



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년02월14일  
 (11) 등록번호 10-1829481  
 (24) 등록일자 2018년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 263/10* (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7031740  
 (22) 출원일자(국제) 2011년04월29일  
 심사청구일자 2016년04월28일  
 (85) 번역문제출일자 2012년12월04일  
 (65) 공개번호 10-2013-0061152  
 (43) 공개일자 2013년06월10일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/056848  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/138245  
 국제공개일자 2011년11월10일  
 (30) 우선권주장  
 10 2010 019 342.9 2010년05월05일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020090050002 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**마이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하**  
 독일, 40789 몬헤임 엠 라인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10  
 (72) 발명자  
**브룬스, 라이너**  
 독일 51373 레버쿠젠 에르렌베크 4아  
**로렌츠, 볼프강**  
 독일 41540 도르마겐 지그스트라쎄 17  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**양영준, 위혜숙**

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **기체 상에서의 이소시아네이트의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 아민을 기체 상으로 전이시키는 동안, 90.0000 중량% 내지 99.9999 중량%의 포스겐화 공정에서 불활성인 물질 및 0.0001 중량% 내지 10.0000 중량%의 산소를 포함하는 희석제가 존재하고, 아민 대 산소(O<sub>2</sub>)의 몰비는 ≥1,000:1인, 해당 아민을 포스겐과 기체 상에서 반응시킴으로써 이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**라우쉬, 안드레아스, 칼**

독일 41564 카르스트 루빈베크 17

**베르쇼펜, 스테판**

독일 41065 뮌헨글라드바흐 립판 11

**로텐캠퍼, 팀**

독일 41542 도르마겐 코니페렌스트라쎄 105

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(i) 아민을 증기화 공간에서, 회석제와 아민의 합이 총 중량을 기준으로 0.10 중량% 초과 내지 25 중량%의 회석제의 존재 하에 기체 상으로 전환시키고;

(ii) (i)로부터 수득되며 아민 및 회석제를 함유하는 기체상 스트림을 반응 공간에서 기체상 포스겐 스트림과 반응시켜 상응하는 이소시아네이트를 수득하며;

단계 (i)에서 사용되는 회석제는, 회석제의 중량을 기준으로 90.0000 중량% 내지 99.9999 중량%의 포스겐화 공정에서 불활성인 물질, 및 회석제의 중량을 기준으로 0.0001 중량% 내지 10.0000 중량%의 산소를 함유하고;

단계 (i)에서 증기화 공간 내 아민의 몰량이 산소(O<sub>2</sub>)의 몰량보다 1,000배 이상 높은 것을 특징으로 하는,

기체 상의 상응하는 아민과 포스겐의 반응에 의한 이소시아네이트의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 단계 (i)에서 아민을 0.10 중량% 초과 내지 10 중량%의 회석제의 존재 하에 기체 상으로 전환시키고, 상기 회석제는 회석제의 중량을 기준으로 99.0000 중량% 내지 99.9950 중량%의 포스겐화 공정에서 불활성인 물질 및 회석제의 중량을 기준으로 0.0050 중량% 내지 1.0000 중량%의 산소를 함유하고, 증기화 공간에서 아민 대 산소의 몰비가 1,000:1 내지 1,000,000:1의 범위인 제조 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 단계 (i)에서 아민을 0.20 중량% 초과 내지 5.0 중량%의 회석제의 존재 하에 기체 상으로 전환시키고, 상기 회석제는 회석제의 중량을 기준으로 99.5000 중량% 내지 99.9900 중량%의 포스겐화 공정에서 불활성인 물질 및 회석제의 중량을 기준으로 0.0100 중량% 내지 0.5000 중량%의 산소를 함유하고, 증기화 공간에서 아민 대 산소의 몰비가 10,000:1 내지 50,000:1의 범위인 제조 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 단계 (i)에서의 증기화 공간 내 아민의 몰량이 산소(O<sub>2</sub>)의 몰량보다 1,000배 이상 높은 것을, 증기화 공간에 공급되는 회석제의 절대 부피 유량을 감소시킴으로써 유지시키는 제조 방법.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (i)에서 사용되는 회석제가, 단계 (ii)에서 이소시아네이트를 제공하는 반응이 수행된 후에 재순환된 불활성 물질을 적어도 부분적으로 함유하는 것인 제조 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 아민이 툴루일렌디아민(TDA)인 제조 방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 포스겐화 공정에서 불활성인 물질이 질소인 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

