



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호10-2011-0088749

(43) 공개일자2011년08월04일

(51)Int. Cl.

C07C 273/18 (2006.01)C07C 275/04 (2006.01)

(21)출원번호10-2010-0008396

(22)출원일자2010년01월29일

심사청구일자2010년01월29일

(71)출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72)발명자

김훈식

서울특별시 동대문구 이문동 264-465

정민석

서울특별시 노원구 중계1동 청구3차 109-702

(뒷면에 계속)

(74)대리인

유수미

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 지방족 디우레아의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 지방족 디아민과 우레아를 반응시켜 지방족 디우레아를 제조하는데 있어 물을 반응 용매 및 촉매로 사용하여 지방족 디우레아를 환경친화적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법에 따르면, 물을 반응 용매 및 촉매로 사용함으로써, 온화한 조건에서 고수율 및 고선택성으로 디우레아를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 유기 용매 및 금속 촉매를 사용하는 공정의 문제점인 촉매 및 용매의 분리과정을 필요로 하지 않아 생성물의 정제과정을 매우 단순화시킬 수 있다.

(72) 발명자

누엔딘환

서울특별시 동대문구 이문동 264-352

심유나

서울특별시 서초구 반포4동 65-1 궁전아파트 2동
303호

특허청구의 범위

청구항 1

탄소수 2 내지 8의 지방족 디아민을 우레아와 반응시켜 지방족 디우레아를 제조하는 방법에 있어서, 물을 반응 용매 및 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소수 2 내지 8의 지방족 디아민이 1,2-에탄디아민(EDA), 1,3-프로판디아민(PDA), 1,4-부탄디아민(BDA), 1,6-헥산디아민(HDA), 1,8-옥탄디아민(ODA), 1,2-시클로헥산 디아민(1,2-CHDA), 1,3-시클로헥산 디아민(1,3-CHDA), 1,4-시클로헥산 디아민(1,4-CHDA), 1,3-시클로헥산 비스메틸아민(1,3-CHBMA) 또는 1,4-시클로헥산 비스메틸아민(1,4-CHBMA)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 우레아의 사용량이 지방족 디아민 1 몰에 대하여 2 내지 20 몰인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 물의 사용량이 지방족 디아민 1 몰에 대하여 0.2 내지 20 몰인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 반응온도가 40 내지 120 ℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 반응시간이 1 내지 12 시간인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 지방족 디우레아의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 지방족 디아민과 우레아를 반응시켜 지방족 디우레아를 제조하는데 있어 유기 용매 및 금속 촉매를 사용하지 않고 수용액 상에서 지방족 디우레아를 고수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리우레탄, 접착제 및 살충제의 제조를 위한 중간체로 이용되고 있는 이소시아네이트는 아민과 포스젠으로부터 합성되어 왔으나, 이러한 방법은 맹독성의 포스젠을 사용해야 할 뿐 아니라 공해 물질인 염화수소(HCl)가 다량으로 부생된다는 단점이 있어 포스젠을 사용하지 않는 새로운 환경친화성 방법이 요구되어 왔다. 이러한 방법의 일환으로서 카바메이트를 먼저 합성하고 이것을 열분해시켜 이소시아네이트를 제조하는 방법이 주로 연구되고 있다.

[0003] 카바메이트의 제조방법으로는 니트로 화합물 또는 아민과 일산화탄소 및 알코올을 촉매 존재 하에서 고온 고압에서 반응시키는 방법, 아민과 디알킬카보네이트의 반응으로부터 카바메이트를 합성하는 방법, 아민과 에틸렌 또는 프로필렌 카보네이트를 반응시키는 방법 등이 있다.

[0004] 미국특허 제3,461,149호 및 제3,979,427호에서는 니트로 또는 아민 화합물을 이용하여 카바메이트를 제조할 때 팔라듐 또는 로듐계 촉매와 반응속도의 증가를 위해 염화철과 같은 금속 할로겐염을 조촉매로 사용하였는데, 이때 사용된 과량의 조촉매는 반응 후 분리가 어려울 뿐만 아니라 장치의 부식 문제를 야기한다.

[0005] 미국특허 제4,178,455호에서는 백금 등의 촉매를 이용하여 방향족 니트로 화합물로부터 카바메이트를 제조할 때 1차 아민을 첨가함으로써 반응 속도와 선택성을 증가시킬 수 있다고 기재되어 있으나, 역시 산화환원에 활성이 큰 금속 할라이드(redox active metal halide)로서 염화철을 사용하기 때문에 이 방법 역시 분리와 부식과 관련한 문제를 갖고 있다.

