



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0083323
(43) 공개일자 2014년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 263/18 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)
B01J 23/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0152933
(22) 출원일자 2012년12월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
코오롱인더스트리 주식회사
경기도 과천시 코오롱로 11(별양동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스
내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
임경식
경기 의정부시 동일로 451-25, 102동 1008호 (신
곡동, 장암현대1차아파트)
최정대
인천 남구 인하로 292, 6동 802호 (주안동, 쌍용
아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
황이남

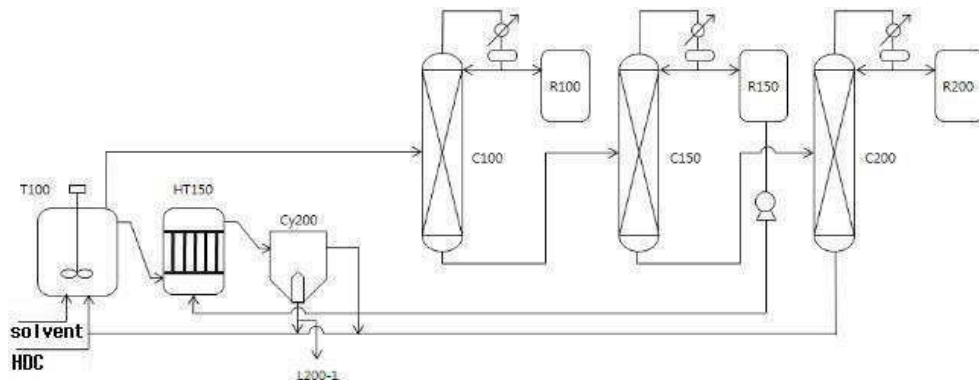
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 지방족 디이소시아네이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 지방족 디이소시아네이트(aliphatic diisocyanates)의 제조방법에 관한 것으로서 보다 상세하게는 지방족 디카바메이트(aliphatic dicarbamate)를 주석화합물(tin compound)의 촉매 존재 하에서 열분해 시키되 고비점물 제거를 위한 열교환기 및 원심분리기로 이루어진 반응 시스템을 이용하여 생성된 고비점 부산물을 효율적으로 제거하여 디이소시아네이트의 수율을 향상시킬 수 있는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김석수

경기 과천시 별양로 12, 325동 403호 (원문동, 래미안슈르)

김훈식

서울 동대문구 천장산로9가길 19-1, (이문동)

김희환

서울 영등포구 시흥대로175길 15-6, (대림동)

특허청구의 범위

청구항 1

지방족 디카바메이트(aliphatic dicarbamate)를 주석 화합물(tin compound)의 촉매 존재하에 열분해 반응기에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하고, 상기 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 부산물은 알코올과 혼합 후 열교환기를 거쳐 열교환기에 연결된 원심분리기에서 원심분리되어 제거되는 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

지방족 디카바메이트는 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카바메이트, 탄소수 4 내지 12의 시클로지방족 디카바메이트 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

지방족 디카바메이트는 1,3-비스(메톡시카보닐아미노)프로판, 1,4-비스(메톡시카보닐아미노)부탄, 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산, 1,6-비스(에톡시카보닐아미노)헥산, 1,6-비스(부톡시카보닐아미노)헥산, 1,8-비스(메톡시카보닐아미노)옥탄, 1,8-비스(부톡시카보닐아미노)옥탄, 1,2-비스(메톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,2-비스(부톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,3-비스(메톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,3-비스(부톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,4-비스(메톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,4-비스(부톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,2-비스(메톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,2-비스(부톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(메톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(부톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(메톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(부톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 4,4-메틸렌디(메톡시카보닐아미노시클로헥산), 4,4-메틸렌디(부톡시카보닐아미노시클로헥산), 비스(메톡시카보닐)이소포론, 비스(부톡시카보닐)이소포론 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

주석화합물 촉매는 비스(트리-n-부틸틴)옥사이드, 비스(트리-n-부틸틴)설페이트, 디-n-부틸디페닐틴, 디-n-부틸틴비스(아세틸아세토네이트), 디-n-부틸틴비스(2-에틸헥사노에이트), 디-n-부틸틴디클로라이드, 디-n-부틸틴디라우레이트, 디-n-부틸틴옥사이드, 디메틸디페닐틴, 디메틸틴디클로라이드, 디페닐틴디클로라이드, 디페닐틴옥사이드, 헥사-n-부틸틴, 헥사페닐틴, 테트라-n-부틸틴, 테트라페닐틴, 틴(II)아세테이트, 틴(II)아세틸아세토네이트, 염화주석(II), 요드화주석(II), 틴(II)옥살레이트 중에서 선택된 어느 하나 이상을 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.01~5중량% 사용하는 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

지방족 디카바메이트의 열분해 반응은 도데칸, 헥사데칸 중에서 선택된 어느 하나 이상의 지방족 탄화수소; 비페닐, 터페닐, 벤질톨루엔, 트리페닐메탄, 페닐나프탈렌, 벤질나프탈렌 중에서 선택된 어느 하나 이상의 방향족 탄화수소; 디옥틸프탈레이트, 디데실프탈레이트 중에서 선택된 어느 하나 이상 에스테르; 또는 디페닐설펜, 및 디페닐에테르, 디벤질에테르 중에서 선택된 어느 하나 이상의 에테르의 용매를 이용하여 실시하되, 상기 용매는 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.5~20배 사용하는 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

