

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 1일 (01.03.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/038404 A1

(51) 국제특허분류: MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
C07D 301/27 (2006.01) C07D 303/04 (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
C07D 301/36 (2006.01) MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/007913

공개:

(22) 국제출원일: 2017년 7월 21일 (21.07.2017)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0107504 2016년 8월 24일 (24.08.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)
[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이정현 (LEE, Jeong Hyun); 55317 전라북도 완주군 봉동읍 봉동로 456-9번지 KCC사택 103동 905호, Jeollabuk-do (KR). 안희철 (AN, Hui Cheol); 17128 경기도 용인시 처인구 이동면 백옥대로 711 금광베네스타 APT 108동 101호, Gyeonggi-do (KR). 김진희 (KIM, Jin Hoi); 18396 경기도 화성시 동탄원천로 382-37, Gyeonggi-do (KR). 이연주 (LEE, Yeon Joo); 16434 경기도 수원시 팔달구 장안로5번길 45 성원상떼빌 105-1106, Gyeonggi-do (KR). 전준섭 (JEON, Jun Seob); 04396 서울시 용산구 보광로 3-17 101호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 강인 (KANGIN PATENT LAW FIRM); 06224 서울시 강남구 논현로76길 16, 501, 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, 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, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING EPOXY REACTIVE DILUENT

(54) 발명의 명칭: 에폭시 반응성 희석제의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing an epoxy reactive diluent which minimizes the amount of epichlorohydrin that is removed in an addition reaction of a branched monocarboxylic acid and epichlorohydrin and a process time and does not use a separate nonpolar solvent in the neutralization process, thereby capable of increasing productivity and improving quality issues.

(57) 요약서: 본 발명은 분지형 모노카르복실산 및 에피클로로하이드린의 부가반응에서 제거되는 에피클로로하이드린의 양 및 공정시간을 최소화하고, 중화 공정에서 별도의 비극성 용매를 사용하지 않음으로써, 생산성을 높이고, 품질문제를 개선할 수 있는 에폭시 반응성 희석제의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2018/038404 A1

명세서

발명의 명칭: 에폭시 반응성 희석제의 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 에폭시 반응성 희석제의 제조 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

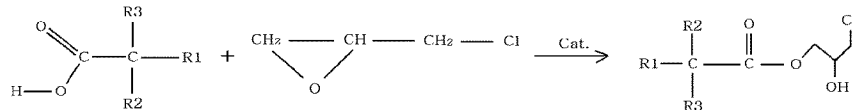
[3] 에폭시 반응성 희석제, 특히 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제는, 금속 암모늄 촉매 존재 하에서 분지형 모노카르복실산에 에피클로로하이드린이 부가결합되는 1차 부가 반응과 1차 부가중합 결과물 내의 가수분해성 염소분 구조가 알칼리금속 촉매, 즉, 가성소다에 의하여 폐환되어 에폭시 관능기를 형성하는 2차 에폭시 폐환반응에 의해 얻어질 수 있다. 세부적인 반응 메커니즘은 아래와 같다.

[4]

[5] [분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제 제조시 반응 메커니즘]

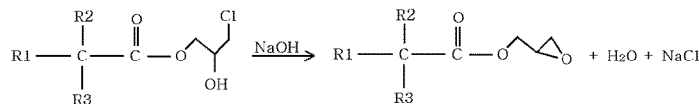
[6] 1차 부가 반응: 분지형 모노카르복실산과 에피클로로하이드린의 부가결합

[7]



[8] 2차 에폭시 폐환반응

[9]



[10] (상기 식에서 R¹, R² 및 R³는 알킬기 등의 유기기이다.)

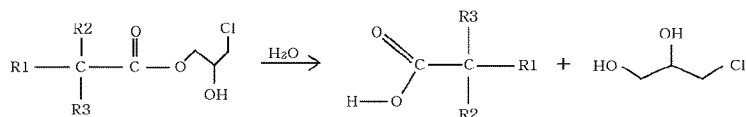
[11] 그러나, 상기 메커니즘의 각 반응공정에서 촉매로 사용되는 가성소다를 수용액 상태로 첨가 시 가성소다 용액 내의 수분과, 2차 에폭시 폐환반응 중 발생하는 반응 축합수에 의해 아래와 같이 가수분해가 진행되고, 가수분해 진행에 따른 가수분해 잔유물이 발생하게 되며, 가수분해 잔유물의 반응 재참여에 따른 에폭시 당량 상승, 부반응물 함량 증가 및 점도 상승의 문제가 발생하게 된다. 이러한 가수분해 반응 메커니즘은 아래와 같다.

