(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0086450
(43) 공개일자 2012년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 263/57 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0007681
(22) 출원일자 2011년01월26일
심사청구일자 2011년01월26일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78, 테크노밸리6단지 운암아파트 611동 2001호 (관평동)
손지혜
대전광역시 대덕구 대전로1185번길 30, 양지마을 아파트 108동 402호 (오정동)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물과 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 힌더드 페놀과 벤족사졸의 반응을 통하여 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물과 이의 제조방법에 관한 것이다.

또한 본 발명은 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물로 열과 자외선 모두에 안정성을 부여하는 안정제로 사용될 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

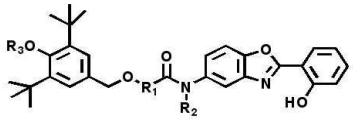
과제고유번호	10037439
부처명	지식경제부
연구사업명	Nylon 4 공중합물 고기능성 컴파운드 제조기술
연구과제명	소재원천기술개발사업
주관기관	성균관대학교
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물.

[화학식 1]



(화학식 1에서

R_1은 C_1-C_{12}알킬이며;

R_2는 수소, C_1-C_{12}알킬 및 C_1-C_{12}알콕시에서 선택되는 하나이며,

R_3는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이다.)

청구항 2

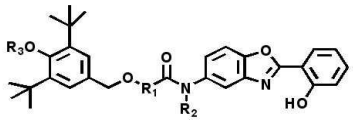
제1항에 있어서,

화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 R_1이 C_2-C_8이고, R_2 또는 R_3는 수소인 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물.

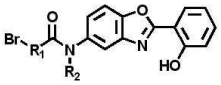
청구항 3

하기 화학식 2로 표시되는 벤족사졸과 하기 화학식 3으로 표시되는 힌더드 페놀을 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물의 제조방법.

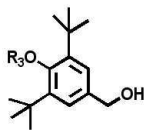
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(화학식 1 내지 3에서

R_1은 C_1-C_{12}알킬이며;

R_2는 수소, C_1-C_{12}알킬 및 C_1-C_{12}알콕시에서 선택되는 하나이며,

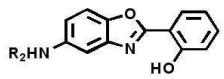
R_3는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이다.)

청구항 4

제 3항에 있어서,

하기 화학식 4와 하기 화학식 5를 반응시켜 상기 화학식 2로 표시되는 벤족사졸을 얻는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물의 제조방법.

[화학식 4]



[화학식 5]



(화학식 4 또는 화학식 5에서

R_1은 C_1-C_{12}알킬이며,

R_2는 수소, C_1-C_{12}알킬 및 C_1-C_{12}알콕시에서 선택되는 하나이며,

X는 할로겐이다.)

청구항 5

제 3항에 있어서,

반응은 12-24시간동안 수행되는 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 갖는 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 벤족사졸을 얻는 반응은 상온에서 6-12시간동안 수행되는 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 갖는 화합물의 제조방법.

청구항 7

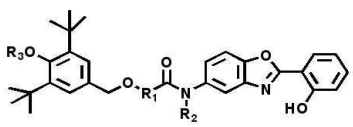
제 4항에 있어서,

상기 화학식 5는 6-브로모헥사노일 클로라이드 및 4-브로모뷰타노일 클로라이드에서 선택되는 하나인 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물의 제조방법.

청구항 8

하기 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 포함하는 아마이드계 안정제.

[화학식 1]



(화학식 1에서

R_1은 C_1-C_{12}알킬이며;

R_2는 수소, C_1-C_{12}알킬 및 C_1-C_{12}알콕시에서 선택되는 하나이며,

R_3는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이다.)

청구항 9

제 8항에 있어서,

R_1이 C_2-C_8이고, R_2 또는 R_3는 수소인 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 포함하는 아마이드계 안정제.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물과 이의 제조방법을 제공한다. 보다 상세하게는 힌더드 페놀과 벤족사졸의 반응을 통해 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물을 합성하는 것으로 이러한 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 아마이드계 안정제로 사용될 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 플라스틱의 기계적, 화학적 및 미적 특성이 광 효과 하에서 손상될 수 있다는 것이 공지되어 있다. 이러한 손상은 일반적으로 물질의 황변, 탈색, 열분해 또는 약화로서 나타난다. 따라서 광안정제의 용도의 하나의 주요한 분야는 플라스틱의 보호이다.