알코올은 탄소수 3 내지 6의 저가 알코올을 열분해 반응기, 열교환기 및 원심분리기 중에서 선택된 어느 하나

이상에 투입되며, 투입되는 알코올은 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.1~100중량%인 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

알코올은 아이소프로필알콜(isopropylalcohol), n-프로판올(n-propanol), n-부탄올(n-butanol), 아이소부탄올(isobutanol), 2-부탄올(sec-butanol), tert-부탄올(tert-butanol), 2-메틸프로판올, 펜탄-1-올(Pentan-1-ol), 펜탄-2-올(Pentan-2-ol), 펜탄-3-올(Pentan-3-ol), 2-메틸부탄-1-올(2-Methylbutan-1-ol), 3-메틸부탄-1-올(3-Methylbutan-1-ol), 2,2-디메틸프로판-1-올(2,2-Dimethylpropan-1-ol), 2-메틸부탄-2-올(2-Methylbutan-2-ol), 3-메틸부탄-2-올(3-Methylbutan-2-ol), 헥산-1-올(1-Hexanol), 헥산-2-올(2-Hexanol), 헥산-3-올(3-Hexanol) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 열분해 반응기, 열교환기 및 원심분리기 중에서 선택된 어느 하나 이상에 투입되며, 투입되는 알코올은 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.1~100중량%인 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

열분해 반응기에서 지방족 디카바메이트의 열분해는 180~300℃, 0.1~100mmHg, 10~200분의 조건으로 실시되는 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

열교환기는 열분해 반응기의 열분해 조건 온도 보다 0~200℃가 낮은 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 부산물과 알코올을 혼합 후 열교환기를 통과한 상기 혼합물의 토출온도는 50~150℃인 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

열교환기를 통과한 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 부산물과 알코올은 원심분리기 내에서 1500~3000rpm으로 10~60분 동안 원심분리시켜 상기 부산물을 제거하는 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

열교환기를 통과한 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 부산물과 알코올은 원심분리기 내에서 1500~3000rpm으로 원심분리 후 미분해된 지방족 디카바메이트는 열분해 반응기로 환송 시키는 것을 특징으로 하는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법.

명세서

기술분야

본 발명은 지방족 디이소시아네이트(aliphatic diisocyanates)의 제조방법에 관한 것으로서 보다 상세하게는 지방족 디카바메이트(aliphatic dicarbamate)를 주석 화합물(tin compound)의 촉매 존재하에 열분해 반응기에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하고, 상기 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 일정 분자량 이상의 고비점 부산물은 상기 알코올과 혼합 후 열교환기를 거쳐 열교환기에 연결된 원심분리기에서 원심분리되

[0001]