본 발명은 아민을 기체 상으로 전이시키는 동안 90.0000 중량% 내지 99.9999 중량%의 포스겐화 공정에서 불활성인 물질 및 0.0001 중량% 내지 10.0000 중량%의 산소(O<sub>2</sub>)를 함유하는 회석제가 존재하고, 아민 대 산소(O<sub>2</sub>)의 몰비는 ≥1,000:1인, 해당 아민을 포스겐과 기체 상에서 반응시킴으로써 이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트는 다량으로 제조되고 폴리우레탄의 제조를 위한 저가의 출발 물질로 기능한다. 이들은 통상적으로 해당 아민과 포스겐의 반응에 의해 제조된다. 아민과 포스겐의 반응은 액체 상에서 또는 기체 상에서의 포스겐화에 의해 수행될 수 있다.
- [0003] 본 발명은 오직 기체 상에서의 포스겐화에 관한 것이다.
- [0004] 본 공정의 과정은, 적어도 반응 성분인 아민, 이소시아네이트 및 포스겐, 바람직하게는 모든 석출물, 생성물 및 반응 중간체 생성물이 선택된 반응 조건 하에 기체상이도록, 반응 조건이 선택되는 것으로 구별된다. 기체 상 포스겐화의 장점은 특히, 감소된 포스겐 보유, 포스겐화되기 어려운 중간체 생성물의 방지 및 증가된 반응 수율이다.
- [0005] 기체 상에서 디아민과 포스겐의 반응에 의해 디이소시아네이트를 제조하기 위한 다양한 방법이 선행 기술로부터 공지되어 있다.
- [0006] EP 0 289 840 B1은 임의로 불활성 기체 또는 불활성 용매의 증기로 희석된 기체상의 디아민, 및 포스겐을 서로 별도로 200°C 내지 600°C의 온도로 가열하고, 200°C 내지 600°C로 가열된 반응 공간에서 연속적으로 서로와 반응시키는, 해당 디아민의 기체 상에서의 포스겐화에 의해 지방족 디이소시아네이트를 제조하는 방법을 최초로 개시한다. 바람직한 불활성 기체는 질소이다. 그 증기가 디아민의 희석을 위해 마찬가지로 사용될 수 있는, 적합한 불활성 용매는 모노클로로벤젠, 오르토-디클로로벤젠, 크실렌, 클로로나프탈렌, 데카히드로나프탈렌 또는 이들의 혼합물이다. 상기 명세서에 따르면, 임의로 희석제로서 함께 사용되는 불활성 기체 또는 용매 증기의 양은 결정적이지 않다. 디아민의 희석이 수행될 경우, 이는 예를 들어 디아민 증기 대 불활성 기체 또는 용매 증기의 부피 비를 1:0.5 내지 1:2로 유지하면서 수행될 수 있다. 희석제가 불활성이어야 하는 요건 외에, 그의 순도에 관하여 추가의 정보가 주어지지 않는다.
- [0007] EP 0 593 334 B1은 기체 상에서 방향족 디이소시아네이트를 제조하는 방법을 최초로 기재하고 있다. 여기에서는, 반응물들을 반응 도중 접촉시키는데, 즉 적어도 1종의 디아민과 포스겐을 그들 자체로서 또는 희석하는 기체 스트림의 존재 하에 사용할 수 있다. 이러한 맥락에서 희석하는 기체 스트림("기체 희석 벡터")은 희석 효과를 갖거나 반응 참여물 및 반응 생성물에 대하여 불활성인 임의의 기체를 의미하는 것으로 이해된다. 특히 질소와 같은 불활성 기체와는 별도로, 용매의 증기, 특히 벤젠, 크실렌, 모노클로로벤젠 또는 오르토-디클로로벤젠이 또한 사용될 수 있다. 희석 기체 스트림이 불활성이어야 한다는 요건 외에, 그의 순도에 관하여 추가의 정보가 주어지지 않는다.
- [0008] 따라서 석출물인 아민 및/또는 포스겐의 희석을 위해 희석제(불활성 기체 또는 불활성 용매의 증기)를 사용하는 것은 선행 기술이다. 특히, 아민의 희석은 일반적인 관행이다. 그 이유는 적합한 불활성 물질, 종종 질소가 동반 물질로 작용하여 아민의 증기화를 촉진하고, 그 결과 분해 반응(예를 들어 암모니아의 분리와 함께)이 감소된다. 즉, 예를 들어, 단지 소량의 질소를 톨루일렌디아민(일반적으로 다양한 이성질체의 혼합물, 이하에 약어 TDA로 칭함)에 가하는 것은 증기화 온도를 상당히 감소시키는 효과를 갖는다. 예를 들어, 4 중량%의 질소를 첨가하는 것은 TDA의 증기화 온도의 대략 8 K 만큼의 증기화 온도 감소를 초래한다. 따라서 소량의 희석제가 증기화 온도를 낮추는 데 이미 충분하다. 비점을 낮추기 위해 첨가된 물질은 아민 및 후속의 반응 생성물 및/또는 중간체 생성물에 대하여 불활성이어야 하는데, 그 이유는 아민 및/또는 반응 생성물 및/또는 반응 중간체 생성물의 보조 물질과의 반응은 한편으로는 아민에 관한 수율을 줄일 것이고, 다른 한 편으로는 침착물의 형성을 초래하고/거나 증류에 의한 이소시아네이트의 정제를 어렵게 할 수 있기 때문이다. 산화 작용을 갖는 물질은 이소시아네이트의 성질을 변화시켜 이소시아네이트 자체에서 또는 수득되는 폴리우레탄 발포체에서 변색을 일으킬 수 있다 (예를 들어 WO 2005/010066, 1면, 24-26행 참조).
- [0009] 선행 기술에 따르면, 질소는 아민의 증기화에 필요한 온도를 낮추기 위해 바람직하게 사용되는 희석제의 일종이다. 산업용 등급의 질소는 다양한 순도로 입수가 가능하며 다양한 제조 방법에 의해 얻을 수 있다. 질소를 수득하기 위한 대부분의 방법에서, 공기가 출발 물질로 사용된다. 공기의 분해를 위해 자주 쓰이는 방법은 동결증류, 막 공정 및 교대되는 압력 흡착이다. 동결증류가 다량의 질소를 제조하기 위해 가장 효과적인 기술이다. 교대되는 압력 흡착 및 막 공정은 평균 부피 유량(25-500 Nm<sup>3</sup>/h)을 가지고 덜 순수한 질소(0.2%의 최소 잔류 산소를 갖는 99.8% 이하의 순도)를 제조하는 데 더 경제적인 방법이다. 더 높은 순도를 얻기 위해서는, 수소와의 반응에 의해 산소를 제거하고 이어지는 기체의 건조를 위해 추가의 탈산소 시스템이 사용되어야 한다. 그러나 그러한 탈산소 시스템은 질소 중에 잔존하는 수소를 초래할 수 있고, 이들은 수소 공급 및 탈산소 설비 자체(문

현 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2001 by John Wiley & Sons, Inc., "Nitrogen" chapter])를 위한 상당한 비용과 관련된다. 따라서 질소의 필요량 및 무엇보다도 질소의 요구되는 순도는 질소의 제조 방법의 선택에 실질적인 영향을 주며 (인용 문헌 중 도 1), 따라서 질소가 기체 상에서 이소시아네이트를 제조하기 위한 방법에 희석제로 사용되어야 할 경우, 질소 공급을 위한 비용이 고려되어야 한다. 99.9 부피% 미만의 순도가 허용된다면, 질소를 제조하기 위해 몇 가지 방법이 선택될 수 있다. 93 부피% 미만의 순도도 허용된다면, 7 부피%의 산소 함량을 갖는 질소를 생산하는 단일-컬럼 장치에서의 동결증류가 사용될 수 있다는 장점이 있다 (문헌 [Linde AG: Cryogenic dissociation of air, origin and technical development]).

[0010] 불활성 기체가 마찬가지로, 선행 기술에 따라 희석제로 사용될 수 있는데, 가장 저렴한 불활성 기체인 아르곤이 특히 언급된다. 질소와 마찬가지로 아르곤도 공기의 분리에 의해, 특히 동결증류에 의해 수득된다. 아르곤은 산소보다 단지 3 K 낮은 온도에서 끓기 때문에, 저-산소 아르곤의 제조는 다시 이어지는 산소 제거 단계, 예컨대 선택적 흡착, 고온의 금속과의 반응 또는 수소와의 촉매화된 반응에 의해 물을 수득하는 것과 후속의 건조에 의해 계속되어야 한다. 아르곤 순도는 실제로 동결증류 후 98%로부터 상기 단계에 의해 99.999%까지 증가될 수 있지만, 따라서 추가의 장비 및 작업, 그리고 그의 유지를 위해 높은 비용이 필요하다 (문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2001 by John Wiley & Sons, Inc., "Noble gases" chapter]).

[0011] 종래의 공업용 등급 순도에서, "불활성" 유기 용매 역시 일정량의 용존 산소를 함유한다. 그러므로 특별한 수단이 없다면, 산소가 또한 선행 기술에 따라 희석제로 사용될 수 있는 유기 용매의 증기 안에 존재하며, 이는 아민의 증기화를 촉진한다.

