(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 11 월 27 일 (27.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/189222 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 23/75 (2006.01) *C08G 73/02* (2006.01)
B01J 27/125 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004219

(22) 국제출원일: 2014 년 5 월 12 일 (12.05.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0056480 2013 년 5 월 20 일 (20.05.2013) KR

(71) 출원인: **롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION)** [KR/KR]; 156-711 서울시 동작구 보라매로 5 길 51, (신대방동), Seoul (KR).

(72) 발명자: **김경준 (KIM, Kyung Jun)**; 445-738 경기도 화성시 영통로 50 번길 27 105 동 404 호 (반월동, 두산위브아파트), Gyeonggi-do (KR). **변천식 (BYUN, Chun-Sik)**; 305-720 대전시 유성구 가정로 65 109 동 906 호 (신성동), Daejeon (KR). **이진규 (LEE, Jin Kyu)**; 302-792 대전시 서구 청사로 65 119 동 303 호(월평동, 황실타운아파트), Daejeon (KR). **유종철 (YOO, Jong Cheol)**; 305-720 대전시 유성구 가정로 65 109 동 701 호 (신성동), Daejeon (KR). **서영종 (SEO, Young Jeong)**; 305-707 대전시 유성구 가정로 43, 103 동 804 호 (신성동, 삼성한울아파트), Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 135-080 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

WO 2014/189222 A1

(54) **Title**: CATALYST FOR REDUCTIVE AMINATION REACTION AND USE THEREOF

(54) **발명의 명칭** : 환원성 아민화 반응용 촉매 및 이의 용도

(57) **Abstract**: The present invention relates to a catalyst for a reductive amination reaction and a use thereof. The catalyst according to the present invention can basically keep the balance of dehydrogenation and hydrogenation and retain the catalytic activity in the presence of, particularly, moisture, thereby exhibiting a high amine conversion ratio. Thus, the catalyst can be useful in not only a continuous preparation process of a polyetheramine compound through a reductive amination reaction but also a batch preparation process thereof, regardless of the presence of moisture.

(57) **요약서**: 본 발명은 환원성 아민화 반응용 촉매 및 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 촉매는 기본적으로 탈수소화 및 수소화 반응에 대한 밸런스를 유지할 수 있으면서도, 특히 수분의 존재 하에서도 촉매 활성이 유지될 수 있어 높은 아민 전환율을 나타낼 수 있다. 그에 따라, 상기 촉매는 환원성 아민화를 통한 폴리에테르아민 화합물의 연속식 제조 공정뿐 아니라, 배치식 제조 공정에서도 수분의 존재 여부와 관계없이 유용하게 이용될 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

환원성 아민화 반응용 촉매 및 이의 용도

【기술분야】

본 발명은 환원성 아민화 반응용 촉매 및 이의 용도에 관한 것이다.

【배경기술】

환원성 아민화 (reductive amination)는, 본 발명이 속하는 기술분야(이하 '당업계'라 함)에 알려진 바와 같이, 환원 조건 및 수소의 존재 하에서 지방족 알칸 유도체의 촉매적인 아민화 반응을 통해 아민기가 도입된 지방족 알칸 유도체를 얻는 방법 중 하나이다. 이러한 환원성 아민화는 폴리에테르아민과 같은 다양한 종류의 아민 화합물을 제조하는데 이용되고 있다.

상기 폴리에테르아민 화합물은 적어도 하나의 폴리옥시알킬렌기를 가지는 화합물로서, 풍력발전기용 코팅제, 에폭시 코팅용 첨가제, 콘크리트용 첨가제 등 다양한 용도로 사용되고 있으며, 일반적으로 폴리알킬렌 글리콜 등의 화합물을 출발물질로 하여 환원성 아민화 반응을 통해 제조되고 있다.

이러한 환원성 아민화 반응에는 일반적으로 구리(Cu)-니켈(Ni)계 촉매가 사용되고 있으며, 이와 함께 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo) 등을 활성성분으로 사용하여 촉매 활성을 조절함으로써 생산성을 높이고자 하는 많은 시도들이 이루어지고 있다.

그런데, 상기 환원성 아민화 반응은 탈수소화, 탈수, 및 수소화 과정에 동반되는 방법으로서, 전술한 종래의 촉매들은 환원성 아민화 반응의 중간에 생성되는 수분에 의해 활성을 쉽게 잃게 되거나, 또는 과량의 수분에 의해 부반응이 진행되는 등 결과적으로 반응 효율이 떨어지는 문제점이 있다.

이를 보완하기 위해, 환원성 아민화 반응을 연속식 공정에 적용하여 반응 중간에 생성되는 수분을 반응계 밖으로 연속 제거하는 방법이 적용되고 있다. 그러나, 이러한 연속식 공정은 설비가 복잡해져 전체적인 생산 효율이 저하되는 등의 단점이 있다.

그에 따라, 탈수소화 및 수소화 반응의 밸런스를 가지면서도, 배치 타입의 폴리에테르아민 화합물 제조 공정에서도 촉매 활성이 유지될 수 있는 새로운 촉매의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

이에 본 발명은 수분의 존재 하에서도 촉매 활성이 유지될 수 있고, 탈수소화 및 수소화 반응의 밸런스를 가져 높은 아민 전환율을 나타낼 수 있는 환원성 아민화 반응용 촉매를 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 촉매를 사용한 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명에 따르면, 코발트(Co) 및 스칸듐(Sc)을 활성성분으로 포함하는 환원성 아민화 반응용 촉매가 제공된다.

상기 촉매는 코발트 산화물 100 중량부를 기준으로, 스칸듐 산화물 1 내지 30 중량부를 포함할 수 있다.

또한, 상기 촉매는 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 로듐(Rh) 및 플래티늄(Pt)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 활성성분을 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 촉매는 코발트 산화물 100 중량부를 기준으로, 스칸듐 산화물 1 내지 30 중량부와, 팔라듐 산화물, 루테늄 산화물, 로듐 산화물 및 플래티늄 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화물 0.01 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.

그리고, 상기 촉매는 상기 활성성분이 담지되는 담체를 더욱 포함할 수 있다.

한편, 본 발명에 따르면, 전술한 환원성 아민화 반응용 촉매 및 수소의 존재 하에, 폴리에테르 유도체를 아민 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법이 제공된다.

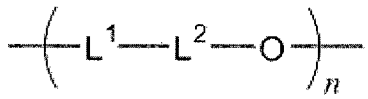
여기서, 상기 단계는 폴리에테르 유도체 100 중량부를 기준으로, 아민 화합물 0.5 내지 40 중량부 및 수소 0.05 내지 5 중량부의 존재 하에 수행될 수 있다.

그리고, 상기 단계는 20 °C 내지 350 °C 의 온도 및 1 bar 내지 300 bar 의 압력 하에서 수행될 수 있다.

