



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월22일
(11) 등록번호 10-2435355
(24) 등록일자 2022년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 35/37 (2006.01) C07C 29/04 (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C07C 35/37 (2013.01)
C07C 29/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0084939

(22) 출원일자 2021년06월29일
심사청구일자 2022년02월23일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020060048238 A
KR1020050044847 A
KR1020200136484 A
KR1020190142208 A

(73) 특허권자
에스케이케미칼 주식회사
경기도 성남시 분당구 관교로 310 (삼평동)

(72) 발명자
채희일
서울특별시 중랑구 검재로15길 74, 401호(면목동, 협성리치빌)
강주식
경기도 성남시 분당구 중앙공원로 20, 416동 204호(서현동, 시범단지현대아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 **트리사이클로데칸 디메탄을 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 이성질체의 비율이 조절된 트리사이클로데칸 디메탄을 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/16 (2013.01)
C08G 63/183 (2013.01)
C08G 63/85 (2013.01)
C09D 167/00 (2013.01)
C09D 7/20 (2018.01)
C07C 2521/04 (2013.01)
C07C 2523/46 (2013.01)
C07C 2527/14 (2013.01)

(72) 발명자

박정호

경기도 성남시 분당구 동판교로 123, 109동 2203호(백현동, 백현마을1단지판교푸르지오그랑블아파트)

이송

서울특별시 강남구 광평로47길 17, 708동 1202호(수서동, 신동아아파트)

장유미

경기도 광주시 송정로 69, 102동 1504호(경안동, 나산아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

A) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-1_{eq},6_{eq}-디메탄올;
 B) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-3_{eq},6_{eq}-디메탄올;
 C) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{eq},6_{eq}-디메탄올; 및
 D) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{ax},6_{eq}-디메탄올;
 을 포함하며, (A+B+C)/D의 중량비가 10 내지 200인,
 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
 E) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{ax},6_{ax}-디메탄올을 더 포함하며,
 (A+B+C)/E의 중량비가 10 내지 200인,
 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
 (A+B+C)/D의 중량비가 15 내지 140인,
 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,
 (A+B+C)/E의 중량비가 15 내지 160인,
 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물.

청구항 5

A) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-1_{eq},6_{eq}-디메탄올;
 B) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-3_{eq},6_{eq}-디메탄올;
 C) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{eq},6_{eq}-디메탄올; 및
 D) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{ax},6_{eq}-디메탄올;
 을 포함하며, (A+B+C)/D의 중량비가 10 내지 200인 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물의 제조방법으로서,
 담체 및 상기 담체에 담지된 촉매 금속을 포함하는 수소화 촉매의 존재 하에, 트리사이클로데칸 디알데하이드를

수소화 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 담체는 K, Na, Cr, Fe, Al, Mn, Ba, Si, Zn, Ca, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하고,

상기 촉매 금속은 Ru, Pd, Pt, Rh, Ni, Cu, 및 V으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인,

트리사이클로테칸 디메탄올 조성물의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 담체는 Cr, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, Fe₂O₃, ZnO, V₂O₅, BaO, BaCO₃, BaSO₄, CaCO₃, 또는 MnO₂인,

트리사이클로테칸 디메탄올 조성물의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 촉매 금속은 수소화 촉매 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%로 담지되는,

트리사이클로테칸 디메탄올 조성물의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 수소화 촉매는 Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pd/BaSO₃, Pd/CaCO₃, Pd/BaCO₃, 또는 Cu/Cr인,

트리사이클로테칸 디메탄올 조성물의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 수소화 촉매는 촉매 금속을 기준으로 트리사이클로테칸 디알데하이드 총 중량의 50 내지 10,000 ppm 으로 사용되는,

트리사이클로테칸 디메탄올 조성물의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 수소화반응은 80 내지 250 °C의 온도 및 20 내지 200 bar의 압력하에서 수행되는,

트리사이클로테칸 디메탄올 조성물의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 트리사이클로테칸 디알데하이드는,

반응기에 로튬 함유 촉매 화합물 및 유기 인 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 투입하고, 수소 및 일산화탄소의 혼합 기체 하에서 디사이클로펜타디엔을 적가하여 하이드로포밀화 반응을 수행하는 단계; 및

상기 하이드로포밀화 반응으로 얻은 트리사이클로데칸 디알데하이드를 수소화 촉매 존재 하에 수소화하는 단계를 포함하는 제조방법에 의하여 제조되는 것인,

트리사이클로데칸 디메탄올 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이성질체의 비율이 조절된 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 트리사이클로데칸 디메탄올(3(4),8(9)-디하이드록시메틸트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, TCDDM)은 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 등의 고분자 제조에 모노머로 사용되는 물질이다.

[0004] 트리사이클로데칸 디메탄올은, 한국 등록특허 제10-1200288호에 개시된 바와 같이, 디사이클로펜타디엔(DCPD)을 하이드로포밀화하여 트리사이클로데칸 디알데하이드(TCDDA)를 제조하고, 이를 수소화하는 방법을 통해 제조될 수 있다.

[0005] 이와 같은 방법으로 제조된 TCDDM은 다양한 구조 이성질체 및 입체 이성질체의 혼합물이며, 이를 사용하여 제조된 폴리에스테르 수지는 결정화가 어려운 특성을 나타내어 캔 내면 등을 코팅하기 위한 코팅제로 사용하기 적합하다.

[0006] 캔 내면 코팅용 수지는 유기 용제 또는 물에 대한 용해성이 양호하여야 높은 가공성을 나타낼 수 있어 바람직하며, 코팅막을 형성한 후에는 멸균 공정과 같은 고온, 고압 조건에서도 가수분해되지 않고 우수한 물성을 유지하여야 한다. 이에, 캔 내면 코팅용으로 적합한 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있는 TCDDM 조성물의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1200288호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 유기 용제에 대한 용해도가 우수하며 코팅막 형성시 우수한 내열수성을 나타내는 폴리에스테르를 제공할 수 있는, 이성질체의 비율이 조절된 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0012] A) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-1_{eq},6_{eq}-디메탄올;

[0013] B) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-3_{eq},6_{eq}-디메탄올;

[0014] C) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{eq},6_{eq}-디메탄올; 및

[0015] D) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{ax},6_{eq}-디메탄올;

- [0016] 을 포함하며, (A+B+C)/D의 중량비가 10 내지 200인, 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물을 제공한다.
- [0017] 또한 본 발명은,
- [0018] 담체 및 상기 담체에 담지된 촉매 금속을 포함하는 수소화 촉매의 존재 하에, 트리사이클로데칸 디알데하이드를 수소화 반응시키는 단계를 포함하며,
- [0019] 상기 담체는 K, Na, Cr, Fe, Al, Mn, Ba, Si, Zn, Ca 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하고,
- [0020] 상기 촉매 금속은 Ru, Pd, Pt, Rh, Ni, Cu, 및 V으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, 상기 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물은 이성질체의 비율이 조절되어 유기 용체에 대한 용해도가 우수하며, 코팅막 형성시 우수한 내열수성을 나타내는 폴리에스테르 제조에 적합하게 사용될 수 있다. 또한 본 발명의 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물의 제조방법에 따르면 고효율 및 고수율로 상기 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

