

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C07C 125/04

(45) 공고일자 1979년 12월 07일  
(11) 공고번호 79-001664

(21) 출원번호	특 1973-0001434	(65) 공개번호	
(22) 출원일자	1973년 08월 29일	(43) 공개일자	
(30) 우선권주장	284, 872 1972년 08월 30일 미국(US)		
(71) 출원인	안트란틱 릿치웨이어드 캄파니 로바아트 아아르 참베토 미국 캘리포니아주 로스앤젤리스시 사우스 후라워 스트리트 515 아아코 푸라자		
(72) 발명자	존 죠오지 자자섹 미국 펜실베니아주 스트렛포드 로오즈테일아바뉴 251 존 죠오지후 맥코이 미국 펜실베니아주 미디아시 파인 릿워로드 705 카르르 에밀 후우게르 서서국 알슈빌시 4123 부르크펠델마트 뷔크 29		
(74) 대리인	차순영		

심사관 : 이돈상 (책자공보 제439호)

(54) 우레탄의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

우레탄의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 우레탄(카르바민산 에스테르)의 제조 방법에 관한 것으로서 아민도 함께 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다. 좀더 구체적으로 말해, 본 발명은 히드록실기 함유 화합물, 일산화탄소 및 질소화합물을 고온 고압하에 축매와 염기 및(또는) 물의 존재하에서 반응시켜 우레탄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

과거에 우레탄의 공업적 수요는, 이소시아네이트와 히드록실기 함유 화합물을 고온에서 반응시켜 총족시켜 왔다. 그러나 출발 화합물인 이소시아네이트의 가격 문제와 독성 문제때문에 우레탄의 공업적 제조를 위한 새로운 제법을 모색하게 되었다.

예를들면, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os 및 Ir 화합물과 같은 축매 존재하에서 하나이상의 히드록실기를 함유하는 유기 화합물을 고온 및 대기압 이상의 압력조건하에 일산화탄소 및 질소화합물과 반응시켜 우레탄을 제조하는 방법이 제안되는바 있다. 그러나 이러한 방법은 출발물질로서 저렴한 질소 화합물을 사용하기는 하지만, 비교적 수율이 낮고 반응시간이 길며 고압을 유지해야 하는 등의 여러가지 요인으로 인해 공업적 견지에서 높은 순도의 우레탄을 얻기에는 경제적인 방법이 될수 없다. 또한 이들 종래 방법에 따르는 문제로서는, 제안된 축매가 고가이며 원하는 우레탄 생성물로부터 분리하기 어렵다는 사실이 있다. 축매를 분리하여 재사용할 수 없다면, 결국 축매 손실로 인해 제조공정에 비용이 많이들게 되므로 공업적으로 적합하지 않게된다. 더우기 축매를 분리하지 않으면, 우레탄 생성물에 금속 오염을 초래한다.

이제 본발명자는, 황, 셀렌, 황화합물, 셀렌화합물 또는 그의 혼합물로 구성된 축매 존재하에 고온 고압에서, 적어도 하나의 히드록실기를 함유하는 유기 화합물을 일산화탄소 및 질소화합물과 반응시켜 우레탄을 제조할 수 있음을 알아냈다.

우레탄의 제조공정은 통상 염기의 존재하에서 수행하며, 용매의 존재하에서 수행할 수도 있다. 염기 대신에, 혹은 염기와 함께 물 존재하에서 반응시켜 우레탄 생성물의 수율을 높일 수 있다는 것도 본 발명자에 의해 밝혀졌다.

그러므로, 본 발명에 의하면, 적어도 하나의 히드록실기를 함유하는 유기화합물을 셀렌, 황, 셀렌화합물, 황화합물 또는 그의 혼합물중 적어도 하나로 구성된 축매와 염기나 물중의 적어도 하나 존재하에서 고온 고압하에 일산화탄소 및 질소화합물과 반응시켜 우레탄을 제조하는 방법에 제공된다.

본 발명의 방법에 사용하기 적합한 히드록실기를 함유하는 화합물로는 일가페놀과 다가 페놀류뿐만 아니

라 1급, 2급 또는 3급 히드록실기를 함유하는 일가 알코올과 다가 알코올류가 있다.

또한 이들의 혼합물도 사용할 수 있다. 위의 알코올은 지방족이나 방향족일수 있으며, 히드록실기외에 다른 치환분을 가질수가 있으나 본발명의 공정조건하에서 일산화탄소와 반응하지 않는 치환분이어야만 된다.

일반적으로, 히드록실기를 함유하는 화합물은 일반식  $R(OH)_n$ 이나  $R'(OH)_n$ 으로 표시되는 화합물이다. 이 일반식중,  $n$ 은 10이나 그 이상으로서 1~30이 좋고,  $R$ 은 임의의 치환된 지방족, 지환식 또는 아릴알킬기로서 탄소원자를 1~20 함유하는 것이 좋고,  $R'$ 는 하나이상(3개이하가 좋다)의 벤젠식환을 함유하는 방향족기로서, 상기 벤젠식환은 융합환(fused ring)을 형성할수도 있고 혹은 일가 결합에 의해, 직접 또는 산소원자, 질소원자, 황원자, 술폭사이드, 술폰, 아민, 아마이드, 카르보닐기 또는 알킬렌기와 같은 연결

기를 통해서 결합될 수도 있다. 상기한 알킬렌기는 소망에 따라 탄소쇄(鎖)가 산소원자, 황원자, 술폭사이드, 술폰, 또는 카르보닐기등에 의해 끊길수 있으며, 예를들면 메틸렌, 옥시메틸렌, 디메틸렌술폰 또는 디메틸렌 케톤기가 될수 있다.

기  $R$ 은 알킬, 시클로알킬, 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 아릴킬가 될수 있으며, 탄소 주쇄(主鎖)는 소망에 따라 산소, 질소, 술폭사이드, 술폰, 아민, 아마이드, 카르보닐 또는 카르복실산 에스테르기에 의해 끊어질 수 있다. 이 주쇄는 보통 10개 미만의 탄소원자를 갖는 알킬, 알콕시, 아릴 또는 아릴옥시기와 같은 치환분을 가질수 있다. 일반식  $R(OH)_n$ 의 특히 적합한 화합물로는 메틸, 에틸,  $n$ -및 2급-프로필,  $n$ -이소- 및 3급-부틸, 아릴, 핵실, 라우릴, 세틸, 벤질, 클로로벤질 및 메톡시벤질알코올과 같은 일가 알코올류, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 디프로필렌글리콜과 같은 디올류, 글라세롤, 트리메틸올프로판, 핵산트리올과 같은 트리올류, 펜타에리트리올과 같은 테트롤류, 그리고 적어도 하나의 아기는 에테르화 되지않은채로 남아있는 폴리올의 에테르류가 있다. 상기한 에테르 알코올에서의 에테르화기는 보통 10개 까지의 탄소원자를 함유하며, 치환될 수 있는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴킬기, 예를들면 할로게노알킬기인 것이 좋다.