[0012] 산소는 아민에 대하여 불활성이 아니며, 신속하고 비가역적인 반응이 일어나서 아민의 변색을 초래할 수 있음이 당업자에게 공지되어 있다. 즉 EP 0 954 549 B1은 [0002] 문단에서, 아미노기를 함유하는 화합물은 일반적으로 산소와 접촉 시 변색되는 경향이 있음을 기재하고 있다. 따라서, 예를 들어 오르토-톨루엔디아민, 예컨대 2,3-디아미노톨루엔 또는 3,4-디아미노톨루엔의 경우, 공기의 작용 후 바로 이미 어두운 색이 되는 한편, 다른 아민들, 예를 들어 아닐린은 실제로 더 안정하지만 시간이 경과함에 따라 마찬가지로 어두운 색이 된다. 아미노기를 갖는 지방족 화합물 또한 실온에서 시간이 경과함에 따라 변색되지만; 그러나 일반적으로 EP 0 954 549 B1에 따르면, 이들은 아미노기를 함유하는 방향족 화합물보다는 훨씬 느린 속도로 변색된다.

[0013] 따라서 당업자는 선행 기술로부터, 아민의 증기화를 촉진하기 위해 희석제를 사용하는 경우에, 상기 희석제는 매우 높은 순도, 특히 매우 낮은 산소 함량을 가져야 한다는 일반적인 가르침을 추론하는데, 그렇지 않으면 아민과 산소의 부반응이 일어나기 때문이다.

[0014] 이러한 제약은, 한편으로는 결과적으로 희석제, 예를 들어 질소 또는 아르곤의 품질을 수득하고 모니터링하기 위한 비용이 증가하고, 다른 한편으로는 사용될 희석제가 높은 순도로 입수가 가능해야 하므로, 기체 상에서 이소시아네이트를 제조하는 방법의 융통성이 곤란을 겪는데, 이는 위치에 따라서 높은 수송 비용을 들여야만 실현될 수 있기 때문이다.

**발명의 내용**

[0015] 그러므로 본 발명의 목적은 아민의 기체 상으로의 전환을 촉진하기 위해 포스겐화 공정에서 불활성인 물질이 사용될 수 있고, 포스겐화에 불활성인 물질에 대한 순도 요건이 상기 공정의 유익에 나쁜 영향을 주지 않는, 기체 상에서 해당 아민과 포스겐의 반응에 의해 이소시아네이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이었다.

[0016] (i) 아민을 증기화 공간에서, 희석제와 아민의 총 중량을 기준으로 >0.10 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 >0.10 중량% 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 >0.20 중량% 내지 5.0 중량%의, 포스겐화 공정에 불활성인 적어도 1종의 물질을 함유하는 희석제의 존재 하에 기체 상으로 전환시키고;

[0017] (ii) (i)로부터 수득되며 아민 및 희석제를 함유하는 기체상 스트림을 반응 공간에서 기체상 포스겐 스트림과 반응시켜 상응하는 이소시아네이트를 수득하며;

[0018] 여기서 단계 (i)에서 사용되는 희석제는, 각 경우에 희석제의 중량을 기준으로 90.0000 중량% 내지 99.9999 중량%, 바람직하게는 99.0000 중량% 내지 99.9950 중량%, 특히 바람직하게는 99.5000 중량% 내지 99.9900 중량%의 포스겐화 공정에서 불활성인 물질, 및 0.0001 중량% 내지 10.0000 중량%, 바람직하게는 0.0050 중량% 내지 1.0000 중량%, 특히 바람직하게는 0.0100 중량% 내지 0.5000 중량%의 산소를 함유하고;

[0019] 단계 (i)에서 증기화 공간 내 아민 대 산소(O<sub>2</sub>)의 물비가 ≥1,000:1, 바람직하게는 1,000:1 내지 1,000,000:1, 특히 바람직하게는 10,000:1 내지 50,000:1의 범위인, 기체 상에서의 해당 아민과 포스겐의 반응에 의해 이소시

아네이트를 제조하는 방법에 의해 상기 목적이 이루어질 수 있다는 것이 놀랍게도 발견되었다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] "기체 상에서의 반응"은 아민이 기체 상태에서 반응하여 이소시아네이트를 생성하고, 반응의 과정에서 존재하는 모든 성분(석출물, 생성물, 중간체 생성물, 임의의 부산물, 임의의 불활성 물질)이, 각 경우에 존재하는 모든 성분의 총 중량을 기준으로, 반응 공간을 통과하는 동안 적어도 95.0 중량%의 양으로, 바람직하게는 적어도 98.0 중량%의 양으로, 특히 바람직하게는 적어도 99.0 중량%의 양으로, 매우 특히 바람직하게는 적어도 99.9 중량%의 양으로 기체 상으로 유지되는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 이러한 맥락에서 "증기화 공간"은 1급 아민이 기체 상으로 전환되는 공간을 의미하는 것으로 이해된다. 증기화 공간은 액체를 기체 상으로 전환시키기 위한 공업적 장치인 증발기 내에 있다. 가장 간단한 경우, 증기화 공간은 증발기의 내부 부피와 동일하다.
- [0022] 본 발명의 맥락에서 "포스겐화 공정에서 불활성인 물질"(이하 간단히 "불활성 물질"이라 함)은 반응 온도에서 상기 반응 공간 중 기체상의 형태로 존재하며, 그 자체로 (즉 100% 순도에서 - 실제로는 이루어질 수 없지만) 바람직하게는 반응 동안에 나타나는 화합물들(아민, 포스겐, 중간체 생성물, 부산물, 생성물)과 전혀 반응하지 않거나 단지 대수롭지 않게 반응하는 (즉 공정에 측정가능한 손해를 주지 않는) 물질이다. 상기 불활성 물질은, 그것이 함유하는 불순물과 함께 (일반적으로 오직 산소 또는 적어도 주로 산소임) 희석체를 형성한다. 포스겐화 공정에 불활성인 몇 가지 물질의 혼합물이 사용될 수도 있다.
- [0023] 이러한 맥락에서 "반응 공간"은, 목적인 이소시아네이트를 생성하기 위한 1급 아민(또는 중간체 생성물)의 포스겐과의 기체 상 반응이 일어나는 공간을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 공간은 석출물이 처음 혼합되는 곳에서 출발하여, 목적인 이소시아네이트를 수득하기 위해 1급 아민(또는 중간체 생성물)의 포스겐과의 기체 상 반응을 위한 전제조건이 더 이상 존재하지 않는 곳에서 (예를 들어 온도의 강하 또는 "퀵칭" (후술함) 등의 결과로 반응이 계속되지 않음으로 인함) 끝난다.
- [0024] 본 발명에 따라 상기 목적이 이루어진다는 것은, 산소가 아민과 반응하는 것으로 알려져 있고 따라서 아무래도 불활성 화합물이거나 불활성으로 작용하는 것이 아니기 때문에 특히 경이적이다. 이러한 발견을 근거로, 기체 상 포스겐화의 선행 기술이 개선될 수 있는데, 이제까지 통상적이던 것보다 낮은 온도(즉 더 높은 산소 함량)의 물질이 이제 아민을 기체 상으로 전환하는 동안 희석체로서 사용될 수 있고, 그 결과 상기 공정의 유익이 개선되기 때문이다. 본 발명에 따라 상기 목적이 이루어지는 것은, 산소 역시 반응 생성물인 이소시아네이트와 반응하고 따라서 반응 생성물에 대하여 불활성이 아니라고 알려져 있기 때문에 더욱 경이적이다. 그러므로 본 발명에 따르는 희석체는 실제 불활성 물질과 소량의 산소의 혼합물이다.
- [0025] 사실 상, 매우 소량, 즉 증기화 공간에서 아민의 물질 양의 1,000분의 1 미만의 양의 산소는 실제로 선행 기술이 인정하듯이 아민과 매우 신속히 반응하지만, 상기 반응은 기체 상에서 이소시아네이트의 제조 방법에 대수롭지 않은 영향을 줄 뿐이다.
- [0026] 기체상 아민의 스트림이 산소를 증기화된 아민의 물질 양[몰]의 1,000분의 1 미만인 물질 양[몰]으로 함유할 경우, 산소와 아민의 반응은 단량체성 및 이원의 산화 생성물을 초래하고, 그 비점은 원래 아민의 것보다 실질적으로 높지 않다 (즉 단지 몇 K만큼, 일반적으로 20 K 이하, 바람직하게는 10 K 이하, 특히 바람직하게는 5 K 이하). 따라서 단량체성 및 이원의 산화 생성물은 기체 상으로 유지되고, 아민 스트림과 함께 기체 상 포스겐화를 위한 반응 공간으로 진입한다. 단량체성 및 이원의 산화 생성물은 거기에서 포스겐과 반응하여 부분적으로 염소-함유 2차 생성물을 생성하고, 이는 상응하는 이소시아네이트보다 높은 비점을 가지므로, 단량체성 및 이원의 산화 생성물의 상기 2차 생성물은 이소시아네이트 공정의 소위 "고-비점 잔류물"에 남는다. 따라서 소량의 산소의 존재는 아민에 대하여 약간의 수율 감소, 이소시아네이트 잔류물의 약간 증가된 형성을 초래하지만, 아민의 증기화의 손상 또는 기체상 아민의 반응 공간 내로의 공급의 손상을 초래하지 않는다. 상기 약간의 수율 손실은 더 유리한 공급에 의해, 그리고 적절하다면 불활성 물질이 재순환되는 경우, 보다 낮은 소비에 의해 경제적 측면에서 넉넉히 보상된다.
- [0027] 증기화된 아민의 스트림이 산소를, 증기화된 아민의 물질 양[몰]의 1,000분의 1 이상인 물질 양[몰]으로 함유할 경우, 산소와 아민의 반응은 또한 상기 단량체성 및 이원의 산화 생성물과 더불어 고비점의 올리고머성 산화 생성물을 초래한다. 올리고머성 산화 생성물 내지 타르-같은 생성물의 함량은 기체상 아민 중 산소 함량이 높아질수록 증가한다. 올리고머성 산화 생성물은 원래 디아민의 비점보다 상당히 높은 비점을 갖는다. 그러므로 기체상 아민을 함유하는 라인의 응축 및 막힘이 발생할 수 있다. 압력 손실을 초래하는 단면에 있어서 협착에