트리사이클로데칸 디메탄올 조성물

- [0028] 본 발명의 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물은

[0029] A) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-1_{eq},6_{eq}-디메탄올 (Octahydro-4,7-methano-1H-indene-1_{eq},6_{eq}-dimethanol);

[0030] B) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-3_{eq},6_{eq}-디메탄올 (Octahydro-4,7-methano-1H-indene-3_{eq},6_{eq}-dimethanol);

[0031] C) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{eq},6_{eq}-디메탄올 (Octahydro-4,7-methano-1H-indene-2_{eq},6_{eq}-dimethanol); 및

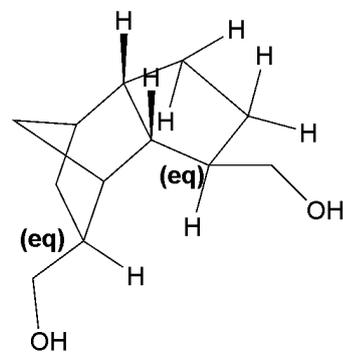
[0032] D) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{ax},6_{eq}-디메탄올 (Octahydro-4,7-methano-1H-indene-2_{ax},6_{eq}-dimethanol);

[0033] 의 4종의 트리사이클로데칸 디메탄올(TCDDM) 이성질체를 포함한다.

[0034] 상기 'eq' 및 'ax' 는 디메탄올 작용기의 배향을 나타내는 것으로, 'eq' 는 적도방향(equatorial), 'ax' 는 축방향(axial)을 의미한다.

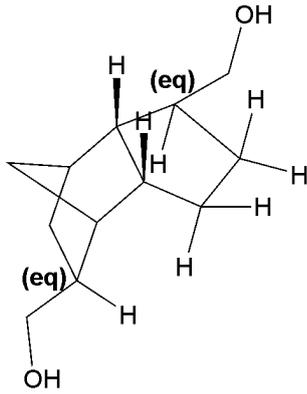
[0036] 구체적으로, 상기 A 성분은 하기 화학식 1-1, B 성분은 화학식 1-2, C 성분은 화학식 1-3, D 성분은 화학식 1-4로 표시되는 화합물이다:

[0037] [화학식 1-1]



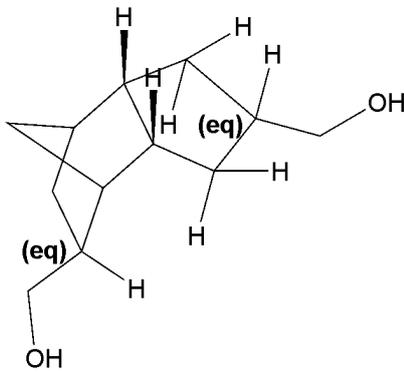
[0038]

[0039] [화학식 1-2]



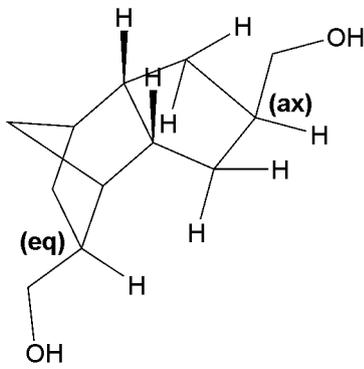
[0040]

[0041] [화학식 1-3]



[0042]

[0043] [화학식 1-4]



[0044]

[0045] 상기 화학식 1-1 내지 1-4에서, 'eq' 및 'ax' 는 디메탄올 작용기의 배향을 나타내기 위하여 표시되었다.

[0047] 트리사이클로데칸 디메탄올(TCDDM)은 트리사이클로데칸 디알데하이드(TCDDA)를 환원시켜 제조될 수 있고, 상기 TCDDA는 디사이클로펜타디엔(DCPD)의 하이드로포밀화 반응으로부터 제조될 수 있다.

[0049] 이와 같은 제조과정에서, DCPD의 형태(endo 또는 exo), 하이드로포밀화 시 DCPD에 포밀기가 결합하는 위치 등으로 인해 다수의 TCDDA 구조 및 입체 이성질체가 제조되며, 이러한 TCDDA 이성질체 혼합물의 수소화 반응을 통해 여러가지 구조 및 입체 이성질체가 혼합된 TCDDM 조성물이 제조된다.

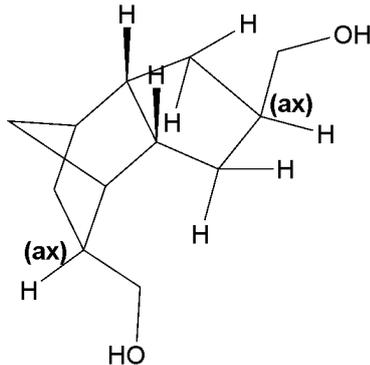
[0051] 본 발명자들은 코팅용 폴리에스테르 제조에 단량체로 사용되기에 적합한 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물에 관하여 연구하였으며, 그 결과 상기 4종의 이성질체를 소정의 비율로 포함하는 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물을 폴리에스테르의 제조에 사용할 경우 폴리에스테르의 용해도를 보다 향상시킬 수 있고, 상기 폴리에스테르를 캔 내면 등의 코팅액에 적용할 경우 내열수성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0053] 이에, 본 발명의 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물은, 상기 D 성분의 중량에 대한 A 내지 C 성분의 총 중량,

즉, (A+B+C)/D의 중량비가 10 내지 200을 만족하며, 바람직하게는 12 이상, 또는 15 이상이면서, 180 이하, 150 이하, 또는 140 이하의 값을 만족한다. 이러한 범위를 만족하는 TCDDM 조성물을 이용하여 제조되는 폴리에스테르는 고분자 사슬의 불규칙성이 높아 용제에 대한 용해도가 우수하며, 고분자 사슬 내에 수분이 접근하기 힘든 구조를 가지므로 산 또는 염기성 조건 하에서도 내열수성이 우수하여 가수분해가 쉽게 일어나지 않는다.

[0055] 또한, 상기 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물은 A 내지 D 성분 외에 추가로 E) 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴-2_{ax},6_{ax}-디메탄올(Octahydro-4,7-methano-1H-indene-2_{ax},6_{ax}-dimethanol)를 더 포함할 수 있다. 상기 E 성분은 하기 화학식 1-5로 표시된다:

[0056] [화학식 1-5]



[0057] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물은 상기 E 성분의 중량에 대한 A 내지 C 성분의 총 중량, 즉, (A+B+C)/E의 중량비가 10 내지 200을 만족하며, 바람직하게는 12 이상, 또는 15 이상이면서, 180 이하, 170 이하, 또는 160 이하의 값을 만족한다. 이와 같은 중량비를 만족하는 TCDDM 조성물은 용제에 대한 용해도가 높고, 코팅막 형성시 가수분해되지 않고 우수한 물성을 나타내는 폴리에스테르 제조에 적합하게 사용될 수 있다.