어 제거시킴으로써 지방족 디이소시아네이트의 수율향상 및 지방족 디이소시아네이트를 제조하기 위한 장기간 운전성을 확보할 수 있는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리우레탄 폼, 도료, 접착제의 제조 원료로서 광범위하게 이용되고 있는 이소시아네이트(isocyanate)는 크게 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트(aliphatic isocyanates)로 나눌 수 있으며 둘 다 유용한 산업 원자재로 사용되고 있다.
- [0003] 상기에서 언급한 지방족 이소시아네이트 및 방향족 이소시아네이트의 이소시아네이트는 아민(amin)과 포스젠(phogene)으로부터 합성되어 왔다. 하지만, 아민(amin)과 포스젠(phogene)으로부터 이소시아네이트를 제조시 포스젠이 지니는 맹독성의 특성으로 인해 포스젠 누출, 장치부식 문제 뿐만 아니라 반응중 다량으로 생기게 되는 부산물인 염산(HCl)은 포스젠법의 사용에 있어서 가장 큰 단점으로 포스젠을 사용하지 않는 새로운 환경친화성의 이소시아네이트 제조방법이 요구되어 왔다. 또한 전세계적으로 유해물질에 대한 규제가 점차 강화되는 추세에 비추어 볼 때 비포스젠 공정에 의해 이소시아네이트를 합성하는 친환경 기술의 연구와 개발은 화학산업에 있어 상당히 매력적인 분야라고 할 수 있다.
- [0004] 현재까지 알려진 비포스젠법에 의한 환경친화적 이소시아네이트의 제조방법 중에서 가장 경제적이고 가장 많이 연구되고 있는 방법은 아민을 디알킬카보네이트 또는 우레아/알코올과 반응시켜 카바메이트(carbamate)를 합성하고, 이를 열분해시켜 이소시아네이트를 제조하는 방법이다. 그러나 카바메이트를 열분해시켜 이소시아네이트를 제조시 열분해 반응에 의해 발생하는 다량의 고비점 부산물은 이소시아네이트 수율을 낮추는 원인이 되며 또한 고분자 부산물이 반응기의 벽면에 침적되어 이러한 고비점 부산물이 반응기에 침적되는 현상은 이소시아네이트의 장기간 제조에 방해되기 때문에 이를 개선하기 위한 다양한 연구가 시도 되고 있다.
- [0005] 이에 본 발명의 발명자는 지방족 디카바메이트(aliphatic dicarbamate)를 주석 화합물(tin compound)의 촉매 존재하에 열분해 반응기에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하고, 상기 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 일정 분자량 이상의 고비점 부산물은 상기 알코올과 혼합 후 열교환기를 거쳐 열교환기에 연결된 원심분리기에서 원심분리되어 제거시킴으로써 지방족 디이소시아네이트의 수율향상 및 지방족 디이소시아네이트를 제조하기 위한 장기간 운전성을 확보할 수 있는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다.
- [0006] 한편, 본 발명과 관련된 선행기술로서 미국 특허 제3,962,302호에서는 톨루엔 디에틸카바메이트를 열분해시켜 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)를 합성시 세탄(cetane) 용매 하에서 250℃의 온도에서 질소를 반응기에 흘려주는 방법을 사용하여 83.4%의 수율로 TDI를 합성하였다. 그러나 이 방법은 질소를 사용하기 때문에 실제 공정에서는 적용할 수 없는 문제가 있다.
- [0007] 유럽 특허 EP-A 92 738의 경우에는 박막증발기(Thin film evaporator) 또는 하강막증발기(falling film evaporator)를 이용하여 카바메이트의 액상 열분해를 시도하였으나, 막증발기의 특성상 대용량의 적용에 미흡한 부분이 있는데, 이는 빠른 속도로 카바메이트를 열분해 시키기 위해서 컬럼 온도를 올릴 경우에 컬럼 구간에서의 벽면 부착물이 생성되거나, 컬럼 온도를 낮출 경우에는 반응물의 체류시간이 길어지면서 고비점 부산물이 생성된다는 문제를 가지고 있었다.
- [0008] 미국 특허 제4,294,774호는 N,N-디메틸아닐린을 용매 및 촉매로 사용하여 46%의 수율로 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI)를 얻었다고 기재하고 있으며, 또한 미국 특허 제4,349,484호는 디시클로벤젠 용매 하에서 아연 조각을 촉매로 사용하여 고온(310℃)에서 디페닐메탄 디메틸우레탄을 분해시켜 76.5%의 수율로 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI)를 얻었다고 기재하고 있으나, 낮은 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI) 수율, 진공 및 높은 온도에 따른 용제의 분해 및 손실과 더불어 다량의 고비점 물질이 부생되는 문제가 있다.
- [0009] 그리고, 디이소시아네이트를 제조시 고비점 부산물의 생성을 줄이기 위한 또 다른 방법으로는 미국 특허 제4,388,246호에서는 알킬에스테르 또는 알킬에스테르의 무기산염을 안정제로 사용하고 유기염화주석 화합물을 촉매로 사용하여 디카바메이트를 열분해시켜 디이소시아네이트를 제조하는 방법을 나타내고 있으나, 촉매와 안정제를 사용함에도 불구하고 고비점의 부산물 생성은 크게 줄어들지 않았으며 또한 디이소시아네이트의 수율 또한 높지 않았다.

[0010] 본 발명과 상기 선행기술들은 발명의 기술적 특징이 서로 상이하여 발명의 구성이 서로 다른 발명이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 지방족 디카바메이트(aliphatic dicarbamate)의 열분해 과정 중에 필연적으로 발생하는 고비점 부산물을 연속적으로 제거하여 상기 지방족 디카바메이트가 열분해되는 열분해 반응기에 부착되는 고분자 부산물의 생성을 막고, 이를 통하여 디이소시아네이트의 수율을 향상시킬 수 있는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 지방족 디카바메이트(aliphatic dicarbamate)를 주석 화합물(tin compound)의 촉매 존재하에 열분해 반응기에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하고, 상기 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 일정 분자량 이상의 고비점 부산물은 상기 알코올과 혼합 후 열교환기를 거쳐 열교환기에 연결된 원심분리기에서 원심분리되어 제거됨으로써 지방족 디이소시아네이트의 수율향상 및 지방족 디이소시아네이트를 제조하기 위한 장기간 운전성을 확보할 수 있는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명은 종래 디이소시아네이트를 제조시 사용하는 포스젠법을 사용하지 않고서도 지방족 디카바메이트의 열분해시 필연적으로 발생하는 고비점 부산물을 효율적으로 제거함으로써 지방족 디카바메이트를 제조하는 공정상의 장기간 운전안정성을 확보가 가능하고 이를 통해서 고수율로 지방족 디이소시아네이트를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 지방족 디이소시아네이트의 제조공정을 반응장치를 통해 설명한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 비교예 1에서 제조한 지방족 디이소시아네이트의 제조공정을 반응장치를 통해 설명한 개략도이다.

도 3은 본 발명의 비교예 2에서 제조한 지방족 디이소시아네이트의 제조공정을 반응장치를 통해 설명한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 지방족 디이소시아네이트의 제조방법을 나타낸다.

[0016] 본 발명은 지방족 디카바메이트(aliphatic dicarbamate)를 주석 화합물(tin compound)의 촉매 존재하에 열분해 반응기에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하고, 상기 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 부산물은 알코올과 혼합 후 열교환기를 거쳐 열교환기에 연결된 원심분리기에서 원심분리되어 제거되도록 함으로써 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 생성된 고비점 부산물을 효과적으로 제거하여 고비점 부산물이 지방족 디카바메이트가 열분해되는 반응기에 부착되는 문제점을 해소함으로써 공정의 안정적으로 운전과 더불어 이소시아네이트의 수율을 향상시킬 수 있는 지방족 디이소시아네이트의 제조방법을 나타낸다.

