

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 2월 3일 (03.02.2022)



(10) 국제공개번호
WO 2022/025554 A1

- (51) 국제특허분류: *C08G 65/325* (2006.01) *C07D 407/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/009624
- (22) 국제출원일: 2021년 7월 26일 (26.07.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0092960 2020년 7월 27일 (27.07.2020) KR
- (71) 출원인: 한진케미칼 주식회사 (HANJIN-CHEMICAL CO.,LTD.) [KR/KR]; 45009 울산시 울주군 온산읍 화산로 110-24, Ulsan (KR). 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141 (장동), Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 이동훈 (LEE, Donghoon); 44205 울산시 북구 달천로 103-19, 203동 1701호, Ulsan (KR). 홍명식 (HONG, Myeongsik); 50594 경상남도 양산시 회현1길 48, 108동 1704호, Gyeongsangnam-do (KR). 윤주연 (YUN, Juyeon); 44665 울산시 남구 대공원로 157, C동

905호, Ulsan (KR). 정유진 (JUNG, Yu Jin); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 박종목 (PARK, Jong Mok); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 황가은 (HWANG, Ga Eun); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

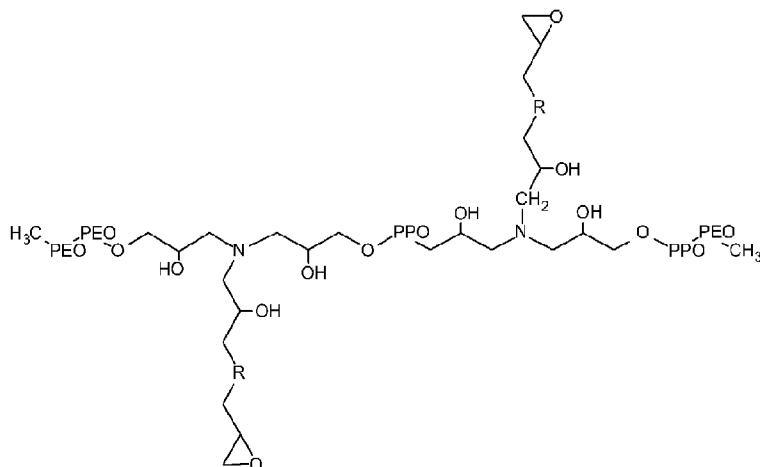
(74) 대리인: 특허법인 주원 (B&IP-JOOWON PATENT AND LAW FIRM); 06050 서울시 강남구 언주로 711, 건설회관 9층 (논현동), Seoul (KR).

(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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: MONOAMINE COMPOUND FOR SYNTHESIZING EMULSIFIER

(54) 발명의 명칭: 유화제 합성용 모노아민 화합물



(57) Abstract: The present invention relates to a monoamine compound and, specifically, to a monoamine compound for synthesizing an emulsifier. The monoamine compound according to the present invention has an adjustable ratio of ethylene oxide and propylene oxide, so that a multi-chain type surfactant having properties suitable for purposes can be synthesized through the monoamine compound of the present invention, and thus is applicable to various resins. The multi-chain type surfactant can form micelles even at a lower application concentration compared with a single-chain type surfactant or a block copolymer surfactant, and thus can exhibit excellent emulsification performance and can minimize the amount of a surfactant used in the preparation of aqueous epoxy.

(57) 요약서: 본 발명은, 모노아민 화합물에 관한 것으로, 특히, 유화제 합성용 모노아민 화합물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 모노아민 화합물은 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 비를 조절할 수 있어, 본 발명의 모노아민 화합물을 통해 용처에 적합한 물성을 갖는 멀티체인형 계면활성제를 합성할 수 있어 다양한 수지에 적용이 가능하다. 상기 멀티체인형 계면활성제는 일쇄형 계면활성제 또는 블록코폴리머 계면활성제에 비해 낮은 적용 농도에서도 미셀을 형성할 수 있어 우수한 유화성능을 발현할 수 있고 수성 에폭시 제조 시 계면활성제의 사용량을 최소화할 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2022/025554 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 유화제 합성용 모노아민 화합물

기술분야

- [1] 본 발명은, 모노아민 화합물에 관한 것으로, 특히, 유화제 합성용 모노아민 화합물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 건강, 환경 및 안전상의 이유로 친환경적인 제품에 관심이 증가되고 있다. 합성수지를 제조 및 활용할 때 사용되는 휘발성 물질은 자연환경을 파괴하는 것은 물론이고 인체에 악영향을 미치기 때문에, 이를 친환경적으로 대체할 수 있는 기술이 절실히 요구되고 있다.
- [3] 에폭시 수지는 고유의 내약품성, 내수성, 내마모성 등의 성능이 우수하여 건축, 토목 구조물의 내벽, 외벽, 또는 바닥재로 이용되며 특히 바닥면에 색을 부여하거나 차량이나 보행자의 이동에 따라 바닥의 훼손을 방지하고, 바닥으로부터 분진 등이 발생하는 것을 막기 위한 목적으로 널리 사용되는 수지이다.
- [4] 그러나 유기용제를 사용하는 에폭시 수지는 냄새와 독성이 있어 밀폐된 공간에서의 작업이 어렵고 인체의 건강 및 환경적인 문제를 발생시킨다는 한계가 있다. 이에, 이를 보완하기 위하여 에폭시수지를 수성화한 수성 에폭시가 개발되었으며, 인체에 유해한 유기용제를 사용하지 않아 작업 안정성이 높고 친환경적인 장점을 가져 국내외 관련 시장의 규모가 꾸준히 성장하고 있다.
- [5] 수성 에폭시를 제조하기 위한 방법으로는 유화제를 통해 에폭시 수지를 분산시키거나, 에폭시 수지에 친수성 치환기를 도입하는 방법 등이 있다. 이와 관련하여, 한국등록특허 제 10-1870910 호는 친수기를 갖는 공중합체 및 실리콘계 계면활성제를 에폭시 수지와 혼합하여 수성화한 친환경 수용성 도료 조성물을 제시하고 있고, 한국등록특허 제 10-0938432 호는 폴리에테르글리콜 화합물과 비스페놀 에폭시 화합물을 반응시켜 부착성, 광택, 및 자연 건조성이 우수한 수성 에폭시 수지를 제조하고 있다.
- [6] 그러나, 여전히 시중의 수성 에폭시 수지는 시장에서 요구되는 물성이 불충분하여 이를 현장에 적용하기 어려운 것이 현실이며, 위 수성 에폭시 수지를 구성하는 계면활성제에 대하여는 연구 개발이 미흡한 실정이다. 따라서, 낮은 농도에서도 우수한 계면활성 효과를 나타내고, 도막 형성 시 도막의 물성을 향상시킬 수 있는 계면활성제 및 이를 높은 수율로 제조할 수 있는 제조방법에 대한 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 모노아민 화합물은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된

것으로서, 멀티체인형 유화제 제조에 활용할 수 있는 유용한 물질인 모노아민 화합물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

- [8] 본 발명은 또한 상기한 명확한 목적 이외에 이러한 목적 및 본 명세서의 전반적인 기술로부터 이 분야의 통상인에 의해 용이하게 도출될 수 있는 다른 목적을 달성함을 그 목적으로 할 수 있다.

기술적 해결방법

- [9] 본 발명의 모노아민 화합물은 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [10] [화학식 1]
- [11] $R^1-(EO)_m(PO)_n-Z-NH_2$
- [12] 상기 화학식 1에서,
- [13] 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 포화 또는 불포화 알킬기이고,
- [14] 상기 EO는 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)이고,
- [15] 상기 PO는 프로필렌 옥사이드(Propylene oxide)이고,
- [16] 상기 m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이고,
- [17] 상기 Z는 탄소수 2 내지 5의 선택적으로 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌옥시이거나 존재하지 않을 수 있음.
- [18] 그리고, 상기 Z는 탄소수 3 내지 4, 바람직하게는 3일 수 있다.
- [19] 그리고, 상기 Z는 $OCH_2CH(OH)CH_2$ 일 수 있다.
- [20] 그리고, 상기 R^1 은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기일 수 있다.
- [21] 또한, 상기 m과 n의 비가 1:1 내지 8:1, 또는 2:1 내지 6:1, 또는 3:1 내지 5:1일 수 있다.
- [22] 또한, 상기 모노아민 화합물의 수평균분자량이 1000 내지 6000, 또는 2000 내지 5000, 또는 2600 내지 4600일 수 있다.
- [23] 한편, 본 발명의 모노아민 화합물의 제조방법은,
- [24] (A) 화학식 $R^1-(EO)_m(PO)_n-OH$ 로 표시되는 알코올 화합물을 에피클로로히드린(Epichlorohydrin)과 반응시키는 단계; 및
- [25] (B) 상기 단계 (A)의 생성물을 암모니아와 반응시키는 단계;를 포함하는 모노아민 화합물의 제조방법으로서, 상기 모노아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [26] [화학식 1]
- [27] $R^1-(EO)_m(PO)_n-Z-NH_2$
- [28] 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 포화 또는 불포화 알킬기이고,
- [29] 상기 EO는 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)이고,
- [30] 상기 PO는 프로필렌 옥사이드(Propylene oxide)이고,
- [31] 상기 m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이고,
- [32] 상기 Z는 탄소수 2 내지 5의 선택적으로 치환된 하이드로카빌 또는

하이드로카빌옥시이거나 존재하지 않을 수 있음.

- [33] 그리고, 상기 단계 (A)는 질소 분위기를 만든 후 50 내지 70 °C에서 반응시킬 수 있다.
- [34] 또한, 상기 단계 (A)는 상기 알코올 화합물 1 몰부 및 상기 에피클로로히드린 1 내지 20 몰부, 또는 1 내지 18 몰부, 또는 1 내지 12 몰부를 혼합할 수 있다.
- [35] 그리고, 상기 단계 (A)는 상기 알코올 화합물 1 몰부 및 상기 에피클로로히드린 1 내지 4 몰부, 또는 1.2 내지 3 몰부, 또는 1.8 내지 2.2 몰부를 혼합할 수 있다.
- [36] 그리고, 상기 단계 (A)는 5 내지 40 시간, 또는 12 내지 36 시간, 또는 20 내지 26 시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [37] 그리고, 상기 단계 (A)는, 상기 반응 후 과량의 아세톤을 투입하고 30 내지 70 °C, 또는 40 내지 60 °C에서 회전 증발시킨 후 진공 건조하여 용매를 제거할 수 있다.
- [38] 또한, 상기 단계 (A)는 염기 조건 하에서 수행되고, 테트라부틸암모늄브로마이드(Tetrabutylammonium bromide; TBAB)를 첨가하여 반응시킬 수 있다.
- [39] 그리고, 상기 테트라부틸암모늄브로마이드는 상기 알코올 화합물 100 몰부에 대하여 0.01 내지 2 몰부, 또는 0.1 내지 1 몰부, 또는 0.4 내지 0.8 몰부 혼합할 수 있다.
- [40] 또한, 상기 단계 (A)는, 보론 트리플루오라이드 디에틸에테레이트(Boron trifluoride diethyl etherate)를 첨가하여 반응시킬 수 있다.
- [41] 그리고, 상기 반응 후 NaOH를 투입하여 30 내지 90 분 동안 50 내지 70 °C에서 교반 후 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [42] 그리고, 상기 보론트리플루오라이드에테레이트는 상기 알코올 화합물 100 몰부에 대하여 0.1 내지 5 몰부, 또는 0.4 내지 2 몰부, 또는 0.8 내지 1.4 몰부 혼합할 수 있다.
- [43] 그리고, 상기 단계 (B)는 상기 단계 (A)에서 생성된 화합물을 용매에 용해시킨 후 암모니아 수용액을 혼합하여 80 내지 160 °C, 또는 90 내지 120 °C, 또는 95 내지 110 °C에서 10 내지 20 시간, 또는 12 내지 18 시간, 또는 14 내지 16 시간 동안 교반하여 반응시킬 수 있다.
- [44] 또한, 상기 단계 (B)는 상기 단계 (A)에서 생성된 화합물과 암모니아 수용액을 혼합하여 1 내지 72 시간, 12 내지 60 시간, 18 내지 48 시간, 또는 20 내지 36 시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [45] 그리고, 상기 단계 (B)는 20 내지 120 °C, 40 내지 100 °C, 또는 50 내지 80 °C에서 수행될 수 있다.
- [46] 또한, 단계 (A)에서 생성된 화합물과 암모니아 수용액을 혼합하기 전에 클리시딜 에테르 화합물에 에탄올을 투입할 수 있다.
- [47] 또한, 상기 m과 n의 비가 1:1 내지 8:1, 또는 2:1 내지 6:1, 또는 3:1 내지 5:1일 수 있다.

