



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월31일  
(11) 등록번호 10-1773630  
(24) 등록일자 2017년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 263/10 (2006.01) C07C 263/20 (2006.01)  
C07C 265/14 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7001771  
(22) 출원일자(국제) 2010년06월16일  
심사청구일자 2015년06월15일  
(85) 번역문제출일자 2012년01월20일  
(65) 공개번호 10-2012-0096455  
(43) 공개일자 2012년08월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/058421  
(87) 국제공개번호 WO 2010/149544  
국제공개일자 2010년12월29일  
(30) 우선권주장  
61/220,740 2009년06월26일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20060011463 A1\*  
US06229043 B1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
바스프 에스이  
독일 루트비히스하임, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:  
67056)  
(72) 발명자  
셸링 하이너  
독일 67281 키르히하임 바이젠하이머 슈트라쎄 1  
펜젤 올리히  
독일 01945 테타우 빈저가세 12  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 11 항

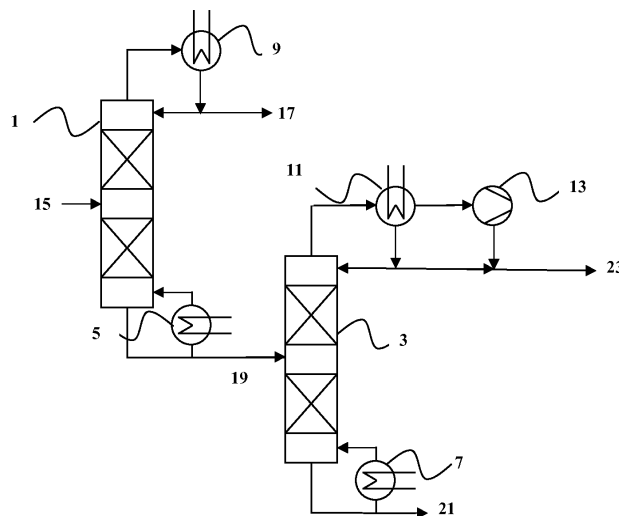
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 용매 재순환을 이용한 이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 액상 또는 기상으로 아민을 포스겐과 반응시켜 상응하는 이소시아네이트를 형성하고, 후속적으로 2 이상의 단계로 용매를 제거하여 2종 이상의 용매 스트림을 얻고, 2종 이상의 용매 스트림을 각각 처리하고, 용매 스트림의 적어도 일부를 재순환시킴으로써 디페닐메탄 계열(MDI)의 이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**슈트뢰퍼 에크하르트**

독일 68163 만하임 칼-쿤츠-백 9

**아이어만 뢰티아스**

독일 67117 림부르거호프 포이어바흐슈트라쎄 8

**슈파이어 존 에스**

독일 70810 루이지애나주 바톤 루지 레이크 에스테

이즈 11906

**틸레 카이**

벨기에 베-2040 안트베르펜 4 발렌회크 74

**보크 미하엘**

독일 67152 루페르츠베르크 세인트-마틴-슈트라쎄  
29

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

이소시아네이트의 연속 제조 방법으로서,

- (a) 용매를 사용하여 아민을 포스겐과 반응시킴으로써 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액을 제조하는 단계,
  - (b) 주변 압력 이상의 압력에서 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액으로부터 미정제 이소시아네이트를 분리하여 미정제 이소시아네이트 스트림 및 제1 용매 스트림을 얻는 단계,
  - (c) 제1 용매 스트림의 적어도 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계,
  - (d) 주변 압력 이하의 압력에서 미정제 이소시아네이트 스트림을 분리하여 정제 이소시아네이트 스트림 및 제2 용매 스트림을 얻는 단계,
  - (e) 제2 용매 스트림의 적어도 일부를 정제하여, 제2 정제 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여, 함수량이 100 ppm 이하인 제2 정제 용매 스트림을 얻는 단계, 및
  - (f) 제2 정제 용매 스트림의 적어도 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계
- 를 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (b)는 1 내지 3 bar의 절대 압력에서 수행하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (d)는 0.005 내지 0.9 bar의 절대 압력에서 수행하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액은

