(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0137199
(43) 공개일자 2020년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/40 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61K 8/40 (2013.01)
A61Q 17/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0063142
(22) 출원일자 2019년05월29일
심사청구일자 2019년05월29일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
송원산업 주식회사
울산광역시 남구 장생포로 83 (여천동)
(72) 발명자
진영읍
부산광역시 남구 신선로 365(용당동)
정동환
부산광역시 사상구 주례로139번길 24-5(주례동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 6 항

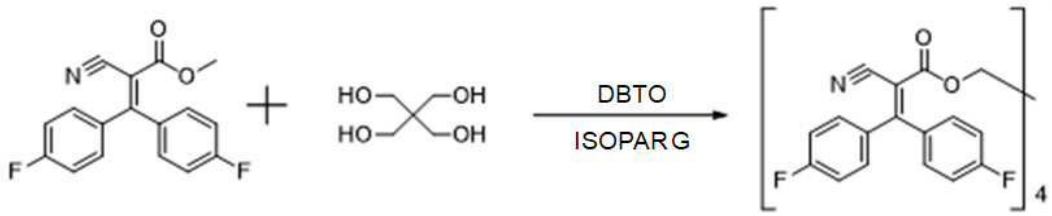
(54) 발명의 명칭 **신규한 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물 및 이를 자외선 흡수제로 포함하는 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물 및 이를 자외선 흡수제로 포함

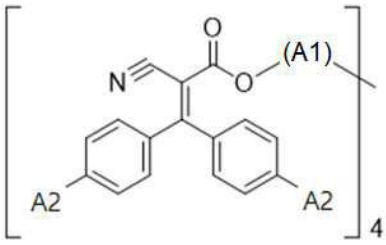
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2c



하는 조성물에 대한 것이다:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A1은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌, A2는 메틸, 메톡시, 불소 또는 페닐임).

(72) 발명자

박동경

부산광역시 금정구 금강로 503, 602동 1203호(구서동, 롯데캐슬골드2단지)

김정탁

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 101-7, 501동 801호(구영2차푸르지오)

김정연

울산광역시 남구 정광로21번길 18, 102호(무거동)

이원문

경상남도 양산시 동면 금산2길 12, 101동 1201호(양산금산휴먼시아)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415158835
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	산업기술평가원
연구사업명	산업기술혁신사업
연구과제명	환경이슈 대응을 위한 고흡수성(UV 흡광도 60%이상) Toluene free 자외선 안정제 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교
연구기간	2018.01.01 ~ 2018.12.31

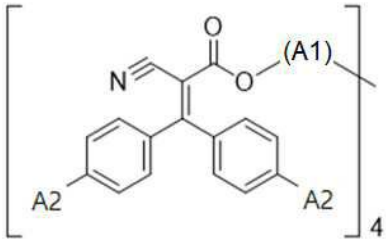
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물:

[화학식 1]



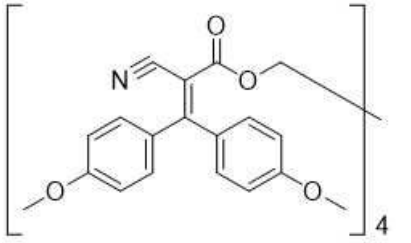
(상기 화학식 1에서, A1은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌, A2는 메틸, 메톡시, 불소 또는 페닐임).

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물:

[화학식 2]



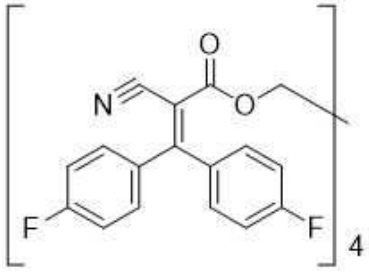
.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물:

[화학식 3]



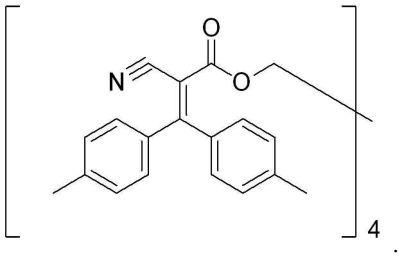
.