- [48] 또한, 모노아민 화합물의 제조방법은 상기 알코올 화합물의 m과 n의 비를 조절하여 상기 모노아민 화합물의 HLB를 조절할 수 있다.
- [49] 그리고, 상기 알코올 화합물은, R'OH를 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드와 반응시켜 제조할 수 있다.
- [50] 그리고, 상기 단계 (B)는, 단계 (A)의 생성물 1 중량부 및 상기 암모니아 10 내지 25 중량부, 바람직하게는 14 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 16 내지 18 중량부를 혼합하여 반응시킬 수 있다.

발명의 효과

- [51] 본 발명에 따른 모노아민 화합물은 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 비를 조절할 수 있어, 본 발명의 모노아민 화합물을 통해 용처에 적합한 물성을 갖는 멀티체인형 계면활성제를 합성할 수 있으며 다양한 수지에 적용이 가능하다.
- [52] 본 발명의 모노아민 화합물을 통해 제조된 멀티체인형 계면활성제는 일쇄형 계면활성제 또는 블록 코폴리머 계면활성제에 비해 낮은 적용 농도에서도 미셀을 형성할 수 있어 우수한 유화성능을 발현할 수 있고 수성 에폭시 제조 시 계면활성제의 사용량을 최소화할 수 있다.
- [53] 특히 상기 멀티체인형 계면활성제 또는 유화제는 에폭시 수지를 유화하기 위해 특성화되어 있으며, 계면활성제 내에 잔존하는 에폭시기가 경화반응에 참여하여 계면활성제의 용출 등에 의한 에폭시 도막 물성 저하 문제를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [54] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 모노아민 화합물을 이용하여 합성한 멀티체인형 유화제의 구조식이다.
- [55] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올 화합물의 NMR 분석 결과이다.
- [56] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올 화합물의 NMR 분석 결과이다.
- [57] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올 화합물의 NMR 분석 결과이다.
- [58] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올 화합물의 FT-IR 분석 결과이다.
- [59] 도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 글리시딜 에테르의 NMR 분석 결과이다.
- [60] 도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 글리시딜 에테르의 NMR 분석 결과이다.
- [61] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 EO/PO 모노아민의 ^1H -NMR 분석 결과이다.
- [62] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 EO/PO 모노아민의 ^{13}C -NMR 분석 결과이다.
- [63] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 EO/PO 모노아민의 ^1H -NMR 분석 결과이다.
- [64] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 EO/PO 모노아민의 ^{13}C -NMR 분석 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [65] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세히 설명한다.
- [66] 다만, 아래는 특정 실시예들을 예시하여 상세히 설명하는 것일 뿐, 본 발명은 다양하게 변경될 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있기 때문에, 예시된 특정 실시예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [67] 또한, 하기의 설명에서는 구체적인 구성요소 등과 같은 많은 특정사항들이 설명되어 있는데, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐 이러한 특정 사항들 없이도 본 발명이 실시될 수 있음은 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다 할 것이다. 그리고, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [68] 그리고, 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [69] 본 출원에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [70] 본 출원에서, '포함하다', '함유하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소(또는 구성성분) 등이 존재함을 지칭하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.
- [71] **모노아민 화합물**
- [72] 본 발명의 모노아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [73] [화학식 1]
- [74] $R^1-(EO)_m(PO)_n-Z-NH_2$
- [75] 상기 화학식 1에서, 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 포화 또는 불포화 알킬기이고, 상기 EO는 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)이고, 상기 PO는 프로필렌 옥사이드(Propylene oxide)이고, 상기 m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이고, 상기 Z는 탄소수 2 내지 5의 선택적으로 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌옥시이거나 존재하지 않을 수 있다.

- [76] 그리고, 상기 R¹은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기일 수 있으며, 바람직하게는 메틸기일 수 있다.
- [77] 본 명세서에 있어서, 하이드로카빌이란 수소원자가 하나 이상 제거된 탄소라디칼을 의미하고, 하이드로카빌옥시란, 상기 하이드로카빌기를 구성하는 탄소에 산소가 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [78] 상기 Z는 탄소수 2 내지 5, 바람직하게는 3 내지 4, 더욱 바람직하게는 3의 하이드록실기로 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌옥시일 수 있으며, 특히 상기 Z는 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ 일 수 있다. 또한, 상기 Z는 존재하지 않을 수 있으며, 이 경우 모노아민 화합물은 $\text{R}^1\text{-(EO)}_m(\text{PO})_n\text{-NH}_2$ 와 같이 표시될 수 있다.
- [79] 본 발명의 모노아민은 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide; EO), 및 프로필렌 옥사이드(propylene oxide; PO)를 포함하고, 이들을 반복단위로 할 수 있는 것을 특징으로 한다. 상기 $(\text{EO})_m(\text{PO})_n$ 는 EO와 PO로 구성되는 공중합체 구조를 말하는 것으로 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 또는 교대 공중합체일 수 있다. 상기 EO 및 PO의 비율을 조절하여 HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)를 조절할 수 있는 고성능 멀티체인형 유화제를 합성할 수 있으며, 비율에 따라 다양한 성능의 유화제를 합성할 수 있다. 따라서 적용하려는 에폭시 수지에 따라 적합한 유화제를 용이하게 제조할 수 있어 활용성이 높다.
- [80] 즉, 본 발명의 모노아민 화합물은 멀티체인형 유화제의 전구물질로서, 상기 모노아민 화합물을 반응물로 하는 화학반응을 통해 멀티체인형 유화제를 합성할 수 있다. 특히 본 발명의 모노아민 화합물이 갖고 있는 구조적 특성으로 인해 모노아민 화합물 사이의 브릿지를 통한 연결 또는 에폭시 수지의 결합 등을 형성하는 부가 반응이 용이하게 진행될 수 있다.
- [81] 상기 모노아민 화합물에서, EO와 PO의 비인 m과 n의 비는 1:1 내지 8:1일 수 있으며, 바람직하게는 2:1 내지 6:1, 더욱 바람직하게는 3:1 내지 5:1일 수 있다. 에폭시 수지를 안정하게 유화하거나 유화분산 이후 상분리, 침전 또는 응집 없이 안정한 상태로 분산상태를 유지하기 위해서는 상기 모노아민 화합물의 적절한 HLB 설정이 매우 중요하다. 여기서 HLB는 EO와 PO의 비에 따라서 결정되는데 EO 대 PO 비율이 상기 범위 미만인 경우에는 모노아민 화합물이 지나치게 소수화되고, 상기 범위를 초과하면 지나치게 친수화하게 되어 상기 모노아민 화합물로 제조된 에폭시 에멀전의 분산성이나 제조된 에멀전의 저장안정성 확보가 어려워진다.
- [82] 또한, 상기 모노아민 화합물의 수평균분자량은 1000 내지 6000, 또는 2000 내지 5000, 또는 2600 내지 4600일 수 있다. 평균분자량이 상기 범위 미만인 경우는 고상 에폭시 수지를 유화 시 유화 안정성이 저하되어 침전 등의 저장성에 문제가 발생할 수 있으며, 또한 도막 형성 시 내수성이 저하될 수 있다. 반면에, 평균분자량이 상기 범위를 초과하는 경우는 유화 시 점도가 높아져서 유화 공정을 진행하기가 어렵고 또한 유화 후에도 높은 점도로 인해서 주제와 경화제의 균일한 혼합이 어렵거나 도장 작업성이 저하되는 문제가 발생할 수

있다.

- [83] 한편, 본 발명의 모노아민 화합물의 제조방법은, (A) 화학식 $R^1-(EO)_m(PO)_n-OH$ 표시되는 알코올 화합물을 토실클로라이드(Tosyl Chloride) 또는 에피클로로히드린(Epichlorohydrin)과 반응시키는 단계; 및 (B) 상기 단계 (A)의 생성물을 암모니아와 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [84] 전술한 본 발명의 모노아민 화합물은 상기 알코올 화합물을 개질하여 제조할 수 있으므로, 상기 R^1 , EO, PO, m, n은 위에서 정의한 바와 같으며, 따라서 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 포화 또는 불포화 알킬기이고, 상기 EO는 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)이고, 상기 PO는 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)이고, 상기 m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수일 수 있다.
- [85] 그리고, 상기 R^1 은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기일 수 있다.
- [86] 또한, 상기 m과 n의 비가 1:1 내지 8:1, 바람직하게는 2:1 내지 6:1, 더욱 바람직하게는 3:1 내지 5:1, 더욱 더 바람직하게는 3:1 내지 4:1일 수 있다.
- [87] 본 발명의 모노아민 화합물 제조방법은, 상기 알코올 화합물의 m과 n의 비를 조절하여 상기 모노아민 화합물의 HLB를 조절할 수 있다. 더욱 구체적으로는, 상기 알코올 화합물은 R^1OH 와 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 반응시켜 제조할 수 있는데 이 때 EO 및 PO의 몰수를 조절하여 임의의 HLB 값을 갖는 1차 알코올을 합성할 수 있다. 상기 EO/PO가 조절된 1차 알코올의 분자량은 1000 내지 6000, 또는 2000 내지 5000, 또는 2600 내지 4600일 수 있다.
- [88] EO/PO가 조절된 알코올 화합물을 통해 모노아민을 합성하기 위하여, 상기 알코올 화합물의 하이드록실기를 암모니아와의 반응성이 우수한 작용기를 도입시키는 단계 (A)를 갖는다. 단계 (A)는 두 가지 방법을 통하여 수행할 수 있으며, 토실클로라이드를 이용하거나 에피클로로히드린을 이용할 수 있다.
- [89] 먼저 토실클로라이드를 이용하는 경우에 상기 단계 (A)는, 상기 알코올 화합물 100 몰부, 토실클로라이드 150 내지 300 몰부, 바람직하게는 150 내지 250 몰부, 더욱 바람직하게는 180 내지 220 몰부, 및 피리딘 150 내지 300 몰부, 바람직하게는 150 내지 250 몰부, 더욱 바람직하게는 150 내지 220 몰부를 혼합하는 단계일 수 있다.
- [90] 더욱 구체적으로는, 상기 알코올 화합물 100 몰부를 DCM 등 용매에 투입하고 0 °C에서 교반하고, 토실클로라이드 150 내지 300 몰부를 투입한 후 피리딘 150 내지 300 몰부를 투입하여 반응시킨다. 이 때 반응시간은 2 내지 4 시간이 바람직하다. 이 후 세척 및 정제 과정을 통해 생성물을 얻을 수 있다.
- [91] 상기 토실클로라이드는 알코올 화합물과 반응하여 알코올 화합물에 토실기를 형성할 수 있다. 따라서, 단계 (A)에 따른 중간 생성물은 $R^1-(EO)_m(PO)_n-OTs$ 와 같이 표시될 수 있다.
- [92] 반면에 에피클로로히드린을 이용하는 경우에 상기 단계 (A)는, 상기 알코올 화합물이 포함된 용액에 에피클로로히드린 투입 후 수산화나트륨을 투입하는 단계, 상기 알코올 화합물이 포함된 용액에 수산화나트륨 투입 후