[12]

[13] [가수분해 반응 메커니즘]

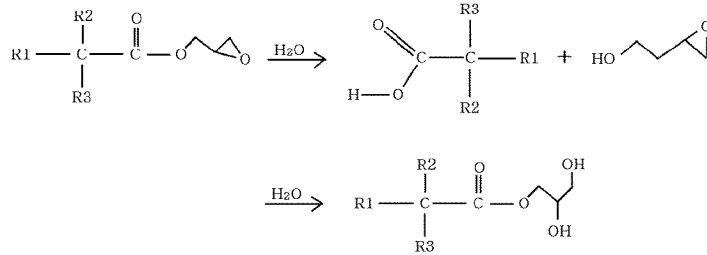
[14] 반응 중간물의 가수분해

[15]



[16] 최종 합성물의 가수분해

[17]



[18] (상기 식에서 R1, R2 및 R3는 알킬기 등의 유기기이다.)

[19] 상기와 같은 가수분해 산물이 발생하게 되면 강알칼리 조건 하에서 강한 반응성을 보이는 에폭시 관능기의 특성상 다량의 부반응이 발생하게 되고, 그에 따른 순도저하, 관능기 함량저하, 점도상승, 색상 변화 등의 문제가 발생하게 된다.

[20] 대한민국 공개특허 제10-2012-0016313호에는 고리단합 반응(에폭시 폐환반응) 시 모노카르복실산 대비 1.4-1.6배 물의 금속 하이드록사이드를 첨가하여 분지형 모노카르복시산 글리시딜 에스테르를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 폐환반응 중 발생하는 수분이 반응계 내에 존재하는 중에 과량의 강알칼리 물질인 금속 하이드록사이드를 과량 첨가할 경우, 가수분해 및 부반응이 촉진되어 순도저하에 따른 에폭시 관능기 함량 저하 및 점도상승, 변색 등의 문제가 발생할 수 있다.

[21]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[22] 본 발명은 분지형 모노카르복실산 및 에피클로로히드린의 부가반응에서 제거되는 에피클로로히드린의 양 및 공정시간을 최소화하고, 중화 공정에서 별도의 비극성 용매를 사용하지 않음으로써, 생산성을 높이고, 품질문제를 개선할 수 있는 에폭시 반응성 희석제의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[23]

과제 해결 수단

[24] 본 발명의 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법은, (1) 촉매 존재 하에 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린을 부가 반응시키는 단계; (2) 금속 하이드록사이드의 존재 하 및 감압 조건 하에서, 수분과 에피클로로히드린을 공비시키고 에피클로로히드린을 환류시키면서 상기 (1) 단계의 부가 반응 결과물의 에폭시 폐환반응을 수행하는 단계; (3) 상기 (2) 단계의 결과 혼합물로부터 미반응 에피클로로히드린을 제거하는 단계; (4) 상기 (3) 단계의 결과물에 금속 하이드록사이드를 첨가하고 교반한 후, 층분리하여 상부 유기층을 수거하는 단계; 및 (5) 상기 (4) 단계의 결과 수거된 유기층에 물을 투입하고 교반한 후, 층분리하여 상부 유기층을 수거하는 단계를

포함하고, 상기 (1) 단계의 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 물비가 1 : 1.5 내지 1 : 2.5이며, 상기 (5) 단계에서 별도의 비극성 유기용매를 투입하지 않는다.

[25]

발명의 효과

[26] 본 발명에 따르면, 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 부가반응에서 사용되는 에피클로로히드린의 양을 최소화하고, 중화공정에서 별도의 비극성 유기 용매를 사용하지 않음으로써, 에피클로로히드린 및 유기용매 제거공정에서 발생하는 품질문제나 에너지의 손실 등의 문제를 개선하면서, 고순도의 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시를 제조할 수 있다.

[27]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[29] 본 발명의 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제 제조방법의 제(1)단계에서는, 촉매 존재 하에 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린을 부가 반응시킨다.

[30] 상기 (1)단계에서 사용가능한 촉매로는 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라에틸암모늄 클로라이드 등과 같은 금속 암모늄 촉매, 소듐하이드록사이드, 포타슘하이드록사이드 등과 같은 알칼리 금속 촉매 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 카르복실산과 에피클로로히드린의 부가 반응에 사용가능한 것으로 알려진 공지의 촉매라면 제한 없이 사용될 수 있다. 촉매 사용량에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대 반응물인 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 총합 100중량부에 대하여 0.01 - 1중량부의 촉매가 사용될 수 있다.

[31] 상기 (1)단계에서 사용가능한 분지형 모노카르복실산으로는, 예컨대 탄소수 3 내지 20의, 예컨대 탄소수 5 내지 15의 분지형 알카노익 모노카르복실산을 들 수 있다. 예컨대 네오데카노익산, 2-에틸헥사노익산 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 에피클로로히드린과 반응하여 변성 에폭시 반응성 희석제를 형성할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다.