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물:

[화학식 4]

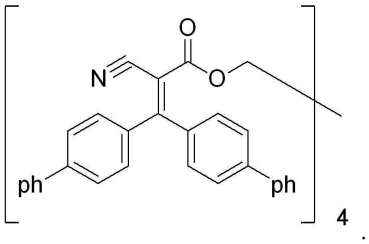


청구항 5

제1항에 있어서,

하기 화학식 5로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물:

[화학식 5]



청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 화합물을 자외선 흡수제로 포함하는 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자외선 흡수성 화합물 및 이를 자외선 흡수제로 포함하는 조성물에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산업에서 사용 되는 플라스틱, 고무, 페인트 등 다양한 제품들은 여러 가지 문제에 직면하게 된다. 여러 가지 문제 중 하나로 자외선에 의한 문제가 있다. 대기의 오존층을 통과해 지구에 도달하는 자외선이 원인이 된다. 통과된 자외선은 UVA (320 ~ 400nm) 와 UVB (280 ~ 320nm) 이며 이러한 파장의 자외선들은 제품의 노화, 색상 변화, 박리현상, 강도저하 등 여러 가지 문제를 만들어 낸다. 자외선에 의한 문제는 제품의 원래 기능을 잃게 만들거나 수명을 감소 시킨다. 그렇기 때문에 문제를 해결하기 위해 자외선 흡수제 (UV Absorber) 와 자외선 안정제 (Hindered Amine Light Stabilizer) 를 제품에 첨가해 주게 된다.

[0003] 자외선 흡수제의 경우 제품보다 UV 흡수 능력이 강하기 때문에 자외선을 대신 흡수하여 제품에 영향을 주지 못하게 하는 원리를 가지고 있다. 대략 250~400nm의 자외선을 흡수하고 흡수된 자외선은 열에너지로 방출되게 된다.

[0004] 도 1을 참조해 자외선 흡수제의 작용원리에 대해 보다 상세히 설명하면 다음과 같다. 자외선을 흡수 할 때 바닥 상태 (S_0 = Ground state) 에 있던 양성자가 들뜬 상태 (S_1 = Singlet state) 로 이동하게 된다. 흡수로 인해 들뜬 상태 (S_1 = Singlet state) 로 이동한 양성자는 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이현상 (Excited state intramolecular proton transper = ESIPT) 이 일어나게 된다. 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이현상이 얼마나 쉽게 일어나는지가 자외선 흡수제의 안정성에 큰 작용을 한다. 이 현상에서 양성자가 들뜬 상태에서 약간 이동하여 들뜬 상태 (S'_1 = Singlet state) 로 이동하게 된다. 이때 분자의 구조가 변화는 현상이 일어나게 되며 변화 속도는 매우 빠르게 진행된다. 구조가 변화는 모양은 어떤 발색단을 가지냐에 따라 다르게 나타난다. 구조의 변화 이후 들뜬 상태 (S'_1 = Singlet state) 에서 바닥 상태 (S'_0 = Ground state) 로 이동을 하게 된다. 이

과정에서 흡수한 자외선 에너지를 열에너지로 방출하게 된다. 들뜬 상태 (S'_1 = Singlet state) 와 바닥 상태 (S'_0 = Ground state) 의 에너지 차이는 내부에서 열에너지로 빠르고 효과적으로 소멸될 정도의 충분히 작은 에너지 차이를 가진다. 그렇기 때문에 열에너지로 방출되는 에너지량은 제품의 열 적 성능저하에 기여하지 않는다. 에너지는 방출하지만 변화된 구조는 계속 유지를 하고 있다. 마지막으로 변화된 구조상태인 바닥 상태 (S'_0 = Ground state) 에서 원래 구조 (S_0 = Ground state) 로 돌아가게 되면서 구조의 회복을 하게 된다. 이 전체 과정은 피코세컨드 (10^{-12}초) 에서 나노세컨드 (10^{-9}초) 사이에 일어나며 이러한 순환이 반복되면서 자외선 흡수제의 역할을 하게 된다.