또한, 상기 폴리에테르 유도체는 아민기에 의해 치환될 수 있는 적어도 하나의 작용기와 5 내지 1000 개의 탄소원자를 포함하는 화합물일 수 있다.

여기서, 상기 아민기에 의해 치환될 수 있는 작용기는 하이드록시기(hydroxy group), 알데히드기(aldehyde group), 케톤기(keton group) 및 이미노기(imino group)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 작용기일 수 있다.

특히, 상기 폴리에테르 유도체는 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 화합물인 폴리에테르아민 화합물일 수 있다:



상기 화학식 1에서,

L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의 알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고; n은 1 내지 500의 정수이다.

그리고, 상기 아민 화합물은 1급 아민 화합물 또는 2급 아민 화합물일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 촉매는 기본적으로 탈수소화 및 수소화 반응에 대한 밸런스를 유지할 수 있으면서도, 특히 수분의 존재 하에서도 촉매 활성이 유지할 수 있어 높은 아민 전환율을 나타낼 수 있다. 그에 따라, 상기 촉매는 환원성 아민화를 통한 폴리에테르아민 화합물의 연속식 제조 공정뿐 아니라, 배치식 제조 공정에서도 수분의 존재 여부와 관계없이 유용하게 이용될 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 구현예들에 따른 환원성 아민화 반응용 촉매 및 이를 사용한 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법에 대하여 당업계에서 통상의 지식을 가진 자가 쉽게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 다만, 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

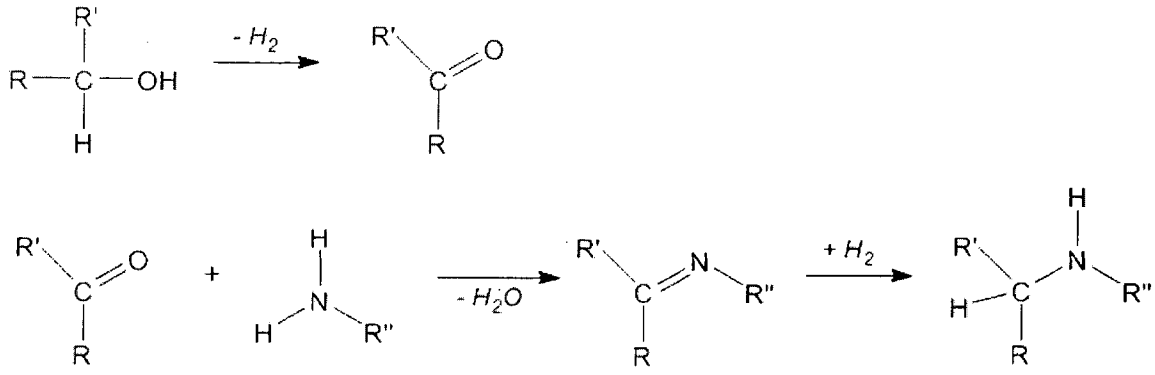
그리고, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 또한, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백한 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

그리고, 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 또는 성분의 부가를 제외시키는 것은 아니다.

또한, 본 명세서 전체에서 '환원성 아민화 반응' (reductive amination reaction) 또는 '환원성 아민화'라 함은, 환원 조건 및 수소의 존재 하에서 지방족 알칸 유도체[예를 들어, 1가 알코올 또는 그 이상의 다가 알코올, 알코올아민 및 이들의 유도체 (예를 들어 에폭사이드, 케톤 및 알킬렌이민 등)]의 촉매적인 아민화 반응을 통해 아민기가 도입된 지방족 알칸 유도체가 형성되는 일련의 반응을 의미한다.

'환원성 아민화 반응'의 일 예를 들면, 하기 반응 메커니즘과 같이, 말단에 수산기를 포함하는 화합물을 탈수소화 반응시켜 알데히드 화합물을 형성시킨 후, 상기 알데히드 화합물을 아민기를 포함하는 화합물과 접촉시켜 반응 중간체인 이민(imine) 화합물을 형성시키고, 상기 이민 화합물을 수소와 접촉시켜 수소가 첨가되도록 하여 아민 화합물이 형성되는 일련의 반응을 의미하는 것일 수 있다.

[반응 메커니즘]



또한, 본 명세서 전체에서 '아민 전환율'이라 함은 '환원성 아민화'의 반응물인 상기 지방족 알칸 유도체가 최종 생성물인 아민 화합물로 전환되는 비율 또는 정도를 의미하는 것일 수 있다.

한편, 본 발명자들은 환원성 아민화 (reductive amination)에 대한 연구를 거듭하는 과정에서, 코발트(Co) 및 스칸듐(Sc)을 활성성분으로 포함하는 촉매의 존재 하에 환원성 아민화 반응이 수행될 경우, 반응에 동반되는 탈수소화 및 수소화 반응의 밸런스가 적절히 유지될 수 있으면서도, 특히 수분의 존재 하에서도 촉매 활성이 유지될 수 있음을 확인하였다. 나아가, 코발트(Co), 스칸듐(Sc) 및 팔라듐(Pd)을 활성성분으로 포함하는 촉매를 사용할 경우, 전술한 효과와 함께 촉매 활성화 과정에서의 촉매 환원이 보다 원활하게 이루어질 수 있음을 확인하여, 본 발명을 완성하였다.

이와 같은 본 발명의 일 구현 예에 따르면, 코발트(Cobalt, Co) 및 스칸듐(Scandium, Sc)을 활성성분으로 포함하는 환원성 아민화 반응용 촉매가 제공된다.

일반적으로 환원성 아민화 반응에는 구리(Cu)-니켈(Ni)계 촉매, 니켈(Ni)-레늄(Re)계 촉매, 코발트(Co)-니켈(Ni)-구리(Cu)계 촉매 등이 사용되어 왔으며, 이와 함께 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo) 등의 금속 원소를 조합하여 촉매 활성을 향상시키고자 하는 많은 시도들이 있었다.

그러나, 전술한 이전의 촉매들은 환원성 아민화 반응의 중간에 생성되는 수분에 의해 활성을 쉽게 잃게 되어 아민 전환율이 급격히 떨어지는 문제점이 있었다.

그에 비하여, 상기 일 구현 예에 따른 촉매는 코발트(Co) 및 스칸듐(Sc)을 활성성분으로 포함하는 것으로서, 환원성 아민화에 동반되는 탈수소화 및 수소화 반응의 밸런스가 적절히 유지될 수 있으면서도, 특히 수분의 존재 하에서도 촉매 활성이 유지될 수 있는 장점이 있다.