[32] 상기 (1)단계에서 사용되는 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 사용량 비는 물비로 분지형 모노카르복실산 : 에피클로로히드린이 1:1.5 내지 1:2.5일 수 있고, 예컨대 1:1.6 내지 1:2.4일 수 있다. 분지형 모노카르복실산 대비 에피클로로히드린 사용량이 상기 물비 범위보다 지나치게 적으면 부반응에 의한 분자량 상승 및 에폭시 당량이 상승되는 문제가 있을 수 있고, 반대로 에피클로로히드린 사용량이 상기 물비 범위보다 지나치게 많으면 미반응 에피클로로히드린의 제거공정에 많은 시간이 소요되고, 수용성의 부반응물질이 다량 발생하여 수층과 유기층의 분리가 원활하지 않아 후속(5)단계에서 톨루엔과 같은 별도의 비극성 유기용매를 사용해야 하는 문제가 있을 수 있다.

- [33] 상기 (1)단계에서 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 부가 반응 조건에는 특별한 제한이 없으며, 공지의 반응 조건을 그대로 또는 적절히 변형하여 사용할 수 있다. 예컨대, 상압 하에서 70 - 100°C(예컨대 80 - 90°C)에서 1 - 4시간(예컨대 1.5 - 3시간)동안 상기 (1)단계의 반응이 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [34] 본 발명의 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제 제조방법의 제(2)단계에서는, 금속 하이드록사이드의 존재 하 및 감압 조건 하에서, 수분과 에피클로로히드린을 공비시키고 에피클로로히드린을 환류시키면서 상기 (1) 단계의 부가 반응 결과물의 에폭시 폐환반응을 수행한다.
- [35] 상기 (2)단계에서 촉매로서 사용가능한 금속 하이드록사이드로는 가성소다(소듐하이드록사이드), 포타슘하이드록사이드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 에폭시 폐환반응에 사용가능한 것으로 알려진 것이 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 (2)단계에서 금속 하이드록사이드 사용량에는 특별한 제한이 없으며, 몰비로 분지형 모노카르복실산 : 금속 하이드록사이드가 1:0.9 내지 1:1.1일 수 있고, 예컨대 1:0.95 내지 1:1.05 일 수 있다.
- [36] 상기 (2)단계 반응의 감압 조건으로는, 반응기 내 압력이 100 - 200torr일 수 있으며, 예컨대 120 - 180torr, 예컨대 130 - 170torr일 수 있다. (2)단계 반응의 압력 조건이 100torr 미만이면 반응물 및 잔류 에피클로로히드린의 과다유출이 발생함에 따라 환류공정이 원활하지 못한 문제가 있을 수 있고, 200torr를 초과하면 반응계 내에 잔류하는 수분을 효과적으로 제거하지 못해 잔류 수분에 의한 가수분해 및 부반응이 발생하는 문제가 있을 수 있다.
- [37] 상기 (2)단계 반응의 온도 조건은 50 - 70°C일 수 있으며, 예컨대 60 - 65°C일 수 있다. (2)단계 반응의 온도 조건이 50°C 미만이면 에폭시 폐환반응이 원활히 이뤄지지 않는 문제가 있을 수 있고, 70°C를 초과하면 부반응 발생에 의한 분자량 및 에폭시 당량 상승의 문제가 있을 수 있다.
- [38] 기존의 공정들에서는 상기 (2)단계에 해당하는 에폭시 폐환반응 도중에 발생하는 수분을 반응계 내에 방치한 상태에서 폐환반응이 수행되었으나, 본 발명에서는 폐환반응 중에 감압을 실시하여, 반응 중 발생하는 수분을 연속적으로 제거하며 반응을 진행시킨다. 보다 상세하게는, 반응조 내부를 일정 온도와 감압도로 유지시키면 감압에 의한 공비 증류 현상이 나타나고, 공비 증류 현상으로 배출된 유출물은 수분과 과량 첨가된 에피클로로히드린의 혼합물 상태로 유출되며, 이 유출물은 분액조로 이송되어 비중차에 의해 수분과 에피클로로히드린으로 상분리되어, 상대적으로 비중이 큰 에피클로로히드린이 상분리 하층에 포집된다. 이렇게 포집된 에피클로로히드린은 반응조로 재투입되어 반응계 내의 에피클로로히드린 농도를 일정하게 유지시켜 준다. 이러한 감압 공비 증류현상을 이용하여 수분을 제거할 경우, 상압에서 수분을 제거하기 위해 요구되는 100°C에 크게 못 미치는 온도에서도 효과적으로 수분을 제거할 수 있어 수분 잔류에 의한 가수분해 방지 및 고온에 의한 부반응

방지효과가 있으며, 또한, 반응계 내의 에피클로로히드린의 농도를 일정하게 유지시켜 줌으로써 반응 생성물 간의 부반응을 방지할 수 있다.

