

가수분해 방지제 제조용 Phospholene Oxide 촉매의 합성

이진하 · 이창용[†]

공주대학교 환경공학과
(2014년 11월 13일 접수, 2014년 12월 4일 심사, 2014년 12월 8일 채택)

Synthesis of Phospholene Oxide Catalysts for Hydrolysis Stabilizers

Jin-Ha Lee and Chang-Young Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonandaero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea

(Received November 13, 2014; Revised December 4, 2014; Accepted December 8, 2014)

초 록

BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol), TBC (4-tert-butylcatechol), 스테아린산구리 등 여러 가지 중합방지제를 사용하여 MPPO (3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide)를 제조하였다. 제조한 시료에 대해 FTIR, ¹H-NMR, GC/MS 등을 이용하여 분석한 결과 중합방지제의 종류에 관계없이 MPPO 합성이 확인되었다. 반응 시간이 증가하면 MPPO의 수율은 증가하지만, 순도는 약간 저하하는 경향을 보였다. 합성 온도가 높아지면 MPPO의 수율과 순도가 증가하였지만, 스테아린산구리를 사용한 경우 MPPO의 순도 변화는 나타나지 않았다. 중합방지제 양이 증가하면 MPPO의 수율은 변화가 나타나지 않았다. 순도는 중합방지제 양이 증가하면 증가하였지만, BHT를 사용한 경우에는 중합방지제 양에 따른 MPPO의 순도 변화가 없었다. Diphenylcarbodiimide 합성에 대한 MPPO의 촉매 활성은 스테아린산구리를 사용하여 제조한 MPPO가 가장 높았다.

Abstract

The MPPO (3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide) was prepared by using various polymerization inhibitors such as BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol), TBC (4-tert-butylcatechol), and copper stearate. The MPPO was confirmed by the analysis using FTIR, ¹H-NMR, and GC/MS regardless of the type of inhibitors. The yield of MPPO increased with the increase of reaction time, whereas the purity of MPPO decreased slightly. The yield and purity of MPPO increased with temperature, but the MPPO prepared by using copper stearate as a polymerization inhibitor exhibited no changes in the purity. The amount of inhibitors had no effect on the yield of MPPO. The purity of MPPOs increased with the amount of inhibitors, but the MPPO prepared by using BHT showed no changes of the purity. We found that the MPPO prepared by using copper stearate exhibited the highest catalytic activity for diphenylcarbodiimide synthesis.

Keywords: Phospholene oxide, Carbodiimides, Hydrolysis stabilizer, Polymerization inhibitors

1. 서 론

현재 많이 사용되는 난연제 가운데 할로젠계 난연제는 불과 맞닿으면 유독가스가 발생하고 폐기 처리를 위해 소각할 경우 다이옥신이 발생하는 문제점이 있다. 또한 전기·전자제품 및 자동차 소재에 많이 사용되고 있는 브롬화 난연제 가운데 PBB (polybrominated bi-phenyl)와 PBDE (polybrominated diphenylether)류에 대하여 환경 유해성 문제가 확인되면서 RoHS (EU 전기전자제품 유해물질제한지침, the Restriction of the use of Hazardous Substances in electrical and

electronic equipment) 지침에 의하여 그 사용이 제한되었다[1-2]. 이와 같은 할로젠계 난연제의 사용에 따른 환경문제의 심각성이 대두됨에 따라 할로젠계 난연제를 대체할 수 있는 비할로젠계 난연제의 연구가 요구되고 있다. 특히 비할로젠계 난연제 가운데 인계 난연제가 주목 받고 있지만 인계 난연제를 수지에 적용 시 가수분해가 용이하기 때문에 제품의 내수성 저하에 대한 대책 마련이 필요한 실정이다[3-4].

한편, 카보디이미드(carbodiimide)계 가수분해 방지제는 가수분해에 기인한 수지의 물성저하를 방지한다. 폴리에스테르(polyester)와 같은 수지의 카르복실 말단 그룹을 capping시켜 내가수분해성을 향상시킴으로써 안정성을 부여하게 되며, 인계 난연제가 포함된 폴리머의 성형 시 카보디이미드계 가수분해 방지제를 사용하면 폴리머의 안정성을 향상시킨다[5-6]. 이처럼 가수분해에 대한 안정성을 부여해주는 카보디이미드는 촉매로서 phospholene oxide 존재 하에 이소시아네이트 혼합물을 반응시켜 제조하며, 이러한 phospholene oxide 가운데 MPPO (3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide)가 가장 우수한 촉매

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Department of Environmental Engineering, 1223-24 Cheonandaero, Seobuk-gu,
Cheonan, Chungnam 331-717, Korea
Tel: +82-41-521-9421 e-mail: cylee@kongju.ac.kr