의한 막힘은 기체 상 반응기의 사용 수명 및 기체 상에서 이소시아네이트의 제조 방법의 이용가능성에 중대한 영향을 가지며, 극히 엄격하게 평가되어야 한다. 또한, 아민의 산화가 증가함에 따라, 산화의 생성물로 물이 또한 형성될 수 있다. 포스겐화에서 물이 존재하는 것 역시 바람직하지 않은데, 그 이유는 염화수소의 형성에 의해 포스겐의 분해가 결과적으로 발생하고, 따라서 반응 공간 내에서 요구되는 화학양론이 나쁜 영향을 받기 때문이다. 포스겐 손실은 더욱 중요하다. 물 또한 포스겐 반응에 바람직하지 않은데, 그 이유는 특히 높은 품질의 (및 따라서 특히 고가인) 물질이 사용되지 않는 경우 부식의 위험을 초래하기 때문이다.

[0028] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 아민은, 불활성 물질을 함유하는 회석체의 존재 하에 적어도 하나의 증기화 공간에서 기체 상 포스겐화를 위해 기체 상으로 전환되며, 따라서 200°C 내지 600°C, 바람직하게는 200°C 내지 500°C, 특히 바람직하게는 250°C 내지 450°C의 온도로 가열되어 반응 공간에 공급된다. 본 발명에 따르면, 각 경우에 회석체의 중량을 기준으로 90.0000 중량% 내지 99.9999 중량%, 바람직하게는 99.0000 중량% 내지 99.9950 중량%, 특히 바람직하게는 99.5000 중량% 내지 99.9900 중량%의, 포스겐화 공정에서 불활성인 물질, 및 0.0001 중량% 내지 10.0000 중량%, 바람직하게는 0.0050 중량% 내지 1.000 중량%, 특히 바람직하게는 0.0100 중량% 내지 0.5000 중량%의 산소를 함유하는 회석체가 여기에 사용된다. 여러가지 불활성 물질의 혼합물이 사용될 경우 (예, 질소 및 불활성 기체), 상기 언급된 "불활성 물질"의 중량 함량은 모든 불활성 물질의 합에 관계된다. 회석체는 아민과 회석체의 총 중량을 기준으로 0.10 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 0.10 중량% 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.20 중량% 내지 5.0 중량%의 함량으로 사용되고, 아민 대 산소(O<sub>2</sub>)의 몰비는  $\geq 1,000:1$ , 바람직하게는 1,000:1 내지 1,000,000:1, 특히 바람직하게는 10,000:1 내지 50,000:1의 범위로 유지된다. 이러한 맥락에서 아민 대 산소의 몰비에 대한 하한은 각 경우에 기술적 효과를 반영하는 한편 (아민:산소 비가 너무 낮으면 위에 이미 언급된 나쁜 영향을 초래함), 아민 대 산소의 몰비에 대한 상한은 각 경우에 경제적인 효과에 책임이 있다 (너무 높은 아민:산소 비는 회석체에 대한 값을 불균형하게 증가시키고, 매우 높은 아민:산소 비는 회석체의 양을 크게 감소시킴으로써 이루어질 수 없으며, 이는 증기화될 회석체 및 아민의 총 중량을 기준으로 일반적으로 약 0.10 중량%의 회석체인 특정 한계 농도 아래에서는, 촉진되는 증기화가 더 이상 이루어지지 않기 때문에 무제한의 정도로 가능한 것이 아님).

[0029] 이러한 맥락에서 가능한 불활성 물질은 예를 들어, 한편으로는 실온에서 이미 기체상인 물질, 즉 예를 들어 질소, 헬륨이나 아르곤 같은 불활성 기체, 및 이산화 탄소와 같은 기타 기체이다. 다른 한편으로 - 덜 바람직하지만 - 가능한 불활성 물질은 또한 실온보다 높은 온도에서만 기체상인 것들, 즉, 예를 들어 클로로벤젠, 클로로톨루엔 (o-, m-, p-이성질체), 디클로로벤젠 (o-, m-, p-이성질체), 톨루엔 (o-, m-, p-이성질체), 클로로나프탈렌 (모든 이성질체) 또는 데카히드로나프탈렌과 같은 방향족 물질이다. 실온에서 이미 기체상인 물질의 군에서, 질소가 특히 바람직한데, 그 이유는 질소가 화학적 불활성에 관한 기준에 극히 잘 부합되고 불활성 기체보다 상당히 저가이기 때문이다. 실온보다 높은 온도에서만 기체상인 물질의 군에서는, 공정에서 용매로도 사용되는 물질이 바람직하다. 클로로벤젠 및 디클로로벤젠이 특히 바람직하다. 모든 생각할 수 있는 불활성 물질 중, 질소가 가장 바람직하다.