- [39] 본 발명의 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제 제조방법의 제(3)단계에서는, 상기 (2) 단계의 결과 혼합물로부터 미반응 에피클로로히드린을 제거한다. 에피클로로히드린의 제거는 승온 및 감압 조건 하에서 수행될 수 있으며, 예컨대 (2) 단계의 반응 완료후 결과 혼합물을 110 - 140°C(예컨대 120 - 130°C)로 승온하고, 반응기 내의 감압도를 단계적으로 높여 최종 80 내지 110 torr, 예컨대 90 내지 100 torr의 압력으로 유지함으로써 잔류 에피클로로히드린을 제거할 수 있다. 압력이 상기 수치범위보다 낮으면 저분자 물질의 Loss로 인해 최종 수지의 에폭시 당량이 높을 수 있고, 압력이 상기 수치보다 높으면 충분하게 제거되지 않거나, 공정의 효율성이 저하될 수 있다.
- [40] 본 발명의 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제 제조방법의 제(4)단계에서는, 상기 (3) 단계의 결과물에 금속 하이드록사이드를 첨가하고 교반한 후, 층분리하여 상부 유기층을 수거한다.
- [41] 상기 (4)단계에서 사용가능한 금속 하이드록사이드로는 가성소다(소듐하이드록사이드), 포타슘하이드록사이드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 에폭시 폐환반응에 사용가능한 것으로 알려진 것이 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 (4)단계에서 금속 하이드록사이드 사용량에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대 반응물인 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 총합 100중량부에 대하여 0.1 - 2중량부(예컨대 0.5 - 2중량부)의 금속 하이드록사이드가 사용될 수 있다.
- [42] 상기 (4)단계의 온도 조건은 60 - 100°C이며, 예컨대 65 - 95°C일 수 있다. 또한, 상기 (4)단계에서 (3) 단계의 결과물에 금속 하이드록사이드를 첨가한 후 교반은 1 - 3시간동안 수행될 수 있다. 또한, 교반 이후에 층분리를 위하여 적정량의 물을 첨가할 수 있다.
- [43] 에폭시 폐환반응이 완료되고 미반응 에피클로로히드린이 제거된 결과물은 상당량(예컨대, 약 10,000ppm)의 가수분해 염소분을 함유하고 있으며, 그 외에도 미량의 부반응물을 함유하고 있다. 가수분해 염소분과 미량의 부반응물이 잔류할 경우, 금속 피착물에 적용되는 도료에 본 발명의 희석제 사용시 내식성 및 내수성 저하의 문제가 발생할 수 있으며, 그 밖에도 앞서 설명한 순도저하 및 그에 따른 부작용이 발생할 수 있다. 본 발명에서는, 상기 (4)단계를 통하여, 잔류 가수분해성 염소분의 폐환반응을 추가로 진행시키고, 미량 잔류하는 부반응물들을 과반응시켜 고상으로 석출시킨 뒤 쉽게 제거할 수 있다.
- [44] 본 발명의 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제 제조방법의 제(5)단계에서는, 상기 (4) 단계의 결과 수거된 유기층에 물을 투입하고 교반한 후, 층분리하여 상부 유기층을 수거한다. 이때 별도의 비극성 유기용매를 투입하지 않음으로써, 비극성 유기용매의 제거를 위한 고온 및 감압조건의 제거공정을 생략할 수 있다.

- [45] 상기 (5) 단계에서 물의 사용량에도 특별한 제한은 없으며, 예컨대 반응물인 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 총합 100중량부에 대하여 15 - 30중량부의 물이 사용될 수 있다.
- [46] 바람직하게 상기 (5) 단계에서는, (4) 단계의 유기층에 산을 추가로 투입할 수 있다. 추가로 투입되는 산은 (4) 단계의 유기층으로부터 이온성 불순물을 응집 및 석출시켜 제거한다. 상기 (5) 단계에서 사용가능한 산으로는 유기산, 무기산 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 예컨대 초산, 인산 및 이들의 조합 중에서 선택된 것을 사용할 수 있다. 이러한 산의 사용량에는 특별한 제한은 없으며, 예컨대 반응물인 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 총합 100중량부에 대하여 0.01 - 2중량부(예컨대 0.02 - 0.5중량부)의 산이 사용될 수 있다.
- [47] 상기 (5)단계에서, (4) 단계의 유기층에 물을 투입하고 교반한 후, 층분리하는 과정의 온도 조건은 60 - 100°C일 수 있으며, 예컨대 65 - 95°C일 수 있다.
- [48] 본 발명에 따르면 에폭시 당량(g/eq)이 235 - 245eq, 가수분해성 염소분 함량이 400ppm이하, 전염소분 함량이 900ppm이하인 고순도의 에폭시 반응성 희석제를 제조할 수 있다.

