(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0067860
(43) 공개일자 2013년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 263/18 (2006.01) *C07C 263/04* (2006.01)
C07C 265/04 (2006.01) *B01J 23/14* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0134861
(22) 출원일자 2011년12월14일
심사청구일자 2011년12월14일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
김훈식
서울특별시 동대문구 천장산로9가길 19-1 (이문동)
김희환
서울특별시 영등포구 시흥대로175길 15-6 (대림동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유수미

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **지방족 디이소시아네이트의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 2가 또는 4가의 주석 화합물을 촉매로 사용하고 양쪽성이온 화합물을 안정제로 사용하여 지방족 디카바메이트를 액상 열분해시킴으로써, 고비점 부산물의 생성을 크게 억제하면서 고수율로 지방족 디이소시아네이트를 제조하는 방법을 제공한다.

(72) 발명자

오지영

서울특별시 광진구 동일로22길 36, 4층 (화양동)

신승훈

서울특별시 동대문구 약령시로21길 30, 1동 201호 (청량리동, 현대아파트)

김석수

경기도 과천시 원문동 4번지 래미안슈르아파트 325동 403호

임경식

경기도 의정부시 신곡1동 장암현대1차아파트 102동 1008호

최정대

인천광역시 남구 주안7동 쌍용아파트 6동 802호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

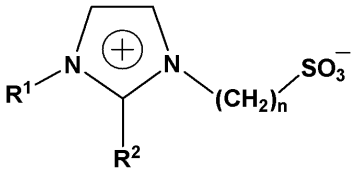
과제고유번호	16-2008-01-004-00
부처명	교육과학기술부
연구사업명	이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업
연구과제명	이온성 액체를 이용한 CO_2 분리 및 Hexamethylene Diisocyanate 합성
주관기관	경희대학교 산학협력단
연구기간	2011.04.01 ~ 2012.03.31

특허청구의 범위

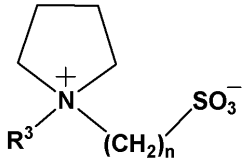
청구항 1

탄소수 4 내지 12의 지방족 디카바메이트를 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하는 방법에 있어서, 2가 또는 4가의 주석 화합물을 촉매로 사용하고 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 양쪽성이온 화합물을 안정제로 사용하여 상기 지방족 디카바메이트를 액상 열분해시키는 것을 특징으로 하는 제조방법:

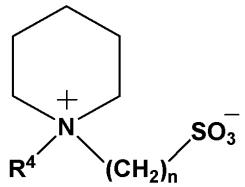
[화학식 1]



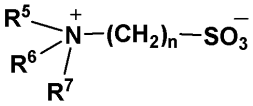
[화학식 2]



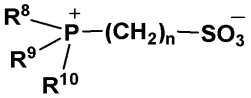
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 식에서,

R^1, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로 C_1~C_6의 알킬기 또는 아릴기이고,

R^2는 수소 또는 메틸기이며,

R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C_1~C_4의 알킬기이고,

n은 3 또는 4이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 지방족 디카바메이트가 1,2-비스(메톡시카보닐아미노)에탄, 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 또는 비스(부톡시카보닐)이소포론인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 2가 또는 4가의 주석 화합물이 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-부틸틴디라울레이트, 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) 또는 틴(II)옥살레이트인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매의 사용량이 지방족 디카바메이트에 대하여 0.01 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 양쪽성이온 화합물의 사용량이 지방족 디카바메이트에 대하여 0.05 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 반응 온도가 180 내지 300℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 반응 압력이 0.1 내지 100 ㎜Hg인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 열분해 반응이 연속식으로 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 열분해 반응이 반응용매의 존재 하에 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 반응용매가 도데칸, 헥사데칸, 비페닐, 터페닐, 벤질톨루엔, 트리페닐메탄, 페닐나프탈렌, 벤질나프탈렌, 디옥틸프탈레이트, 디데실프탈레이트, 디페닐설폰, 디페닐에테르 및 디벤질에테르로 구성된 군으로부터 선택된 고비점 용매인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 반응용매의 사용량이 지방족 디카바메이트 중량의 0.5 내지 20배인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 지방족 디이소시아네이트의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 2가 또는 4가의 주석 화합물 촉매와 양쪽성이온 화합물 안정제의 존재 하에서 지방족 디카바메이트를 액상 열분해시킴으로써, 고비점 부산물의 생성을 크게 억제하면서 고수율로 지방족 디이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리우레탄, 접착제, 제초제 및 살충제의 중간체로 광범위하게 이용되고 있는 이소시아네이트는 아민과 포스젠으로부터 합성되어 왔으나, 이러한 방법은 맹독성의 포스젠을 사용하기 때문에 포스젠 누출, 장치부식 문제 뿐만 아니라 오염 유발 물질인 HCl이 다량으로 부생된다는 단점이 있어 포스젠을 사용하지 않는 새로운 환경친화성 방법이 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.