이와 같은 현상은 촉매에 포함되는 활성성분의 친화력(affinity)과 연관되는 것일 수 있다. 즉, 이전의 구리(Cu)-니켈(Ni)계 등의 촉매는 환원성 아민화 반응 과정에서 반응물인 아민 화합물 및 수소에 대한 친화력보다 수분에 대한 친화력이 더 강하기 때문에, 반응 중간에 수분이 생성될 경우 촉매 활성을 잃게 되어 아민 전환율이 급격히 떨어지게 된다.

그에 비하여, 상기 일 구현 예에 따른 촉매에 포함되는 코발트(Co) 및 스칸듐(Sc)은 수분에 대한 친화력보다 반응물인 아민 화합물 및 수소에 대한 친화력이 상대적으로 강하기 때문에, 반응 중간에 수분이 생성되더라도 촉매 활성이 유지될 수 있고, 그에 따라 높은 아민 전환율을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 일 구현 예에 따른 촉매는 코발트(Co) 및 스칸듐(Sc)을 활성성분으로 포함함에 따라, 이들의 상승 작용에 의해 환원성 아민화 반응에 동반되는 탈수소화(dehydrogenation) 및 수소화(hydrogenation) 반응에 있어서도 보다 안정적인 밸런스가 유지될 수 있다.

본 발명에 따르면, 상기 촉매는 코발트 및 스칸듐을 활성성분으로 포함하는 것으로서, 바람직하게는 코발트 산화물(CoO)과 스칸듐 산화물(Sc_2O_3)을 포함하는 것($CoO\text{-}Sc_2O_3$)일 수 있다. 상기 촉매는 소성 과정 후에 $CoO\text{-}Sc_2O_3$의 조성을 가질 수 있으며, 촉매 환원 조건을 거쳐 (Cobalt metal)-(Scandium metal)을 포함하는 조성을 나타낼 수 있다. 이와 같이 산화물 형태 또는 금속 형태의 활성성분들이 환원성 아민화 반응에 촉매로써 이용될 수 있다.

이때, 상기 촉매는 코발트 산화물 100 중량부를 기준으로, 스칸듐 산화물 1 내지 30 중량부; 바람직하게는 스칸듐 산화물 1 내지 25 중량부;

보다 바람직하게는 스칸듐 산화물 3 내지 20 중량부를 포함할 수 있다. 즉, 코발트와 스칸듐의 상승 작용에 의한 효과가 충분히 구현될 수 있도록 하면서도, 코발트와 스칸듐의 함량비에 따른 촉매 활성의 향상 정도 등을 감안하여, 상기 촉매는 코발트 산화물과 스칸듐 산화물을 전술한 함량비로 포함하는 것이 유리하다.

한편, 본 발명의 다른 구현 예에 따르면, 상기 촉매에는 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 로듐(Rh) 및 플래티늄(Pt)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 활성성분이 더욱 포함될 수 있다.

상기 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 로듐(Rh) 및 플래티늄(Pt) 등의 활성 성분은 환원성 아민화 반응의 중간에 생성되는 수분의 영향을 거의 받지 않으면서도, 전술한 코발트(Co) 및 스칸듐(Sc)과의 상승 작용에 의해 촉매의 엑티베이션 과정에서 촉매 환원이 보다 원활하게 이루어질 수 있도록 하여, 최종적으로 아민 전환율을 더욱 향상시키는 역할을 할 수 있다.

여기서, 상기 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 로듐(Rh) 및 플래티늄(Pt) 등의 추가 활성 성분은 산화물의 형태로 상기 촉매에 포함될 수 있다.

특히, 본 발명에 따르면, 상기 촉매에는 코발트 산화물 100 중량부를 기준으로 스칸듐 산화물 1 내지 30 중량부와; 팔라듐 산화물, 루테늄 산화물, 로듐 산화물 및 플래티늄 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화물 0.01 내지 50 중량부 (또는 0.01 내지 45 중량부, 또는 0.1 내지 45 중량부)가 포함될 수 있다. 즉, 코발트, 스칸듐 및 상기 추가 활성성분에 의한 상승 작용이 충분히 발현될 수 있도록 하면서도, 이들의 함량비에 따른 촉매 활성의 향상 정도 등을 감안하여, 상기 촉매는 전술한 함량비의 활성 성분을 포함하는 것이 유리하다.

한편, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 환원성 아민화 반응용 촉매는 담체를 더욱 포함할 수 있다.

즉, 상기 촉매는 소정의 담체 상에 코발트 및 스칸듐을 포함하는 활성성분이 담지된 촉매일 수 있으며, 필요에 따라 상기 활성성분으로 팔라듐이 더욱 포함될 수 있다. 이와 같이, 활성성분이 담체 상에 담지된

촉매는 활성성분의 비표면적을 넓게 확보할 수 있어, 상대적으로 적은 양의 활성성분으로도 우수한 효과를 얻을 수 있다.

여기서, 상기 담체로는 전술한 활성성분의 활성에 악영향을 미치지 않는 것이라면, 당업계에 공지된 통상의 물질이 사용될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 담체는 SiO_2, Al_2O_3, MgO, $MgCl_2$, $CaCl_2$, ZrO_2, TiO_2, B_2O_3, CaO, ZnO, BaO, ThO_2, SiO_2-Al_2O_3, SiO_2-MgO, MgO-SiO_2, SiO_2-TiO_2, SiO_2-V_2O_5, SiO_2-CrO_2O_3, SiO_2-TiO_2-MgO, 보오크사이트, 제올라이트, 전분(starch), 사이클로덱스트린(cyclodextrine) 또는 합성고분자일 수 있다.

상기와 같은 담체에 전술한 활성성분을 담지시키는 방법은 수분이 제거된(dehydrated) 담체에 활성성분을 직접 담지시키는 방법, 또는 활성성분과 담체를 혼합하여 침강법으로 담지시킨 후 소성하는 방법 등 당업계에 공지된 통상의 담지 방법이 적용될 수 있다.

이때, 상기 담체 상에 담지되는 활성성분의 함량은 충분한 촉매 활성이 발현될 수 있는 정도와, 담체 도입에 따른 활성성분의 사용량 감량 효과 등을 감안하여 결정될 수 있으므로, 특별히 제한되지 않는다. 다만, 바람직하게는, 상기 활성성분은 담체 100 중량부를 기준으로 1 중량부 이상, 보다 바람직하게는 1 내지 200 중량부, 보다 더 바람직하게는 10 내지 150 중량부로 포함될 수 있다. 여기서, 상기 담체 100 중량부를 기준으로 활성성분이 100 중량부로 포함될 경우를 '활성성분이 촉매 중량의 50 중량%로 담지되었다'라고 표현될 수 있다.

이 밖에도, 상기 촉매는 전술한 활성성분의 활성도를 보다 더 향상시킬 수 있는 조촉매 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 상기 조촉매 화합물은 전술한 담체 상에 함께 담지될 수 있으며, 당업계에 공지된 통상의 조촉매 화합물들이 특별한 제한없이 채택될 수 있다.