[49]

발명의 실시를 위한 형태

- [50] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[51]

[52] 실시예 1

- [53] (1) 교반장치, 온도계, 질소투입관, 분액환류관 및 콘텐서가 장착된 2리터 용량의 플라스크에, 384g의 네오데칸산 및 464g의 에피클로로히드린을 투입한 후 60±2°C로 승온하였다. 승온 완료 후 9.6g의 테트라메틸암모늄클로라이드 50% 수용액을 투입하고, 자연발열로 80 - 90°C로 승온한 후 2±0.5시간동안 유지시켰다.
- [54] (2) 그 후, 반응기 온도를 63±2°C로 유지하고, 반응기 내부를 150±30torr로 감압한 상태에서, 178.4g의 가성소다 50% 수용액을 2±0.5시간동안 균일하게 투입하면서, 반응물 환류 하에 에폭시 폐환반응을 진행하였다. 반응 중 분액환류관으로 유출된 유출물은 상분리를 통해 수분과 에피클로로히드린으로 분리하고, 포집된 에피클로로히드린은 반응조로 재투입하였다.
- [55] (3) 가성소다 50% 수용액의 투입이 끝난 후, 감압 유지하에 130±5°C로 승온하고, 130±5°C 승온 완료 후 150torr에서 1±0.5시간, 100torr에서 1±0.5시간 잔류 에피클로로히드린을 제거하였다.
- [56] (4) 에피클로로히드린 제거 완료 후 결과물을 95±2°C로 냉각하고, 14.7g의 물과 9.8g의 50% 가성소다 수용액을 첨가한 후 80±20분 간 유지하였다. 그 후 460g의

물을 투입하고 $70\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 교반하여 반응 중 발생한 염분을 용해시켰다. 그 후, 내용물을 분액깔때기로 옮겨 담고 30분간 유지시켜 상부 유기층과 하부 염수층으로 상분리하고, 하부 염수층을 제거하였다.

[57] (5) 상부 유기층을 플라스크로 옮겨 담은 후, 270g의 물, 0.5g의 인산을 투입하고, $70\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 교반하며 유지한 후, 내용물을 분액깔때기로 옮겨 담고 30분간 유지시켰다. 앞에서와 동일한 방법으로 하부 수층을 제거한 후 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다.

[58] 이렇게 하여 제조된 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제의 에폭시 당량(EEW)은 239g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 110ppm이었고, 전염소분 함량은 608ppm 이었다.

[59]

[60] 실시예 2

[61] 상기 실시예 1의 (1)단계에서 392g의 에피클로로히드린을 투입하고 (4)단계에서 7.7g의 50% 가성소다 수용액을 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 공정을 수행하여 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 결과물의 에폭시 당량(EEW)은 240g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 210ppm이었고, 전염소분 함량은 705ppm 이었다.

[62]

[63] 실시예 3

[64] 상기 실시예 1의 (1)단계에서 351g의 에피클로로히드린을 투입하고 (3)단계에서 $130\pm 5^{\circ}\text{C}$ 승온 완료 후 150torr에서 1 ± 0.5 시간, 105torr에서 1 ± 0.5 시간 잔류 에피클로로히드린을 제거하며 (4)단계에서 6.3g의 50% 가성소다 수용액을 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 공정을 수행하여 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 결과물의 에폭시 당량(EEW)은 241g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 310ppm이었고, 전염소분 함량은 810ppm 이었다.

[65]

[66] 실시예 4

[67] 상기 실시예 1의 (1)단계에서 310g의 에피클로로히드린을 투입하고 (3)단계에서 $130\pm 5^{\circ}\text{C}$ 승온 완료 후 150torr에서 1 ± 0.5 시간, 110torr에서 1 ± 0.5 시간 잔류 에피클로로히드린을 제거하며 (4)단계에서 4.2g의 50% 가성소다 수용액을 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 공정을 수행하여 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 결과물의 에폭시 당량(EEW)은 241g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 350ppm이었고, 전염소분 함량은 854ppm 이었다.

[68]

[69] 실시예 5

[70] 상기 실시예 1의 (1)단계에서 516g의 에피클로로히드린을 투입한하고

(3)단계에서 $130\pm 5^{\circ}\text{C}$ 승온 완료 후 150torr에서 1 ± 0.5 시간, 80torr에서 1 ± 0.5 시간 잔류 에피클로로히드린을 제거하며 (4)단계에서 12.9g의 50% 가성소다 수용액을 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 공정을 수행하여 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 결과물의 에폭시 당량(EEW)은 240g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 110ppm이었고, 전염소분 함량은 608ppm 이었다.

