

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 10 월 4 일 (04.10.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/134102 A2

- (51) 국제특허분류:
C07C 69/74 (2006.01) *B01J 31/04* (2006.01)
C07C 67/313 (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002078
- (22) 국제출원일: 2012 년 3 월 22 일 (22.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0027086 2011 년 3 월 25 일 (25.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **상명대학교 산학협력단 (SANGMYUNG UNIVERSITY, COUNCIL FOR INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION)** [KR/KR]; 충청남도 천안시 동남구 안서동 산 98-20 상명대학교 내, 330-720 Chungcheongnam-do (KR). **한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장동 100, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **오현철 (OH, Hyun Chul)** [KR/KR]; 서울특별시 용산구 보광동 삼성리버빌아파트 101 동 907 호, 140-782 Seoul (KR). **박준성 (PARK, Jun Seong)** [KR/KR]; 인천광역시 남동구 서창동 서창자이아파트 107 동 701 호, 405-260 Incheon (KR). **우제완 (WOO, Je Wan)** [KR/KR]; 서울특별시 서초구 반포 1 동 반포자이아파트 138 동 1201 호, 137-930 Seoul (KR). **박용성 (PARK, Yong Sung)** [KR/KR]; 서울특별시 종로구 평창동 148-20 아람빌라 C 동 203 호, 110-846 Seoul (KR). **강주희 (KANG, Ju Hui)** [KR/KR]; 경상남도 남해군 이동면 용소리 635 번지, 668-813 Gyeongsangnam-do (KR). **이진범 (LEE, Jin Beom)** [KR/KR]; 인천광역시 부평구 갈산 1 동 179-1 한국아파트 106 동 701 호, 403-704 Incheon (KR). **유한솔**

(YOO, Han Sol) [KR/KR]; 경기도 부천시 오정구 원종동 369 번지 장미아파트 1 동 112 호, 421-200 Gyeonggi-do (KR). **고상진 (KO, Sang Jin)** [KR/KR]; 전라북도 군산시 창성동 창성주공아파트 106 동 104 호, 573-724 Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: **청운특허법인 (LEE & PARK)**; 서울특별시 서초구 서초 3 동 1543-12 장생빌딩 6 층, 137-872 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: NORBORNENE DIESTER DERIVATIVES, METHOD FOR PREPARING SAME, AND USE THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 노보넨 디에스터 유도체, 이의 제조방법 및 이의 용도

(57) Abstract: The present invention relates to norbornene diester derivatives, to a method for preparing same, and to use thereof. A compound of the present invention may be used as a plasticizer which can replace a phthalate-based plasticizer. A process for synthesizing the compound of the present invention may solve the existing problems of generating acid by-products due to using an acid catalyst, and the problems of treating a reaction solvent.

(57) 요약서: 본 발명은 노보넨 디에스터 유도체, 이의 제조방법 및 이의 용도를 제공한다. 상기 화합물은 프탈레이트계 가소제를 대체할 가소제로 사용될 수 있으며, 이를 합성하는 공정 또한 기존의 산성 촉매의 사용으로 인한 산성 부산물의 생성 및 반응 용매 처리의 문제를 해결할 수 있다.



WO 2012/134102 A2

명세서

발명의 명칭: 노보넨 디에스터 유도체, 이의 제조방법 및 이의 용도 기술분야

- [1] 본 발명은 노보넨 디에스터 유도체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 노보넨은 사이클로헥센 구조의 1번과 4번 탄소 위치에 메틸기가 다리 형태로 이어져 있는 바이사이클로 구조이며, 일반적으로는 사이클로헥타디엔과 알켄의 딜즈-알더 반응(Diels-Alder reaction)을 통해 합성되어 진다.
- [3] 노보넨의 구조는 하나의 이중결합을 가지고 있는데, 이 이중결합이 존재함으로써 인해 다양한 반응성이 나타나게 된다. 그 중 가장 널리 알려져 있는 것은 노보넨 유도체를 이용한 고분자화이며, 노소렉스(Norsorex)라고 불리우는 노보넨 합성 고무는 이미 상용화도 이루어져 있는 상태이다. 이처럼 노보넨 유도체의 많은 연구가 고분자 분야에 집중되어 있는 상황이며, 이를 제외한 다른 분야로의 응용을 위한 합성 및 특성에 관한 연구는 널리 이루어지고 있지 않은 실정이다.
- [4] 한편, 고무나 플라스틱과 같은 화학제품은 가공의 용이성 및 제품 성능의 향상을 위하여 여러 가지 첨가제를 넣어주는데, 제품을 만들 수 있도록 고무나 플라스틱의 성형 시 넣어주는 첨가제를 가소제라고 한다. 전세계 가소제 시장의 70% 이상을 DOP(di-octyl phthalate)가 차지하고 있으며, DBP(di-butyl phthalate), BBP(butyl benzyl phthalate), DINP(di-iso nonyl phthalate) 등 프탈레이트계 가소제가 가장 일반적으로 사용되고 있다.
- [5] 그러나, 프탈레이트계 가소제는 내분비계 장애 물질로 강력하게 의심되는 물질로써, EU를 시작으로 점차 규제가 이루어지고 있다. 추후 프탈레이트계 가소제의 사용금지 및 대체물질 개발이라는 측면에서 친환경 가소제의 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다.
- [6] 또한, 기존의 프탈레이트계 가소제의 제조 공정 중에 에스터화 공정은 산성 촉매의 사용에 따른 산성 부산물의 생성과 반응 용매, 반응부산물을 처리하는 환경적으로 비친화적인 문제가 있다. 아울러, DOP, DBP, BBP 등의 일부 프탈레이트계 가소제는 동물실험 결과 생태독성, 발암성, 병이원성, 생식독성을 갖는 것으로 분류되는 등 안정성에 대한 문제가 제기되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