한편, 상기 촉매는 당업계에 알려진 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으므로, 그 제조 방법에 대한 구체적인 내용 또한 특별히 제한되지 않는다.

다만, 본 발명에 따르면, 침강법(precipitation method) 등을 통해 전술한 활성성분들을 포함하는 촉매가 제조될 수 있다. 비제한적인 예로, 코발트

질산염(cobalt nitrate)과 스칸듐 질산염(scandium nitrate)을 물에 녹인 후 탄산나트륨 수용액(sodium carbonate solution)을 첨가하여 코발트 산화물 및 스칸듐 산화물을 포함하는 염이 침전될 수 있고, 침전된 염을 세척, 건조, 및 소성하는 방법으로 일 구현 예의 촉매가 제조될 수 있다. 나아가, 상기 소성 과정을 거친 촉매에 팔라듐 질산염(palladium nitrate)을 녹인 물을 첨가하여 혼합하고, 이를 고온 건조시키는 방법으로 다른 구 현예의 촉매가 제조될 수 있다.

이와 같은 본 발명의 촉매는 1가 알코올 또는 그 이상의 다가 알코올, 알코올아민 및 이들의 유도체(예를 들어 에폭사이드, 케톤 및 알킬렌이민 등)와 같은 지방족 알칸 유도체의 환원성 아민화를 통한 아민 캡핑된 지방족 알칸 유도체의 제조에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 촉매는 폴리에테르 유도체의 환원성 아민화를 통한 폴리에테르아민 화합물의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

한편, 본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 전술한 환원성 아민화 반응용 촉매 및 수소의 존재 하에, 폴리에테르 유도체를 아민 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법이 제공된다.

즉, 상기 구현 예에 따르면, 전술한 촉매의 존재 하에 폴리에테르 유도체를 환원성 아민화 반응시켜 아민 캡핑된 폴리에테르 유도체를 제조하는 방법이 제공된다.

특히, 상기 구현 예에 따른 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법은 전술한 촉매의 존재 하에 수행됨에 따라, 반응 중간에 물(H_2O)이 생성되더라도 촉매의 활성이 유지될 수 있어 높은 아민 전환율로 폴리에테르아민 화합물이 제조될 수 있다. 그에 따라 상기 구현 예에 따른 제조 방법은 연속식 공정뿐 아니라, 배치식 공정에도 적용 가능하여, 보다 단순화된 생산 설비를 이용하여 폴리에테르아민 화합물을 제조할 수 있다. 나아가, 상기 제조 방법은 산업적으로 보다 유용한 일차 아민 화합물에 대한 높은 선택도를 제공할 수 있다.

한편, 본 발명에 따르면, 상기 제조 방법은 전술한 촉매의 존재 하에, 상기 폴리에테르 유도체를 탈수소화 반응시켜 알데히드 화합물을 형성시키는 반응; 상기 알데히드 화합물과 아민 화합물을 접촉시켜 이민 화합물을 형성시키는 반응; 및 상기 이민 화합물과 수소의 접촉을 통한 수소화 반응을 포함하는 일련의 반응을 통해 수행될 수 있다. 다만, 상기 제조 방법에 있어서, 전술한 각각의 반응은 구분되어 수행될 수도 있으나, 공정 조건 및 공정 효율 상 명확하게 구분되지 않는 일련의 연속 반응을 통해 수행될 수 있다. 즉, 상기 제조 방법은 전술한 촉매 및 수소의 존재 하에 폴리에테르 유도체를 아민 화합물과 접촉시키는 일련의 환원성 아민화 반응을 통해 수행될 수 있다.

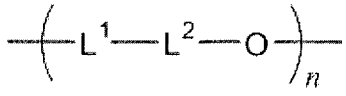
상기 구현 예에 있어서, 전술한 촉매를 사용한 환원성 아민화의 바람직한 대상물(즉, 반응물)은 폴리에테르 유도체로서, 최종 생성물로 적어도 하나의 아민기가 캡핑된 화합물(즉, 폴리에테르아민 화합물)이 제공될 수 있다.

구체적으로, 상기 폴리에테르 유도체는 아민기에 의해 치환될 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는 폴리에테르계 화합물로서, 바람직하게는 5 내지 1000 개의 탄소원자를 포함하는 화합물일 수 있다.

여기서, 상기 아민기에 의해 치환될 수 있는 작용기는 하이드록시기(hydroxy group), 알데히드기(aldehyde group), 케톤기(keton group) 및 이미노기(imino group)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 작용기일 수 있다.

따라서, 상기 구현 예의 제조 방법에 있어서, 전술한 조건을 만족하는 폴리에테르 유도체라면 특별한 제한없이 반응물로써 사용될 수 있다. 다만, 바람직하게는, 상기 폴리에테르 유도체는 상기 아민기에 의해 치환될 수 있는 작용기 및 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 화합물일 수 있다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의 알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고,

n은 1 내지 500의 정수이다.

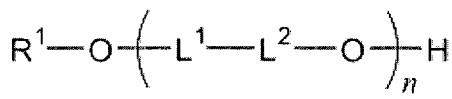
여기서, 상기 '알킬렌'은 직쇄 또는 분지쇄의 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기를 의미하고; 상기 '알케닐렌'은 직쇄 또는 분지쇄의 알켄(alkene)으로부터 유래한 2가의 작용기를 의미하며; 상기 '알키닐렌'은 직쇄 또는 분지쇄의 알킨(alkyne)으로부터 유래한 2가의 작용기를 의미하고; 상기 '사이클로알킬렌'은 지환족 화합물(cycloalkane)로부터 유래한 2가 작용기를 의미하며; 상기 '아릴렌'은 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기를 의미한다.

본 발명의 일 예에 따르면, 상기 폴리에테르 유도체는 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 알코올(에틸 알코올, 프로필 알코올, 부틸 알코올, 지방족 알코올, 알킬 페닐 알코올 등), 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 글리콜(폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 등), 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 트리올, 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 알데히드 화합물, 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 케톤 화합물, 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 이미노 화합물 등일 수 있다.

그리고, 상기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 화합물은 상기 반복 단위를 포함하는 블록 중합체 또는 랜덤 중합체일 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리에테르 유도체는 폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 등의 공중합체를 포함할 수 있다.

한편, 본 발명의 다른 예에 따르면, 상기 폴리에테르 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물일 수 있다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

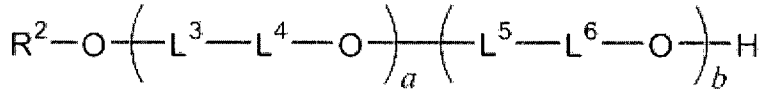
L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의 알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고;

R^1은 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고;

n은 1 내지 500의 정수이다.