[71]

[72] 비교예 1

[73]

(1) 교반장치, 온도계, 질소투입관, 분액환류관 및 콘덴서가 장착된 2리터 용량의 플라스크에, 384g의 네오데칸산 및 618.8g의 에피클로로히드린을 투입한 후 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 승온하였다. 승온 완료 후 9.6g의 테트라메틸암모늄클로라이드 50% 수용액을 투입하고, 자연발열로 80 - 90°C 로 승온한 후 2 ± 0.5 시간동안 유지시켰다.

[74]

(2) 그 후, 반응기 온도를 $63\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고, 반응기 내부를 150 $\pm$ 30torr로 감압한 상태에서, 178.4g의 가성소다 50% 수용액을 2 ± 0.5 시간동안 균일하게 투입하면서, 반응물 환류 하에 에폭시 폐환반응을 진행하였다. 반응 중 분액환류관으로 유출된 유출물은 상분리를 통해 수분과 에피클로로히드린으로 분리하고, 포집된 에피클로로히드린은 반응조로 재투입하였다.

[75]

(3) 가성소다 50% 수용액의 투입이 끝난 후, 감압 유지하에 $125\pm 5^{\circ}\text{C}$ 로 승온하고, $125\pm 5^{\circ}\text{C}$ 승온 완료 후 감압도를 단계적으로 최종 10torr 미만으로 감압하여 잔류 에피클로로히드린을 제거하였다.

[76]

(4) 에피클로로히드린 제거 완료 후 결과물을 $90\pm 5^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하고, 14.7g의 물과 17.3g의 50% 가성소다 수용액을 첨가한 후 80 $\pm$ 20분 간 유지하였다. 그 후 460g의 물을 투입하고 $70\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 교반하여 반응 중 발생한 염분을 용해시켰다. 그 후, 내용물을 분액깔때기로 옮겨 담고 30분간 유지시켜 상부 유기층과 하부 염수층으로 상분리하고, 하부 염수층을 제거하였다.

[77]

(5) 상부 유기층을 플라스크로 옮겨 담은 후, 125g의 톨루엔과 270g의 물, 0.5g의 인산을 투입하고, $70\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 교반하며 유지한 후, 내용물을 분액깔때기로 옮겨 담고 30분간 유지시켰다. 앞에서와 동일한 방법으로 하부 수층을 제거한 후 상부 유기층을 플라스크로 옮겨 담고, 130°C 로 승온하여 톨루엔을 일차 제거한 후, 100torr 미만으로 감압하여 추가적으로 톨루엔을 제거하여 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다.

[78]

이렇게 하여 제조된 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제의 에폭시 당량(EEW)은 240.7 g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 112ppm이었고, 전염소분 함량은 811ppm 이었다.

[79]

[80] 비교예 2

[81]

상기 실시예 2의 (3)단계에서 $130\pm 5^{\circ}\text{C}$ 승온 완료 후 150torr에서 1 ± 0.5 시간,

70torr에서 1 ± 0.5 시간 잔류 에피클로로히드린을 제거하는 것 이외에는 실시예 2와 동일한 공정을 수행하여 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 결과물의 에폭시 당량(EEW)은 246g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 220ppm이었고, 전염소분 함량은 715ppm 이었다.

[82]

[83] 비교예 3

[84] 상기 실시예 2의 (3)단계에서 $130\pm 5^{\circ}\text{C}$ 승온 완료 후 150torr에서 1 ± 0.5 시간, 120torr에서 1 ± 0.5 시간 잔류 에피클로로히드린을 제거하는 것 이외에는 실시예 2와 동일한 공정을 수행하여 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 결과물의 에폭시 당량(EEW)은 244g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 1,256ppm이었고, 전염소분 함량은 1,843ppm 이었다.

[85]

[86] 비교예 4

[87] 상기 실시예 2의 (4)단계에서 34.2g의 50% 가성소다 수용액을 첨가하는 것 이외에는 실시예 2와 동일한 공정을 수행하여 분지형 모노카르복실산 변성 반응성 에폭시 희석제를 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 결과물의 에폭시 당량(EEW)은 247g/eq이었고, 가수분해성 염소분 함량은 250ppm이었고, 전염소분 함량은 873ppm 이었다.

[88]

산업상 이용가능성

[89] 본 발명은 분지형 모노카르복실산 및 에피클로로히드린의 부가반응에서 제거되는 에피클로로히드린의 양 및 공정시간을 최소화하고, 중화 공정에서 별도의 비극성 용매를 사용하지 않음으로써, 생산성을 높이고, 품질문제를 개선할 수 있는 에폭시 반응성 희석제의 제조방법을 제공한다.

