(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035452
(43) 공개일자 2020년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/10 (2006.01) *C08G 59/06* (2006.01)
C08G 59/28 (2006.01) *C08G 59/32* (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01) *C08G 59/62* (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/10 (2013.01)
C08G 59/066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7006865
(22) 출원일자(국제) 2018년10월17일
심사청구일자 2020년03월09일
(85) 번역문제출일자 2020년03월09일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/058056
(87) 국제공개번호 WO 2019/077523
국제공개일자 2019년04월25일
(30) 우선권주장
201711036901 2017년10월17일 인도(IN)

(71) 출원인
아디트야 비를라 케미컬스 (타일랜드) 리미티드
태국 방콕 10330 룸피니 플로엔치트 로드 마하툰 플라자 빌딩 16층 888/167
(72) 발명자
더비 프래딥 쿠마르
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
쿨라 앨락
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
황의만, 황성필

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **AMES 음성 아민에 기초한 글리시딜 아민 에폭시 수지**

(57) 요 약

글리시딜 아민 에폭시 수지(들) 및 글리시딜 아민 에폭시 수지(들)의 제조 방법이 개시된다. 글리시딜 아민 에폭시 수지(들)는 비스페놀 A(BPA) 및 비스페놀 F(BPF)가 없고 AMES 음성 아민 전구체를 기초로 한다.

(52) CPC특허분류
C08G 59/28 (2013.01)
C08G 59/3227 (2013.01)
C08G 59/50 (2013.01)
C08G 59/621 (2013.01)
C09D 163/00 (2013.01)
(72) 발명자
서클리 다니엘
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인 더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
나이야왓 티파
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인 더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
노이폼 녹
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인 더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
컨웡 다파완
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인 더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
사무센 패처린
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인 더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
차몽콜프라딧 워라칸
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인 더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
나건 수팬서
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인 더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋
창산 날린팁
태국 21150 라용 맵 타 풋 로드 아이-5 아이엇 인 더스트리얼 이스테이트 넘버.02 맵 타 풋

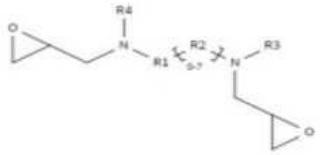
명 세 서

청구범위

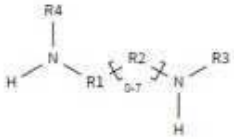
청구항 1

화학식 I의 디아민과 에피클로로히드린의 반응으로 수득된 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 여기서 화학식 II의 구조 및 화학식 I의 디아민의 구조는 다음으로 표시되는 글리시딜 아민 에폭시 수지:

[화학식 II]



[화학식 I]



여기서,

화학식 I의 디아민은 각각의 질소에 하나 이상의 불안정한 수소를 갖는 2개 이상의 아민 그룹을 가지며;

하나 이상의 질소 원자는 한쪽에 방향족 고리에 직접 부착되고;

하나 이상의 아민 그룹은 아민 그룹에 직접 부착된 탄소에 대해 방향족 고리상의 오르토 위치에서 하나 이상의 치환을 하는 방해된(hindered) 방향족 고리로 인해 또는 아민 그룹에 직접 부착된 분지형 지방족 탄소로 인해 방해된 아민이고;

R1, R2, R3 또는 R4 중 하나 이상의 그룹은 독립적으로 방해된 방향족 또는 분지형 지방족 또는 치환된 분지형 지방족이고;

R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족 또는 치환된 지방족일 수 있고;

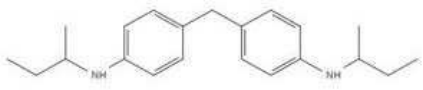
R1과 R4, 또는 R2와 R3은 연결될 수 있고;

여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

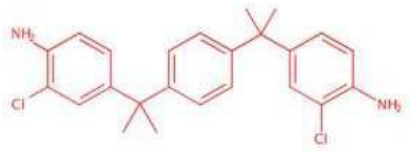
청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I의 디아민이 다음으로 표시되는 화학식 V의 화합물, 화학식 VI의 화합물 또는 화학식 VII의 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 글리시딜 아민 에폭시 수지:

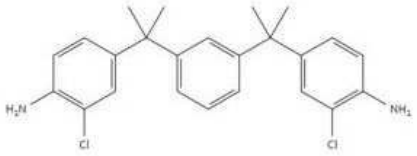
[화학식 V]



[화학식 VI]



[화학식 VII]

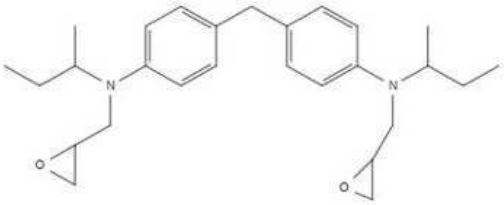


.

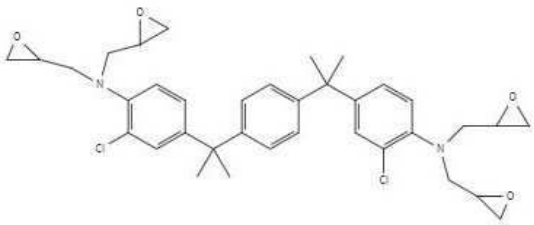
청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지가 다음으로 표시되는 화학식 IX의 글리시딜 아민, 화학식 X의 글리시딜 아민 또는 화학식 XI의 글리시딜 아민을 포함하는 군에서 선택되는 글리시딜 아민 에폭시 수지:

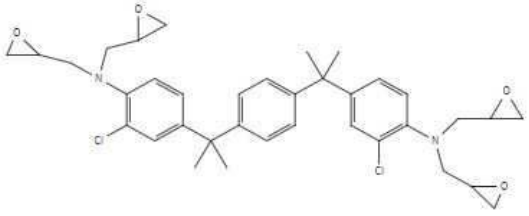
[화학식 IX]



[화학식 X]



[화학식 XI]

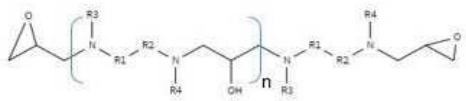


.

청구항 4

다음으로 표시되는 화학식 IIIA의 글리시딜 아민 에폭시 수지:

[화학식 IIIA]



여기서,

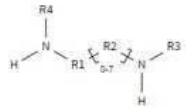
R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

n은 1 내지 20이고,

여기서 화학식 IIIA는 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지와 화학식 I의 디아민의 반응으로 수득되며;

여기서 화학식 I은 다음으로 표시되고;

[화학식 I]



여기서,

화학식 I의 디아민은 각각의 질소에 하나 이상의 불안정한 수소를 갖는 2개 이상의 아민 그룹을 가지며;

하나 이상의 질소 원자는 한쪽에 방향족 고리에 직접 부착되고;

하나 이상의 아민 그룹은 아민 그룹에 직접 부착된 탄소에 대해 방향족 고리상의 오르토 위치에서 하나 이상의 치환을 하는 방해된 방향족 고리로 인해 또는 아민 그룹에 직접 부착된 분지형 지방족 탄소로 인해 방해된 아민이고;

R1, R2, R3 또는 R4 중 하나 이상의 그룹은 독립적으로 방해된 방향족 또는 분지형 지방족; 치환된 분지형 지방족이고;

R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

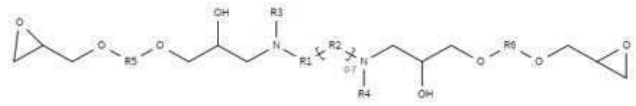
R1과 R4, 또는 R2와 R3은 연결될 수 있고;

여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

청구항 5

다음으로 표시되는 화학식 IIIB의 글리시딜 아민 에폭시 수지:

[화학식 IIIB]



여기서 화학식 IIIB는 화학식 I의 디아민과 화학식 IV의 디글리시딜 화합물의 반응 생성물이고,

여기서,

R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

R5 및 R6은 동일하거나 상이할 수 있으며; R5 및 R6은 독립적으로 C1-14 분지형 지방족 알킬; C1-14 비분지형 지방족 알킬, 지환족, 방향족, 치환된 방향족이고;

Q 및 A는 독립적으로 C(=O)O, O, NH일 수 있고;

여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

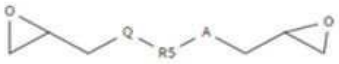
청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 IV의 디글리시딜 화합물이 테트라메틸 비스페놀 F의 글리시딜 에테르, 고리-수소화된 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 고리-수소화된 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르, 크레졸 글리시딜 에테르 수지 및 노볼락 에폭시 수지로 이루어진 군에서 선택되는 글리시딜 아민 에폭시 수지.