- (aa) 용매 중의 아민 용액을 제조하는 단계,
  - (ab) 포스겐을, 임의로 아민 용액을 제조하기 위해 사용된 것과 동일한 용매 중의 용액으로서, 제공하는 단계,
  - (ac) 포스겐과 아민 용액을 합하는 단계, 및
  - (ad) 용액 형태의 아민과 용액 형태의 포스겐을 반응시켜 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액을 형성하는 단계
- 에 의해 액상에서 제조하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액은

- (aa') 증기 형태의 포스겐 및 아민을 200℃ 내지 600℃의 온도로 개별적으로 가열하고 반응 챔버 내에서 포스겐을 상기 아민과 연속적으로 반응시키는 단계,
- (ab') 반응 챔버로부터 연속적으로 배출되는 가스 혼합물을 용매를 통해 통과시켜 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액을 얻는 단계

에 의해 기상에서 제조하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (e)에서는 제2 용매 스트림 중의 물 불순물을 측정하고 이 스트림의 적어도 일부를 정제하여, 제2 정제 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여, 함유량이 100 ppm 미만인 제2 정제 용매 스트림을 얻는 것인 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 제2 용매 스트림 중의 물 불순물은 부식 검출 장치; 질량 분광분석기; 및 열 전도를 검출기(TCD)를 갖는 크로마토그래피 시스템으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상에 의해 측정하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 단계 (b) 전에 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액으로부터 염화수소 및 과잉 포스겐을 분리하는 단계 (ba)를 더 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (e)는 증류 칼럼, 정류 칼럼, 기화 칼럼, 결정화 탱크, 추출 칼럼 또는 이들의 조합에서 수행하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 용매는 클로로벤젠, 디클로로벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 아민은 디페닐메탄 계열의 디아민 및 폴리아민, 중량비 80 대 20의 2,4-디아미노톨루엔과 2,6-디아미노톨루엔의 혼합물, 헥사메틸렌디아민 및 이소포론디아민으로부터 선택되는 하나 이상인 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 바람직하게는 용매 중에 용해된 아민을 포스겐과 반응시켜 상응하는 이소시아네이트를 형성하고, 후속적으로 2 이상의 단계로 용매를 제거하여 2종 이상의 용매 스트림을 얻고, 2종 이상의 용매 스트림을 각각 처리하고, 용매 스트림의 적어도 일부를 재순환시킴으로써 디페닐메탄 계열(MDI)의 이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 아민과 포스겐의 반응에 의해 이소시아네이트를 제조하는 다양한 방법이 문헌에 기재되어 있다. 적합한 용매 중의 아민 용액을 일반적으로 동일한 용매 중의 포스겐 용액과 반응시킨다. 1차 아민 및 포스겐으로부터 유기 이소시아네이트를 제조하는 방법이 문헌, 예를 들면 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> edition, volume A19, pages 390ff., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim]에 기재되어 있다.

[0003] US B 제6,683,204호는 불활성 용매 중의 촉매 분량의 모노이소시아네이트가 초기 충전물로서 포스겐과 함께 취해지는 상응하는 아민의 포스겐화에 의한 모노이소시아네이트와 올리고이소시아네이트의 혼합물을 제조하는 방법을 기재한다. 통상 용매 중에 용해된 아민을 첨가하고 얻어진 반응 혼합물을 포스겐과 반응시킨다. 반응후 단계 후, 과잉 포스겐 및 용매를 일반적으로 30 내지 80℃의 온도에서 탈거하고, 응축기 내에서 응축하고 후반응기로 함께 반송한다. 그러나, 이 문헌의 교시로부터 필요한 용매의 순도에 대한 어떠한 교시도 유도될 수 없었다.

[0004] US B 제6,576,788호는 제2 공정 단계로 포스겐 및 염화수소의 선택된 비를 유지하면서 용매의 존재 하에 상응하는 아민의 혼합물과 포스겐의 2단계 반응에 의해 디페닐메탄 디이소시아네이트와 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(흔히 중합체성 MDI)의 혼합물을 제조하는 방법을 기재한다. 용매 중의 아민과 포스겐의 2단계 반응 후, 과잉 포스겐, 염화수소 및 용매를 증류에 의해 반응 생성물(MDI)로부터 분리한다. 역시, 필요한 순환 용매의 순도에 대한 어떠한 교시도 유도될 수 없었다.