청구범위

- [청구항 1] (1) 촉매 존재 하에 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린을 부가 반응시키는 단계;
 (2) 금속 하이드록사이드의 존재 하 및 감압 조건 하에서, 수분과 에피클로로히드린을 공비시키고 에피클로로히드린을 환류시키면서 상기 (1) 단계의 부가 반응 결과물의 에폭시 폐환반응을 수행하는 단계;
 (3) 상기 (2) 단계의 결과 혼합물로부터 미반응 에피클로로히드린을 제거하는 단계;
 (4) 상기 (3) 단계의 결과물에 금속 하이드록사이드를 첨가하고 교반한 후, 증분리하여 상부 유기층을 수거하는 단계; 및
 (5) 상기 (4) 단계의 결과 수거된 유기층에 물을 투입하고 교반한 후, 증분리하여 상부 유기층을 수거하는 단계를 포함하고,
 상기 (1) 단계의 모노카르복실산과 에피클로히드린의 몰비가 1 : 1.5 내지 1 : 2.5이며,
 상기 (5) 단계에서 별도의 비극성 유기용매를 투입하지 않는, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 분지형 모노카르복실산이 탄소수 3 내지 20의 분지형 알카노익 모노카르복실산인, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 금속 하이드록사이드가 가성소다인, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 (2)단계의 반응이 100 - 200torr의 압력 하에 수행되는, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 (2)단계의 반응이 50 - 70°C의 온도에서 수행되는, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 (4)단계에서 금속 하이드록사이드가, 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 총합 100중량부에 대하여 0.1 - 2.0 중량부의 양으로 사용되는, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 (4)단계가 60 - 100°C의 온도에서 수행되는, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 (5)단계에서 물이, 분지형 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 총합 100중량부에 대하여 15-30중량부의 양으로 투입되는, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.

- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 (5) 단계에서 산이 추가로 투입되는, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 산이 초산, 인산 및 이들의 조합 중에서 선택되는 것인, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/007913**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07D 301/27(2006.01)i, C07D 301/36(2006.01)i, C07D 303/04(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)

C07D 301/27; C09B 67/22; C07D 303/16; C07D 301/30; C07D 301/26; C09D 7/12; C07D 303/12; C09D 7/00; C07D 301/36; C07D 303/04

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: catalyst, branched monocarboxylic acid, epichlorohydrin, additional reaction, metal hydroxide, reflux, epoxy cyclization reaction, phase separation, nonpolar organic solvent, water, mole ratio, branched monocarboxylic acid modified epoxy reactive diluent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1590446 B1 (KCC CORPORATION) 02 February 2016 See paragraph [0026]; and claims 1-10.	1-10
A	WO 00-44836 A1 (NESTE CHEMICALS OY) 03 August 2000 See pages 10-13.	1-10
A	US 2010-0180802 A1 (GUMBLICH, K. et al.) 22 July 2010 See paragraphs [0017]-[0040].	1-10
A	WO 00-17179 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 30 March 2000 See the entire document.	1-10
A	CN 103183652 A (TIANJIN SHIELD SPECIALTY CHEMICAL CO., LTD.) 03 July 2013 See the entire document.	1-10
PX	KR 10-1669213 B1 (DAEDAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 25 October 2016 See paragraph [0093]; and claim 1.	1-8