[0003] 자외선안정제는 열이 아닌 빛에 의한 플라스틱의 손상을 막기위해 첨가된다. 자외선은 강한 에너지로 인해 플라스틱의 변색 및 물성의 저하를 가져오기 때문에 자외선안정제는 자외선을 선택적으로 흡수하여 열에너지로 바꾸거나 자외선으로부터 분해되어 생성된 자유라디칼을 소멸시킴으로서 플라스틱이 분해되는 것을 미리 방지해주는 역할을 한다. 그 중에서도 자외선으로부터 광분해되어 생성된 라디칼을 소멸시키는 힌더드 아민 혹은 힌더드 페놀이 포함된 자외선안정제는 광산화반응을 정지시켜 우수한 안정제로써의 역할을 한다.

[0004] 또한 플라스틱은 열과 압력을 가하여 성형을 할 수 있는 고분자 화합물이다. 플라스틱을 원하는 물성 그 이상으로 성형하기 위해서는 반드시 플라스틱 첨가제라는 화학물질을 첨가하게 된다. 플라스틱 첨가제는 플라스틱의 성형 시 가공성을 높일 뿐 아니라 물성 향상, 품질 개량 등의 효과와 함께 최종적인 제품의 성능 유지를 위한 안정성을 부여하는 역할을 한다.

[0005] 이러한 플라스틱중에서도 폴리아마이드는 주쇄에 아마이드 결합을 포함하는 플라스틱으로 강한 내구성과 내열성으로 인하여 복합재료로 광범위하게 소비되고 있다. 폴리아마이드를 이용하여 혼합재료를 만들거나 제조를 할 시 고온의 상태에서 이루어지는데 이 때 열안정제는 고온에서 플라스틱이 열분해에 의한 손상을 최소화 하는 역할을 한다.

[0006] 상기와 같은 플라스틱의 자외선과 열에 대한 안정성을 부여하기 위한 노력은 금속 및 유기화합물로 이루어진 안정제의 발명을 가져왔다. 이미 다양한 종류의 안정화제가 존재하지만 유기 화합물이 아닌 금속계의 안정제는 환경적인 측면에서 볼 때 독성이나 오염성 등의 단점이 있고 또한 한가지 화합물에 구조적 특성을 이용하여 다기능을 부여하기란 어려운 단점이 있다.

[0007] 따라서 유기화합물로 이루어진 안정제로 열에 민감한 재료의 열적 안정성과 라디칼흡수를 통한 광분해를 방지하는 광안정성 모두를 만족하는 안정제의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 힌더드 페놀과 벤족사졸의 반응을 통하여 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물과 이의 제

조방법을 제공한다.

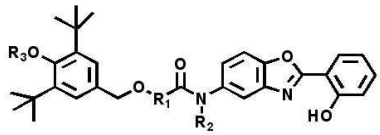
[0009] 또한 본 발명은 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물을 포함하는 열과 자외선 모두에 안정한 아마이드계 안정제를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 힌더드 페놀과 벤족사졸의 반응을 통해 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물과 이의 제조방법을 제공한다.

[0011] 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] (화학식 1에서

[0015] R_1은 C_1-C_{12}알킬이며;

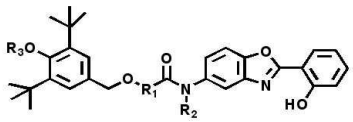
[0016] R_2는 수소, C_1-C_{12}알킬 및 C_1-C_{12}알콕시에서 선택되는 하나이며,

[0017] R_3는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이다.)

[0018] 바람직하게 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 R_1이 C_2-C_8이고, R_2 또는 R_3는 수소인 화학식 1로 표시될 수 있다.