[0005] 자외선 흡수제의 종류로는 Benzophenone, Benzotriazole, Triazine, Oxanilide, Cyanoacrylate 계 등 다양하게 존재하고 있다. 이러한 자외선 흡수제들의 대부분은 수입에 의해 사용되고 있는 상황이다. 제품에 사용되는 양은 작지만 가격적인 측면에서 상당히 큰 부분을 차지하고 있다. 따라서, 기존의 고 흡수성을 유지하며 대체 가능한 신규한 자외선 흡수제를 개발하는 것이 시급하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2018-0109821호 (공개일 : 2018.10.08)

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2017-0143096호 (공개일 : 2017.12.29)

(특허문헌 0003) 일본 공개특허 제2008-184463호 (공개일 : (2008.08.14)

발명의 내용

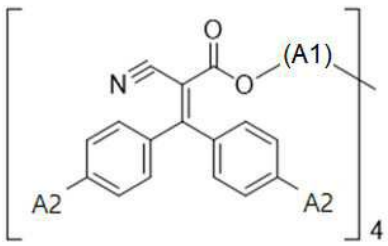
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 따라서, 기존의 자외선 흡수제 이상의 고 흡수성을 가져 기존 자외선 흡수제를 대체할 수 있는 자외선 흡수성 화합물 및 이를 자외선 흡수제로 포함하는 조성물의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

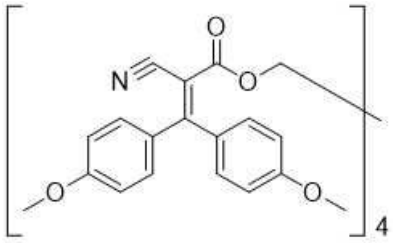


[0010]

[0011] (상기 화학식 1에서, A1은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌, A2는 메틸, 메톡시, 불소 또는 페닐임).

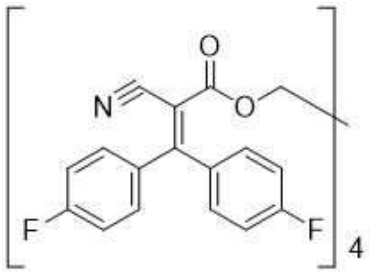
[0012] 또한, 하기 화학식 2로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물을 제공한다:

[0013] [화학식 2]

[0014] 

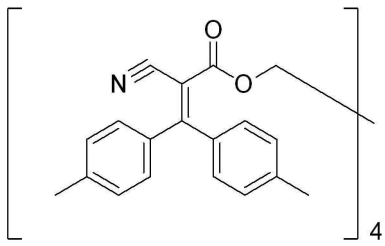
[0015] 또한, 하기 화학식 3으로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물을 제공한다:

[0016] [화학식 3]

[0017] 

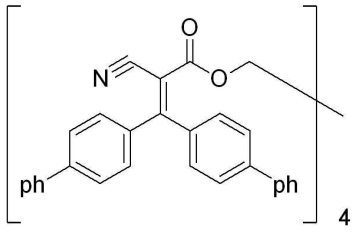
[0018] 또한, 하기 화학식 4로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물을 제공한다:

[0019] [화학식 4]

[0020] 

[0021] 또한, 하기 화학식 5로 표시되는 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물을 제공한다:

[0022] [화학식 5]

[0023] 

[0024] 상기 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물은 자외선 흡수제로서 염료, 안료, 식품, 음료, 바디-케어 제품, 비타민, 약물, 잉크, 오일, 지방, 왁스, 표면코팅제, 화장품, 사진 재료, 패브릭 및 이의 염료, 플라스틱 물질, 고무, 페인트, 중합체 물질, 중합체 첨가제 등에 적용될 수 있다.