[0005] 선행 기술의 문헌에 일반적으로 구체적으로 언급되어 있지 않더라도, 아민 및 포스겐 용액의 제조를 위해 증류되는 용매가 재순환될 수 있다는 것이 일반적으로 공지되어 있다. 디이소시아네이트의 합성에 사용되는 용매의 재순환은 안정성 기술 이유로 문제가 될 수 있다. 물이 예를 들면 부식에 의해 야기되거나 생성되는 반응 튜브 내 구멍을 통해 시스템에 진입하는 경우, 물은 이소시아네이트 합성에서 부가물로서 사용되는 포스겐과 반응한다. 이러한 물과 포스겐의 반응은 염산을 형성시키고, 이것(즉, 염산)은 결국 플랜트에서 추가의 부식 문제점을 야기할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 용매 재순환을 이용하여 이소시아네이트를 제조하는 방법으로서, 이 방법에 사용되는 용매 중의 물 불순물의 양이 최소화되는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 이소시아네이트의 제조에 사용되는 플랜트에서 부식 효과를 최소화하는 것이다.

[0007] 본 발명자들은 이 목적은

[0008] (a) 용매를 사용하여 아민을 포스겐과 반응시킴으로써 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액을 제조하는 단계,

[0009] (b) 주변 압력 이상의 압력, 바람직하게는 1 내지 3 bar의 절대 압력, 더 바람직하게는 1 내지 2 bar의 절대 압력에서 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액으로부터 미정제 이소시아네이트를 분리하여 미정제 이소시아네이트 스트림 및 제1 용매 스트림을 얻는 단계,

[0010] (c) 제1 용매 스트림의 적어도 일부를 제조 단계 (a)로 재순환시키는 단계,

[0011] (d) 주변 압력 이하의 압력, 바람직하게는 0.005 bar 내지 0.9 bar의 절대 압력에서 미정제 이소시아네이트 스트림을 분리하여 정제 이소시아네이트 스트림 및 제2 용매 스트림을 얻는 단계,

[0012] (e) 임의로 제2 용매 스트림의 적어도 일부를 정제하여, 제2 정제 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여, 함수량이 100 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더 특히 바람직하게는 20 ppm 이하인 제2 정제 용매 스트림을 얻는 단계, 및

[0013] (f) 제2 정제 용매 스트림의 적어도 일부를 제조 단계 (a)로 재순환시키는 단계

[0014] 를 포함하는, 이소시아네이트의 연속 제조 방법에 의해 성취된다는 것을 발견하였다.

[0015] 본 발명자들은 100 ppm 이상, 바람직하게는 50 ppm 이상, 더 특히 바람직하게는 20 ppm 이상의 양의, 열교환기, 밀봉처리, 플랜지, 진공 장치 등의 누설로부터 생기는 제2 용매 스트림 중의 물 불순물이 추가의 정제 없이, 즉 물의 제거 없이 재순환될 때, 시설에서 부식 문제점을 야기할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0016] 본 발명의 실시양태에 따르면, 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액을

[0017] (aa) 용매 중의 아민 용액을 제조하는 단계,

[0018] (ab) 포스겐을, 임의로 아민 용액을 제조하기 위해 사용된 것과 동일한 용매 중의 용액으로서, 제공하는 단계,

[0019] (ac) 포스겐과 아민 용액을 합하는 단계, 및

[0020] (ad) 용액 형태의 아민과 용액 형태의 포스겐을 반응시켜 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액을 형성하는 단계

[0021] 를 포함하는 액상으로 단계 (a)에서 제조한다.

[0022] 본 발명의 추가의 실시양태에 따르면, 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액을

[0023] (aa') 증기 형태의 포스겐 및 아민을 200℃ 내지 600℃의 온도로 개별적으로 가열하고 반응 챔버 내에서 포스겐을 상기 아민과 연속적으로 반응시키는 단계,

[0024] (ab') 반응 챔버로부터 연속적으로 배출되는 가스 혼합물을 용매를 통해 통과시켜 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액을 얻는 단계

[0025] 를 포함하는 기상으로 단계 (a)에서 제조한다.

[0026] 본 발명의 실시양태에 따르면, 단계 (e)에서 제2 용매 스트림 중의 물 불순물을 측정하고 이 스트림의 적어도

일부를 정제하여, 제2 정제 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여, 함수량이 100 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더 특히 바람직하게는 20 ppm 이하인 제2 정제 용매 스트림을 얻는다. 이후, 이 제2 정제 용매 스트림의 적어도 일부를 단계 (a), 각각 단계 (aa) 및/또는 단계 (ab) 또는 단계 (ab')로 재순환시킨다.