Table 1. Chemical Composition of Copper Stearate Obtained from EDS Analysis

Sample	Carbon atom (%)	Copper atom (%)	Other atoms (%)	Stoichiometric ratios of Cu and C
1	87.09	3.09	9.82	0.78
2	89.13	2.13	8.74	1.16
3	86.23	1.65	12.12	1.45
4	86.14	2.28	11.58	1.05
5	89.38	2.55	8.07	0.97
6	90.49	3.41	6.10	0.74
Average	88.08	2.52	9.41	1.03

Table 2. Conditions of Synthesis

Condition I	Heating up to 55 °C for 1 hr → maintaining the temperature for 3 hrs → heating up to 70 °C for 1 hr → maintaining the temperature for 2 hrs.
Condition II	Heating up to 55 °C for 1 hr → maintaining the temperature for 9 hrs → heating up to 70 °C for 1 hr → maintaining the temperature for 2 hrs.
Condition III	Heating up to 55 °C for 1 hr → maintaining the temperature for 21 hrs → heating up to 70 °C for 1 hr → maintaining the temperature for 2 hrs.

성능을 나타낸다[7-10]. 그러나 상용 촉매로서 MPPO를 제조 판매하는 공급사가 세계적으로 없고 현재 국내에서는 TCI, Sigma Aldrich, Santa Cruz Biotechnology 등으로부터 소량 단위의 시약용으로만 구입이 가능할 뿐이며 가격도 매우 높다. 그리고 국내에서는 MPPO의 제조에 대한 연구가 사실상 전무한 실정이다. MPPO는 일반적으로 인-할로젠 화합물을 출발 물질로 해서 중합 및 가용매분해(solvolysis) 등의 여러 과정을 통해 제조한다[11-14].

따라서, 본 연구에서는 카보디이미드계 가수분해 방지제 제조용 촉매로서 MPPO를 dichlorophenylphosphine를 출발 물질로 해서 세 종의 중합방지제를 사용하여 합성하였다. 합성한 MPPO는 FTIR, ¹H-NMR, GC/MS 분석 등을 이용하여 합성 여부를 확인하였고, MPPO의 합성 시간, 온도 및 중합방지제의 첨가량에 따른 수율 및 순도의 영향을 고찰하였다. 가수분해 방지제 제조용으로서 촉매 성능을 알아보기 위하여 제조한 MPPO를 사용하여 diphenylcarbodiimide를 제조하고 이로부터 MPPO의 촉매 활성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 제조

2.1.1. 중합방지제

MPPO의 합성에 사용된 세 종류의 중합방지제는 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), 4-tert-butylcatechol (TBC), 스테아린산구리(copper stearate)를 사용하였다. BHT와 TBC는 Sigma Aldrich사 제품을 사용하였다. 스테아린산구리는 스테아린산나트륨(Samchun, 90%) 5 g (0.0163 mol)과 copper(II) chloride dihydrate (Wako, 99%) 2.5 g (0.0146 mol)을 반응시켜 제조하였다. 스테아린산구리의 합성 여부를

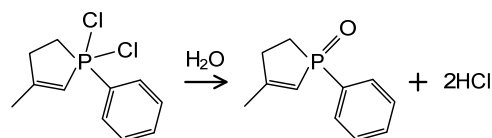


Figure 1. Hydrolysis of precursor (3-methyl-1-phenyl-2-phospholene 1,1-dichloride) to MPPO.

확인하기 위하여 실시한 EDS (Tescan, MIRA LMH) 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 스테아린산구리(C₃₆H₇₀O₄Cu)의 이론적 Cu/C비는 1 : 36인데, 제조한 스테아린산구리의 Cu/C비는 1.03 : 36을 보여 준다. 따라서 스테아린산구리가 합성되었음을 알 수 있다.

2.1.2. MPPO 제조

중합방지제의 존재 하에 dichlorophenylphosphine (DCPP; TCI, 98%) 0.05 mol과 이소프렌(Samchun, 99%) 0.3 mol을 오토클레이브에서 Table 2의 조건으로 반응시키고, Figure 1에 나타난 것처럼 생성된 전구물질을 가수분해하여 최종적으로 MPPO를 제조하였다. 중합방지제는 0.1, 0.3, 0.5 g 등 첨가량을 달리하였다. MPPO의 수율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Yield(\%)} = \frac{\text{Product (MPPO)}}{\text{Reactants (DCPP + isoprene)}}$$