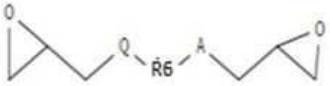
청구항 7

제5항에 있어서, 화학식 IV의 디글리시딜 화합물이 다음으로 표시되는 화학식 IVA의 디글리시딜 에테르 또는 화학식 IVB의 디글리시딜 에스테르를 포함하는 군에서 선택되는 글리시딜 아민 에폭시 수지:

[화학식 IVA]



[화학식 IVB]



여기서,

R5 및 R6는 동일하거나 상이할 수 있고; R5 및 R6은 독립적으로 C1-14 분지형 지방족 알킬; C1-14 비분지형 지방족 알킬, 지환족, 방향족, 치환된 방향족이고;

Q 및 A는 독립적으로 C(=O)O, O, NH일 수 있다.

청구항 8

경화제로 경화된 화학식 IIIA의 에폭시 수지 및 화학식 IIIB의 에폭시 수지 중 어느 하나의 반응 생성물을 포함하는 경화성 코팅 시스템.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 경화제가 아미노 경화제 또는 페놀 경화제로 이루어진 군에서 선택되는 경화성 코팅 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 에폭시 수지(들) 및 에폭시 수지(들)의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 개시는 비스페놀 A(BPA) 및 비스페놀 F(BPF)가 없고 AMES 음성(negative) 아민 전구체에 기초한 에폭시 수지(들)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에폭시 수지는 하나 이상의 에폭사이드 그룹을 함유하는 일종의 반응성 예비중합체 및 중합체이다. 에폭시 수지는 적합한 경화제와의 반응에 의해 또는 에폭사이드 그룹의 열경화성 또는 경화된 에폭시 수지로의 중합에 의해 전환된다. 에폭시 수지는 구조용 접착제, 캐스팅 수지, 전기 라미네이트, 코팅, 3D 인쇄 수지 및 분말 코팅 재료에 널리 사용된다.

[0003] 에폭시 수지는 또한 높은 충격 강도, 높은 내마모성, 내화학성 및 높은 전기 절연 용량과 같은 우수한 기계적 및 화학적 특성으로 인해 포장 산업, 특히 식품 및 음료의 포장에서의 다양한 코팅 조성물에 적용된다. 이러한 포장에 사용될 때, 이러한 코팅 시스템의 일반적인 목적은 청량 음료, 토마토 주스 또는 맥주와 같은 다양한 식

료품 또는 성분의 낮은 pH 조건으로 인한 부식으로부터 금속 표면을 보호하는 것이다. 이러한 보호 코팅은 또한 식품 및 음료 용기의 내부에 도포되어, 특히 염 함량이 높은 식품에 문제가 되는, 식료품 충전 라인과 용기 뚜껑 사이의 용기 헤드스페이스(headspace)에서의 부식을 방지한다.

[0004] 코팅 용도에 사용되는 대부분의 에폭시 수지는 통상적으로 비스페놀 A(BPA) 또는 비스페놀 F(BPF)의 비스페놀 유사 디글리시딜 에테르 또는 상응하는 올리고머를 사용하여 제조된다. 그러나 미량의 유리 BPA 또는 BPF를 함유하는 에폭시 수지의 사용은 특히 식품 접촉 적용, 감열지 등에서 의심이 가는 건강상 위험으로 간주하고 있다. 이 건강 문제는 주로 에폭시 수지를 함유한 BPA 또는 BPF가 내분비 교란의 원인이 될 것으로 의심되고 따라서 SVHC(substance of very high concern)의 범주에 속하기 때문이다. 현재까지 이용할 수 있는 과학적 데이터는 기존 코팅에서 방출될 수 있는 미량의 이들 화합물이 인체에 건강상 해를 끼치지 않음을 가리키지만, 그럼에도 이 화합물은 전 세계 규제 식품 안전 기관에 의해 인체 건강에 잠재적으로 해로운 것으로 인식된다.

[0005] 이러한 건강 문제를 고려하여 제조업체와 식품 회사는 이제 BPA계 에폭시 코팅을 아크릴 및 폴리에스테르 코팅과 같은 대안으로 대체하는 데 관심을 두기 시작했다. 그러나 이들 대체 코팅의 대부분은 에폭시 코팅보다 비싸거나, 부식 방지 특성, 레토르트 조건을 견딜 수 있는 가수분해 안정성 및 적용 가능성에 대하여 동일한 성능 특성을 나타내지 않는다. 일부 대안적인 코팅은 또한 에폭시 수지로 제형화된 코팅과 비교할 때 악취 및 침출 특성 관점에서 고성능 특성을 나타내지 않는다. 결과적으로, 대안적인 코팅은 에폭시 코팅이 개발된 다양한 제품과 공정을 대체할 수 없다.

[0006] 아민 및 아민 유도체는 가장 다양한 에폭시 경화제 그룹이다. 아민 화합물은 유용한 제품을 생성하기 위해 에폭시 수지와 함께 사용된 최초의 반응물 중 하나였다. 방향족 디아민은 종종 기계적으로 마모되는 표면의 코팅으로 사용된다. 이들 아민은 발암성의 구조적 및 분자적 기초가 가장 명확하게 이해되는 화학적 부류 중 하나이다. 동물에서 아민의 발암 가능성에 대한 증거가 있다. 실험동물에서의 증거는 인간에 대한 발암성에 대한 일부 방향족 아민의 분류에 결정적이었다. 벤지딘계 화합물 및 MOCA(4,4'-메틸렌 비스-2-클로로아닐린)는 국제 암 연구기관(International Agency for Research on Cancer, IARC)에 의해 동물에서의 강력한 증거에 기초하여 가능성 있는 발암 물질로 분류되었다.

발명의 내용

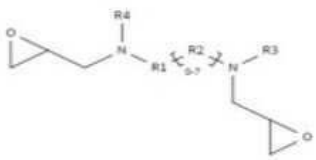
해결하려는 과제

[0007] 따라서 코팅 성능이 우수하지만 동시에 BPA 및 BPF가 전혀 없고 사실상 발암성이 아닌 에폭시 수지를 함유하는 에폭시 수지 코팅 조성물이 필요하다. 이러한 에폭시 수지는 식품 및 음료의 포장에 사용되는 것과 같은 코팅 용기에 특히 유용해야 한다.

과제의 해결 수단

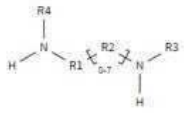
[0008] 본 발명은 글리시딜 아민 에폭시 수지(들)에 관한 것이다. 화학식 I의 디아민과 에피클로로히드린의 반응으로 수득되는 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 여기서 화학식 II의 구조는 다음으로 표시되고:

[0009] [화학식 II]

[0010] 

[0011] 여기서 화학식 I의 디아민의 구조는 다음으로 표시되고:

[0012] [화학식 I]

[0013] 

[0014] 여기서,

[0015] 화학식 I의 디아민은 각각의 질소에 하나 이상의 불안정한 수소를 갖는 2개 이상의 아민 그룹을 가지며;

[0016] 하나 이상의 질소 원자는 한쪽에 방향족 고리에 직접 부착되고;

[0017] 하나 이상의 아민 그룹은 아민 그룹에 직접 부착된 탄소에 대해 방향족 고리상의 오르토 위치에서 하나 이상의 치환을 하는 방해된(hindered) 방향족 고리로 인해 또는 아민 그룹에 직접 부착된 분지형 지방족 탄소로 인해 방해된 아민이고;

[0018] R1, R2, R3 또는 R4 중 하나 이상의 그룹은 독립적으로 방해된 방향족 또는 분지형 지방족; 치환된 분지형 지방족이고;

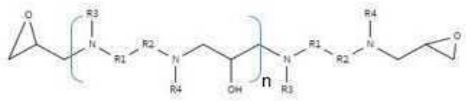
[0019] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0020] R1과 R4, 또는 R2와 R3은 연결될 수 있고;

[0021] 여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

[0022] 본 발명은 또한 다음으로 표시되는 화학식 IIIA의 글리시딜 아민 에폭시 수지에 관한 것이다:

[0023] [화학식 IIIA]

[0024] 

[0025] 여기서,

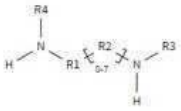
[0026] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0027] n은 1 내지 20이고,

[0028] 여기서 화학식 IIIA는 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지와 화학식 I의 디아민의 반응으로 수득되며;

[0029] 여기서 화학식 I은 다음으로 표시되고;