[0025] 상기 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물은 자외선 흡수제로서 단독으로 사용될 수도 있으나 조성물에 포함되어 사용되는 것이 보다 바람직한바, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 자외성 흡수성 화합물을 자외선 흡수제로 포함하는 조성물을 제공하며, 이하 해당 조성물에 대해 상세히 설명한다.

[0026] 상기 조성물의 예로는 분산액, 용액, 혼합물 및 코팅 물질 등을 들 수 있다.

[0027] 먼저, 본 발명의 자외선 흡수성 화합물은 분산 매질에 분산된 분산액의 상태로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물을 분산하기 위한 매질은 물, 유기 용매, 수지, 수지 용액 등이 포함되며, 이러한 매질은 단독으로 또는 2 종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0028] 본 발명의 자외선 흡수제에 사용될 수 있는 분산 매질로서의 유기 용매의 예에는 탄화수소계 용매(펜탄, 헥산

및 옥탄 등), 방향족 용매(벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등), 에테르계 용매(디에틸에테르 및 메틸-t-부틸에테르 등), 알코올 용매(메탄올, 에탄올 및 이소프로판올 등), 에스테르계 용매(아세톤, 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 등), 케톤계 용매(메틸 에틸 케톤 등), 니트릴계 용매(아세토니트릴 및 프로피오니트릴 등), 아미드계 용매(N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈 등), 술폭시드계 용매(디메틸술폭시드 등), 아민계 용매(트리에틸아민 및 트리부틸아민 등), 카르복실산계 용매(아세트산 및 프로피온산 등), 할로겐계 용매(메틸렌 클로라이드 및 클로로포름 등), 헤테로사이클계 용매(테트라히드로푸란 및 피리딘 등) 등이 있다.

[0029] 상기 분산 매질로서의 수지의 예에는 통상적으로 성형품, 시트, 필름 등의 제조에 사용되는 다수의 공지된 열가소성 및 열경화성 수지가 포함된다.

[0030] 열가소성 수지의 예에는 폴리에틸렌 계열 수지, 폴리프로필렌 계열 수지, 폴리(메트)아크릴 에스테르 계열 수지, 폴리스티렌 계열 수지, 스티렌-아크릴로니트릴 계열 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 계열 수지, 폴리비닐 클로라이드 계열 수지, 폴리비닐리덴 클로라이드 계열 수지, 폴리비닐 아세테이트 계열 수지, 폴리비닐부티랄 계열 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 계열 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 계열 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지(PBT), 액정 폴리에스테르 수지(LCP), 폴리아세탈 수지(POM), 폴리아미드 수지(PA), 폴리카르보네이트 수지, 폴리우레탄 수지, 및 폴리페닐렌 술파이드 수지(PPS)가 포함될 수 있으며, 열경화성 수지로는 에폭시 수지, 멜라민 수지, 및 불포화 폴리에스테르 수지가 사용될 수 있다.

[0031] 한편, 본 발명의 자외선 흡수성 화합물을 자외선 흡수제로 함유하는 분산액은 분산제, 소포제, 보존제, 부동제, 계면활성제 등과 같은 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 상기 분산액은 임의의 다른 화합물을 추가로 함유할 수 있다. 다른 첨가제의 예에는 염료, 안료, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 착향료, 중합성 화합물, 중합체, 무기 물질, 금속 등이 포함된다.

[0032] 본 발명에 따른 자외성 흡수성 화합물을 자외선 흡수제로 포함하는 용액 형태의 조성물에 있어서, 자외선 흡수성 화합물을 용해시키는 액체는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 물, 유기 용매, 수지, 수지 용액 등이 있다. 이러한 유기 용매, 수지 및 수지 용액은 상기 분산 매질로 기재된 것을 포함하며, 이들을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물의 용액은 추가로 임의의 다른 화합물을 함유할 수 있다. 다른 첨가제의 예에는 염료, 안료, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 착향료, 중합성 화합물, 중합체, 무기 물질, 금속 등이 포함된다. 이때, 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물 이외의 성분은 용해될 필요는 없다.