[0017] 상기에서 지방족 디카바메이트는 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카바메이트, 탄소수 4 내지 12의 시클로지방족 디카바메이트 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0018] 상기에서 지방족 디카바메이트는 1,3-비스(메톡시카보닐아미노)프로판, 1,4-비스(메톡시카보닐아미노)부탄, 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산, 1,6-비스(에톡시카보닐아미노)헥산, 1,6-비스(부톡시카보닐아미노)헥산,

1,8-비스(메톡시카보닐아미노)옥탄, 1,8-비스(부톡시카보닐아미노)옥탄, 1,2-비스(메톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,2-비스(부톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,3-비스(메톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,3-비스(부톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,4-비스(메톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,4-비스(부톡시카보닐아미노)시클로헥산, 1,2-비스(메톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,2-비스(부톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(메톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(부톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(메톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(부톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산, 4,4-메틸렌디(메톡시카보닐아미노시클로헥산), 4,4-메틸렌디(부톡시카보닐아미노시클로헥산), 비스(메톡시카보닐)이소포론, 비스(부톡시카보닐)이소포론 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0019] 상기에서 주석 화합물 촉매는 2가의 주석 화합물 또는 4가의 주석 화합물을 사용할 수 있다.

[0020] 상기에서 촉매는 비스(트리-n-부틸틴)옥사이드, 비스(트리-n-부틸틴)설페이트, 디-n-부틸디페닐틴, 디-n-부틸틴 비스(아세틸아세토네이트), 디-n-부틸틴비스(2-에틸헥사노에이트), 디-n-부틸틴디클로라이드, 디-n-부틸틴디라우레이트, 디-n-부틸틴옥사이드, 디메틸디페닐틴, 디메틸틴디클로라이드, 디페닐틴디클로라이드, 디페닐틴옥사이드, 헥사-n-부틸틴, 헥사페닐틴, 테트라-n-부틸틴, 테트라페닐틴, 틴(II)아세테이트, 틴(II)아세틸아세토네이트, 염화주석(II), 요드화주석(II), 틴(II)옥살레이트 중에서 선택된 어느 하나 이상의 주석 화합물을 사용할 수 있다.

[0021] 상기에서 촉매는 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.01~5중량%, 바람직하게는 0.02~3중량%, 보다 바람직하게는 0.05~1중량%를 사용할 수 있다.

[0022] 상기에서 촉매의 사용량이 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.01중량% 미만 사용되는 경우 지방족 디카바메이트의 열분해 반응속도가 너무 느려지고 5중량%를 초과하여 사용되는 경우에는 지방족 디카바메이트의 열분해 반응속도 및 디이소시아네이트의 생산수율이 향상되지 않기 때문에 경제적 이득이 없다.

[0023] 상기에서 지방족 디카바메이트의 열분해 반응은 용매하에서 실시할 수 있다.

[0024] 상기에서 지방족 디카바메이트의 열분해 반응은 도데칸, 헥사데칸 중에서 선택된 어느 하나 이상의 지방족 탄화수소; 비페닐, 터페닐, 벤질톨루엔, 트리페닐메탄, 페닐나프탈렌, 벤질나프탈렌 중에서 선택된 어느 하나 이상의 방향족 탄화수소; 디옥틸프탈레이트, 디데실프탈레이트 중에서 선택된 어느 하나 이상의 에스테르; 또는 디페닐설폰, 및 디페닐에테르, 디벤질에테르 중에서 선택된 어느 하나 이상의 에테르의 용매하에서 실시할 수 있다.

[0025] 상기에서 지방족 디카바메이트의 열분해 반응은 시중에서 판매되고 있는 용매를 사용할 수 있으며, 이러한 용매의 일례로서 말로썸 SH(Malotherm SH)를 사용할 수 있다.

[0026] 상기에서 용매는 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.5~20배, 바람직하게는 지방족 디카바메이트 중량 대비 2~10배 사용할 수 있다.

[0027] 상기에서 용매의 사용량이 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.5배 미만 사용할 경우 점도가 높아 교반 또는 유체의 흐름이 원활하지 못하여 고비점 부산물의 생성위험이 커지고, 용매의 사용량이 지방족 디카바메이트 중량 대비 20배를 초과할 경우에는 필요 이상의 용매를 사용하게 되어 반응 후 회수해야 하는 용매의 양이 많아지게 되므로 에너지 소비가 커지게 된다.

[0028] 상기의 열분해 반응기에서 지방족 디카바메이트의 열분해는 180~300℃의 온도, 바람직하게는 220~270℃의 온도에서 실시할 수 있다.

[0029] 상기에서 열분해 반응기에서 지방족 디카바메이트의 열분해 반응 온도가 180℃ 미만일 경우 지방족 디카바메이트의 열분해 속도가 느려져 디이소시아네이트의 수율이 낮아지고, 지방족 디카바메이트의 열분해 반응 온도가 300℃를 초과하는 경우에는 지방족 디카바메이트의 열분해 반응시 발생하는 부반응에 의한 고비점 부산물 생성이 증가하는 문제가 있다.

[0030] 상기의 열분해 반응기에서 지방족 디카바메이트의 열분해는 0.1~100mmHg의 압력, 바람직하게는 1~50mmHg의 압

력에서 실시할 수 있다.