[0027] 본 발명에 따르면, 재순환시키고자 하는 용매가 2 이상의 단계로 이소시아네이트 함유 반응 용액으로부터 분리되는 이소시아네이트의 연속 제조 방법을 제공한다. 제1 단계 공정 단계 (b)에서, 제1 용매 스트림을 증류 칼럼, 정류 칼럼, 기화 칼럼, 결정화 탱크, 추출 칼럼 또는 이들의 조합 내에서 주변 압력 이상의 압력에서 반응 용액으로부터 분리하고 제1 용매 스트림을 얻는다. 이 제1 용매 스트림은 일반적으로 재순환시키고자 하는 용매를 약 90 내지 99.5 중량% 및 HCl, 포스젠 및 테트라클로르메탄과 같은 소위 경질 비등물질을 약 0.5 내지 10 중량% 포함한다. 본 발명의 방법의 단계 (b)를 주변 압력 이상의 압력에서 수행하므로, 누설 공기가 시스템으로 진입하지 않고, 상기 제1 용매 스트림 중의 물 불순물의 함량은 일반적으로 100 ppm 미만이다. 그러므로, 이 제1 용매 스트림을 일반적으로 최소 미량의 물의 추가의 제거 없이 재순환시킬 수 있다.

[0028] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, 제1 용매 스트림 중의 물 불순물의 양을 DD 제139 955호에 개시된 부식 검출 장치 및/또는 질량 분광분석기 및/또는 열 전도율 검출기(TCD)를 갖는 크로마토그래피 시스템에 의해 모니터링하고, 물의 함량이 100 ppm 초과인 경우, 제1 용매 스트림을 증류 칼럼, 정류 칼럼, 기화 칼럼, 결정화 탱크, 추출 칼럼 또는 이들의 조합에 의해 정제하여, 제1 정제 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여, 극성 용매 함량이 100 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더 특히 바람직하게는 20 ppm 이하인 제1 정제 용매 스트림을 얻는다. 이 제1 임의 정제 용매 스트림을 본 발명의 방법의 단계 (a), 각각 단계 (aa) 및/또는 단계 (ab) 또는 단계 (ab')로 재순환시킨다.

[0029] 본 발명의 방법의 단계 (d)에서, 일반적으로 이소시아네이트 함량이 약 20 내지 75 중량%이고 용매 함량이 약 25 내지 78 중량%인 미정제 이소시아네이트 스트림을 주변 압력 이하의 압력에서 증류 칼럼, 정류 칼럼, 기화 칼럼, 결정화 탱크, 추출 칼럼 또는 이들의 조합 내에서 분리하고, 제2 용매 스트림 및 이소시아네이트 스트림을 얻는다. 제2 용매 스트림의 용매 함량은 일반적으로 98 중량% 이상이다. 누설 공기가 단계 (d)에서 사용된 진공 장비에 진입하여 용매 중의 물의 응축을 발생시키는 것이 회피될 수 없으므로, 제2 용매 스트림은, 제2 정제 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 100 ppm 초과인 상당량의 물을 포함한다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 제2 용매 스트림 중의 물의 함량을 DD 제139 955호에 개시된 부식 검출 장치 및/또는 질량 분광분석기 및/또는 열 전도율 검출기(TCD)를 갖는 크로마토그래피 시스템에 의해 모니터링하고, 그 양이 제2 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여 100 ppm 초과인 한계 수준을 초과하는 경우, 제2 용매 스트림의 적어도 일부를 정제하여, 제2 정제 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여, 극성 용매 함량이 100 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더 특히 바람직하게는 20 ppm 이하인 제2 정제 용매 스트림을 얻는다. 이 제2 정제 용매 스트림을 본 발명의 방법의 단계 (a), 각각 단계 (aa) 및/또는 단계 (ab) 또는 단계 (ab')로 재순환시킨다.