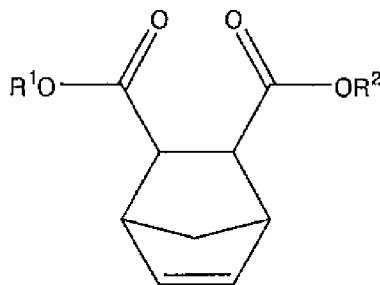
기술적 과제

- [7] 이에 본 발명에서는 프탈레이트계 가소제의 안정성 문제 및 산성 촉매를 사용하여 상기 가소제를 제조하는 공정의 환경적 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 노보넨 이가산 또는 노보넨 이가산 무수물에 두 개의 에스터기를 도입한 프탈레이트 유사구조의 노보넨 유도체가 상술한 문제점을 해결할 수 있음을 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

- [8] 따라서, 본 발명의 목적은 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있는 노보넨 디에스터 유도체를 제공하는 데 있다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기 노보넨 디에스터 유도체를 친환경적으로 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 노보넨 디에스터 유도체의 새로운 사용방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 노보넨 디에스터 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다:
- [12] 화학식 1



- [13] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.
- [14] 본 발명의 바람직한 일 실시 예에 따르면, 상기 R¹ 및 R²는 서로 같거나 다르게 메틸(methyl), 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), 이소-프로필(iso-propyl), n-부틸(n-butyl), tert-부틸(tert-butyl), n-펜틸(n-pentyl), 이소-펜틸(iso-pentyl), n-헥실(n-hexyl), 이소-헥실(iso-hexyl), 시클로-헥실(cyclo-hexyl), 벤질(benzyl), n-헵틸(n-heptyl), 이소-헵틸(iso-heptyl), n-옥틸(n-octyl), 이소-옥틸(iso-octyl), 2-에틸-1-헥실(2-ethyl-1-hexyl), n-노닐(n-nonyl), 이소-노닐(iso-nonyl), n-데실(n-decyl), 이소-데실(iso-decyl), n-운데실(n-undecyl), 이소-운데실(iso-undecyl), n-도데실(n-dodecyl) 또는 이소-도데실(iso-dodecyl)인 것을 특징으로 한다.
- [15] 본 발명의 바람직한 다른 실시 예에 따르면, 상기 R¹ 및 R²는 서로 같거나 다르게 n-부틸, n-펜틸, 2-에틸-1-헥실 또는 이소-노닐인 것을 특징으로 한다.
- [16] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 상기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체의 제조방법은 100~200°C에서 트리알킬 보레이트(trialkyl borate)과 노보넨 이가산을 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [17] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 상기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체의 다른 제조방법은 100~200°C에서 트리알킬 보레이트와 노보넨 이가산을 반응시켜 얻은 노보넨 모노에스터를 산-염기 추출법을

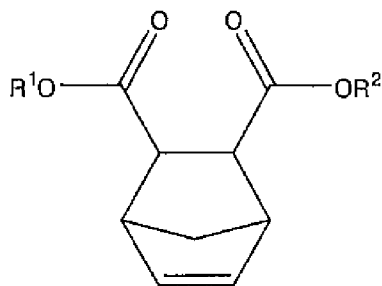
이용하여 추출한 다음, 상기 노보넨 모노에스터와 트리알킬 보레이트를 반응시키는 것을 특징으로 한다.

- [18] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 상기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체의 또 다른 제조방법은 60~120°C에서 노보넨 이가산 무수물과 알코올을 반응시켜 얻은 노보넨 모노에스터를 산-염기 추출법을 이용하여 추출한 다음, 상기 노보넨 모노에스터와 트리알킬 보레이트를 반응시키는 것을 특징으로 한다.

- [19] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체의 또 다른 제조방법은 루이스산(Lewis acid) 촉매 존재하에서 사이클로 펜타디엔과 디알킬 말레이트(dialkyl maleate)를 0~100°C에서 덜즈-알더 반응을 통해 수행되는 것을 특징으로 한다.

- [20] [화학식 1]

- [21]



- [22] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 같으며 n-부틸, n-펜틸, 2-에틸-1-헥실, 또는 이소-노닐이다.

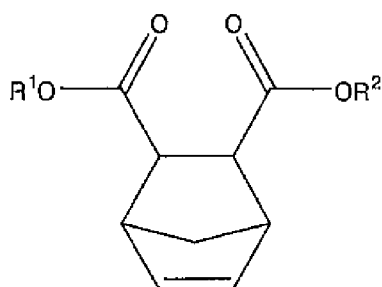
- [23] 본 발명의 바람직한 실시 예에 따르면, 상기 루이스산은 TiCl₄인 것을 특징으로 한다.

- [24] 본 발명의 바람직한 실시 예에 따르면, 상기 디알킬 말레이트와 디엔인 사이클로펜타디엔의 반응 몰비는 1:1 내지 1:4인 것을 특징으로 한다.

- [25] 본 발명의 또 다른 목적은 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체를 가소제로 사용하는 방법을 제공한다.

- [26] [화학식 1]

- [27]



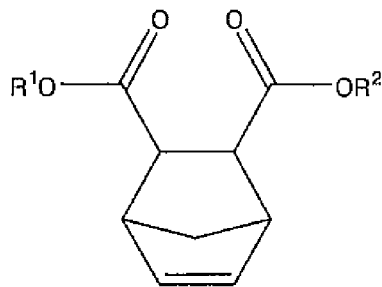
- [28] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.