에피클로로히드린을 투입하는 단계, 또는 상기 알코올 화합물과 수산화나트륨, 4차 암모늄염, 및 핵산을 혼합한 용액에 에피클로로히드린을 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

- [93] 그리고, 상기 단계 (A)는 질소 분위기를 만든 후 50 내지 70 °C에서 반응시킬 수 있다. 그리고, 상기 단계 (A)는 상기 알코올 화합물 1 몰부 및 상기 에피클로로히드린 1 내지 4 몰부, 또는 1.2 내지 3 몰부, 또는 1.8 내지 2.2 몰부를 혼합할 수 있다. 또한, 상기 단계 (A)는 5 내지 40 시간, 또는 12 내지 36 시간, 또는 20 내지 26 시간 동안 반응시킬 수 있다. 그리고, 상기 단계 (A)는, 상기 반응 후 과량의 아세톤을 투입하고 30 내지 70 °C, 또는 40 내지 60 °C에서 회전 증발시킨 후 진공 건조하여 용매를 제거할 수 있다.
- [94] 또한, 상기 단계 (A)는 염기 조건 하에서 수행되고, 테트라부틸암모늄브로마이드(Tetrabutylammonium bromide; TBAB)를 첨가하여 반응시킬 수 있다. 상기 테트라부틸암모늄브로마이드는 상기 알코올 화합물 100 몰부에 대하여 0.01 내지 2 몰부, 또는 0.1 내지 1 몰부, 또는 0.4 내지 0.8 몰부 혼합할 수 있다.
- [95] 한편, 상기 단계 (A)는, 보론티리플루오라이드에테레이트(Boron trifluoride diethyl etherate)를 첨가하여 반응시킬 수 있다. 이 경우, 상기 반응 후 NaOH를 투입하여 30 내지 90 분 동안 50 내지 70 °C에서 교반 후 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다. 그리고, 상기 보론티리플루오라이드에테레이트는 상기 알코올 화합물 100 몰부에 대하여 0.1 내지 5 몰부, 또는 0.4 내지 2 몰부, 또는 0.8 내지 1.4 몰부 혼합할 수 있다.
- [96] 상기 단계 (A) 이후, 상기 단계 (B)는, 암모니아를 통해 알코올 화합물에 아민기를 도입하는 반응일 수 있으며, 구체적으로는 단계 (A)의 생성물 1 중량부 및 상기 암모니아 10 내지 25 중량부, 바람직하게는 14 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 16 내지 18 중량부를 혼합하여 반응시킬 수 있다.
- [97] 구체적으로는, 상기 단계 (B)는 상기 단계 (A)에서 생성된 글리시딜 에테르 화합물을 용매에 용해시킨 후 암모니아 수용액을 혼합하여 80 내지 160 °C, 또는 90 내지 120 °C, 또는 95 내지 110 °C에서 10 내지 20 시간, 또는 12 내지 18 시간, 또는 14 내지 16 시간 동안 교반하여 반응시킬 수 있다. 본 발명에 의한 모노아민 화합물의 제조방법에 의하면 수율을 현저히 향상시킬 수 있으므로 제조 공정의 경제성 및 효율성을 제고할 수 있고 기술 상용화에 유리한 점을 갖는다.
- [98] 또 다른 본 발명의 모노아민 화합물 제조방법은, (A) 화학식 $R^1-(EO)_m(PO)_n-OH$ 표시되는 알코올 화합물을 에피클로로히드린(Epichlorohydrin)과 반응시키는 단계; 및 (B) 상기 단계 (A)의 생성물을 암모니아와 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 단계 (A)는 상기 알코올 화합물 1 몰부 및 상기 에피클로로히드린 1 내지 20 몰부, 또는 1 내지 18 몰부, 또는 1 내지 12 몰부를 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [99] 또한, 상기 단계 (B)는 상기 단계 (A)에서 생성된 화합물과 암모니아 수용액을

혼합하여 20 내지 120 °C, 40 내지 100 °C, 또는 50 내지 80 °C에서 1 내지 72 시간, 12 내지 60 시간, 18 내지 48 시간, 또는 20 내지 36 시간 동안 반응시키는 단계일 수 있고, 상기 암모니아 수용액은 20 내지 40 %, 24 내지 36 %, 또는 28 내지 32 %일 수 있다. 상기 암모니아 수용액을 단계 (A)에서 생성된 화합물과 혼합하기 전에, 단계 (A)에서 생성된 화합물에 에탄올을 투입할 수 있다. 상기 단계 (A)에서 생성된 화합물은 글리시딜 에테르이거나 염화물일 수 있다.

- [100] 상기 에탄올을 투입하지 않는 경우 글리시딜 에테르 화합물과 상기 암모니아 수용액의 몰비는 1: 40 내지 60, 1: 42 내지 58, 또는 1: 48 내지 53일 수 있다. 반면, 에탄올을 먼저 투입하는 경우 에탄올 투입량은 글리시딜 에테르 1 몰부에 대하여 10 내지 40 몰부, 12 내지 30 몰부, 또는 16 내지 26 몰부일 수 있고, 암모니아 수용액 투입량은 글리시딜 에테르 화합물 1 몰부에 대하여 8 내지 20 몰부, 10 내지 18 몰부, 11 내지 15 몰부일 수 있다.

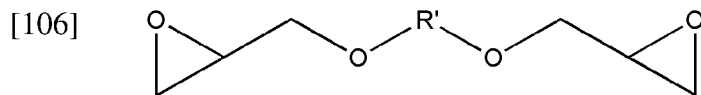
[101] 멀티체인형 계면활성제

- [102] 한편, 상기의 본 발명의 모노아민 화합물을 통해 멀티체인형 계면활성제를 제조할 수 있으며, 상기 멀티체인형 계면활성제(에폭시 유화제)의 제조방법은, (a) 하기 화학식 1로 표시되는 모노아민 화합물과 하기 화학식 2로 표시되는 디글리시딜에테르 화합물을 반응시키는 단계; 및 (b) 상기 단계 (a)의 생성물과 에폭시 수지를 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[103] [화학식 1]

[104] $R^1-(EO)_m(PO)_n-Z-NH_2$

[105] [화학식 2]



- [107] 전술한 본 발명의 멀티체인형 에폭시 유화제는 상기 모노아민 화합물을 개질하여 제조할 수 있으므로, 상기 R^1 , EO, PO, m, 및 n은 위에서 정의한 바와 같다.

- [108] 상기 모노아민 화합물과 결합을 형성하는 상기 디글리시딜에테르 화합물에 있어서, 상기 R' 은 $(R''O)_rR''$ 로 표시될 수 있고, 상기 R'' 은 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, 상기 r은 0 내지 60, 또는 0 내지 50, 또는 0 내지 40의 정수일 수 있다. 특히 상기 디글리시딜에테르는 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르(PPGDGE)일 수 있다.

- [109] 그리고, 상기 디글리시딜에테르 화합물의 수평균분자량은 100 내지 1000, 바람직하게는 150 내지 900, 더욱 바람직하게는 200 내지 800일 수 있고, 에폭시당량이 200 내지 400 g/eq, 또는 300 내지 360 g/eq일 수 있다. 디글리시딜에테르 화합물의 수평균분자량이 상기범위 미만인 경우 상용화된 제품을 적용하기 어렵고, 반면에 상기 범위를 초과할 경우는 유화제 내 친수성기의 비율이 낮아져서 에폭시 수지를 유화하기가 어려워지고 또한 제품

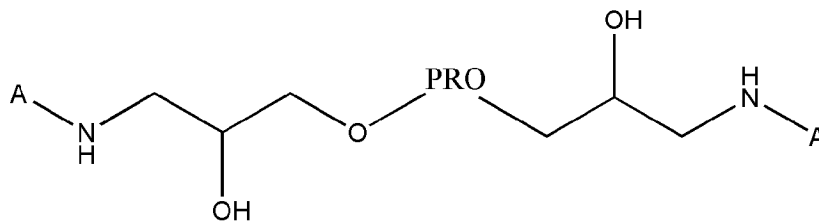
경화 시 경화 도막의 경도가 낮아지는 등 기계적 물성을 확보하기 어렵다.

- [110] 먼저, 상기 단계 (a)에서 상기 모노아민 화합물과 상기 디글리시딜에테르 화합물을 혼합하여 반응을 유도하는데, 이 때 아민의 질소가 에폭사이드에 전자를 제공하여 고리열림반응이 일어나면서 N-C 결합을 형성할 수 있다. 또한, 상기와 같은 반응 사이트가 디글리시딜에테르 1 분자당 2 곳 존재하여 2 당량의 모노아민 화합물과 반응하여 결과적으로 아민 사이를 연결하는 브릿지가 될 수 있다. 그리고, 상기 단계 (a)는, 상기 모노아민 화합물 100 중량부에 대하여 트리부틸아민 0.01 내지 0.1, 바람직하게는 0.02 내지 0.06, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량부를 더 첨가하여 반응시킬 수 있다.

- [111] 상기 단계 (a)를 통해 생성된 생성물을 멀티체인형 유화제 1단계 합성품이라고 지칭할 수 있으며, 상기 1단계 합성품은 하기 화학식 3과 같이 표시될 수 있으며, 2차 아민인 것을 특징으로 한다.

- [112] [화학식 3]

[113]



- [114] 상기 단계 (a)는 구체적으로, 상기 모노아민 화합물 100 중량부, 및 상기 디글리시딜에테르 화합물 10 내지 25 중량부, 바람직하게는 12 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 14 내지 18 중량부를 혼합하여 반응시키는 것일 수 있다.
- [115] 다음으로, 단계 (b)에서 상기 1단계 합성품과 에폭시 수지를 혼합하여 반응을 유도하고, 단계 (a)와 유사하게 아민의 질소가 에폭시 수지의 에폭사이드에 전자를 제공하여 고리열림반응이 일어나면서 N-C 결합을 형성할 수 있다. 또한, 상기와 같은 반응 사이트가 1단계 합성품 1 분자당 2 곳 존재하여 2 당량의 에폭시 수지와 반응하고 이를 통해 최종 생성물이 멀티체인 구조를 갖게 된다. 상기 단계 (b)를 통해 생성된 멀티체인형 에폭시 유화제는 3차 아민인 것을 특징으로 한다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 멀티체인형 에폭시 유화제의 구조를 나타낸 것이다.
- [116] 상기 단계 (b)의 반응물인 에폭시 수지는 Bisphenol A type, Bisphenol F type, Hydrogenated Bisphenol A type, Novolac type의 에폭시 수지일 수 있다. 또한, 상기 에폭시 수지의 당량은 100 내지 1200, 바람직하게는 150 내지 1100, 더욱 바람직하게는 170 내지 1000일 수 있다. 에폭시 수지의 수평균분자량이 상기 범위 미만인 경우 상용화되어 있지 않아서 신규 화합물로 별도 합성해야 하는 어려움이 있고, 반면에 상기 범위를 초과할 경우 취급이 어려울 뿐만 아니라 유화공정 시 점도가 상승하는 문제가 발생할 수 있다.
- [117] 상기 본 발명의 모노아민 화합물을 통해 제조된 멀티체인형 계면활성제는 일쇄형 계면활성제 또는 블록 코폴리머 계면활성제에 비해 낮은 적용

농도에서도 미셀을 형성할 수 있어 우수한 유화성능을 발현할 수 있고 수성 에폭시 제조 시 계면활성제의 사용량을 최소화할 수 있다. 특히 HLB 조절이 용이하여 다양한 에폭시 수지에 적용할 수 있고, 계면활성제 내에 잔존하는 에폭시기가 경화반응에 참여하여 계면활성제의 용출 등에 의한 에폭시 도막 물성 저하 문제점을 방지할 수 있다.

