

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일

2018년 7월 5일 (05.07.2018)

WIPO | PCT

WO 2018/124526 A1

(51) 국제특허분류:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/08 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

C07C 263/18 (2006.01)

C07D 211/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/014240

공개:

(22) 국제출원일:

2017년 12월 6일 (06.12.2017)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0182925 2016년 12월 29일 (29.12.2016) KR

(71) 출원인: 한화케미칼 주식회사 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박주영 (PARK, Ju Young); 34116 대전시 유성구 신성로84번길 33-5, 204호, Daejeon (KR). 안초희 (AHN, Cho Hee); 04633 서울시 중구 소공로3길 13-1, 1층, Seoul (KR). 채승원 (CHAE, Seung Won); 58004 전라남도 순천시 도장길 50, 201동 901호, Jeollanam-do (KR). 김전식 (KIM, Jeon Sik); 03731 서울시 서대문구 통일로 319, 105동 401호, Seoul (KR). 조상현 (CHO, Sang Hyun); 35248 대전시 서구 둔산로 155, 112동 403호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALIPHATIC ISOCYANATE

(54) 발명의 명칭: 지방족 이소시아네이트의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention provides a production method which can produce high purity aliphatic isocyanates, especially xylene isocyanate, in a high yield through a simple method without adding a separate step by adding a side reaction inhibitor capable of suppressing a side reaction during a phosgenation reaction during the production of aliphatic isocyanates using phosgene.

(57) 요약서: 본 발명에서는 포스겐을 이용한 지방족 이소시아네이트의 제조시, 포스겐화 반응 중에 부반응을 억제할 수 있는 부반응 억제제를 투입함으로써 별도의 공정 추가 없이 간단한 방법으로 고순도의 지방족 이소시아네이트, 특히 자일릴렌 이소시아네이트를 고수율로 제조할 수 있는 제조방법이 제공된다.



WO 2018/124526 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

지방족 이소시아네이트의 제조 방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 12월 29일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0182925호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 지방족 이소시아네이트의 고순도 제조 방법, 보다
10 구체적으로는 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는 지방족 이소시아네이트의 고순도 제조 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

자일릴렌 디이소시아네이트(xylylene diisocyanate, 이하 XDI)는
방향족 고리를 포함하고 있지만 지방족 이소시아네이트로 분류되며, 화학
15 공업, 수지 공업 및 페인트 공업분야에서 폴리우레탄계 재료, 폴리우레아계 재료 또는 폴리이소시아나이드계 재료 등의 원료로서 매우 유용한 화합물이다.

통상 지방족 이소시아네이트는 원료 아민을 포스겐과 반응시키는 포스겐화 방법에 의해 제조된다. 일례로, XDI의 경우 자일릴렌
20 디아민(xylylene diamine, 이하 XDA)을 포스겐과 반응시킴으로써 제조된다. 그러나, XDI는 지방족 이소시아네이트의 특성과 유사하게 아미노기의 반응성이 커서 포스겐화 반응 중 부반응이 많이 발생하며, 부반응을 통해 형성되는 불순물들은 폴리우레탄 수지가 형성되는 반응에 영향을 미쳐 수지의 품질 저하를 초래하는 문제가 있다.

25 이에 대해 발생하는 불순물의 함량을 감소시켜 고순도의 XDI를 제조하기 위한 다양한 방법들이 연구 제안되었다.

구체적으로 한국특허공고 제1994-0001948호에는 자일릴렌 디아민 또는 그 염산염과 포스겐의 반응을 통한 자일릴렌 디이소시아네이트의 제조시 반응 용매로서 아밀 아세테이트 또는 헥실 아세테이트 등과 같은

에스테르계 화합물을 사용하여 XDI를 고순도로 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 방법은 용매 가격이 비싸고, 순도 및 수율이 여전히 낮은 문제가 있다.

- 또, 한국특허등록 제0953019호에는 사슬상 또는 환상의 지방족 아민을 염화수소와 반응시키는 조염과정을 통해 아민 염산염을 제조한 후, 포스겐 반응을 통해 이소시아네이트를 형성함에 있어 아민 염산염의 이송 문제를 해결하기 위하여 상기 조염 과정에서 가압을 하는 방법을 개시하고 있다.

- 또, 포스겐을 이용하지 않는 비포스겐화 방법으로서, 한국특허등록 제1318828호에는 디아민 화합물을 알킬 클로로포름에이트 또는 디알킬 카보네이트와 반응시켜 비스카바메이트를 제조한 후, 이를 열분해하여 비교적 비점이 낮은 알코올을 분해 제거하는, 비포스겐 방법을 통한 자일릴렌 디이소시아네이트의 제조방법이 개시하고 있다. 그러나 상기 방법은 포스겐법과 비교하여 가격면에서 불리할뿐더러 공업적으로 대량 생산에 적용하기가 어렵다.

또 미국 특허 제5,196,572호에도 카바메이트의 열분해를 통한 자일릴렌 디이소시아네이트의 제조방법이 개시되어 있으나, 포스겐법 대비 가격면에서 불리하고, 공업적으로 대량 생산하는 예가 없을뿐더러 수율 및 선택도가 매우 낮은 문제점이 있다.