[0030] [화학식 I]

[0031] 

[0032] 여기서,

[0033] 화학식 I의 디아민은 각각의 질소에 하나 이상의 불안정한 수소를 갖는 2개 이상의 아민 그룹을 가지며;

[0034] 하나 이상의 질소 원자는 한쪽의 방향족 고리에 직접 부착되고;

[0035] 하나 이상의 아민 그룹은 아민 그룹에 직접 부착된 탄소에 대해 방향족 고리상의 오르토 위치에서 하나 이상의 치환을 하는 방해된 방향족 고리로 인해 또는 아민 그룹에 직접 부착된 분지형 지방족 탄소로 인해 방해된 아민이고;

[0036] R1, R2, R3 또는 R4 중 하나 이상의 그룹은 독립적으로 방해된 방향족 또는 분지형 지방족; 치환된 분지형 지방족이고;

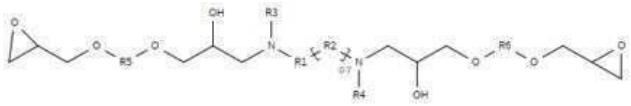
[0037] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0038] R1과 R4, 또는 R2와 R3은 연결될 수 있고;

[0039] 여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

[0040] 본 발명은 또한 다음으로 표시되는 화학식 IIIB의 글리시딜 아민 에폭시 수지에 관한 것이다:

[0041] [화학식 IIIB]

[0042] 

[0043] 여기서 화학식 IIIB는 화학식 I의 디아민과 화학식 IV의 디글리시딜 화합물의 반응 생성물이고,

[0044] 여기서,

[0045] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0046] R5 및 R6은 동일하거나 상이할 수 있으며; R5 및 R6은 독립적으로 C1-14 분지형 지방족 알킬; C1-14 비분지형 지방족 알킬, 지환족, 방향족, 치환된 방향족이고;

[0047] Q 및 A는 독립적으로 C(=O)O, O, NH일 수 있고;

[0048] 여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 본 발명의 원리에 대한 이해를 증진시키기 위해, 이제 실시양태를 참조할 것이며, 이를 설명하기 위해 특정 표현이 사용될 것이다. 그럼에도, 이에 의한 본 발명의 범위의 제한이 의도되지 않으며, 개시된 공정에서의 변경 및 추가의 변형, 및 본 발명의 원리의 추가적인 적용은 본 발명이 관련된 기술의 숙련자에게 일반적으로 일어날 수 있는 것으로 고려된다는 것을 이해할 것이다.

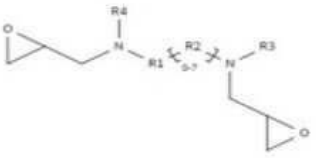
[0050] 상기 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 본 발명의 예시적이고 설명적인 것이며 본 발명을 제한하려는 것이 아님을 당업자는 이해할 것이다.

[0051] 본 명세서 전반에 걸쳐 "일 실시양태" 또는 "실시양태" 또는 유사한 표현에 대한 언급은 실시양태와 관련하여 설명된 특별한 특징, 구조 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나의 실시양태에 포함됨을 의미한다. 따라서 본 명세서 전체에 걸쳐 "일 실시양태에서", "실시양태에서" 및 유사한 표현의 어구가 모두 동일한 실시양태를 지칭할 수 있지만, 반드시 그런 것은 아니다.

[0052] 본 발명은 글리시딜 아민 에폭시 수지(들) 및 상기 글리시딜 아민 에폭시 수지의 제조방법에 관한 것이다.

[0053] 일 실시양태에 따르면, 상기 글리시딜 아민 에폭시 수지는 화학식 II를 갖는다.

[0054] [화학식 II]

[0055] 

[0056] 여기서,

[0057] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족일 수 있고;

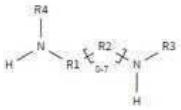
[0058] R1과 R4, 또는 R2와 R3은 연결될 수 있고;

[0059] R1, R2, R3 또는 R4 중 하나 이상의 그룹은 독립적으로 방해된 방향족 또는 분지형 지방족; 치환된 분지형 지방족이다.

[0060] 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지는 에피클로로히드린과 화학식 I의 AMES 음성 디아민의 반응 생성물이다.

[0061] 일 실시양태에 따르면, 화학식 I의 디아민은 다음 구조로 표시된다:

[0062] [화학식 I]



[0063]

[0064] 여기서,

[0065] 화학식 I의 디아민은 주로 AMES 음성 아민이고;

[0066] 화학식 I의 디아민은 각각의 질소에 하나 이상의 불안정한 수소를 갖는 2개 이상의 아민 그룹을 가지며;

[0067] 하나 이상의 질소 원자는 한쪽에 방향족 고리에 직접 부착되고;

[0068] 하나 이상의 아민 그룹은 아민 그룹에 직접 부착된 탄소에 대해 방향족 고리상의 오르토 위치에서 하나 이상의 치환을 하는 방해된 방향족 고리로 인해 또는 아민 그룹에 직접 부착된 분 지형 지방족 탄소로 인해 방해된 아민이고;

[0069] R1, R2, R3 또는 R4 중 하나 이상의 그룹은 독립적으로 방해된 방향족 또는 분지형 지방족; 치환된 분지형 지방족이고;

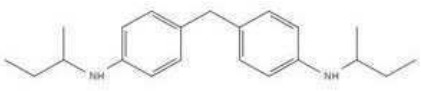
[0070] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0071] R1과 R4, 또는 R2와 R3은 연결될 수 있다.

[0072] 화학식 I의 디아민은 유리 비스페놀 A/비스페놀 F 전구체이므로, 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지에는 비스페놀 A 또는 비스페놀 F가 없다. 화학식 I의 디아민이 AMES 음성 디아민으로부터 유도되기 때문에, 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지도 AMES 음성이다. 본 개시와 관련하여 용어 "AMES 음성"은 사실상 발암성이 아닌 아민을 의미한다. 따라서, AMES 음성인 것은 디아민의 돌연변이 또는 발암 가능성을 평가하기 위한 생물학적 분석을 포함한다. 음성 테스트는 디아민이 발암성이 아니며 사용하기에 안전하다는 것을 확인해 준다.

[0073] 일 실시양태에 따르면, 화학식 I의 디아민은 다음으로 표시되는 화학식 V의 화합물, 화학식 VI의 화합물 또는 화학식 VII의 화합물을 포함하는 군에서 선택될 수 있다:

[0074] [화학식 V]



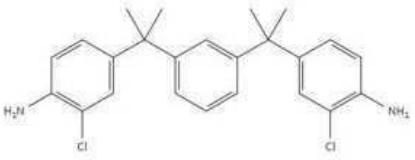
[0075]

[0076] [화학식 VI]



[0077]

[0078] [화학식 VII]



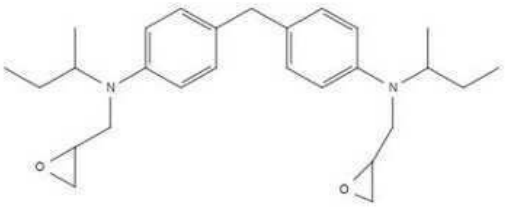
[0079] .

[0080] 일 실시양태에 따르면, 화학식 V의 화합물에서 아민 그룹은 이 아민 그룹에 직접 연결된 분지형 지방족 알킬 그룹으로 인해 방해된다. 상기 아민 그룹에 부착된 탄소 원자의 위치에 대한 방향족 고리상의 오르토 치환으로 인해 화학식 VI의 화합물 및 화학식 VII의 화합물이 방해된다.