$R(OH)_n$ 에 특히 적합한 화합물은 저급알칸올류이며, 메탄올, 에탄올,  $n$ -프로판올, 이소-프로판올, 부탄올, 2급-부탄올, 이소-부탄올, 에틸렌글리콜, 글리세롤 및 트리메틸올 프로판이 좋다.

일반식  $R'(OH)_n$ 인 페놀성 화합물은, 벤젠식환중에 예컨대 10개 까지의 탄소원자와 할로겐원자를 함유하는 알킬 및 알콕시기와 같은 치환분을 가질수 있다. 적절한 일가 및 다가 페놀류로는 페놀, 클로로페놀메틸, 에틸, 부틸 및 알킬-페놀, 카데콜, 레조르시놀, 퀴놀, 4,4'-디히드록시디페닐메탄, 나프톨류, 클로로나프톨류, 메틸, 에틸, 부틸 및 옥틸-나프톨류, 안트라놀류, 클로로안트라놀류, 메틸, 에틸, 부틸 및 옥틸-안트라놀류, 페난트롤류, 클로로페난트롤류, 메틸, 에틸, 부틸 및 옥틸-페난트롤류, 피로갈롤폴로로글루시놀, 히드록시퀴놀, 그리고 적어도 하나의 아기가 에테르화 되지않은채로 남아있는 폴리히드록시페놀류의 에테르류 등이있다.

그러한 에테르중의 에테르화기는 보통 10개까지의 탄소원자를 가지며, 예를들면 할로게노알킬기와 같은 치환될수 있는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴킬기인 것이 좋다. 위에서 기술한 방향족 화합물중에서 특히 바람직한 것은 페놀, 클로로페놀, 옥틸페놀, 4,4'-디히이록시디페닐메탄, 나프톨류, 안트라놀류 및 페난트롤류이며 페놀 그 자체가 특히 적합하다.

질소화합물로 사용할 수 있는 것은, 질소원자가 하나의 탄소원자에 직접 부착되어 있고 이중결합을 통해 산소나 또다른 질소원자에 부착되어 있는 비환식(non-cyclic)기를 적어도 한개 함유하는 화합물이다. 이러한 화합물에는 일반적으로 24개까지의 탄소원자를 함유하는 유기니트로, 니트로소, 아조 및 아족시화합물이 있으며, 이중에서도 유기니트로 화합물이 일반적으로 좋고, 니트로방향족 화합물과 3급니트로 지방족화합물이 특히 좋다.

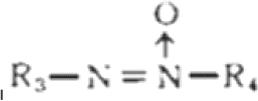
본 발명의 방법에 사용되는 니트로화합물은 하기하는 바와같은 모노니트로화합물, 디니트로화합물 및 트리니트로화합물과, 나프탈렌, 디페닐, 디페닐메탄, 안트라센 및 페난트렌 계열의 모노 및 폴리니트로유도체이다. 모노니트로 화합물로는 니트로벤젠, 알킬 및 알콕시니트로 벤젠류(여기서 알킬기 10개까지의 탄소원자를 함유함), 아릴 및 아릴옥시 니트로벤젠류(여기서 아릴기는 페닐, 톨릴, 크실릴, 나프틸, 클로로페닐, 클로로톨릴, 클로로크실릴, 나프틸 또는 클로로나프틸이다) 및 클로로니트로벤젠류등이 있다. 디니트로 화합물의 예로는 오르토, 메타 및 파라-디니트로벤젠, 알킬 및 알콕시디니트로벤젠류(여기서 알킬기는 10개까지의 탄소원자를 함유함), 아릴 및 아릴옥시 디니트로벤젠류(여기서 아릴기는 상기 모노니트로 화합물에서 언급한 아릴기중의 어느 하나이다), 클로로디니트로벤젠이 있다. 트리니트로 화합물의 예로는 트리니트로벤젠 및 위에서 언급한 치환분으로 치환된 알킬 및 알콕시트리니트로벤젠류, 아릴 및 아릴옥시 트리니트로벤젠류, 그리고 클로로트리니트로벤젠류가 있다. 니트로메탄, 니트로에탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 2,2-디메틸니트로부탄, 니트로시클로펜탄, 니트로시클로hexan, 니트로시클로부탄, 3-메틸니트로부탄, 니트로옥타데칸, 3-니트로프로펜-1, 페닐 니트로메탄,  $p$ -브로모페닐 니트로메탄,  $p$ -니트로페닐 니트로메탄,  $p$ -메톡시페닐 니트로메탄, 디니트로에탄, 디니트로프로판, 디니트로hexan, 디-(니트로시클로hexan)-메탄과 같은 치환 또는 비치환 지방족 니트로 화합물을 사용할 수도 있으나, 1급, 2급 및 지환식 화합물은 우레탄 양이 적은 혼합물 형태로 생성물을 산출하게 되므로 덜 바람직하다. 상기한 니트로 화합물 중에서도, 니트로벤젠, 니트로톨루엔, 디니트로벤젠, 디니트로톨루엔, 트리니트로벤젠, 4,4'-디니트로디페닐메탄,  $p$ -니트로아니솔,  $p$ -니트로페네톨,  $o$ -니트로페네톨, 2,4-디니트로아니솔, 2,4-디니트로페네톨 3,5-디니트로벤질아세테이트, 1-클로로-2,4-디메톡시-5-니트로벤젠, 1,4-디메톡시-2-니트로벤젠,  $p$ -니트로페닐니트로메탄과 같은 방향족니트로화합물과, 2-메틸-2-니트로프로판 및 1-메틸-1-니트로시클로hexan과 같은 3급 지방족 니트로 화합물이 좋다. 방향족 니트로화합물, 즉 2,4- 2,5- 및 2,6-디니트로톨루엔 : 메타-및 파라-디니트로 벤젠 그리고 4,4'-디니트로디페닐 메탄이 특히 바람직하다.

적합한 니트로소화합물의 예로는 니트로소벤젠, 니트로소톨루엔, 디니트로소벤젠, 디니트로소톨루엔과

같은 방향족 니트로소화합물과 니트로소부탄, 니트로시클로hex산, 디니트로소메틸시클로hex산과 같은 지방족니트로소 화합물이 있다.

아조 화합물로 가능한것은 일반식  $R_1-N=N-R_2$ 의 화합물이며, 여기서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 위에서 적합한 니트로 화합물에 대한 기술에서 열거한 것들중에서 선택한 치환 또는 비치환의 알킬이나 아릴기로서로 서로동일한 기일수도 있고 상이한 기일수도 있다.

아조벤젠, 니트로아조벤젠, 클로로아조벤젠 및 알킬이나 아릴로 치환된 아조벤젠이 특히 좋다.



아족시화합물로 사용할수 있는 것은 일반식  $R_3-N \overset{\text{O}}{\parallel} N-R_4$ 의 화합물이며, 여기서  $R_3$ 과  $R_4$ 는 같거나 다른기로서, 적합한 니트로화합물의 기술에서 열거한 것들 중에서 선택한 치환 또는 비치환의 알킬이나 아릴기이다. 아족시벤젠, 니트로아족시벤젠, 클로로아족시벤젠, 알킬 및 아릴치환 아족시벤젠이 특히 좋다.

