



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월21일
(11) 등록번호 10-1084850
(24) 등록일자 2011년11월11일

(51) Int. Cl.
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/70 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) C07C 233/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7002049
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년07월28일
심사청구일자 2009년03월12일
(85) 번역문제출일자 2007년01월26일
(65) 공개번호 10-2007-0038528
(43) 공개일자 2007년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/024071
(87) 국제공개번호 WO 2006/022641
국제공개일자 2006년03월02일
(56) 선행기술조사문헌
US4324879 A
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
헌츠만 인터내셔널, 엘엘씨
미국 84108 유타주 솔트레이크시티 헌츠만 웨이 500
(72) 발명자
스미스, 리차드, 콜린
영국 엘엘57 4유포 그윈네드 방고 글래스프린 글랜 와이디더블유알 카, 로버트, 헨리
벨기에 3060 베르담 아.에. 베어비스트스트라트 34
(74) 대리인
장수길, 김영

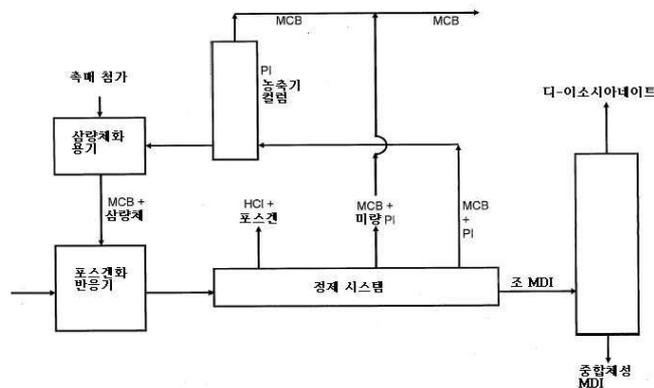
심사관 : 김은정

(54) 폴리이소시아네이트 제조 방법

(57) 요약

(a) (1) 불활성 용매 중 폴리이소시아네이트의 기초가 되는 폴리아민 용액을 (2) 임의적으로 불활성 용매 중 용액 상태인 포스겐과 반응시킴으로써, 폴리아민을 포스겐화시켜 폴리이소시아네이트를 형성하고, (b) 폴리이소시아네이트로부터 용매를 분리시키고, (c) 폴리아민 용액 (1) 중에서 재사용될 분리된 용매를 이소시아네이트 삼량체화 촉매로 처리하는 것을 포함하는 폴리이소시아네이트 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) (1) 불활성 용매 중 폴리이소시아네이트의 기초가 되는 폴리아민 용액을 (2) 포스겐과 반응시킴으로써, 폴리아민을 포스겐화시켜 폴리이소시아네이트를 형성하고,
- (b) 폴리이소시아네이트로부터 용매를 분리시키고,
- (c) 분리된 용매를 이소시아네이트 삼량체화 촉매로 처리하는 것을 포함하는 폴리이소시아네이트 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 방향족 폴리이소시아네이트인 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 디페닐 메탄 계열의 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 모노클로로벤젠 또는 o-디클로로벤젠이 (c)에서 처리된 용매인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 이소시아네이트 삼량체화 촉매가 1,3,5-트리스 (3-(디메틸아미노)프로필) 헥사히드로-s-트리아진 또는 트리스 (디메틸아미노메틸) 페놀인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c)가 10℃ 내지 150℃의 온도에서 수행되는 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 이소시아네이트 삼량체화 촉매가 1,3,5-트리스 (3-(디메틸아미노)프로필) 헥사히드로-s-트리아진 또는 트리스 (디메틸아미노메틸) 페놀인 제조 방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 단계 (c)가 10℃ 내지 150℃의 온도에서 수행되는 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 단계 (c)가 10℃ 내지 150℃의 온도에서 수행되는 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포스겐이 불활성 용매 중 용액 상태인 제조 방법.