[0081] 일 실시양태에 따르면, 화학식 V, 화학식 VI 및 화학식 VII의 디아민은 에폭시화되어 다음으로 표시되는 화학식

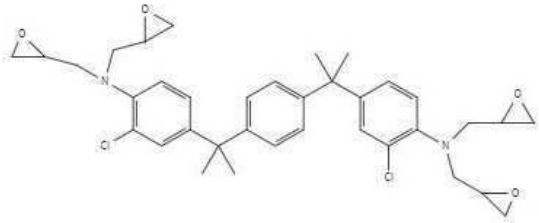
IX의 글리시딜 아민, 화학식 X의 글리시딜 아민 및 화학식 XI의 글리시딜 아민을 형성한다:

[0082] [화학식 IX]



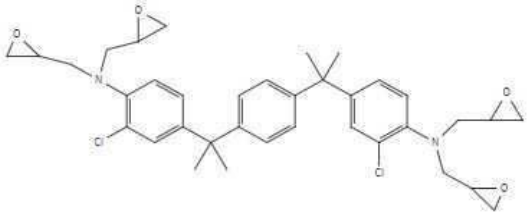
[0083]

[0084] [화학식 X]



[0085]

[0086] [화학식 XI]



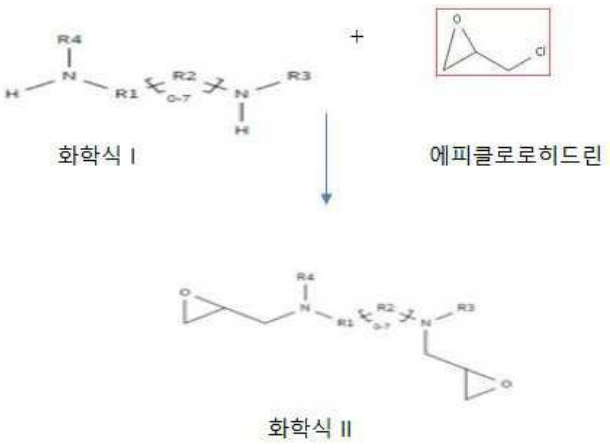
[0087]

[0088] 글리시딜 아민 에폭시 수지의 제조방법이 또한 개시되어 있다.

[0089] 일 실시양태에 따르면, 화학식 I의 디아민을 에피클로로히드린으로 직접 에폭시화하여 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지를 제조한다.

[0090] 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지의 제조방법은 에피클로로히드린을 화학식 I의 군에서 선택된 화합물과 반응시키는 것을 포함한다.

[0091] 상기 반응은 다음과 같다:



[0092]

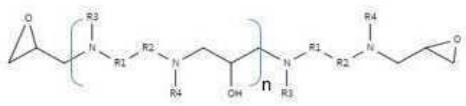
[0093] 일 실시양태에 따르면, 상기 반응은 화합물 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄 디글리시딜 에테르를 생성한다. 특정 실시양태에서, 상기 화합물은 단량체성 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄 디글리시딜 에테르와 올리고머성 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄 디글리시딜 에테르의 혼합물이다.

[0094] 과량의 에피클로로히드린이 사용되면, 단량체성 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄 디글리시딜 에테르의 분율이

더 크다. 또한, 단량체성 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄 디글리시딜 에테르는 분리 기술에 의해 올리고머성 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄 디글리시딜 에테르로부터 분리될 수 있다. 일 실시양태에 따르면, 분리 기술은 크로마토그래피, 추출성 증류를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0095] 대안 실시양태에 따르면, 글리시딜 아민 에폭시 수지는 화학식 IIIA를 갖는다.

[0096] [화학식 IIIA]

[0097] 

[0098] 여기서,

[0099] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0100] n은 1 내지 20이다.

[0101] 화학식 IIIA의 글리시딜 아민 에폭시 수지는 화학식 I의 디아민과 화학식 II의 글리시딜 아민의 올리고머 반응 생성물이다.

[0102] 일 실시양태에 따르면, 화학식 IIIA의 에폭시 수지의 합성은 본 개시의 실시예에 의해 보다 구체적으로 설명된다. 특정 예로서, 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄 디글리시딜 에테르계 중합체는 화학식 II(n = 0-2)의 단량체성 또는 올리고머성 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄 디글리시딜 에테르와 화학식 I의 디아민, 예를 들어, 고분자량 수지를 수득하기 위한 쇄 연장제로서의 4,4'-디(알킬 아미노) 디페닐 메탄의 반응에서 융합 공정에 의해 제조된다.

[0103] 화학식 I의 디아민도 화학식 II의 글리시딜 아민도 유리 비스페놀 A를 갖지 않거나 비스페놀 A 전구체로부터 합성되지 않기 때문에, 화학식 IIIA의 에폭시 수지에도 비스페놀 A가 없다. 화학식 I의 디아민이 비발암성 디아민이기 때문에, 화학식 IIIA의 에폭시 수지도 화학식 I의 AMES 음성 디아민으로부터 유도된다.

[0104] 화학식 I의 디아민과 화학식 II의 글리시딜 아민사이의 융합 반응은 촉매의 존재하에 일어난다. 상기 촉매는 다음의 화학식 VII로 표시된다.

[0105] [화학식 VII]

[0106] $X-R_{10}-Y$

[0107] 여기서,

[0108] R_{10} = 아릴, 아릴 알킬; 알킬; 불포화 알킬이고;

[0109] X = OH, COOH, H이고,

[0110] Y = COOH, SO_3H이다.

[0111] 일 실시양태에 따르면, 상기 촉매는 일작용성 또는 이작용성 산성 촉매이다.

[0112] 특정 실시양태에 따르면, 상기 촉매는 이치환된 산성 촉매이다.

[0113] 일 실시양태에 따르면, 상기 촉매의 산 해리 상수 값(pKa)은 -3 내지 5의 범위이다. 바람직한 실시양태에서, 상기 촉매의 pKa 값은 2.97 내지 4.6이다.

[0114] 상기 촉매는 살리실산, 옥살산, p-톨루엔 설폰산, 옥살산 및 벤조산을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0115] 일 실시양태에 따르면, 상기 반응은 또한 촉매 부재하에 일어날 수 있다.

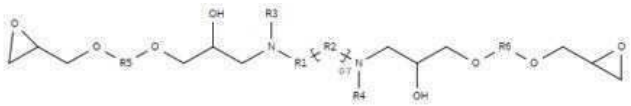
[0116] 화학식 I의 디아민과 화학식 II의 글리시딜 아민 사이의 융합 반응은 화학식 II의 글리시딜 아민의 몰 농도가 화학식 I의 디아민보다 높을 때 단량체성 생성물과 올리고머성 생성물의 혼합물을 생성한다. 일 실시양태에 따르면, 화학식 II의 글리시딜 아민 대 화학식 I의 디아민의 EEW:AHEW는 1:1.14이다.

[0117] 일 실시양태에 따르면, 화학식 I의 디아민과 화학식 II의 글리시딜 아민 사이의 융합 반응은 50 내지 200℃ 범위의 온도에서 일어난다. 특정 실시양태에서, 상기 온도는 150 내지 200℃의 범위이다.

[0118] 상기 융합 반응의 동역학은 화학식 VIII의 일작용성 또는 이작용성 산성 촉매의 양을 화학식 I의 디아민의 0 내지 1중량%로 감소시키거나 증가시킴으로써 제어될 수 있다.

[0119] 대안 실시양태에 따르면, 글리시딜 아민 에폭시 수지는 다음의 화학식 IIIB를 갖는다. 화학식 IIIB의 에폭시 수지는 화학식 I의 디아민과 화학식 IV의 디글리시딜 화합물의 반응 생성물이다.

[0120] [화학식 IIIB]

[0121] 

[0122] 여기서,

[0123] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족일 수 있고;

[0124] R5 및 R6은 동일하거나 상이할 수 있으며; R5 및 R6은 독립적으로 C1-14 분지형 지방족 알킬; C1-14 비분지형 지방족 알킬, 지환족, 방향족, 치환된 방향족이고;

[0125] Q 및 A는 독립적으로 C(=O)O, O, NH일 수 있고;

[0126] 여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

[0127] 화학식 IV의 글리시딜 에테르 또는 에스테르도 화학식 I의 디아민도 비스페놀 A 또는 비스페놀 F를 갖지 않거나 비스페놀 A 또는 비스페놀 F 전구체로부터 합성되지 않기 때문에, 화학식 IIIB의 글리시딜 아민 에폭시 수지에도 비스페놀 A 또는 비스페놀 F가 없다. 화학식 I의 디아민이 비발암성 디아민이기 때문에, 화학식 IIIB의 에폭시 수지도 AMES 음성 디아민으로부터 유도된다.