그리고, 본 발명의 또 다른 예에 따르면, 상기 폴리에테르 유도체는 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물일 수 있다:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

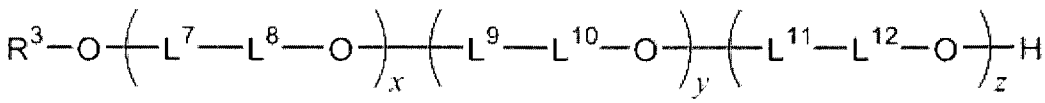
L^3 내지 L^6는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의 알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고;

R^2는 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고;

a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이다.

그리고, 본 발명의 또 다른 예에 따르면, 상기 폴리에테르 유도체는 하기 화학식 4로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물일 수 있다:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

L^7 내지 L^{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의 알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는

탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고;

R^3은 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고;

y는 2 내지 500의 정수이고, (x+z)는 2 내지 100의 정수이다.

전술한 화학식 2 내지 화학식 4의 화합물은 적어도 하나의 하이드록시기 말단을 포함하는 폴리옥시알킬렌 화합물로서, 본 발명에 따른 환원성 아민화 반응에 일 예의 반응물로 각각 사용될 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법에 있어서, 전술한 폴리에테르 유도체는 하나 이상의 아민 화합물과 반응한다.

상기 아민 화합물은 아민기를 포함하는 통상적인 화합물이 특별한 제한없이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 1급 아민 화합물 또는 2급 아민 화합물이 사용될 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 아민 화합물은 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 에틸렌디아민, 아닐린, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 이소프로필아민, 디이소프로필아민, 디이소프로판올아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 및 디이소부틸렌아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

상기 폴리에테르 유도체를 아민 화합물과 접촉시키는 단계에서, 반응물의 중량비는 일련의 반응이 충분히 이루어질 수 있는 범위 내에서 반응 효율 등을 고려하여 결정될 수 있으므로 특별히 제한되지 않는다. 다만, 본 발명에 따르면, 상기 단계는 폴리에테르 유도체 100 중량부를 기준으로; 아민 화합물 0.5 내지 40 중량부, 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 35 중량부; 및 수소 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부의 존재 하에 수행되는 것이, 반응 효율의 향상 측면에서 유리할 수 있다.

그리고, 상기 단계는 20 °C 내지 350 °C 의 온도 및 1 bar 내지 300 bar 의 압력 하에서; 바람직하게는 20 °C 내지 300 °C 의 온도 및 1 bar 내지 250 bar 의 압력 하에서; 보다 바람직하게는 20 °C 내지 250 °C 의 온도 및 1

bar 내지 220 bar 의 압력 하에서 수행되는 것이, 반응 효율의 향상 측면에서 유리할 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법은 전술한 단계들 이외에도, 상기 각 단계의 이전 또는 이후에 당업계에 공지된 통상적인 단계를 더욱 포함하여 수행될 수 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

우선, 하기와 같은 방법으로 실시예의 촉매와 비교예의 촉매를 제조하였고(실시예 1 내지 6, 및 비교예 1 내지 2), 각각의 촉매를 이용하여 폴리에테르아민 화합물을 제조하였다(제조예 1 내지 6, 및 비교 제조예 1 내지 2).

그리고, 실시예 및 비교예의 내용을 요약하여 하기 표 1에 나타내었다.

이때, '아민 전환율'은 출발물질인 폴리에테르 유도체가 환원성 아민화를 통해 폴리에테르 아민 화합물로 전환된 비율(중량비)을 의미하는 것으로서, 폴리에테르 아민 화합물의 중량은 Total amine value 측정법(ASTM D2074)에 따라 적정(Titration)하는 방법으로 측정하였다.

그리고, '일차 아민 선택도'는 생성물 중에서 일차 아민 화합물의 비율(중량비)을 의미하는 것으로서, Primary amine value 측정법(ASTM D2074)에 따라 적정(titration)하는 방법으로 측정하였다.

실시예 1

(CoO-Sc_2O_3 촉매의 제조)

상온 하에서, 코발트 질산염(cobalt nitrate) 약 44.034 g 과 스칸듐 질산염(scandium nitrate) 약 0.349 g 을 물 약 400 g 에 녹인 후, 탄산나트륨(sodium carbonate) 15 wt% 수용액을 약 0.08 ml/s 의 속도로 주입하는 방법으로 침강법(precipitation method)을 실시하였다.

약 1 시간이 경과된 후, 생성된 염(salt)을 약 500 ml 증류수를 이용하여 수차례 세척 및 여과하였고, 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안 건조하였다. 이와 같이 건조된 염을 소성로에 투입하였고, 소성로의 온도를 약 300 °C/hr 로 약 600 °C 까지 승온시켜 약 600 °C 및 공기 분위기 하에서 약 4 시간 동안 소성시키는 방법으로 $CoO-Sc_2O_3$ 촉매(CoO 100 중량부에 대하여, Sc_2O_3 약 3.55 중량부 함유)를 얻었다.

실시예 2

($CoO-Sc_2O_3$-PdO 촉매의 제조)

상온 하에서, 코발트 질산염(cobalt nitrate) 약 44.034 g 과 스칸듐 질산염(scandium nitrate) 약 0.349 g 을 물 약 400 g 에 녹인 후, 탄산나트륨(sodium carbonate) 15 wt% 수용액을 약 0.08 ml/s 의 속도로 주입하는 방법으로 침강법(precipitation method)을 실시하였다.

약 1 시간이 경과된 후, 생성된 염(salt)을 약 500 ml 증류수를 이용하여 수차례 세척 및 여과하였고, 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안 건조하였다. 이와 같이 건조된 염을 소성로에 투입하였고, 소성로의 온도를 약 300 °C/hr 로 약 600 °C 까지 승온시켜 약 600 °C 및 공기 분위기 하에서 약 4 시간 동안 소성을 실시하였다.

소성된 염에 팔라듐 질산염(palladium nitrate) 약 0.028 g 이 녹여진 물 약 20 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 이를 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안 건조시키는 방법으로 $CoO-Sc_2O_3$-PdO 촉매(CoO 100 중량부에 대하여, Sc_2O_3 약 3.55 중량부 및 PdO 약 0.13 중량부 함유)를 얻었다.

실시예 3

($CoO-Sc_2O_3$-PdO 촉매의 제조)

상온 하에서, 코발트 질산염(cobalt nitrate) 약 44.034 g 과 스칸듐 질산염(scandium nitrate) 약 0.349 g 을 물 약 400 g 에 녹인 후, 탄산나트륨(sodium carbonate) 15 wt% 수용액을 약 0.08 ml/s 의 속도로 주입하는 방법으로 침강법(precipitation method)을 실시하였다.