[0003] 이소시아네이트는 크게 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트로 나눌 수 있으며 둘 다 유용한 산업 원자재로 사용되고 있다. 예를 들어, 방향족 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)를 원료로 하여 제조되는 폴리우레탄은 미소공성의 탄성중합체, 열가소성 탄성중합체, 캐스팅 탄성중합체, 모조가죽, 합성가죽, 접착제, 코팅, 밀봉제 등에 폭넓게 이용되고 있으며, 방향족 디이소시아네이트인 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI)로부터 제조되는 폴리우레탄 발포플라스틱은 폴리우레탄 탄성중합체와 제분이 되는 탄성중합체, 코팅, 접착제, 방수 물질, 세제, 농조화제, 항산화제 등에 사용된다.

[0004] 그러나 이들 방향족 디이소시아네이트로부터 제조되는 폴리우레탄은 외부에 노출된 후에는 빛에 의해 황변되는 문제점이 있어 최근 들어서는 무황변 지방족 디이소시아네이트로 제조된 폴리우레탄 사용이 크게 증가하고 있다. 예를 들어, 1,6-헥산 디이소시아네이트(HDI)는 주로 자동차 코팅을 위한 고급 코팅과 표면처리 페인트에 사용되고 비행기 부식방지 코팅을 위한 표면처리 페인트와 에나멜-절연 처리된 와이어를 위한 페인트, 목재가구 페인트, 기차를 위한 표면처리 페인트, 좋은 광 안정성을 가진 폴리우레탄 풀 재료, 로켓 추진체 첨가제 등에 사용된다. 또한 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트(isophorone diisocyanate: IPDI)는 고분자, 삼합체, 부가생성물 같은 지방족 폴리이소시아네이트의 원료, 방수 폴리우레탄 코팅 뿐만 아니라 폴리우레탄 가죽 등 다양한 플라스틱 제품에도 폭 넓게 사용되고 있다. 아울러 4,4-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(HMDI)를 원료로 하여 제조된 폴리우레탄은 발포플라스틱, 탄성중합체, 코팅제, 접착제, 부식방지 코팅, 목재가구 페인트 등에 널리 이용되고 있다.

[0005] 현재까지 알려진 비포스젠법에 의한 환경친화적 이소시아네이트의 제조방법 중 가장 경제적이고 가장 많이 연구되고 있는 방법은 아민을 디알킬카보네이트 또는 우레아/알코올과 반응시켜 카바메이트를 합성하고, 이를 열분해시켜 이소시아네이트를 제조하는 방법이라고 할 수 있다. 그러나 카바메이트의 열분해 반응 시 발생하는 다량의 고분자 부산물은 이소시아네이트 수율을 낮추고 유체의 흐름을 막아 장치가 막히는 문제점을 야기하기 때문에 이를 개선하기 위한 다양한 연구가 시도되어 왔다.

[0006] 미국 특허 제3,962,302호에서는 톨루엔 디에틸카바메이트를 열분해시켜 TDI를 합성하는 공정에서 세탄(cetane) 용매 하에서 250 ℃에서 질소를 반응기에 흘려주는 방법을 사용하여 83.4%의 수율로 TDI를 합성하였다. 그러나 이 방법은 질소를 사용하기 때문에 실제 공정에서는 적용할 수 없는 문제가 있다. 미국 특허 제4,294,774호는 N,N-디메틸아닐린을 용매 및 촉매로 사용하여 46%의 수율로 MDI를 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 MDI를 얻었다고 기재하고 있으나, 낮은 MDI 수율, 진공 및 높은 온도에 따른 용제의 분해 및 손실과 더불어 다량의 고비점 물질이 부생되는 문제가 있다. 또한 독일 특허 제1,022,222호, 미국 특허 제3,919,279호, 독일 특허 제2,635,490호, 미국 특허 제4,873,365호 및 미국 특허 제4,386,033호에서는 염기성, 산성 또는 유기금속화합물 촉매 및 적절한 용매의 존재 하에서 디카바메이트를 분해시켜 IPDI, HMDI 또는 HDI를 제조하는 방법을 개시하고 있으나 고비점 부산물의 생성은 피할 수 없었다.