[118] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

[119] 실시예

[120] 제조예 1 내지 6: 1차 알코올 화합물 제조

[121] 교반 장치, 온도 제어 장치, 자동 도입 장치가 구비된 스테인리스

오토클레이브에 1 몰 알코올과 0.5 ~ 1 몰%의 수산화칼륨(KOH) 등의 알칼리 촉매를 주입하고, 110 °C, 1.3 kPa 에서 30 분간 탈수를 실시하였다. 탈수 후 질소 치환을 실시하고, 155 °C 까지 승온시킨 후, 에틸렌옥사이드(EO)를 3, 4, 또는 5 몰 주입하였다. 주입 종료 후, 155 °C에서 30 분간 반응을 실시하여 평균 부가 몰수가 각각 3, 4, 또는 5 몰인 에틸렌옥사이드 부가물을 얻었다. 그 후 에틸렌옥사이드 부가물을 130 °C 로 냉각시킨 후, 프로필렌옥사이드(PO)를 1 몰을 주입하였다. 주입 종료 후 130 °C 에서 3 시간 반응을 실시하여, 평균 부가 몰수가 에틸렌옥사이드 3, 4, 또는 5 몰, 프로필렌옥사이드 1 몰인 알킬렌옥사이드 부가물(에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 블록 부가물)을 얻었다. EO와 PO의 몰비에 따라 하기 표 1과 같이 제조예 1 내지 6의 1차 알코올 화합물 $\text{CH}_3\text{-(EO)}_m\text{(PO)}_n\text{-OH}$ 를 제조하였다.

[122] [표1]

	EO:PO
제조예 1	3:1
제조예 2	4:1
제조예 3	5:1
제조예 4	3:1
제조예 5	4:1
제조예 6	5:1

[123] 시험예 1: 알코올 화합물의 분자량 측정

[124] 상기 제조예 1 내지 6에서 제조한 알코올 화합물에 대하여 하기 분석 조건에 따라 GPC 분석을 실시하였으며, 그 결과 각 화합물의 분자량은 하기 표 2와 같았다.

[125] Column: Shodex GPC KF-805L

[126] Eluent: THF

[127] Flow rate: 1 ml/min

[128] Detector: RI

[129] Calibration: PS

[130] [표2]

	분자량
제조예 1	3000
제조예 2	2886
제조예 3	2830
제조예 4	4523
제조예 5	4080
제조예 6	3770

[131] 시험예 2: 알코올 화합물의 NMR 분석

[132] 상기 제조예 1 내지 3에서 제조한 알코올 화합물에 대하여 NMR 분석을 실시하였으며 그 결과는 각각 도 2 내지 4와 같다. 이를 통해 제조예 1 내지 3에서 목적하는 EO/PO 몰비(3:1, 4:1, 5:1)를 갖는 알코올 화합물이 잘 합성되었음을 알 수 있다.

[133] 시험예 3: 알코올 화합물의 FT-IR 분석

[134] 상기 제조예 1 내지 3에서 제조한 알코올 화합물에 대하여 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 5와 같다. 관측되는 피크와 대응되는 작용기는 하기 표 3과 같으며, 이를 통해 목적하는 EO/PO 1차 알코올 화합물이 잘 합성되었음을 알 수 있다.

[135] [표3]

Sample	Wavenumbers (cm ⁻¹)	Assignments
EO/PO3:14:1 5:1	3444	OH stretching
	2969, 2882, 2741, 2695	Stretching of aliphatic asymmetric and symmetric -CH ₂ -, -CH ₃
	1466	CH ₂ scissors vibration or CH ₃ antisymmetric deformation
	1359	CH ₃ symmetric deformation
	1342	COO ⁻ symmetric stretching
	1279, 1241	Stretching of C-O or Stretching of C-O-C
	1146, 1102, 1060	Stretching of C-OH or Antisymmetric stretching of C-O-C
	961	CH ₂ out-of-plane wag
	842	CH ₂ out-of-plane deformation

[136] 실시예 1: 글리시딜 에테르 합성(1) - TBAB 촉매 첨가

[137] 3Neck-RBF을 질소 분위기를 만든 후, 상기 제조예 1에서 제조한 알코올 화합물 20 g(0.01 mol)을 넣고, 온도를 60 °C로 승온하였다. 촉매 Tetrabutyl ammonium bromide(TBAB) 0.02 g(0.0625 mmol)과 50 w/v% NaOH 1.24 g(0.015 mol)을 넣고 교반한 후 Epichlorohydrin 1.564 ml(0.02 mol)을 5 분간 dropwise하여 24 시간(5, 12, 48시간) 동안 반응시켰다. 반응 후 과량의 Acetone을 투입하고, 50 °C에서 rotary evaporator 처리 후, 50 °C vacuum oven으로 용매를 제거하였다.

[138] 비교예 1: 글리시딜 에테르 합성(2) - TBAB 촉매 미첨가

[139] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 글리시딜 에테르를 합성하되, 촉매 TBAB를 첨가하지 않고 합성하였다.

[140] 시험예 4: TBAB 촉매 유무에 따른 수율 비교

[141] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 대하여 수율을 평가하기 위해 NMR 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 6, 7 및 하기 표 4와 같다. 도 6은 상기 실시예 1에 대한 반응시간에 따른 NMR 그래프이며, 도 7은 상기 비교예 1에 대한 반응시간에 따른 NMR 그래프이다. 이를 통해 반응시간이 증가할수록 촉매 유·무에 상관없이 수율은 증가하고, 촉매 존재하에서의 수율이 더 높은 것을 확인하였다. 다만 촉매 존재하에서는 24 h 반응시간에도 40 % 정도의 수율을 보이나, 촉매 무존재하에서는 48 h 반응시간에 31 % 수율을 보인 것을 통해 무촉매에서보다 촉매 존재 하에서 반응이 더 빨리 진행됨을 알 수 있다.

[142] [표4]

	반응시간에 따른 수율(%)		
반응시간(h)	12	24	48
실시예 1	31	40	41
비교예 1	24	26	31

[143] 실시예 2: 글리시딜 에테르 합성(3) - BF₃ 촉매 첨가

[144] 3Neck-RBF 내부를 질소 분위기를 만든 후, 상기 제조예 1에서 제조한 알코올 화합물 20 g(0.01 mol)을 넣고, 온도를 60 °C로 승온하였다. 촉매 Boron trifluoride ethyl etherate(BF₃ etherate) 0.0142 g(0.1 mmol)을 넣고 교반하고, Epichlorohydrin 1.564 ml(0.02 mol)을 5 분간 dropwise 한 후 24 시간 동안 반응시키고 상온으로 냉각하였다. 그 후 50 w/v% NaOH 1.635 g(0.02 mol)을 투입하고, 1 시간 동안 60 °C로 다시 승온하여 교반 후 냉각시켰다. 과량의 Acetone을 투입한 후, 50 °C에서 rotary evaporator 처리하고, 50 °C vacuum oven으로 용매를 제거하였다.

[145] 비교예 2: 글리시딜 에테르 합성(4) - BF₃ 촉매 미첨가

[146] 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 글리시딜 에테르를 합성하되, 촉매 BF₃를 첨가하지 않고 합성하였다.

[147] 시험예 5: 촉매 유무에 따른 수율 비교

[148] 상기 실시예 2 및 비교예 2에 대하여 수율을 평가하기 위해 NMR 분석을 실시하였으며, 반응 종결 직후 측정하였을 때 수율은 121 %이고, 반응 종결 후 rotary evaporator 처리 후 측정하였을 때 수율 110 %이었다.

[149] 실시예 3: 글리시딜 에테르 합성(5)

[150] 톨루엔 398.575 ml(3.75 mol)에 에피클로로히드린(Epichlorohydrin) 39.1ml(0.5mol)을 투입하여 혼합 용액을 만들고, 여기에 상기 제조예 1 내지 6에서 제조한 알코올 화합물 200 g(0.05 mol)을 투입하였다. 알코올 모두 녹은 것을 확인한 후, NaOH 파우더 20 g(0.5 mol)을 투입하고 60 °C로 승온 후, 10 시간 동안 반응시켰다. 이 때 각 반응시간 별로 일부 추출 후 NMR로 반응 정도를 관찰하였다. 반응 후 생성물을 분액깔때기에 옮겨 담아, 증류수(deionization water; DW) 500 ml 투입하고, NaCl 포화 수용액 10 ml을 투입 후 물리적으로 흔들어서 혼합분획(DW로 2회 반복)하였다. 수득한 DW 층을 MC 750 ml를 이용하여 추출(3회 반복)하고, 수득한 MC(Methyl chloride) 층에 Sodium sulfate 30 g 투입 후, 30 분간 교반하여 수분을 제거하였다. 이 후 감압 여과로 Sodium sulfate를 제거하고 50 °C water bath에 Rotary evaporator 처리하여 MC를 제거하였다. 수득한 생성물에 차가운 Diethyl ether를 투입하여 재결정화하고, 상층액은 버리고, 나머지 잔류 용매는 상온 Rotary evaporator 처리하여 제거하였다. 그 후 RT, Vacuum oven에서 건조하였다.