20 【발명의 상세한 설명】

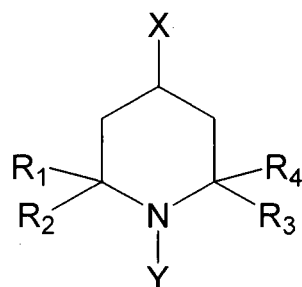
【기술적 과제】

- 본 발명은 포스겐을 이용한 지방족 이소시아네이트의 제조시, 포스겐화 반응 중에 부반응 억제제를 투입함으로써 별도의 공정 추가 없이 간단한 방법으로 고순도의 지방족 이소시아네이트를 고수율로 제조할 수 있는 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

【기술적 해결방법】

본 발명의 일 구현예에 따르면, 지방족 아민 또는 그 염을, 하기 화학식 1의 화합물의 존재 하에 포스겐과 반응시키는 단계를 포함하는 지방족 이소시아네이트의 제조방법이 제공된다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의
5 하이드로카르빌기이고,

X는 수소, 하이드록실기 또는 아세트아미도기(acetamido)이며,

Y는 옥실(O·) 또는 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌옥시기이다.

【발명의 효과】

본 발명의 제조방법에 따르면, 간단한 제조 공정을 통해 고순도의
10 지방족 이소시아네이트를 고수율로 제조할 수 있다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기
위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은
문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본
15 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된
특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을
지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계,
구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리
배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

20 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수
있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다.
그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며,
본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을
포함하는 것으로 이해되어야 한다.

25 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

통상 포스겐화 반응을 이용한 지방족 이소시아네이트의 제조는 지방족 아민과 포스겐의 반응에 의해 수행되는데, 이때 부반응물로서 모노이소시아네이트 등이 생성된다. 일례로, 지방족 이소시아네이트로서

5 자일릴렌 디이소시아네이트(XDI)의 경우 자일릴렌 디아민과 포스겐의 포스겐화 반응시 포스겐이 지방족 아민에서의 아미노기와 반응하여 염화수소를 제거하고 카바모일 클로라이드를 형성한다. 또, 형성된 카바모일 클로라이드에서의 카바모일기는 염화수소를 더 제거하면서 반응하여 이소시아네이트기를 형성함으로써 자일릴렌 디이소시아네이트를

10 형성한다. 반응 종결 후 형성된 염화수소와 여분의 포스겐은 일반적으로 증류에 의해 불활성 기체와 함께 제거됨으로써 생성된 자일릴렌 디이소시아네이트와 분리된다. 이때, 상기 지방족 아민, 즉 자일릴렌 디아민에서의 아미노기는 반응성이 커서 합성 중 부반응을 일으킨다. 특히 부반응을 통해 EBI(Ethylbenzylisocyanate), 또는

15 CMBI(Chloromethylbenzylisocyanate)와 같은 모노이소시아네이트계 화합물을 비롯한 불순물을 생성시키는데, 이는 자일릴렌 디이소시아네이트의 반응성에 영향을 미쳐 우레탄화 반응을 저해하고 형성된 폴리우레탄의 품질을 떨어뜨린다. 또한 형성된 모노이소시아네이트는 비점 및 기타 물성이 자일릴렌 디이소시아네이트를

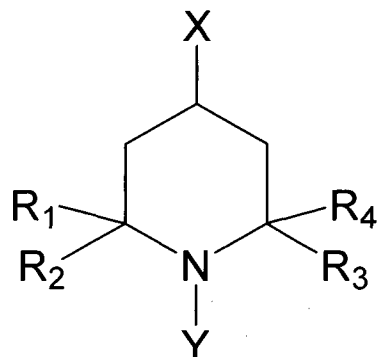
20 비롯한 지방족 이소시아네이트와 크게 차이가 나지 않아 분리가 어렵고 비용이 많이 든다.

이에 본 발명에서는 지방족 이소시아네이트의 제조시, 부반응 억제 첨가제로서 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO)계 화합물을 투입하여 포스겐화 반응 단계에서부터 부반응을 억제함으로써, 별도의 공정

25 추가 없이 간단하게 모노이소시아네이트 등의 불순물의 함량을 낮추고, 고순도의 지방족 이소시아네이트를 제조할 수 있다.

즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 지방족 이소시아네이트 제조방법은, 지방족 아민 또는 그 염을, 하기 화학식 1의 화합물의 존재 하에 포스겐(phosgene)과 반응시키는 단계를 포함한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

- 5 R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 하이드로카르빌(hydrocarblyl)기이고,

X는 수소, 하이드록실기 또는 아세트아미도 (acetamido) 기이며,

Y는 옥실(O·) 또는 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌옥시기이다.

- 상기 화학식 1의 화합물은 포스겐화 반응 중 아민 또는 중간
10 생성물인 카바모일 클로라이드의 수소를 탈락시켜 정반응을 촉진하고 부반응을 억제함으로써, 부산물인 모노이소시아네이트의 발생을 억제하는 역할을 한다.

- 구체적으로, 상기 화학식 1에 있어서, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6
15 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기, 및 탄소수 2 내지 12의 알케닐기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 보다 더 구체적으로는 메틸기일 수 있다.

- 또, 상기 화학식 1에서 Y는 옥실 라디칼, 탄소수 1 내지 12의
20 알콕시기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 옥실기일 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물의 구체적인 예로는, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO), 4-하이드록시-2,2,6,6-

테트라메틸피페리딘 1-옥실(4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-

oxyl; 이하 4-hydroxy TEMPO라 함), 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 1-옥실(4-메톡시-TEMPO), 2,2,6,6-테트라메틸-4-벤질 옥시피페리딘-1-옥실(4-벤질옥시-TEMPO), 또는 4-아세트아미도-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실(4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl; 이하 4-acetamido TEMPO라 함) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

이중에서도 부반응 억제 및 이에 따른 고순도 지방족 이소시아네이트 제조 수율 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 화학식 1의 화합물은 구체적으로, R₁ 내지 R₄가 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 수소, 하이드록실기 또는 아세트아미도기이며, Y가 옥실 라디칼인 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 TEMPO, 4-hydroxy TEMPO 또는 4-acetamido TEMPO일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물은 지방족 아민 또는 그 염 100몰에 대하여 0.05몰 내지 2몰의 비로 첨가될 수 있다. 사용량이 0.05몰 미만일 경우 부반응 억제 효과가 미미하여 고순도의 지방족 이소시아네이트 제조가 어려울 수 있고, 또 2몰을 초과할 경우 과량의 화학식 1의 화합물 사용에 따른 부반응 발생 및 수율 저하의 우려가 있다. 보다 구체적으로는 지방족 아민 또는 그 염 100몰에 대하여 0.1몰 내지 1몰, 보다 더 구체적으로는 0.15몰 내지 0.8몰로 첨가될 수 있다.