[0007] 고비점 부산물의 생성을 줄이기 위한 방법으로 미국 특허 제4,388,246호에서는 염화수소, 염화유기산, 알킬화기능을 가지고 있는 알킬에스테르 또는 알킬에스테르의 무기산염을 안정제로 그리고 유기염화주석 화합물을 촉매로 사용하여 디카바메이트를 열분해시켜 디이소시아네이트를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 촉매와 안정

제를 사용함에도 불구하고 고비점의 부산물 생성은 크게 줄어들지 않았으며 또한 디이소시아네이트의 수율 또한 높지 않았다.

[0008] 이런 이유로 Co, Mn, Fe, Ni 등의 중금속이나 이들의 금속화합물들을 촉매로 사용하는 방법도 제안되었으나, 이들 촉매들 또한 고비점 부산물 생성과 함께 이로 인한 촉매 활성의 저하로 인해 반응기 내에 고비점 부산물이 축적되는 문제가 발견되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

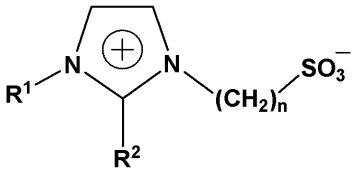
[0009] 본 발명자들은 종래기술이 갖고 있는 상기한 여러 가지 문제점, 즉 고비점 화합물의 생성 및 낮은 디이소시아네이트의 수율과 같은 문제점을 해결하기 위해 예의 연구 검토한 결과, 2가 또는 4가의 주석 화합물을 촉매로 양쪽성이온 화합물을 안정제로 사용하여 지방족 디카바메이트를 액상 열분해시키는 경우 지방족 디이소시아네이트의 수율이 증가할 뿐만 아니라 고비점 부산물의 생성을 현저히 줄일 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 지방족 디카바메이트의 열분해 반응으로부터 고비점 부산물의 생성을 크게 줄이면서 지방족 디이소시아네이트를 고수율로 제조하는 친환경적인 방법을 제공하는 것이다.

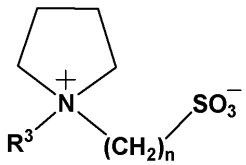
과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카바메이트를 열분해시켜 지방족 디이소시아네이트를 제조하는 방법에 있어서, 2가 또는 4가의 주석 화합물을 촉매로 사용하고 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 양쪽성이온 화합물을 안정제로 사용하여 상기 지방족 디카바메이트를 액상 열분해시키는 것을 특징으로 하는 제조방법에 관한 것이다.

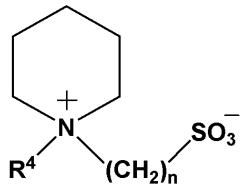
[0012] [화학식 1]

[0013] 

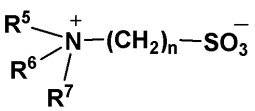
[0014] [화학식 2]

[0015] 

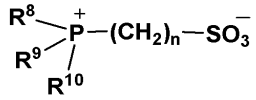
[0016] [화학식 3]

[0017] 

[0018] [화학식 4]

[0019] 

[0020] [화학식 5]

[0021] 

[0022] 상기 식에서,

[0023] R^1, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로 C_1~C_6의 알킬기 또는 아릴기이고,

[0024] R^2는 수소 또는 메틸기이며,

[0025] R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C_1~C_4의 알킬기이고,

[0026] n은 3 또는 4이다.