[151] 실시예 4: EO/PO 모노아민 화합물 제조(1)

- [152] 상기 실시예 3에서 제조한 글리시딜 에테르 0.01 mol에 29 % 암모니아 수용액 30 ml(0.51 mol)를 투입하고, 혼합물을 24 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 °C에서 rotary evaporator 처리 후, 50 °C vacuum oven으로 용매를 제거하고 EO/PO 모노아민 화합물을 얻었다.
- [153] 시험예 6: EO/PO 모노아민의 NMR 분석
- [154] 상기 실시예 4에 의해 제조된 모노아민 화합물 중 EO:PO가 4:1인 것에 대하여 반응시간 별로 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 분석을 실시하였으며, 그 결과는 각각 도 8 및 도 9와 같다. 이를 통해 모노아민 화합물이 잘 합성되었음을 확인하였다.
- [155] 실시예 5: EO/PO 모노아민 화합물 제조(2)
- [156] 상기 실시예 3에서 제조한 글리시딜 에테르 0.01 mol에 에탄올 10 g를 투입하고, 29 % 암모니아 수용액 7.3 ml(0.124 mol)를 투입하였다. 그 후 60 °C로 승온하여 24 시간 동안 반응시키고, 50 °C에서 rotary evaporator 처리 후, 50 °C vacuum oven으로 용매를 제거하고 EO/PO 모노아민 화합물을 얻었다.
- [157] 시험예 7: EO/PO 모노아민의 NMR 분석
- [158] 상기 실시예 5에 의해 제조된 모노아민 화합물 중 EO:PO가 4:1인 것에 대하여 반응시간 별로 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 분석을 실시하였으며, 그 결과는 각각 도 10 및 도 11과 같다. 이를 통해 모노아민 화합물이 잘 합성되었음을 확인하였다. 또한, 실시예 5에 따라 모노아민 화합물을 제조한 경우 반응속도를 향상시켜 합성 시간이 단축될 수 있는 것을 알 수 있다.
- [159] 실시예 6: 수성 에폭시 수지의 제조(1)
- [160] 온도계, 응축기, 교반기가 장착된 2 L 4 구 플라스크에 상기 실시예 3에 의해 제조된 EO/PO 모노아민 1000 g과 트리부틸아민(Tributylamine) 0.22 g을 투입 후 서서히 130 °C로 승온시키고 동온도에서 프로필렌글리콜 디글리시딜에테르(Propylene glycol diglycidyl ether(국도화인켄 DE-209, 에폭시당량 320 g/eq)) 104 g을 3 시간 동안 균일하게 적가 후 유지하였다. 이 후 에폭시 당량이 170,000 g/eq 이상임을 확인하고 1단계 합성품을 수득하였다.
- [161] 상기 1단계 합성품에 비스페놀 A(Bisphenol A) 에폭시 수지(국도 화학 YD-011, 에폭시 당량 475 g/eq) 306 g을 투입 후 에폭시 당량 변화가 없는 시점에서 반응을 종료하여 멀티체인형 에폭시 유화제(평균 분자량 8,000 내지 9,000)를 제조하였다.
- [162] 이후, 온도계, 응축기, 교반기가 장착된 1 리터 고속교반장치에 비스페놀 A 타입 에폭시 수지(국도 화학 YD-011, 에폭시 당량 475 g/eq) 336 g 및 메톡시 프로판올(Methoxy propanol) 35 g을 투입 후 60 °C로 승온하여 완전 용해 후 상기 멀티체인형 에폭시 유화제 49 g을 투입하여 용해시켰다. 동온도에서 고속으로 교반하면서 이온수 280 g을 4 시간 동안 적가하여 에멀전화하고 수용성 에폭시 수지를 수득하였다.
- [163] 비교예 3: 수성 에폭시 수지의 제조(2)
- [164] 온도계, 응축기, 교반기가 장착된 1 리터 고속교반 장치에 비스페놀 A형 에폭시

수지(국도 화학 YD-011, 에폭시 당량 475 g/eq) 350 g, 메톡시 프로판올(Methoxy propanol) 35 g을 투입 후 60 °C로 승온하여 완전 용해 후, 일쇄형 유화제(EO/PO BLOCK COPOLYMER, 분자량 약 8000) 35 g을 투입하여 용해하였다.

동온도에서 고속으로 교반하면서 이온수 280 g을 4 시간 동안 적가하여 에멀전화하고 수용성 에폭시 수지를 수득하였다.

[165] 시험예 8: 수성 에폭시 물성 분석

[166] 상기 실시예 6 및 비교예 3에 의해 제조된 수성에폭시에 대하여 평균 입자 크기, 불휘발분 함량, 에폭시당량, 및 점도를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 5과 같다.

[167] [표5]

	평균입자크기(n m)	불휘발분(%)	에폭시당량(g/e q)	점도(cps)
실시예 4	520	55.3	536	280
비교예 3	660	55.7	522	1000

[168] 상기 표 5에서와 같이 본 발명에 의한 모노아민 화합물을 통해 제조한 멀티체인형 유화제를 포함하는 에폭시 수지는 기존의 에폭시 수지에 비해 점도가 현저히 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 모노아민 화합물은 주제와 경화제의 균일한 혼합이 용이하고 도장 작업성이 우수한 수성 에폭시 수지를 제조할 수 있는 멀티체인형 유화제를 제공할 수 있어, 관련 산업 분야에서 광범위하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

[169] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 실시예에 한정되지 아니하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본원 발명의 요지를 벗어남이 없이 다양한 변형 실시가 가능함은 물론이다. 따라서, 본 발명의 범위는 위의 실시예에 국한해서 해석되어서는 안되며, 후술하는 청구범위뿐만 아니라 이 청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 할 것이다.

청구범위

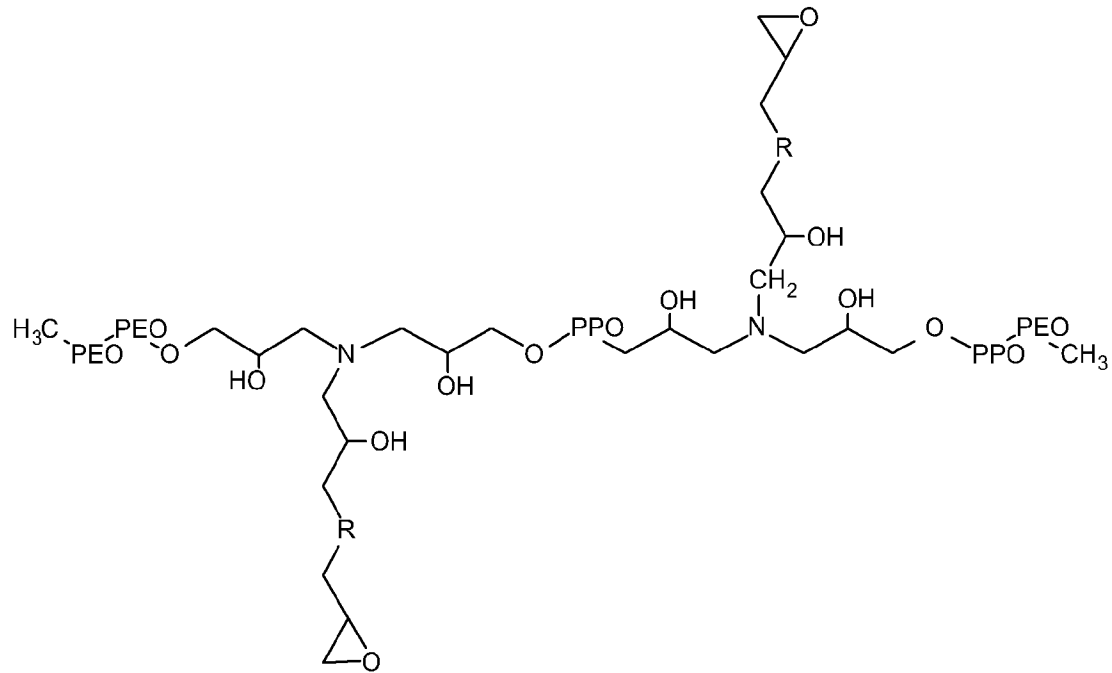
- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 모노아민 화합물:
 [화학식 1]

$$R^1-(EO)_m(PO)_n-Z-NH_2$$
 상기 화학식 1에서,
 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 포화 또는 불포화 알킬기이고,
 상기 EO는 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)이고,
 상기 PO는 프로필렌 옥사이드(Propylene oxide)이고,
 상기 m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이고,
 상기 Z는 탄소수 2 내지 5의 선택적으로 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌옥시이거나 존재하지 않을 수 있음.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 m과 n의 비가 1:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 모노아민 화합물의 수평균분자량이 1000 내지 6000인 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물.
- [청구항 4] (A) 화학식 $R^1-(EO)_m(PO)_n-OH$ 로 표시되는 알코올 화합물을 에피클로로히드린(Epichlorohydrin)과 반응시키는 단계; 및
 (B) 상기 단계 (A)의 생성물을 암모니아와 반응시키는 단계;를 포함하는 모노아민 화합물의 제조방법으로서, 상기 모노아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물의 제조방법:
 [화학식 1]

$$R^1-(EO)_m(PO)_n-Z-NH_2$$
 상기 화학식 1에서,
 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 포화 또는 불포화 알킬기이고,
 상기 EO는 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)이고,
 상기 PO는 프로필렌 옥사이드(Propylene oxide)이고,
 상기 m 및 n은 각각 1 내지 100의 정수이고,
 상기 Z는 탄소수 2 내지 5의 선택적으로 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌옥시이거나 존재하지 않을 수 있음.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
 상기 단계 (A)는 상기 알코올 화합물 1 몰부 및 상기 에피클로로히드린 1 내지 20 몰부를 혼합하는 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 4에 있어서,
 상기 단계 (A)는 염기 조건 하에서 수행되고,
 테트라부틸암모늄브롬화물(Tetrabutylammonium bromide; TBAB)을

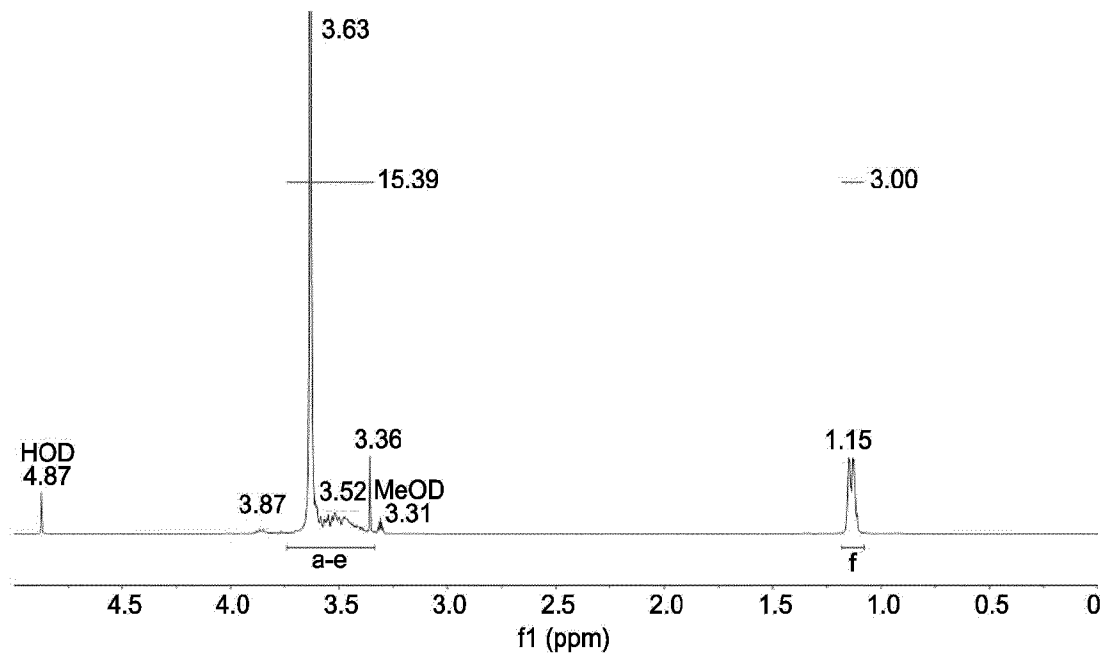
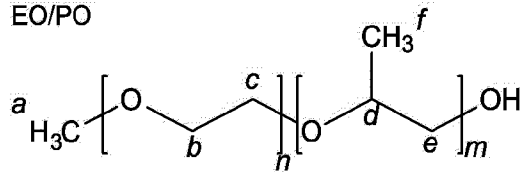
- [청구항 7] 첨가하여 반응시키는 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물의 제조방법.
청구항 4에 있어서,
상기 단계 (A)는, 보론 트리플루오라이드 디에틸에테레이트(Boron trifluoride diethyl etherate)를 첨가하여 반응시키는 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 4에 있어서,
상기 단계 (B)는 상기 단계 (A)에서 생성된 화합물과 암모니아 수용액을 혼합하여 1 내지 72 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 단계 (A)에서 생성된 화합물과 상기 암모니아 수용액을 혼합하기 전에 상기 단계 (A)에서 생성된 화합물에 에탄올을 투입하는 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 4에 있어서,
상기 m과 n의 비가 1:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 4에 있어서,
상기 알코올 화합물의 m과 n의 비를 조절하여 상기 모노아민 화합물의 HLB를 조절할 수 있는 것을 특징으로 하는, 모노아민 화합물의 제조방법.