2.1.3. DPCD 제조

제조한 MPPO의 촉매능을 알아보기 위하여 MPPO를 촉매로 사용하여 이소시아나페닐(phenyl isocyanate; Sigma Aldrich, 98%)을 70 °C에서 8 h 반응시켜 DPCD (diphenyl carbodiimide)를 제조하였다. DPCD의 수율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Yield(\%)} = \frac{\text{Product (DPCD)}}{\text{Reactants (phenyl isocyanate + MPPO)}}$$

2.2. 분석

MPPO와 DPCD의 합성 여부는 FTIR (Perkin Elmer, Spectrum 100)와 ¹H-NMR (Bruker, AVANCE III 400) 등을 이용하여 확인하였다. MPPO의 순도는 GC/MS (Shimadzu, GC/MS QP5050)를 이용하여 산출하였다. 표준물질은 순도 95%의 TCI사의 MPPO를 사용하였고, GC/MS 컬럼은 RTx-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 컬럼 승온율은 3.5 °C/min였다.

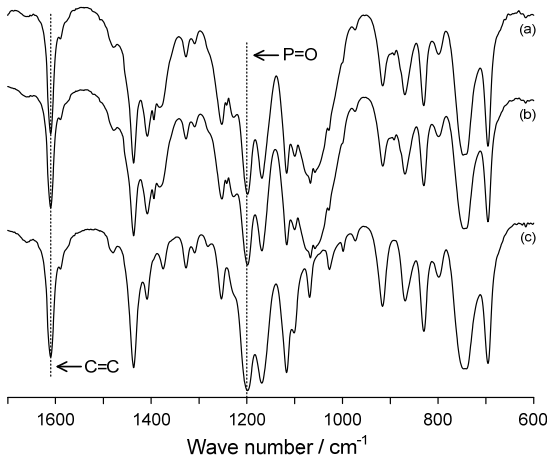


Figure 2. FTIR spectra of MPPO synthesized using different polymerization inhibitors. (a) : BHT, (b) : TBC, (c) : copper stearate.

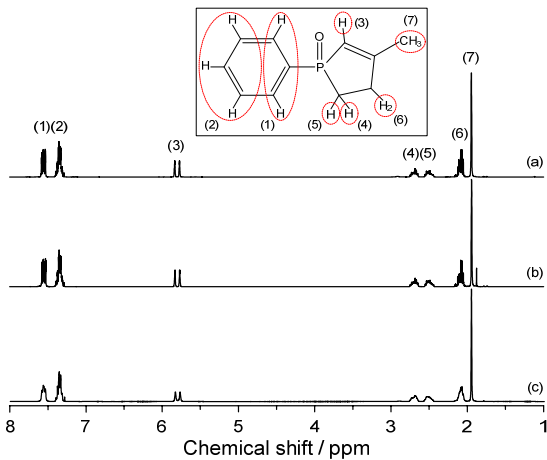


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors. (a) : BHT, (b) : TBC, (c) : copper stearate.

3. 결과 및 고찰

3.1. MPPO 합성 및 분석

DCPP와 이소프렌의 반응으로 생성되는 MPPO 전구물질인 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene 1,1-dichloride는 페닐기를 가지는데, 전구 물질을 가수분해하면 산소원자는 전구물질의 분자구성을 이루는 인과 이중결합을(Figure 1) 형성한다. 이에 따라 P=O 결합과 페닐기의 C=C 결합을 확인함으로써 MPPO의 합성 여부를 판별할 수 있다. Figure 2는 BHT, TBC, 스테아린산구리 등 세 종의 중합방지제를 각각 사용해서 제조한 MPPO에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 제조된 MPPO 시료들의 스펙트럼을 보면, 중합방지제의 종류와 관계없이 1198.5 cm^{-1} 에서 P=O 결합을 그리고 1610.1 cm^{-1} 에서 방향족 C=C 결합을[15] 확인할 수 있다. Figure 3은 세 종의 중합방지제로 각각 제조한 MPPO 시료에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 것이다. 제조된 MPPO 시료들에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 보면, 중합방지제의 종류와 상관없이 2.0 ppm 부근에서 MPPO의 분자 구성을 이루는 CH_3 (7)의 피크가 확인되며, 7.3 ppm (2)과 7.5 ppm (1) 부근에서 페닐기의 피크가 확인된다[16]. 또한 2.09 ppm (6), 2.5 ppm (5), 2.69 ppm (4), 5.8 ppm (3) 부근에서 phospholene 구조와 연관된 피크도 나

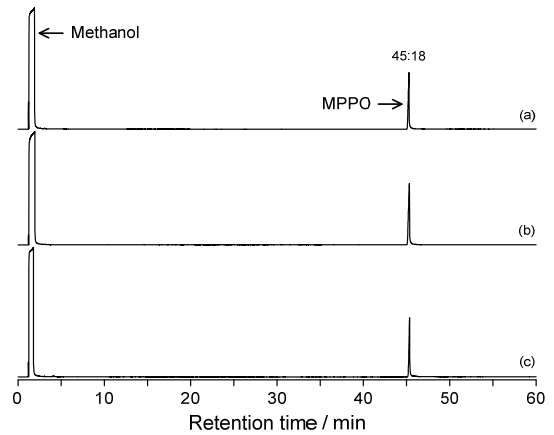


Figure 4. GC/MS chromatograms of MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors. (a) : BHT, (b) : TBC, (c) : copper stearate.