- [0031] 상기에서 열분해 반응기에서 지방족 디카바메이트의 열분해 반응 압력이 0.1mmHg의 압력 미만에서는 용매로 사용된 용매가 생성물인 디이소시아네이트와 같이 기화되어 반응기를 빠져 나오는 문제가 있고, 1차 반응기에서 지방족 디카바메이트의 열분해 반응 압력이 100mmHg를 초과하면 디이소시아네이트가 반응기에 오래 체류하게 되어 고분자화될 가능성이 커지는 문제가 있다.
- [0032] 상기의 열분해 반응기에서 지방족 디카바메이트의 열분해는 10~200분의 체류시간 동안 실시할 수 있다.
- [0033] 상기에서 열분해 반응기의 지방족 디카바메이트의 열분해시 체류시간이 10분 미만이면 디이소시아네이트의 수율이 감소하는 문제가 있고, 열분해 반응기의 지방족 디카바메이트의 열분해시 체류시간이 200분을 초과하는 경우 디이소시아네이트가 반응기에 오래 체류하게 되어 고분자화될 가능성이 커지는 문제가 있다.
- [0034] 상기에서 열분해 반응기의 열분해는 180~300℃의 온도, 압력 0.1~100mmHg, 10~200분의 체류시간 동안 실시할 수 있다.
- [0035] 디카바메이트의 열분해를 통해서 디이소시아네이트를 제조하는 과정중에는 반드시 고비점 부산물이 형성되기 마련이다. 이와 같은 고비점 부산물은 분자량이 점점 커지면서 벽면에 부착물로 나타나거나 펌프 등에 고착됨으로 인해서 공정상의 장기적인 안정적 운전을 방해하는 요소로 작용하기도 하며, 그로 인해서 디이소시아네이트의 생산 수율이 저하되는 원인이 되기도 한다. 따라서 디카바메이트의 열분해를 이용한 디이소시아네이트를 제조시 발생하는 고비점 부산물의 생성을 저감시키거나, 또는 생성된 고비점 부산물을 제거하는 것이 공정상의 장기적 안정적 운전 및 수율향상에 있어서 반드시 필요하기 마련이다. 하지만 이와 같은 고비점 부산물을 분리하기가 쉽지 않으며, 필터등을 통해서 분리할 경우에는 이미 고비점 부산물등이 다량으로 생기기 시작하면서 효과적으로 제거하기가 어려운 상태였다.
- [0036] 이에 본 발명에서는 고비점 부산물과 알코올과의 반응을 통해서 비교적 고온에서도 고비점 부산물의 제거가 용이하다는 것으로 확인할 수 있었으며, 보다 상세하게는 알코올 및 고비점 부산물을 혼합한 혼합물을 열교환기를 거치고 이후 원심분리를 통해 고비점 부산물을 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0037] 따라서 본 발명은 지방족 디카바메이트의 열분해되는 열분해 반응기와 상기 열분해 반응기와 연결된 열교환기 및 원심분리기에 알코올을 첨가하고, 열분해 반응기에서 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 고비점 부산물을 알코올과 혼합시키고, 상기 혼합물을 열교환기 거쳐 원심분리기에 원심분리시켜 고비점 부산물을 제거시킴으로써 지방족 디카바메이트의 열분해시 생성되는 지방족 디이소시아네이트의 생산 수율을 향상시키고, 또한 고비점 부산물의 제거에 따른 장기간 운전성을 유지할 수 있도록 한다.
- [0038] 상기에서 알코올은 탄소수 3 내지 6의 저가 알코올을 사용할 수 있다.
- [0039] 상기에서 알코올은 아이소프로필알콜(isopropylalcohol), n-프로판올(n-propanol), n-부탄올(n-butanol), 아이소부탄올(isobutanol), 2-부탄올(sec-butanol), tert-부탄올(tert-butanol), 2-메틸프로판올, 펜탄-1-올(Pentan-1-ol), 펜탄-2-올(Pentan-2-ol), 펜탄-3-올(Pentan-3-ol), 2-메틸부탄-1-올(2-Methylbutan-1-ol), 3-메틸부탄-1-올(3-Methylbutan-1-ol), 2,2-디메틸프로판-1-올(2,2-Dimethylpropan-1-ol), 2-메틸부탄-2-올(2-Methylbutan-2-ol), 3-메틸부탄-2-올(3-Methylbutan-2-ol), 헥산-1-올(1-Hexanol), 헥산-2-올(2-Hexanol), 헥산-3-올(3-Hexanol)등의 알코올을 사용할 수 있다.
- [0040] 상기에서 알코올은 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.1~100중량%를 사용할 수 있다.
- [0041] 상기에서 알코올은 지방족 디카바메이트가 열분해되는 열분해 반응기, 열교환기 및 원심분리기 중에서 선택된 어느 하나 이상, 바람직하게는 이들 모두에 첨가할 수 있으며, 이때 열분해 반응기, 열교환기 및 원심분리기에 첨가되는 알코올은 지방족 디카바메이트 중량 대비 0.1~100중량%를 사용할 수 있다.
- [0042] 상기에서 열분해 반응기와 연결된 열교환기는 열분해 반응기의 열분해 조건 온도 보다 0~200℃가 낮은 온도로

유지될 수 있다.