본 발명은 니트로 화합물, 니트로소 화합물, 아조 또는 아족시화합물의 혼합물과 히드록시화합물의 혼합물을 사용하는것, 그리고 양쪽 작용을 모두 가지는 화합물 즉, 예컨대 2-히드록시니트로에탄, 2-히드록시니트로소에탄, 니트로페놀류, 니트로니프톨류, 니트로소페놀류, 니트로소나프톨류, 히드록시아조벤젠류, 히드록시아족시벤젠류와 같은 히드록시니트로화합물, 히드록시니트로소화합물, 히드록시아조 및 히드록시아족시 화합물을 사용하는 것을 포함한다. 이들 질소 함유 화합물의 혼합물도 또한 사용할수 있다.

본 발명의 방법은 일반적으로 니트로 화합물을 이용할때 수율이 높은것으로 밝혀졌다. 따라서 니트로소 아조 혹은 아족시화합물을 사용하는것 보다는 니트로화합물을 사용하는 것이 더좋다.

본 발명에서 사용되는 촉매에는 황, 셀렌, 황화합물, 셀렌화합물 및 이들의 혼합물이 포함된다. 텔루르 금속과 같은 주기율표의 VIa족 금속에 속하는 다른 금속은 본 발명의 방법을 예시한 실시예에 나타낸 촉매들만큼 효율적이 아닌것으로 밝혀졌다.

셀렌금속(분말형태인 것이좋다)은 대부분의 셀렌 화합물보다 훨씬 양호한 것으로 나타났으며, 그럼에도 불구하고 이산화셀렌, 삼산화셀렌 및 이들 산화물의 혼합물, 옥시염화셀렌, 이셀렌화티탄 및 이황화셀렌을 사용해서도 좋은 수율을 얻었다.

아(亞) 셀렌산나트륨, 아셀렌산아연, 셀렌화아연, 셀렌화텅스텐, 황화셀렌, 셀렌산, 셀렌화디메틸, 셀렌화디에틸, 이셀렌화디에틸, 셀렌화니페닐 및 셀렌화카르보닐도 사용할 수 있다.

폴리셀렌화디에틸과 폴리셀렌화디부틸 같은 폴리셀렌화합물들도 역시 사용할수 있다. 모든 셀렌 화합물에 대해 전환율과 수율이 반드시 일치할 필요는 없다.

셀렌금속, 특히 분말 형태의 셀렌 금속은 위에서 언급한 여러 셀렌 화합물 보다 다소간 양호하게 작용할뿐만 아니라, 황촉매보다도 더 좋은 수율을 제공해 주는 경향이 있다. 황촉매로는 황자체와, 황화수소 황화카르보닐, 이황화탄소, 황화나트륨 황화칼륨, 이염화유황과 같은 여러가지 무기 황 화합물, 그리고 탄소원자 20개 까지의 폴리황화물, 메르캅탄 및 티오에테르 즉, 폴리황화디에틸, 폴리황화디옥틸, 메틸메르캅탄, 에틸메르캅탄, 세틸메르캅탄 등과같은 유기황화합물이 있다.

상기한 촉매재료는 자체로서 지지하거나, 혹은 불활성 지지체나 담체에 침착시켜 촉매를 분산시킴으로써 그의 유효면을 증가시켜 사용할수 있다. 이러한 목적의 담체로는 알루미나, 실리카, 탄소, 황산바륨, 탄산칼슘, 석면, 벤토나이트, 규조토, 풀러드(Fuller's earth), 유기이온 교환수지 및 이에 유사한 재료가 사용하다. 지지체로서 특별한 예는 양이온으로서 셀렌을 함유하며 음이온 부분으로서 술포산이나 카르복실산 작용체를 함유하는 이온교환 수지이며, 예로는 큰기공을 가지는 다공질의 셀렌함유 술포화 스티렌 디비닐벤젠수지가 있다. 리간드를 가지는 셀렌이나 황의 착물과 셀렌이나 황함유 분자체(molecular sieve)를 사용할수도 있다.

반응시키는데는 염기 및(또는) 물을 첨가해야 된다. 유기염기와 카르복실산 금속염이 모두 유효하다. 반응에 적합한 유기염기로는 트리에틸아민, 피리딘, 퀴놀린, N,N-디메틸아닐린, 디에틸아민, 3급부틸아민, 1,4-디아조-비시클로[2,2,2]옥탄과 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 에틸렌디아민과 같은 폴리에틸렌폴리아민류 등의 아민이 있다. 그러므로, 지방족, 지방-방향족 및 방향족 복소환식 아민류를 반응에 사용할 수 있다. 또한 이들 아민류는 폴리비닐피리딘과 같은 중합체의 일부분을 구성할 수 있다. 보통 염기로 생각되는, 카르복실산, 술포산 및 인산의 금속염과 같은 화합물이 염기이다. 이러한 화합물과 기타 약산의 염으로는 초산 리튬, 초산나트륨, 초산칼륨, 초산팔라듐, 초산루테튬, P-톨루엔술포산의 리튬염, 메틸술포산의 리튬염, 산성 인산리튬, 붕산의 리튬염, 초산칼슘, 포름산나트륨, 포름산리튬, 및 트리 초산알티몬등이 있다.

산염들은 상응하는 산과 염기를 적당량 가하여 반응혼합물중에서 만들어 사용하거나 혹은 미리 만들어 사용할 수 있다. 여기에 사용되는 산이나 상응하는 금속산화물 또는 수산화물의 유형에는 제한이 없다. 그리하여, 프로피온산, 옥탄산, 시클로hex산 카르복실산, 벤조산, 옥살산, 말론산등의 지방족, 지환식 및 방향족 산을 사용할 수 있다. 그러나 전이 금속의 산화물과 수산화물은 알카리나 알카리토금속산화물보다 가격이 비싼 경향이 있다.

종래의 기술상에서 생각할때 최대 수율을 얻으려면 물을 완전히 제거해야만 한다고 생각되었으므로, 본 발명의 반응에서 물을 사용하는 것이 이롭다는 것을 예상외의 일이다. 예를들면, 결정수를 함유하는 초산나트륨의 사용은 무수초산나트륨을 사용하는 것보다 질소화합물의 전환율을 높인다는 것이 밝혀졌으며, 이것은 종래기술에서 완전 무수의반응체를 사용하도록 한것과는 상반되는 일이다. 염기없이 물을 사용함으로써 꽤 높은 수율을 얻을 수 있는 한편, 보통 염기와 물을 모두 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법은 전형적으로 용매의 부재(不在)하에서 수행 할 수 있으나 사용할 수도 있다. 벤젠, 톨

루엔, 크실렌과 같은 방향족 용매류, 아세토니트릴, 벤조니트릴과 같은 니트릴용제류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드와 같은 아미드형 용매류, 디메틸술폰과 같은 지방족 지환식 또는 방향족 술폰사이드와 술폰 용매류, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄과 같은 지방족 할로겐화 탄화수소류, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족 탄화수소류, 케톤류, 에스테르류, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄과 같은 에테르용매류등을 모두 용매로서 사용할 수 있다. 에테르화합물은 예컨대 지방족 방향족 또는 복소환식 에테르일수 있으며 모노 또는 폴리에테르일수 있고, 그들의 조합도 될 수 있다. 적어도 하나의 히드록실기를 함유하는 유기화합물이 반응조건하에서 액체일때는, 때때로 용매로서 작용할 수도 있으며, 이경우 일반적으로 바람직하다.