[0061] 상기 TCDDM 조성물 중 D 및 E 성분의 총 함은, 조성물 총 중량의 0.5 내지 20 중량%일 수 있다. D 및 E 성분의 총 함량이 0.5 중량% 미만인 TCDDM 조성물로 폴리에스테르 제조시 사슬의 불규칙도가 충분하지 않아 용해도 향상 및 수분 침투 억제 효과를 얻을 수 없다. 반대로, D 및 E 성분의 총 함량이 20 중량%를 초과하는 TCDDM 조성물의 경우, 폴리에스테르의 유리전이온도(Tg) 물성을 저해할 수 있으므로, 상기 범위를 만족함이 바람직하다. 이러한 측면에서, TCDDM 조성물 중 D 및 E 성분의 총 함은, 조성물 총 중량의 0.5 중량% 이상, 또는 2.0 중량% 이상이면서, 20 중량% 이하, 10 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0063] TCDDM 조성물 중 각 성분의 함량은 가스 크로마토그래피(GC) 분석을 통하여 확인할 수 있다.

[0065] 구체적으로 상기 가스 크로마토그래피 분석은 하기의 조건에서 이루어질 수 있다. 길이 30 m, 내경 250 μm, 필름 두께 0.25 μm의 컬럼에 TCDDM 조성물 1μl을 로딩한다. 오븐을 초기온도 100 ° C에서 200 ° C까지 10 ° C/min 속도로 승온한 다음, 다시 250 ° C까지 3 ° C/min 속도로 승온하고, 250 ° C에서 30분간 유지한 후에, 주입구 온도 300 ° C, 검출기 온도 260 ° C, 유동 속도 1mL/min, split ratio 30:1 조건 하에서 캐리어 가스로 질소를 사용하여, 가스 크로마토그래피 분석을 수행한다. 상기 분석 조건은 후술하는 실시예에 보다 구체화될 수 있다.

[0067] 이러한 조건에서 A 성분은 25.4분 내지 25.5분, B 성분은 25.7분 내지 25.8분, C 성분은 26.5분 내지 26.6분, D 성분은 25.85분 내지 25.9분, E 성분은 26.7분 내지 26.8분의 머무름 시간에서 용리된다. 이때 TCDDM 조성물의 용리 피크(용매 피크 제외)의 총 면적에 대한 각 피크의 면적을 비교하여, 각 성분의 상대적 함량을 도출할 수 있다.

[0069] **트리사이클로데칸 디메탄올 조성물의 제조방법**

[0071] 상기 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물은, 담체 및 상기 담체에 담지된 촉매 금속을 포함하는 수소화 촉매의 존재 하에, 트리사이클로데칸 디알데하이드를 수소화 반응시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의하여 제조될 수 있다. 이때, 상기 담체는 K, Na, Cr, Fe, Al, Mn, Ba, Si, Zn, Ca, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하고, 상기 촉매 금속은 Ru, Pd, Pt, Rh, Ni, Cu, 및 V으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다.

- [0073] 상술한 바와 같이 DCPD로부터 TCDDA를 제조하는 과정에서 다양한 TCDDA의 구조 및 입체 이성질체가 발생된다. 또한 TCDDA는 산 또는 염기성 조건하에서 토토머화(tautomerization)를 일으켜, 서로 다른 입체 이성질체로 전환되기도 한다. TCDDA가 수소화되어 TCDDM으로 전환된 후에는 토토머화가 일어날 수 없으나, 산 또는 염기성을 나타내는 수소화 촉매 존재하에서 미반응 상태의 TCDDA가 토토머화를 일으킬 수 있고, 이에 따라 제조되는 TCDDM 조성물 중 이성질체의 함량비가 변화할 수 있다.
- [0075] 이에 본 발명자들은 상기 성분비를 만족하는 TCDDM 조성물을 제조할 수 있는 수소화 반응 조건에 대해 연구하였고, 그 결과 상술한 담체 및 촉매 금속을 포함하는 수소화 촉매 사용시 (A+B+C)/D의 중량비가 10 내지 200의 범위를 만족하는 TCDDM 조성물의 제조가 가능한 점을 확인하였다.
- [0077] 상기 수소화 반응 촉매의 담체는, K, Na, Cr, Fe, Al, Mn, Ba, Si, Zn, Ca, 또는 Bi 원소; 이들 원소의 산화물; 또는 이들 원소를 포함하는 염일 수 있다. 예를 들어, 상기 담체는 Cr, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, Fe₂O₃, ZnO, V₂O₅, BaO, BaCO₃, BaSO₄, CaCO₃, 또는 MnO₂일 수 있다.
- [0079] 바람직한 일 구현예에서, 상기 수소화 촉매는 Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pd/BaSO₃, Pd/CaCO₃, Pd/BaCO₃, 또는 Cu/Cr일 수 있다.
- [0081] 한편, 상기 촉매 금속은 수소화 촉매 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%로 담지될 수 있다. 이와 같은 담지량을 만족할 때, 수소화 촉매로서의 활성을 유지 하면서도 TCDDA의 이성질체화 효과를 얻을 수 있다. 바람직하게는, 촉매 금속은 수소화 촉매 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상, 0.3 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상인 경우, 7 중량% 이하, 5 중량% 이하일 수 있다.
- [0083] 수소화 반응시, 수소화 촉매는 촉매 금속을 기준으로 TCDDA 총 중량의 50 내지 10,000 ppm으로 사용될 수 있다. 촉매량이 상기 범위를 만족할 때 부반응 없이 수소화 반응이 원활히 진행될 수 있다. 바람직하게는, 촉매 금속을 기준으로 TCDDA 총 중량의 100 내지 5,000 ppm, 또는 500 내지 3,000 ppm의 수소화 촉매를 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 수소화 반응은 용액 중에서 수행될 수 있다. 반응 용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 저급 알코올, 물, 또는 이들의 조합이 사용될 수 있으며, 일례로 물과 이소프로판올의 혼합 용매가 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 수소화 반응은 80 내지 250 °C의 온도 및 20 내지 200 bar의 압력하에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 90 내지 130 °C의 온도 및 50 내지 100 bar의 압력하에서 수행될 수 있다. 반응 온도가 80 °C 미만으로 낮거나, 반응 압력(수소 기체의 압력)이 20 bar 미만인 경우 반응 속도가 충분하지 않을 수 있고, 반응 온도가 250 °C를 초과하거나, 반응 압력이 200 bar를 초과하는 경우 촉매의 비활성화가 촉진될 수 있고, 공정 비용이 증가할 수 있다.
- [0089] 상기 수소화 반응 후에는 필요에 따라 정제 단계를 수행할 수 있다. 일례로, 반응 혼합물을 여과하고, 감압 하에 분별 증류하여 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물을 수득할 수 있다. 상기 분별 증류는 일례로 0.1 내지 10 torr, 또는 0.1 내지 1 torr의 압력 및 100 내지 250 °C, 또는 150 내지 220 °C의 온도 조건 하에서 이루어질 수 있다.
- [0091] 한편, 상기 트리사이클로데칸 디알데하이드(TCDDA)는, 디사이클로펜타디엔(DCPD)의 하이드로포밀화 반응을 통해 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 TCDDA는, 반응기에 로듐 함유 촉매 화합물 및 유기 인 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 투입하고, 수소 및 일산화탄소의 혼합 기체 하에서 디사이클로펜타디엔을 적가하여 하이드로포밀화 반응을 수행하는 단계; 및 상기 하이드로포밀화 반응으로 얻은 트리사이클로데칸 디알데하이드를 수소화 촉매 존재 하에 수소화하는 단계를 포함하는 제조방법을 통해 제조될 수 있다.
- [0093] 상기 하이드로포밀화 반응에 사용되는 촉매 조성물은 로듐 함유 촉매 화합물 및 리간드로 유기 인 화합물을 포함한다.
- [0095] 본 발명에 사용될 수 있는 로듐 함유 촉매 화합물은 유기 인 화합물과 착물을 형성하여 수소와 일산화탄소 존재 하에서 하이드로포밀화 활성을 나타내는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 Rh(acac)(CO)₂, Rh₂O₃, Rh₄(CO)₁₂, Rh₆(CO)₁₆, Rh(NO₃)₃, Rh(CO₂(C1-C8)), Rh/Al 및 Rh/C로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다. 이 중, 바람직하기로 Rh(acac)(CO)₂가 사용될 수 있다.
- [0097] 기존에 알려진 TCDDA 제법은 전환율을 높이기 위하여 로듐 화합물을 통상 70 내지 300 ppm 수준으로 사용하였으나, 이와 같이 고농도로 사용할 경우 고가의 로듐 촉매를 회수하기 위한 별도의 공정이 더욱 필요하게 되어