[0128] 일 실시양태에 따르면, 화학식 IV의 디글리시딜 화합물은 임의의 BPA-NI(Bisphenol A Non-intent) 비함유 디에폭시 단량체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 화학식 IV의 디글리시딜 화합물은 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르 또는 글리시딜 아민이다. 화학식 IV의 이러한 BPA-NI 에폭시 단량체의 예는 임의의 분지형 또는 비분지형, 지방족 또는 방향족 또는 지환족 글리시딜 에테르 또는 2개 이상의 에폭시 그룹을 갖는 글리시딜 에테르를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0129] 직쇄 또는 분지형 지방족 쇄(C1-C34)를 기초로 하는 화학식 IV의 디글리시 딜 화합물의 예는 폴리프로필렌글리콜 글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리시딜 에테르, 헥산디올글리시딜 에테르, 지환족 고리, 예를 들어, 수소화된 비스페놀, 헥사하이드로프탈산 무수물계 글리시딜 에스테르를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

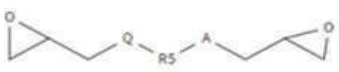
[0130] 방향족 글리시딜 에테르의 예는 레조르시놀 글리시딜 에테르, 비페닐형 글리시딜 에테르를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0131] 방해된 방향족 글리시딜 에테르 또는 방해된 지환족 고리의 예는 테트라메틸 비스페놀, 글리시딜 에스테르 또는 화학식 II의 글리시딜 아민을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

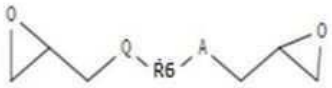
[0132] 특정 실시양태에서, 화학식 IV의 디글리시딜 화합물은 테트라메틸 비스페놀 F의 글리시딜 에테르, 고리-수소화된 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 고리-수소화된 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르, 크레졸 글리시딜 에테르 수지, 노볼락 에폭시 수지를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0133] 일 실시양태에 따르면, 화학식 IV의 디글리시딜 화합물은 분자당 2개 이상의 에폭시 그룹을 갖는 화학식 IVA의 디글리시딜 에테르 또는 화학식 IVB의 디글리시딜 에스테르이고 다음으로 표시된다:

[0134] [화학식 IVA]

[0135] 

[0136] [화학식 IVB]

[0137] 

[0138] 여기서,

[0139] R5 및 R6는 동일하거나 상이할 수 있고; R5 및 R6은 독립적으로 C1-14 분지형 지방족 알킬; C1-14 비분지형 지방족 알킬, 지환족, 방향족, 치환된 방향족이고;

[0140] Q 및 A는 독립적으로 C(=O)O, O, NH일 수 있다.

[0141] 일 실시양태에 따르면, 화학식 IIIA 및 화학식 IIIB의 글리시딜 아민 에폭시 수지는 단계-성장 결합(step-growth linkage), 예를 들어, 아민 결합 이외의 축합 결합을 추가로 포함할 수 있다. 이들 단계-성장 결합은 아민 결합에 더한 것이거나 그 대신일 수 있다. 단계-성장 결합은 아미드 결합, 카보네이트 결합, 에스테르 결합, 우레아 결합, 우레탄 결합 등을 포함한다. 일 실시양태에 따르면, 화학식 III의 에폭시 수지는 아민 결합 및 우레아 결합 둘 다를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 화학식 III의 에폭시 수지는 어떠한 축합 결합도 포함하지 않거나 아민 결합 이외의 다른 단계-성장 결합을 포함하지 않는다.

[0142] 화학식 I의 디아민과 화학식 IV의 디글리시딜 화합물 사이의 융합 반응은 발열 단계를 제어하고 분자량을 증가시키기 위해 단일 단계 또는 다중 단계로 화학식 I의 디아민을 첨가함으로써 수행될 수 있다.

[0143] 일 실시양태에 따르면, 화학량론적 양의 화학식 I의 디아민을 화학식 IV의 디글리시딜 화합물과 함께 사용하여 화학식 IIIB의 결과 생성물에서 에폭시 수지 분자당 평균 1.9 초과의 에폭사이드 그룹(들)을 생성한다.

[0144] 일 실시양태에 따르면, 상기 에폭시 수지는 수 평균 분자량(Mn)이 2,000 이상 내지 10000이다. 특정 실시양태에서, Mn은 3,000 이상 내지 10000이다. 더욱 특정한 바람직한 실시양태에서, Mn은 4000 이상 8000이다. 상기 에폭시 수지의 Mn은 원하는 적용에 필요한만큼 높을 수 있다. 일 실시양태에 따르면, 상기 에폭시 수지의 Mn은 약 10000을 초과할 수 없다.

[0145] **경화성 코팅 시스템:**

[0146] 본 발명은 화학식 IIIA 또는 화학식 IIIB의 글리시딜 아민계 에폭시 수지를 포함하는 경화성 코팅 시스템을 추가로 개시한다.

[0147] 일 실시양태에 따르면, 경화성 코팅 시스템은 경화제로 경화된 화학식 IIIA 또는 화학식 IIIB의 에폭시 수지를 포함한다. 경화성 코팅 시스템은 화학식 IIIA 또는 화학식 IIIB의 에폭시 수지 및 경화성 코팅 시스템의 경화제 모두에 에스트로겐 활성이 있는 비스페놀이 없기 때문에 BPA-NI형 수지이다. 경화성 코팅 시스템은 또한 비발암성, 즉 "AMES 음성" 전구체인데, 이는 코팅 시스템을 제형화하는데 사용하는 경화제뿐만 아니라 화학식 IIIA 또는 화학식 IIIB를 제조하는데 사용 된 디아민이 "AMES 음성"형 아미노 경화제 또는 "AMES 음성"형 페놀 수지로 이루어진 군에서 선택되기 때문이다.

[0148] 일 실시양태에 따르면, 화학식 IIIA 또는 화학식 IIIB의 에폭시 수지는 아미노 또는 페놀계 경화제 상에 존재하는 작용기(들)와 공유 결합을 형성할 수 있다. 특정 실시양태에서, 경화제는 페놀계 경화제이다.

[0149] 일 실시양태에 따르면, 아민 수소 당량(Amine Hydrogen Equivalent Weight, AHEW)에 대한 에폭시 당량(Epoxy Equivalent Weight, EEW)의 비는 1 내지 2로 변할 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 비는 1.1 내지 1.18이다.

[0150] **실시예**

[0151] **화학식 I의 AMES 음성 디아민에 기초한 화학식 II의 저분자량 글리시딜 아민 에폭시 수지의 합성.**

[0152] **실시예 1:** N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄의 디글리시딜 에테르(IX)

[0153] N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄(70g, 0.22mole), 에피클로로히드린(371.2g, 18mole) 및 물(49g)을 응축기, 히터, 교반기 및 온도계가 장착된 1L 4구 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물을 80℃로 질소 대기하에 가열하였다. 반응 온도를 80℃에서 8시간 동안 유지시켰다. 물(32ml) 중 수산화나트륨(32g, 0.40mole)을 물의 공비 제거와 동시에 60℃에서 30분에 걸쳐 첨가하였다. 수산화나트륨 첨가 종료 후, 반응을 동일한 온도에서 30분 동안 유지시켰다. 물 및 과량의 에피클로로히드린을 70℃에서 진공하에 조약한 N,N'-비스(sec-부틸 아미노)

디페닐 메탄 디글리시딜 에테르로부터 증발시켜 제거하였다.

[0154] 미정제물을 톨루엔(95g) 및 물(78g)과 혼합하였다. 무기 염을 제거하였다. 용액을 농축했다.

[0155] 가수분해성 할로겐 함량 6.2%의 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄의 디글리시딜 에테르 269.5g을 수득하였다. 생성물을 추가로 정제하여 91% 수율로 적합한 가수분해성 할로겐 함량을 갖는 100g당 0.322 당량의 에폭시 값을 달성하였다.

[0156] **화학식 IV의 BPA-NI 디글리시딜 화합물과 화학식 I의 디아민의 융합 반응으로부터 화학식 IIIB의 글리시딜 아민 에폭시 수지의 합성.**

[0157] **실시예 2:**

[0158] **N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 중합체를 이용한 사이클로헥산 디메탄올의 디글리시딜 에테르(CHDM DGE)의 발전**

[0159] 기계적 교반기, 질소 퍼지를 유지하기 위한 질소 유입구, 응축기, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4구 둥근 바닥 플라스크에 사이클로헥산 디메탄올 디글리시 딜 에테르(CHDM DGE)(에폭시 값 = 0.617당량/100g) 250부, N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 124부 및 촉매 1.06부를 첨가하였다. 이 혼합물을 160℃로 교반하면서 가열한 다음, 에폭시 값이 0.2당량/100g이 될 때까지 160℃에서 4시간 동안 가열하였다. 이 시점에서, 혼합물을 130℃로 냉각시키면서 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 88.8부를 혼합물에 첨가하였다. 이 혼합물을 160℃로 교반하면서 가열한 다음 160℃에서 4시간 동안 가열하였다. 배치를 에폭시 값 = 0.0393당량/100g 및 25℃에서의 점도 = 257 센티포이즈에서 배출시켰다.

[0160] **실시예 3**

[0161] 양을 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복하였다. 에폭시 값 = 0.0327당량/100g에서 물질을 방출하여 고분자량 수지를 얻었다.