[0034] 또한, 본 발명의 자외선 흡수성 화합물은 임의의 다른 화합물과의 혼합물 형태의 조성물로 사용될 수 있다. 본 발명의 자외선 흡수성 화합물을 함유하는 혼합물은 이의 형태 및 상태 모두에 제한되지 않는다.

[0035] 즉, 상기 혼합물 형태의 조성물은 액상, 고상 또는 액정 상태일 수 있으며, 고상 혼합물의 경우, 필름형, 분말형, 구형 입자형, 과립 입자형, 섬유형, 관형, 중공 섬유형 등 다양한 형상을 가질 수 있다.

[0036] 상기 고상 혼합물은 상기 본 발명의 자외선 흡수성 화합물을 함유하는 중합체 물질인 것이 특히 바람직하다. 이러한 중합체 조성물은 중합체 물질의 제조에 사용된다. 중합체 조성물은 이하에 기재되는 중합체 물질 및 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물을 자외선 흡수제로 포함할 수 있다.

[0037] 이때, 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물은 다양한 방법으로 중합체 물질에 함유될 수 있다. 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물이 중합체 물질과 상용성인 경우, 직접 중합체 물질에 첨가될 수 있다. 또는, 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물을 중합체 물질과 상용성인 보조 용매에 용해시켜 수득된 용액을 중합체 물질에 첨가할 수 있다. 그 외에도, 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물을 고비점 유기 용매 또는 중합체에 분산시켜 수득한 분산액을 중합체 물질에 첨가할 수 있다.

[0038] 한편, 상기 중합체 조성물에 사용될 수 있는 중합체 물질은 천연 또는 합성 중합체 또는 공중합체일 수 있으나, 이들 중에서 바람직하게는 합성 중합체, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀, 아크릴 중합체, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 또는 셀룰로오스 에스테르일 수 있으며, 그 중에서도, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸펜텐), 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 트리아세틸셀룰로오스가 특히 바람직하다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물을 자외선 흡수제로 함유하는 중합체 물질은 필요시 임의의 첨가제,

예컨대 산화방지제, 광안정제, 가공 안정제, 분해방지제 및 상용화제를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 따른 신규한 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수성 화합물은 기존의 자외선 안정제에 비해 우수한 효율을 나타내며, 나아가, 가공성이 우수하고 공정이 용이해 자외선 안정제로서 다양한 기술분야에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 자외선 흡수제의 작동 원리를 보여주는 모식도이다.

도 2a 및 도 2b는 본원 실시예 1에서 중간체 화합물(methyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate)을 합성하는 과정을 보여주는 도면이다.

도 2c 본원 실시예 1에서 자외선 흡수성 화합물(2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate))을 합성하는 과정을 보여주는 도면이다.

도 3a 및 도 3b는 본원 실시예 2에서 중간체 화합물(methyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate)을 합성하는 과정을 보여주는 도면이다.

도 3c는 본원 실시예 2에서 자외선 흡수성 화합물(2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate))을 합성하는 과정을 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0043] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0044] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0045] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

[0046] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0047] **<실시예 1> 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물(2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate)) 합성**

[0048] **(1) methyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate의 합성**

[0049] 아래 1) 또는 2)에 기재한 바와 같이 중간체 화합물(methyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate)을 합성했다.

[0050] 1) 250mL 반응 플라스크에 4,4'-Difluorobenzophenone 20g (89.83mmol), methyl cyanoacetate 11.81g (116.77mmol), b-alanine 0.8g (8.8 mmol), acetic acid 20mL 를 benzene 100mL 에 용해시켰다. 그리고 100℃로 가열 하면서 90시간 교반을 시켰다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 90시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 $MgSO_4$를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하

여 용매를 증발시켰다. 증발 후 Methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 EA:Hex =1:9의 비율로 재결정하여 흰색 고체를 획득했다(도 2a).