또, 본 발명의 일 구현예에 따른 지방족 이소시아네이트 제조방법에 있어서, 상기 포스젠화 반응은 비점이 120℃ 이상, 보다 구체적으로는 120 내지 170℃의 비점을 갖는 유기 용매 중에서 진행될 수 있다. 이와 같이 높은 비점을 갖는 용매 중에서 진행될 때 고순도의 지방족 이소시아네이트를 고수율로 제조할 수 있다.

또, 상기 유기 용매는 방향족 탄화수소계 유기 용매 및 에스테르계 유기 용매 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

상기 방향족 탄화수소계 유기 용매는 구체적으로, 모노클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 또는 1,2,4-트리클로로벤젠 등과 같은 할로젠화 방향족

탄화수소계 유기 용매일 수 있다.

또, 상기 에스테르계 유기 용매는 구체적으로, 아밀 포르메이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, n-아밀 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 메틸이소아밀 아세테이트, 메톡시부틸 아세테이트, sec-헥실 아세테이트, 2-에틸부틸 아세테이트, 2-에틸헥실 아세테이트, 시클로헥실 아세테이트, 메틸시클로헥실 아세테이트, 벤질 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, n-부틸 프로피오네이트, 이소아밀 프로피오네이트, 에틸 아세테이트, 부틸 스테아레이트, 부틸 락테이트 또는 아밀 락테이트 등과 같은 지방산 에스테르; 및 메탈살리실레이트, 디메틸 프탈레이트 또는 메틸 벤조에이트 등과 같은 방향족 카르복실산 에스테르일 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 유기 용매는 상기한 방향족 탄화수소계 유기 용매 및 에스테르계 유기 용매 중에서도 120℃ 이상, 혹은 120 내지 170℃의 비점을 갖는 방향족 탄화수소계 유기 용매 및 에스테르계 유기 용매 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

이와 같이 유기 용매 중에서 포스젠화 반응이 수행되는 경우, 상기 지방족 아민 또는 그 염은 20 부피% 이하의 농도로 사용될 수 있다. 지방족 아민 또는 그 염의 농도가 20 부피%를 초과할 경우, 다량의 아민 염산염이 석출될 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 지방족 아민 또는 그 염은 1 내지 20부피%, 보다 더 구체적으로는 5 내지 15부피%의 농도로 사용될 수 있다.

또, 본 발명의 일 구현예에 따른 지방족 이소시아네이트의 제조방법에서 사용가능한 지방족 아민으로는 지방족 기를 갖는 아민이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로, 상기 지방족 아민은 사슬상 또는 환상의 지방족 아민일 수 있으며, 보다 구체적으로는 분자내 2개 이상의 아미노기를 포함하는, 2관능 이상의 사슬상 또는 환상 지방족 아민일 수 있다. 구체적인 예로는 헥사메틸렌디아민, 2,2-디메틸펜탄디아민, 2,2,4-트리메틸헥산디아민, 부텐디아민, 1,3-부타디엔-1,4-디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,6,11-운데카트리아민, 1,3,6-헥사메틸렌트리아민, 1,8-다이소시아네이토-4-이소시아네이토메틸옥탄,

비스(아미노에틸)카보네이트, 비스(아미노에틸)에테르, 자일릴렌디아민, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸자일릴렌디아민, 비스(아미노에틸)프탈레이트, 비스(아미노메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄디아민, 시클로헥산디아민, 메틸시클로헥산디아민, 디시클로헥실디메틸메탄디아민, 2,2-
 5 디메틸디시클로헥실메탄디아민, 2,5-비스(아미노메틸)비시클로-[2,2,1]-헵탄, 2,6-비스(아미노메틸)비시클로-[2,2,1]-헵탄, 3,8-비스(아미노메틸)트리스클로데칸, 3,9-비스(아미노메틸)트리스클로데칸, 4,8-비스(아미노메틸)트리스클로데칸, 4,9-비스(아미노메틸)트리스클로데칸 또는 비스(아미노메틸)노보넨 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는
 10 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서, 자일릴렌디아민은 지방족 디아민으로 분류된다.

또 상기 지방족 아민으로는 비스(아미노메틸)설피드, 비스(아미노에틸)설피드, 비스(아미노프로필)설피드, 비스(아미노헥실)설피드, 비스(아미노메틸)설피온, 비스(아미노메틸)디설피드,
 15 비스(아미노에틸)디설피드, 비스(아미노프로필)디설피드, 비스(아미노메틸티오)메탄, 비스(아미노에틸티오)메탄, 비스(아미노에틸티오)에탄, 비스(아미노메틸티오)에탄, 또는 1,5-디아미노-2-아미노메틸-3-티아펜탄 등의 황 함유 지방족 아민이 사용될 수도 있다.

또, 상기한 지방족 아민의 염 또한 본 발명의 일 구현예에 따른
 20 지방족 이소시아네이트의 제조에 사용가능하다. 구체적으로는 상기한 지방족 아민의 염산염 또는 탄산염 등을 들 수 있다.