[0162] **실시예 4**

[0163] 기계적 교반기, 질소 유입구, 응축기, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4구 둥근 바닥 플라스크에 사이클로헥산 디메탄올 디글리시딜 에테르(CHDM DGE)(에폭시 값 = 0.617당량/100g) 686.5부, N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 481.2부 및 촉매 3.1부를 첨가하였다. 이 혼합물을 160℃로 교반하면서 가열한 다음, 에폭시 값이 0.1당량/100g이 될 때까지 160℃에서 4시간 동안 유지시켰다. 이 시점에서, 혼합물을 130℃로 냉각시키면서 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 132.3부를 혼합물에 첨가하였다. 이 혼합물을 170℃로 교반하면서 가열한 다음, 170℃에서 6시간 동안 가열하였다. 배치를 배출하여 에폭시 값 = 0.0266당량/100g 및 점도 = 411.9 센티포이즈인 수지를 수득하였다.

[0164]

	실시예 2	실시예 3	실시예 4
CHDM DGE/MDBA 비율 (중량%)	54.02/45.98	53.77/46.23	52.81/47.19
촉매(N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄에 대한 ppm)	5000	5000	5000
CHDM DGE (g)	250	400	686.5
디아민(N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄)(MDBA)(g)	212.8	344	613.5
촉매(g)	1.06	1.7	3.1
생성물			
EEW (g/당량)	2544	3056	3753
연화점 (℃)	덩어리	60.9	71.3
25℃에서의 점도 (cPs)	257	301.9	411.9
Mn	2248	3074	2826
Mw	4263	6469	4905

[0165] **표 1: Mn 및 Mw에 대한 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄:CHDMDGE 비율의 영향**

[0166] **수소화된 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(HBPA DGE)/N,N'-비스(sec- 부틸 아미노) 디페닐 메탄 중합체의 합성**

[0167] **실시예 5**

[0168] 기계적 교반기, 질소 유입구, 응축기, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4구 둥근 바닥 플라스크에 수소화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(HBPA DGE)(에폭시 값 = 0.448당량/100g) 300부, N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 88.8부 및 촉매 0.9부를 첨가하였다. 이 혼합물을 160℃로 교반하면서 가열한 다음, 에폭시 값이 0.2당량/100g이 될 때까지 160℃에서 2 내지 3시간 동안 가열하였다. 이 시점에서, 혼합물을 130℃로 냉각시키면서 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 91.8부를 혼합물에 첨가하였다. 이 혼합물을 160℃로 교반하면서 가열한 다음, 160℃에서 6시간 동안 가열하였다. 배치를 배출하여 에폭시 값 = 0.042당량/100g 및 점도 = 407.9 센티포이즈인 에폭시 수지를 수득하였다.

[0169] **실시예 6**

[0170] 에폭시 값 = 0.2당량/100g 후에 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄의 양을 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 4의 절차를 반복하여 고분자량의 수지를 수득하였다.

[0171] **실시예 7**

[0172] 기계적 교반기, 질소 퍼지를 유지하기 위한 질소 유입구, 응축기, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4구 둥근 바닥 플라스크에 수소화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(HBPA DGE)(에폭시 값 = 0.453당량/100g) 736.8부, N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 353.4부 및 촉매 2.4부를 첨가하였다. 이 혼합물을 에폭시 값이 0.1당량/100g이 될 때까지 160℃로 8시간 동안 교반하면서 가열하였다. 이 시점에서, 혼합물을 130℃로 냉각시키면서 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 122부를 혼합물에 첨가하였다. 이 혼합물을 170℃로 4시간 동안 교반하면서 가열한 다음, 온도를 180℃로 4시간 동안 올렸다. 배치를 배출하여 에폭시 값 = 0.023당량/100g 및 점도 = 941.8 센티포이즈에서 배출하였다.

[0173] 데이터 및 결과는 표 2에 요약되어 있다.

[0174] **표 2: HBPA 및 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄계 에폭시 수지의 합성 및 반응 조건**

	실시예 5	실시예 6	실시예 7
HBPA GE/MDBA 비율 (중량%)	62.42/37.58	62.14/37.86	60.71/39.29
MDBA에 대한 촉매량 (ppm)	5000	5000	5000
HBPA GE (g)	300	400	736.8
N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄(MDBA) (g)	180.6	243.65	475.4
촉매 (g)	0.9	1.2	2.4
생성물			
EEW (g/당량)	2362	2707	4302
연화점 (℃)	80.5	86.9	101
25℃에서의 점도 (cPs)	407.9	569.9	941.8
Mn	2727	3155	3429
MW	4991	6125	6204

[0175]

[0176] **실시예 8**

[0177] 기계적 교반기, 질소 유입구, 응축기, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4구 둥근 바닥 플라스크에 사이클로헥산 디메탄올 디글리시딜 에테르(CHDM DGE)(에폭시 값 = 0.617당량/100g) 129.2부, N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 110.1부 및 촉매로서의 살리실산 0.55부를 첨가하였다. 이 혼합물을 160℃로 교반하면서 가열한 다음, 160℃에서 7시간 동안 가열하였다. 배치를 배출하여 에폭시 값 = 0.0393당량/100g의 수지를 수득하였다.

[0178] **실시예 9**

[0179] 기계적 교반기, 질소 퍼지를 유지하기 위한 질소 유입구, 응축기, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4구 둥근 바닥 플라스크에 사이클로헥산 디메탄올 디글리시딜 에테르(CHDM DGE)(에폭시 값 = 0.617당량/100g) 129.2부, N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄 110.1부를 첨가하였다. 이 혼합물을 160℃로 교반하면서 가열한 다음, 160℃에서 9시간 동안 가열하였다. 배치를 배출하여 에폭시 값 = 0.039당량/100g의 수지를 수득하였다.

[0180] **실시예 10-13**

[0181] 실시예 7의 절차를 반복하였고, 촉매 유형만 동일한 몰비로 변화시켰다. 설정된 표적 에폭사이드 당량에 도달하기 위한 반응 시간을 모니터링하여 반응 속도론에 대한 촉매의 효과를 이해하였다.

[0182] 데이터 및 결과는 표 3에 요약되어 있다.

[0183] **표 3: 상이한 촉매(들)를 이용한 CHDM DGE 및 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄계 글리시딜 아민 수지의 합성**

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
CHDM DGE/MDBA 비율 (중량%)	54.02/45.98	54.02/45.98	54.02/45.98	54.02/45.98	54.02/45.98	54.02/45.98	54.02/45.98
촉매	살리실산	-	벤조산	p-하이드록시 벤조산	p-톨루엔 설폰산	아디프산	옥살산
CHDM DGE (g)	129.2	129.2	129.2	108.1	129.2	129.2	129.2
N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄(MDBA) (g)	110.1	110.1	110.1	92	110.1	110.1	110.1
촉매 (g)	0.55	-	0.49	0.46	0.76	0.58	0.5
반응 시간 (hr)	7	9	7	7	8.3	7	8
생성물							
EEW (g/당량)	2285	2542	2732	2704.7	2616	2614	2666
Tg (℃)	26.91	27.23	22.76	28.57	34.74	28.4	27.62
Mn	2420	2370	2492	2549	2486	2560	2460
Mw	3941	3933	4278	4364	4428	4289	4302

[0184]

[0185] **실시예 15**

[0186] 고순도의 사이클로헥산 디메탄올 디글리시딜 에테르로 실시예 9의 절차를 반복하였다.

[0187] **표 4: 고 Mw 글리시딜 아민을 위한 고순도 CHDM DGE 및 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄에 기초한 글리시딜 아민의 합성**

	실시예 15
CHDM-DGE/MDBA 비율 (중량%)	49.18 / 50.82
CHDM-DGE 순도 (%)	88
촉매	No
CHDM-DGE (g)	120
MDBA (g)	124
촉매 (g)	-
반응 시간 (hr)	12
생성물	
EEW (g/당량)	2,384
Mn	3,510
Mw	6,191

[0188]

[0189] **실시예 16-18**

[0190] EEW/HEW = 1로 조정된 CHDM-DGE:MDBA 비율 및 상이한 순도의 사이클로헥산 디메탄올 디글리시딜 에테르를 사용하여 실시예 15의 절차를 반복하였다.