[0051] 2) 250mL 반응 플라스크에 4,4'-Difluorobenzophenone 20g (89.83mmol), methyl cyanoacetate 11.81g (116.77mmol), ammonium acetate 7.14g (89.83mmol), acetic acid 20mL 를 benzene 100ml 에 용해시켰다. 그리고 100℃로 가열 하면서 24시간 교반을 시켰다. 반응 도중 ammonium acetate 7.14g (89.83mmol)을 2회 (반응 2시간, 4시간 경과 후) 추가했다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 24시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 $MgSO_4$를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 Methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 EA:Hex = 1:9의 비율로 재결정하여 흰색 고체를 획득했다(도 2b).

[0052] **(2)2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate)의 합성**

[0053] 250mL 반응 플라스크에 Pentaerythritol 1g (7.20 mmol), 화합물 5번 12.93g (43.2mmol), DBTO 0.11g (0.432mmol)을 비극성 용매인 IG(ISOPAR G) (Exxon mobile 社)에 용해시켰다. 그리고 160℃로 가열 하면서 48시간 교반을 시켰다. TCL를 이용하여 reaction check 후 반응을 종결 시켰다. 반응 종결 후 IG에 녹지 않은 고체를 EA에 녹여서 물로 work-up을 실시했다. EA층을 $MgSO_4$를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 EA/Hex을 이용하여 재결정을 실시하여 흰색 고체를 획득했다(도 2c).

[0054] **<실시예 2> 본 발명에 따른 자외선 흡수성 화합물(2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate)) 합성**

[0055] **(1) methyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate의 합성**

[0056] 아래 1) 또는 2)에 기재한 바와 같이 중간체 화합물(methyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate)을 합성했다.

[0057] 1) 250mL 반응 플라스크에 4,4'-Dimethoxybenzophenone 20g (80.90mmol), methyl cyanoacetate 10.63g (105.17mmol), b-alanine 0.8g (8.8 mmol), acetic acid 20mL 를 넣고 benzene 100mL 에 용해시켰다. 그리고 100℃로 가열 하면서 90시간 교반을 시켰다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 된다. 90시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 $MgSO_4$를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 Methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 잔여 starting 물질을 회수 했다. 잔여 starting 물질 회수 후 Methanol로 재결정을 해서 노란 고체를 얻었다(도 3a).

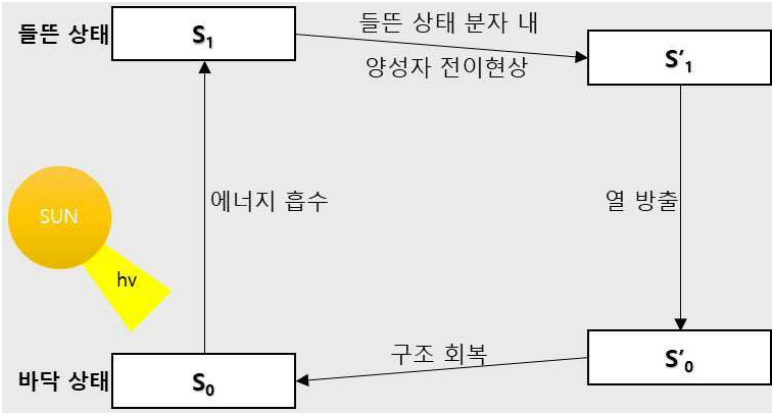
[0058] 2) 250mL 반응 플라스크에 4,4'-Dimethoxybenzophenone 20g (80.90mmol), methyl cyanoacetate 10.63g (105.17mmol), ammonium acetate 6.43g (80.90mmol), acetic acid 20mL 를 넣고 benzene 100ml 에 용해시켰다. 그리고 100℃로 가열 하면서 24시간 교반을 시켰다. 반응 도중 ammonium acetate 6.43g (80.90mmol)을 2회 (반응2시간, 4시간 경과 후) 추가했다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 된다. 24시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 $MgSO_4$를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 Methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 잔여 starting 물질을 회수 했다. 잔여 starting 물질 회수 후 Methanol로 재결정을 해서 노란 고체를 얻었다(도 3b).