발명의 효과

- [29] 본 발명의 노보넨 디에스터 유도체는 인체 안정성에 문제가 있는 프탈레이트계 가소제를 대체할 가소제로 사용될 수 있으며, 이를 합성하는 공정 또한 기존의 산성 촉매의 사용으로 인한 산성 부산물의 생성 및 반응 용매 처리의 문제를 해결할 수 있다. 아울러, 반응에 사용된 반응물 회수하여 재사용이 가능하므로 기존의 합성 공정을 친환경 공정으로의 대체가 가능하다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 이하 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [31] 본 발명에 따른 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체는 노보넨 구조에 두 개의 에스터 그룹이 도입된 프탈레이트 유사 구조이다.
- [32] [화학식 1]
- [33]



- [34] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.
- [35] 일반적으로, 노보넨 유도체는 통상 다양한 방법으로 고분자화가 가능하기 때문에 고분자가 이루어지지 않은 단량체 상태, 특히 이중결합이나 할로겐 원소 등의 다른 치환체가 도입되지 않은 상태에서 가소제로의 효과에 대해 알려진 바가 없다.
- [36] 그러나 본 발명에서는 노보넨 유도체에 두 개의 에스터기를 도입한 화합물이 기존의 가소제를 대체할 수 있음을 알아내었으며, 이를 제조하는 공정 또한 기존의 공정과 비교하여 친환경 공정임을 알아내었다.
- [37] 본 발명의 일 구체 예에 따르면, 상기 화학식 1의 치환된 알킬기인 R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 가지형 알킬기이며, 구체적으로 메틸(methyl), 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), 이소-프로필(iso-propyl), n-부틸(n-butyl), tert-부틸(tert-butyl), n-펜틸(n-pentyl), 이소-펜틸(iso-pentyl), n-헥실(n-hexyl), 이소-헥실(iso-hexyl), 시클로-헥실(cyclo-hexyl), 벤질(benzyl), n-헵틸(n-heptyl), 이소-헵틸(iso-heptyl), n-옥틸(n-octyl), 이소-옥틸(iso-octyl), 2-에틸-1-헥실(2-ethyl-1-hexyl),

n-노닐(n-nonyl), 이소-노닐(iso-nonyl), n-데실(n-decyl), 이소-데실(iso-decyl), n-운데실(n-undecyl), 이소-운데실(iso-undecyl), n-도데실(n-dodecyl) 또는 이소-도데실(iso-dodecyl)이 사용될 수 있다.

[38] 본 발명의 또 다른 일 구체 예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 노보넨 화합물 유도체 중 R¹ 내지 R²는 서로 같거나 다르게, 바람직하게는, n-부틸, n-펜틸, 2-에틸-1-헥실 또는 이소-노닐로부터 선택된다.

[39] 상기 화학식 1의 합성은 다양한 친환경 공정을 이용하여 합성될 수 있다.

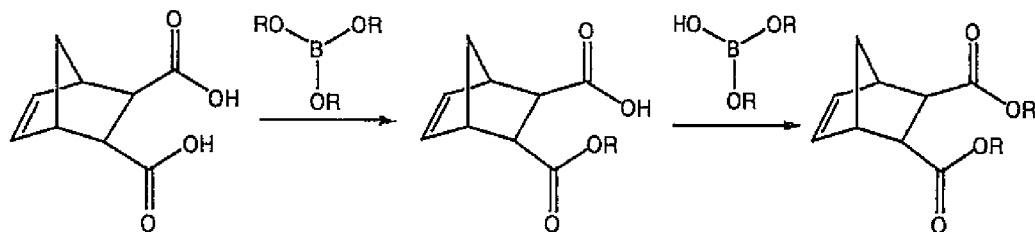
[40] 우선, 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 반응물질인 트리알킬 보레이트를 상업적으로 구매하여 사용하거나, 이를 합성 후에, 노보넨 이가산과의 반응을 통해 노보넨 디에스터를 제조할 수 있다.

[41] 반응 물질인 트리알킬 보레이트의 합성은 붕산과 선택된 알코올과의 반응을 통하여 제조될 수 있다. 이 반응은 물이 생성되는 반응으로 물을 지속적으로 제거해 주어야 모두 트리알킬 보레이트로 전환시킬 수 있으며, 1~24시간의 반응 시간과 60~200°C의 반응온도, 압력은 가압 내지 정상 압력이며, 바람직하게는 100~160°C의 반응 온도와 가압 내지 정상 압력이며, 좀더 바람직하게는 115~130°C의 반응 온도와 정상 압력이다. 생성되는 물을 제거하기 위해 Dean-Stark trap을 이용한다. 반응 종료 후에 과량으로 투입된 알코올의 제거를 위해 감압 상태에서 알코올을 증발시키면 순수한 트리알킬 보레이트를 97% 이상의 높은 수율로 얻을 수 있다.

[42] 본 발명에 따르면, 상기 트리알킬 보레이트와 노보넨 이가산과의 비가역 에스터화 반응을 통해 목적화합물인 노보넨 디에스터가 합성되며, 하기 반응식 1은 그 일 실시 예이며, 상기 방법은 친환경적인 합성방법이다.

[43] [반응식 1]

[44]



[45] 여기서, R은 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.

[46] 상기 방법은 반응 용매의 유무에 관계없이 진행되나, 바람직하게는 용매가 필요하지 않으며 반응 온도는 일반적으로 100~200°C의 범위이고, 바람직하게는 약 150°C에서 수행하며, 압력은 가압 내지 정상 압력이나 바람직하게는 정상압력에서 수행된다. 반응물들은 트리알킬 보레이트를 과량으로 사용하는 것이 바람직하며, 노보넨 이가산은 2당량이며, 트리알킬 보레이트는 3당량이므로 동 몰량을 사용하는 것이 바람직하다.

[47] 상기 방법에 따르면, 노보넨 이가산과 트리알킬 보레이트의 반응에 의해

노보넨 모노에스터를 생성 후에 노보넨 디에스터로 전환된다. 따라서, 이 경우에 생성된 상기 화학식 1의 알킬기인 R^1 내지 R^2 는 서로 동일한 경우이다.

[48] 한편, 선택된 알킬기의 탄소수가 많거나 구조적으로 입체장애를 받을 수 있는 거대 치환체의 경우, 입체장애로 인해서 노보넨 모노에스터에서 노보넨 디에스터로의 전환이 느리고 100% 일어나지 않는다. 따라서, 포화 소듐바이카보네이트 등을 이용하는 산-염기 추출법을 이용하여 반응물 속에 존재하는 노보넨 모노에스터를 추출해내고, 이는 회수하여 차후 재사용이 가능하다.