TCDDA 제조 공정의 효율성 및 경제성을 저해하는 문제가 있었다. 그러나 본 발명에서는 일시에 DCPD를 투입하지 않고 소량씩 적가하며 하이드로포밀화를 진행하므로 현저히 저감된 촉매량으로도 우수한 TCDDA 전환율을 확보할 수 있는 바, 별도의 촉매 재생 공정이 불필요하게 되어 공정상의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0099] 본 발명에서 상기 로듐 함유 촉매 화합물은 로듐 원소를 기준으로 반응물인 디사이클로펜타디엔 총 중량의 1 내지 50 ppm, 또는 10 내지 35 ppm, 또는 10 내지 20 ppm 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 만일 로듐 함유 촉매 화합물의 함량이 디사이클로펜타디엔 중량 대비 1 ppm 미만이면 촉매량이 지나치게 적어 하이드로포밀화 반응이 제대로 일어나지 않으므로 전환율이 떨어질 수 있고, 50 ppm을 초과하여 너무 많이 사용되면 부반응에 의한 불순물이 생성되는 문제가 있을 수 있고, 별도의 촉매 회수 과정이 필요하게 되는 바, 상술한 효과를 달성할 수 없으므로 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0101] 상기 로듐 함유 촉매 화합물은 유기 용매 중에서 유기 인 화합물과 착물을 형성하여 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 이때 사용 가능한 유기 인 화합물은 포스핀, 포스파이트 등일 수 있으며, 바람직하기로 $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ 의 화학식(이때, R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 아릴기이다)을 갖는 포스파이트 일 수 있다. 구체적으로, 상기 유기 인 화합물로는 트리페닐포스파이트, 트리스(2-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스(3-메틸-6-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스(3-메톡시-6-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 및 디(2-t-부틸페닐)포스파이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용 가능하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0103] 상기 유기 인 화합물의 사용량은 촉매 조성물 중 로듐의 함량에 따라 조절될 수 있다. 일 구현예에서 상기 유기 인 화합물은 로듐 1몰당 5 내지 200몰로 사용된다. 유기 인 화합물의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 촉매당 리간드 함량이 충분하여 하이드로포밀화 반응이 원활히 진행될 수 있다. 바람직하게는, 유기 인 화합물은 로듐 1몰당 10몰 이상, 15몰 이상, 또는 25몰 이상이면서, 170몰 이하, 150몰 이하, 100몰 이하의 함량으로 사용될 수 있다.

[0105] 상기 촉매 조성물에 사용 가능한 유기 용매는 특별히 제한되지 않으며, 통상 알려진 비활성의 유기 용매가 적절히 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 유기 용매로는 방향족 탄화수소 화합물, 지방족 탄화수소 화합물, 지방족 고리식 탄화수소 화합물을 들 수 있다.

[0107] 상기 방향족 탄화수소 화합물로서는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 슈도큐멘 등의 메틸벤젠류, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 트리에틸벤젠 등의 에틸벤젠류, 이소프로필벤젠, 1,3-디이소프로필벤젠, 1,4-디이소프로필벤젠 등의 프로필 벤젠류, 또한 이들 이외의 각종 알킬 벤젠류도 적합하게 사용할 수 있다. 상기 지방족 탄화수소 화합물로서는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 도데칸, 데칸이 예시되고 표준 온도 및 압력으로 액체이면 이들로 한정되지 않는다. 상기 지방족 고리식 탄화수소 화합물로서는 사이클로헥산, 사이클로옥탄, 사이클로도데칸, 데카린, 메틸 사이클로헥산 등이 적합하게 사용될 수 있다.

[0109] 상기 촉매 조성물의 농도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 일례로 로듐 원소를 기준으로 0.01 mM 내지 5.0 mM, 또는 0.05 mM 내지 0.5 mM 범위일 수 있다. 만일, 촉매 조성물의 농도가 상기 범위 미만이면 너무 낮은 촉매 농도로 인한 촉매의 반응성 저하 문제가 있을 수 있고, 상기 범위를 초과하면 과량의 촉매 사용으로 인해 공정의 비용 상승 문제가 있을 수 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[0111] 상기 DCPD의 하이드로포밀화 반응은 수소 및 일산화탄소의 혼합 기체 분위기 하에서 수행되며, 이때 상기 혼합 기체의 압력은 20 내지 150 bar를 유지함이 바람직하다. 만일 반응 압력이 20 bar 미만이면 하이드로포밀화 반응이 원활히 진행되지 않을 수 있고, 150 bar를 초과하면 부반응이 진행되어 TCDDA 수율이 낮아질 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 혼합 기체의 압력은 20 bar 이상, 30 bar 이상, 또는 50 bar 이상이면서, 120 bar 이하, 또는 100 bar 이하일 수 있다.