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

12 DECEMBER 2017 (12.12.2017)

Date of mailing of the international search report

12 DECEMBER 2017 (12.12.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/007913

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1590446 B1	02/02/2016	KR 10-2015-0123991 A	05/11/2015
WO 00-44836 A1	03/08/2000	AU 2296800 A	18/08/2000
		AU 771485 B2	25/03/2004
		CA 2371687 A1	03/08/2000
		CN 1344300 A	10/04/2002
		EP 1153092 A1	14/11/2001
		FI 990089 A	19/07/2000
		JP 2003-521564 A	15/07/2003
		US 6946502 B1	20/09/2005
US 2010-0180802 A1	22/07/2010	CN 101687833 A	31/03/2010
		CN 101687833 B	12/06/2013
		EP 2170855 A1	07/04/2010
		EP 2170855 B1	08/08/2012
		ES 2389128 T3	23/10/2012
		JP 2010-531332 A	24/09/2010
		JP 5449150 B2	19/03/2014
		US 8372994 B2	12/02/2013
		WO 2009-000839 A1	31/12/2008
WO 00-17179 A1	30/03/2000	AR 020494 A1	15/05/2002
		AT 217618 T	15/06/2002
		AU 6333899 A	10/04/2000
		BR 9913900 A	03/07/2001
		BR 9913900 B1	23/03/2010
		CA 2344450 A1	30/03/2000
		CA 2344450 C	11/08/2009
		CN 1147484 C	28/04/2004
		CN 1325392 A	05/12/2001
		DE 69901510 T2	29/08/2002
		EP 1115714 A1	18/07/2001
		EP 1115714 B1	15/05/2002
		JP 2002-526484 A	20/08/2002
		JP 4672145 B2	20/04/2011
		KR 10-0663575 B1	02/01/2007
		KR 10-2001-0090503 A	18/10/2001
		PL 348105 A1	06/05/2002
		TW 455584 A	21/09/2001
		TW 455584 B	21/09/2001
		US 6433217 B1	13/08/2002
CN 103183652 A	03/07/2013	CN 103183652 B	06/04/2016
		US 2014-0364635 A1	11/12/2014
		US 9090578 B2	28/07/2015
		WO 2013-097724 A1	04/07/2013
KR 10-1669213 B1	25/10/2016	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 301/27(2006.01)i, C07D 301/36(2006.01)i, C07D 303/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 301/27; C09B 67/22; C07D 303/16; C07D 301/30; C07D 301/26; C09D 7/12; C07D 303/12; C09D 7/00; C07D 301/36; C07D 303/04

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: 촉매, 분지형 모노카르복실산, 에피클로로히드린, 부가 반응, 금속 하이드록사이드, 환류, 에폭시 폐환반응, 증분리, 비극성 유기 용매, 물, 물비, 분지형 모노카르복실산 변성 에폭시 반응성 희석제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1590446 B1 (주식회사 케이씨씨) 2016.02.02 단락 [0026]; 및 청구항 1-10 참조.	1-10
A	WO 00-44836 A1 (NESTE CHEMICALS OY) 2000.08.03 페이지 10-13 참조.	1-10
A	US 2010-0180802 A1 (GÜMLICH, K. 등) 2010.07.22 단락 [0017]-[0040] 참조.	1-10
A	WO 00-17179 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 2000.03.30 전체 문헌 참조.	1-10
A	CN 103183652 A (TIANJIN SHIELD SPECIALTY CHEMICAL CO., LTD.) 2013.07.03 전체 문헌 참조.	1-10
PX	KR 10-1669213 B1 (대달산업주식회사) 2016.10.25 단락 [0093]; 및 청구항 1 참조.	1-8

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 12월 12일 (12.12.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 12월 12일 (12.12.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

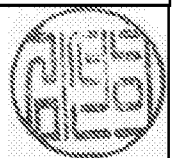
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1590446 B1	2016/02/02	KR 10-2015-0123991 A	2015/11/05
WO 00-44836 A1	2000/08/03	AU 2296800 A	2000/08/18
		AU 771485 B2	2004/03/25
		CA 2371687 A1	2000/08/03
		CN 1344300 A	2002/04/10
		EP 1153092 A1	2001/11/14
		FI 990089 A	2000/07/19
		JP 2003-521564 A	2003/07/15
		US 6946502 B1	2005/09/20
US 2010-0180802 A1	2010/07/22	CN 101687833 A	2010/03/31
		CN 101687833 B	2013/06/12
		EP 2170855 A1	2010/04/07
		EP 2170855 B1	2012/08/08
		ES 2389128 T3	2012/10/23
		JP 2010-531332 A	2010/09/24
		JP 5449150 B2	2014/03/19
		US 8372994 B2	2013/02/12
		WO 2009-000839 A1	2008/12/31
WO 00-17179 A1	2000/03/30	AR 020494 A1	2002/05/15
		AT 217618 T	2002/06/15
		AU 6333899 A	2000/04/10
		BR 9913900 A	2001/07/03
		BR 9913900 B1	2010/03/23
		CA 2344450 A1	2000/03/30
		CA 2344450 C	2009/08/11
		CN 1147484 C	2004/04/28
		CN 1325392 A	2001/12/05
		DE 69901510 T2	2002/08/29
		EP 1115714 A1	2001/07/18
		EP 1115714 B1	2002/05/15
		JP 2002-526484 A	2002/08/20
		JP 4672145 B2	2011/04/20
		KR 10-0663575 B1	2007/01/02
		KR 10-2001-0090503 A	2001/10/18
		PL 348105 A1	2002/05/06
		TW 455584 A	2001/09/21
		TW 455584 B	2001/09/21
		US 6433217 B1	2002/08/13
CN 103183652 A	2013/07/03	CN 103183652 B	2016/04/06
		US 2014-0364635 A1	2014/12/11
		US 9090578 B2	2015/07/28
		WO 2013-097724 A1	2013/07/04
KR 10-1669213 B1	2016/10/25	없음	