.
- <124> - 내부 참조(헥사데칸) : 0.5 eq.
- <125> - Cat. : 1 몰%
- <126> - 130 °C
- <127> 시험되는 다양한 촉매의 반응속도 결과

<128>

촉매	k(mol <sup>-1</sup> · ℓ · min <sup>-1</sup> )	수율(%)
Bu <sub>2</sub> Sn(라우레이트) <sub>2</sub> 참조용	1.10 · 10 <sup>-3</sup>	26
BiPh <sub>3</sub> 비교용	0	0
BiCl <sub>3</sub> 비교용	3.80 · 10 <sup>-5</sup>	2
Bi(OTf) <sub>3</sub>	5.54 · 10 <sup>-3</sup>	70
Yb(OTf) <sub>3</sub>	8.76 · 10 <sup>-4</sup>	30
Sm(OTf) <sub>3</sub>	2.0 · 10 <sup>-3</sup>	45

<129> 트리페닐비스무트 및 비스무트 클로라이드는 실질적으로 촉매적 활성을 나타내지 않는다. 비스무트 트리플레이트에 대해, 이것은  $4.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \ell \cdot \text{min}^{-1}$ 의 속도 상수 및 70%의 최종 수율로 주목할만한 효과를 보여주며, 이 결과는 디브롬화 디스타독산과 전적으로 견줄만하다.

<130> 시험은 메틸 헥사메틸렌디카르바메이트로 수행되었다.

<131> 실시예 2 - 메틸 옥틸카르바메이트의 합성

<132> 41.44 g의 1-n-옥틸 이소시아네이트 및 17 g의 메탄올을 반응기에 충전했다. 혼합물을 60°C에서 8시간동안 교반했다. 이어서 생성물을 상온으로 냉각시켰다. 이것을 결정화시켰다. 결정화된 생성물을 여과제거했다(38g). 결정화된 생성물을 차가운 헥산으로 세척하여 19 g의 순수한 생성물을 수득했다.

<133> 양성자 HMR 및 적외선 분석으로 카르바메이트를 특성분석했다.

<134> 실시예 3 - 옥틸 옥틸카르바메이트의 합성

<135> 1.7 g의 1-n-옥틸 이소시아네이트 (1 몰 당량) 및 2.86 g의 n-옥탄올(2 몰 당량)로부터, 실시예 1과 동일한 방식으로 합성을 수행했다.

<136> 4시간 후, 이소시아네이트 밴드의 부재를 적외선 분석으로 모니터링했다. 생성물은 상기에 언급된 것처럼 정제되었다.

<137> 이 생성물은 참조로서 제공되었다.

<138> 양성자 HMR 및 적외선 분석으로 카르바메이트를 특성화했다.

<139> 실시예 4 - 옥틸 헥실카르바메이트의 합성

<140> n-1-헥실 이소시아네이트(5g) 및 옥탄올 (10g)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 합성을 수행했다.

<141> 대략 5 g의 생성물을 회수했다.

<142> 양성자 HMR 및 적외선 분석으로 카르바메이트를 특성분석했다.

<143> 이 생성물이 참조로서 제공되었다.

<144> 실시예 5 - 메틸 헥실카르바메이트의 합성

<145> n-1-헥실 이소시아네이트 (5g) 및 메탄올 (1.8g)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 합성했다.

<146> 대략 5.7 g의 생성물을 회수했다.

<147> 양성자 HMR 및 적외선 분석으로 카르바메이트를 특성분석했다.

<148> 실시예 6 - 반응 분석의 조건

<149> 컬럼을 사용하여 기체 크로마토그래피 분석으로 트랜스카르바화 반응을 모니터링했다.

<150> 100°C 내지 220°C로 10°C/분의 상승의 온도 구배를 통해 화합물을 용출시켰다. 주입 온도는 100°C였다.

<151>

화합물	용출 시간
옥탄올	5.22
트리클로로벤젠(내부 참조)	7.41
메틸 헥실카르바메이트	8.32
메틸 옥틸카르바메이트	11.14
옥틸 헥실카르바메이트	16.41
옥틸 옥틸카르바메이트	21

<152> 실시예 7 - 메틸 헥사메틸렌디카르바메이트의 합성

<153> 실시예 1과 같이 합성을 수행했다. 171g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 271g의 메탄올을 사용했다.

<154> 과량의 디부틸아민과의 반응 및 과량의 디부틸아민과 HCl 의 정량적 측정(이소시아네이트의 통상적인 정량적 측정)에 의해 함량을 측정하여, NCO 함량을 모니터링했다.

<155> 메틸 디카르바메이트는 차가운 조건하에서 결정화되었다. 헥산으로 세척한 후 건조했다.

<156> <sup>1</sup>H NMR 분석은 NH 4.7 ppm; -CH<sub>3</sub>O 3.6 ppm; -CH<sub>2</sub>N 3.1 ppm; -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 1.4 및 1.27 ppm 를 제공했다.

<157> 트랜스카르바미화 촉매에 대한 시험의 일반적인 절차

<158> 1 몰 당량의 메틸 카르바메이트 및 1 몰 당량의 옥탄-1-올이 있는 반응기를 교반하면서 160°C에서 반응을 수행했다. 1 몰% 의 촉매를 첨가했다.