상기한 지방족 아민 중에서도 자일릴렌 디아민 또는 그 염이 본 발명의 일 구현예에 따른 지방족 이소시아네이트 제조방법에 적용시 보다
 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 구체적으로, m-자일릴렌 디아민, p-
 25 자일릴렌 디아민 또는 o-자일릴렌 디아민과 같은 자일릴렌 디아민(XDA), XDA-HCl 염 또는 XDA 탄산염 등일 수 있으며, 이들 중 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있다.

상기 지방족 아민 또는 그 염은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로, XDA-염산염의 경우 XDA를 무수 염산과 반응시킴으로써

제조될 수 있고, XDA-탄산염의 경우 XDA를 탄산과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

이에 따라 본 발명의 일 구현예에 따른 지방족 이소시아네이트 제조방법에 있어서, 상기 포스겐화 반응은, 지방족 아민을 포스겐과 직접
5 반응시키는 직접 포스겐화 방법(방법1); 지방족 아민을 염산과 반응시켜 지방족 아민-염산염을 형성한 후, 형성된 염을 포스겐과 반응시키는 방법(방법2); 또는 지방족 아민을 탄산과 반응시켜 지방족 아민-탄산염을 형성하고, 형성된 염을 포스겐과 반응시키는 방법(방법3)에 의해 수행될 수 있다.

10 먼저, 상기 방법 1의 직접 포스겐화 방법은, 지방족 아민과 포스겐을 상기한 유기 용매 중에서 상기한 화학식 1의 화합물의 존재 하에 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 이때 포스겐은 반응 초기 일괄 투입될 수도 있고, 반응 초기 일부 투입 후, 잔부가 반응 도중 분할 투입될 수도 있다.

15 보다 구체적으로, 상기 방법 1은 상기한 화학식 1의 화합물과, 포스겐 일부를 상기 유기 용매에 용해시킨 후, 상기 지방족 아민을 투입하는 제1단계; 및 상기 지방족 아민의 투입 완료 후 잔부의 포스겐을 투입하여 반응시키는 제2단계에 의해 수행될 수 있다. 이때 상기 제1 단계는 맹독성 포스겐의 유출을 방지하고, 또 지방족 아민의 투입시 급격한
20 발열을 방지할 수 있도록, -15°C 내지 -10°C 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 또 상기 제2 단계에서의 포스겐화 반응은 지방족 아민의 분해에 대한 우려 없이 적절한 반응 속도를 반응이 일어날 수 있도록 120°C 내지 150°C 에서 수행될 수 있다. 상기한 온도 조건에서 수행함으로써, 고순도의 지방족 이소시아네이트를 고수율로 제조할 수 있다. 한편, 상기
25 포스겐은 반응 초기 전체 포스겐 사용량의 50 내지 80중량%, 혹은 55 내지 75중량%가 투입되고, 이후 반응 온도 상승 후 잔부가 투입될 수 있다. 또 상기 방법 1에 있어서 상기 화학식 1의 화합물은 앞서 설명한 바와 같은 함량으로 사용될 수 있으나, 상기한 공정 구성에 대한 화학식 1의 화합물의 사용량 최적화시 순도 증가 및 불순물 감소 등의 우수한 효과를 고려할 때,

상기 화학식 1의 화합물은 상기 지방족 아민 또는 그 염 100몰에 대하여 보다 구체적으로는 0.05 내지 0.5의 몰비, 또는 0.15 내지 0.45의 몰비로 사용될 수 있다. 이와 같은 조건으로 수행시 순도를 높일 수 있고, 또 모노이소시아네이트계 불순물의 함량을 크게 감소시킬 수 있다.

- 5 또, 상기 방법 2의 경우, 지방족 아민을 상기한 화학식 1의 화합물이 존재하는 유기 용매 중에서 염산과 반응시켜 지방족 아민-염산염을 형성한 후, 포스겐을 투입하여 반응시키는 단계에 의해 수행될 수 있다.

- 상기 지방족 아민-염산염 형성은 30℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있고, 또 상기 포스겐 투입 후의 반응은 120℃ 내지 150℃에서 수행될 수 있다. 이와 같은 온도 조건에서 수행될 때 지방족 아민-염산염의 용해도를 증가시키고, 지방족 이소시아네이트의 열분해를 방지함으로써, 고순도의 지방족 이소시아네이트를 고수율로 제조할 수 있다. 또 상기 방법 2에 있어서 상기 화학식 1의 화합물은 앞서 설명한 바와 같은 함량으로 사용될 수 있으나, 상기한 공정 구성에 대한 화학식 1의 화합물의 사용량 및 상기
- 10 지방족 아민 사용량의 최적화시 순도 증가 및 불순물 감소 등의 우수한 효과를 고려할 때, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 지방족 아민 또는 그 염 100몰에 대하여 보다 구체적으로는 0.15 내지 0.8의 몰비로 사용될 수 있으며, 또 이때 상기 지방족 아민은 유기 용매 중 8 내지 10부피%의 농도로 사용될 수 있다. 이와 같은 조건으로 수행시 순도를 높일 수 있고,
- 15 또 모노이소시아네이트계 불순물의 함량을 크게 감소시킬 수 있다.