- [0006] 이러한 부식 문제를 해결하기 위해 미국특허 제4,169,269호, 제4,219,661호, 제4,262,130호 및 제4,339,592호 등에서는 산화환원 활성 금속 할라이드를 사용하지 않고 피리딘과 같은 3차 아민을 반응에 첨가하여 방향족 니트로 화합물로부터 카바메이트를 제조하였다. 촉매로는 팔라듐, 백금 등의 VIII족 원소들이 사용될 수 있고, 같은 조건에서 미국특허 제3,338,956호, 제3,993,685호 및 제4,705,883호 등에서는 로듐이나 루테튬의 카보닐 화합물을 촉매로 사용하였다. 이때 사용되는 피리딘은 사용되는 촉매에 비하여 과량이 필요하고 때에 따라서는 반응 용매로 사용되기도 하였다. 그러나 이 방법은 역한 냄새를 지닌 피리딘 사용에 따른 공정상의 어려움과 더불어 귀금속 촉매의 회수 문제 등으로 경제성이 떨어진다.
- [0007] 미국특허 제4,297,502호, 제4,304,992호 및 제4,474,978호에는 PdCl_2 및 포스핀 리간드가 배위되어 있는 팔라듐을 촉매로 사용하여 1차 아민이나 우레아를 CO와 알코올의 존재 하에 방향족 니트로 화합물과 반응시켜 카바메이트를 제조하는 방법이 기재되어 있으나, 촉매가 지나치게 고가이고 또 반응 후 촉매 회수가 용이하지 않은 문제가 있다.
- [0008] 일본 공개특허공보 소54-145601호에는 팔라듐, 팔라듐 화합물 등의 전이금속 화합물을 촉매로 이용하는 방법, 팔라듐, 루테튬, 로듐과 루이스산 및 3차 아민을 촉매로 사용하는 방법 등이 알려져 있으나, 이러한 방법들은 촉매 활성이 낮고 고가의 귀금속 촉매를 사용해야 할 뿐만 아니라 요소 화합물과 N-알킬화 아민류를 다량으로 부생시킨다는 문제가 있다.
- [0009] 문헌[Chemistry Letters (1972) 373-374]에는 셀레늄 촉매상에서 아민을 카보닐화시켜 카바메이트를 합성하는 방법이 기재되어 있으나, 당량의 셀레늄을 사용하기 때문에 촉매의 손실이 많을 뿐 아니라 방향족 아민을 원료로 사용하는 경우에는 반응이 거의 진행되지 않는 결점이 있다.
- [0010] 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로서 디알킬카보네이트와 아민을 비교적 온화한 조건 하에서 반응시키는 방법이 제안되었다. 예컨대, 일본 특허공보 소51-33095호에는 초산우라닐, 삼염화안티몬 등의 루이스산을 촉매로 사용하는 방법이 기재되어 있다. 그러나 이들 촉매는 카바메이트 생성 반응 외에 탄산디에스테르에 의한 아민의 알킬화 반응을 촉진시키기 때문에 N-알킬화 아민의 부생이 많아진다. 또 우라늄 화합물은 비교적 양호한 결과를 주지만, 방사성 원소의 취급이 어려워 실용성이 없다.
- [0011] 일본 공개특허공보 소57-82361호에는 아연, 티탄 또는 지르코늄의 중성 또는 염기성 화합물을 촉매로 사용하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 카바메이트의 수율은 높지만 고온과 장시간 반응을 필요로 하며 또 반응 후 촉매 분리에 어려움이 있어 공업적으로 바람직하지 못하다.
- [0012] 염화알루미늄, 염화주석, 염화철, 염화아연, 염화로듐 등과 같은 루이스산을 촉매로 사용하는 방법이 문헌[Gazz. Ital 115, 275]에 기재되어 있다. 이 문헌에 따르면 이들 촉매를 사용한 반응이 양호한 결과를 주기는 하나, 디알킬카보네이트에 대해 과량의 아민 존재 하에 반응이 행해지고 있어 고비점 아민을 이용할 필요가 있는 경우에는 아민의 재활용에 많은 에너지를 필요로 하게 된다는 문제가 있다.
- [0013] 한편 촉매로서 염기를 이용하는 방법으로서 일본 공개특허공보 평2-311452호에는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 알코올을 이용하는 방법이 제시되어 있으나, 이 방법에서 얻어지는 카바메이트에는 염기가 잔류할 수 있다. 잔류 염기는 카바메이트를 이소시아네이트로 바꿀 때 중합이나 착색을 일으킬 수 있으므로 산으로 중화하여 제거하여야 한다.
- [0014] 일본 공개특허공보 평3-275662호에는 암모니아 또는 모노아민과 탄산디에스테르를 반응시켜 모노카바메이트를 합성하는 공정에 있어 탄산디에스테르에 대해 1 몰% 이상의 물을 첨가하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 상기 특허문헌 중에는 디아민으로부터 디카바메이트를 제조하는 것에 관해서는 전혀 언급되어 있지 않을 뿐만 아니라, 물과 함께 과잉의 아민을 사용하기 때문에 제품의 분리 및 정제에 많은 어려움이 있다.
- [0015] 일본 공개특허공보 평5-85854호에는 디알킬카보네이트에 대해 과잉의 아민을 사용하면 무촉매에서도 반응이 빠르게 진행되고 카바메이트를 높은 수율에서 높은 선택성으로 제조할 수 있음을 보여주고 있다. 이 방법은 반응계에 반응원료 이외의 물질을 첨가할 필요가 없고 카바메이트를 단시간에 고수율로 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있으나, 디아민의 경우에는 수율이 낮고 또 과잉으로 사용한 아민을 정제해야 하는 어려움이 있다.
- [0016] 한국 특허공개 제1999-0079326호에는 셀레늄 촉매계의 존재하에서 아민을 알코올 및 CO/O_2 혼합가스와 반응시켜 높은 수율로 카바메이트를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 셀레늄의 독성문제와 더불어 반응 후 셀레늄 촉매를 회수해야 하는 문제가 있다.