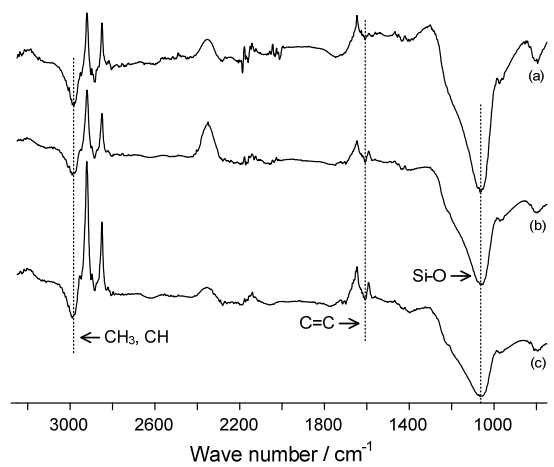


Figure 5. FTIR spectra of silica gel columns used to purify MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors. (a) : BHT, (b) : TBC, (c) : copper stearate.

타난다. 세 종의 중합방지제를 각각 사용하여 제조한 MPPO 시료들을 메탄올에 용해해서 GC/MS 분석을 실시하고, Figure 4에 각 시료에 대한 GC/MS 크로마토그램을 나타내었다. 중합방지제의 종류와 관계없이 제조한 세 종의 MPPO 시료들 모두 retention time 45 min 18 s 부근에서 MPPO 피크가 검출되었다. 이와 같은 분석결과를 종합해보면, BHT, TBC, 스테아린산구리 등 세 종의 중합방지제를 각각 사용해서 제조한 MPPO는 중합방지제의 종류에 관계없이 합성되었음을 확인할 수 있다.

MPPO 합성에 사용되는 이소프렌은 자체 중합하면 색을 띠기 때문에 제조한 MPPO는 약간의 색을 띠었다. 이에 따라 실리카겔을 이용하여 제조된 MPPO로부터 색도를 포함한 불순물을 제거하였다. 실리카겔을 통한 정제 효과를 알아보기 위해 사용한 실리카겔을 FTIR 분석한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 따라서 모든 시료에서 1065.1 cm^{-1} 에서 Si-O의 흡수 밴드가 나타난다. Figure 5를 보면, 중합방지제로서 BHT와 TBC를 사용한 경우 각각 $1608.3, 1608.9\text{ cm}^{-1}$ 그리고 스테아린산구리를 사용한 경우에는 1609.7 cm^{-1} 에서 방향족 C=C의 흡수 밴드가 나타났다. 방향족 C=C 결합은 실리카겔에 흡착된 MPPO 물질의 페닐기에 기인한다고 판단된다. 또한, BHT, TBC, 스테아린산

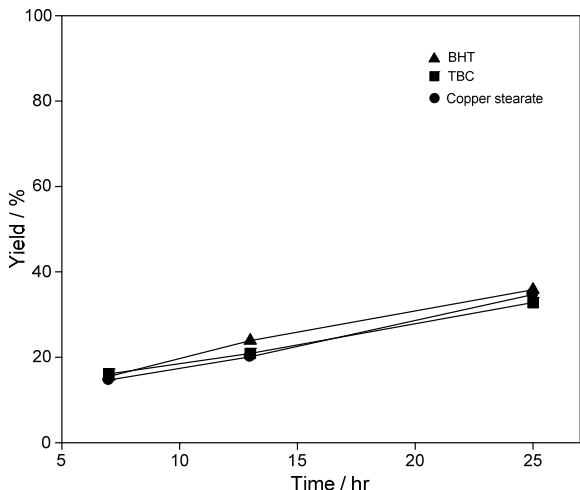


Figure 6. Time effects on yields of MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors.