고온과 고압에서, 본 발명의 공정은 불활성 희석제내에서 유리하게 수행할 수 있다. 바람직한 불활성 희석제는 기체상태가 아닌 반응체가 그속에 용해되는 것들이며 상기한 용매의 일부가 여기에 포함된다. 적합한 불활성 희석제로서는 n-펜탄이나 톨루엔과 같은 지방족이나 방향족 탄화수소, 에테르, 케톤 및 에스테르가 있다.

본 공정은 적어도 물양의 히드록실 함유화합물, 일산화탄소 및 질소유기화합물을 사용하여 수행하는 것이 좋다. 그러나 물과랑의 히드록실 함유화합물이나 질소화합물을 사용하는 것이 더 좋다.

질소화합물 대 촉매의 몰비는 5 : 1에서 2000 : 1의 넓은 범위에서 사용할 수 있으며, 그러나 10 : 1 내지 1000 : 1의 몰비가 좀더 바람직하다. 촉매의 몰(mole)이란 술어는 촉매가 화합물인 경우 화합물에 대한 것이 아니고 원소 셀렌이라 황에 대한 것이다. 또한 질소화합물에 관해서는 질소함유 활성기, 예컨대 니트로기에 대한 것이며, 따라서 질소 화합물이 디니트로화합물, 예를들어, 디니트로톨루엔이라면 몰수는 1/2 즉 당량비가 된다.

유사하게, 사용된 염기양에 관해서 몰비(질소화합물내 질소함유기의 당량을 기준)는 질소 화합물에 염기의 비가 50 : 1 내지 1 : 10의 범위에서 변화할 수 있다. 물을 전혀 사용하지 않고 반응을 염기염기 존재하에서만 수행할수도 있지만, 물을 사용한다면 촉매양을 기준으로해서 적당량을 사용하는 것이 좋다. 셀렌이나 황과 같은 촉매에 대한 물의 몰비는 0.5 : 1내지 1,000 : 1이상의 범위에서 사용할 수 있으나, 1 : 1내지 200 : 1이 바람직한 범위이다. 또한, 175°C이상의 반응 온도에서는 염기 부재하에 물만을 사용할수도 있지만, 175°C이하의 반응온도에서는 염기의 사용으로 원하는 생성물을 높은 수율로 얻을수 있으며, 대개 염기와 함께 소량의 물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 물은, 예를들면 수산화칼륨 같은 염기와 초산같은 산을 동물량 사용하여 약염기성 화합물인 초산칼륨과 동물량의 물을 얻게 됨으로써 그자리에서 생성시킬수도 있다. 일반적으로, 필요한 염의 추가량으로서 피리딘이나 트리에틸아민과 같은 유기 염기를 사용하는 것이 좋다.

본 발명의 반응으로 얻어지는 주생성물은 일반적으로 우레탄이지만, 얼마간의 부산물도 얻어진다. 대부분의 부산물은 아민류이며 어떤 반응조건하에서는 이들의 주생성물이 될수도 있다. 아민 생성의 증가를 촉진하는 반응조건은 황촉매 및 (또는) 다량의 물을 사용하는 것이다. 아민 제조를 위해서는 황촉매가 셀렌촉매보다 다소간 더 좋으며, 몇몇예에서는 다량의 물을 사용하는 것이 아민생성에 더 좋은 것으로 나타났다.

그러나 본 발명의 방법에 따라 아민을 제조하는 것은 상업적인 다른 아민제조법과 비교해서 경제적이 못되므로, 본 발명의 주목적은 우레탄을 제조하는 것이다. 그렇지만, 니트로벤젠을 아닐린으로, 디니트로톨루엔을 상응하는 모노니트로모노아민 화합물로 전환시키는 방법을 실시예중에 기술하기로 한다.

반응체를 혼합하는 순서는 보통 큰문제는 되지 않으며, 사용된 장치의 제한내에서 변화시킬 수 있다. 간단한 조작은 반응 용기내에 질소화합물, 적어도 하나의 히드록실기를 함유하는 유기화합물, 촉매, 염기 및 (또는) 물을 장입하고, 적당량의 일산화탄소를 도입한다음, 혼합물을 가열하여 원하는 반응을 일으키는 것이다. 바람직하게는 교반기나 혹은 외부에서 요동시키는 기구와 같은 가열 및 교반장치를 갖춘, 오토클레이브와 같은 적절한 압력용기를 반응에 사용한다.

일반적으로 반응기의 빈공간에 있는 일산화탄소의 양은 그 공정의 반응체로서 작용하는 것은 물론 원하는 압력을 유지시키는 역할을 한다. 반응이 진행함에 따라, 불연속적으로 혹은 연속적으로 반응기에 일산화탄소를 추가공급할 수 있다. 소망에 따라 일산화탄소를 좀더 많이 혹은 적게 사용할 수 있지만, 일반적으로 반응하는동안 가해지는 일산화탄소의 총량은 약 3~ 약 50몰이며, 약 8~ 약 15몰(질소 유기화합물의 질소원자 하나에 탄소원자에 직접부착되어 있고 또한 이중결합에 의해 산소나 또다른 질소원자에 부착되어 있는 비환식기 하나에 대해)의 일산화탄소가 좋다. 일산화탄소가 끊임없이 첨가되는 공정에서는 일반적으로 아주많은 양의 일산화탄소를 필요로 하지만, 일산화탄소 함유 기체류(流)를 적절히 재순환시키면 일산화탄소의 총소모량을 크게 감소시키게 된다.

반응온도는 대개 60°C-250°C의 범위에서 유지되며, 바람직하게는 100°C-200°C에서 유지된다. 이러한 온도범위는 불필요한 부반응을 일으키지 않으면서 편리한 반응 속도를 제공해 준다. 그러나, 출발물질이나 생성물의 분해온도 보다 낮은 온도이면 어떠한 고온조건도 사용할 수 있다. 위에서 언급한대로, 보통 10-500기압인 대기압 이상의 압력에서 반응을 수행하게되며, 다른 반응조건을 적당히 조절하면 그보다 높거나 낮은 압력도 사용할 수 있다. 그러나 일산화탄소만의 완화된 압력, 즉 10-100기압의 압력범위내에서 반응을 수행하는 것이 좋으며, 이 압력범위내의 200°C이하의 온도에서 반응시키는 것이 편리하다. 따라서 본 발명의 공정은, 히드록실 화합물과 질소화합물을 우레탄 생성물로 전환시키기 위해 종래에 제안되었던 다른 촉매의 사용과 관련하여 필요로 했던 온도나 압력조건보다 낮은 온도와 낮은 압력에서 유리하게 진행시킬 수 있다.