[도1]

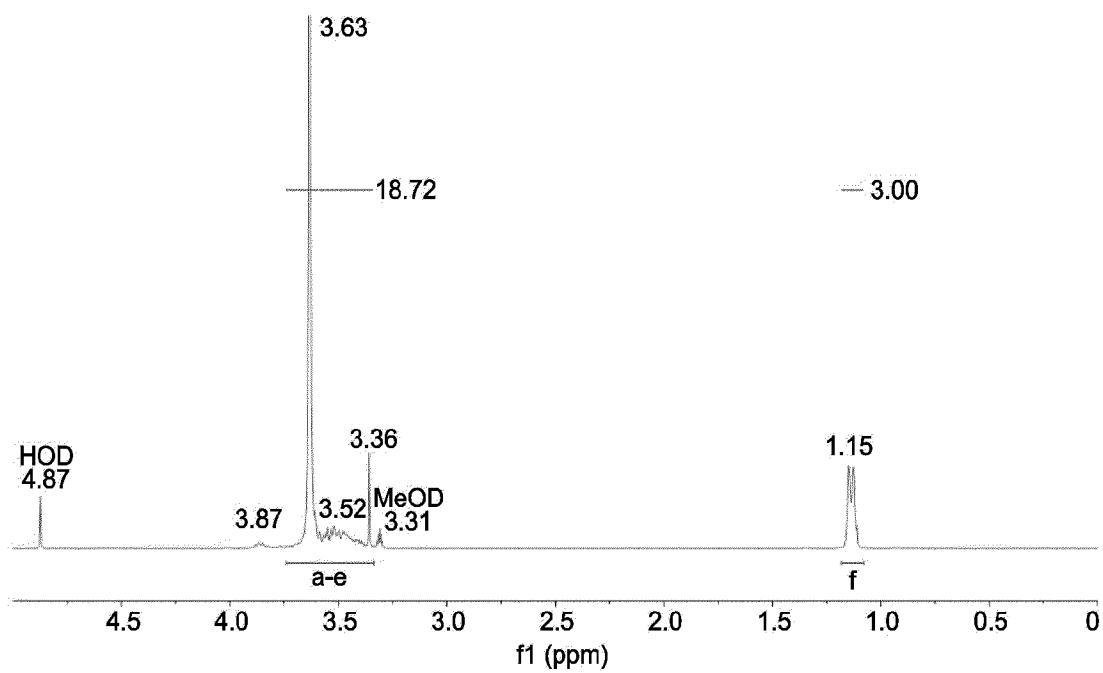
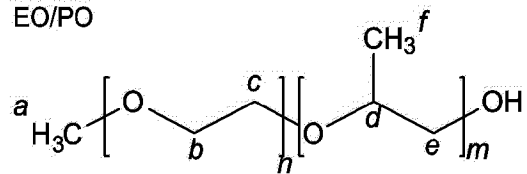


[도2]

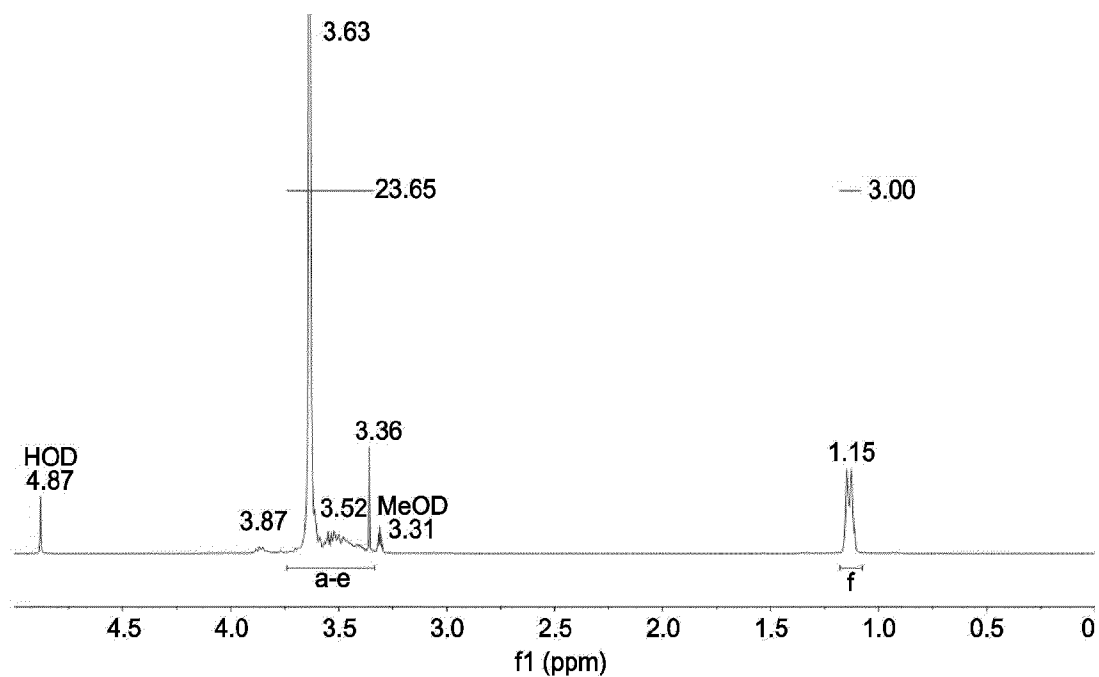
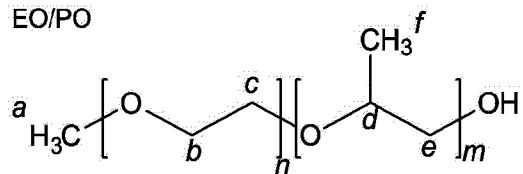
EO/PO