[0030] 본 발명의 실시양태에 따르면, 재순환시키고자 하는 용매 스트림을 각각 모니터링하고, 용매 스트림 중의 물의 함량이 100 ppm의 한계된 한계 수준을 초과하는 경우, 스트림을 각각 정제한다. 유리하게는, 이 방법은 별개의 장비에서 용매 제공급물의 재생성을 허용하고, 부식의 발생을 최소화한다. 제1 용매 스트림은 물을 포함하지 않으므로, 이 스트림에 함유된 염산은 가수분해할 수 없고 이 스트림을 안내하고 임의로 정제하도록 사용되는 파이프 및 장치에서 부식 문제점을 야기한다. 진공 장치 또는 본 발명의 방법의 단계 (d)에서 사용된 장치에서의 가능한 누설로 인해, 제2 용매 스트림은 이 용매 스트림이 단계 (a)로 재순환될 때 포스젠과 반응하는 일정량의 물을 포함할 수 있다. 이 용매 스트림에서의 함수량을 영구적으로 모니터링하고, 100 ppm의 한계 수준 아래로 조정하면서, 이것은 부식 문제점을 야기하고 원치않는 부산물의 검출 가능한 형성을 발생시키는 일 없이 단계 (a)로 재순환될 수 있다.

[0031] 아민으로서, 원칙적으로 포스젠과 적절한 방식으로 반응하여 이소시아네이트를 형성할 수 있는 모든 1차 아민을 사용할 수 있다. 포스젠과 반응하여 이소시아네이트를 형성할 수 있는 모든 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 지방족 또는 지환족 또는 방향족 1차 모노아민 또는 폴리아민이 원칙적으로 적합하다. 적합한 아민의 예로는 1,3-프로필렌디아민, 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜타메틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민 및 이 계열의 상응하는 고차의 동족체, 이소프로판디아민(IPDA), 시클로헥실렌디아민, 시클로헥실아민, 아닐린, 페닐렌디아민, p-톨루이딘, 1,5-나프탈렌디아민, 2,4- 또는 2,6-톨루엔디아민 또는 이들의 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-디페닐메탄디아민 또는 이들의 혼합물, 또한 고차의 분자량 이성체, 상기 언급된 아민 및 폴리아민의 올리고머 또는 중합체 유도체를 들 수 있다.