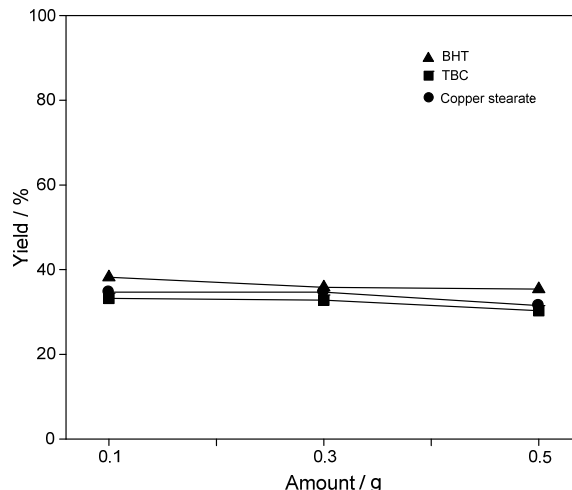


Figure 8. Effects of inhibitor amount on yields of MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors.

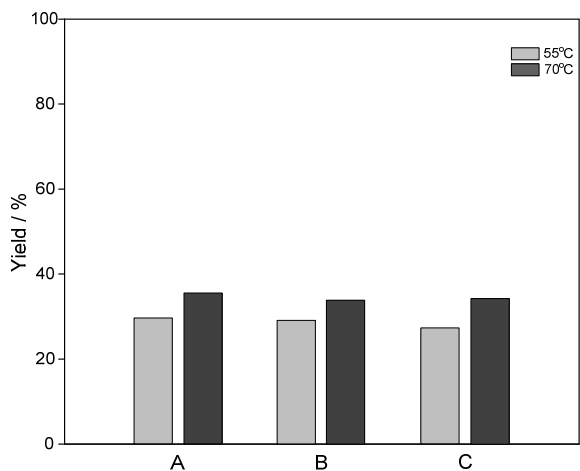


Figure 7. Temperature effects on yields of MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors. A : BHT, B : TBC, C : copper stearate.

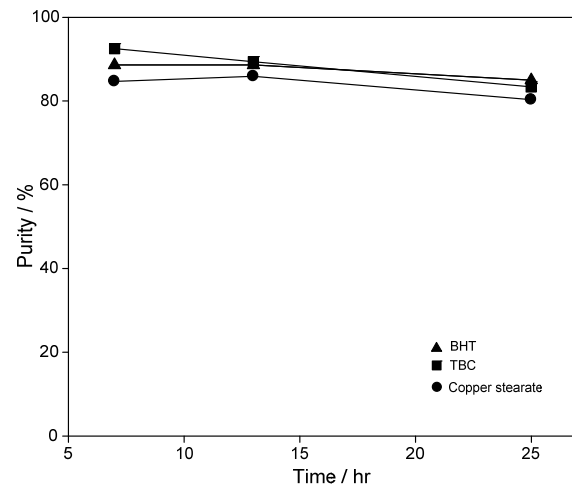


Figure 9. Time effects on purities of MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors.

구리 순으로 2990.0, 2982.8, 2989.5 cm^{-1} 에서 메틸기 또는 C-H 결합에 기인한 흡수 밴드가 나타나는데[17], 이는 이소프렌의 올리고머 또는 흡착된 MPPO와 연관된 것으로 추측된다. 한편 사용한 실리카겔에 흡착된 불순물을 메탄올에 용해시켜 GC/MS로 분석한 결과, 불순물을 제거하는 과정에서 실리카겔에 흡착된 MPPO는 합성된 총량의 1% 미만이었다.

3.2. 반응 조건에 따른 수율 및 순도

합성 시간 및 온도와 중합방지제의 첨가량 등의 합성 조건이 MPPO의 합성 수율과 순도에 미치는 영향을 알아보았다. Figure 6은 7, 13, 25 h 등 합성 시간에 따른 MPPO의 수율을 나타낸 것이다. 중합방지제의 종류와 상관없이 합성 시간이 증가함에 따라 수율은 증가하는 경향을 나타냈었으며, 중합방지제의 종류별 수율은 거의 차이가 나타나지 않았다. Figure 7은 반응 온도 55 °C와 70 °C에서 MPPO의 수율을 비교한 것이다. 중합방지제의 종류와 관계없이 55 °C보다 70 °C에서 더 높은 수율을 보였으며, 중합방지제의 종류별 수율은 비슷하였다. Figure 8은 0.1, 0.3, 0.5 g 등 중합방지제의 첨가량에 따른 MPPO