약 1 시간이 경과된 후, 생성된 염(salt)을 약 500 ml 증류수를 이용하여 수차례 세척 및 여과하였고, 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안

건조하였다. 이와 같이 건조된 염을 소성로에 투입하였고, 소성로의 온도를 약 300 °C/hr 로 약 600 °C 까지 승온시켜 약 600 °C 및 공기 분위기 하에서 약 4 시간 동안 소성을 실시하였다.

소성된 염에 팔라듐 질산염(palladium nitrate) 약 0.056 g 이 녹여진 물 약 20 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 이를 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안 건조시키는 방법으로 CoO-Sc_2O_3-PdO 촉매(CoO 100 중량부에 대하여, Sc_2O_3 약 3.55 중량부 및 PdO 약 0.26 중량부 함유)를 얻었다.

실시예 4

(CoO-Sc_2O_3-PdO 담지 촉매의 제조)

상온 하에서, 코발트 질산염(cobalt nitrate) 약 30.019 g 과 스칸듐 질산염(scandium nitrate) 약 0.238 g 을 물 약 200 g 에 녹인 후, 여기에 담체로써 Al_2O_3 (제조사: Aldrich) 약 8g 이 포함된 물 약 100g 을 첨가하고, 탄산나트륨(sodium carbonate) 15 wt% 수용액을 약 0.08 ml/s 의 속도로 주입하는 방법으로 침강법(precipitation method)을 실시하였다.

약 1 시간이 경과된 후, 생성된 염(salt)을 약 500 ml 증류수를 이용하여 수차례 세척 및 여과하였고, 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안 건조하였다. 이와 같이 건조된 염을 소성로에 투입하였고, 소성로의 온도를 약 300 °C/hr 로 약 600 °C 까지 승온시켜 약 600 °C 및 공기 분위기 하에서 약 4 시간 동안 소성을 실시하였다.

소성된 염에 팔라듐 질산염(palladium nitrate) 약 0.019 g 이 녹여진 물 약 20 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 이를 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안 건조시키는 방법으로 (CoO-Sc_2O_3-PdO)/Al_2O_3 담지 촉매(활성성분 담지량 50 중량%, CoO 100 중량부에 대하여, Sc_2O_3 약 3.55 중량부 및 PdO 약 0.13 중량부 함유)를 얻었다.

실시예 5

(CoO-Sc_2O_3-PdO 담지 촉매의 제조)

담체로 Al_2O_3 대신 SiO_2-Al_2O_3를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 (CoO-Sc_2O_3-PdO)/(SiO_2-Al_2O_3) 담지 촉매를 얻었다.

실시예 6

(CoO-Sc_2O_3-PdO 담지 촉매의 제조)

담체로 Al_2O_3 대신 $2MgO-6SiO_2-xH_2O$ (제품명: KW600, 제조사: Kyowa Chemical Industry Co.,Ltd)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 (CoO-Sc_2O_3-PdO)/($2MgO-6SiO_2-xH_2O$) 담지 촉매를 얻었다.

비교예 1

(CoO 촉매의 제조)

상온 하에서, 코발트 질산염(cobalt nitrate) 약 44.034 g 을 물 약 400 g 에 녹인 후, 탄산나트륨(sodium carbonate) 15 wt% 수용액을 약 0.08 ml/s 의 속도로 주입하는 방법으로 침강법(precipitation method)을 실시하였다.

약 1 시간이 경과된 후, 생성된 염(salt)을 약 500 ml 증류수를 이용하여 수차례 세척 및 여과하였고, 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안 건조하였다. 이와 같이 건조된 염을 소성로에 투입하였고, 소성로의 온도를 약 300 °C/hr 로 약 600 °C 까지 승온시켜 약 600 °C 및 공기 분위기 하에서 약 4 시간 동안 소성시키는 방법으로 CoO 촉매를 얻었다.

비교예 2

(CuO-NiO/Al_2O_3 촉매의 제조)

상온 하에서, 구리 질산염(copper nitrate) 약 9.437 g 과 니켈 질산염(nickel nitrate) 약 3.893 g 을 물 약 400 g 에 녹인 후, 산화알루미늄(Al_2O_3) 약 5 g 을 투입하였다. 여기에 탄산나트륨(sodium carbonate) 15 wt% 수용액을 약 0.03 ml/s 의 속도로 주입하는 방법으로 침강법(precipitation method)을 실시하였다.

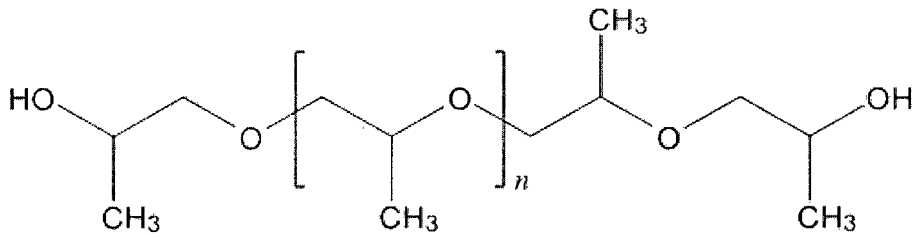
약 1 시간이 경과된 후, 생성된 염(salt)을 약 500 ml 증류수를 이용하여 수차례 세척 및 여과하였고, 약 110 °C 에서 약 15 시간 동안 건조하였다. 이와 같이 건조된 염을 소성로에 투입하였고, 소성로의 온도를 약 300 °C/hr 로 약 450 °C 까지 승온시켜 약 450 °C 및 공기 분위기 하에서 약 4 시간 동안 소성시키는 방법으로 (CuO-NiO)/Al_2O_3 촉매(CuO 100 중량부에 대하여, NiO 약 20 중량부 함유)를 얻었다.

제조예 1

(폴리에테르아민 화합물의 제조)

용량 200 ml 의 배치 타입 반응기(batch type reactor)에, 실시예 1에 따른 촉매[CoO-Sc_2O_3 촉매] 약 3.5 g 과, 하기 화학식으로 표시되는 폴리프로필렌글리콜(제조사: Aldrich, 제품명: PPG-1000, 수평균 분자량(Mn) 약 1,000) 약 70 g 을 투입하였다.

[화학식]



이어서, 상기 반응기 내에 산소를 제거하기 위해 질소로 5 차례 퍼지(purge)를 실시하였고, 수소를 상온에서 약 50 bar 주입하였다. 그 후 반응기 온도를 약 250 °C 까지 올려 약 1 시간 동안 촉매 엑티베이션(activation)을 실시하였고, 이어서 반응기 온도를 약 80 °C 까지 냉각시킨 후, 반응기 내의 수소를 벤트(vent)시켰다.