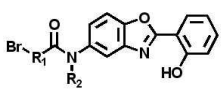
[0019] 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 벤족사졸과 하기화학식 3으로 표시되는 힌더드 페놀을 반응시키는 단계를 포함하여 제조될 수 있으며 이 반응은 12-24시간동안 가열환류하여 수행될 수 있다.

[0020] [화학식 1]



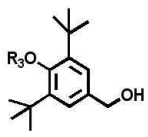
[0021]

[0022] [화학식 2]



[0023]

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] (화학식 1 또는 화하기식 2에서

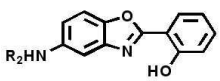
[0027] R_1은 C_1-C_{12}알킬이며;

[0028] R_2는 수소, C_1-C_{12}알킬 및 C_1-C_{12}알콕시에서 선택되는 하나이며,

[0029] R_3는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이다.)

[0030] 또한 상기 화학식 2는 하기 화학식 4와 하기 화학식 5를 반응시켜 얻을 수 있다.

[0031] [화학식 4]

[0032] 

[0033] [화학식 5]

[0034] 

[0035] (화학식 4 또는 화학식 5에서

[0036] R_1 또는 R_2은 C_1-C_{12}알킬이며,

[0037] X는 할로겐이다.)

[0038] 바람직하게 상기 화학식 5는 6-브로모헥사노일 클로라이드 및 4-브로모뷰타노일 클로라이드에서 선택될 수 있으며 화학식 2의 제조반응은 상온에서 6-12시간동안 수행될 수 있다.

[0039] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물을 포함하는 아마이드계 안정제를 제공한다.

[0040] 보다 바람직하게 상기 아마이드계 안정제는 R_1이 C_2-C_8이고, R_2 또는 R_3는 수소인 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물을 포함한다.

발명의 효과

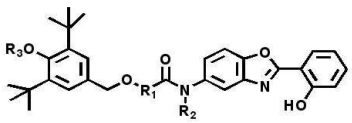
[0041] 본 발명은 힌더드 페놀과 벤족사졸의 반응을 통하여 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물과 이의 제조방법을 제공한다.

[0042] 또한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물을 포함한, 열과 자외선에 안정한 아마이드계 안정제로 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명은 힌더드 페놀과 벤족사졸의 반응을 통해 하기 화학식1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물과 이의 제조방법을 제공한다.

[0044] [화학식 1]

[0045] 

[0046] (화학식 1에서

[0047] R_1은 C_1-C_{12}알킬이며;

[0048] R_2는 수소, C_1-C_{12}알킬 및 C_1-C_{12}알콕시에서 선택되는 하나이며,

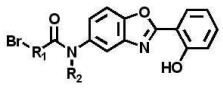
[0049] R_3는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이다.)

[0050] 바람직하게 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 R_1이 C_2-C_8이고, R_2 또는 R_3는 수소인 화학식 1로 표시될 수 있다.

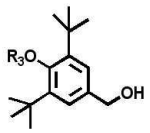
[0051] 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 벤족사졸과 하기화학식 3으로 표시되는 힌더드 페놀을 반응시키는 단계를 포함하여 제조될 수 있으며 이 반응은 12-24시간동안 반응시킬 수 있으나 반응을 완결시켜 수율을 높이고 동시에 불순물 및 부반응물의 생성을 낮추기 위하여 보다 바람직하게는 12시간 동안 가열환류하여 수행될 수 있다.

[0052] 또한 화학식 1를 제조하는 반응은 유기용매에 힌더드 페놀을 첨가하여 교반시킨 후 촉매로 특별히 한정이 있지는 않으나 포타슘하이드록사이드, 포타슘카보네이트, 소듐카보네이트 등을 들 수 있으며, 바람직하게 포타슘하이드록사이드를 사용할 수 있다. 유기용매 또한 특별히 한정이 있지는 않으나 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 에탄올 등을 들 수 있으며, 에탄올이 바람직하다.

[0053] [화학식 2]

[0054] 

[0055] [화학식 3]

[0056] 

[0057] (화학식 2 또는 3에서

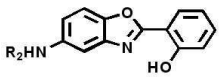
[0058] R_1은 C_1-C_{12}알킬이며;

[0059] R_2는 수소, C_1-C_{12}알킬 및 C_1-C_{12}알콕시에서 선택되는 하나이며,

[0060] R_3는 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이다.)