[0027] 본 명세서에서 사용되는 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 본 명세서에서 사용되는 아릴기는 아로메틱기와 헤테로아로메틱기 및 그들의 부분적으로 환원된 유도체를 모두 포함한다. 상기 아로메틱기는 5 내지 15각형으로 이루어진 단순 또는 융합 고리형이며, 헤테로아로메틱기는 산소, 황 또는 질소를 하나 이상 포함하는 아로메틱기를 의미한다. 대표적인 아릴기의 예로는 페닐, 벤질, 나프틸, 피리디닐(pyridinyl), 푸라닐(furanyl), 티오페닐(thiophenyl), 인돌릴(indolyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이미다졸리닐(imidazolinyl), 옥사졸릴(oxazolyl), 티아졸릴(thiazolyl), 테트라히드로나프틸 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카바메이트는 탄소수 4 내지 12의 시클로지방족 디카바메이트를 포함하며, 예를 들어 1,2-비스(메톡시카보닐아미노)에탄, 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 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 2가 또는 4가의 주석 화합물에는 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-부틸틴디라울레이트, 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 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 상기 주석 화합물 촉매의 사용량은 출발물질인 지방족 디카바메이트에 대하여 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 3 중량%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%일 수 있다. 촉매의 사용량이 0.01 중량% 미만일 경우 반응속도가 너무 느려지고 5 중량%를 초과하는 경우에는 더 이상 반응속도 및 수율이 향상되지 않기 때문에 경제적 이득이 없다.

[0032] 상기 양쪽성이온 화합물 안정제의 사용량은 지방족 디카바메이트에 대하여 0.05 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%일 수 있다. 양쪽성이온 화합물의 사용량이 0.05 중량% 미만일 경우 고비점 화합물의 생성억제 효과가 미미하고 10 중량%를 초과할 경우에는 필요 이상의 양쪽성이온 화합물이 사용되게 되고 반응 후 회수해야 하는 양쪽성이온 화합물의 양이 많아지게 된다.

[0033] 상기 열분해 반응은 반응용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 구체적으로 지방족 디카바메이트 및 생성물인 지방족 디이소시아네이트에 비활성인 고비점 용매를 사용하여 진행시킬 수 있다. 상기 고비점 용매는 도데칸, 헥사데칸 등의 탄화수소, 비페닐, 터페닐, 벤질톨루엔, 트리페닐메탄, 페닐나프탈렌, 벤질나프탈렌 등의 방향족 탄화수소, 디옥틸프탈레이트, 디데실프탈레이트 등의 에스테르, 디페닐설폰, 및 디페닐에테르, 디벤질에테르 등의 에테르를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 상기 반응용매의 사용량은 지방족 디카바메이트 중량의 0.5 내지 20배, 바람직하게는 2 내지 10배일 수 있다. 용매의 사용량이 0.5배 미만일 경우 점도가 높아 교반 또는 유체의 흐름이 원활하지 못하여 고비점 부산물의 생성위험이 커지고, 10배를 초과할 경우에는 필요 이상의 용매를 사용하게 되어 반응 후 회수해야 하는 용매의 양이 많아지게 되므로 에너지 소비가 커지게 된다.

[0035] 상기 열분해 반응 온도는 180 내지 300℃의 범위, 바람직하게는 220 내지 270 ℃의 범위일 수 있다. 반응 온도가 180℃ 미만일 경우, 열분해 속도가 느려져 디이소시아네이트의 수율이 낮아지고, 300℃ 이상일 경우에는 부반응에 의한 고비점 부산물 생성이 현저히 증가하는 문제가 있다.

[0036] 상기 열분해 반응은 감압상태에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응 압력은 0.1 내지 100 mmHg, 바람직하게는 1 내지 50 mmHg일 수 있다. 반응 압력이 0.1 mmHg 미만이면 반응용매로 사용된 고비점 용매가 생성물인 디이소시아네이트와 같이 기화되어 반응기를 빠져 나오는 문제가 있고, 100 mmHg 이상이면 디이소시아네이트가 반응기에 오래 체류하게 되어 고분자화될 가능성이 커진다.

[0037] 반응물의 반응기 내 체류 시간은 반응물 종류와 촉매의 양, 반응 온도, 반응 압력, 반응기 형태 등에 따라 달라지나 보통 0.1 내지 5시간 범위가 바람직하다.

[0038] 본 발명에 따른 제조방법에서, 지방족 디카바메이트는 열에 의해 디이소시아네이트와 알코올로 분해된다. 그러나 분해된 디이소시아네이트와 알코올은 다시 반응하여 원래의 디카바메이트로 되돌아가는 경향이 있기 때문에 분해된 디이소시아네이트와 알코올은 따로따로 포집하는 것이 중요하다.