그리고, 상기 반응기 온도를 약 40 °C 까지 냉각시킨 후, 약 영하 20 °C 상태의 암모니아(ammonia) 약 23.8 g 을 수소와 함께 주입시켜 압력이 50 bar 가 되도록 하였다(PPG-1000 100 중량부 기준, 암모니아 약 34.0 중량부 및 수소 약 0.7 중량부). 그 후, 상기 반응기 온도를 약 220 °C 까지 승온시켜 약 200 bar 의 압력 하에서 약 5 시간 동안 반응시키는 방법으로 폴리에테르아민 화합물 약 28.14 g 을 얻었다(출발물질 대비 아민 전환율 약 40.2 %).

제조예 2

(폴리에테르아민 화합물의 제조)

실시예 1의 촉매 대신 실시예 2의 촉매[CoO-Sc_2O_3-PdO 촉매]를 이용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민 화합물 약 63.8 g 을 얻었다(출발물질 대비 아민 전환율 약 91.2%).

제조예 3

(폴리에테르아민 화합물의 제조)

실시예 1의 촉매 대신 실시예 3의 촉매[CoO-Sc_2O_3-PdO 촉매]를 이용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민 화합물 약 64.68 g 을 얻었다(출발물질 대비 아민 전환율 약 92.4 %).

제조예 4

(폴리에테르아민 화합물의 제조)

실시예 1의 촉매 대신 실시예 4의 촉매[(CoO-Sc_2O_3-PdO)/Al_2O_3 담지 촉매]를 이용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민 화합물 약 69.4 g 을 얻었다(출발물질 대비 아민 전환율 약 99.2 %).

제조예 5

(폴리에테르아민 화합물의 제조)

실시예 1의 촉매 대신 실시예 5의 촉매[(CoO-Sc_2O_3-PdO)/(SiO_2-Al_2O_3) 담지 촉매]를 이용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민 화합물 약 69.7 g 을 얻었다(출발물질 대비 아민 전환율 약 99.5 %).

제조예 6

(폴리에테르아민 화합물의 제조)

실시예 1의 촉매 대신 실시예 6의 촉매[(CoO-Sc_2O_3-PdO)/($2MgO$-$6SiO_2$-xH_2O) 담지 촉매]를 이용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민 화합물 약 69.3 g 을 얻었다(출발물질 대비 아민 전환율 약 99.0 %).

비교 제조예 1

(폴리에테르아민 화합물의 제조)

실시예 1의 촉매 대신 비교예 1의 촉매[CoO 촉매]를 이용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민 화합물 약 10.64 g 을 얻었다(출발물질 대비 아민 전환율 약 15.2 %).

비교 제조예 2

(폴리에테르아민 화합물의 제조)

실시예 1의 촉매 대신 비교예 2의 촉매[(CuO-NiO)/Al_2O_3 촉매]를 이용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민 화합물 약 4.12 g 을 얻었다(출발물질 대비 아민 전환율 약 5.9 %).

【표 1】

	촉매	아민 전환율
제조예 1	실시예 1 (CoO-Sc_2O_3)	40.2
제조예 2	실시예 2 (CoO-Sc_2O_3-PdO; PdO 0.13 중량부)	91.2
제조예 3	실시예 3 (CoO-Sc_2O_3-PdO; PdO 0.26 중량부)	92.4
제조예 4	실시예 4 (CoO-Sc_2O_3-PdO; Al_2O_3 담지)	99.2
제조예 5	실시예 5 (CoO-Sc_2O_3-PdO; SiO_2-Al_2O_3 담지)	99.5
제조예 6	실시예 6 (CoO-Sc_2O_3-PdO; 2MgO-6SiO_2-xH_2O 담지)	99.0
비교 제조예 1	비교예 1 (CoO)	15.2
비교 제조예 2	비교예 2 (CuO-NiO; Al_2O_3 담지)	5.9

상기 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 6의 촉매를 사용한 제조예 1 내지 6의 방법은 비교 제조예 1 및 2의 방법에 비하여 현저히 높은 아민 전환율 나타내는 것으로 확인되었다.

그리고, 제조예 4 내지 6과 같이 담체를 도입한 담지 촉매의 경우, 활성성분의 함량을 절반 가까이 낮추더라도 다른 실시예들과 동등 또는 그 이상의 아민 전화율을 나타낼 수 있음이 확인되었다.

그에 비하여, 비교예 1 또는 2의 촉매를 사용한 비교 제조예 1 및 2의 방법은 아민 전환율이 20 % 미만으로 낮게 나타났다. 즉, 비교예 1 및 비교예 2와 같은 촉매는 반응기 내에 수분이 존재할 경우 촉매 활성이 급격히 떨어져 아민화 반응의 전체적인 효율이 떨어지는 것으로 확인되었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

코발트(Co) 및 스칸듐(Sc)을 활성성분으로 포함하는 환원성 아민화 반응용 촉매.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

코발트 산화물 100 중량부를 기준으로, 스칸듐 산화물 1 내지 30 중량부를 포함하는 환원성 아민화 반응용 촉매.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 활성성분이 담지되는 담체를 더욱 포함하는 환원성 아민화 반응용 촉매.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 로듐(Rh) 및 플래티늄(Pt)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 활성성분을 더욱 포함하는 환원성 아민화 반응용 촉매.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

코발트 산화물 100 중량부를 기준으로, 스칸듐 산화물 1 내지 30 중량부와, 팔라듐 산화물, 루테늄 산화물, 로듐 산화물 및 플래티늄 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화물 0.01 내지 50 중량부를 포함하는 환원성 아민화 반응용 촉매.

【청구항 6】

제 4 항에 있어서,

상기 활성성분이 담지되는 담체를 더욱 포함하는 환원성 아민화 반응용 촉매.

【청구항 7】

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 환원성 아민화 반응용 촉매 및 수소의 존재 하에, 폴리에테르 유도체를 아민 화합물과 접촉시키는 단계

를 포함하는 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

상기 단계는 폴리에테르 유도체 100 중량부를 기준으로, 아민 화합물 0.5 내지 40 중량부 및 수소 0.05 내지 5 중량부의 존재 하에 수행되는 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법.

【청구항 9】

제 7 항에 있어서,

상기 단계는 20 °C 내지 350 °C의 온도 및 1 bar 내지 300 bar의 압력 하에서 수행되는 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법.

【청구항 10】

제 7 항에 있어서,

상기 폴리에테르 유도체는 아민기에 의해 치환될 수 있는 적어도 하나의 작용기와 5 내지 1000 개의 탄소 원자를 포함하는 화합물인 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

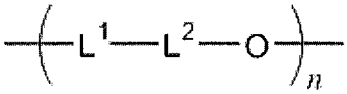
상기 아민기에 의해 치환될 수 있는 작용기는 하이드록시기(hydroxy group), 알데히드기(aldehyde group), 케톤기(keton group) 및 이미노기(imino group)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 작용기인 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법.