[0113] 이때, 하이드로포밀화 반응의 원활한 진행을 위하여, 상기 수소 및 일산화탄소의 부피비는 1:10 내지 10:1 범위가 바람직하며, 1:2 내지 2:1 범위가 보다 바람직하다.

[0115] 상기와 같은 압력 조건 하에서, 하이드로포밀화 반응 단계의 온도는 50 내지 100 °C가 바람직하며, 70 내지 90 °C, 또는 75 내지 85 °C가 보다 바람직할 수 있다. 반응 온도가 50 °C 미만인 경우 원활한 반응 진행이 어려워 수율이 떨어질 수 있고, 반응 온도가 100 °C를 초과하여 지나치게 높은 경우 DCPD의 retro Diels-Alder 반응 및 상기 retro Diels-Alder 반응으로 생성된 사이클로펜타디엔(Cp)과 DCPD의 Diels-Alder 반응에 의한 Cp 올리고머화가 진행될 수 있다.

- [0117] 한편, 본 발명에서는 하이드로포밀화 반응 단계에서 원료인 DCPD를 촉매 조성물이 포함된 반응기에 적가(dropwise)하는 방식으로 투입하여, 소량의 촉매로 우수한 전환율을 달성하며, 부반응을 최소화한다.
- [0119] DCPD를 적가 방식으로 투입할 경우, 반응기 내 촉매 조성물 농도 대비 DCPD 농도가 낮게 유지되므로 고농도의 DCPD가 존재할 경우 발생할 수 있는 Cp 올리고머화가 억제될 수 있다. 또한 적가 속도를 조절함으로써 반응기 내 DCPD 농도를 조절할 수 있으므로 상대적으로 적은 촉매 화합물 및 리간드 함량으로도 높은 전환율을 달성할 수 있다.
- [0121] 상기 반응기에 투입되는 DCPD는 용액 형태로 준비될 수 있다. 이때 유기 용매로는 촉매 조성물에 사용 가능한 유기 용매를 사용할 수 있다. 촉매 조성물에 사용된 유기 용매와 DCPD 용액에 사용되는 유기 용매가 반드시 동일할 필요는 없으나, 동일 용매를 사용하는 것이 반응의 진행을 원활하게 할 수 있으므로 바람직하다.
- [0123] 상기 DCPD 용액 중의 DCPD 농도는 특별히 제한되는 것은 아니며, 일례로 0.1 M 이상, 또는 1.0 M 내지 7.6 M 범위일 수 있다. 만일 DCPD 용액의 농도가 상기 범위 미만이면 적가가 진행될수록 반응기 내 로듐 함유 촉매 화합물 및 유기 인 화합물의 농도가 낮아져 하이드로포밀화 반응이 원활히 진행되지 않는 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [0125] 상기 DCPD의 적가 속도는 디사이클로펜타디엔 용액의 농도 및 촉매 조성물의 용량에 따라 조절될 수 있으며, 촉매 조성물의 촉매(로듐 원소 기준) 1 mmol에 대하여 분당 투입되는 디사이클로펜타디엔의 몰수가 10 mmol 내지 10,000 mmol, 또는 100 mmol 내지 1,000 mmol, 또는 100 mmol 내지 500 mmol이도록 함이 바람직하다.
- [0127] 만일 적가 속도가 상기 범위를 초과하여 너무 빠르면 부산물 생성으로 인해 상술한 효과를 달성하기 어렵고, 적가 속도가 너무 늦으면 전체 반응의 속도가 더디어 공정 효율성이 떨어질 수 있는 바, 상기 범위를 만족함이 바람직하다.
- [0129] 상기 하이드로포밀화 반응 후 얻어진 TCDDA를 포함하는 반응 혼합물은 감압 증류 등의 정제 과정을 거치거나, 또는 별도의 정제 단계 없이, 용매를 제거하기 위한 박막 증류(thin film evaporation) 과정만을 거쳐 수소화 반응에 투입될 수 있다. 일례로, 상기 반응 혼합물을 0.1 내지 10 torr, 또는 0.1 내지 1 torr의 압력 및 90 내지 150 °C, 또는 100 내지 120 °C의 온도 조건 하에서 박막 증류하여 용매를 제거한 후 수소화 반응을 진행할 수 있다.
- [0131] 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 트리사이클로데칸 디메탄올 조성물은 상기 (A+B+C)/D의 중량비가 10 내지 200 범위를 만족하여, 유기 용매에 대한 용해도가 우수하며, 코팅막 형성시 우수한 내열수성을 나타내는 폴리에스테르 제조에 적합하게 사용될 수 있다.
- [0133] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상세히 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.
- [0135] <트리사이클로데칸디알데하이드의 제조>
- [0136] **제조예 1**
- [0137] (1단계)
- [0138] 1L의 고압 반응기에 Rh(CO)₂(acac) 7.9 mg(Rh 기준으로 디사이클로펜타디엔 대비 15 ppm)과 트리스(2,4-디-터트-부틸페닐)포스파이트 2 g을 톨루엔 100 g에 녹인 뒤 혼합물을 85 ° C로 가열 하면서 CO:H₂ =1:1혼합 가스 압력을 100 bar 로 유지시켰다. 톨루엔 10 g, 말레산 무수물(maleic anhydride) 100mg과 디사이클로펜타디엔(DCPD) 210 g을 혼합한 DCPD 용액을 고압 반응기에 1.3 ml/min의 속도, 즉, Rh 1 mmol에 대하여 분당 적가되는 DCPD의 양이 320 mmol이 되도록 하여 3시간 동안 천천히 적가하였다. DCPD 용액이 적가되는 동안 고압 반응기 내부는 85 ° C의 온도와 100 bar의 압력을 유지하였다. DCPD 용액의 적가가 완료된 후, 동일 온도 및 압력 조건에서 1.5시간 동안 추가로 반응시켰다.
- [0140] (2단계)
- [0141] 추가의 정제 없이 1단계의 반응 혼합물을 혼합물을 130 ° C로 가열하고 CO/H₂ 혼합 가스 압력을 100 bar로 유지 하면서 3시간 동안 추가로 반응시켰다.
- [0143] (3단계)