- 또, 상기 방법 3의 경우, 지방족 아민을 상기한 화학식 1의 화합물이 존재하는 유기 용매 중에서 탄산과 반응시켜 지방족 아민-탄산염을 형성한 후, 포스겐을 투입하여 반응시키는 단계에 의해 수행될 수 있다. 이때 상기 지방족 아민-탄산염의 형성은 30℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있고, 또
- 25 상기 포스겐 투입 후의 반응은 120℃ 내지 150℃에서 수행될 수 있다. 이와 같은 온도 조건에서 수행될 때 지방족 아민-탄산염의 용해도를 증가시키고, 지방족 이소시아네이트의 열분해를 방지함으로써, 고순도의 지방족 이소시아네이트를 고수율로 제조할 수 있다. 또 상기 방법 3에 있어서 상기 화학식 1의 화합물은 앞서 설명한 바와 같은 함량으로 사용될 수 있으나,

상기한 공정 구성에 대한 화학식 1의 화합물의 사용량 및 상기 지방족 아민 사용량의 최적화시 순도 증가 및 불순물 감소 등의 우수한 효과를 고려할 때, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 지방족 아민 또는 그 염 100몰에 대하여 보다 구체적으로는 0.15 내지 0.8의 몰비로 사용될 수 있으며, 또
 5 이때 상기 지방족 아민은 유기 용매 중 8 내지 10부피%의 농도로 사용될 수 있다. 이와 같은 조건으로 수행시 순도를 높일 수 있고, 또 모노이소시아네이트계 불순물의 함량을 크게 감소시킬 수 있다.

각각의 방법에 따라 반응을 완결한 후에는, 미반응된 포스겐과 염화수소 가스에 대한 질소 버블링 등의 제거 공정 및 증류 등을 통한 용매
 10 제거 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있으며, 이들 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

상기한 바와 같이 부반응 억제제로서 상기 화학식 1의 화합물을 사용한 지방족 이소시아네이트 제조방법에 의해 불순물의 함량이 감소된, 고순도의 지방족 이소시아네이트를 고수율로 수득할 수 있다. 구체적으로,
 15 본 발명에 따라 제조된 지방족 이소시아네이트는 가스크로마토그래피(GC)에 의해 측정된 순도가 97% 이상, 보다 구체적으로는 99% 이상이다. 또 가스크로마토그래피(GC)에 의해 측정된 EBI(Ethylbenzylisocyanate) 및 CMBI(Chloromethylbenzylisocyanate)의 함량은 각각 0.15% 이하, 및 2.1% 이하이고, 보다 구체적으로는 EBI가 0.01 내지 0.05%이고, CMBI가 0.1 내지
 20 0.6%이며, EBI 및 CMBI를 포함하는 모노이소시아네이트의 총 함량이 2.15% 이하, 보다 구체적으로는 0.1 내지 0.7%이다.

이에 따라 본 발명에 따른 제조방법으로 지방족 이소시아네이트 제조시 별도의 정제 공정이 불필요하며, 또 이에 따른 생성물의 손실을 방지할 수 있다.

25 상기한 본 발명의 일 구현예에 따른 지방족 이소시아네이트의 제조방법은, 통상의 지방족 이소시아네이트 또는 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트의 제조에 적합하다. 구체적으로는 n-펜틸 이소시아네이트, 6-메틸-2-헵탄 이소시아네이트, 시클로펜틸 이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론

다이소시아네이트(IPDI), 다이소시아네이토메틸시클로헥산(H6TDI),
 자일릴렌 다이소시아네이트(XDI), 다이소시아네이토시클로헥산(t-CHDI)
 또는 다(이소시아네이토시클로헥실)메탄(H12MDI) 등의 제조에 유용하며,
 특히 이중에서도 자일릴렌 다이소시아네이트(XDI)의 제조에 보다 유용할 수
 5 있다.

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다
 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에
 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

10 [분석]

GC를 이용하여 포스겐 반응 생성물을 분석하였다. 분석에 사용한
 GC는 HP-6890이며, FID로 검출하였다. 사용한 컬럼은 DB-17(30m * 0.25mm *
 0.5 μ m), 캐리어가스는 질소(1.0mL/min), 오븐 온도는 80 $^{\circ}$ C -> 5 $^{\circ}$ C/min ->
 160 $^{\circ}$ C(8 min) -> 20 $^{\circ}$ C/min -> 280 $^{\circ}$ C(18min)이다.

15

[실시예 1]

1L 플라스크에 모노클로로벤젠 410 g을 넣고 -10 $^{\circ}$ C~-15 $^{\circ}$ C로 냉각
 시킨 뒤, 4-hydroxy TEMPO 0.4 g을 넣고 교반하여 용해시켰다. 상기
 플라스크의 온도를 -10 $^{\circ}$ C~-15 $^{\circ}$ C로 유지하며, 저온(-10 $^{\circ}$ C~-15 $^{\circ}$ C)의 액상
 20 포스겐 100 g을 반응기에 넣고 교반하였다. 포스겐 투입 시점부터 반응
 종료시점까지 드라이아이스-아세톤 컨덴서를 사용하여 포스겐이 외부로
 새어나가지 않도록 하였다. 자일릴렌디아민(XDA) 70 g을 모노클로로벤젠 80
 g에 용해시킨 후 dropping funnel을 이용하여 상기 플라스크 내에
 투입하였다. XDA 투입 시 발열반응이므로 냉각에 유의하여 -10 $^{\circ}$ C~-15 $^{\circ}$ C를
 25 유지하였다. XDA 용액 투입이 완료 되면 동일 온도에서 1시간 교반한 후,
 플라스크 내부 온도를 130 $^{\circ}$ C가 되도록 가열하였다. 플라스크 내부 온도가
 130 $^{\circ}$ C에 도달하면 dropping funnel을 활용하여 액상의 포스겐 30 g을
 추가로 투입하였다. 플라스크 125 $^{\circ}$ C~135 $^{\circ}$ C가 유지되도록 하며 반응 용액이
 투명해질 때까지 2시간을 추가로 교반하였다. 반응 용액이 투명해지면

가열을 중단하고 80℃까지 냉각한 후 질소 버블링을 실시하였다. 결과의 반응액을 회수하여 진공 증류를 통해 모노클로로 벤젠을 제거하고 GC로 분석을 실시하였다. 결과로서, 순도 99.17%의 XDI를 수득하였다.