- [0043] 상기에서 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 부산물과 알코올을 혼합 후 열교환기를 통과한 상기 혼합물의 토출온도는 50~150℃가 되도록 할 수 있다.
- [0044] 상기에서 열교환기를 통과한 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 부산물과 알코올은 원심분리기 내에서 1500~3000rpm으로 원심분리시켜 상기 부산물을 제거할 수 있다.
- [0045] 상기에서 열교환기를 통과한 지방족 디카바메이트의 열분해시 발생하는 부산물과 알코올은 원심분리기 내에서 1500~3000rpm으로 원심분리 후 미분해된 지방족 디카바메이트는 열분해 반응기로 환송시킬 수 있다.
- [0046] 본 발명의 지방족 디이소시아네이트의 제조방법에 대해 다양한 조건으로 실시한바, 본 발명의 목적을 달성하기 위해서는 상기에서 언급한 조건에 의해 지방족 디이소시아네이트의 제조방법을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0047] 이하 본 발명의 내용을 실시예 및 비교예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0048] <실시예 1>
- [0049] 도 1과 같이 열분해 반응기(T100), 열교환기(HT150) 및 원심분리기(Cy200)가 순차적으로 연결되고, 상기 열분해 반응기(T100)가 연결된 다수의 컬럼(C100, C150, C200)을 포함하는 시스템을 이용하여 지방족 디카바메이트를 주석 화합물 촉매하에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하였다.
- [0050] 이하 지방족 디카바메이트를 주석 화합물 촉매하에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하는 공정을 보다 상세히 설명하고자 한다.
- [0051] 열분해 반응기(T100)와 열교환기(HT150) 및 원심분리기(Cy200)에 용매(solvent)인 말로썸 SH(Malotherm SH)과 촉매인 디-n-부틸틴디라올레이트 및 n-부탄올을 채웠다. 촉매는 용매에 대해서 무게비로 0.01wt%의 농도로 만들고, n-부탄올은 1.0wt%의 농도로 만들었다. 열분해 반응기(T100)의 온도는 240℃, 압력은 20mmHg로 유지하고, 열교환기의 온도는 200℃로 유지하며, 열분해 반응기 및 열교환기를 통과한 고비점 부산물 및 n-부탄올의 반응물의 토출온도는 120℃까지 떨어뜨렸으며, 원심분리기는 회전속도는 2000rpm으로 운전하였다.
- [0052] 열분해 반응기 및 원심분리기에 대한 각각의 반응온도 및 반응압력이 유지되면 열분해 반응기(T100)에 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 투입속도 100g/hr로 20시간동안 공급하고, 촉매 디-n-부틸틴디라올레이트를 0.01g/hr의 속도로 20시간 공급하였으며, 열분해 반응기에서의 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC) 및 디-n-부틸틴디라올레이트의 체류시간은 30분으로 하였으며, 22시간 동안 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 열분해 하였다.
- [0053] 열분해 반응기에서 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해에 의해 생성된 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)와 메탄올은 각각 컬럼(C100), 컬럼(C200)을 통해서 포집기(R100)에 메탄올을 포집시키고, 포집기(R200)에 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 포집시키고, n-부탄올은 컬럼(C150)을 거쳐서 포집기(R150)에 포집하고 포집된 n-부탄올의 경우에는 순화펌프를 이용하여 열교환기로 다시 보내서, 고비점 부산물과의 반응을 통해서 분리가 용이한 형태의 혼합물로 변형시킨다.
- [0054] 한편 열분해 반응기(T100)에서 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해시 생성된 고비점 부산물은 열분해 반응기 및 열교환기에서의 n-부탄올과 혼합되고, 이 혼합물은 열교환기를 거친 후 원심분리기에서 원심분리되어 고비점 부산물이 2g/hr으로 폐기물(L200-1)의 형태로 제거되고, 고비점 부산물과 n-부탄올의 혼합물중 일부는 다시 열분해 반응기로 보냈다.
- [0055] HDC 투입 후 22시간 동안 열분해 반응을 진행시킨 다음 열분해 반응종결 후 포집기(R200)에서 포집된 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과 포집기(R200)에 포집된 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 수율은 92.2%로 확인되었다.
- [0056] 한편 열분해 반응종결 후 열분해 반응기(T100)에서 수거한 벽면 부착물에서 용매를 제거하고 건조시킨 부착물

의 무게는 15g 이었다.