[49] 이렇게 추출한 노보넨 모노에스터에 트리알킬 보레이트를 첨가할 경우, 상기 노보넨 모노에스터에 형성된 알킬기와 같거나 다른 알킬기를 갖는 트리알킬 보레이트를 첨가할 수 있다. 이 경우는 상기 화학식 1의 알킬기인 R^1 내지 R^2 는 서로 같거나 다를 수 있다.

[50] 본 발명에 사용된 트리알킬 보레이트는 에스터화 반응이 모두 진행되고 나면 다시 봉산으로 전환이 이루어지는데, 이는 물을 이용하여 회수가 가능하며 건조 후에 다시 트리알킬 보레이트 합성에 재사용이 가능하다. 반응이 끝나고 봉산과 모노에스터를 모두 제거하고 나면 진공 증류를 통해 순수한 화합물을 얻는다.

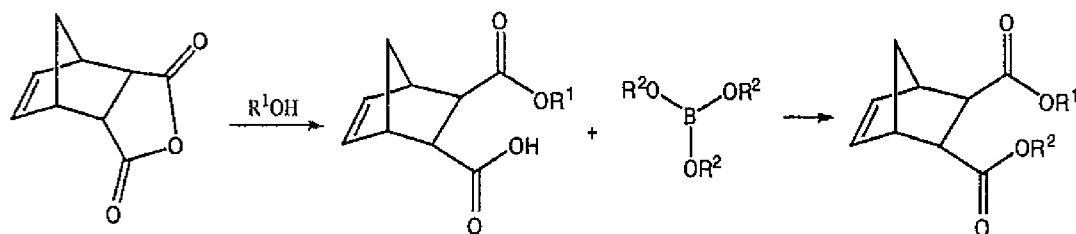
[51] 일반적으로, 사이클로펜타디엔과 말레산 무수물 또는 말레산을 딜즈-알더 반응을 이용하여 합성한 노보넨 이가산의 경우, 다양한 종류의 알코올을 이용하여 에스터기를 도입할 수 있다. 이때 사용되는 에스터화 반응의 경우, 물의 존재 시에 에스터가 이가산으로 돌아가는 가역 반응이며, 일반적으로 산 촉매와 반응용매를 사용하기 때문에 반응 후 처리해야 하는 용매와 촉매의 처리 문제가 발생하게 된다.

[52] 그러나, 상기 반응식 1과 같은 본 발명의 방법에서는 노보넨 이가산에 트리알킬 보레이트를 이용하여 에스터기를 도입함으로써 에스터에서 이가산으로 돌아가지 않는 비가역 공정이며, 다양한 알코올(알킬기)을 간단하게 도입할 수 있다. 특히 일반적으로 사용되는 산성 촉매와 반응 용매를 사용하지 않고, 반응물은 회수되어 재사용이 가능하기 때문에 친환경적인 공정이라 할 수 있다.

[53] 한편, 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 본 발명의 노보넨 디에스터 유도체는, 하기 반응식 2와 같이, 노보넨 이가산 무수물과 알코올을 반응시켜 얻은 노보넨 모노에스터를 산-염기 추출법을 이용하여 추출한 다음, 상기 노보넨 모노에스터와 트리알킬 보레이트를 반응시켜 제조될 수 있다.

[54] [반응식 2]

[55]



[56] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.

[57]

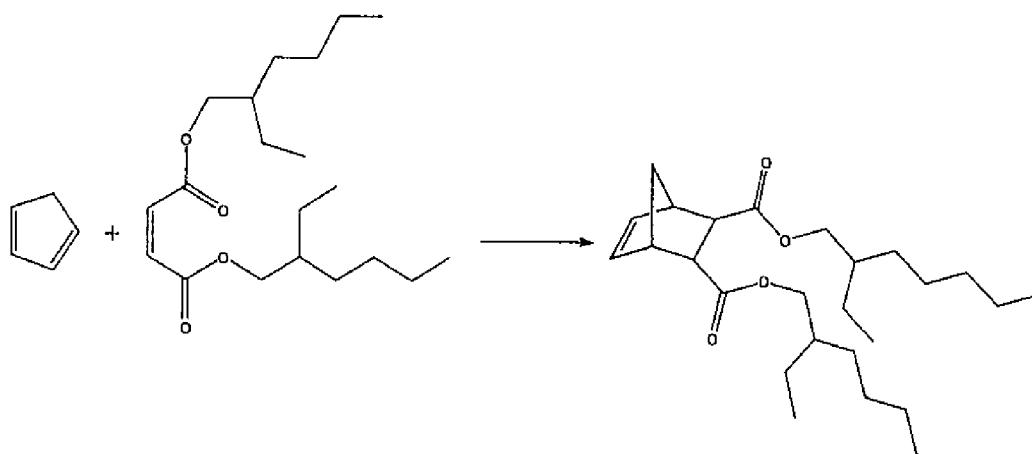
[58] 상기 반응은 서로 같거나 다른 치환기의 도입을 위해, 먼저, 노보넨 모노에스터를 합성해야 하며, 이는 촉매의 유무에 관계없이 빠르고 좋은 수율로 제조된다. 첫 번째 도입될 알코올이 반응용매 및 반응물의 역할을 하게 되며 반응 온도는 일반적으로 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 의 범위이고, 바람직하게는 약 85°C 에서 수행하며, 압력은 정상 압력이다. 노보넨 이가산 내지 노보넨 이가산 무수물에 에스터화가 가능하며, 가역반응을 유발하는 물의 생성을 방지하기 위해 노보넨 이가산이 아닌 노보넨 이가산 무수물과 알코올을 반응시키는 것이 바람직하다.