본 발명의 반응은 보통 불연속적으로 수행되나, 소망에 따라서는 반-연속적으로 혹은 연속적으로만 수행할 수도 있다. 예컨대 이온교환형의 촉매는 연속반응에 특히 적합하다. 반응 시간은 반응체의 특성, 온도, 압력 및 사용된 촉매의 형태 뿐만 아니라 사용된 장치의 유형에 좌우하여 달라진다. 보통 반응시간은 180분이내이며, 일반적으로 본 발명에서 사용되는 촉매의 유효성은 약 10분 내지 약 75분 사이의 기간동안에 반응이 완결되는 것을 가능하게 한다.

반응이 끝난후 반응혼합물의 온도를 주위온도로 강하시키고, 압력 용기는 배기시킨다. 다음, 반응생성물

을 여과, 증류 또는 다른 적절한 분리법등의 통상적인 조작에 의해 처리함으로써 미반응의 출발물질용매, 부산물, 촉매등으로 부터 우레탄을 분리한다.

본 발명에 의해 제조되는 우레탄 생성물은 하나 또는 그이상의 우레탄기를 함유하며, 그 자체는 단량체일 수도 있고 중합체일 수도 있다. 그러므로, 본 발명의 방법은 모노니트로 화합물, 니트로소화합물, 아조화합물 또는 아족시화합물과 모노히드록시 화합물로 부터 모노우레탄을 제조하는데에 적용할 수 있으며, 폴리니트로화합물이나 폴리니트로소, 니트로 또는 니트로소치환 아조 또는 아족시화합물과 1작용가의 히드록시화합물로 부터 폴리우레탄을 제조하는 데에는 적용할 수 있다. 우레탄 생성물, 특히 분자당 우레탄기를 세개 이하 함유하는 우레탄들은 열이나 촉매를 사용하는 방법등의 적당한 방법에 의해서 상용하는 이소시아네이트로 전환시킬 수 있다.

이미 지적인 바와같이, 아민류도 본 발명의 방법에 의해 제조할 수 있으며, 예컨대 모노아민은 모노니트로 화합물로 부터 제조된다. 상기한 바와같이 일반적으로 모노우레탄이 주 생성물이지만, 실시예에서 나타낸바와같이 동향 또는 더많은 양의 아민을 생성시키는 것도 가능하다. 디니트로화합물의 경우, 아민생성물은 일반적으로 모노아민 모노니트로 화합물이며, 다시말해 하나의 니트로기만이 아민으로 환원된다.

또한, 폴리우레탄은 폴리니트로, 폴리니트로소 또는 니트로기치환 아조나 아족시 화합물과 폴리올 및 일산화탄소와의 상호반응에 의해 제조할 수 있다. 그리하여, 예를들면 섬유나 엘라스토머로서 유용한 선상(線狀) 폴리우레탄은 디올류, 디니트로 화합물 및 일산화탄소로 부터, 혹은 히드록시 니트로 화합물과 일산화탄소로 부터 직접 얻을 수 있는 반면, 가요성 또는 경질 플라스틱 재료로서 유용한 가교(架橋) 폴리우레탄(cross-linked polyurethane)은 디-또는 폴리니트로 화합물, 디올류 또는 폴리올류, 그리고 일산화탄소의 혼합물로 부터 얻을 수 있다.

본 발명은 다음의 실시예로서 좀더 상세히 설명하는 바이며, 실시예가 본 발명을 제한하지는 않는다. 실시예중에 기재한 반응은 모두 316스테인레스강 진탕 오토클레이브내에서 수행한 것이다. 그러나 가격이 싼 스테인레스강을 사용할 수도 있으며 클레스 내장(內張)용기와 같은 반응용기도 사용할 수 있다. 실시예에 기재한 전환율과 수율은 기체 크로마토그래피 분석과 액체크로마토그래피 분석법에 의해 측정된 것이다.

#### [실시예 1]

용량 100ml인 오토클레이브에 니트로벤젠 10ml와 메탄올 15ml를 넣고 초기일산화탄소압을 2,600lb/in<sup>2</sup>게이지(psig)에서 유지시켰다. 셀렌 금속 1.6g과 피리딘 1.6ml도 오토클레이브에 넣었다. 반응기의 온도를 200~225℃로 45분간 유지한후 니트로벤젠의 전환율은 90%이고 생성된 우레탄(메틸-N-페닐 카르바메이트)의 수율은 88%였다.

반응체로 상기 조건하에서 3시간동안 유지시키는 것외에는 동일한 공정을 반복했을때, 분해가 일어났으며 우레탄 생성물의 최대 수율은 53% 뿐이었다.

#### [실시예 2]

용량 110ml인 오토클레이브안에 니트로벤젠 10ml와 메탄올 15ml를 넣고, 셀렌금속 1.6g과 트리에틸아민 1g의 존재하에서, 초기 일산화탄소압 2,700psig하에 약 200~약 225℃의 온도를 유지시켰다. 45분후 니트로벤젠의 전환율은 72%였고 우레탄 생성물의 수율은 74%였다.

#### [실시예 3]

용량 110ml인 오토클레이브에 니트로벤젠 10ml와 메탄올 15ml를 넣고, 셀렌금속 0.5g과 초산나트륨 3수화물 1g의 존재하에, 초기 일산화탄소압 2,600psig에서 200~225℃온도를 유지시켰다. 45분후, 니트로벤젠은 94% 전환되었고 우레탄 생성물의 수율은 68%였다.

반응온도 180℃에서 반응체의 다른 조건은 동일하게 하여 90분동안에 실시예 3의 공정을 반복했을때 니트로벤젠의 전환율은 단지 23%로 떨어졌다. 그러나 우레탄 생성물의 수율은 68%였다.

#### [실시예 4]

용량 110ml인 오토클레이브에 니트로벤젠 10ml와 메탄올 15ml를 넣고, 셀렌금속 1.5g과 피리딘 1.6ml의 존재하에서 초기 일산화탄소압 2,600psig하에 170℃의 온도를 유지시켰다. 60분후, 니트로벤젠의 전환율은 22%, 우레탄수율은 50%였다.

실시예 4에 명시한 조건하에서, 니트로시클로헥산과 에틸렌글리콜을 일산화탄소와 반응시켜도 유사한 전환율을 얻는다.

#### [실시예 5]

용량 110ml인 오토클레이브에 니트로벤젠 10ml와 메탄올 15ml를 넣고, 셀렌금속 0.5g과 피리딘 1.6ml의 존재하에서, 초기일산화탄소압 2,600psig하에 반응온도를 200~225℃로 유지시켰다. 60분후, 니트로벤젠의 전환율은 10% 우레탄생성물의 수율은 52%였다.

상기 조건하에서, 디니트로소톨루엔과 레조르시놀을 일산화탄소와 반응시키면 유사한 전환율을 얻게한다.

#### [실시예 6]

용량 110ml인 오토클레이브에 니트로벤젠 10ml와 메탄올 10ml를 넣고, 이산화셀렌 2.2g과 피리딘 1.6ml 존재하에, 초기일산화탄소압 2,750psig에서 반응온도를 200~225℃로 유지시켰다. 180분후, 니트로벤젠의 전환율은 53%, 우레탄 생성물의 수율은 63%였다.