[0191] **표 5**

	실시예 16	실시예 17	실시예 18
CHDM-DGE/MDBA 비율	45.86 / 54.14	45.58 / 54.42	45.28 / 54.72
CHDM-DGE (%) 순도	90	96	98
CHDM-DGE (g)	615	161.6	150
MDBA (g)	726	192.9	181.3
반응 시간 (hr)	16	21	13
생성물			
EEW (g/당량)	ND	13,178	22,593
Mn	3,044	6,968	5,921
Mw	11.394	29,015	24,135

[0192]

[0193] 상기 글리시딜 아민 에폭시 수지는 화학식 I의 AMES 음성 디아민의 직접 에폭시화에 기초하거나, 또는 화학식 IV의 BPA-NI 디글리시딜 에테르와 화학식 I의 AMES 음성 디아민의 반응 생성물이다.

[0194] 본원에 정의된 BPA-NI 디에폭시 글리시딜 에테르는 비스페놀 A 및 F 전구체에서도 비스페놀 A 및 F 글리시딜 에테르에서도 유래되지 않는다.

[0195] 상기 신규한 에폭시 수지는 경화제와 함께 경화성 조성물을 제형화하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 목적을 위한 경화제는 본 발명의 새롭고 이상적인 AMES 음성 수지의 가교결합을 생성하기에 적합한 화합물이다. 경화제와의 반응을 사용하여 본 발명의 폴리에폭사이드 화합물을 불용성의 3차원 "가교결합된" 열경화성 물질로 전환시킬 수 있다.

[0196] 본 발명의 선택적 수지로 경화 반응을 수행하였다. 통상적인 "타입 9" 수지와 유사한 범위의 하이드록실 그룹 및 방향족 함량을 함유하는 올리고머를 합성하고 금속 표면상의 코팅 목적에 대해 추가로 평가하였다. 이러한 수지의 예는 본 발명에서 정의된 바와 같이 디아민을 갖는 사이클로헥산 디메탄올 디글리시딜 에테르(I)와 N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄의 발전 반응으로부터 생성된 올리고머이다.

[0197] N,N'-비스(sec-부틸 아미노) 디페닐 메탄(MDBA)을 이용한 사이클로헥산 디메탄올 디글리시딜 에테르의 발전으로부터 실험 생성물을 실시예 9의 절차에 따라 제조하고 캔 코팅 시험 프로토콜에 따른 성능 특성에 대해 시험하였다.

[0198] **실시예 19: 실시예 9의 신규한 에폭시 수지로부터 코팅의 제조**

[0199] 실시예 9의 올리고머를 주석 플레이트상에 경화된 에폭시 수지로부터 코팅을 생성하기 위한 에폭시 수지로서 추가 후처리 없이 사용하였다.

[0200] 고형분이 40% wt./wt인 메톡시프로필 아세테이트(MPA) 중 에폭시 수지 용액을 준비하였다. 이어서, 에폭시 수지 용액을 경화제로서의 페놀 수지(Phenodur PR 516/60B Cytec Industries Inc.) 및 인산계 촉매와 혼합하였다. 전체 혼합물에서 대한 수지:경화제의 비율(중량%)을 표 6에 정리하였다. 이어서, 제제 혼합물을 사전에 탈지된 기재(E 2.8/2.8, 식료품 캔용으로 일반적으로 사용되는 ㎡당 2.8g의 주석으로 양면 코팅된 주석판)상에 바 코터(20㎛ 와이어 닥터, 80mm/s 연신 속도)로 도포하였다.

[0201] 상기 코팅을 200℃에서 12분 동안 베이킹하였다. 5 내지 6㎛의 건조 필름 두께가 확립되었다. 아연 도금(galvanized) 강판에서 베이킹하여 황금색 착색된 코팅을 생성하였으며, 이는 내부 캔 코팅(금 광택)에 관례적으로 사용된다.

[0202] 비교를 위해, 표준 비스페놀 A계 "타입 9" 에폭시 수지(EPOTEC 909, EEW: 2500-2800g/당량; Aditya Birla Chemicals(태국))에 기초한 코팅을 유사한 방식으로 사용하고 결과를 비교하였다.

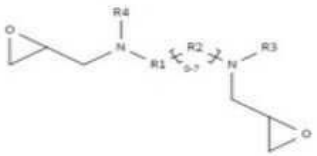
[0203]

수지	수지명	XY17 BPANI /AN				
	EEW (g/당량)	3,753	3,753	3,753	3,753	3,753
수지 용액	용매 / 비율	부틸 셀루솔브 + 크실렌 1:1	부틸 셀루솔브 + 크실렌 1:1	부틸 셀루솔브 + 크실렌 1:1	부틸 셀루솔브 + 크실렌 1:1	부틸 셀루솔브 + 크실렌 1:1
	%NV (~40%)	39.5	39.5	39.2	39.4	39
제제	수지 / 가교결합제 비율					
수지	수지 용액 (g)	50.52	50.52	43.8	43.8	37.07
가교결합제	Cymel 659 (g)	4.68	2.34	13.1	9.83	16.85
	Cymel 303LF (g)	3.44	5.15	-	2.41	-
	Cymel 659 : Cymel 303LF	50:50	25:75	100	75:25	100
촉매	촉매	1	1	1	1	1
용매	DBE (g)	41.16	41.78	42.92	43.79	45.93
성질	%NV	23.51	23.59	23.62	23.28	22.56
코팅	기판	주석판	주석판	주석판	주석판	주석판
	온도 (℃)/시간 (분)	200/10	200/10	200/10	200/10	200/10
	바 (bar) 번호	3	3	3	3	3
시험	필름 두께 (μm)	13-15	13-15	13-15	13-15	13-15
	MEK DR (횟수)	>100,>100	>100,>100	12,15	>100,>100	>100,>100
	접착, 크로스컷 (제거 %)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	웨지 벤드 (wedge bend)	70,71	65,72	84,88	68,69	74,75

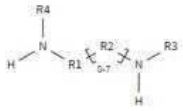
[0204] **특정 실시양태를 아래에 개시한다:**

[0205] 화학식 I의 디아민과 에피클로로히드린의 반응으로 수득된 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 여기서 화학식 II의 구조 및 화학식 I의 디아민의 구조는 다음으로 표시되는 글리시딜 아민 에폭시 수지:

[0206] [화학식 II]

[0207] 

[0208] [화학식 I]

[0209] 

[0210] 여기서,

[0211] 화학식 I의 디아민은 각각의 질소에 하나 이상의 불안정한 수소를 갖는 2개 이상의 아민 그룹을 가지며;

[0212] 하나 이상의 질소 원자는 한쪽에 방향족 고리에 직접 부착되고;

[0213] 하나 이상의 아민 그룹은 아민 그룹에 직접 부착된 탄소에 대해 방향족 고리상의 오르토 위치에서 하나 이상의 치환을 하는 방해된 방향족 고리로 인해 또는 아민 그룹에 직접 부착된 분지형 지방족 탄소로 인해 방해된 아민이고;

[0214] R1, R2, R3 또는 R4 중 하나 이상의 그룹은 독립적으로 방해된 방향족 또는 분지형 지방족; 치환된 분지형 지방족이고;

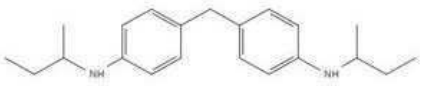
[0215] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0216] R1과 R4, 또는 R2와 R3은 연결될 수 있고;

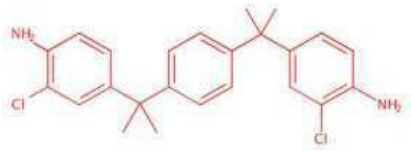
[0217] 여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

[0218] 이러한 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 화학식 I의 디아민이 다음으로 표시되는 화학식 V의 화합물, 화학식 VI의 화합물 또는 화학식 VII의 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 글리시딜 아민 에폭시 수지:

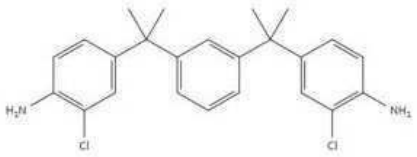
[0219] [화학식 V]

[0220] 

[0221] [화학식 VI]

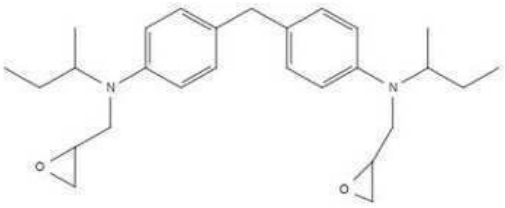
[0222] 

[0223] [화학식 VII]

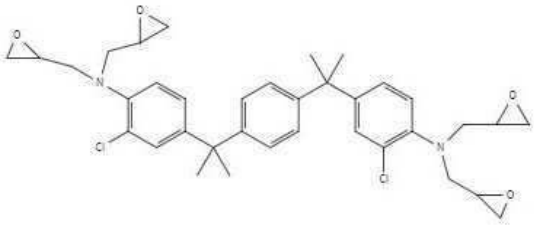
[0224]  .

