

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0134970
(43) 공개일자 2015년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 269/04 (2006.01) C07C 271/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0062532
(22) 출원일자 2014년05월23일
심사청구일자 2014년05월23일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김훈식
서울특별시 동대문구 천장산로 11길 17, 204동 1102호 (이문동, 이문삼성래미안아파트)
김희환
서울특별시 동작구 여의대방로 22, 13동 1102호 (신대방동, 우성아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유수미

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 디카바메이트 화합물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (i) 탄소수 2 내지 13의 디아민을 150 ℃ 이하의 저온에서 탄소수 3 내지 12의 알코올 존재 하에서 우레아와 반응시켜 디우레이도를 포함하는 알코올 용액을 수득하는 제1단계; 및 (ii) 상기 디우레이도를 포함하는 알코올 용액을 200 ℃ 이상의 고온 및 이산화탄소 압력 하에서 반응시켜 디카바메이트를 수득하는 제2단계를 포함하는, 디카바메이트의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제조방법에 따르면, 디카바메이트의 수율 및 선택성을 획기적으로 증가시키고 알킬화된 아민 부산물의 생성을 최소화할 수 있다.

(72) 발명자

김영진

서울특별시 강동구 고덕로 131, 138동 1303호 (암사동, 강동롯데캐슬퍼스트아파트)

황준혁

서울특별시 동대문구 이문로35바길 31 (이문동)

김민지

서울특별시 동대문구 장안벚꽃로 107, 105동 1901호 (장안동, 장안현대홈타운아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M3C1A1054500

부처명 미래창조부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기반형융합연구사업

연구과제명 CO2 흡수현상을 이용한 치환우레아 및 카바메이트 제조

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2012.11.01 ~ 2014.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 탄소수 2 내지 13의 디아민을 150℃ 이하의 저온에서 탄소수 3 내지 12의 알코올 존재 하에서 우레아와 반응시켜 디우레이도를 포함하는 알코올 용액을 수득하는 제1단계; 및 (ii) 상기 디우레이도를 포함하는 알코올 용액을 200℃ 이상의 고온 및 이산화탄소 압력 하에서 반응시켜 디카바메이트를 수득하는 제2단계를 포함하는, 디카바메이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소수 2 내지 13의 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), 1,2-시클로헥산 비스메틸아민(1,2-CHBMA), 1,3-시클로헥산 비스메틸아민(1,3-CHBMA), 1,4-시클로헥산 비스메틸아민(1,4-CHBMA), 이소포론디아민(IPDA), 4,4'-메틸렌비스시클로헥실아민(H12MDA), m-자일렌디아민(MXDA), o-자일렌디아민(OXDA) 또는 p-자일렌디아민(PXDA)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 탄소수 3 내지 12의 알코올이 n-프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, n-펜탄올, n-헥산올, 2-에틸헥산올, n-옥탄올, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 2-메톡시에탄올(MEG), 2-에톡시에탄올(EEG), 2-프로폭시에탄올(PEG), 2-이소프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올(BEG), 3-메톡시프로판올(MPG), 2-(2-메톡시에톡시)에탄올(MEEG), 2-(2-에톡시에톡시)에탄올(EEEG), 2-(2-부톡시에톡시)에탄올(BEEG), 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르(MDEG), 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르(EDEG), 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르(BDEG), 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르(MTEG), 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르(ETEG), 트리에틸렌글리콜 모노부틸에테르(BTEG), 테트라에틸렌글리콜 모노메틸에테르(MTEG) 또는 테트라에틸렌글리콜 모노에틸에테르(ETEG)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1단계에서 우레아의 사용량이 디아민 1 몰에 대하여 2 내지 10 몰인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1단계에서 알코올의 사용량이 디아민 1 몰에 대하여 2 내지 20 몰인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 반응온도가 제1단계 반응은 100 내지 150℃이고, 제2단계 반응은 200 내지 280℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 제2단계에서 이산화탄소의 압력이 1 내지 50 기압인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 반응시간이 제1단계 반응은 1 내지 10 시간이고, 제2단계 반응은 2 내지 12 시간인 것을 특징으로 하는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디카바메이트 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 디카바메이트를 제조하는데 있어 이산화탄소를 반응촉진제로 사용하여 디카바메이트의 수율 및 선택성을 획기적으로 증가시키고 알킬화된 아민 부산물의 생성을 최소화할 수 있는 환경친화성 디카바메이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄, 접착제 및 살충제의 제조를 위한 중간체로 이용되고 있는 이소시아네이트는 아민과 포스젠을 반응시켜 합성되어 왔으나, 이 방법은 맹독성의 포스젠을 사용해야 할 뿐 아니라 환경 유해 물질인 염화수소(HCl)가 다량으로 부생된다는 단점이 있어 포스젠 공정을 대체할 수 있는 환경친화성 공정으로 카바메이트를 먼저 합성하고 이를 열분해시켜 이소시아네이트를 제조하는 방법이 많이 연구되고 있다.