#### [실시예 7]

니트로벤젠 10ml와 메탄올 15ml를 용량 110ml인 오토클레이브에 넣고, 옥시 염화셀렌 3.3g과 피리딘 1.6ml 존재하에, 초기일산화탄소압 2,700psig에서 반응온도를 200~225℃로 유지시켰다. 60분후, 니트로벤젠의 전환율은 100%, 우레탄 생성물의 수율은 42%였다.

[실시예 8]

니트로벤젠 10ml와 메탄올 65ml를 용량 110ml의 교반 오토클레이브에서 일산화탄소와 반응시켰으며, 이때의 온도는 200℃, 초기 일산화탄소압은 300psig로 했다. 이 오토클레이브내에는 촉매로서 셀렌금속 1g을 피리딘 1.5ml와 함께 사용했다. 반응시간이 180분 지난후, 니트로벤젠의 전환율은 52%, 우레탄 생성물의 수율은 76%였다.

[실시예 9]

니트로벤젠 5ml와 메탄올 65ml를 용량 110ml인 오토클레이브에 넣고, 200℃의 온도에서 초기 일산화탄소압 300psig하에 유지시켰다. 반응을 위해 셀렌금속 0.5g과 피리딘 1.5ml를 사용했다. 150분후, 니트로벤젠의 전환율은 30%, 우레탄 생성물의 수율은 67%였다.

[실시예 10]

니트로벤젠 5ml와 메탄올 65ml를 용량 110ml인 오토클레이브에 넣고, 셀렌금속 5g, 피리딘 1.6ml 및 1g의 초산나트륨 3수화물의 존재하에서, 초기 일산화탄소압 300psig하에 반응온도 200℃를 유지시켰다. 75분후, 니트로벤젠전환율은 59%이고 우레탄생성물의 수율은 50%였다.

초기일산화탄소압 500psig에서 상기 공정을 반복했을때, 60분후 니트로벤젠의 전환율은 80%, 우레탄 생성물의 수율은 67%였다.

[실시예 11]

니트로벤젠 2.5ml와 메탄올 65ml를 용량이 110ml인 교반 오토클레이브에 넣고 200℃에서 초기일산화탄소압 500psig 하에 유지시켰다. 이 반응을 위해 셀렌금속 0.25g, 초산나트륨 1g을 사용했다. 10분후, 니트로벤젠의 전환율은 95%, 우레탄 생성물의 수율은 78%였다.

[실시예 12]

니트로벤젠 5ml와 메탄올 30ml를 용량 110ml인 교반 오토클레이브에 넣고, 반응온도 200℃에서 초기일산화탄소압 800psig하에 유지시켰다. 오토클레이브내에는 셀렌금속 0.5g 테트라히드로푸란 35ml 및 1g의 초산나트륨 3수화물도 넣었다. 반응시간 10분후, 니트로벤젠전환율은 64%, 우레탄 생성물의 수율은 74%였다.

170℃에서 상기 실시예 12의 반응을 반복했을때, 60분후, 우레탄 생성물 수율은 70%, 니트로벤젠의 전환율은 72%였다.

[실시예 13]

110ml인 교반 오토클레이브에 니트로벤젠 5ml, 메탄올 30ml 및 테트라히드로푸란 35ml를 넣고, 초기일산화탄소압 800psig하에 200℃의 온도를 유지시켰다. 또한, 이 오토클레이브안에는 셀렌금속 0.5g과초산나트륨 3수화물 2g도 넣었다.

위의 반응을 200℃의 반응온도 대신에 170℃의 온도에서 반복하였을때, 니트로벤젠 전환율은 100%, 우레탄생성물 수율은 74%였다.

[실시예 14]

니트로벤젠 5ml와 메탄올 300ml를 용량 110ml인 교반오토클레이브에 넣고, 초기 일산화탄소압을 800psig, 반응온도를 170℃에서 유지시켰다. 이 오토클레이브 반응기에는 35ml의 테트라히드로푸란, 0.008몰의 초산리튬, 1수화물 및 0.5g의 셀렌 금속을 넣었다. 반응시간 10분후, 니트로벤젠의 전환율은 94%, 우레탄 생성물 수율은 68%였다.

오토클레이브를 170℃ 온도 대신에 160℃에서 유지시키는 것외에는 실시예 14의 반응을 그대로 반복하였으며, 60분후, 니트로벤젠 전환율은 100%, 우레탄생성물 수율 83%였다.

온도 170℃를 150℃로 하는 것외에는 실시예 14의 조작을 반복하여, 60분후 니트로벤젠 전환율 87% 우레탄 수율 85%를 얻었다.

170℃대신 반응온도를 130℃로 하여 실시예 14의 조작을 반복했다. 140분후, 니트로벤젠의 전환율은 88%, 우레탄생성물의 수율은 71%였다.

[실시예 15]

용량 110ml인 교반 오토클레이브에 5ml의 니트로벤젠과 30ml의 메탄올을 35ml의 테트라하이드로푸란, 0.1g의 이황화티탄 그리고 0.008몰의 초산리튬 1수화물과 함께 넣고, 초기 일산화탄소압 800psig하에 온도 150℃에서 유지시켰다.

60분후, 니트로벤젠 전환율은 96%, 우레탄생성물 수율은 88%였다.

초산리튬 1수화물을 전혀 첨가하지 않고 실시예 15와 같은 조작을 반복했을때 니트로벤젠 전환율은 0%로 나타났다.

[실시예 16]

수산화리튬 0.29g, 초산 0.72g, 니트로벤젠 10ml, 메탄올 15ml, 디옥산 15ml 및 0.5g의 이황화셀렌을 110ml용량의 오토클레이브에 넣었다. 초기일산화탄소압 2,600psig하에 45분간 200℃에서 오토클레이브를

유지시켰다. 45분후, 니트로벤젠 전환율은 100%, 우레탄수율은 96%였다.

[실시에 17]

300ml 오토클레이브에 수산화리튬 0.29g, 초산 0.72g, 황 0.5g, 니트로벤젠 5ml, 메탄올 30ml 및 테트라히드로푸란 35ml를 넣고, 초기일산화탄소압 800psig하에 170℃의 온도에서 75분간 유지시켰다. 75분후 니트로벤젠 전환율은 100%, 우레탄생성물 수율(메틸-N-페닐카르바메이트)은 75%였다.

[실시에 18]

니트로벤젠 10ml, 메탄올 65ml, 황 1g, 피리딘 1.6ml 그리고 1g의 초산나트륨 3수화물을 용량 300ml인 오토클레이브에 넣고, 초기일산화탄소압 2,600psig하에 200℃의 온도에서 45분간 유지시켰다. 그 결과 니트로벤젠 전환율은 83%, 우레탄수율은 38%였다.

황 1g 대신에 2g을 사용하여 실시에 18의 과정을 반복할때, 니트로벤젠 전환율은 94%, 우레탄생성물 수율은 33%였다.