- [0057] <비교예 1>
- [0058] 도 2와 같이 열분해 반응기(T100)만 설치된 반응기 구조를 이용하여 지방족 디카바메이트를 주석 화합물 촉매하에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하였다.
- [0059] 열분해 반응기(T100)에 용매인 말로썸 SH(Malotherm SH)와 촉매인 디-n-부틸틴디라우레이트를 채웠다. 촉매는 용매에 대해서 무게비로 0.01wt%의 농도로 만들고, 열분해반응기(T100)의 온도는 240℃, 압력은 20mmHg로 유지하였다.
- [0060] 열분해 반응기(T100)에 대한 반응온도 및 반응압력이 유지되면 20시간동안 열분해 반응기(T100)에 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 투입속도 100g/hr로 공급하고, 촉매 디-n-부틸틴디라우레이트를 0.01g/hr의 속도로 공급하고, 22시간 동안 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 열분해 하였다.
- [0061] 반응기(T100)에서 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해에 의해 생성된 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)는 컬럼(C100) 및 컬럼(C200)을 거쳐서 포집기(R200)에 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 포집시키고, 반응기(T100)에서 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해에 의해 생성된 메탄올은 컬럼(100)을 거쳐서 포집기(R100)에 메탄올을 포집시켰다.
- [0062] HDC 투입 후 22시간 동안 열분해 반응을 진행시킨 다음 열분해 반응종결 후 포집기(R400)에서 포집된 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과 포집기(R200)에 포집된 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 수율은 62.7%로 확인되었다.
- [0063] 한편 열분해 반응종결 후 열분해 반응기(T100)에서 수거한 벽면 부착물에서 용매를 제거하고 건조시킨 부착물의 무게는 576g이었다.
- [0064] <비교예 2>
- [0065] 도 3과 같이 열분해 반응기(T100), 열교환기(HT150) 및 원심분리기(Cy200)가 순차적으로 연결되고, 상기 열분해 반응기(T100)가 연결된 다수의 컬럼(C100, C200)을 포함하는 시스템을 이용하여 지방족 디카바메이트를 주석 화합물 촉매하에서 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하였다.
- [0066] 열분해 반응기(T100) 및 열교환기(HT150) 및 원심분리기(Cy200)에 용매인 말로썸 SH(Malotherm SH)와 촉매인 디-n-부틸틴디라우레이트를 채웠다. 촉매는 용매에 대해서 무게비로 0.01wt%의 농도로 만들고, 열분해반응기(T100)의 온도는 240℃, 압력은 20mmHg로 유지하였고, 열교환기(HT150)의 도출 반응물의 온도는 120℃, 압력은 20mmHg로 유지하였다.
- [0067] 열분해 반응기(T100), 열교환기(HT150) 및 원심분리기(Cy200)에 대한 반응온도 및 반응압력이 유지되면 20시간 동안 열분해 반응기(T100)에 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 투입속도 100g/hr로 공급하고, 촉매 디-n-부틸틴디라우레이트를 0.01g/hr의 속도로 공급하고, 22시간 동안 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 열분해 하였다.
- [0068] 열분해 반응기(T100)에서 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해에 의해 생성된 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)와 메탄올은 각각 컬럼(C100) 및 컬럼(C200)을 거쳐서 각각 포집기(R100)에 메탄올을 포집시키고, 포집기(R200)에 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 포집시켰다.
- [0069] 한편 열분해 반응기(T100)에서 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해시 생성된 고비점 부산물은 열분해 반응기 및 열교환기에서의 n-부탄올과 혼합되고, 이 혼합물은 열교환기를 거친 후 원심분리기에서 원심분리되어 고비점 부산물이 2g/hr으로 폐기물(L200-1)의 형태로 제거되고, 고비점 부산물과 n-부탄올의 혼합물중 일부는 다시 열분해 반응기로 보냈다.
- [0070] HDC 투입 후 22시간 동안 열분해 반응을 진행시킨 다음 열분해 반응종결 후 포집기(R200)에서 포집된 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과 포집기(R200)에 포집된 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 수율은 75.2%로 확인되었다.
- [0071] 한편 열분해 반응종결 후 열분해 반응기(T100)에서 수거한 벽면 부착물에서 용매를 제거하고 건조시킨 부착물의

무게는 273g이었다.

[0072] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 언급한 바와 같이 본 발명의 실시예 1에서 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해에 의해 제조한 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)은 비교예 1,2에서 언급한 방법에 의해 제조한 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)에 비해 수율이 증가하고 또한 열분해 반응기에 부착되는 부착물의 함량이 적음을 알 수 있었는데 이는 열교환기 및 원심분리기를 통한 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해시 생성되는 고비점 부산물의 제거가 가능하다는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해시 생성되는 고비점 부산물 제거시 알코올의 사용에 의해 고비점 부산물의 제거 효율성이 보다 확대된다는 것을 알 수 있었다.

[0073] <실시예 2 내지 실시예 5>

[0074] 열분해 반응기(T100)로 투입하는 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 투입량은 100g/hr로 동일하며, 열교환기를 거쳐서 원심분리기로 투입되는 반응물의 온도를 아래의 표 1과 같이 변화시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 HDC를 열분해하여 HDI를 제조하고, HDI의 수율 및 열분해 반응기(T100)의 부착물 함량을 측정한 다음 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0075]

실시예	열교환기를 통과한 반응물 토출온도	HDI수율	열분해 반응기 부착물의 무게
2	200℃	81.0%	118g
3	150℃	87.4%	54g
4	80℃	90.3%	13g
5	50℃	86.2%	12g

[0076] 상기 표 1에서 열교환기 반응물의 토출온도가 높을 경우에는 HDI 수율 및 열분해 반응기의 부착물량이 모두 증가하지만 열교환기의 반응물의 토출온도를 낮출 경우에는 일정 온도 이하에서 열분해 반응기 부착물의 감소가 더 이상 진행되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 수율의 경우에는 열교환기 반응물의 토출온도에 있어서 최적값이 존재하는 것으로 확인할 수 있었다.

[0077] <실시예 6 내지 실시예 9>

[0078] 원심분리기의 속도를 아래의 표 2와 같이 변화시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 HDC를 열분해하여 HDI를 제조하고, HDI의 수율과 열분해 반응기(T100)의 부착물의 함량을 측정한 다음 그 결과를 아래의 표 2에 나타내었다.