[0061] 또한 상기 화학식 2는 하기 화학식 4와 하기 화학식 5를 반응시켜 얻을 수 있다.

[0062] [화학식 4]

[0063] 

[0064] [화학식 5]

[0065] 

[0066] (화학식 4 또는 화학식 5에서

[0067] R_1 또는 R_2의 정의는 상기 화학식 1에서의 R_1, R_2의 정의와 동일하며,

[0068] X는 할로겐이다.)

[0069] 바람직하게 상기 화학식 5는 6-브로모헥사노일 클로라이드 및 4-브로모뷰타노일 클로라이드에서 선택될 수 있으며 화학식 2의 제조반응은 상온에서 6-12시간동안 수행될 수 있으나 보다 바람직하게는 6시간 동안 수행될 수 있다.

[0070] 또한 화학식 2를 제조하는 반응에서 사용되는 촉매는 특별히 한정이 있지는 않으나 트리에틸아민, 피리딘, 소듐메톡사이드 등을 들 수 있으며, 바람직하게 트리에틸아민을 사용할 수 있다. 유기용매 또한 특별히 한정이 있

지는 않으나 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 에탄올 등을 들 수 있으며, 메틸렌 클로라이드가 바람직하다.

[0071] 상기 화학식 4는 특별히 한정이 있지는 않으나 2,4-다이아미노페놀 다이하이드로클로라이드와 살리실산을 반응시켜 얻을 수 있다.

[0072] 또한 본 발명의 상기 화학식 1 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 특히 아마이드계 안정제로 유용하다.

[0073] 바람직하게 상기 아마이드계 안정제는 R_1이 C_2-C_8이고, R_2는 수소인 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물을 포함한다.

[0074] 이러한 측면에서 상기 및 이하의 기재에서 "아마이드계 안정제"라 함은 아마이드 결합을 포함하는 플라스틱 제조에서 열 또는 광에 의한 열화를 방지하거나 최소화할 수 있는 첨가제로 이해된 것이다.

[0075] 상기 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물을 아마이드계 안정제로 사용하는 경우 다른 알려진 아마이드계 안정제와 혼합사용할 수도 있다.

[0076] 화학식 1로 표시되는 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 힌더드 페놀을 가지므로 광분해에 의한 라디칼을 소멸시켜 광안정제로 작용할 수 있으며 동시에 벤족사졸을 가지고 있어 벤족사졸의 질소 원자와 인접 히드록시페닐기 간의 수소결합에 의하여 생기는 들뜬 상태 분자내 양성자 이동현상에 의하여 고분자의 분해를 일으키는 고에너지 자외선을 흡수하여 에너지가 훨씬 낮은 녹색 형광으로 방출하므로 이 또한 광안정제로 작용한다.

[0077] 또한 힌더드 페놀과 벤족사졸을 동시에 갖는 화합물은 중앙에 아마이드기를 가져 아마이드계 화합물과 수소결합에 의해 열안정성을 가지며 아마이드 결합의 인접한 알킬기의 수를 조절하여 다양한 아마이드계 안정제로 사용될 수 있다.

[0078] 이하 본 발명에 따른 화합물의 합성과 제조방법에 대하여 실시예를 들어 상세히 설명하는 바, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0079] [제조예 1] 2-(5-아미노벤조[디]옥사졸-2-일)페놀의 제조

[0080] 2,4-다이아미노페놀 다이하이드로클로라이드 6.43g (32.7mmol) 와 살리실산 4.52g (32.7mmol)을 폴리인산 150ml 에 용해시킨다. 그 후 150 ℃의 온도를 유지하며 12시간동안 교반시킨다. 그 후 용액을 상온으로 식혀 얼음물에 부어 결정을 석출시킨 다음 탄산수소나트륨을 사용하여 중화시킨다. 얻어진 고체를 여과하고 에탄올에 재결정한 후 건조하여 2-(5-아미노벤조[디]옥사졸-2-일)페놀 2.1g(27%)을 얻었다.