[59] 본 발명에 따르면, 1-단계(step)로 노보넨 이가산 무수물과 알코올을 반응시키면, 소량의 노보넨 디에스터 만이 생성되므로 산-염기 추출법을 이용하여 노보넨 모노에스터 만을 분리해 낸다. 이후 진공증발을 통해 미반응 알코올 및 용매를 제거함으로써 노보넨 모노에스터를 얻는다. 노보넨 디에스터로의 반응은 트리알킬 보레이트를 이용하여 합성하며, 이후 정제법은 상기 반응식 1에서 제시한 방법과 동일하다.

[60] 본 발명의 또 다른 실시 예에 따르면, 본 발명의 노보넨 디에스터 유도체는 루이스산 촉매 존재하에서 사이클로 펜타디엔과 디알킬 말레이트를 딜즈-알더 반응을 통해 제조될 수 있다. 예를 들어, 그 일 실시 예는 하기 반응식 3과 같다.

[61] [반응식 3]

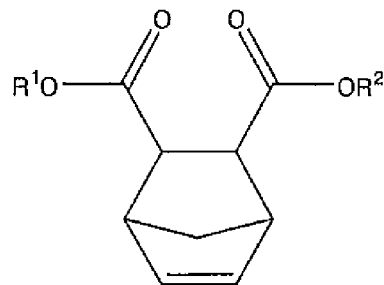
[62]



- [63] 본 방법은 사이클로펜타디엔과 디알킬 말레이트의 딜즈-알더 반응을 이용한 1-단계(step) 제조방법이다. 디알킬 말레이트의 알킬기는 n-부틸, n-펜틸, 2-에틸-1-헥실, 이소-노닐이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 n-부틸과 2-에틸-1-헥실이다. 2-에틸-1-헥실이 도입된 디(2-에틸-1-헥실) 말레이트의 경우, 반응물을 구입하여 반응시키거나 또는 제조하여 사용할 수 있다.
- [64] 반응온도는 일반적으로 0~100°C의 범위이고, 바람직하게는 약 25°C이며, 압력은 가압 내지 정상 압력이나 바람직하게는 정상 압력에서 수행된다. 사이클로펜타디엔은 불안정하여 자체적으로 빠르게 이량화되어 디사이클로펜타디엔이 되는 경향이 있으므로, 반응시에는 사이클로펜타디엔을 과량의 몰비로 사용하여 반응시킨다. 디알킬 말레이트에 대하여 사이클로펜타디엔의 몰비는 1:1에서 1:4까지 사용될 수 있으며, 바람직하게는 1:1.5의 몰비로 사용한다. 반응성을 증가시키기 위해 촉매를 사용하게 되는데, 다양한 루이스산(Lewis acid) 촉매를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 TiCl_4 를 사용하고, 사용량은 디알킬 말레이트에 대하여 0~40 mol%까지 사용가능하나 5~10 mol%가 바람직하다. 반응시간은 약 4시간이지만, 바람직하게는 사이클로펜타디엔의 투입후 TLC 확인을 통해 이루어진다.
- [65] 반응 종료 후에 포화 소듐바이카르보네이트 용액을 이용하여 중성화하고, 메탄올과 헥센으로 씻어준 뒤에 활성탄과 여과조제를 이용하여 걸러주면 착색불순물 및 미반응 사이클로펜타디엔을 제거할 수 있다. 이후 진공회전증발농축기와 감압건조를 통해 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터를 제조할 수 있다.

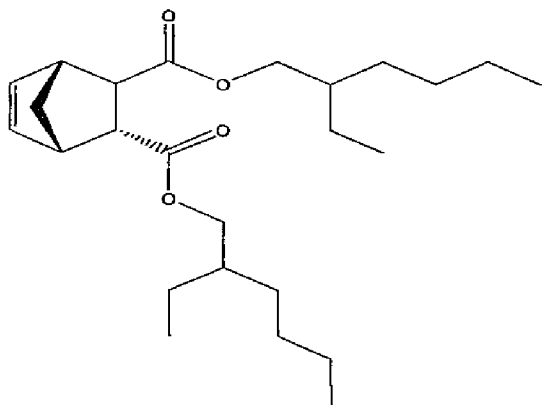
[66] [화학식 1]

[67]



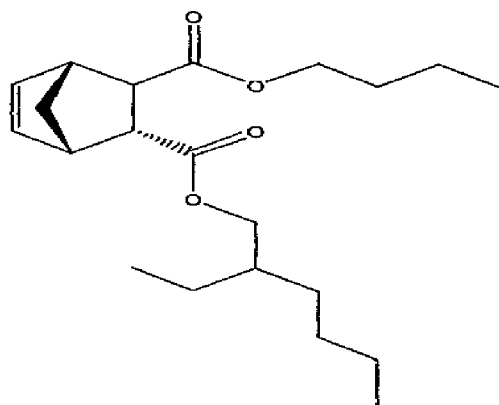
- [68] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 같으며 n-부틸, n-펜틸, 2-에틸-1-헥실, 또는 이소-노닐이다.
- [69] 한편, 본 발명에 따라 제조된 노보넨 디에스터 유도체는 기존에 사용되었던 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있다. 본 발명에서는 상기 화합물을 함유하는 고무조성물을 통해 친환경 가소제로서의 가능성을 확인하였다. 이는 고무뿐만이 아니라 플라스틱 제품에도 적용이 가능할 수 있다. 가소제로 바람직한 본 발명의 노보넨 디에스터 유도체는 하기 화학식 2 내지 6과 같다.