[0039] 상기 열분해 반응은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있으나 연속식 반응이 고비점 화합물의 억제에 보다 효과적이다. 회분식 반응에서의 작업은 환류장치와 냉각기가 부착된 반응기에 디카바메이트, 고비점 용매, 촉매와 양쪽성이온 화합물을 충전하고 일정 온도 및 압력에서 일정 시간 동안 열분해 반응시켜 생성된 디이소시아네이트 및 알코올을 포집하는 방식이며, 연속식 반응은 디카바메이트, 고비점 용매, 촉매와 양쪽성이온 화합물로 구성된 반응물을 지속적으로 반응기에 공급하면서 감압 하에서 열분해시키는 방법으로써 반응기를 빠져 나오는 생성물을 증류하여 디이소시아네이트와 알코올을 분리 회수하는 방식이다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 제조방법에 따르면, 2가 또는 4가의 주석 화합물을 촉매로 사용하고 양쪽성이온 화합물을 안정제로 사용하여 지방족 디카바메이트를 액상 열분해시킴으로써, 고비점 부산물의 생성을 크게 억제하면서 고수율로 지방족 디이소시아네이트를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0042] **실시예 1:**

[0043] 환류장치, 냉각기, 온도계 및 시료채취 장치가 부착된 500 mL 3구 플라스크에 1,6-비스(메톡시카보닐아미노)헥산 (HDC, 50 g), 벤질톨루엔 (250 g), 디-n-부틸틴디라울레이트 (0.05 g)과 양쪽성이온 화합물인 1-메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트 (0.1 g)를 충전하고 20 mmHg 진공 하에서 온도를 240 ℃까지 승온하였다. 반응 시간은 2 시간이었으며 역반응을 방지하기 위하여 환류 및 냉각 응축기의 온도를 60 ℃ 이상으로 유지하였다. 생성된 1,6-디이소시아네이토헥산 (HDI)과 메탄올은 각각 플라스크 및 드라이아이스-아세톤 트랩에 포집하였다. 반응이 종결된 후 플라스크에 포집된 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과 HDI 수율이 94.1%, 1-이소시아네이토-6-메톡시카보닐아미노헥산 (HMI) 수율이 5.2%로 확인되었으며, 고비점 고분자 침전물의 생성 양은 1.3 g에 불과하였다.

[0044] **비교예 1:**

[0045] 실시예 1과 동일한 방법으로 1-메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트 안정제를 사용하지 않는 조건에서 HDC의 열분해 반응을 수행하였다. 그 결과, HDI와 HMI 수율 및 고비점 고분자 침전물의 생성 양은 각각 71.4%, 7.3% 및 8.2 g이었다.

[0046] **실시예 2 ~ 7:**

[0047] 실시예 1과 동일한 조건에서 HDC에 대한 촉매의 중량%를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0048]

실시예	촉매/HDC (중량%)	수율 (%)		고분자 (g)
		HDI	HMI	
2	0.01	88.5	6.7	1.7
3	0.03	89.3	5.5	1.4
4	0.2	95.2	3.1	1.2
5	0.5	95.4	2.8	1.2
6	1	96.3	2.1	1.1
7	5	97.4	1.6	0.9

[0049] **실시예 8 ~ 13:**

[0050] 실시예 1과 동일한 조건에서 HDC에 대한 양쪽성이온 화합물 안정제(1-메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트)의 중량%를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0051]

실시예	안정제/HDC (중량%)	수율 (%)		고분자 (g)
		HDI	HMI	
8	0.05	86.4	5.3	3.7
9	0.1	87.3	4.7	2.4
10	0.5	94.7	4.1	1.1
11	1.0	94.9	3.8	0.7
12	5	95.1	3.2	0.4
13	10	95.9	2.8	0.2

[0052] **실시예 14 ~ 24:**

[0053] 실시예 1과 동일한 조건에서 안정제의 종류를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0054]

실시예	안정제	수율 (%)		고분자 (g)
		HDI	HMI	
14	1-부틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트	92.9	5.2	1.5
15	1-페닐이미다졸륨-3-프로판설포네이트	92.4	5.7	1.7
16	1-메틸이미다졸륨-3-부탄설포네이트	94.3	4.9	1.6
17	트리부틸암모늄 프로판설포네이트	93.1	5.5	1.5
18	트리헥실암모늄 부탄설포네이트	92.5	5.7	1.7
19	트리페닐포스포늄 프로판설포네이트	95.1	4.3	1.6
20	디페닐메틸포스포늄 부탄설포네이트	96.2	3.3	1.2
21	1-메틸피롤리디늄-3-프로판설포네이트	92.7	6.1	1.1
22	1-부틸피롤리디늄-3-부탄설포네이트	91.5	6.5	1.6