- [0144] 2단계의 반응 혼합물을 감압 농축하여 톨루엔을 제거하였다. 톨루엔이 제거된 혼합물을 0.2 torr, 130 ° C의 조건에서 박막 증류하여 TCDDA(TCD-dialdehyde)를 281.1g (수율: 92.0%)을 수득하였다.
- [0146] <트리사이클로데칸디메탄을 조성물의 제조 및 분석>
- [0147] **비교예 1**
- [0148] (1단계)
- [0149] 2L 둥근바닥 플라스크에 상기 제조예 1에서 얻은 TCDDA 200g을 메탄올 1L와 혼합한 뒤 0° C로 온도를 낮추었다. 그 후 NaBH₄ 80g을 30분에 걸쳐 조금씩 첨가하였다. NaBH₄의 투입이 끝난 뒤, 상온으로 승온하여 3시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 반응 혼합물을 농축시키고, 디클로로메탄 1L와 물 1L를 첨가하고 격렬히 교반한 후, 교반을 멈추어 유기층과 물층을 분리시켰다. 분리된 유기층을 농축하여 TCDDM(TCD-dimethanol)을 포함하는 혼합물을 수득하였다.
- [0151] (2 단계)
- [0152] 상기 1단계에서 얻은 TCDDM을 포함하는 혼합물을 150~220° C/0.1 torr의 조건에서 감압 분별 증류하여 최종 TCDDM 조성물 179g을 수득 하였다.
- [0154] **비교예 2**
- [0155] (1단계)
- [0156] 600ml 고압 반응기에 상기 제조예 1에서 얻은 TCDDA 100g, 이소프로필알콜(IPA) 50g, 물 12.5g, 5% Ru/C(wetted with ca. 50% Water) 3.0g을 혼합하여 넣어 주었다. 130 ° C로 가열 하면서 H₂ 가스 압력을 70 bar 로 유지하며 4시간동안 반응하였다.
- [0158] (2 단계)
- [0159] 상기 1단계의 반응 혼합물을 필터하여 Ru/C를 제거하고 100° C/10 torr 조건에서 감압 증류하여 이소프로필알콜 및 물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 TCDDM 혼합물을 150~220° C, 0.1 torr의 조건에서 감압 분별 증류하여 최종 TCDDM 조성물 181g을 수득 하였다.
- [0161] **비교예 3**
- [0162] 1단계에서 수소화 촉매로서 5% Ru/C(wetted with ca. 50% Water) 3.0g 사용한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0164] **비교예 4**
- [0165] 1단계의 H₂ 가스 압력을 100 bar로 한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0167] **비교예 5**
- [0168] 1단계의 H₂ 가스 압력을 50 bar로 한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0170] **비교예 6**
- [0171] 1단계의 반응 온도를 110 ° C로 한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0173] **비교예 7**
- [0174] 1단계의 반응 온도를 170 ° C로 한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0176] **비교예 8**
- [0177] 1단계에서 수소화 촉매로서 5% Pd/C(wetted with ca. 50% Water) 3.0g 사용한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0179] **비교예 9**
- [0180] 1단계에서 수소화 촉매로서 5% Pt/C 1.0g 사용한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.

- [0182] **실시예 1**
- [0183] (1단계)
- [0184] 600ml 고압 반응에 상기 제조예 1에서 얻은 TCDDA 100g, 이소프로필알콜(IPA) 50g, 물 12.5g, 0.5% Ru/Al₂O₃ 30g을 혼합하여 넣어 주었다. 110 ° C로 가열 하면서 H₂ 가스 압력을 70 bar 로 유지시키면서 4시간동안 반응하였다.
- [0186] (2 단계)
- [0187] 상기 1단계의 반응 혼합물을 필터하여 Ru/Al₂O₃을 제거하고 100° C/10 torr 조건에서 감압 증류하여 이소프로필알콜 및 물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 TCDDM 혼합물을 150~220° C, 0.1 torr의 조건에서 감압 분별 증류하여 최종 TCDDM 조성물183g을 수득하였다.
- [0189] **실시예 2**
- [0190] 1단계의 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0192] **실시예 3**
- [0193] 1단계의 반응 온도를 150 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0195] **실시예 4**
- [0196] 1단계의 반응 온도를 170 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0198] **실시예 5**
- [0199] 1단계의 Ru/Al₂O₃를 10g 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0201] **실시예 6**
- [0202] 1단계의 Ru/Al₂O₃를 60g 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0204] **실시예 7**
- [0205] 1단계의 반응시 H₂ 가스 압력을 50 bar로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0207] **실시예 8**
- [0208] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 0.5% Pd/Al₂O₃을 30g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0210] **실시예 9**
- [0211] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 0.5% Pd/Al₂O₃을 30g 사용하였고, 반응 온도를 170 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0213] **실시예 10**
- [0214] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 0.5% Pd/Al₂O₃을 60g 사용하였고, 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0216] **실시예 11**
- [0217] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 0.5% Pd/Al₂O₃을 30g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C, H₂ 가스 압력을 100 bar로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0219] **실시예 12**
- [0220] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 0.5% Pd/Al₂O₃을 30g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C, H₂ 가스 압

력을 50 bar로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.

- [0222] **실시예 13**
- [0223] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 0.5% Pt/Al₂O₃을 30g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0225] **실시예 14**
- [0226] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 0.5% Pt/Al₂O₃을 30g 사용하고, 반응 온도를 170 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0228] **실시예 15**
- [0229] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 10% Cu/Cr을 3g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0231] **실시예 16**
- [0232] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 10% Cu/Cr을 3g 사용하고, 반응 온도를 170 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0234] **실시예 17**
- [0235] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 10% Cu/Cr을 1g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0237] **실시예 18**
- [0238] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 10% Cu/Cr을 3g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C, H₂ 가스 압력을 100 bar로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0240] **실시예 19**
- [0241] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 10% Cu/Cr을 3g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C, H₂ 가스 압력을 50 bar로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0243] **실시예 20**
- [0244] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 5% Pd/CaCO₃을 5g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0246] **실시예 21**
- [0247] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 5% Pd/CaCO₃을 5g 사용하고, 반응 온도를 170 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0249] **실시예 22**
- [0250] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 5% Pd/BaSO₄을 5g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0252] **실시예 23**
- [0253] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 5% Pd/BaSO₄을 5g 사용하고, 반응 온도를 170 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0255] **실시예 24**
- [0256] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 5% Pd/BaCO₃을 5g 사용하고, 반응 온도를 130 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.

- [0258] 실시예 25
- [0259] 1단계에서 수소화 촉매로서 0.5% Ru/Al₂O₃대신 5% Pd/BaCO₃을 5g 사용하고, 반응 온도를 170 ° C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 TCDDM 조성물을 제조하였다.
- [0261] TCDDM 조성물의 분석: 기체 크로마토그래피(GC)
- [0262] 각 실시예 및 비교예에서 수득한 TCDDM 조성물의 이성질체 함량을 기체 크로마토그래피를 통해 분석하였다.
- [0263] 기기는 Agilent 7890B (GC-FID), 컬럼은 DB-WAX (길이30 m x 내경 250 μm x 필름 두께 0.25 μm) 모델을 사용하였고, 오븐은 초기온도 100 ° C에서 200 ° C까지 10 ° C/min 속도로 승온한 다음, 다시 250 ° C까지 3 ° C/min 속도로 승온하고, 250 ° C에서 30분간 유지한 후 분석을 시작하였다. 주입구 온도는 300 ° C, 검출기 온도는 260 ° C, 유동 속도는 1mL/min, split ratio는 30:1, 샘플 주입 부피는 1μl, 캐리어 가스는 질소였다.
- [0265] 상세한 분석조건은 하기와 같으며, 이때 A 성분은 25.4분 내지 25.5분, B 성분은 25.7분 내지 25.8분, C 성분은 26.5분 내지 26.6분, D 성분은 25.85분 내지 25.9분, E 성분은 26.7분 내지 26.8분의 머무름 시간에서 용리되었다. TCDDM 조성물의 용리 피크(용매 피크 제외)의 총 면적에 대한 각 피크의 면적으로부터, TCDDM 조성물 100 중량% 중의 각 화합물의 함량(중량%)을 도출하였다.
- [0267] <Inlet>
- [0268] Heater: 300 ° C, Pressure: 13.599 psi, Total Flow: 33 ml/min, Septum Purge Flow: 2 ml/min
- [0269] Split Ratio: 30:1
- [0271] <COLUMN>
- [0272] DB-WAX, 30 m x 250 μm x 0.25 μm, Agilent
- [0273] Mode: constant flow, Nominal initial flow: 1.0 mL/min, Average velocity: 28.23 cm/sec
- [0275] <DETECTOR (FID)>
- [0276] Temperature: 260 ° C (On), Hydrogen flow: 35.0 mL/min (On), Air flow: 350.0 mL/min (On), Makeup flow: 25.0 mL/min (On)
- [0277] Makeup Gas Type: Nitrogen