의 수율을 나타낸 것이다. 중합방지제의 종류와 상관없이 중합방지제의 첨가량이 증가함에도 수율은 거의 일정한 경향을 보였으며, 중합방지제의 종류별 수율은 차이가 없었다. Figure 9는 합성 시간에 따른 MPPO 순도를 나타낸 것이다. 중합방지제의 종류와 상관없이 반응 시간이 증가함에 따라 MPPO의 순도는 다소 감소하는 경향을 나타내었으며, 중합방지제의 종류별 수율은 차이가 없었다. 이러한 결과는 반응 시간이 증가하면 부반응도 증가하기 때문으로 추측된다. Figure 10은 합성 온도에 따른 MPPO 순도를 나타내었다. TBC와 BHT를 중합방지제로 사용한 경우 55 °C보다 70 °C에서 순도가 더 높게 나타났으며, 스테아린산구리를 사용한 경우에는 순도의 차이가 나타나지 않았다. Figure 11은 중합방지제의 첨가량에 따른 MPPO의 순도를 나타낸 것이다. TBC와 스테아린산구리를 중합방지제로 사용한 경우 첨가량이 증가함에 따라 MPPO의 순도가 증가하는 경향을 나타내었다. 반면, BHT를 중합방지제로 사용한 경우에는 순도 첨가량이 증가함에도 수율은 거의 일정하게 나타났다. 이와 같은 결과를 종합해 보면 합성 시간이 증가하면 MPPO의 수율은 향상되는 반면 순도는 다소 저하하는 경향을 보였다. 합성 온도는 55 °C보다 70 °C로 올라가면 MPPO의

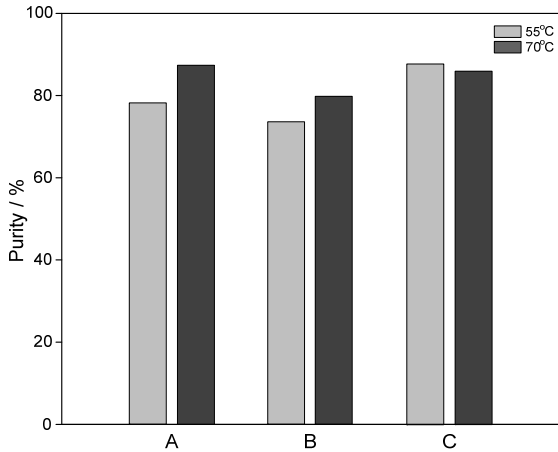


Figure 10. Temperature effects on purities of MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors. A : BTH, B : TBC, C : copper stearate.

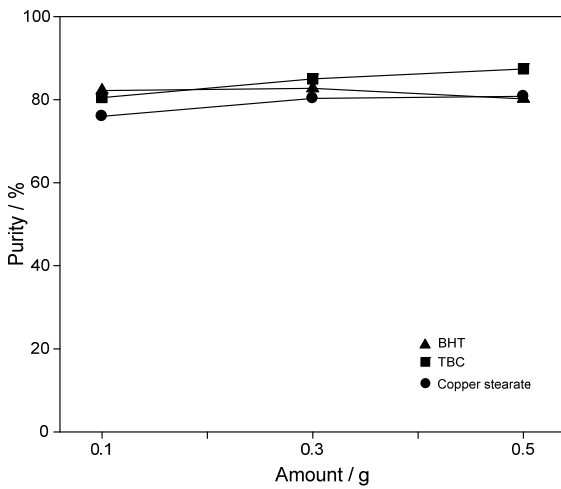


Figure 11. Effects of inhibitor amount on purities of MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors.

수율과 순도 모두 향상되는 경향을 보였다. 단, 중합방지제로 스테아린산구리를 사용한 경우에는 온도에 따른 순도 변화가 없었다. 중합방지제 첨가량이 증가하면 MPPO의 수율은 변화가 없지만 순도는 향상되는 경향을 보였다. 단, 중합방지제로 BHT를 사용한 경우에는 첨가량에 따른 순도 변화가 없었다.

3.3. DPCD 합성

BHT, TBC, 스테아린산구리 등 세 종의 중합방지제를 각각 사용하여 제조한 MPPO의 촉매 성능을 확인하기 위해 제조한 MPPO를 촉매로 사용하여 페닐이소시아네이트로부터 DPCD를 합성하였다. Figure 12는 제조한 MPPO 시료들을 촉매로 사용하여 합성한 DPCD에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Figure 12의 (a) 시료에서는 2128.7, 2101.0 cm^{-1} (b) 시료에서는 2128.7, 2100.0 cm^{-1} (c) 시료에서는 2128.6, 2100.5 cm^{-1} 에서 카보다이미드기의 흡수 밴드가 나타났다[17-18]. 이러한 결과는 세 시료 모두 DPCD가 합성되었음을 보여주는데, 이는 DPCD 합성에 사용된 세 종의 중합방지제를 각각 사용하여 제조한 MPPO 모두가 정상적으로 합성되었음을 입증한다고 볼 수 있다. 한편, Figure 12를 보면 (a)와 (b) 시료의 경우, 1661 cm^{-1} 에서 amide