<159> 실시예 8 - 160°C 에서 금속 트리플레이트에 의해 촉진되는 트랜스카르바미화 반응

사용된 출발 메틸 카르바메이트	사용된 촉매/온도/4 시간의 반응	메틸 카르바메이트의 옥틸 카르바메이트로의 전환율
메틸 옥틸카르바메이트	La(트리플레이트) <sub>3</sub> /160°C	62%
메틸 옥틸카르바메이트	Yb(트리플레이트) <sub>3</sub> /160°C	99%

<161> 실시예 9 (비교예) - 160°C 에서 금속 트리플이미드에 의해 촉진되는 트랜스카르바미화 반응

사용된 출발 메틸 카르바메이트	사용된 촉매/온도/4 시간의 반응	메틸 카르바메이트의 옥틸 카르바메이트로의 전환율
메틸 옥틸카르바메이트	칼륨 비스(트리플루오로메탄술폰이미드)/160°C	42%
메틸 옥틸카르바메이트	리튬 비스(트리플루오로메탄술폰이미드)/160°C	51%
메틸 옥틸카르바메이트	마그네슘 비스(트리플루오로메탄술폰이미드)/160°C	45%

<163> 원 위치에서 제조된 촉매 혼합물들은 반응 전 제조된 유도체보다 덜 효과적임이 입증되었다.

<164> 실시예 10 - 160°C 에서 금속염의 혼합물에 의해 촉진되는 트랜스카르바미화 반응

사용된 출발 메틸 카르바메이트	사용된 촉매/온도/ 4시간의 반응	메틸 카르바메이트의 옥틸 카르바메이트로의 전환율
메틸 옥틸카르바메이트	1 몰 당량 트리플산 + 1 몰 당량 BiCl <sub>3</sub> /130°C	33%
메틸 옥틸카르바메이트	2 몰 당량 트리플산 + 1 몰 당량 BiCl <sub>3</sub> /130°C	29%
메틸 옥틸카르바메이트	3 몰 당량 트리플산 + 1 몰 당량 BiCl <sub>3</sub> /130°C	34%
메틸 옥틸카르바메이트	1 몰 당량 비스(트리플루오로메탄술폰)-이미드(TFSIH) + 1몰 당량 BiCl <sub>3</sub> /130°C	28%
메틸 옥틸카르바메이트	2 몰 당량 TFSIH + 1 몰 당량 BiCl <sub>3</sub> /130°C	20%
메틸 옥틸카르바메이트	3 몰 당량 TFSIH + 1 몰 당량 BiCl <sub>3</sub> /130°C	25%
메틸 옥틸카르바메이트	1 몰 당량 트리플산 + 1 몰 당량 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /130°C	39%

<166> 실시예 11 - 메틸 헥사메틸렌디카르바메이트 및 디올 또는 폴리올디올 화합물의 트랜스카르바미화 반응

<167> 수득되는 최고의 촉매의 존재하에 반응을 수행했다. 겔이 수득되는지를 확인했다. 극성 용매, N-메틸피롤리돈의 추출 및 GC 에 의한 정량적 분석으로 메틸 헥사메틸렌디카르바메이트의 전환율을 측정했다. 모든 경우에서, 디메틸 헥사메틸렌디카르바메이트의 양이 10% 미만인 것으로 나타났다.

<168> 이들 실시예는 본 발명의 유기금속성 유도체에 의해 촉진되는 트랜스카르bam화 반응에 의해 폴리우레탄을 수득할 수 있었음을 보여준다.

<169>

사용된 출발 메틸 카르바메이트/폴리올 NCO/ OH 비 = 1	사용된 촉매/온도/4시간의 반응	정량적 결과
메틸 헥사메틸렌디카르바메이트/헥산-1,6-디올	Yb(트리플레이트) <sub>3</sub> /160℃	겔의 생성
메틸 헥사메틸렌디카르바메이트/헥산-1,6-디올	Bi(트리플레이트) <sub>3</sub> /160℃	겔의 생성
메틸 헥사메틸렌디카르바메이트/헥산-1,6-디올	Bi(트리플레이트) <sub>3</sub> /130℃	겔의 생성
메틸 헥사메틸렌디카르바메이트/폴리에틸렌 글리콜 질량 1000	Yb(트리플레이트) <sub>3</sub> /160℃	겔의 생성

<170> 비교예 12 - 양성자 산에 의해 촉진되는 트랜스카르bam화 반응

<171> 1 몰 당량 메틸 카르바메이트 및 1 몰 당량 옥탄-1-올이 충전된 반응기를 교반하면서 160℃에서 반응을 수행했다. 1 몰% 산 촉매를 첨가했다. 반응 혼합물을 봉합된 조건 하에서 교반하기 위하여 남겨두었다.

<172> 기체 크로마토그래피로 160℃ 및 130℃ 에서 6 시간 후 결과를 분석했다.

<173> 측정된 트랜스카르bam화 수준은 루이스 산으로 측정된 것과 비교하여 낮았다.

<174>

사용된 출발 메틸 카르바메이트	사용된 촉매/온도	측정된 옥틸 카르바메이트의 몰%
메틸 옥틸카르바메이트	트리플산/160℃	8% 옥틸 옥틸카르바메이트
메틸 옥틸카르바메이트	비스(트리플루오로메탄술폰)-이미드/160℃	5.6% 옥틸 옥틸카르바메이트
메틸 헥실카르바메이트	트리플산/160℃	10% 옥틸 옥틸카르바메이트
메틸 헥실카르바메이트	비스(트리플루오로메탄술폰)-이미드/160℃	6% 옥틸 옥틸카르바메이트