[실시에 19]

300ml용량의 오토클레이브에 니트로벤젠 10ml, 메탄올 65ml, 황 0.5g 및 초산나트륨 3수화물 1g을 넣고, 초기일산화탄소압 2,600psig하에 200℃의 온도를 유지시켰다. 45분후, 니트로벤젠 전환율은 46%, 우레탄생성물 수율은 32%였다.

[실시에 20]

초기일산화탄소압 2600psig하에 200℃의 온도를 유지시킨 용량 110ml인 오토클레이브에 니트로벤젠을 10ml, 메탄올 15ml, 디옥산 15ml, 수산화리튬을 0.29g 초산 0.72g 셀렌금속 0.10g 및 0.30g의 황을 넣었다.

45분후, 니트로벤젠의 전환율은 75.2%, 우레탄 생성물의 수율은 82.5%였다.

[실시에 21]

수산화리튬 0.29g, 초산 0.72g, 황 0.25g, 셀렌금속 0.25g, 니트로벤젠 10ml, 메탄올 15ml 및 디옥산 15ml를 용량 110ml의 오토클레이브에 넣었으며, 이때 오토클레이브는 200℃의 온도에서 초기일산화탄소압 2,600psig하에 45분간 유지시켰다. 기체크로마토그래피 분석법에 의해 측정했을때 니트로벤젠의 전환율은 98%이고 우레탄 생성물의 수율은 88.4%였다.

[실시에 22]

150℃의 온도와 초기일산화탄소압 800psig 하에, 용량 300ml인 오토클레이브에 0.29g의 수산화리튬 0.72g의 초산 0.5g의 셀렌금속, 니트로벤젠 5ml 및 메탄올 65ml를 넣고 60분간 유지시켰다. 니트로벤젠 전환율은 100%이고, 우레탄수율은 81.2%였다.

[실시에 23]

용량 300ml인 오토클레이브에 하기물질들 넣고 염기 및(또는) 물을 함께 사용하여 실험했다.

니트로벤젠 10ml, 메탄올 30ml, 1,4-디옥산 35ml 및 셀렌금속 0.5g.

모든 반응은 초기일산화탄소압 2,600psig하에 200℃의 온도에서 30분간 진행시켰다. 다음의 표는 반응에 사용된 염기 및(또는) 물과 니트로벤젠의 전환율을 나타낸다.

염 기	니트로벤젠 전환율(%)
초산나트륨 3수화물 1g	100
초산나트륨(용융된것) 1g	8
초산나트륨(용융된것) 1g 및 물 0.2g	100
수산화나트륨 0.48g 및 초산 0.72g	91
무수초산칼륨 1g	50
무수초산칼륨 1g 및 물 0.2g	100
염기부재하	
물부재하	9
물 0.2g	64

[실시에 24]

용량 300ml의 오토클레이브에 수산화리튬 0.29g, 초산 0.72g, 셀렌금속 0.50g, 니트로벤젠 10.7g, 메탄올 30ml 및 35ml의 디옥산을 넣고, 초기일산화탄소압 2,600psig 하에 200℃의 온도에서 30분간 유지시켰다. 반응이 끝난후 전환율은 100%이고 생성물의 수율은 70%였다.

[실시에 25]

용량 300ml의 오토클레이브에 수산화리튬 0.29g, 초산 0.72g, 셀렌금속 0.5g, 아족시벤젠 19.8g, 메탄올 30ml 및 35ml의 디옥산을 넣고 초기일산화탄소압 2600psig하에 200℃에서 30분간 유지시켰다. 반응이 끝난후, 전환율은 86%, 생성물수율은 69%였다.

본 발명의 방법에 의해 상응하는 디우레탄이 제조되는 것을 나타내기 위해서 2,4-디니트로톨루엔을 사용하여 많은 실험을 행했다. 2,4-디니트로톨루엔의 사용을 보여주는 다음의 실시예는, 조건이나 시약을 널리 변화시킴으로써 때로는 낮은 수율과 원치않는 부산물이 다량 생성되기도 한 수많은 실험으로 부터 선택한 것이다.

다음의 실시예에 기술한 실험은 전환율과 원하는 생성물의 수율이 높은 것들이다. 모든 실험은 일산화탄소압 800psig(초기압력)에서 300ml용량인 316 스테인레스강 교반 압력용기내에서 수행했다.

[실시예 26]

2,4-디니트로톨루엔 10.9g(0.06몰), 에틸알코올 65ml(1.11몰), 수산화칼륨 0.56g(0.01몰), 초산 0.6g(0.01몰) 및 셀렌금속 분말 0.5g(0.006몰)으로 구성된 반응혼합물을 반응기에 넣고 일산화탄소로 가압했다. 170℃의 반응온도에서 15분동안 반응시켜 100%의 디니트로톨루엔 전환율과 72%의 디우레탄수율을 얻었다. 유사한 방법으로, 150℃에서 60분간 반응시켜 디니트로톨루엔 전환율 100%, 디우레탄 수율은 72를 얻었다.

[실시예 27]

2,4-디니트로톨루엔 10.9g(0.06몰), 에틸알코올 35ml(0.6 몰), 트리에틸아민 30ml(0.21몰) 및 셀렌금속 분말 0.5g(0.006몰)의 혼합물을 반응기에 넣고 일산화탄소로 800psig까지 가압했다. 150℃의 반응온도에서 60분이 지난후 디니트로톨루엔의 전환율은 100%, 디우레탄 수율은 73%, 그리고 니트로기 하나가 치환되지 않은 모노우레탄수율은 3%였으며, 생성물의 총수율은 76%였다.

[실시예 28]

2,4-디니트로톨루엔 10.9g(0.06몰), 에틸알코올 35ml(0.6몰), 피리딘 30ml(0.37몰), 수산화칼륨 0.56g(0.01몰), 초산 0.60g(0.1몰), 셀렌금속분말 0.05g(0.0006몰)로 구성된 혼합물을 반응기에 넣고, 일산화탄소로 800psig까지 가압했다. 160℃로 60분간 반응시킨후, 디니트로톨루엔의 전환율은 100%이고 생성물로 니트로아미도톨루엔의 2이성체가 1%, 니트로 모노우레탄 19% 및 디우레탄 71%로서, 우레탄의 총수율 혹은 선택율은 90%였다.

촉매로서 셀렌금속분말 대신 이산화셀렌 0.072g(0.006몰)을 사용하고, 150℃에서 50분간 유사하게 반응시켰다. 디니트로톨루엔은 100% 전환되고 생성물 수율은 니트로아미노톨루엔 3%, 모노우레탄 34%, 디우레탄 56%였다.

[실시예 29]

2,4-디니트로톨루엔 10.9g(0.06몰), 에틸알코올 65ml(1.11몰), 수산화칼륨 1.12g(0.02몰), 초산 1.2g(0.02몰) 및 셀렌금속분말 0.05g(0.0006몰)으로 구성된 혼합물을 반응기에 넣고 일산화탄소로 800psig까지 가압했다. 150℃에서 20분동안 반응시켰으며, 100%의 디니트로톨루엔 전환율을 얻었다. 생성물의 수율은 모노우레탄 70중량 %와 디우레탄 19 중량%로서 우레탄의 총선택율은 89%였다. 다른 시약을 동일하게하고 수산화칼륨 1.68g(0.03몰) 및 초산 1.80g(0.03몰)을 사용하여 유사하게 반응시킴으로써, 150℃에서 50분 지난후에 100%의 디니트로톨루엔 전환율을 얻었으며, 생성물수율은 니트로아미노톨루엔 3%, 모노우레탄 50%, 디우레탄 44%로서 우레탄의 선택율은 94%였다.