[0030] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 실온에서 이미 기체상인 불활성 물질, 바람직하게는 N<sub>2</sub>, He, Ar, 특히 바람직하게는 N<sub>2</sub>를 함유하는 회석체가 사용된다. 불활성 물질과 별도로, 회석체는 또한 적어도 산소, 특히 회석체의 중량을 기준으로 0.0001 중량% 내지  $\leq 10.0000$  중량%, 바람직하게는 0.0050 중량% 내지 1.0000 중량%, 특히 바람직하게는 0.0100 중량% 내지 0.5000 중량%의 농도의 산소를 함유한다. 단지  $\geq 90.0000\%$ , 바람직하게는  $\geq 99.0000\%$ , 특히 바람직하게는  $\geq 99.5000\%$ 의 허용되는 회석체의 낮은 순도에 근거하여, 회석체를 제조하는 데 더 저렴한 공정이 사용될 수 있고, 그 결과 회석체를 수득하는 비용이 감소되고 이소시아네이트의 제조 방법의 이익이 증가된다. 보다 낮은 순도를 갖는 회석체는 종종 산소 외에, 아민의 증기화를 반드시 방해하지 않는 다른 물질을 함유한다. 즉, 예를 들어 보다 낮은 순도의 질소는 아르곤, 헬륨 및 물을 또한 함유할 수 있다.

[0031] 본 발명에 따르는 방법에서, 사용될 회석체의 산소 함량은 바람직하게는 그를 증기화 공간 내에 도입하기 전에 측정된다. 이는 또한, 그 자신이 분석하지 않고 이소시아네이트 제조자에 의해 회석체가 구입된 경우, 회석체의 특정 공급자로부터 분석 증서에 주목하는 것을 포함한다. 산소-함유 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤, 바람직하게는 질소가 회석체로 사용되는 경우, 회석체의 산소 함량은 당업자에게 익숙한 기체 크로마토그래피 온라인 분석에 의해 바람직하게 측정된다.

[0032] 회석체의 산소 함량 분석이, 주어진 아민의 부피 유량을 가지고 상기 회석체의 증기화 공간으로 들어가는 데 원래 요구되었던 부피 유량을 공급하는 것이 1,000:1 미만, 바람직하게는 10,000:1 미만의 아민 대 산소 몰비를 초래할 것임을 보여준다면, 다음의 가능성이 결과된다:

- [0033] a) 증기화 공간에서 조건이 아민과 회석제의 총 중량을 기준으로 최소 >0.10 중량%의 회석제의 함량 아래로 떨어지지 않는다는 기본 조건 하에 회석제의 부피 유량의 감소. 본 실시양태에서,  $\geq 1,000:1$ , 바람직하게는  $1,000:1$  내지  $1,000,000$ 의 범위, 특히 바람직하게는  $10,000:1$  내지  $50,000:1$ 의 범위의, 단계 (i)(아민의 기체 상으로의 전환)에서 증기화 공간 내 아민 대 산소( $O_2$ )의 몰비는 증기화 공간으로 공급되는 회석제의 절대 부피 유량을 감소시킴으로써 유지된다 (이러한 맥락에서, 실시예 3을 또한 참조).
- [0034] 또는:
- [0035] b) 매우 낮은 순도의 회석제의 배치를 또 다른 더 순수한 회석제의 배치와, 증기화 공간 내로 원래 요구되는 회석제의 부피 유량의 공급이, 이러한 방식으로 수득된 혼합 배치가  $1,000:1$ 의 아민 대 산소의 최소 몰비 아래로 떨어지지 않고 수행될 수 있도록 하는 비로 혼합함. 본 실시양태에서, 단계 (i)(아민의 기체 상으로의 전환)에 사용된 회석제는 따라서 다양한 산소 함량을 갖는 회석제의 다양한 배치의 혼합물이다. 예를 들어, 반응 공간을 이미 통과하여, 그것이 함유한 산소가 아민 또는 반응 혼합물에 존재하는 다른 물질과의 반응에 의해 제거된 회석제를 회수 및 재순환함으로써 더 순수한 회석제의 배치가 수득될 수 있다.
- [0036] 임의의 원하는 적합한 증발기가 아민 증기화를 위한 증발기로 원리적으로 사용될 수 있다. 튜브 번들 열 교환기, 판 열 교환기 또는 임의로 펌프 순환을 갖는 낙하 필름 증발기가 바람직하게 사용될 수 있다. WO 2005/016512 A 또는 DE 10 2005 036870 A1에 기재된 것과 같은 마이크로 열 교환기 또는 마이크로 증발기가 사용될 수도 있다. 바람직하게는, 적은 작업 내용물이 낙하 필름 증발기에 걸쳐 높은 순환 처리량과 함께 초래되는 증기화 시스템이 사용된다. 바람직하게는, 증발기로부터 연속적인 액체의 배출이 발생하는 증기화 시스템들이 또한 사용된다.
- [0037] 아민을 본 발명에 따라 기체 상으로 전환시키는 것은 아민의 기체 상 포스겐화가 상응하는 이소시아네이트를 수득하게 하는데 근본적으로 중요하다. 그러나 회석제의 순도에 관한 고려는 또한 아민 증기화의 다른 용도에도 원리적으로 적용될 수 있다. TDA의 경우, 아민 증기화의 다른 용도는 예를 들어 증류를 위한 증기화, 예를 들어 오르토- 및 메타-TDA 이성질체의 분리, 또는 증류에 의한 TDA 잔류물의 제거와 같은 것을 포함한다. TDA 증기화의 다른 용도는 또한 TDA가 단지 부분적으로 증기화되는 용도, 예를 들어 암모니아와 같은 용존 기체를 불활성 기체와 함께 몰아내는 용도를 포함한다. 부분적 증기화는 또한 TDA의 용융된 상태에서의 보관 및 운반 동안에도 존재하며, 이 경우 불활성 기체는 보호(blanketing)를 위해 사용될 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따르는 방법에서, 필수적일 수 있는 아민의 증기화 및 초가열은 모두 한 단계에서 수행될 수 있지만, 이들은 여러 단계에서 각각 수행될 수도 있다. 제1의, 또는 적절하다면 단일의 초가열기 후에, 증기상 아민 스트림은 낙하 분리기로 통과될 수 있다. 그렇지 않으면, 증기상 아민 스트림이 증발기 후에 낙하 분리기를 미리 통과하는 것도 가능하다.
- [0039] 증기화 공간을 떠나 반응 공간으로 진입하기까지의 평균 체류 시간은 0.01초 초과, 바람직하게는 0.1초 초과, 특히 바람직하게는 0.5초 초과이다. 바람직하게는, 반응 공간으로 진입하기 위한 체류 시간은 60초를 넘지 않는다. 상기 체류 시간은, 증기화에 공급되는 불활성 회석제에 존재하는 산소가 아민과 완전히 반응하는 것을 보장하도록 증기화에서 주어진 온도에서 충분히 길다.
- [0040] 증발기 및/또는 초가열기 및 증기상 디아민 스트림을 기체 상 반응기로 생성하기 위한 파이프라인은 임의의 원하는 금속 재료, 예를 들어 스틸, 고급 스틸, 티탄, 하스텔로이 (Hastelloy), 인코넬 (Inconel) 또는 기타 금속 합금으로부터 제조될 수 있다.
- [0041] 1급 아민과 포스겐의 반응은 반응기에 배열된 적어도 하나의 반응 공간에서 수행된다. 반응 공간은, 원하는 이소시아네이트를 수득하기 위해 1급 아민 (또는 중간체 생성물)과 포스겐의 기체 상 반응이 일어나는 공간을 의미하는 것으로 이해된다. 반응기는 반응 공간을 포함하는 공업적 장치를 의미하는 것으로 이해된다. 본원에서 반응기는 여러 개의 반응 공간을 포함할 수도 있다. 각 경우에 하나 이상의 반응 공간을 갖는 여러 개의 반응기는 직렬 또는 병렬로 연결될 수도 있다.
- [0042] 본 발명에 따르는 방법은 원리적으로 임의의 반응 공간 및 반응기 기하학에 적용될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따르는 방법의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 반응기는, 석출물의 혼합 후 80.0%, 바람직하게는 90.0%, 특히 바람직하게는 99.0%, 매우 특히 바람직하게는 99.5%의 아민 기의 이소시아네이트 기로의 전환이 이루어지는 반응 공간 후에, 일정한 및/또는 넓어진 유동-통과 단면적을 갖는 추가의 회전 대칭의 반응 공간을 갖는다.