5 [실시예 2]

1L 플라스크에 1,2-디클로로벤젠 345 g을 넣고 -10℃~-15℃로 냉각시킨 뒤, 4-hydroxy TEMPO 0.24 g을 넣고 교반하여 용해시켰다. 상기 플라스크의 온도를 -10℃~-15℃로 유지하며 저온(-10℃~-15℃)의 액상 포스젠 61 g을 반응기에 넣고 교반하였다. 포스젠 투입 시점부터 반응 종료시점까지 드라이아이스-아세톤 컨덴서를 사용하여 포스젠이 외부로 새어나가지 않도록 하였다. XDA 33 g을 1,2-디클로로벤젠 67 g에 용해시킨 후 dropping funnel을 이용하여 상기 플라스크 내에 투입하였다. XDA 투입 시 발열반응이므로 냉각에 유의하여 -10℃~-15℃를 유지하였다. XDA 용액 투입이 완료 되면 동일 온도에서 1시간 교반한 후, 플라스크 내부 온도를 130℃가 되도록 가열하였다. 플라스크 내부 온도가 130℃에 도달하면 dropping funnel을 활용하여, 1,2-디클로로벤젠 59 g에 용해시킨 액상의 포스젠 46 g을 추가로 투입하였다. 플라스크 125℃~135℃가 유지되도록 하며 반응 용액이 투명해 질 때까지 2시간을 추가로 교반하였다. 반응 용액이 투명해지면 가열을 중단하고 80℃까지 냉각한 후 질소 버블링을 실시하였다. 결과의 반응액을 회수하여 진공증류를 통해 1,2-디클로로 벤젠을 제거하고 GC로 분석을 실시하였다. 결과로서, 순도 97.7%의 XDI를 수득하였다.

[비교예 1]

25 첨가제인 4-hydroxy TEMPO를 투입하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 진행하였다.

상세하게는, 1L 플라스크에 모노클로로 벤젠 293g을 넣고, 포스젠 31g을 첨가하여 용해시킨 후, XDA 19.6g을 모노클로로 벤젠 57g으로 희석하여 상기 플라스크 내에 투입하였다. 130 ℃로 승온한 후 포스젠

15.5g을 추가로 투입하였다. 이후 공정은 상기 실시예 1에서와 동일하게 수행하여, 순도 95.64%의 XDI를 수득하였다.

[비교예 2]

- 5 용매로 1,2-디클로로벤젠을 사용하고, 첨가제인 4-hydroxy TEMPO를 투입하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

상세하게는, 1L 플라스크에 1,2-디클로로벤젠 345 g을 넣고, 포스겐 37 g을 첨가하여 용해시킨 후, XDA 20 g을, 2-디클로로벤젠 67g으로
10 희석하여 상기 플라스크 내에 투입하였다. 130 °C로 승온한 후 포스겐 15 g을 1,2-디클로로벤젠 59 g에 용해시켜 추가로 투입하였다. 이후 공정은 상기 실시예 1에서와 동일하게 수행하여, 순도 96.00%의 XDI를 수득하였다.

【표 1】

번호		실시예 1	비교예 1	실시예 2	비교예 2
4-hydroxy TEMPO 사용량 (XDA 100몰 기준)		0.45	-	0.58	-
XDI 순도 (%) ^{*1}		99.17	95.64	97.7	96.00
모노이소시	EBI ^{*2}	0.026	-	0.03	2.11
아네이트	CMBI ^{*3}	0.54	2.60	2.04	-
합량(%) ^{*1}	기타 ^{*4}	0.066	-	0.07	-

15 *1: GC 분석시 area %

*2: EBI(Ethylbenzylisocyanate), RT:24.7~24.8 min

*3: CMBI(Chloromethylbenzylisocyanate), RT:25.7 min

*4: Not defined, RT: 26.0~26.1 min

20 [실시예 3]

플라스크에 1,2-디클로로벤젠 471 g과 XDA 32.5 g, 4-hydroxy TEMPO 0.24 g을 담고 상온(23±5°C)에서 무수 염산을 20 g/hr 속도로 주입하며 교반하였다. 무수 염산을 주입하며 온도가 50°C까지 상승하였다. 4시간

- 주입 후 형성된 염을 상온으로 냉각하고 포스겐 43 g을 반응기 내로 투입 후, 반응기 온도를 130℃가 되도록 가열하였다. 포스겐 투입시점부터 반응 종료시점까지 드라이아이스-아세톤 냉각기로 포스겐이 외부로 유출되지 않도록 하였다. 반응기 온도가 130℃ 도달 이후, 반응 용액이 투명해지도록
- 5 2시간 동안 반응기 온도를 125~135℃로 유지하였다. 용액이 투명해진 뒤 반응기 내부를 80℃로 냉각하고, 질소를 불어넣으며 냉각하였다. 포스겐이 제거된 반응 용액을 진공 증류를 통해 용매를 제거하고 GC로 분석을 실시하였다. 결과로서, 순도 99.55%의 XDI를 수득하였다.

10 [비교예 3]

첨가제인 4-hydroxy TEMPO를 투입하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응을 진행하였다. 결과로서, 순도 98.38%의 XDI를 수득하였다.

【표 2】

		실시예 3	비교예 3
4-hydroxy TEMPO 사용량 (XDA 100몰 기준)		0.58	-
XDI 순도(%) ^{*1}		99.55	98.38
모노이소시아네이트 함량(%) ^{*1}	EBI ^{*2}	0.034	0.46
	CMBI ^{*3}	0.23	0.67
	기타 ^{*4}	0.01	0.02

- 15 상기 표 2에서 *1 내지 *4는 앞서 정의한 바와 같다.

[실시예 4 내지 8]

- 하기 표 3에 기재된 함량으로 XDA 및 4-hydroxy TEMPO를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응을 진행하여 XDI를
- 20 제조하였다.