표 2

[0079]

실시예	원심분리기 속도 (rpm)	HDI수율	열분해 반응기 부착물의 무게
6	1,000	85.9%	134g
7	1,500	86.7%	97g
8	2,500	83.5%	13g
9	3,000	81.2%	11g

[0080] 상기 표 2에서 원심분리기의 회전속도에 따른 HDI 수율과 열분해 반응기 부착물의 변화를 통해서 원심분리기 회전속도가 높을 경우에는 제거되는 고비점 생성물의 양이 많아지면서 열분해 반응기의 부착물은 줄어드는 반면에 HDI수율이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 또한 원심분리기의 회전속도가 너무 낮을 경우에는 HDI수율 및 열분해 반응기 부착물 모두가 악화되는 경과를 보여 주었다.

- [0081] <실시예 10>
- [0082] n-부탄올 대신 n-프로판올(n-propanol)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 열분해시켜 의해 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 제조하고 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해시 발생하는 부산물을 제거하였다.
- [0083] <실시예 11>
- [0084] n-부탄올 대신 펜탄-1-올(Pentan-1-ol)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 열분해시켜 의해 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 제조하고 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해시 발생하는 부산물을 제거하였다.
- [0085] <실시예 12>
- [0086] n-부탄올 대신 헥산-1-올(1-Hexanol)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)을 열분해시켜 의해 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 제조하고 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산(HDC)의 열분해시 발생하는 부산물을 제거하였다.
- [0087] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

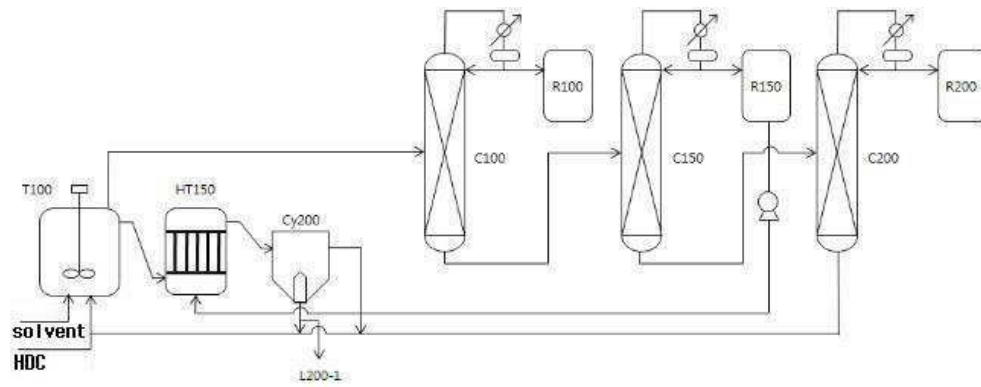
- [0088] 본 발명은 종래 디이소시아네이트를 제조시 사용하는 포스겐법을 사용하지 않고서도 지방족 디카바메이트를 주 석화합물의 촉매 존재하에서 열분해시켜 지방족 디카바메이트를 제조할 수 있으며, 또한 상기 지방족 디카바메이트를 열분해시 발생하는 고비점 부산물을 효율적으로 제거할 수 있어 지방족 디카바메이트를 제조하는 공정상의 장기간 운전안정성을 확보가 가능하고 이를 통해서 고수율로 지방족 디이소시아네이트를 제조할 수 있어 디이소시아네이트를 원료로 하는 다양한 고분자 관련 산업발전에 기여할 수 있어 산업상 이용가능성이 있다.

부호의 설명

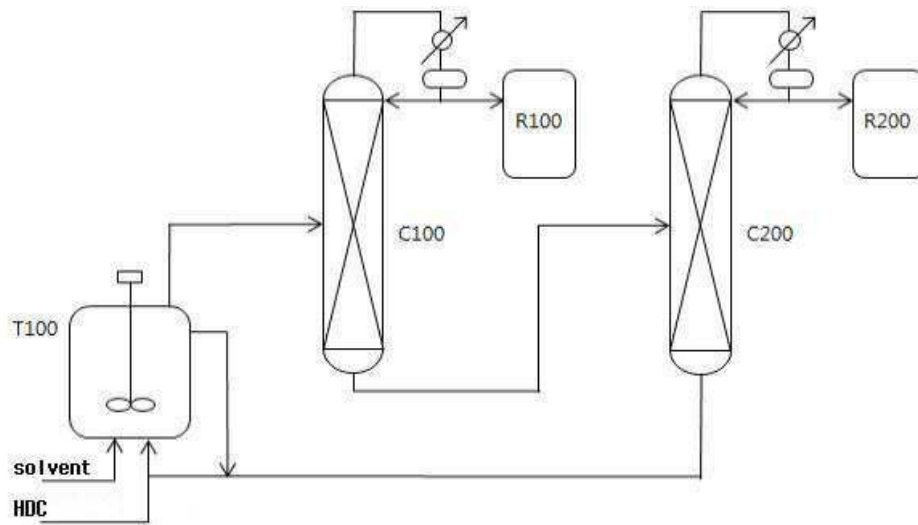
- [0089] T100 : 열분해 반응기
HT150 : 열교환기
Cy200 : 원심분리기
C100, C200 : 컬럼(column)
R100 : 메탄올 포집기
R200 : 디이소시아네이트 포집기

도면

도면1



도면2



도면3