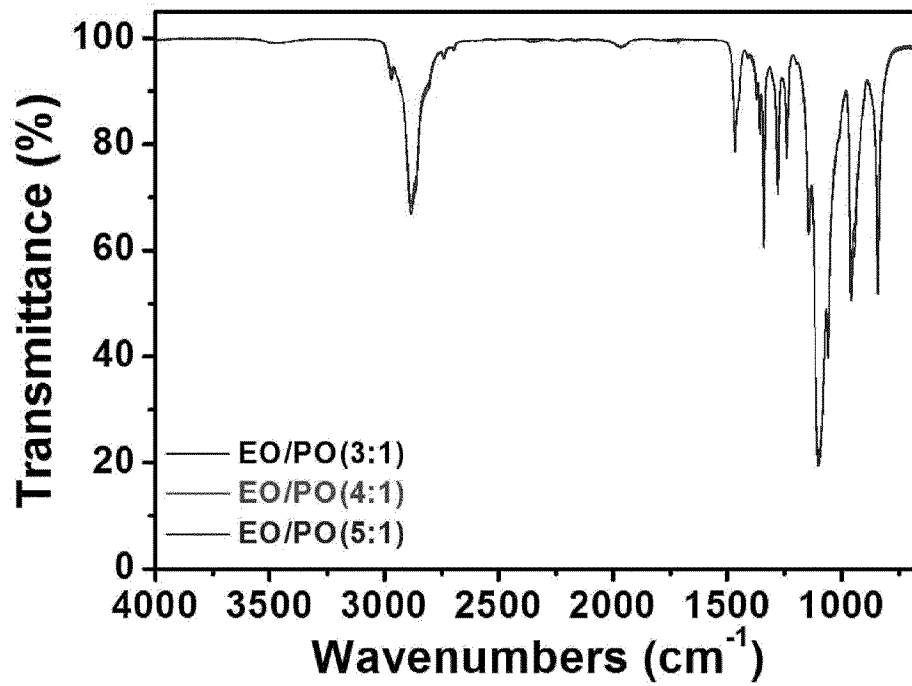
EO/PO



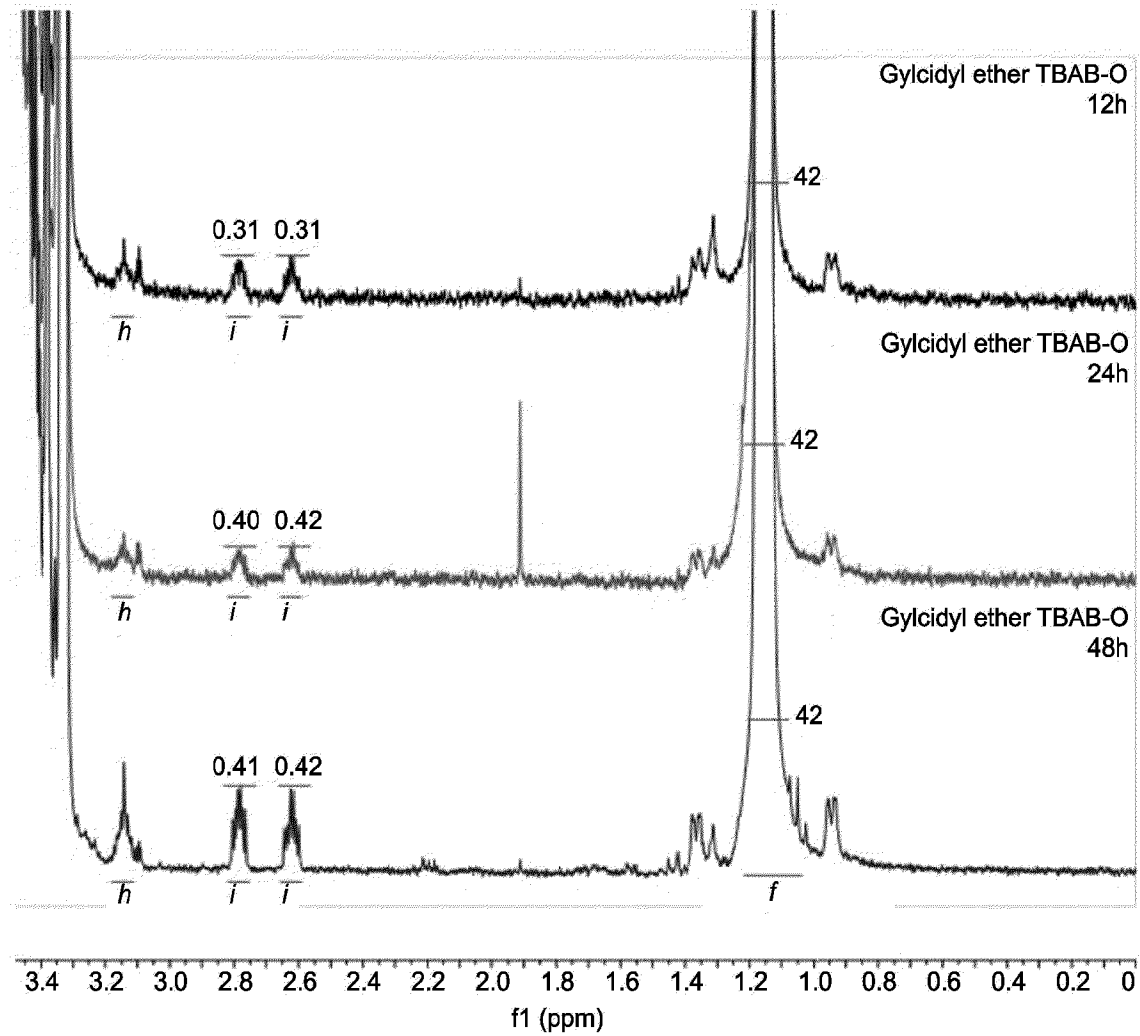
EO/PO



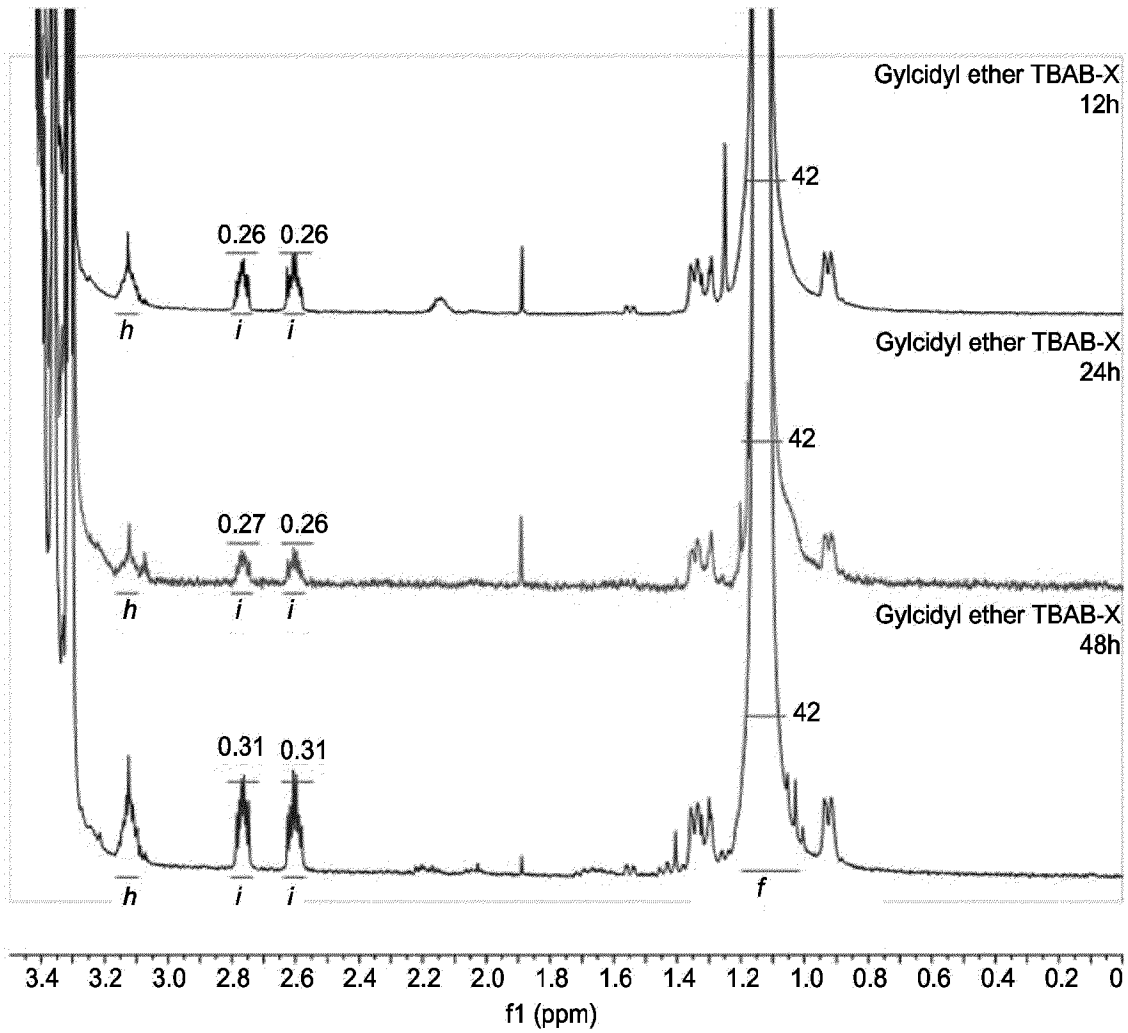
[도5]



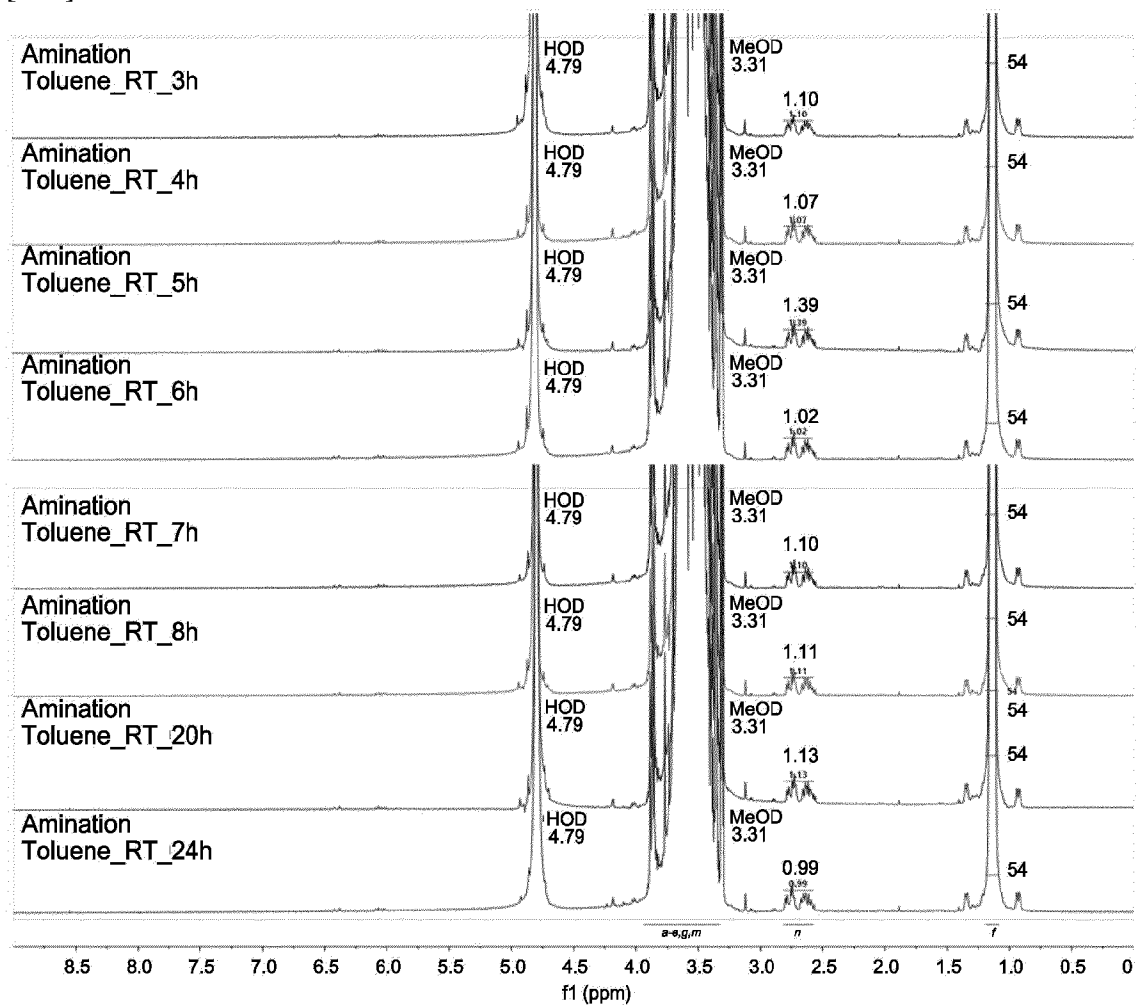
[도6]



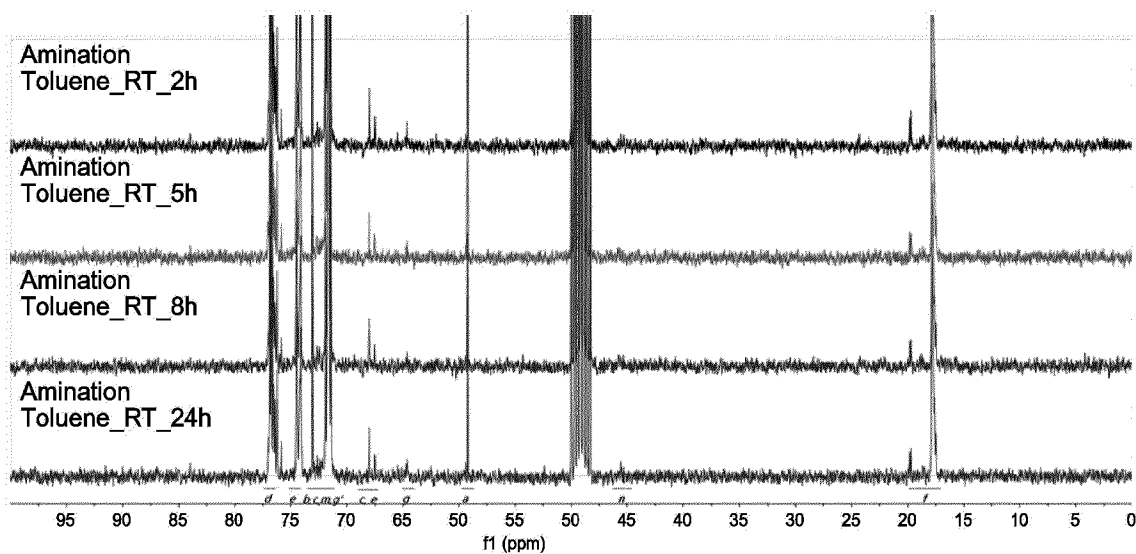
[도7]