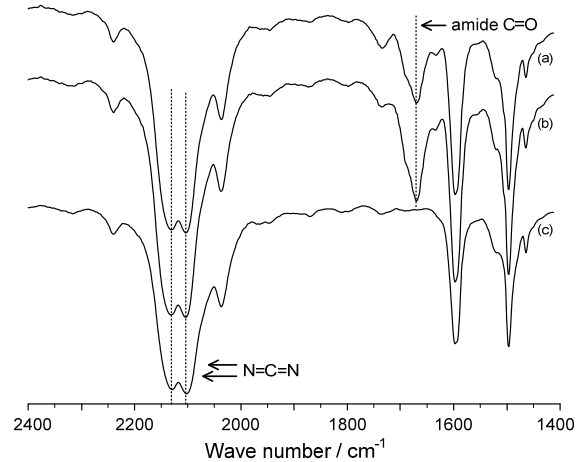


Figure 12. FTIR spectra of DPCD prepared by MPPO catalysts synthesized using different polymerization inhibitors. (a) : BHT, (b) : TBC, (c) : copper stearate.

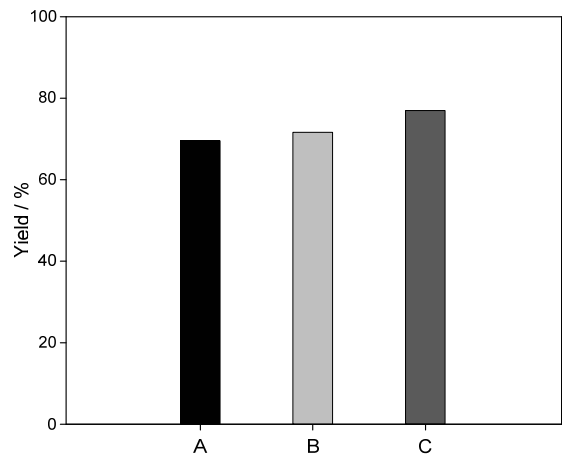


Figure 13. Yields of DPCDs prepared with MPPOs synthesized using different polymerization inhibitors. A : MPPO using BHT, B : MPPO using TBC, C : MPPO using copper stearate.

C=O의 흡수 밴드가 나타나고 (c) 시료에서는 나타나지 않는다. 이러한 결과는 BHT와 TBC를 중합방지제를 사용해서 제조한 MPPO를 촉매로 사용한 경우, DPCD 합성 과정 시 부반응이 진행되어 아마이드 (amide)기를 가진 화합물이 생성되었음을 의미한다[17]. 앞서 기술한 바와 같이 BHT, TBC, 스테아린산구리 등을 중합방지제를 사용하여 제조한 MPPO의 순도는 중합방지제 종류에 따른 차이가 거의 없었고 80% 이상의 순도를 보였다. 세 종의 중합방지제는 물성도 다르지만, BHT (MW = 220)와 TBC (MW = 166)는 벤젠고리에 알킬기와 수산기를 가지고 있는 구조인 반면 스테아린산구리(MW = 630)는 사슬형태 구조로 이뤄진 carboxylate 화합물이다. 따라서 세 종의 MPPO 중 10-20% 정도 포함되어 있는 불순물에 대한 분석은 하지 않았지만 세 종의 중합방지제의 구조와 작용기 등의 차이에 기인하여 세 종의 MPPO의 불순물의 종류는 상이할 수 있고, 이러한 불순물의 차이가 DPCD 합성 시 부반응의 유발 요인이 될 수 있다고 추측된다. Figure 13은 세 종의 MPPO별 DPCD의 수율을 나타낸 것이다. 중합방지제로써 스테아린산구리를 사용해서 제조한 MPPO를 사용한 경우가 가장 높은 DPCD 수율을 보였고, BHT와 TBC를 사용해서 제조한 MPPO를

사용한 경우는 약간 낮은 수율을 나타내었다.