[0003] 환경친화성 공정에 의한 카바메이트의 제조방법으로는 니트로 화합물 또는 아민을 촉매 존재 하에서 일산화탄소 및 알코올과 고온 고압에서 반응시키는 방법, 아민과 디알킬카보네이트의 반응으로부터 카바메이트를 합성하는 방법, 아민과 에틸렌 또는 프로필렌 카보네이트를 반응시키는 방법, 아민과 우레아를 반응시켜 알킬우레아를 합성하고 이를 알코올과 반응시켜 카바메이트를 합성하는 2단계 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 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.
- [0015] 한국 특허공개 제1999-0079326호에는 셀레늄 촉매계의 존재하에서 아민을 알코올 및 CO/O₂ 혼합가스와 반응시켜 높은 수율로 카바메이트를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 셀레늄의 독성문제와 더불어 반응 후 셀레늄 촉매를 회수해야 하는 문제가 있다.
- [0016] 국제특허공보 WO 2007/082818호에서는 디아민과 우레아를 반응시켜 디우레이도를 제조하고 이를 알코올과 고온에서 반응시켜 디카바메이트를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 디우레이도 제조 반응에서 휘발성 유기용매인 톨루엔 등이 사용되고 반응온도도 170~220℃로 비교적 높은 편이어서 경제적, 환경적으로 바람직하지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명자들은 종래기술이 갖고 있는 상기한 여러 문제점을 해결하기 위해 예의 연구 검토한 결과, 150℃ 이하의 저온에서 디아민과 우레아를 알코올 존재 하에서 반응시켜 디우레이도를 포함하는 혼합물을 수득한 후, 이를 다시 이산화탄소 압력 하에서 200℃ 이상의 고온으로 반응시키는 경우, 디카바메이트의 수율이 크게 향상되고 알킬화된 아민 부산물의 생성이 억제될 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0018] 따라서, 본 발명의 목적은 디아민과 우레아 및 알코올로부터 고수율 및 고선택성으로 디카바메이트를 제조할 수 있는 환경친화적 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 (i) 탄소수 2 내지 13의 디아민을 150℃ 이하의 저온에서 탄소수 3 내지 12의 알코올 존재 하에서 우레아와 반응시켜 디우레이도를 포함하는 알코올 용액을 수득하는 제1단계; 및 (ii) 상기 디우레이도를 포함하는 알코올 용액을 200℃ 이상의 고온 및 이산화탄소 압력 하에서 반응시켜 디카바메이트를 수득하는 제2단계를 포함하는, 디카바메이트의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명의 제조방법에 따르면, 상기 제1단계 저온반응에서는 디우레이도를 합성하고, 제2단계 고온반응에서는 이산화탄소 압력 하에서 디우레이도를 디카바메이트로 전환시킴으로써 디카바메이트의 수율을 높이고 부산물인 알킬화 아민의 생성을 억제시킬 수 있다.
- [0021] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 탄소수 2 내지 13의 디아민은 탄소수 2 내지 13의 지방족 디아민, 탄소수 3 내지 13의 시클로지방족 디아민 및 탄소수 5 내지 13의 방향족 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), 1,2-시클로헥산 비스메틸아민(1,2-CHBMA), 1,3-시클로헥산 비스메틸아민(1,3-CHBMA), 1,4-시클로헥산 비스메틸아민(1,4-CHBMA), 이소포론디아민(IPDA), 4,4'-메틸렌비스시클로헥실아민(H12MDA), m-자일렌디아민(MXDA), o-자일렌디아민(OXDA), p-자일렌디아민(PXDA) 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 또한, 본 발명의 제조방법에서 사용되는 탄소수 3 내지 12의 알코올은, 예를 들어 n-프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, n-펜탄올, n-헥산올, 2-에틸헥산올, n-옥탄올, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 2-메톡시에탄올(MEG), 2-에톡시에탄올(EEG), 2-프로폭시에탄올(PEG), 2-이소프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올(BEG), 3-메톡시프로판올(MPG), 2-(2-메톡시에톡시)에탄올(MEEG), 2-(2-에톡시에톡시)에탄올(EEEG), 2-(2-부톡시에톡시)에탄올(BEEG), 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르(MDEG), 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르(EDEG), 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르(BDEG), 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르(MTEG), 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르(ETEG), 트리에틸렌글리콜 모노부틸에테르(BTEG), 테트라에틸렌글리콜 모노메틸에테르(MTEG), 테트라에틸렌글리콜 모노에틸에테르(ETEG) 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0023] 상기 제1단계에서, 상기 우레아의 사용량은 출발물질인 디아민 1 몰에 대하여 2 내지 10 몰이 바람직하며, 2.2 내지 6.6 몰이 보다 바람직하다. 우레아의 사용량이 2 몰 미만일 경우 디우레이드의 수율이 현저히 떨어지게 되며, 10 몰을 초과할 경우에는 필요 이상의 우레아를 사용하게 되는 결과를 초래하여 반응 후 회수해야 하는 우레아 및 우레아 유도체의 양이 많아지게 된다.