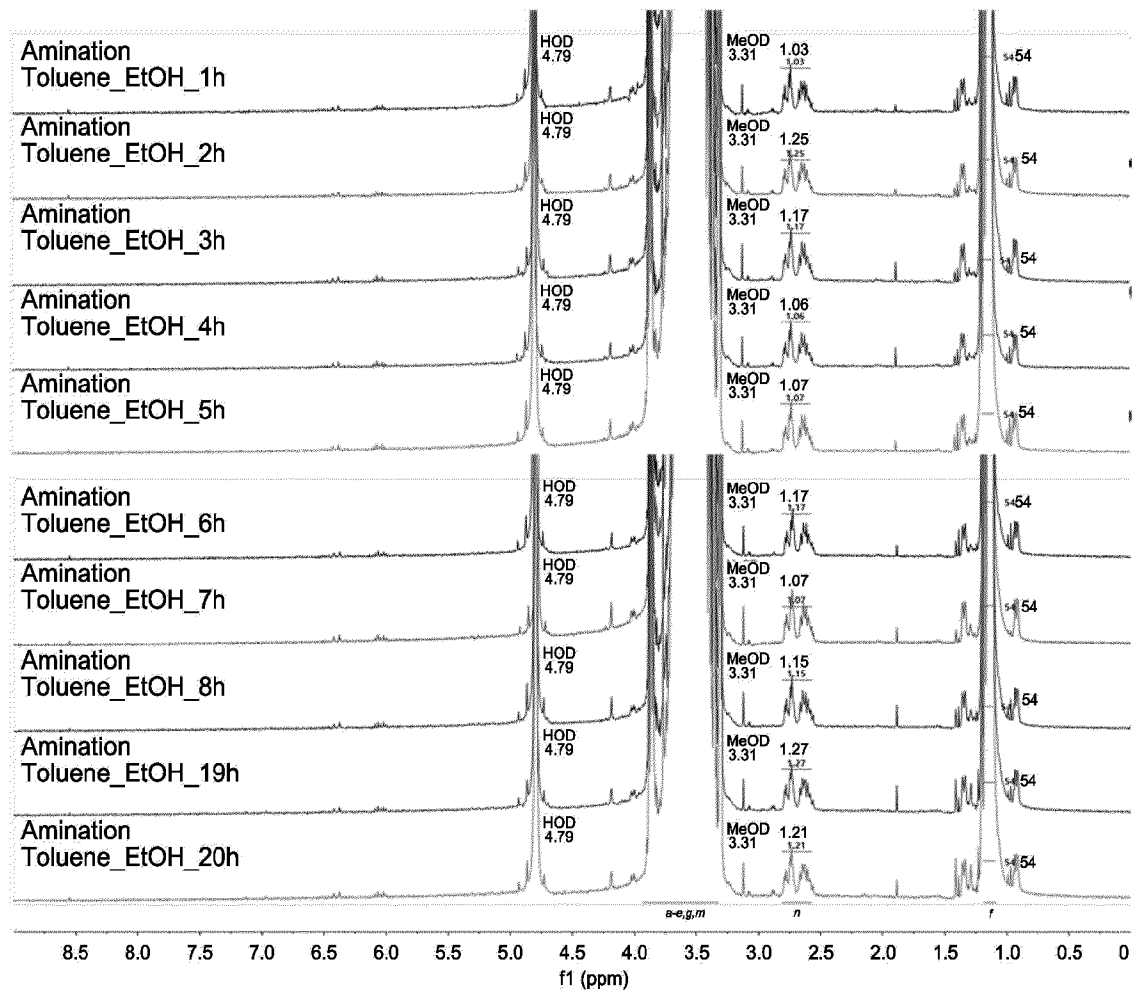
[도8]



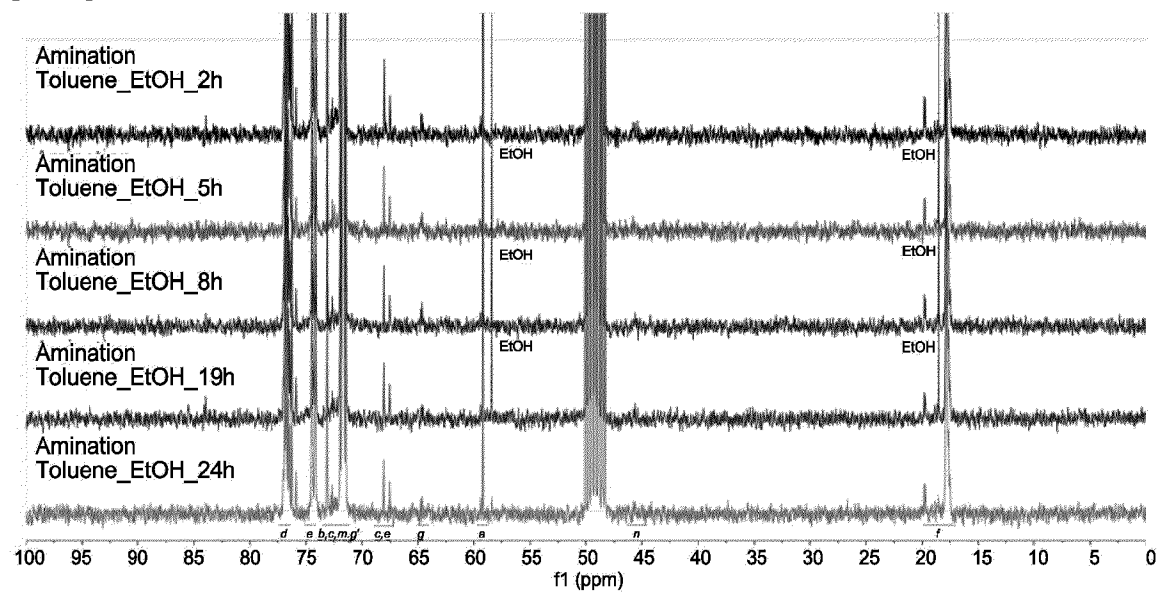
[도9]



[도10]



[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 65/325**(2006.01)i; **C07D 407/00**(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)

C08G 65/325(2006.01); C07C 41/01(2006.01); C07D 407/00(2006.01); C08G 59/04(2006.01); C08G 59/14(2006.01);
C08G 65/00(2006.01); C08G 81/00(2006.01); C08J 3/03(2006.01); C10M 145/10(2006.01); C10M 159/12(2006.01)

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: 모노아민 화합물(monoamine compound), 유화제(emulsifier), 알코올(alcohol), 에
피클로로히드린(epichlorohydrin), 테트라부틸암모늄브롬화물(tetrabutylammonium bromide)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101955589 A (SHANGHAI SUNRISE CHEMICAL CO., LTD.) 26 January 2011 (2011-01-26) See example 3; and paragraph [0027].	1-3
Y		4-8,10-11
A		9
Y	JP 2017-203170 A (CHEVRON ORONITE CO., LLC) 16 November 2017 (2017-11-16) See paragraph [0069].	4-8,10-11
Y	KR 10-2002-0001905 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 09 January 2002 (2002-01-09) See claims 1-8.	6
A	KR 10-2003-0063356 A (VANTICO GMBH & CO. KG) 28 July 2003 (2003-07-28) See entire document.	1-11



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

29 October 2021

Date of mailing of the international search report

29 October 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsang-ro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009624**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1275223 B1 (KOREA INSTITUTE OF FOOTWEAR & LEATHER TECHNOLOGY et al.) 17 June 2013 (2013-06-17) See entire document.	1-11
PX	KR 10-2255069 B1 (HANJIN-CHEMICAL CO., LTD. et al.) 24 May 2021 (2021-05-24) (※ This document is the published patent of a priority application of the present international application.)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/009624

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101955589	A	26 January 2011	None			
JP	2017-203170	A	16 November 2017	CA	2855758	A1	04 July 2013
				CA	2855758	C	28 April 2020
				CN	103987741	A	13 August 2014
				CN	107805532	A	16 March 2018
				EP	2797970	A1	05 November 2014
				EP	2797970	A4	05 August 2015
				EP	2797970	B1	01 February 2017
				JP	2015-503662	A	02 February 2015
				JP	6210643	B2	11 October 2017
				SG	11201403584	XA	30 July 2014
				US	2013-0172220	A1	04 July 2013
				US	2016-0053198	A1	25 February 2016
				US	2016-0145530	A1	26 May 2016
				US	9347015	B2	24 May 2016
				US	9487730	B2	08 November 2016
				US	9487731	B2	08 November 2016
				WO	2013-101596	A1	04 July 2013
KR	10-2002-0001905	A	09 January 2002	JP	2002-003428	A	09 January 2002
				KR	10-0458793	B1	03 December 2004
				US	2002-0004605	A1	10 January 2002
				US	6392064	B2	21 May 2002
KR	10-2003-0063356	A	28 July 2003	CA	2429300	A1	06 June 2002
				DE	60105853	T2	06 October 2005
				EP	1366102	A1	03 December 2003
				EP	1366102	B1	22 September 2004
				ES	2228986	T3	16 April 2005
				JP	2004-514770	A	20 May 2004
				US	2004-0039133	A1	26 February 2004
				WO	02-44240	A1	06 June 2002
KR	10-1275223	B1	17 June 2013	None			
KR	10-2255069	B1	24 May 2021	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 65/325(2006.01)i; C07D 407/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 65/325(2006.01); C07C 41/01(2006.01); C07D 407/00(2006.01); C08G 59/04(2006.01); C08G 59/14(2006.01); C08G 65/00(2006.01); C08G 81/00(2006.01); C08J 3/03(2006.01); C10M 145/10(2006.01); C10M 159/12(2006.01) 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: 모노아민 화합물(monoamine compound), 유화제(emulsifier), 알코올(alcohol), 에피클로로히드린(epichlorohydrin), 테트라부틸암모늄브롬화물(tetrabutylammonium bromide)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 101955589 A (SHANGHAI SUNRISE CHEMICAL CO., LTD.) 2011.01.26 실시예 3; 단락 [0027]	1-3
Y		4-8,10-11
A		9
Y	JP 2017-203170 A (CHEVRON ORONITE CO., LLC) 2017.11.16 단락 [0069]	4-8,10-11
Y	KR 10-2002-0001905 A (한국화학연구원 등) 2002.01.09 청구항 1-8	6
A	KR 10-2003-0063356 A (반티코 게엠베하 엔드 코.케이지) 2003.07.28 전문	1-11
A	KR 10-1275223 B1 (한국신발피혁연구원 등) 2013.06.17 전문	1-11
☒ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년10월29일(29.10.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년10월29일(29.10.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	KR 10-2255069 B1 (한진케미칼 주식회사 등) 2021.05.24 (※ 위 문헌은 본 국제출원의 우선권 출원의 등록공보임.)	1-11

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 101955589 A	2011/01/26	없음	
JP 2017-203170 A	2017/11/16	CA 2855758 A1	2013/07/04
		CA 2855758 C	2020/04/28
		CN 103987741 A	2014/08/13
		CN 107805532 A	2018/03/16
		EP 2797970 A1	2014/11/05
		EP 2797970 A4	2015/08/05
		EP 2797970 B1	2017/02/01
		JP 2015-503662 A	2015/02/02
		JP 6210643 B2	2017/10/11
		SG 11201403584 XA	2014/07/30
		US 2013-0172220 A1	2013/07/04
		US 2016-0053198 A1	2016/02/25
		US 2016-0145530 A1	2016/05/26
		US 9347015 B2	2016/05/24
		US 9487730 B2	2016/11/08
		US 9487731 B2	2016/11/08
		WO 2013-101596 A1	2013/07/04
KR 10-2002-0001905 A	2002/01/09	JP 2002-003428 A	2002/01/09
		KR 10-0458793 B1	2004/12/03
		US 2002-0004605 A1	2002/01/10
		US 6392064 B2	2002/05/21
KR 10-2003-0063356 A	2003/07/28	CA 2429300 A1	2002/06/06
		DE 60105853 T2	2005/10/06
		EP 1366102 A1	2003/12/03
		EP 1366102 B1	2004/09/22
		ES 2228986 T3	2005/04/16
		JP 2004-514770 A	2004/05/20
		US 2004-0039133 A1	2004/02/26
		WO 02-44240 A1	2002/06/06
KR 10-1275223 B1	2013/06/17	없음	
KR 10-2255069 B1	2021/05/24	없음	