- [0044] 본 발명에 따르는 방법은 원리적으로 임의의 기체 상 포스겐화 과정에 적용될 수 있다. EP 1 935 876 A1에 기재된 단열의 과정이 바람직하다. 그러나 기재된 방법은 등온의 과정에 적용될 수도 있다.
- [0045] 이소시아네이트를 제공하기 위한 아민 기와 포스겐의 반응을 위해 선택된 체류 시간은 사용되는 아민의 종류, 출발 온도, 적절하다면 반응 공간 내 온도의 단열 증가, 사용된 아민과 포스겐의 몰비, 적어도 1종의 불활성 물질의 종류 및 양, 그리고 선택된 반응 압력에 의존하여, 바람직하게는 0.050초 내지 15초이다.
- [0046] 본 발명에 따르는 방법에서는, 포스겐을 반응할 아민 기에 대하여 과량으로 사용하는 것이 유리하다. 바람직하게는, 1.1:1 내지 20:1, 특히 바람직하게는 1.2:1 내지 5:1의 포스겐 대 아민 기의 몰비가 존재한다. 포스겐은 200°C 내지 600°C의 온도로 가열되고, 임의로 N<sub>2</sub>, He, Ar과 같은 불활성 기체, 또는 불활성 용매, 예를 들어 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠과 같은 할로젠 치환을 갖지 않거나 갖는 방향족 탄화수소의 증기로 희석된 형태로 반응 공간에 공급된다. 희석제가 마찬가지로 포스겐에 가해질 경우, 그 산소 함량은 가능한 한 낮게 유지되어야 하는데 (일반적으로 아민을 위한 희석제 중 산소 함량보다 낮은), 그 이유는 포스겐 중의 산소는 반응 공간에 잔류물의 형성 또는 심지어 소위 켄칭(이하 참조) 후 폭발성 혼합물의 형성을 초래할 수 있기 때문이다. 그러므로 바람직하게는, 재순환된, 따라서 무산소의 불활성 물질이 포스겐의 희석을 위해 사용된다.
- [0047] 포스겐화 반응이 반응 공간에서 일어난 후, 적어도 1종의 이소시아네이트, 포스겐, 불활성 물질 및 염화수소를 바람직하게 포함하는 기체상 반응 혼합물은 바람직하게는 형성된 이소시아네이트를 함유하지 않는다. 이는 예를 들어 반응 혼합물로 하여금 반응 공간을 연속적으로 떠나 불활성 용매에서 응축되게 함으로써 수행될 수 있는데, 이는 다른 기체 상 포스겐화(EP 0 749 958 A1)의 경우에 이미 권장된 바와 같다.
- [0048] 그러나 바람직하게는 응축은 본 발명에 따르는 방법에 사용된 반응 공간이 그 안으로 1종 이상의 적합한 액체의 스트림("켄칭 액체")이, 상응하는 이소시아네이트를 수득하기 위해 사용된 아민과 포스겐의 반응을 중단하기 위해 분무되는 적어도 하나의 영역을 갖는 과정에 의해 수행된다. 이러한 수단에 의해, EP 1 403 248 A1에 기재된 것과 같이, 기체 혼합물의 신속한 냉각이 차가운 표면을 사용하지 않고 수행될 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따르는 방법의 특히 바람직한 형태에서는, 예를 들어 EP 1 403 248 A1에 개시된 것과 같이, 적어도 하나의 영역(냉각 영역)이 켄칭 단계에 통합된다. 특히 바람직한 형태에서, 여러 개의 냉각 영역이 사용된다. 이들 적어도 2개의 냉각 영역의 통합 및 작동은 켄칭 단계와 함께 바람직하게 수행된다. 이는 구조 및 작동에 관하여 EP 1 935 875 A1에 개시되어 있다.
- [0050] EP 1 935 875 A1에 개시된 것과 같이 반응기의 적어도 하나의 냉각 영역과 켄칭 단계가 통합되어 조합되는 대신, 여러 개의 반응기의 냉각 영역과 켄칭 단계의 마찬가지로 통합된 조합이 역시 가능하다. 그러나, 적어도 하나의 켄칭 영역을 갖는 반응기와 냉각 단계의 통합된 조합이 바람직하다.
- [0051] 응축 또는 켄칭 단계를 떠나는 용액 또는 혼합물을 그 후 바람직하게는 증류에 의해 후처리하면, 이러한 방식으로 이소시아네이트가 요구되는 순도로 수득된다.
- [0052] 응축 또는 켄칭 단계를 떠나는 기체 혼합물은 바람직하게는, 적합한 세척액을 이용한 하류 기체 세척물 중 잔류 이소시아네이트를 함유하지 않으며, 이 때 바람직하게는 그 자체 공지된 방법으로 과량의 포스겐은 제거된다. 이는 차가운 트랩, 불활성 용매 중 흡수(예를 들어 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠)에 의해, 또는 활성탄 위에서 흡착 및 가수분해에 의해 수행될 수 있다. 포스겐 회수 단계를 통과하는 염화수소 기체는 포스겐 합성에 요구되는 염소의 회수를 위해 그 자체 공지된 방법으로 재순환될 수 있다. 기체 세척을 위해 사용된 후 수득된 세척액은 그 후 바람직하게는 반응 공간의 해당 영역에서 기체 혼합물을 식히기 위한 켄칭액으로 적어도 부분적으로 사용될 수 있다.
- [0053] 불활성 용매의 증기가 아니라 불활성 기체가 희석제로 사용된 경우, 불활성 기체는 응축 또는 켄칭 단계, 및 임의로 그 후 기체 세척 및 기체상 염화수소와 함께 기체 형태의 포스겐 회수를 통과한다. 기체상 염화수소는 예를 들어 물에 흡수되어 분리될 수 있으며, 증기화에 사용된 불활성 기체는 이러한 방식으로 회수될 수 있다. 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 실시양태에서, 불활성 기체의 상기 스트림은 - 임의로 건조 후 및 임의로 남아 있는 미량의 포스겐의 파괴 후 - 증기화 공간 내로 재순환되어 아민의 기체 상으로의 전환을 촉진한다. 불활성 기체의 상기 스트림은 여기에서 산소를 함유하지 않는데, 그 이유는 본래 존재하였던 산소가 기체 상 포스겐화를 위한 반응기에 앞서 이미 아민과 반응했기 때문이다. 불활성 기체의 임의의 손실은 새로운 희석제로 보충될 수 있고, 이는 바람직하게는 같은 불활성 기체를 함유하며, 상기 보충에 사용되는 새로운 희석제는 10 중량%에 이르는 높은 산소 함량을 갖는 것이 가능한데, 그 이유는 상기 기체 스트림이 무산소의 재순환된 기체로 희석되기 때문이다. 모든 경우에, 희석제로 사용되는 불활성 기체 중 산소의 함량은 본 발명에 따르는 아민 대