[0024] 상기 알코올의 사용량은 출발물질인 디아민 1 몰에 대하여 2 내지 20 몰이 바람직하며, 4 내지 10 몰이 보다 바람직하다. 알코올의 사용량이 2 몰 미만일 경우 반응이 너무 느리게 진행되어 디아민의 전환율과 디우레이드 화합물의 수율이 떨어지고, 알킬화 아민 부산물의 생성이 증가하게 되며, 20 몰을 초과할 경우 필요 이상의 알코올을 사용하게 되는 결과를 초래하여 결과적으로 제2단계 반응 후 회수해야 하는 알코올의 양이 많게 되어 비경제적이다.

[0025] 반응온도는 출발물질인 디아민의 종류에 따라서 제1단계 반응은 100 내지 150℃, 제2단계 반응은 200 내지 280℃의 범위에서 선택할 수 있으나, 반응속도, 디우레이드의 수율, 부산물 생성 등을 고려할 때 제1단계 반응은 110 내지 150℃, 제2단계 반응은 210 내지 250℃의 범위에서 선택하는 것이 바람직하다. 제1단계 반응의 온도가 100℃ 미만일 경우에는 디우레이드의 수율이 현저히 낮아지고, 150℃를 초과할 경우 우레아의 분해 반응이 촉진되어 알킬화된 아민 부산물 생성이 많아질 뿐만 아니라, 또 암모니아를 반응기 외부로 배출하는 과정에서 알코올 손실이 커지는 문제가 있으며, 제2단계 반응의 온도가 200℃ 미만일 경우에는 디카바메이트 수율이 현저히 떨어지는 문제가 있으며, 280℃를 초과하는 경우에는 고분자성 부산물 생성이 많아지게 된다.

[0026] 상기 제2단계 반응에서 이산화탄소의 역할은 반응촉진제로서, 부생되는 암모니아와 반응하여 암모늄 카바메이트를 형성함으로써 르샤틀리에의 원리에 따라 디카바메이트의 생성을 촉진할 수 있다.