【표 3】

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
XDA 농도 (1,2-디클로로벤젠 중 vol%)	8	11	11	8	8

4-hydroxy TEMPO 사용량 (XDA 100몰 기준)		0.74	0.74	0.18	0.37	0.18
XDI 순도 (%) ^{*1}		99.66	99.11	99.56	99.33	99.75
모노이소시아네이트 함량(%) ^{*1}	EBI ^{*2}	0.04	0.15	0.018	0.03	0.04
	CMBI ^{*3}	0.19	0.28	0.31	0.49	0.11
	기타 ^{*4}	0.01	0.18	0.012	0.02	0.004

상기 표 3에서 *1 내지 *4는 앞서 정의한 바와 같다.

- 상기한 실험 결과로부터, 포스젠을 이용한 지방족 이소시아네이트의 제조시, 포스젠화 반응 중에 TEMPO계 화합물을 투입함으로써 모노이소시아네이트 등의 불순물의 함량을 낮추고, 고순도의 지방족
- 5 이소시아네이트를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

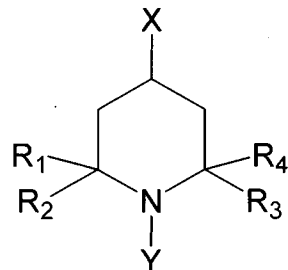
【청구범위】

【청구항 1】

지방족 아민 또는 그 염을, 하기 화학식 1의 화합물의 존재 하에 포스겐과 반응시키는 단계를 포함하는, 지방족 이소시아네이트의 제조방법:

5

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 하이드로카르빌기이고,

10

X는 수소, 하이드록실기 또는 아세트아미도기이며,

Y는 옥실($O\cdot$) 또는 C_{1-20} 하이드로카르빌옥시기이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

15

상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 수소, 하이드록실기 또는 아세트아미도기이며, Y는 옥실기인, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

【청구항 3】

20

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 및 4-아세트아미도-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실로 이루어진 군에서 선택되는, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

25

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 상기 지방족 아민 또는 그 염 100몰에 대하여 0.05몰 내지 2몰의 비로 사용되는, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

5

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 포스겐과의 반응은 비점이 120℃ 이상인 유기 용매 중에서 수행되는, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

10

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 포스겐과의 반응은 방향족 탄화수소계 유기 용매, 에스테르계 유기 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 유기 용매 중에서 수행되는, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

15

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 제조방법은 상기 화학식 1의 화합물과, 전체 사용량의 50 내지 80중량%의 포스겐을 -15℃ 내지 -10℃ 온도에서 유기 용매에 용해시킨 혼합 용액에, 지방족 아민 또는 그 염을 투입하는 제1단계; 및

20

상기 지방족 아민 또는 그 염의 투입 완료 후, 120℃ 내지 150℃에서 잔부의 포스겐을 투입하여 반응시키는 제2단계를 포함하는, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

25

【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 상기 지방족 아민 또는 그 염 100몰에 대하여 0.05 내지 0.5의 몰비로 사용되는, 지방족 이소시아네이트의

제조방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서

- 5 상기 제조방법은 포스겐과의 반응 전, 지방족 아민을 30℃ 이하의 온도에서 염산 또는 탄산과 반응시켜 지방족 아민의 염을 제조하는 단계를 더 포함하며,

 상기 포스겐과의 반응을 120℃ 내지 150℃에서 수행하는, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

10

【청구항 10】

제 9 항에 있어서,

- 상기 제조방법은 포스겐과의 반응 전, 지방족 아민을 화학식 1의 화합물이 존재하는 유기 용매 중에서 30℃ 이하의 온도에서 염산과
15 반응시켜 지방족 아민-염산염을 형성하는 단계를 더 포함하며,

 상기 화학식 1의 화합물은 상기 지방족 아민 또는 그 염 100몰에 대하여 보다 구체적으로는 0.15 내지 0.8의 몰비로 사용되고,

 상기 지방족 아민은 유기 용매 중 8 내지 10부피%의 농도로 포함되는, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

20

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

 상기 지방족 아민은 자일릴렌 디아민인, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

25

【청구항 12】

제 1 항에 있어서,

 상기 지방족 이소시아네이트는 순도가 97% 이상이고, 에틸벤질이소시아네이트 및 클로로메틸벤질이소시아네이트를 포함하는

모노이소시아네이트의 함량이 2.15% 이하인, 지방족 이소시아네이트의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/014240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 263/10(2006.01)i, C07C 263/18(2006.01)i, C07C 265/08(2006.01)i, C07D 211/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 263/10; C07C 265/14; C07D 211/94; C07C 249/00; C07C 67/08; C09D 11/101; C07C 67/54; C07C 263/18; C07C 265/08; C07D 211/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: aliphatic amine, salt, chemical formula 1, phosgene, aliphatic isocyanate, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl, 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl, 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1994-0001948 B1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 12 March 1994 See page 3; examples 1-2; and claims 1-3.	1-12
A	KR 10-1392435 B1 (LG CHEM, LTD.) 07 May 2014 See paragraphs [0038], [0050]-[0052], [0093], [0094].	1-12
A	KR 10-2016-0051814 A (BASF SE.) 11 May 2016 See paragraphs [0201]-[0202]; and claim 1.	1-12
A	KR 10-2016-0137545 A (COVESTRO DEUTSCHLAND AG.) 30 November 2016 See the entire document.	1-12
A	WO 2015-155365 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG.) 15 October 2015 See the entire document.	1-12
A	JP 2008-056662 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 13 March 2008 See the entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 MARCH 2018 (21.03.2018)