청구항 11

제4항에 있어서, 상기 포스겐이 불활성 용매 중 용액 상태인 제조 방법.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 포스겐이 불활성 용매 중 용액 상태인 제조 방법.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 포스겐이 불활성 용매 중 용액 상태인 제조 방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 포스겐이 불활성 용매 중 용액 상태인 제조 방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 포스겐이 불활성 용매 중 용액 상태인 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 포스겐이 불활성 용매 중 용액 상태인 제조 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 재사용되는 용매의 존재 하에 유기 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] 유기 폴리이소시아네이트는 클로로벤젠 또는 오르토디클로로벤젠과 같은 불활성 유기 용매의 존재 하에서 상응하는 일차 폴리아민의 포스겐화에 의해 산업적으로 규모 있게 제조된다.
- [0003] 산업적으로 중요한 폴리이소시아네이트, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트 또는 디페닐 메탄 계열의 폴리이소시아네이트를 상응하는 디아민 및 폴리아민을 포스겐화함으로써 제조함에 있어서, 이소시아네이트 기를 함유하는 미량의 부 생성물이 일정하게 형성된다(예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 제조하는 경우의 6-클로로-헥실이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트를 제조하는 경우의 톨릴 이소시아네이트 및 아닐린/포름알데히드 축합물 포스겐화에 의해 디페닐 메탄 계열의 폴리이소시아네이트를 제조하는 경우의 페닐 이소시아네이트). 그러한 원치 않는 이소시아네이트 화합물은 원하는 최종 생성물(폴리이소시아네이트)의 질을 심각하게 손상시킨다. 이에 따라, 포스겐화 반응 후 용매와 함께 증류시킴으로써 폴리이소시아네이트로부터 이들 불순물들을 제거하고, 이어서 정밀 킨럼 증류에 의해 이들 불순물들을 용매로부터 제거시키려는 시도가 있어 왔다. 그렇게 되면, 용매는 재사용될 수 있다. 증류에 의한 이러한 용매 정제는 상당한 에너지 소모 및 기구 비용을 필요로 하고, 화합물의 비점이 사용되는 용매의 비점과 가까운 경우 특히 어려움에 부딪힌다.
- [0004] US 4405527은 용매의 존재 하에 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법을 설명하고 있고, 여기서 용매는 재사용되기 전에 이소시아네이트 기를 함유하는 미량의 화합물로부터 제거된다. 용매는 이소시아네이트 반응성 수소 원자를 함유하는 화합물, 예를 들어 알코올 또는 아민으로 처리되어, 쉽게 휘발되는 이소시아네이트를 우레탄 또는 우레아 기를 함유하는 반응 생성물로 전환시킨다. 그리고 나서, 처리된 용매는 증류에 의해 이들 반응 생성물들로부터 분리된다. 이들 반응 생성물들(미량의 이소시아네이트보다 훨씬 높은 비점을 가짐)은 증류에 의해 보다 쉽게 분리되지만, 이들 부 생성물들의 제거는 폴리아민 용액을 제조하는데 필요한 모든 양의 용매를 증류시킬 것을 필요로 한다. 이로 인해 다량의 용매를 필요로 하게 됨으로써, 많은 에너지가 소모된다.
- [0005] US 4405527에 설명된 방법에서 형성되는 우레아 또는 우레탄이 증류에 의해 제거되지 않는다면, 용매가 후속적으로 재사용되는 경우 이들은 포스겐화 공정으로 들어가고, 포스겐 및 새로 형성된 이소시아네이트와 수많은 추가적인 반응들을 쉽게 일으킬 것이다. 그에 따라 전체 폴리이소시아네이트 수율, (생성된다면) 분리된 디이소시아네이트 생성물의 수율 및 폴리이소시아네이트의 질이 낮아진다. 또한, 형성된 우레탄 또는 우레아는, 최종 생성물 폴리이소시아네이트를 이용한 이어지는 폴리우레탄 형성 동안, 열적 분해에 의해 페닐이소시아네이트를 재생시킬 수 있다.
- [0006] US 4745216에서는, 미량의 이소시아네이트로부터 제거되고, 재사용될 용매가 특정 중합체로 처리되고 나서, 이들 중합체로부터 기계적으로(예를 들어, 경사분리 또는 여과에 의해) 분리된다. 사용되는 중합체는 용매 중에서 불용성이고, 일차 알코올성 히드록실 기, 이차 알코올성 히드록실 기, 일차 아미노 기 및 이차 아미노 기로부터 선택되는 관능기를 하나 이상을 함유하는 가교 중합체이다. 여기에서도 폐 스트림(waste-stream)이 생성된다.
- [0007] 그러므로, 본 발명의 목적은 폴리이소시아네이트 제조 공정을 떠나는 용매로부터 미량의 이소시아네이트를 제거하는 새로운 방법을 제공하는 것이며, 여기서 미량의 이소시아네이트로부터 제거되고/되거나 불순물 수준이 감소된 용매가 정밀 증류 없이도 얻어질 수 있고, 회수되어, 통상적인 산업적 폴리이소시아네이트 제조 방법에서 재사용될 수 있다.
- [0008] 놀랍게도, 재사용될 용매 중에서 이소시아네이트가 갖는 이러한 문제점은 이소시아네이트 삼량체화 촉매로 미량