【청구항 12】

제 7 항에 있어서,

상기 폴리에테르 유도체는 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 화합물인 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의 알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고,

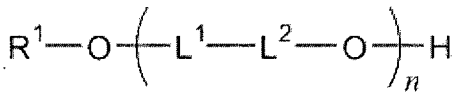
n은 1 내지 500의 정수이다.

【청구항 13】

제 7 항에 있어서,

상기 폴리에테르 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물인 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의

알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고,

R^1은 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,

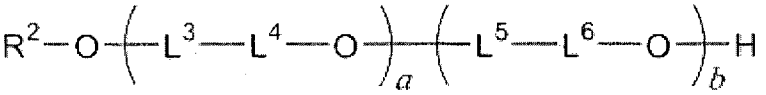
n은 1 내지 500의 정수이다.

【청구항 14】

제 7 항에 있어서,

상기 폴리에테르 유도체는 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물인 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

L^3 내지 L^6는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의 알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고,

R^2는 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,

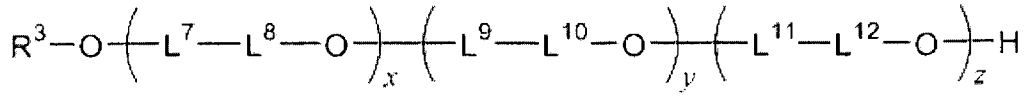
a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이다.

【청구항 15】

제 7 항에 있어서,

상기 폴리에테르 유도체는 하기 화학식 4로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물인 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

L^7 내지 L^{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌(alkylene), 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌(alkenylene), 탄소수 2 내지 10의 알키닐렌(alkynylene), 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬렌(cycloalkylene), 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌(arylene)이고,

R^3는 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,

y는 2 내지 500의 정수이고, (x+z)는 2 내지 100의 정수이다.

【청구항 16】

제 7 항에 있어서,

상기 아민 화합물은 1급 아민 화합물 또는 2급 아민 화합물인 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법.

【청구항 17】

제 7 항에 있어서,

상기 아민 화합물은 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 에틸렌디아민, 아닐린, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 이소프로필아민, 디이소프로필아민, 디이소프로판올아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 및 디이소부틸렌아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 폴리에테르아민 화합물의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/004219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/75(2006.01)i, B01J 27/125(2006.01)i, C08G 73/02(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)

B01J 23/75; C07C 217/08; C10L 1/22; B01J 23/74; B01J 23/889; C07B 61/00; C08G 65/32; C07C 213/02; B01J 23/89; B01J 27/125; C08G 73/02

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: reduction, reduction, amine, cobalt, cobalt, scandium, scandium, catalyst, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-058968A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 09 March 1993 See the claims, the examples and paragraph [0029]	1-3,7-17
Y		4-6
Y	KR 10-1999-0022207 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 25 March 1999 See the claims	4-6
A	JP 2010-511639 A (CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED) 15 April 2010 See the claims and abstract	1-17
A	KR 10-1999-0063939 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 26 July 1999 See the claims and abstract	1-17

☐ 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	Date of mailing of the international search report
23 SEPTEMBER 2014 (23.09.2014)	**23 SEPTEMBER 2014 (23.09.2014)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/004219

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 05-058968A	09/03/1993	CA 2033611 A1	06/07/1991
		EP 0436235 A2	10/07/1991
		EP 0436235 A3	27/11/1991
		US 05331101 A	19/07/1994
KR 10-1999-0022207 A	25/03/1999	CN1086314 C	19/06/2002
		CN1186453 A	01/07/1998
		CN1186453 C0	01/07/1998
		EP 0828558 A1	18/03/1998
		EP 0828558 A1	20/06/2001
		EP 0828558 B1	05/12/2001
		JP 2001-501524 A	06/02/2001
		US 05817593 A	06/10/1998
		US 05952529 A	14/09/1999
		WO 96-38226 A1	05/12/1996
JP 2010-511639 A	15/04/2010	BR PI0719917A2	05/03/2013
		CN101522607 A	02/09/2009
		CN101522607 B	12/03/2014
		EP 2099738 A1	16/09/2009
		JP 2010-511639 T	15/04/2010
		MX2009006053 A	16/06/2009
		US 2010-0069671 A1	18/03/2010
		US 8071814 B2	06/12/2011
		WO 2008-067857 A1	12/06/2008
KR 10-1999-0063939 A	26/07/1999	JP 11-514401A	07/12/1999
		WO 97-12928 A1	10/04/1997

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/004219

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/75(2006.01)i, B01J 27/125(2006.01)i, C08G 73/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 23/75; C07C 217/08; C10L 1/22; B01J 23/74; B01J 23/889; C07B 61/00; C08G 65/32; C07C 213/02; B01J 23/89; B01J 27/125; C08G 73/02

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: 환원, reduction, 아민, 코발트, cobalt, 스칸듐, scandium, 촉매, catalyst

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 05-058968A (더 다우 케미칼 캄파니) 1993.03.09 청구항, 실시예 및 식별번호 [0029] 참조	1-3,7-17
Y		4-6
Y	KR 10-1999-0022207 A (더 다우 케미칼 캄파니) 1999.03.25 청구항 참조	4-6
A	JP 2010-511639 A (Clariant Finance (BVI) Limited) 2010.04.15 청구항 및 요약 참조	1-17
A	KR 10-1999-0063939 A (더 다우 케미칼 캄파니) 1999.07.26 청구항 및 요약 참조	1-17

☐ 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

"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	국제조사보고서 발송일
2014년 09월 23일 (23.09.2014)	2014년 09월 23일 (23.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김지우
전화번호 +82-42-481-8704

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/004219

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 05-058968A	1993/03/09	CA 2033611 A1	1991/07/06
		EP 0436235 A2	1991/07/10
		EP 0436235 A3	1991/11/27
		US 05331101 A	1994/07/19
KR 10-1999-0022207 A	1999/03/25	CN1086314 C	2002/06/19
		CN1186453 A	1998/07/01
		CN1186453 C0	1998/07/01
		EP 0828558 A1	1998/03/18
		EP 0828558 A1	2001/06/20
		EP 0828558 B1	2001/12/05
		JP 2001-501524 A	2001/02/06
		US 05817593 A	1998/10/06
		US 05952529 A	1999/09/14
		WO 96-38226 A1	1996/12/05
JP 2010-511639 A	2010/04/15	BR PI0719917A2	2013/03/05
		CN101522607 A	2009/09/02
		CN101522607 B	2014/03/12
		EP 2099738 A1	2009/09/16
		JP 2010-511639 T	2010/04/15
		MX2009006053 A	2009/06/16
		US 2010-0069671 A1	2010/03/18
		US 8071814 B2	2011/12/06
		WO 2008-067857 A1	2008/06/12
KR 10-1999-0063939 A	1999/07/26	JP 11-514401A	1999/12/07
		WO 97-12928 A1	1997/04/10