Date of mailing of the international search report

21 MARCH 2018 (21.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/014240

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1994-0001948 B1	12/03/1994	AU 617590 B2	28/11/1991
		BR 9000926 A	19/02/1991
		CA 2010224 A1	23/08/1990
		CN 1038503 C	27/05/1998
		CN 1045578 A	26/09/1990
		DE 69011358 T2	15/12/1994
		EP 0384463 A1	29/08/1990
		EP 0384463 B1	10/08/1994
		ES 2058633 T3	01/11/1994
		JP 03-007253 A	14/01/1991
		JP 2790513 B2	27/08/1998
KR 10-1392435 B1	07/05/2014	KR 10-2012-0036093 A	17/04/2012
KR 10-2016-0051814 A	11/05/2016	CA 2922235 A1	05/03/2015
		CN 105683235 A	15/06/2016
		EP 3039048 A1	06/07/2016
		JP 2016-529366 A	23/09/2016
		RU 2016111153 A	04/10/2017
		US 2016-0200938 A1	14/07/2016
		WO 2015-028397 A1	05/03/2015
KR 10-2016-0137545 A	30/11/2016	CN 106458862 A	22/02/2017
		EP 3122718 A1	01/02/2017
		EP 3122718 B1	28/02/2018
		JP 2017-508780 A	30/03/2017
		US 2017-0101368 A1	13/04/2017
		US 9796669 B2	24/10/2017
		WO 2015-144658 A1	01/10/2015
WO 2015-155365 A2	15/10/2015	CN 106414538 A	15/02/2017
		CN 106459357 A	22/02/2017
		CN 106573881 A	19/04/2017
		EP 3129351 A2	15/02/2017
		EP 3129352 A1	15/02/2017
		EP 3129352 B1	15/11/2017
		EP 3129353 A1	15/02/2017
		JP 2017-512881 A	25/05/2017
		JP 2017-512883 A	25/05/2017
		JP 2017-517487 A	29/06/2017
		KR 10-2016-0143671 A	14/12/2016
		KR 10-2016-0147802 A	23/12/2016
		US 2017-0029552 A1	02/02/2017
		US 2017-0121449 A1	04/05/2017
		US 2017-0210702 A1	27/07/2017
		WO 2015-155365 A3	30/12/2015
		WO 2015-155366 A1	15/10/2015
		WO 2015-155367 A1	15/10/2015

Information on patent family members

PCT/KR2017/014240

08/05/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 263/10(2006.01)i, C07C 263/18(2006.01)i, C07C 265/08(2006.01)i, C07D 211/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 263/10; C07C 265/14; C07D 211/94; C07C 249/00; C07C 67/08; C09D 11/101; C07C 67/54; C07C 263/18; C07C 265/08; C07D 211/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 지방족 아민, 염, 화학식 1, 포스젠, 지방족 이소시아네이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실, 4-아세트아미도-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1994-0001948 B1 (미쓰이 도야즈 가가쿠 가부시기가이샤) 1994.03.12 페이지 3; 실시예 1-2; 및 청구항 1-3 참조.	1-12
A	KR 10-1392435 B1 (주식회사 엘지화학) 2014.05.07 단락 [0038], [0050]-[0052], [0093], [0094] 참조.	1-12
A	KR 10-2016-0051814 A (마스프 에스이) 2016.05.11 단락 [0201]-[0202]; 및 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2016-0137545 A (코베스트로 도이칠란트 아게) 2016.11.30 전체 문헌 참조.	1-12
A	WO 2015-155365 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 2015.10.15 전체 문헌 참조.	1-12
A	JP 2008-056662 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 2008.03.13 전체 문헌 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 03월 21일 (21.03.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 03월 21일 (21.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1994-0001948 B1	1994/03/12	AU 617590 B2 BR 9000926 A CA 2010224 A1 CN 1038503 C CN 1045578 A DE 69011358 T2 EP 0384463 A1 EP 0384463 B1 ES 2058633 T3 JP 03-007253 A JP 2790513 B2	1991/11/28 1991/02/19 1990/08/23 1998/05/27 1990/09/26 1994/12/15 1990/08/29 1994/08/10 1994/11/01 1991/01/14 1998/08/27
KR 10-1392435 B1	2014/05/07	KR 10-2012-0036093 A	2012/04/17
KR 10-2016-0051814 A	2016/05/11	CA 2922235 A1 CN 105683235 A EP 3039048 A1 JP 2016-529366 A RU 2016111153 A US 2016-0200938 A1 WO 2015-028397 A1	2015/03/05 2016/06/15 2016/07/06 2016/09/23 2017/10/04 2016/07/14 2015/03/05
KR 10-2016-0137545 A	2016/11/30	CN 106458862 A EP 3122718 A1 EP 3122718 B1 JP 2017-508780 A US 2017-0101368 A1 US 9796669 B2 WO 2015-144658 A1	2017/02/22 2017/02/01 2018/02/28 2017/03/30 2017/04/13 2017/10/24 2015/10/01
WO 2015-155365 A2	2015/10/15	CN 106414538 A CN 106459357 A CN 106573881 A EP 3129351 A2 EP 3129352 A1 EP 3129352 B1 EP 3129353 A1 JP 2017-512881 A JP 2017-512883 A JP 2017-517487 A KR 10-2016-0143671 A KR 10-2016-0147802 A US 2017-0029552 A1 US 2017-0121449 A1 US 2017-0210702 A1 WO 2015-155365 A3 WO 2015-155366 A1 WO 2015-155367 A1	2017/02/15 2017/02/22 2017/04/19 2017/02/15 2017/02/15 2017/11/15 2017/02/15 2017/05/25 2017/05/25 2017/06/29 2016/12/14 2016/12/23 2017/02/02 2017/05/04 2017/07/27 2015/12/30 2015/10/15 2015/10/15

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2008-056662 A

2008/03/13

JP 5191702 B2

2013/05/08