의 이소시아네이트로부터 제거될 용매를 처리함으로써 해결될 수 있다는 것이 발견되었다.

- [0009] 그에 따라, 저분자량 모노-이소시아네이트는 열적으로 안정한 고분자량 삼량체로 전환된다. 혼합 삼량체들 또한, 상이한 이소시아네이트 기 함유 부 생성물들을 반응시킴으로써 유도되어 형성될 수 있다. 디페닐 메탄 계열의 폴리이소시아네이트를 제조함에 있어서, 삼량체의 존재는 공정에서 생성되는 폴리이소시아네이트의 질에 어떠한 해로운 영향도 주지 않으며, 따라서 이들은 재사용되기 전에 용매로부터 제거되어야 할 필요가 없다. 다른 실시태양(예를 들어, 톨릴렌 다이이소시아네이트의 제조)에서는, 재사용하기 전에 용매로부터 삼량체 스트림을 제거하는 것이 바람직하지만; 그러한 삼량체 페 스트림은 삼량체보다 훨씬 휘발성이 강한 모노-이소시아네이트의 페 스트림보다 다루기가 보다 안전하다.
- [0010] 본 발명 방법은 포스겐화 반응에서 출발 물질로 사용되는 폴리아민이 보다 높은 비율의 부 생성물을 함유할 수 있으며, 그에 따라 공지된 방법들에서 허용될 수 있는 것보다 높은 비율의, 제거될 이소시아네이트 기 함유 화합물을 형성할 것이라는 추가적인 이점을 갖는다. 결과적으로, 폴리아민 출발 물질의 예비 제조과정에서 요구되는 기구의 비용 및 경비가 본 발명 방법에서는 상당히 감소된다.
- [0011] 본 발명 방법은 임의 유형의 유기 폴리이소시아네이트를 제조하는데 적용될 수 있다. 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 2,4'-, 2,2'- 및 4,4'-이성질체 및 이들의 혼합물 형태의 디페닐메탄 다이이소시아네이트, 당업계에서 "조 MDI" 또는 중합체성 MDI(폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트)로 알려진, 2 초과 이소시아네이트 관능기를 갖는 디페닐메탄 다이이소시아네이트(MDI) 및 이들의 올리고머의 혼합물, 2,4- 및 2,6-이성질체 및 그의 혼합물 형태의 톨루엔 다이이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 다이이소시아네이트 및 1,4-다이이소시아네이토벤젠이 특히 바람직하다. 언급될 수 있는, 다른 적합한 유기 폴리이소시아네이트에는 지방족 다이이소시아네이트, 예를 들어 이소포론 다이이소시아네이트, 1,6-다이이소시아네이토헥산 및 4,4'-다이이소시아네이토디시클로헥실메탄이 포함된다.
- [0012] 가장 바람직하게는, 본 방법은 디페닐 메탄 계열의 폴리이소시아네이트를 제조하는데 적용된다. 그러한 경우, 이소시아네이트 기를 함유하는 저분자량 불순물들은 주로(다만, 항상 그렇지는 않음) 페닐이소시아네이트, 시클로헥실 이소시아네이트 및 o- 및 p-클로로메틸 페닐이소시아네이트이다.
- [0013] 본 발명은 바람직하게는 불활성 용매 중 용액으로서의 폴리이소시아네이트를 유도하는 폴리아민과, 임의적으로 불활성 용매 중 용액 상태인 포스겐을 단일 단계 또는 다단계 포스겐화 반응 또는 당업계에 공지된 임의의 변형법에 의해, 배치, 연속 또는 반연속 방식으로, 대기압 이상 압력 하에서 반응시킴으로써, 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 포스겐화 반응을 완료한 후, 반응 혼합물은 증류된다. 그리고 나서 용매는 미량의 이소시아네이트를 제거하도록 처리되고, 아민 용액 및/또는 포스겐 용액을 제조하는데 재사용된다. 이 방법에 있어, 회수되는 모든 양의 용매가 처리될 수 있지만, 이 방법에 의해 아민 용액을 제조하는데 사용되는 용매의 일부만을 처리하는 것 또한 가능하다.
- [0014] 본 발명의 특정 실시태양들은 다음을 포함한다:
- [0015] (i) 포스겐화 반응 혼합물을 단계적으로 증류하여 이소시아네이트 불순물이 특히 풍부한 용매 스트림을 제조하고, 이는 이어서 미량의 이소시아네이트를 제거하도록 후속적으로 처리된다.
- [0016] (ii) 추가적인 증류 또는 임의의 다른 공지된 방법에 의해 포스겐화 반응 혼합물로부터 제거된 용매를 추가적으로 부분 처리하여, 이소시아네이트 불순물이 특히 풍부한 용매 스트림을 제조하고, 이는 이어서 미량의 이소시아네이트를 제거하도록 후속적으로 처리된다.
- [0017] (iii) 이소시아네이트 불순물을 제거하도록 처리된 용매를 이소시아네이트 제조 설비 중 다른 적합한 부분, 예를 들어 포스겐화 반응기 또는 용매 증류 용기로 되돌린다.
- [0018] (iv) 재활용된 용매 중 초미량의 불순물은 허용될 수 있기 때문에 용매 스트림 중 이소시아네이트 불순물을 불완전하게 삼량체화한다.
- [0019] (v) 다이이소시아네이트를 소정의 수준으로, 예를 들어 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-MDI 이성질체의 혼합물(이에 한정되는 않음)과 같은 혼합물 내에 포함시켜, 이소시아네이트 불순물 및 다이이소시아네이트 잔기의 혼합물 및, 그에 따른, 예를 들어 삼량체화된 물질을 함유하는 폴리이소시아네이트 생성물로부터 폴리우레탄 물질을 형성하는 경우 추가적인 반응을 수행할 수 있는 삼량체화되지 않은 이소시아네이트 기로 구성되는 삼량체 구조를 갖는 화합물을 제조한다.
- [0020] (vi) 임의의 또는 모든, 상기 설명한 공정 또는 하부 작동 유닛들을 대기압 이상에서, 배치, 연속 또는 반연속

방식으로 작동시킨다.