- [0032] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 사용된 아민은 이성체 1차 디페닐메탄디아민(MDA) 또는 이의 올리고머 또는 중합체 유도체, 즉 디페닐메탄디아민 계열의 아민이다. 예를 들면, 아닐린과 포름알데하이드의 축합에 의해 디페닐메탄디아민 및 이의 올리고머 또는 중합체를 얻는다. 이 올리고아민 또는 폴리아민 또는 이들의 혼합물을 또한 본 발명의 바람직한 실시양태에서 사용한다. 추가의 바람직한 아민은 헥사메틸렌디아민, 톨루엔디아민 및 이소포론디아민이다.
- [0033] 본 발명의 방법에 더 바람직한 아민은 디페닐메탄 계열의 디아민 및 폴리아민(MDA, 단량체성, 올리고머성 및 중합체성 아민), 중량비 80 대 20의 2,4-디아미노톨루엔과 2,6-디아미노톨루엔(TDA, 톨루엔디아민)의 기술적 혼합물, 이소포론디아민 및 헥사메틸렌디아민이다.
- [0034] 포스겐과 상기 언급된 아민의 반응을 1 이상의 단계로 연속적으로 또는 회분식으로 수행할 수 있다. 포스겐화는 상응하는 이소시아네이트, 즉 디이소시아노아토디페닐메탄(MDI, 단량체, 올리고머 및 중합체 이소시아네이트), 톨루엔디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 및 이소포론디이소시아네이트(IPDI)를 생성시킨다. 본 발명의 방법은 가장 바람직하게는 디페닐메탄 계열(MDI)의 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 및 톨루엔디이소시아네이트(TDI)의 제조에 사용된다.
- [0035] 본 발명의 방법에서 단계 (a)에서 수행되는 이소시아네이트의 제조를 액상 또는 기상 중의 아민 또는 2종 이상의 아민의 혼합물과 과산화물적 양의 포스겐의 반응에 의해 당업자에게 공지된 방식으로 수행한다. 원칙적으로 1개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1차 아민 또는 2종 이상의 1차 아민의 혼합물을 포스겐과 반응시켜 1개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 1종 이상의 이소시아네이트를 형성하는 모든 방법을 이용할 수 있다.
- [0036] 이소시아네이트의 제조에 사용하기에 적합한 모든 용매를 용매로서 사용할 수 있다. 이는 바람직하게는 불활성 방향족, 지방족 또는 지환족 탄화수소 또는 이의 할로젠화 유도체이다. 이러한 용매의 예로는 방향족 화합물, 예컨대 모노클로로벤젠 또는 디클로로벤젠, 예를 들면 *o*-디클로로벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프탈렌 유도체, 예컨대 테트라린 또는 테칼린, 약 5개 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 알칸, 예를 들면 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 또는 데칸, 시클로알칸, 예컨대 시클로헥산, 대부분 불활성인 에스테르 및 에테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 프탈레이트 에스테르, 디옥산 또는 디페닐 에테르를 들 수 있다.
- [0037] 본 발명의 실시양태에 따르면, 아민 용액과 포스겐 용액의 반응(단계 (ad))을 일반적으로 20 내지 240℃의 온도에서 및 1 bar 내지 50 bar의 절대 압력 하에 수행한다. 이를 1 이상의 단계로 수행할 수 있고, 포스겐을 일반적으로 화학량론적 초과로 사용한다. 단계 (ac)에서, 아민 용액 및 포스겐 용액을 바람직하게는 정적 혼합 부재 또는 특수 동적 혼합 부재를 사용하여 합하고, 이후 혼합물이 반응하여 원하는 이소시아네이트를 형성하는 1개 이상의 반응 구역을 통해 통과시킨다.
- [0038] 탈포스겐화 미정제 이소시아네이트 용액이, 미정제 이소시아네이트 용액의 중량을 기준으로 하여, 100 ppm 미만, 바람직하게는 10 ppm 미만의 잔류 포스겐 함량으로 얻어지는 방식으로 바람직하게는 단계 (ba)에서 이소시아네이트 및 용매 함유 반응 용액으로부터 잔류 포스겐 및 염화수소의 임의의 분리 단계를 수행한다.
- [0039] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 증류에 의한 미정제 이소시아네이트 용액의 분리를 다단계 증류 순서 증류로 용매 및 이소시아네이트의 각각의 비점에 적용되는 방식으로 수행한다. 이러한 유형의 순서는 선행 기술로부터 공지되어 있고 EP A 제1371633호 및 EP A 제1371634호에서 예를 들면 TDI에 대해 기재되어 있다.
- [0040] 용매로서 모노클로로벤젠을 사용하는 MDI의 제조의 바람직한 경우에 따르면, 미정제 이소시아네이트 용액이, 이소시아네이트 함유 스트림의 중량을 기준으로 하여, 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 97 중량% 이상의 이소시아네이트를 포함하는 바닥 생성물로 2단계로 후처리되고, 이후 바람직하게는 이 스트림이 추가의 단계에서 저비등 물질을 포함하지 않는 방식으로 유리하게는 증류에 의한 분리를 수행할 수 있다. 제1 단계에서, 미정제 이소시아네이트 용액에 함유된 용매의 60 내지 90%를 바람직하게는 1400 mbar 초과와 절대 압력 하에 및 110 내지 170℃의 바닥 온도에서 증류에 의해 분리하고, 증기를 5개 내지 20개의 분리 단 및 10 내지 30% 환류를 갖는 증류 칼럼에서 후처리하여, 용매 함유 스트림의 중량을 기준으로 하여, 함수량이 100 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만, 가장 바람직하게는 10 ppm 미만인 용매 함유 스트림을 얻는다. 이러한 소위 제1 용매 스트림을 단계 (a)로 다시 재순환시킬 수 있다.
- [0041] 제2 정제 단계에서, 잔류 용매를 60 내지 1400 mbar의 절대 압력 하에 및 130 내지 190℃의 바닥 온도에서 바닥 생성물 중의 1 내지 3 중량%의 잔류 함량으로 분리한다. 증기를 또한 5개 내지 20개의 분리 단 및 10 내지 40% 환류를 갖는 증류 칼럼에서 후처리하여, 함수량이 일정한 제2 용매 함유 스트림을 얻는다. 제2 용매 스트림 중의 물의 함량을 상기 기재된 바대로 모니터링하고, 그 양이 제2 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여 100 ppm

초과의 한계 수준을 초과하는 경우, 제2 용매 스트림의 적어도 일부를 정제하여, 제2 용매 스트림의 중량을 기준으로 하여, 극성 용매 함량이 100 ppm 이하인 제2 정제 용매 스트림을 얻은 후 이 스트림을 단계 (a)로 재순환시킨다.