[70] 화학식 2



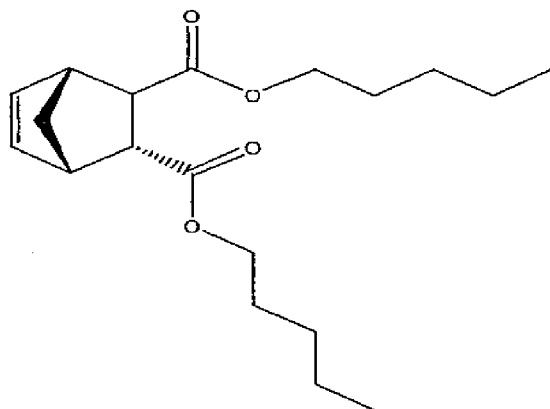
[71] 비스(2-에틸-1-헥실) 노보넨 디카르복실레이트(bis(2-ethyl-1-hexyl) norbornene dicarboxylate)

[72] 화학식 3



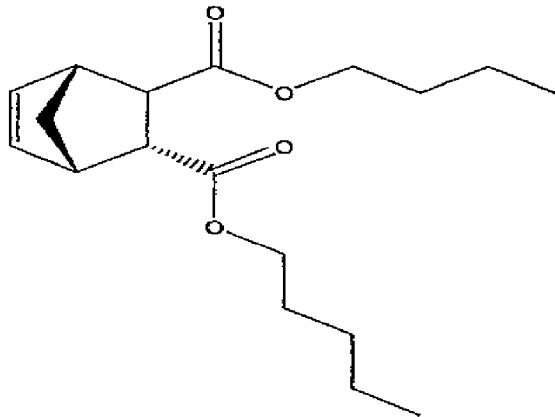
[73] 2-부틸 3-(2-에틸-1-헥실) 노보넨 디카르복실레이트(2-butyl 3-(2-ethyl-1-hexyl) norbornene dicarboxylate)

[74] 화학식 4



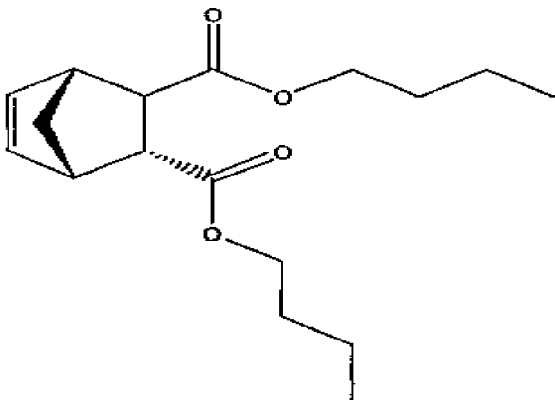
[75] 비스(n-펜틸) 노보넨 디카르복실레이트(bis(n-pentyl) norbornene dicarboxylate)

[76] 화학식 5



[77] 2-부틸 3-펜틸 노보넨 디카르복실레이트(2-butyl 3-pentyl norbornene dicarboxylate)

[78] 화학식 6



[79] 비스(n-부틸) 노보넨 디카르복실레이트(bis(n-butyl) norbornene dicarboxylate)

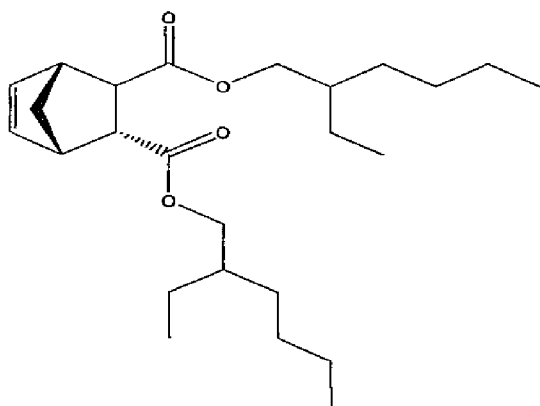
[80] 이하 실시 예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[81] 실시 예 1

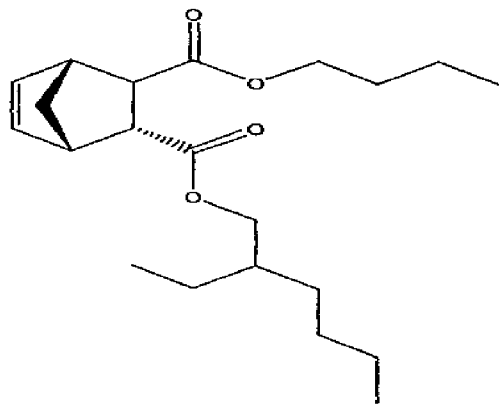
[82] 하기 화학식 2로 표시되는 비스(2-에틸-1-헥실) 노보넨 디카르복실레이트의 제조

[83] [화학식 2]

[84]



- [85] 노보넨 이가산 5.465g(0.03mol)과 트리(2-에틸-1-헥실) 보레이트 0.03mol을 약 150°C에서 12시간 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 상온으로 냉각시키고, 충분한 물을 이용하여 씻어줌으로서 불산을 제거한다. 이때 불산은 물을 이용한 재결정법을 통해 분리함으로써 차후 보레이트를 합성하는 단계에서 재사용이 가능하다. 미반응 노보넨 모노에스터와 잔류 보레이트, 노보넨 디에스터는 포화 소듐바이카보네이트 용액과 에테르로 분리 추출해 낸다. 반복 추출 후, 유기층을 염수(brine)와 물로 씻어준 후 MgSO_4 를 이용하여 건조하고, 진공회전증발 농축기로 에테르 제거하고, 진공건조(vacuum drying)를 통해 완전 건조시킴으로 비스(2-에틸-1-헥실) 노보넨 디카르복실레이트 8.9g(0.022mol)을 제조하였다. 핵자기공명은 다음과 같다.
- [86] $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$: 6.244(2H, t), 3.961-4.016(2H, m), 3.813-3.831(2H, m), 3.283(2H, t), 3.157(2H, t), 1.271-1.534(20H, m), 0.861-0.906(12H, m)
- [87] $^{13}\text{C-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$: 172.594, 134.834, 66.790, 66.734, 48.686, 48.060, 46.372, 38.586, 30.393, 30.348, 28.919, 28.867, 23.765, 23.680, 23.006, 22.995, 14.069, 10.941
- [88] LC-MS (M+H) : 407.3161, 408.3197, 409.3227 (calculated m/z : 406.3083 (100.0%), 407.3117 (27.0%), 408.3150 (3.5%))
- [89] 실시 예 2
- [90] 하기 화학식 3으로 표시되는 2-부틸 3-(2-에틸-1-헥실) 노보넨 디카르복실레이트의 제조
- [91] [화학식 3]
- [92]