- [0021] 상기 언급한 실시태양들은 단지 예시 목적을 위해 설명되는 것이며, 구체적으로 설명되지 않은 이들 또는 이들과 유사한 변형법들의 조합들 또한 본 발명에 포함된다고 이해되어야 한다.
- [0022] 용매를 후처리하기 위한 본 발명 방법에서 사용되는 원리는 특히, 다음의 개별 단계들로 구성되는 다단계 폴리이소시아네이트 제조 방법에 적합하다:
- [0023] (a) 단일 단계 또는 다단계 포스겐화 반응으로 (i) 불활성 용매 중 폴리이소시아네이트(들)을 유도하는 폴리아민(들)의 용액을 (ii) 임의적으로 불활성 용매 중 용액 상태인 포스겐과 반응시키는 단계;
- [0024] (b) 과량의 포스겐 및 (a)에 의해 얻어진 액체 반응 혼합물로부터 형성된 염화수소를 분리시키는 단계;
- [0025] (c) (b)에서 얻어진 용액으로부터 이소시아네이트 기를 함유하는 휘발되기 쉬운 화합물과 함께 용매를 증발에 의해 분리시키고, 공정 생성물을 임의적으로 추가적인 증류 공정을 거치는 증발 잔기로서 회수하는 단계;
- [0026] (d) (c)에서 얻어진 증기를 응축시켜 휘발성 이소시아네이트 화합물(들)을 함유하는 용매를 회수하고, 응축물 일부를 아민 용액 (i) 제조에 재사용하고, 임의적으로 응축물의 다른 일부를 포스겐 용액 (ii) 제조에 재사용하는 단계.
- [0027] 포스겐화 반응은 불활성 용매 중의 폴리아민 용액 및 임의적으로 불활성 용매 중의 용액 상태인 포스겐을 이용하여, 임의의 공지된 방식으로 수행된다. 본 발명 방법에서, 이러한 포스겐화 반응은 한 단계로 또는 여러 단계들로 수행될 수 있다. 예를 들어, 포스겐화는 저온에서 카르바산 클로라이드 현탁액을 형성하고 나서, 승온 하에서 이 현탁액을 폴리이소시아네이트 용액으로 전환함으로써 수행될 수 있다("냉/열 포스겐화"). 특히 적합한 폴리아민 출발 물질은 기술적으로 중요한 폴리아민, 예를 들어 헥사메틸렌 디아민; 2,4- 및/또는 2,6-디아미노 톨루엔; 2,4'-, 2,2'- 및 4,4'-디아미노디페닐 메탄 및 아릴린/포름알데히드 축합에 의해 공지된 방식으로 얻어질 수 있는 고급 상동체와의 혼합물("디페닐 메탄 계열의 폴리아민 혼합물"로도 알려짐); 1,5-디아미노나프탈렌; 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸-시클로헥산(이소포론 디아민); 트리스-(이소시아네이트페닐)-메탄 및 과수소화 디아미노페닐 메탄 및 고급 상동체와의 혼합물이다.
- [0028] 본 발명 방법에서, 상기 예로서 언급된 것들과 같은 아민 출발 물질은 불활성 용매 중 3 내지 50 wt%, 바람직하게는 5 내지 40 wt% 용액의 형태로 사용될 수 있다. 포스겐화 반응에 필요한 포스겐은 일반적으로, 불활성 용매 중 10 내지 60 wt%, 바람직하게는 25 내지 50 wt% 용액 형태로, 또는 임의적으로는 용매 없이 사용된다.