[0027] 상기 이산화탄소의 압력은 1 내지 50 기압에서 선택할 수 있으나, 생산성 및 장치비를 고려할 때 5 내지 20 기압이 바람직하다.

[0028]

[0029] 또한, 반응시간은 제1단계 반응은 1 내지 10 시간, 제2단계 반응은 1 내지 12 시간의 범위에서 선택할 수 있으나, 디카바메이트의 수율 및 반응의 경제성을 고려할 때 제1단계 반응은 2 내지 6 시간, 제2단계 반응은 2 내지 8 시간의 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 디카바메이트의 제조방법에 따르면, 탄소수 3 내지 12의 알코올 존재 하에서 반응을 저온과 고온의 2 단계로 나누어 진행함으로써, 온화한 조건에서 고수율 및 고선택성으로 디카바메이트를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 알킬화된 아민 부산물의 생성도 크게 줄일 수 있다. 또한, 유독한 포스젠이나 고가의 금속 촉매를 사용하지 않아도 되므로 경제적이고 친환경적으로 디카바메이트를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 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, 온도계 및 릴리프밸브가 부착된 500 mL 고압반응기에 1,6-헥산디아민(HDA: 46.4 g, 0.4 mol), 우레아(54.0 g, 0.9 mol) 및 n-부탄올(118.4 g, 1.6 mol)을 채우고, 120℃에서 4 시간 동안 반응시켰다. 반응 중 생성된 암모니아는 릴리프밸브를 이용하여 외부로 배출하였다. 반응이 끝난 후 용액의 조성을 ^1H NMR로 분석한 결과, 1,6-헥산디아민의 전환율은 93.5%이고, 디우레이도 화합물이 92.9%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 ~ 7:

알코올의 영향을 알아보기 위하여 실시예 1과 동일한 조건에서 우레아와 HDA의 몰비를 2.25로 고정하고 n-부탄올과 HDA의 몰비를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	몰비(n-부탄올/HDA)	HDA 전환율(%)	디우레이도 수율(%)
2	2	87.2	86.1
3	3	91.4	90.2
4	5	96.3	95.9
5	6	98.7	98.1
6	15	100	99.4
7	20	100	99.7

실시예 8~12:

실시예 1과 동일한 조건에서 n-부탄올과 HDA의 몰비를 4로 고정하고 우레아와 HDA의 몰비를 변화시키면서 제1단계 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	몰비(우레아/HDA)	HDA 전환율(%)	디우레이도 수율(%)
8	2	91.3	90.8
9	3	98.5	97.9
10	4	100	99.2
11	6	100	99.9
12	10	100	99.9

실시예 13~17:

실시예 1과 동일한 조건에서 제1단계의 반응온도를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

실시예	반응온도(℃)	HDA 전환율(%)	디우레이도 수율(%)
13	100	73.2	71.7
14	110	89.7	87.1
15	130	97.3	96.9
16	140	100	99.1
17	150	100	98.3

[0046] 실시예 18~21:

[0047] 실시예 1과 동일한 조건에서 제1단계의 반응시간을 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0048]

실시예	반응시간(h)	HDA 전환율(%)	디우레이도 수율(%)
18	1	65.8	64.2
19	3	88.7	86.6
20	6	99.3	98.8
21	10	100	99.9

[0049] 실시예 22~30:

[0050] 실시예 1과 동일한 조건에서 디아민의 종류를 달리하면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0051]

실시예	디아민	디아민 전환율(%)	디우레이도 수율(%)
22	EDA	96.7	95.8
23	BDA	94.3	93.1
24	ODA	91.8	90.8
25	1,2-CHDA	90.9	89.8
26	IPDA	91.1	90.7
27	H12MDA	90.1	89.2
28	MXDA	85.2	84.1
29	PXDA	85.9	84.4
30	1,3-CHBMA	89.3	88.1

[0052]

[0053] 실시예 31~43:

[0054] 실시예 1과 동일한 조건에서 알코올의 종류를 달리하면서 제1단계 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0055]

실시예	알코올	디아민 전환율(%)	디우레이도 수율(%)
31	n-프로판올	94.3	93.8
32	n-펜탄올	92.3	91.1
33	n-헥산올	88.8	87.9
34	시클로헥산올	88.7	87.1
35	벤질알코올	91.1	90.2
36	MEG	94.1	93.8
37	EEG	93.2	92.6
38	MPG	93.9	93.4
39	BEG	91.2	90.3
40	MEEG	92.3	91.4
41	EEEG	90.6	89.2
42	MTEG	87.3	86.2
43	MTTEG	85.3	84.8

[0056] 실시예 44:

[0057] 실시예 1과 동일한 조건으로 제1단계의 반응을 수행하고 난 후, 온도 220℃, 이산화탄소 압력 10 기압에서 제2단계의 반응을 6시간 수행하였다. 제2단계 반응이 끝난 후 용액의 조성을 ¹H NMR로 분석한 결과, 1,6-헥산 디카바메이트가 1,6-헥산디아민 기준 98.9%의 수율로 얻어진 것을 확인할 수 있었다. 또한, 모노카바메이트가 1,6-헥산디아민 기준 0.7%의 수율로 얻어지며, 부산물로 알킬화된 아민이 0.4%의 수율로 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

[0058] 디카바메이트 및 모노카바메이트의 수율은 다음과 같이 산출하였다.

[0059] 디카바메이트 수율(%) = (디카바메이트의 생성량/디아민의 사용량) × 100

[0060] 모노카바메이트 수율(%) = (모노카바메이트의 생성량/디아민의 사용량) × 100

[0061] 실시예 45~50:

[0062] 실시예 44와 동일한 조건에서 반응 온도 및 이산화탄소 압력을 변화시키면서 제2단계의 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

실시예	반응온도(℃)	압력(atm)	수율(%)		
			모노카바메이트	디카바메이트	부산물
45	200	50	22.9	76.0	1.1
46	210	30	7.5	92.2	0.3
47	230	20	0.1	99.1	0.8
48	250	5	0	96.8	3.2
49	270	3	0	95.8	4.2
50	280	1	0	94.7	5.3

[0064] 실시예 51~54:

[0065] 실시예 44와 동일한 조건에서 제2단계 반응시간을 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

실시예	반응시간 (h)	수율 (%)		
		모노카바메이트	디카바메이트	부산물
51	1	25.7	74.0	1.0
52	4	5.3	94.1	0.6
53	8	0.2	99.3	0.5
54	12	0.1	99.6	0.3

[0067] 실시예 55~62:

[0068] 실시예 44와 동일한 조건에서 제1단계 반응에서 사용되는 디아민의 종류를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

실시예	디아민	수율 (%)		
		모노카바메이트	디카바메이트	부산물
55	EDA	0.3	99.4	0.3
56	BDA	0.5	99.1	0.4
57	ODA	3.6	94.6	1.2
58	1,2-CHDA	5.5	93.5	1.0
59	IPDA	2.7	96.4	0.9
60	H12MDA	4.4	94.8	0.8

61	MXDA	5.1	93.8	1.1
62	1,3-CHBMA	6.3	92.5	1.5

[0070]

[0071]

실시예 63~70:

[0072]

실시예 44와 동일한 조건에서 제1단계 반응에서 사용되는 알코올의 종류를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

표 10

[0073]

실시예	알코올	수율 (%)		
		모노카바메이트	디카바메이트	부산물
63	n-펜탄올	6.5	92.1	1.4
64	n-헥산올	8.6	88.6	2.8
65	시클로헥산올	9.5	88.3	2.2
66	벤질알코올	2.7	96.4	0.9
67	MEG	1.3	98.2	0.5
68	EEG	2.1	96.4	1.5
69	MEEG	3.1	94.2	2.3
70	MTTEG	5.3	92.5	1.5