[0042] 본 발명의 방법은 예의 방식으로 도면을 참조하여 하기 더 자세히 기재되어 있다.

[0043] 도 1에서, 본 발명의 방법의 예가 도식적으로 도시되어 있다.

[0044] 실시예 1

[0045] 도면은 리보일러(5, 7) 및 응축기(9, 11)가 구비된 제1 및 제2 증류 칼럼(1, 3)을 나타낸다. 제2 증류 칼럼(3)에는 진공 펌프(13)가 구비된다. 리보일러는 부분적으로 강하막식 증발기, 강제 순환 증발기, 풀 비등(케틀) 증발기, 자연 순환 증발기 등을 비롯한 화학 산업에서 통상 발견되는 임의의 표준 유형일 수 있다. 응축기는 병류 및 역류(노크 백(knock-back)) 응축기를 비롯한 화학 산업에서 통상 사용되는 임의의 유형일 수 있다. 칼럼에 화학 산업에서 통상 사용되는 임의의 질량 이동 내부물이 구비될 수 있다. 이것은, 부분적으로, 체 트레이, 밸브 트레이, 고정 밸브 트레이 및 구조화 또는 불규칙 증류 충전물을 포함한다.

[0046] 포스겐화를 당해 분야의 기술에 따라 수행한다. 아민을 액상 중의 용매 용액의 존재 하에 바람직하게는 액상의 포스겐과 반응시키거나 상기 반응의 급냉에 사용되는 용매와 직접적으로 기상의 포스겐과 반응시킨다.

[0047] 과잉 포스겐, 염화수소 및 가수분해성 염화물 화합물, 예컨대 테트라클로르메탄을 당해 분야에 공지된 방법에 의해 적어도 부분적으로 제거한다.

[0048] 생성된 미정제 증류 공급물(15)은 용매를 20 내지 80 중량% 및 0.5 중량% 이하의 양으로 HCl, 포스겐 및 테트라클로르메탄과 같은 이소시아네이트 경질 비등물질을 20 내지 60 중량% 포함한다.

[0049] 미정제 증류 공급물(15)을 1.4 bar 미만의 절대 압력에서 및 100℃ 내지 180℃의 바닥 온도에서 작동되는 제1 증류 칼럼(1)으로 공급한다. 이 제1 칼럼(1)에서 제1 용매 스트림(17)을 미정제 증류 스트림(15)으로부터 분리한다. 제1 용매 스트림(17)은 95 중량% 초과 용매 및 5 중량% 이하의 HCl, 포스겐 및 테트라클로르메탄을 포함한다. 제1 증류 칼럼에서의 압력이 1.0 초과의 절대 압력이므로, 누설 공기 및 물이 이 칼럼으로 진입하지 않는다. 그러므로, 용매 함유 스트림(17)은 실질적으로 미량의 물 또는 다른 극성 양성자성 용매를 포함하지 않고 추가의 정제 없이 재순환될 수 있다.

[0050] 25 내지 90 중량%의 이소시아네이트 및 10 내지 75 중량%의 용매를 포함하는 이소시아네이트 함유 스트림(19)을 제2 증류 칼럼(3)으로 공급한다. 제2 증류 칼럼(3)은 60 내지 900 mbar의 절대 압력에서 및 130 내지 180℃의 바닥 온도에서 작동한다. 제2 증류 칼럼(3)에서, (용매 비함유) 정제 이소시아네이트 스트림(21)을 바닥 생성물로서 얻고 제2 용매 스트림(23)을 오버헤드 액체 생성물로서 얻는다. 제2 증류 칼럼(3)은 주변 압력보다 낮은 압력인 60 내지 900 mbar의 절대 압력에서 작동하고, 제2 용매 스트림(23)은 누설 공기에 의해 야기되는 미량의 물을 포함할 수 있다. 따라서, 제1 용매 스트림(17) 및 제2 용매 스트림(23)을 제1 또는 제2 용매 스트림의 적어도 일부의 재순환 전에 별도로 처리한다.



도면

도면1