- [0029] 폴리아민 및 포스겐 모두에 적합한 불활성 용매는 당업자에게 공지되어 있다. 예시적인 용매로는 염소화 아릴 및 알킬아릴 탄화수소, 예를 들어 모노클로로벤젠(MCB), o-디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 및 상응하는 톨루엔, 크실렌, 메틸벤젠 및 나프탈렌 화합물, 및 당업계에 공지된 많은 다른 것들, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 니트로벤젠, 케톤, 및 에스테르가 있다. 구체적인 적당한 용매의 예는 모노클로로벤젠 및 디클로로벤젠이다.
- [0030] 포스겐화가 당업계에서 공지된 방법으로 수행된 후, 과량의 포스겐 및 형성된 염화수소는 당업계에 공지된 방법, 예를 들어 불활성 기체를 이용한 송풍 또는 부분 증류에 의해 제거된다. 용액 형태로 존재하는 포스겐화 생성물은 그 후, 단순히 증발 또는 분별 증류에 의해, 이소시아네이트 기를 갖는 휘발성 화합물과 함께 용매를 함유하는 기체상 상 및 실질적으로 조 폴리이소시아네이트로 이루어진 액체 상으로 분리된다. 순수한 폴리이소시아네이트가 제조되어야 하는 경우, 액체 상은 필요하다면, 공지된 방식으로 증류에 의해 후처리될 수 있다. 이러한 조 폴리이소시아네이트와 휘발성 화합물의 분리는 일반적으로, 80 내지 220°C(바람직하게는 120 내지 190°C)의 온도와 10 내지 4000 mbar(바람직하게는 100 내지 3000 mbar)의 압력에서 수행된다.
- [0031] 이소시아네이트 기를 갖는 휘발성 화합물과 함께 용매를 함유하는 증기는 응축되어 휘발성 이소시아네이트, 특히 모노이소시아네이트를 함유하는 용매 응축물을 형성한다. 응축물에 존재하는 이소시아네이트 화합물의 양(분자량이 42인 NCO로서 계산됨)은 50 내지 5000 ppm, 특히 100 내지 1500 ppm(중량 기준)으로 될 수 있다.
- [0032] 그리고 나서, 얻어진 용매 응축물은 임의의 미량의 이소시아네이트 부 생성물을 전환시키기 위해, 이소시아네이트 삼량체화 촉매로 처리된다.
- [0033] 이소시아네이트 삼량체화 반응을 촉매하는 임의의 화합물은 삼량체화 촉매, 예를 들어 삼차 아민, 트리아진 및 금속 염 삼량체화 촉매로서 사용될 수 있다. 적합한 금속 염 삼량체화 촉매의 예는 유기 카르복실산의 알칼리 금속 염이다. 바람직한 알칼리 금속은 칼륨 및 나트륨이다. 그리고, 바람직한 카르복실산은 아세트산 및 2-에틸헥산산이다. 특히 바람직한 삼량체화 촉매는 1,3,5-트리스 (3-(디메틸아미노)프로필)헥사히드로-s-트리아진