[0017] 국제특허공보 WO 2007/082818호에서는 디아민과 우레아를 반응시켜 디우레아를 제조하고 이를 알코올과 고온에서 반응시켜 디카바메이트를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 디우레아 제조 반응에서 휘발성 유기용매인 톨루엔 등이 사용되고 반응온도도 170~220 °C로 비교적 높은 편이어서 경제적, 환경적으로 바람직하지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명자들은 지방족 디이소시아네이트의 원료인 지방족 디우레아를 고수율로 제조할 수 있는 환경친화적 방법을 개발하기 위해 예의 연구 검토한 결과, 지방족 디아민과 우레아간의 반응에 물을 용매로 사용하면 100 °C 이하의 온화한 조건에서 부산물 생성이 없이 지방족 디우레아를 고수율로 얻을 수 있을 뿐만 아니라 금속 촉매를 사용하지 않기 때문에 반응 후 촉매를 분리할 필요가 없어 단순한 여과 과정만으로도 디우레아를 고순도로 회수할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0019] 따라서, 본 발명의 목적은 지방족 디아민과 우레아부터 지방족 디우레아를 고수율 및 친환경적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명은 탄소수 2 내지 8의 지방족 디아민을 디우레아와 반응시켜 지방족 디우레아를 제조하는 방법에서, 물을 반응 용매 및 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법에 관한 것이다.

[0021] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 탄소수 2 내지 8의 지방족 디아민은 탄소수 2 내지 8의 시클로지방족 디아민을 포함하며, 예를 들어 1,2-에탄디아민(EDA), 1,3-프로판디아민(PDA), 1,4-부탄디아민(BDA), 1,6-헥산디아민(HDA), 1,8-옥탄디아민(ODA), 1,2-시클로헥산 디아민(1,2-CHDA), 1,3-시클로헥산 디아민(1,3-CHDA), 1,4-시클로헥산 디아민(1,4-CHDA), 1,3-시클로헥산 비스메틸아민(1,3-CHBMA), 1,4-시클로헥산 비스메틸아민(1,4-CHBMA) 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 상기 우레아의 사용량은 출발물질인 지방족 디아민 1 몰에 대하여 2 내지 20 몰이 바람직하며, 2.5 내지 10 몰이 보다 바람직하다. 우레아의 사용량이 2 몰 미만일 경우 디우레아의 수율이 현저히 떨어지게 되며, 20 몰을 초과할 경우에는 필요 이상의 우레아를 사용하게 되는 결과를 초래하여 반응 후 회수해야 하는 우레아의 양이 많아지게 된다.

[0023] 본 발명의 제조방법에 있어서, 반응 용매 및 촉매로 사용되는 물은 반응을 촉진시키는 역할을 할 뿐만 아니라 우레아에 대한 높은 용해도를 갖고 있어 반응 후 미반응 우레아를 분리할 필요 없이 수용액 상태로 다음 반응에 그대로 사용할 수 있는 장점을 제공한다. 또한 생성된 지방족 디우레아는 물에 용해되지 않은 고체로 얻어지기 때문에 여과에 의해 용이하게 회수할 수 있다.