[0225] 이러한 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지가 다음으로 표시되는 화학식 IX의 글리시딜 아민, 화학식 X의 글리시딜 아민 또는 화학식 XI의 글리시딜 아민을 포함하는 군에서 선택되는 글리시딜 아민 에폭시 수지:

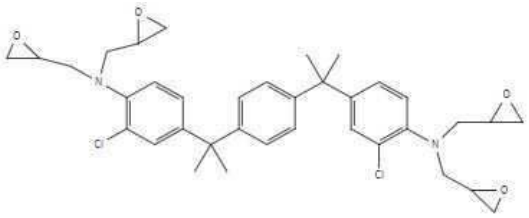
[0226] [화학식 IX]

[0227] 

[0228] [화학식 X]

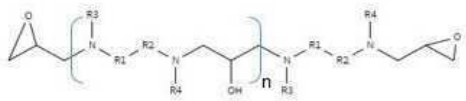
[0229] 

[0230] [화학식 XI]

[0231]  .

[0232] 이러한 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 다음으로 표시되는 화학식 IIIA의 글리시딜 아민 에폭시 수지:

[0233] [화학식 IIIA]



[0234]

[0235] 여기서,

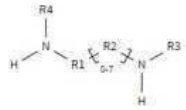
[0236] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0237] n은 1 내지 20이고,

[0238] 여기서 화학식 IIIA는 화학식 II의 글리시딜 아민 에폭시 수지와 화학식 I의 디아민의 반응으로 수득되며;

[0239] 여기서 화학식 I은 다음으로 표시되고;

[0240] [화학식 I]



[0241]

[0242] 여기서,

[0243] 화학식 I의 디아민은 각각의 질소에 하나 이상의 불안정한 수소를 갖는 2개 이상의 아민 그룹을 가지며;

[0244] 하나 이상의 질소 원자는 한쪽에 방향족 고리에 직접 부착되고;

[0245] 하나 이상의 아민 그룹은 아민 그룹에 직접 부착된 탄소에 대해 방향족 고리상의 오르토 위치에서 하나 이상의 치환을 하는 방해된 방향족 고리로 인해 또는 아민 그룹에 직접 부착된 분지형 지방족 탄소로 인해 방해된 아민이고;

[0246] R1, R2, R3 또는 R4 중 하나 이상의 그룹은 독립적으로 방해된 방향족 또는 분지형 지방족; 치환된 분지형 지방족이고;

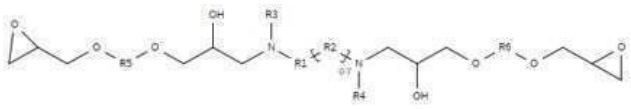
[0247] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0248] R1과 R4, 또는 R2와 R3은 연결될 수 있고;

[0249] 여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

[0250] 이러한 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 다음으로 표시되는 화학식 IIIB의 글리시딜 아민 에폭시 수지:

[0251] [화학식 IIIB]



[0252]

[0253] 여기서 화학식 IIIB는 화학식 I의 디아민과 화학식 IV의 디글리시딜 화합물의 반응 생성물이고,

[0254] 여기서,

[0255] R1, R2, R3, R4는 독립적으로 수소, 알킬, 분지형 알킬, 방향족, 오르토 치환된 방향족; Ar 지방족; 치환된 Ar 지방족, 치환된 지방족일 수 있고;

[0256] R5 및 R6은 동일하거나 상이할 수 있으며; R5 및 R6은 독립적으로 C1-14 분지형 지방족 알킬; C1-14 비분지형 지방족 알킬, 지환족, 방향족, 치환된 방향족이고;

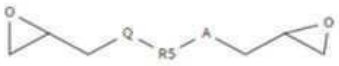
[0257] Q 및 A는 독립적으로 C(=O)O, O, NH일 수 있고;

[0258] 여기서 화학식 I의 디아민은 AMES 음성이다.

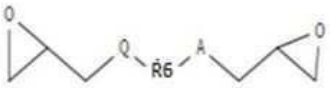
[0259] 이러한 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 화학식 IV의 디글리시딜 화합물이 테트라메틸 비스페놀 F의 글리시딜 에테르, 고리-수소화된 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 고리-수소화된 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르, 크레졸 글리시딜 에테르 수지 및 노볼락 에폭시 수지로 이루어진 군에서 선택되는 글리시딜 아민 에폭시 수지.

[0260] 이러한 글리시딜 아민 에폭시 수지로서, 화학식 IV의 디글리시딜 화합물이 다음으로 표시되는 화학식 IVA의 디글리시딜 에테르 또는 화학식 IVB의 디글리시딜 에스테르를 포함하는 군에서 선택되는 글리시딜 아민 에폭시 수지:

[0261] [화학식 IVA]

[0262] 

[0263] [화학식 IVB]

[0264] 

[0265] 여기서,

[0266] R5 및 R6는 동일하거나 상이할 수 있고; R5 및 R6은 독립적으로 C1-14 분지형 지방족 알킬; C1-14 비분지형 지방족 알킬, 지환족, 방향족, 치환된 방향족이고;

[0267] Q 및 A는 독립적으로 C(=O) O, O, NH일 수 있다.

[0268] 경화제로 경화된 화학식 IIIA의 에폭시 수지 및 화학식 IIIB의 에폭시 수지 중 어느 하나의 반응 생성물을 포함하는 경화성 코팅 시스템.

[0269] 이러한 경화성 코팅 시스템으로서, 상기 경화제가 아미노 경화제 또는 페놀 경화제로 이루어진 군에서 선택되는 경화성 코팅 시스템.

[0270] **산업상 이용 가능성**

[0271] 본 개시 내용에 따라 제조된 글리시딜 아민 에폭시 수지는 민간, 코팅, 전자 또는 복합 용도에서 안전하게 사용하기 위한 것이다. 상기 글리시딜 아민 에폭시 수지는 AMES 음성 디아민 및 비스페놀 비함유 전구체로부터 합성되어 제품 설계 단계에서 안전성을 부여한다. 최근 식품 접촉 적용을 위한 비스페놀계 수지에 대한 제한으로 인해 더욱 안전한 대체물이 필요해지고 최종 고객은 안전한 제품이 필요하다. 이러한 신규한 수지는 따로 규제 압력을 줄이고 고객의 최종 승인율을 높이고 승인 시간을 단축할 수 있는 잠재력이 있다. 이들 수지는 임의의 원하는 분자량의 수지를 얻는데 사용될 수 있고 엔지니어링 중합체를 포함하는 다수의 응용에 유용할 수 있다. 본 발명의 글리시딜 아민 에폭시 수지를 기초로 한 경화성 코팅 조성물은 환경 영향을 최소화하면서 내식성, 도포를 포함하여 다수의 중요한 코팅 성능 특성에서 필적하거나 우수한 성능을 갖는다. 따라서, 화학식 I의 AMES 음성 디아민을 기초로 한 글리시딜 아민 에폭시 수지는 사업상 큰 긍정적인 상업적 영향을 미칠 수 있다. 본 출원은 코팅 시스템을 금속 기판에 효율적으로 도포하기에 적합한 다양한 분자량으로 제조될 수 있는 글리시딜 아민 에폭시 수지를 개시한다. 이러한 수지는 다른 공중합체 또는 재료, 예컨대 코팅 시스템에 존재할 수 있는 PVC와 같은 열가소성 재료와의 우수한 상용성을 달성하기에 적합한 기본 성능 기준, 예를 들어, 연무 또는 블로킹 없음을 만족시킨다. 본 발명에 따른 에폭시 수지는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(BPA) 및 비스페놀 F 디글리시딜 에테르(BPF)가 없고 추출 가능한 양의 이러한 화합물을 함유하지 않는 식품 용기용 코팅 조성물을 제공한다. 본 발명의 코팅 조성물은 식품 접촉 상황에 사용하기에 적합하고 이러한 캔의 내부에 사용될 수 있다. 이것은 금속 덮개를 흡수하고 화학적으로 변화시키는 식품의 경우에 특히 유용하다. 상기 코팅 조성물은 식품 용기용 코팅 조성물로서 특히 요구되는 바람직한 특성이 있다. 상기 바람직한 특성은 비스페놀 A 또는 다른 내분비 교란 물질을 함유하지 않는 코팅을 포함한다.