(에어 프로덕츠(Air Products)로부터 폴리캣 41(Polycat 41)로 상업적으로 입수가가능함) 또는 트리스 (디메틸아미노메틸) 페놀(에어 프로덕츠로부터 DABCO TMR-30으로 상업적으로 입수가가능함)이다. 다른 바람직한 촉매 군은 이소시아네이트와의 반응을 위한 추가적인 이소시아네이트-반응성 기(OH, NH 또는 NH₂)를 함유하는 소위 "반응성 아민"이다. 적합한 예로는 N,N-디메틸아미노에틸-N'-메틸 에탄올아민(에어 프로덕츠로부터 DABCO T로 상업적으로 입수가가능함)이 포함된다. 그러한 촉매들은 삼량체화에 그대로 사용될 수 있거나, 임의적으로 임의의 이소시아네이트 함유 화합물과 예비반응될 수 있다. 촉매에 대해 하나 이상의 용매가 또한 사용될 수 있다.

[0034] 상기 설명한 삼량체화 촉매를 이용한 응축물 처리는 일반적으로, 10℃ 내지 150℃, 바람직하게는 25℃ 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 30℃ 내지 60℃의 온도 범위 내에서 수행된다. 바람직한 삼차 아민 촉매는, 예를 들어 잔류 염화 수소 또는 불안정 염소 원자를 갖는 다른 미량의 불순물로부터의 클로라이드를 이용한 염 형성에 의해 불활성화될 수 있다. 그러므로, 이소시아네이트 기를 함유하는 화합물을 거의 정량적으로 제거하기 위해서는, 삼량체화 촉매가 당업자에 의해 실험적으로 용이하게 측정될 수 있는 모든 불활성화 화학종들 중 적어도 과량의 몰량으로 사용되어야 한다. 삼량체화 진행 후, 발열이 생성되는 것이 모니터링될 수 있다. 과량의 삼량체화 촉매는 추가적인 염화 수소를 첨가하거나, 포스겐화 반응 혼합물 중에 존재하는 염화 수소와 반응시킴으로써 불활성화될 수 있다.