- [93] 노보넨 이가산 무수물 4.924g(0.03mol)을 n-부탄올 2.446g (0.033mol)과 약 85°C에서 반응시켜 노보넨 모노에스터를 합성한다. 모노에스터는 포화 소듐바이카보네이트 수용액으로 분리하고, 생성된 노보넨 디에스터는 에테르로 추출해낸다. 분리된 노보넨 모노에스터는 수용액상에 존재하며, 산성화 작업을 거쳐 에테르로 추출해냄으로 순수한 노보넨 모노에스터를 뽑아낸다. 노보넨 모노에스터에 두 번째 치환체가 도입되어 있는 트리(2-에틸-1-헥실) 보레이트를 상기 실시 예 1의 에스터화와 동일한 공정을 행함으로써 2-부틸 3-(2-에틸-1-헥실) 노보넨 디카르복실레이트를 제조하였다. 핵자기공명은 다음과 같다.
- [94] $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$: 6.234(2H, t), 3.784-4.112(4H, m), 3.275-3.340 (2H, m), 3.008-3.147(2H, m), 1.339-1.601(15H, m), 0.858-0.914(9H, m)
- [95] $^{13}\text{C-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$: 172.459, 135.916, 67.510, 66.374, 50.668, 50.061, 47.672, 46.438, 38.516, 30.883, 31.018, 29.319, 23.765, 23.001, 18.975, 14.102, 13.857, 11.691, 10.941
- [96] LC-MS (M+H) : 351.2115, 352.2316, 353.2614 (calculated m/z : 350.2457 (100.0%), 351.2491 (27.0%), 352.2524 (3.5%))
- [97] 실시 예 3
- [98] 비스(2-에틸-1-헥실) 노보넨 디카르복실레이트의 제조
- [99] 비스(2-에틸-1-헥실) 말레이트 0.02mol과 사이클로펜타디엔 0.03mol을 약 25°C에서 촉매로는 TiCl_4 (0.002mol)을 사용하여 반응시킨다. 반응 후에 메탄올과 헥센으로 불순물 및 부산물과 미반응 사이클로펜타디엔을 제거하고, 활성탄을 이용하여 착색 불순물을 제거한 후에 진공회전증발기 및 진공건조를 통해 순수한 노보넨 디에스터를 약 95% 수율로 7.72g(0.019mol)을 제조하였다.
- [100] 실험 예 1
- [101] 이소프렌 고무에 대한 가소성 평가
- [102] 친환경 가소제로서의 가능성은 이소프렌 고무에 대하여 시험을 진행하였으며, 순고무 상태의 실험을 진행하기 위하여 충전제를 제외하고 하기 표 1과 같이 배합하였다. 가황촉진제인 TBBS 대신에 같은 설파아미드(Sulfenamide) 계열의

CZ를 사용하였으며, 기준배합은 ASTM 3403 Standard Methods for Rubber-Evaluation of

[103] IR(Isoprene Rubber)에 따라 설정하였다.

[104] 표 1

[Table 1]

물질	비교 예 1(Blank)	비교 예 2	실시 예 1	실시 예 2
이소프렌 고무(Isoprene Rubber)	100 중량부	100	100	100
ZnO	5 중량부	5	5	5
황(Sulfur)	2.25 중량부	2.25	2.25	2.25
스테아릭산(Stearic acid)	2 중량부	2	2	2
CZ	0.7 중량부	0.7	0.7	0.7
DOP	-	3	-	-
실시 예 1	-	-	3	-
실시 예 2	-	-	-	3
Total (중량부)	109.95	112.95	112.95	

[105] 배합은 오픈 롤(Open Roll)을 이용하여 원료고무를 5분간 소련(mastication) 작업을 실시한 후 나머지 배합제를 투입하여 약 5분간 혼련(roll mixing milling) 작업을 진행하였다. 배합이 완료된 배합물의 가공성을 평가하기 위하여 무니 점도계(Mooney Viscometer)를 이용하여 무니 점도를 측정하였으며, 가류 조건 변화를 확인하기 위하여 레오미터(Rheometer)를 이용하여 가류 시간을 확인하였다. 무니 점도 측정은 온도 100°C에서 4분간 측정하였으며, 레오미터는 150°C에서 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[106] 표 2

[Table 2]

항목	비교 예 1	비교 예 2	실시 예 1	실시 예 2
ML ₁₊₄ (100°C)	16.8	18.8	26.4	25.1

[107] 무니 점도는 미가황 고무의 점도를 말하며, 고무의 가공성 및 가황고무의 물성에 영향을 미치게 된다. 상기 표 2에서 비교 예 1은 가소제가 첨가되지 않은 순고무 상태이고, 범용 가소제인 DOP가 첨가된 비교 예 2는 순고무 상태의 비교 예 1과 큰 변화를 보이지 않았다. 본 발명에 따른 가소제가 포함된 실시 예 1과 2는 비교 예 1과 비교하여 9.6과 8.3의 무니 점도 변화가 발생했으며, 이 결과로 인해 고무의 배합 시에 가소화 효율은 DOP보다 본 발명에 따른 가소제가 더욱 좋은 상용성을 나타내었다.