[0024] 물의 사용량은 출발물질인 지방족 디아민 1 몰에 대하여 0.2 내지 20 몰이 바람직하며, 2 내지 10 몰이 보다 바람직하다. 물의 사용량이 0.2 몰 미만일 경우 반응이 너무 느리게 진행되어 디아민의 전환율과 디우레아의 수율이 떨어지게 되며, 20 몰을 초과할 경우 필요 이상의 물을 사용하게 되는 결과를 초래하여 반응 후 제거해야 하는 물의 양이 많게 되어 비경제적이다.

[0025] 반응온도는 40 내지 120 °C의 범위에서 선택할 수 있으나, 반응속도와 디우레아의 수율 및 선택성을 고려할 때 60 내지 100 °C의 범위에서 선택하는 것이 바람직하다. 반응온도가 40 °C 미만일 경우에는 디우레아의 생성속도 및 수율이 낮아지고 120 °C를 초과할 경우 불필요한 에너지가 과다하게 소모되어 비경제적이다.

[0026] 또한, 반응시간은 1 내지 12 시간의 범위에서 선택할 수 있으나, 디우레아의 수율 및 반응의 경제성을 고려할 때 2 내지 6 시간의 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 지방족 디우레아의 제조방법에 따르면, 물을 반응 용매 및 촉매로 사용함으로써, 온화한 조건에서 고수율 및 고선택성으로 디우레아를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 유기 용매 및 금속 촉매를 사용하는 공정의 문제점인 촉매 및 용매의 분리과정을 필요로 하지 않아 생성물의 정제과정을 매우 단순화시킬 수 있다. 아울러, 유독한 포스젠이나 고가의 금속 촉매를 사용하지 않아도 되므로 경제적이고 친환경적으로 지방족 디우레아

를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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.

실시예 1:

환류 장치 및 온도계가 부착된 500 mL 3구 플라스크에 1,6-헥산디아민(HDA; 46.4 g, 0.4 mol), 우레아(60.0 g, 1.0 mol) 및 물(43.2 g, 2.4 mol)을 채우고, 80 °C에서 4 시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켜 얻어진 침전물을 여과, 건조하여 무게를 재고 기체크로마토그래피로 조성을 분석한 결과, 1,6-헥산디아민의 전환율은 100%이고, 디우레아가 98.8%의 수율로 얻어진 것을 확인할 수 있었다.

디아민의 전환율과 디우레아의 수율은 다음과 같이 산출하였다.

디아민의 전환율(%) = (디아민의 반응량/디아민의 사용량) × 100

디우레아의 수율(%) = (디우레아의 생성량/디아민의 사용량) × 100

실시예 2 ~ 11:

물의 영향을 알아보기 위하여 실시예 1과 동일한 조건에서 우레아와 HDA의 몰비를 2.5로 고정하고 물과 HDA의 몰비를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	몰비(H ₂ O/HDA)	HDA 전환율(%)	디우레아 수율(%)
2	—	33.2	27.3
3	0.2	57.8	55.4
4	0.5	63.5	59.5
5	1	69.1	66.6
6	2	87.4	86.3
7	3	93.2	91.9
8	4	98.7	97.3
9	10:1	100	100
10	15:1	100	100
11	20:1	100	100

실시예 12~16:

실시예 1과 동일한 조건에서 물과 HDA의 몰비를 6으로 고정하고 우레아와 HDA의 몰비를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	몰비(우레아/HDA)	HDA 전환율(%)	디우레아 수율 (%)
12	2	97.3	96.9
13	4	100	100
14	8	100	100
15	10	100	100
16	20	100	100

실시예 17~21:

실시예 1과 동일한 조건에서 반응온도를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0042]

실시예	반응온도(°C)	HDA 전환율(%)	디우레아 수율(%)
17	40	78.8	78.3
18	60	86.7	86.1
19	90	100	100
20	100	100	100
21	120	100	98.9

[0043]

실시예 22~25:

[0044]

실시예 1과 동일한 조건에서 반응시간을 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0045]

실시예	반응시간(h)	HDA 전환율(%)	디우레아 수율 (%)
22	1	75.8	74.7
23	3	92.3	91.6
24	6	100	100
25	12	100	100

[0046]

실시예 26~30:

[0047]

실시예 1과 동일한 조건에서 디아민의 종류를 달리하면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0048]

실시예	디아민	디아민 전환율 (%)	디우레아 수율 (%)
26	EDA	100	100
27	BDA	100	100
28	ODA	96.6	96.4
29	1,2-CHDA	92.9	90.8
30	1,3-CHBMA	89.3	88.1