[0059] **(2)2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate)의 합성**

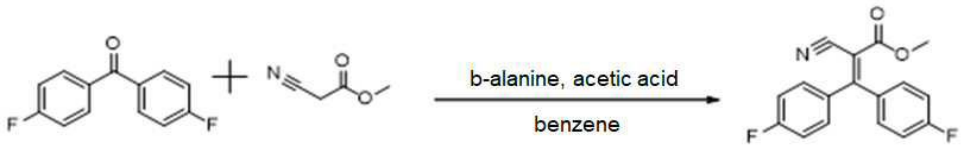
[0060] 250mL 반응 플라스크에 Pentaerythritol 1g (7.20 mmol), 화합물 8번13.97g (43.2mmol), DBTO 0.11g (0.432mmol)을 비극성 용매인 IG(ISOPAR G) (Exxon mobile 社)에 용해시켰다. 그리고 180℃로 가열 하면서 교반을 시켰다. TCL를 이용하여 reaction check 후 반응을 종결 시켰다. 반응 종결 후 IG에 녹지 않은 고체를 EA에 녹여서 물로 work-up을 실시했다. EA층을 $MgSO_4$를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 Methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 흰색 고체를 획득했다(도 3c).

도면

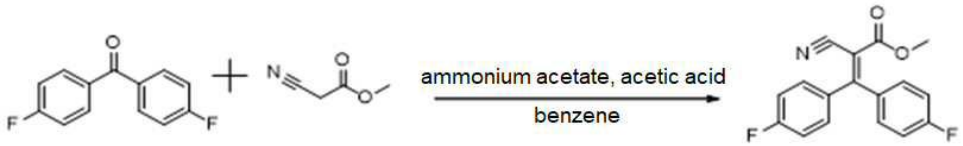
도면1



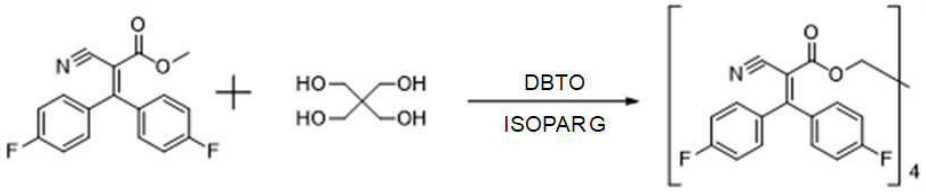
도면2a



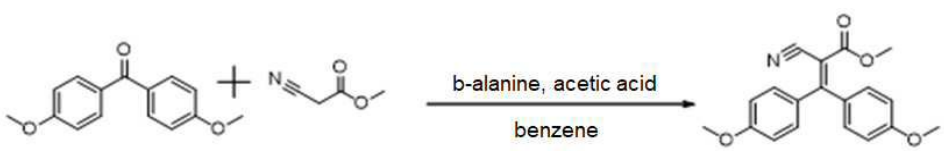
도면2b



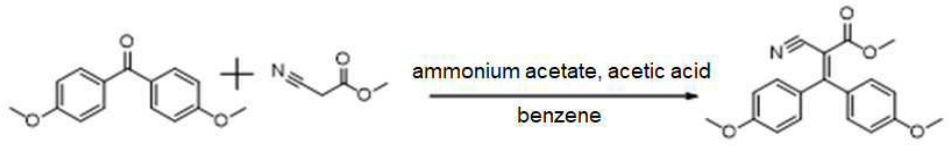
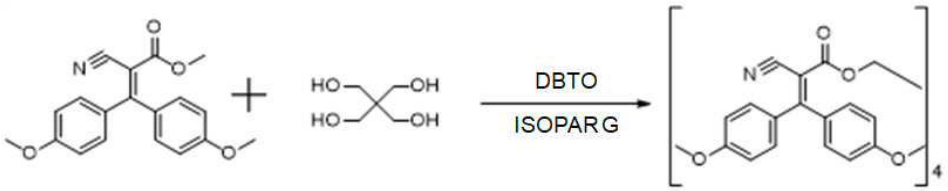
도면2c



도면3a



도면3b



도면3c