4. 결 론

BHT, TBC, 스테아린산구리 등의 중합방지제를 사용하여 세 종의 MPPO를 제조하고, 반응 시간, 온도, 중합방지제 첨가량 등이 MPPO의 생성 수율과 순도에 미치는 영향을 알아보고 다음과 같은 결론을 얻었다. 제조한 세 종의 MPPO에 대해 FTIR, ¹H-NMR, GC/MS 등으로 분석한 결과 중합방지제의 종류에 관계없이 MPPO 합성이 확인되었다. 합성 시간이 증가하면 세 종의 MPPO의 수율은 증가하지만, 순도는 약간 저하하는 경향을 보였다. 합성 온도는 55 °C보다 70 °C에서 MPPO의 수율과 순도가 증가하는 경향을 보였다. 스테아린산구리를 사용한 경우 MPPO의 순도 변화는 나타나지 않았다. 중합방지제 첨가량이 증가하면 MPPO의 수율은 변화가 없지만 순도는 증가하는 경향을 보였다. BHT를 사용한 경우에는 첨가량에 따른 MPPO의 순도 변화가 없었다. 제조한 세 종의 MPPO의 촉매 성능을 확인하기 위하여 제조한 MPPO를 촉매로 사용하여 페닐이소시아네이트로부터 DPCD를 제조하고 FTIR 분석을 통해 DPCD의 합성을 확인하였다. BHT와 TBC를 사용해서 제조한 MPPO를 촉매로 사용한 경우 amide C=O의 흡수 밴드가 나타났지만, 스테아린산구리를 사용해 제조한 MPPO를 촉매로 사용한 경우에는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 제조한 MPPO 중 10-20% 정도 포함되어 있는 불순물은 사용된 중합방지제의 구조와 작용기 등의 차이에 기인하여 상이할 수 있고 이러한 차이가 DPCD 합성 시 부반응의 진행과 관련이 있을 수 있다고 추측된다.

References

1. J. S. Kim and W. G. Kang, Flame retardant regulation & development trends on the trim materials, *KSAE 2011 Annual Conference*, November, 2031-2034, Daejeon, Korea (2011).
2. J. K. Cho, K. M. Kim, J. S. Na, K. W. Chung, and D. K. Lee, Development of new chemicals and their evaluation to cope with global environmental regulations, *Polymer Science and Technology*, **19**, 499-511 (2008).
3. B. N. Jang and J. H. Choi, Research trends of flame retardant and flame retardant resin, *Polymer Science and Technology*, **20**, 8-15 (2009).

4. C. B. Kim and S. B. Kim, Effect of halogen-phosphorus flame retardant content on properties of rigid polyurethane foam, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 77-81 (2013).
5. G. Wick, E. Kruger, and H. Zeitler, Carbodiimide-modified polyester fiber and preparation thereof, *US Patent*, 5,885,709 (1999).
6. S. Hoerold and O. Schacker, Flame retardant and stabilizer combined for thermoplastics polymers, *US Patent*, 7,255,814 B2 (2007).
7. Y. Imashiro and I. Takahashi, Process for producing solution of high-molecular weight polycarbodiimide, *US Patent*, 5,338,794 (1994).
8. S. Amano and N. Nakamura, Polycarbodiimide copolymer and process for production thereof, *US Patent*, 6,090,906 (2000).
9. T. W. Campbell and J. J. Verbanc, Production of carbodiimides, *US Patent*, 2,853,473 (1958).
10. G. Keil, Process for the manufacture of carbodiimides, *US Patent*, 4,096,334 (1978).
11. F. Kurzer and K. Douraghi-Zadeh, Advances in the Chemistry of Carbodiimides, *Chem. Rev.*, **67**, 107-152 (1967).
12. G. V. Coleman, D. Price, A. R. Horrocks, and J. E. Stephenson, Phospholene oxides, *Canada Patent*, 2088175 (1993).
13. M. Yang and R. Kumar, Method of producing phospholene oxide, *WIPO*, 2014164045 (2014).
14. Y. Imashiro, N. Horie, and T. Yamane, Process for the producing 3-methyl-1-phenylphospholene oxide, *US Patent*, 5,488,170 (1996).
15. C. Symmes and L. D. Quin, 1-Vinylcycloalkenes in the McCormack cycloaddition with phosphorous dihalides. Stereochemistry of some resulting bicyclic phospholene oxides, *J. Org. Chem.*, **41**, 238-242 (1976).
16. M. Yamada, M. Yamashita, T. Suyama, J. Yamashita, K. Asai, T. Niimi, N. Ozaki, M. Fujie, K. Maddali, S. Nakamura, and K. Ohnishi, Preparation and characterization of novel 4-bromo-3,4-dimethyl-1-phenyl-2-phospholene 1-oxide and the analogous phosphorus heterocycles or phospho sugars, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **20**, 5943-5946 (2010).
17. R. A. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Volume 1, 45-92, Academic Press, NY (2001).
18. A. L. Chen, K.-L. Wei, R.-J. Jeng, J.-J. Lin, and S. A. Dai, Well-defined polyamide synthesis from diisocyanates and diacids involving hindered carbodiimide intermediates, *Macromolecules*, **44**, 46-59 (2011).