표 1

[0279]	촉매	촉매량 (ppm)***	반응 온도 (° C)	반응 압력 (bar)	(A+B+C)/D**	(A+B+C)/E**
비교예 1	NaBH ₄				499	499
비교예 2	5% Ru/C*	1500	130	70	330	330
비교예 3	5% Ru/C*	500	130	70	330	270
비교예 4	5% Ru/C*	1500	130	100	331	332
비교예 5	5% Ru/C*	1500	130	50	356	246
비교예 6	5% Ru/C*	1500	110	70	325	354
비교예 7	5% Ru/C*	1500	170	70	321	342
비교예 8	5% Pd/C*	1500	130	70	410	325
비교예 9	5% Pt/C	500	130	70	325	352
실시예 1	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	1500	110	70	61	73
실시예 2	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	1500	130	70	37	53
실시예 3	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	1500	150	70	32	43
실시예 4	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	1500	170	70	25	38
실시예 5	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	500	130	70	30	141
실시예 6	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	3000	130	70	101	109
실시예 7	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	1500	130	50	18	31

실시예 8	0.5% Pd/Al ₂ O ₃	1500	130	70	43	52
실시예 9	0.5% Pd/Al ₂ O ₃	1500	170	70	37	43
실시예 10	0.5% Pd/Al ₂ O ₃	3000	130	70	121	152
실시예 11	0.5% Pd/Al ₂ O ₃	1500	130	100	43	54
실시예 12	0.5% Pd/Al ₂ O ₃	1500	130	50	22	28
실시예 13	0.5% Pt/Al ₂ O ₃	1500	130	70	43	69
실시예 14	0.5% Pt/Al ₂ O ₃	1500	170	70	34	59
실시예 15	10% Cu/Cr	3000	130	70	42	59
실시예 16	10% Cu/Cr	3000	170	70	16	33
실시예 17	10% Cu/Cr	1000	130	70	20	29
실시예 18	10% Cu/Cr	3000	130	100	34	46
실시예 19	10% Cu/Cr	3000	130	50	13	15
실시예 20	5% Pd/CaCO ₃	2500	130	70	35	46
실시예 21	5% Pd/CaCO ₃	2500	170	70	15	19
실시예 22	5% Pd/BaSO ₄	2500	130	70	138	159
실시예 23	5% Pd/BaSO ₄	2500	170	70	98	121
실시예 24	5% Pd/BaCO ₃	2500	130	70	98	113
실시예 25	5% Pd/BaCO ₃	2500	170	70	64	87

[0280] * wetted with ca. 50% Water

[0281] ** GC area %

[0282] *** TCDDA 대비 촉매 금속의 함량

[0284] <폴리에스테르 수지의 제조 및 물성 평가>

[0285] 상기 비교예 및 실시예의 각 TCDDM 조성물을 이용하여, 하기 방법으로 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0286] 온도계, 냉각기, 맨틀, 교반기 및 진공펌프가 설치된 2000 mL 4구 플라스크에, 산 성분으로서 테레프탈산 549.0 g 및 트리멜리트산 무수물 6.3 g, 알코올 성분으로서 2-메틸-1,3-프로판디올 117.9 g 및 TCDDM 521.5 g을 넣고 에스테르화 촉매로 테트라부톡시티탄을 투입하였다.

[0287] 상온에서 240 ℃까지 서서히 승온하여 부산물인 물이나 메탄올이 이론적 양까지 유출되면 축중합 촉매로 테트라부톡시티탄을 투입하고 온도를 260 ℃로 승온시켜 수시간 동안 진공 반응을 실시하였다. 그 결과 하기 표 2와 같이 고유점도 0.40~0.65 dL/g 및 수평균분자량 17,000~19,000 g/mol의 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0289] 제조된 폴리에스테르 수지의 물성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0291] (1) 고유점도 (IV)

[0292] 시료 0.36 ± 0.0002g을 150 ℃의 오르토-클로로페놀 30mL에 15분간 용해시킨 후, 35 ℃의 항온조에서 Ubbelodhe 점도계를 사용하여 시료의 고유점도를 측정하였다.

[0294] (2) 유리전이온도 (Tg)

[0295] 시차주사열량계(METTLER TOLEDO, DSC 1)를 이용하여, 폴리에스테르 수지 약 6~10 mg을 알루미늄 팬에 채우고, 폴리에스테르 수지를 상온에서 280 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 가열하고(1차 스캔), 280 ℃에서 3분간 어닐링(annealing)하였다. 이후, 폴리에스테르 수지를 상온까지 급속 냉각시킨 후, 다시 상온에서 280 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 가열하여(2차 스캔) DSC 곡선을 얻었다.

[0296] 고분자가 유리 전이를 일으킬 때 무정형 물질의 비열이 증가하게 되어 DSC 곡선은 흡열 방향으로 특징적인 이동을 보인다. 따라서, 상기 DSC 곡선이 승온 과정 중 처음 계단상으로 변화하는 곳에서 곡선의 최대 경사가 나타

나는 온도를 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Glass transition temperature: Tg)로 규정하였다.

[0298] (3) 수평균분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)

[0299] Tosoh사의 겔투과 크로마토그래피(GPC) 및 RI detector를 이용하여 각 수지의 수평균분자량 및 중량평균분자량을 측정하였다.

[0300] 수지 0.03 g을 150 °C의 오르토-클로로페놀 3 mL에 15분간 용해시킨 후, 상온에서 클로로포름 9mL를 추가하여 시료를 준비하였다. 용리액(eluent)으로 오르토-클로로페놀:클로로포름 = 1:3 (v/v) 용액 12 ml를 사용하여, 40 °C 온도에서 유속 0.7 ml/min로 상기 시료를 주입하여 측정하였다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도하였다. 폴리스티렌 표준품의 분자량은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.