[0081] ^{1}H NMR (300 MHz, dmso-d_6) δ = 11.3 (d, 1H, OH), 7.94-6.67 (m, 7H, aromatic-H), 4.52 (m, 2H, NH_2)

[0082] [제조예 2] 6-브로모-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)헥산아마이드의 제조

[0083] 2-(5-아미노벤조[디]옥사졸-2-일)페놀 2.63g (11.52 mmol)을 메틸렌클로라이드 10ml에 용해시킨 후 0℃의 온도를 유지하며 트리에틸아민 2.41ml (17.28 mmol)을 첨가한다. 30분 동안 교반시킨 후 용액을 상온으로 낮추고 6-브로모헥사노일 클로라이드 2.46 (11.52 mmol)을 메틸렌클로라이드 5ml에 희석하여 천천히 첨가한다. 6시간동안 교반시킨 후 화합물을 소금물로 씻고 유기층을 추출한다. 여분의 수분을 황산 마그네슘으로 건조하고 에탄올에 재결정하여 6-브로모-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)헥산아마이드 0.56g (12%)를 얻었다.

[0084] ^{1}H NMR (300 MHz, dmso-d_6) δ = 11.5 (d, 1H, OH), 7.94-6.79 (m, 7H, aromatic-H), 8.03 (s, 1H, NH), 1.29-3.30 (m, 10H, aliphatic-H)

[0085] [제조예 3] 4-브로모-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)뷰탄아마이드의 제조

[0086] 6-브로모헥사노일 클로라이드대신 4-브로모뷰타노일 클로라이드 2.14g (11.52mmol)을 사용한 것을 제외하고 제

조예 2와 동일한 방법으로 4-브로모-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)뷰탄아마이드 0.95g (22%)를 얻었다.

[0087] ^{1}H NMR (300 MHz, dmso-d_6) δ = 11.2 (d, 1H, OH), 7.52-6.83 (m, 7H, aromatic-H), 8.00 (s, 1H, NH), 1.29-3.32 (m, 6H, aliphatic-H)

[0088] [실시예 1] 6-(3,5-다이-터셔리-뷰틸-4-하이드록시벤질옥시)-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)헥산아마이드의 제조

[0089] 상기 제조예 2에서 제조한 6-브로모-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)헥산아마이드 6.8g (16.92mmol)을 에탄올 20ml에 용해시킨 후 KOH 0.95g(16.92 mmol)을 첨가한다. 이 반응물에 2,6-다이-터셔리-뷰틸-4(하이드록시벤질옥시)페놀 2g(8.46mmol)을 첨가하여 12시간동안 가열환류하고 상온으로 식힌 후 석출된 물질을 여과한다. 여과액을 메탄올로 세척한 후 건조하여 6-(3,5-다이-터셔리-뷰틸-4-하이드록시벤질옥시)-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)헥산아마이드 1.22g(26%)를 얻었다.

[0090] ^{1}H NMR (300 MHz, dmso-d_6) δ = 11.5 (s, 1H, OH), 7.64-6.79 (m, 9H, aromatic-H), 8.03 (s, 1H, NH), 1.29-4.63 (m, 30H, aliphatic-H), 5.1 (d, 1H, OH)

[0091] [실시예 2] 4-(3,5-다이-터셔리-뷰틸-4-하이드록시벤질옥시)-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)뷰탄아마이드

[0092] 6-브로모-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)헥산아마이드 대신 상기 제조예 3에서 제조한 4-브로모-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)뷰탄아마이드 6.34g (16.92mmol)을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 4-(3,5-다이-터셔리-뷰틸-4-하이드록시벤질옥시)-엔-(2-(2-하이드록시페닐)벤조[디]옥사졸-5-일)뷰탄아마이드 0.85g (19%)를 얻었다.

[0093] ^{1}H NMR (300 MHz, dmso-d_6) δ = 11.1 (s, 1H, OH), 7.82-6.63 (m, 9H, aromatic-H), 8.00 (s, 1H, NH), 1.23-4.48 (m, 26H, aliphatic-H), 4.98 (d, 1H, OH)