산소의 몰비가  $\geq 1,000:1$ , 바람직하게는  $1,000:1$  내지  $1,000,000:1$ , 특히 바람직하게는  $10,000:1$  내지  $50,000:1$  범위를 유지하도록 해야 한다. 따라서 본 실시양태에서, 단계 (i)(아민의 기체 상으로의 전환)에서 사용되는 희석제는, 단계 (ii)에서 이소시아네이트를 제공하는 반응이 일어난 후 재순환된 불활성 물질을 적어도 부분적으로 함유한다.

[0054] 본 발명에 따르는 방법에서, 근본적으로 분해되지 않고 기체 상으로 전환될 수 있는 1급 아민들이 바람직하게 사용된다.

[0055] 바람직한 지방족 또는 시클로지방족 아민의 예는 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산 (HDA), 1,11-디아미노운데칸, 1-아미노-3,5,5-트리메틸-3-아미노메틸시클로헥산 (IPDA), 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 또는 4,4'-디아미노디시클로헥실-2,2-프로판이다. 그러나, 지방족 또는 시클로지방족 결합된 아미노 기만을 갖는 상기 언급된 유형의 디아민, 예컨대 이소포론디아민 (IPDA), 헥사메틸렌디아민 (HDA) 또는 비스(p-아미노시클로헥실)메탄 (PACM 20)이 특히 바람직하다.

[0056] 바람직한 방향족 아민의 예는 톨루일렌디아민 (TDA), 특히 2,4-TDA 및 2,6-TDA 및 이들의 혼합물, 디아미노벤젠, 나프틸디아민 (NDA) 및 2,2'-, 2,4'- 또는 4,4'-메틸렌디페닐디아민 (MDA) 또는 이들의 이성질체 혼합물이다. 톨루일렌디아민 (TDA), 특히 2,4-TDA 및 2,6-TDA 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 80/20 및 65/35의 이성질체 비를 갖는 2,4- / 2,6-TDA 이성질체 혼합물이 매우 특히 바람직하다.

[0057] **실시예**

[0058] 모든 실시예에서 일반적 조건

[0059] 건조된 공기 및 상이한 순도를 갖는 4가지 질소 공급원이 희석제로 사용가능하다:

[0060] 실시예 1:  $> 99.999\%$  순도 ( $< 0.0001$  중량%의  $O_2$ )

[0061] 실시예 2:  $99.32\%$ 의 순도 ( $0.68$  중량%의  $O_2$ )

[0062] 실시예 3 및 4:  $98.09\%$  순도 ( $1.91$  중량%의  $O_2$ )

[0063] 실시예 5:  $92.12\%$  순도 ( $7.88$  중량%의  $O_2$ )

[0064] 실시예 6: 건조된 공기 ( $78$  중량%의  $N_2$ ,  $22$  중량%의  $O_2$ )

[0065] 상기 희석제를 사용하여  $80.3\%$ 의 2,4-TDA 및  $19.7\%$ 의 2,6-TDA를 함유하는 m-톨루일렌 디아민 이성질체 혼합물을 증기화한다. 이를 위해 대략  $100$  g의 TDA 이성질체 혼합물을 정확히 무게 달아, 감압 하에 작동될 수 있는 증류 장치에 연결되어 있고 라이트마이어 (Reitmeyer) 부속, 브리지 및 냉각된 증류 수납용기를 포함하는  $250$  ml 둥근-바닥 플라스크에 넣는다. 도입된 TDA 이성질체 혼합물의 액체 수준 바로 위에서 끝나는 비등 모세관을 상기 둥근-바닥 플라스크 내에 돌출시킨다. 희석제는 각각  $4$  및  $10$  l/h( $20^\circ C$ 에서  $1013$  hPa 하에)로 상기 비등 모세관을 통해 둥근-바닥 플라스크 내로 통과하며, 그 동안 플라스크는 고온의 공기 팬에 의해 가열된다. 형성되는 TDA 증기를  $100$  mbar의 절대 압력 하에 희석제와 함께 라이트마이어 부속 및 브리지를 통해 증류 수납용기 내로 공급하여, 거기서 응축 및 수집되게 한다. 증류는 처음에 도입된 TDA가 완전히 증기화될 때까지 수행된다.  $100$  mbar의 확립된 절대 압력 하에, 이 경우는  $16$  내지  $17$ 분의 시간 후에, 둥근-바닥 플라스크 내부의 온도가  $180^\circ C$ 를 초과하는 사실로도 알 수 있다. 그로 인해 TDA 증기가 접촉하게 되는 산소의 몰량은 증류의 시간 및 희석제의 알려진 부피 스트림으로부터 계산될 수 있다.

[0066] TDA 증기와 산소 사이의 접촉에 의해 비점이 m-TDA보다 실질적으로 높지 않은 산화 생성물이 형성될 경우, 이들은 증류 수납용기 내에 들어가서, 거기에서 그들의 함량은 수집된 증류물의 잔류물 증류에 의해 측정될 수 있다.

[0067] TDA 증기와 산소 사이의 접촉에 의해 비점이 m-TDA보다 실질적으로 높은 산화 생성물이 형성될 경우, 이들은 둥근-바닥 플라스크에 또는 라이트마이어 부속에 남아, 거기에서 다시 칭량될 수 있다.