[0035] 한 가지 실시태양에서, 용매는 그 후 아민 및/또는 포스겐 용액의 새로운 배치를 제조하는데 재사용된다. 하지만, 당업계에서 사용되는 공지된 방법들과 달리, 본 발명 방법에서는 이소시아네이트 기를 함유하는 화합물을 제거하기 위한 증류 및/또는 얻어지는 반응 생성물의 이들 부 생성물들과의 분리에 의한 후속 정제과정이 필요하지 않다. 하지만, 재사용하기 전에 용매를 얻어진 삼량체로부터 제거하는 것은 물론 가능하다. 그리고 나서, 이는 바람직하게는 분별 증류에 의해 수행된다.

[0036] 용매가 처리된 경우, 이는 아민 용액 (i) 및/또는 포스겐 용액 (ii)을 제조하는데 다시 사용될 수 있다. 결과적으로, 휘발성 이소시아네이트 화합물을 함유하는 용매가 본 발명 방법에 따라 처리되는 경우, 휘발되기 쉬운 이소시아네이트 성분의 함량이 뚜렷이 감소한 폴리이소시아네이트가 얻어진다.

[0037] MDI 제조를 수반하는 본 발명의 특히 바람직한 실시태양이 도 1로 제공되는 블록 선도와 관련지어 여기서 설명될 것이다. 포스겐화 과정의 마지막에 얻어지는 반응 혼합물은 세 단계로 먼저 정제된다. 먼저 과량의 포스겐 및 염화 수소가 제거된다. 그리고 나서, 미량의 페닐이소시아네이트(PI)(100 내지 200 ppm)를 함유하는 MCB 용매가 제거되고; 이 단계에서 회수된 용매는 비처리된 반응 과정으로 되돌아간다. 마지막 정제에서, PI가 풍부한 MCB 용매 및 다른 미량의 이소시아네이트 불순물이 조 MDI로부터 분리되고; 조 MDI는 이어서 중합체성 분획 및 이관능성 분획으로 증류된다. 풍부한 MCB 분획은 연속적으로 PI 농축기 컬럼 내로 공급된다. 혼합물의 대기 비점, 전형적으로는 140 내지 160℃(바람직하게는 140 내지 155℃) 근처에서 측정된 이 컬럼 바닥부의 PI 농도가 MCB 중 ca. 10-30% PI(바람직하게는 15-25%)에 이르는 경우, 액체는 연속적으로 또는 바람직하게는 배치로서 삼량체화 용기로 옮겨진다. 필요에 따라 하나 이상의 농축된 액체 배치가 옮겨질 수 있다. 액체를 냉각시킨 후, 폴리캣 41이 불활성화 화학종에 대해 약간 과량의 몰량으로 첨가된다(전형적으로는 액체 800 리터 당 4 리터의 폴리캣 41). 촉매 첨가 전의 온도는 전형적으로는 10 내지 100℃(바람직하게는 20 내지 40℃)이다. 촉매 첨가 후 삼량체화 과정 이후에 온도를 35 내지 70℃, 전형적으로는 50℃로 상승시키는 발열이 모니터링될 수 있다. 2 내지 12시간 후, MCB, 다양한 삼량체 및 일부 미반응 이소시아네이트 잔류물로 이루어진 액체가, 임의적으로는 짧은 시간(예를 들어 1시간 미만)에 걸쳐 반응 시스템으로 다시 옮겨지지만, 수 시간(전형적으로 6-12시간)에 걸쳐 이루어지는 것이 바람직하다.

[0038] 본 방법에 의해, 매우 낮은 수준의 이소시아네이트 함유 불순물을 갖는 폴리이소시아네이트가 얻어진다. 예를 들어, 디페닐 메탄 계열의 폴리이소시아네이트를 제조함에 있어, MDI 이성질체 및 매우 낮은 수준, 일반적으로 50 ppm 미만 또는 심지어는 10 ppm 미만의 페닐이소시아네이트를 함유하는 중합체성 MDI가 얻어진다.

도면

도면1