23	1-메틸피페리디늄-3-프로판설포네이트	90.8	6.9	1.5
24	1-헥실피페리디늄-3-부탄설포네이트	89.9	7.3	1.7

[0055] **실시예 25 ~ 30:**

[0056] 실시예 1과 동일한 조건에서 HDC에 대한 용매 벤질톨루엔의 중량비를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

[0057]

실시예	용매/HDC (중량비)	수율 (%)		고분자 (g)
		HDI	HMI	
25	0.5	82.4	7.3	3.9
26	1	84.3	6.7	2.9
27	3	91.8	5.2	2.4
28	7	95.9	3.4	0.8
29	10	96.4	3.1	0.5
30	20	97.2	2.6	0.1

[0058] **실시예 31 ~ 37:**

[0059] 실시예 1과 동일한 조건에서 열분해 온도 및 압력을 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

[0060]

실시예	온도 (℃)	압력 (mmHg)	수율 (%)		고분자 (g)
			HDI	HMI	
31	180	0.1	63.2	8.7	0.1
32	200	10	71.3	7.5	0.3
33	220	20	82.5	6.3	0.7
34	240	10	95.6	3.5	1.1
35	250	30	92.7	2.1	2.3
36	270	50	89.3	1.5	3.7
37	300	100	78.5	0.7	7.9

[0061] **실시예 38 ~ 47:**

[0062] 실시예 1과 동일한 조건에서 촉매의 종류를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6

[0063]

실시예	촉매	수율 (%)		고분자 (g)
		HDI	HMI	
38	비스(트리-n-부틸틴)옥사이드	92.7	5.8	1.7
39	비스(트리-n-부틸)설페이트	91.5	5.9	1.8
40	디-n-부틸틴디클로라이드	92.3	5.2	1.5
41	디페닐틴디클로라이드	90.7	4.4	1.6
42	틴(II)옥살레이트	90.2	4.7	1.9
43	디페닐틴옥사이드	91.1	5.0	1.3
44	틴(II)아세틸아세토네이트	89.3	4.9	2.1
45	테트라-n-부틸틴	83.8	7.1	2.4
46	헥사페닐틴	84.2	7.5	2.3
47	테트라페닐틴	79.3	8.1	2.2

[0064] **실시예 48 ~ 57:**

[0065] 실시예 1과 동일한 조건에서 용매의 종류를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 표 7에 나타내었다.

표 7

[0066]

실시예	용매	수율 (%)		고분자 (g)
		HDI	HMI	
48	도데칸	88.9	7.2	2.4
49	헥사데칸	89.2	5.3	2.2
50	비페닐	91,2	4.8	2.1
51	터페닐	95.1	3.7	1.2
52	페닐나프탈렌	95.2	3.3	1.2
53	트리페닐메탄	91.4	3.2	1.1
54	벤질나프탈렌	93.1	3.3	1.2
55	디데실프탈레이트	89.9	5.9	3.1
56	디벤질에테르	94.2	2.8	1.5
57	디페닐설폰	91.2	4.6	1.7

[0067] **실시예 58 ~ 66:**

[0068] 실시예 1과 동일한 조건에서 디카바메이트의 종류를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

[0069]

실시예	디카바메이트	디이소시아네이트 수율 (%)	고분자 (g)
58	1,2-비스(메톡시카보닐아미노)에탄	96.1	1.2
59	1,6-비스(메톡시카보닐아미노)부탄	95.2	1.2
60	1,2-비스(부톡시카보닐아미노)시클로헥산	95.3	1.3
61	1,3-비스(메톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산	94.9	1.1
62	1,4-비스(부톡시카보닐아미노메틸)시클로헥산	94.8	1.0
63	비스(부톡시카보닐)이소포론	93.9	0.8
64	비스(메톡시카보닐)이소포론	94.4	1.1
65	4.4-메틸렌디(메톡시카보닐아미노시클로헥산)	95.7	0.9
66	4.4-메틸렌디(부톡시카보닐아미노시클로헥산)	95.4	1.1