[0068] **실시예 1 (비교 실시예:  $< 0.0001$  중량%의 희석제 중 산소 함량; 아민:산소의 몰비  $> 1,000:1$ )**

[0069]  $101.6$  g의 m-TDA( $0.83$  mol)를  $17$ 분 동안 증류하는 동안,  $10$  l/h의 질소를 희석제로 TDA 증기에 가하였다. 기체 상 포스겐화를 위한 선행 기술에 따라, 질소는  $< 0.0001$  중량% ( $1$  ppm에 해당), 즉  $0.62$  ppm의 산소 함량을

가졌다. 즉 도입된 산소의 양은 무시할만큼 작아서, m-TDA 대 산소의 몰비는 1,000:1보다 상당히 더 크다.

- [0070] 둥근-바닥 플라스크 내 잔류물의 양은 1,300 mg이었고, 증류 수납용기 내 잔류물의 양은 70 mg이었다.
- [0071] **실시예 2 (본 발명에 따름: >0.0001 중량%의 회석제 중 산소 함량; 아민:산소의 몰비 >1,000:1)**
- [0072] 과정은 실시예 1에서와 똑같다. 109.4 g의 m-TDA(0.90 mol)를 16.25분 동안 증류하는 동안, **0.68 중량%의 산소**를 갖는 10 l/h의 질소를 사용하였다. 아민 대 산소의 몰비는 산술적으로 1,173:1이었다. 둥근-바닥 플라스크 내 잔류물의 양은 1,286 mg이었고, 증류 수납용기 내 잔류물의 양은 73 mg이었다. 잔류물 값은 실시예 1의 것과 실제로 동일하였고, 수율은 순수한 질소를 사용한 경우와 똑같이 양호하였다.
- [0073] **실시예 3 (본 발명에 따름: >0.0001 중량%의 회석제 중 산소 함량; 아민:산소의 몰비 >1,000:1 - 회석제의 절대량의 감소)**
- [0074] 과정은 실시예 1에서와 똑같다. 106.2 g의 m-TDA(0.87 mol)를 16.25분 동안 증류하는 동안, 단지 4 l/h의 **1.91 중량%의 산소**를 갖는 질소를 사용하였다. 회석제의 적은 양으로 인하여, 아민 대 산소의 몰비는 여전히 1,000보다 컸으며, 즉 산술적으로 1,010:1이었다. 둥근-바닥 플라스크 내 잔류물의 양은 1,296 mg이었고, 증류 수납용기 내 잔류물의 양은 72 mg이었다. 두 잔류물 값은 모두 실시예 1에서 순수한 산소가 사용된 경우와 똑같이 낮았다.
- [0075] **실시예 4 (비교 실시예: >0.0001 중량%의 회석제 중 산소 함량; 아민:산소의 몰비 <1,000:1)**
- [0076] 과정은 실시예 3에서와 똑같다. 105.6 g의 m-TDA(0.86 mol)를 17분 동안 증류하는 동안, **1.91 중량%의 산소**를 갖는 10 l/h의 질소를 사용하였다. 이제 아민 대 산소의 몰비는 산술적으로 384:1이었다. 둥근-바닥 플라스크 내 잔류물의 양은 1,408 mg이었고, 증류 수납용기 내 잔류물의 양은 81 mg이었다. 두 잔류물 값은 모두, 실시예 1 내지 3과 비교할 때 상당히 증가하였고, 이는 대규모 공업적 과정에서 수율의 감소로서 나타날 것이다. 본 실시예는 m-TDA 대 산소의 몰비가 1,000미만의 값으로 변하는 것이 수율에 나쁜 영향을 가짐을 보여준다.
- [0077] **실시예 5 (비교 실시예: >0.0001 중량%의 회석제 중 산소 함량; 아민:산소의 몰비 <1,000:1)**
- [0078] 과정은 실시예 1에서와 똑같다. 106.0 g의 m-TDA(0.87 mol)를 17분 동안 증류하는 동안, **7.88 중량%의 산소**를 갖는 10 l/h의 질소를 사용하였다. 아민 대 산소의 몰비는 산술적으로 93:1이었다. 둥근-바닥 플라스크 내 잔류물의 양은 1,393 mg이었고, 증류 수납용기 내 잔류물의 양은 91 mg이었다. 두 잔류물 값은 모두, 실시예 1 내지 3과 비교할 때 상당히 증가하였고, 이는 대규모 공업적 과정에서 수율의 감소로서 나타날 것이다. 실시예 1과 비교할 때, 증류 수납용기 내 잔류물(산화 생성물의 함량, 그의 비점은 m-TDA의 것보다 실질적으로 높지 않음)이 30%만큼 증가했고, 이는 본 공정의 대규모 공업적 과정에서 수율의 감소 뿐만 아니라 TDA 증기를 운반하는 라인의 가속화된 막힘을 초래할 수 있다.
- [0079] **실시예 6 (비교 실시예: 회석제 중 산소 함량 22 중량%; 아민:산소의 몰비 <1,000:1)**
- [0080] 112.5 g의 m-TDA(0.92 mol)를 17분 동안 증류하는 동안, TDA 증기에 회석제로 10 l/h의 건조된 공기를 가하였다. 아민 대 산소의 몰비는 산술적으로 37:1이었다. 산화 생성물이 형성되는데, 그 비점은 m-TDA의 것보다 실질적으로 높지 않았고, 이는 증류 수납용기에 수집된 m-TDA의 분명한 변색에서 관찰되었다. 둥근-바닥 플라스크에 잔류물로 남는, 실질적으로 더 높은 비점을 갖는 산화 생성물의 형성이 또한 발생하였다.
- [0081] 둥근-바닥 플라스크 내 잔류물의 양은 1,477 mg이었고, 증류 수납용기 내 잔류물의 양은 113 mg이었다. 이는, 실시예 1과 비교할 때, 둥근 바닥 플라스크 내 13%의 증가 (m-TDA 보다 실질적으로 더 높은 비점을 갖는 산화 생성물) 및 증류 수납용기 내 61%의 증가(그 비점이 m-TDA보다 실질적으로 높지 않은 산화 생성물)를 의미한다. 그 비점이 m-TDA보다 실질적으로 높지 않은 산화 생성물의 분명한 증가는 본 공정의 대규모 공업적 과정에서, 수율의 손실 뿐만 아니라, TDA 증기를 운반하는 라인의 가속화된 막힘을 초래할 것이다.
- [0082] 표 1은 실시예 1 내지 6에 있어서, m-TDA와 유사하거나 실질적으로 더 높은 비점을 갖는 산화 생성물의 형성이 증류 동안 m-TDA 대 산소의 비에 어떻게 의존하는지를 요약한다.

표 1

실시예	m-TDA : 산소의 몰비	희석제의 양 [lh]	희석제의 산소 함량 [중량%]	증류 바닥 생성물 중 잔류물 [mg]	증류물 중 잔류물 [mg]
1	>>1,000	10	<0.0001	1,302	70
2	1,173	10	0.68	1,286	73
3	1,010	4	1.91	1,296	72
4	384	10	1.91	1,408	81
5	93	10	7.8	1,393	91
6	37	10	22	1,477	113

[0083]