[108] 표 3

[Table 3]

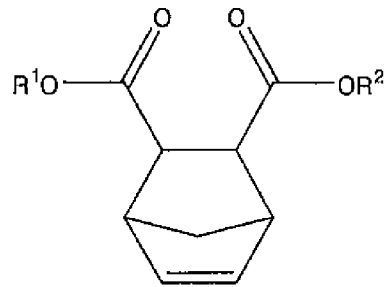
항목	단위	비교 예 1	비교 예 2	실시 예 1	실시 예 2
스코치 시간	min	6.95	7.20	9.68	8.92
최대토크 값	lb-in	19.08	17.49	16.95	17.14
tc90	min	15.78	15.68	18.62	17.93

- [109] 제조된 노보넨 디에스터 유도체를 사용한 조성물과 DOP를 사용한 조성물의 물성은 크게 차이가 없을 것으로 예측되며, 가공 공정 측면에서는 오히려 에스테르계 노보넨 유도체가 가공 공정을 조절하기에 더욱 유리하다는 것을 의미한다.
- [110] 전술한 결과로 볼 때, 기존에 존재하는 에스테르화 공정과 비교 시 무축매, 반응 용매를 필요로 하지 않으며, 중간체 및 반응물의 재사용이 가능한 본 발명의 친환경 공정을 이용하여 친환경 가소제를 제조가 가능하였으며, 제조된 가소제 역시 가장 범용적으로 사용되지만 내분비계 교란물질의 주된 후보물질로 거론되고 있는 DOP를 대체할 수 있다.
- [111] 따라서, 본 발명의 친환경 공정은 기존의 에스테르화 공정을 친환경 공정으로 대체할 수 있으며, 제조된 노보넨 디에스터 화합물은 기존의 DOP 및 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있다.
- [112]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 노보넨 디에스터 유도체:

[화학식 1]



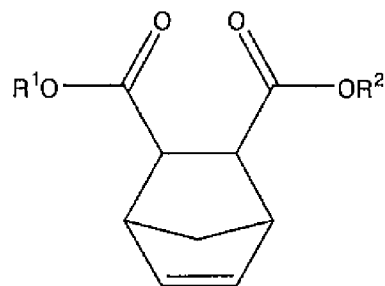
상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

상기 R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸, n-헥실, 이소-헥실, 시클로-헥실, 벤질, n-헵틸, 이소-헵틸, n-옥틸, 이소-옥틸, 2-에틸-1-헥실, n-노닐, 이소-노닐, n-데실, 이소-데실, n-운데실, 이소-운데실, n-도데실 또는 이소-도데실인 것을 특징으로 하는 노보넨 디에스터 유도체.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 n-부틸, n-펜틸, 2-에틸-1-헥실 또는 이소-노닐인 것을 특징으로 하는 노보넨 디에스터 유도체.

[청구항 4] 100~200°C에서 트리알킬 보레이트와 노보넨 이가산을 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체의 제조방법.
[화학식 1]



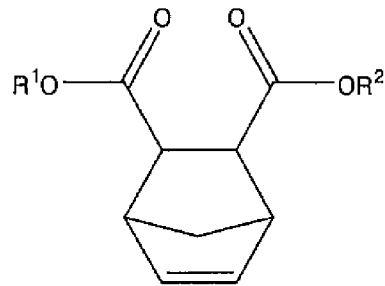
상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의

[청구항 5]

선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.

100~200°C에서 트리알킬 보레이트와 노보넨 이가산을 반응시켜 얻은 노보넨 모노에스터를 산-염기 추출법을 이용하여 추출한 다음, 상기 노보넨 모노에스터와 트리알킬 보레이트를 반응시키는 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체의 제조방법.

[화학식 1]

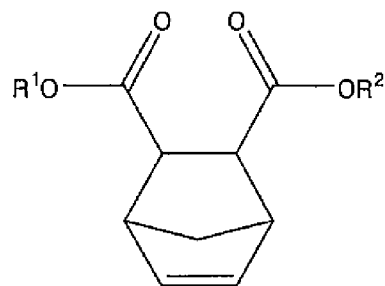


[청구항 6]

상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.

60~120°C에서 노보넨 이가산 무수물과 알코올을 반응시켜 얻은 노보넨 모노에스터를 산-염기 추출법을 이용하여 추출한 다음, 상기 노보넨 모노에스터와 트리알킬 보레이트를 반응시키는 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체의 제조방법.

[화학식 1]

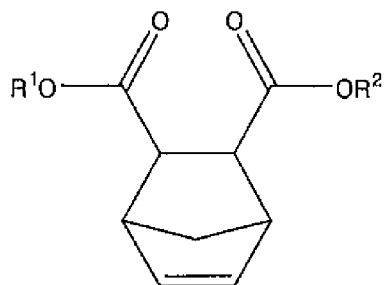


[청구항 7]

상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.

루이스산 촉매 존재하에서 사이클로 펜타디엔과 디알킬 말레이트를 0~100°C에서 딜즈-알더 반응을 통해 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 같으며 n-부틸, n-펜틸, 2-에틸-1-헥실, 또는 이소-노닐이다.

[청구항 8]

청구항 7에 있어서,

상기 루이스산은 $TiCl_4$ 인 것을 특징으로 하는 노보넨 디에스터 유도체의 제조방법.

[청구항 9]

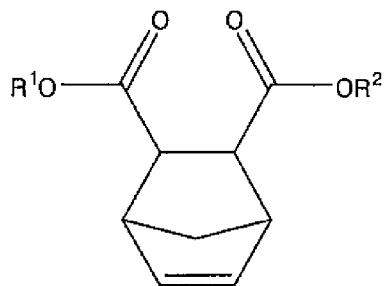
청구항 7에 있어서,

상기 디알킬 말레이트와 사이클로펜타디엔의 반응 몰비는 1:1 내지 1:4인 것을 특징으로 하는 노보넨 디에스터 유도체의 제조방법.

[청구항 10]

하기 화학식 1로 표시되는 노보넨 디에스터 유도체를 가소제로 사용하는 방법.

[화학식 1]



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 사이클릭 알킬기이다.