[0302] (4) 수지 용해성

[0303] 폴리에스테르 수지 10 g을 메틸에틸케톤 100 g에 넣고, 60 °C로 1시간 교반하여 용해시킨 후, 20 °C로 냉각시켰다. 24시간 후 투명한 균질 상태가 유지될 경우 양호(O), 상 분리 및 백탁 중 어느 한 가지 현상이 발생할 경우 보통(Δ), 상 분리 및 백탁이 모두 발생할 경우 불용(X)으로 평가하였다.

표 2

	고유점도 (dl/g)	유리전이온도 (° C)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	수지용해성
비교예 1	0.49	104.1	17700	48000	X
비교예 2	0.51	103.5	17200	48200	Δ
비교예 3	0.50	104.3	17300	47900	Δ
비교예 4	0.51	103.2	18000	47300	Δ
비교예 5	0.51	105.0	17400	48000	Δ
비교예 6	0.49	104.3	17300	47500	Δ
비교예 7	0.50	103.2	17800	47300	Δ
비교예 8	0.50	104.1	17500	47700	X
비교예 9	0.51	104.5	18000	47600	Δ
실시예 1	0.49	105.4	17600	47900	○
실시예 2	0.52	105.1	17300	47900	○
실시예 3	0.5	104.4	18000	48300	○
실시예 4	0.49	104.2	18100	48100	○
실시예 5	0.48	102.9	18100	48000	○
실시예 6	0.50	103.4	17700	47400	○
실시예 7	0.51	104.5	17800	47600	○
실시예 8	0.49	103.9	17500	48000	○
실시예 9	0.49	104	18200	47700	○
실시예 10	0.50	105.1	17900	47300	○
실시예 11	0.51	104.5	17700	48000	○
실시예 12	0.49	104.2	17700	47500	○
실시예 13	0.52	104.0	17800	47900	○
실시예 14	0.50	103.7	17800	48100	○
실시예 15	0.49	105.1	18000	48200	○
실시예 16	0.48	103.3	17800	47100	○
실시예 17	0.49	103.9	17600	47300	○
실시예 18	0.49	104.3	17800	48100	○
실시예 19	0.51	104.4	18000	47600	○
실시예 20	0.50	103.3	17900	47300	○
실시예 21	0.48	103.8	18100	47600	○
실시예 22	0.52	103.4	18300	47900	○
실시예 23	0.51	103.5	17900	47300	○
실시예 24	0.49	105.0	17800	47600	○
실시예 25	0.50	104.1	17700	48000	○

[0307] 상기 표 2를 참조하면 실시예 1 내지 11의 TCDDM 조성물을 이용하여 제조된 폴리에스테르 수지는 비교예 1 및 2와 비교하여 우수한 용해성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0309] <코팅막의 제조 및 물성 평가>

[0310] 상기 각 실시예 및 비교예의 TCDDM 조성물을 이용하여 제조한 표 2의 물성을 갖는 폴리에스테르 수지를, 솔벤트 나프타-100/이염기성 에스테르(5/5, v/v) 혼합 용매로 희석하여 고형분 농도 40 중량%의 수지 용액을 얻고, 여기에 하기 표 3의 성분을 더 배합하여 최종적으로 고형분 35 중량%의 코팅 조성물을 만들었다.

표 3

코팅 조성물 내 성분	합량(g)
40 중량% 수지용액 (용매: 솔벤트나프타-100/이염기성 에스테르=5/5, v/v)	70
72 중량% 벤조구아나민 수지 용액 (CYMEL 695, Allnex사)	9.7
솔벤트나프타-100	10.2
이염기성 에스테르	10.1
도텔실벤젠설포산 (CYCAT 600, Allnex사)	0.0

[0314] 0.3mm 두께의 주석도금 강판에, 상기 코팅 조성물을 6~10 μ m 두께로 코팅하고 자동배출 오븐을 사용하여 210℃에서 10분간 건조 및 경화하여 코팅막이 형성된 도장 강판을 얻었다.

[0316] (1) 산성 조건 하에서의 코팅막의 내열수성 평가

[0317] 상기 도장 강판을 100℃의 3% 아세트산 수용액에 3시간 침지 후 표면의 백탁(손상) 정도를 관찰하여, 백탁이 없는 경우를 10점 만점으로 하여 점수를 매겼다.

[0318] 또한 상기 침지 이후에, 부드러운 천에 메틸에틸케톤(MEK)을 적시고 손가락에 감은 뒤, 상기 도장 강판의 표면을 왕복하여 문지르면서 코팅막이 손상될 때까지의 왕복 횟수를 집계하였다.

[0320] (2) 염기성 조건 하에서의 코팅막의 내열수성 평가

[0321] 상기 도장 강판을 100℃의 2% 염화칼슘 수용액에 3시간 침지 후 표면의 백탁(손상) 정도를 관찰하여, 백탁이 없는 경우를 10점 만점으로 하여 점수를 매겼다.

[0322] 또한 상기 침지 이후에, 부드러운 천에 MEK을 적시고 손가락에 감은 뒤, 상기 도장 강판의 표면을 왕복하여 문지르면서 코팅막이 손상될 때까지의 왕복 횟수를 집계하였다.

표 4

	내열수성 (산)		내열수성 (염)	
	백탁 평가	MEK왕복(회)	백탁 평가	MEK왕복(회)
비교예 1	5	7	6	12
비교예 2	6	9	6	14
비교예 3	5	8	6	14
비교예 4	6	9	6	13
비교예 5	4	8	5	13
비교예 6	5	6	5	14
비교예 7	5	7	4	12
비교예 8	5	9	6	11
비교예 9	6	10	5	14
실시예 1	7	26	7	28
실시예 2	9	51	9	67
실시예 3	8	47	9	65
실시예 4	8	43	8	57
실시예 5	8	46	8	61
실시예 6	8	29	9	39
실시예 7	9	58	9	71
실시예 8	9	59	9	76
실시예 9	9	26	9	40
실시예 10	9	54	9	69

실시예 11	9	52	9	70
실시예 12	8	36	9	56
실시예 13	8	45	9	58
실시예 14	9	43	8	67
실시예 15	9	46	9	57
실시예 16	9	31	8	59
실시예 17	9	36	9	51
실시예 18	8	51	9	65
실시예 19	9	63	8	63
실시예 20	9	35	8	68
실시예 21	8	38	9	63
실시예 22	8	24	9	31
실시예 23	9	31	9	39
실시예 24	8	43	8	51
실시예 25	9	39	8	59

[0326] 상기 표 4를 참조하면, 실시예 1 내지 25의 TCDDM 조성물을 이용하여 제조된 폴리에스테르 수지로부터 얻어진 코팅막은 비교예 1 내지 9에 비하여 산 및 염기성 조건 하에서 내열수성이 우수하며, 내열수성 테스트 후에도 현저히 향상된 내용제성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.