[실시예 30]

10.9g(0.06몰)의 2,4-디니트로톨루엔 35ml(0.6몰)의 에틸알코올, 15ml(0.19몰)의 피리딘 15ml(0.11몰)의 트리에틸아민 및 0.05g의 셀렌금속분말(0.0006몰)로된 혼합물을 반응기에 넣고 일산화탄소로 800psig까지 가압했다. 160℃에서 60분간 반응시켜 디니트로톨루엔 전환율 100%를 얻었으며, 생성물 수율은 니트로아미노톨루엔 8%, 모노우레탄 63% 및 디우레탄 15%로서 우레탄의 총수율은 78%였다. 똑같은 반응혼합물에 0.01g을 가해 160℃에서 40분 반응시켰을때, 디니트로톨루엔의 전환율은 98%였고 생성물 수율은 니트로아미노톨루엔 14%, 모노우레탄은 75% 및 디우레탄 18%로서, 우레탄 총수율은 93%였다.

[실시예 31]

우레탄 연속 합성을 행하기 위해, 실험공장규모의 장비를 만들었다. 여기서 액체반응체는 계산량보다 과량의 일산화탄소와 함께 1,000psig에서 조작되는 교반탱크 반응기로 펌핑된다. 이 액체 혼합물을, 상품등급의 디니트로톨루엔 10 중량%(80%의 2,4-디니트로톨루엔과 20%의 2,6-디니트로톨루엔), 상품등급의 에탄올 87 중량%(2% 벤젠을 함유한 변성에탄올), 초산 1중량%, 수산화칼륨 1중량%, 그리고 가용성 촉매인 이산화셀렌 1중량%로 보통 구성된다. 여러 조건에서 얻어진 결과로부터 본 시스템의 최적 조작조건은 반응온도 350°F(177℃), 반응시간 30분, 압력수준 1,000psig임을 알게 되었다. 이러한 조건하에서 디니트로톨루엔 전환율은 100%였고 디우레탄에 대한 선택율은 90~95%였다. 350°F 이하 예컨대 325°F의 온도에서는 전환율은 체류시간의 함수로 나타났으며, 325°F에서 체류시간이 1시간, 1/2시간, 1/4시간으로 감소될때 전환율은 각각 100%, 90%, 76%로 감소되었다. 또한 350°F이하의 온도에서 30분 이상 반응시키게 되면 디우레탄의 수율은 일반적으로 낮아지고 품질이 낮은 제품이 얻어졌다. 최적 조건에서는 촉매농도가 낮은 경우에도 디우레탄의 전환이 신속히 일어났으며, 예를들어 공급물중 셀렌 촉매가 0.07중량%만 존재할때에도 90%의 전환율이 얻어졌다.

이러한 연속공정들은 본 발명의 방법이 공업적 견지에서 우수한 것임을 입증해준다.

다음의 실시예들은 아민의 제조를 나타내고자 기술한 것이다. 이 실시예들은 생성물의 하나로서 아민의 제조된 많은 공정들은 단지 예시하고 있을 뿐이며, 앞의 불연속 공정에 대한 실시예에 사용한 동일한 유형의 장치와 방법을 여기서도 사용할 수 있다.

[실시예 32]

용량 300ml의 316 스테인레스강 교반오토클레이브에 니트로 벤젠 12.0g(0.098몰), 메탄올 79g(2.46몰) 황(분말) 2.0g(0.062몰), 초산나트륨 3수화물물 1.0g(0.073 및) 및 피리딘 1.6g(0.02몰)을 넣었다. 이

오토클레이브를 일산화탄소로 초기에 800psig까지 가압하고 반응혼합물을 220℃에서 2시간동안 유지시켰다. 주위 온도 및 압력까지 강하시켰을때 니트로벤젠 77.4몰%가 전환되었으며 아닐린의 수율은 55.6몰%, 우레탄의 수율은 6.5몰%였다.

[실시예 33]

용량 300ml인 동일한 오토클레이브 10ml에(0.098몰)의 니트로벤젠, 100ml의 메틸알코올, 1g의 초산나트륨 및 1g의 황분말을 넣었다. 이 반응기를 일산화탄소로 500psig까지 가압하고 220℃에서 10분간 반응시켰다. 니트로벤젠은 35.5몰% 전환되고, 아닐린의 선택율 즉 수율은 30.4몰%였으며, 우레탄의 수율은 39.3%였다.

[실시예 34]

10.9g의 2,4-니트로톨루엔, 100ml의 에틸알코올, 1.28g의 초산칼륨 1수화물 및 0.5g의 황분말로 구성된 혼합물을 300ml 반응기에 넣었다. 일산화탄소로 500psig까지 가압하고 200℃에서 한시간동안 반응시켜 44.8몰%의 2,4-디니트로톨루엔 전환율을 얻었다. 전환된 디니트로톨루엔을 기준으로한 %선택율은, 하나의 니트로기가 치환되지 않은 상태로 남아있는 2개의 모노우레탄 이성체에 대해 40.2%, 니트로아미노톨루엔 이성체는 41%, 그리고 디우레탄은 약 1.5%미만이었다.

[실시예 35]

2,4-디니트로톨루엔 10.9g, 에틸알코올 35ml, 피리딘 30ml, 물 1g 및 셀렌금속 분말 0.012g로 구성된 반응혼합물을 반응기에 넣고 일산화탄소로 800psig까지 가압했다. 150℃에서 90분간 반응시켜 디니트로톨루엔의 전환율 83%를 얻었다. 흔적량의 디우레탄과 함께 모노우레탄의 수율은 14%였으며, 니트로아미노톨루엔의 수율은 78%였다.

물 0.4g과 셀렌분말 0.015%를 사용하는것 이외에는 앞서는 조작과 똑같은 조건으로 제2의 반응을 수행했다. 디니트로톨루엔은 90% 전환되고, 흔적량의 디우레탄과 함께 모노우레탄의 수율은 55%였고, 니트로아미노톨루엔은 46%의 수율로 얻었다.

이상 설명한 바와같이, 본 발명은 목적물을 얻는데 매우 유익한 공정이며, 비교적 낮은 조작온도와 압력에서 비교적 짧은 시간내에 우레탄 생성물과 아민 부산물을 높은 수율로 얻을 수 있는 공업적인 제조방법이다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

하나 이상의 히드록실기를 함유하는 유기화합물을 촉매 존재하에 고온고압에서 일산화탄소 및 유기 질소 화합물과 반응시켜 우레탄을 제조함에 있어서, 촉매가 셀렌, 황, 셀렌화합물, 황화합물 또는 그의 혼합물과, 염기나 물중의 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 우레탄의 제조방법.

**도면**