



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월27일

(11) 등록번호 10-1454703

(24) 등록일자 2014년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 401/14 (2006.01) C07D 401/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7009807

(22) 출원일자(국제) 2007년11월14일

심사청구일자 2012년10월23일

(85) 번역문제출일자 2009년05월13일

(65) 공개번호 10-2009-0080964

(43) 공개일자 2009년07월27일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/062321

(87) 국제공개번호 WO 2008/061923

국제공개일자 2008년05월29일

(30) 우선권주장

06124615.3 2006년11월23일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성11315067 A

JP소화59049214 A

JP평성01165555 A

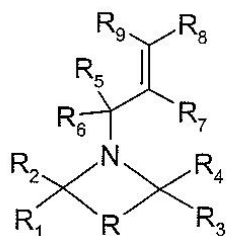
전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 정현아

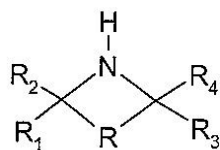
(54) 발명의 명칭 3급 N-알릴 입체 장애 아민의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식(II)의 화합물을 촉매 존재 하에서 하기 화학식(III)의 화합물과 반응하는 것을 포함하는, 하기 화학식(I)의 화합물의 개선된 제조 방법에 관한 것이다:



(I),



(II),



(III),

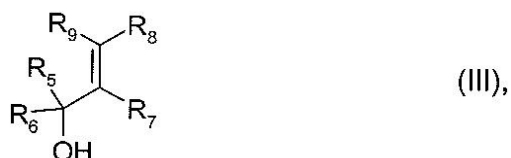
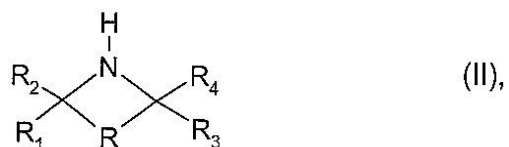
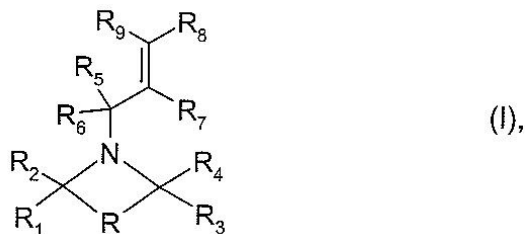
상기 식에서, 모든 기 설명은 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

화학식(I)의 화합물은 유기 물질, 특히 합성 중합체, 재생 물질 또는 코팅 물질을 산화, 열 또는 광-유발 분해로부터 보호하기 위한 안정화제로서 유용하다.

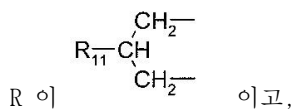
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식(II)의 화합물을 촉매 존재 하에서 하기 화학식(III)의 화합물과 반응하는 것을 포함하는, 하기 화학식(I)의 화합물의 제조 방법:



상기 식에서,



R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 가 메틸이고,

R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉ 가 수소이고, 그리고

R₁₁ 이 트리아진 고리에 직접 결합된 질소인 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 화학식(I)의 화합물이 단량체, 올리고머 또는 중합체의 입체 장애 아민 광 안정화제의 일부인 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 화학식(III)의 화합물이 화학식(II)의 2급 입체 장애 아민의 각 단위에 대해, 등몰량~100배 과량으로 사용되는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 촉매가 금속 촉매인 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 금속 촉매가 팔라듐, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 구리, 니켈, 망간, 철 및 코발트 촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 촉매가 포스핀 리간드를 함유하는 금속 촉매인 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 촉매가 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)인 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 촉매가 화학식(II)의 2급 입체 장애 아민의 각 단위에 대해 0.01~30 mol%의 양으로 사용되는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 추가적으로 용매가 존재하는 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 추가적으로 염기가 존재하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 추가적으로 이산화탄소 또는 또 다른 불활성 가스 또는 이들의 혼합물이 존재하고, 상기 불활성 가스가 질소 또는 아르곤인 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화, 열 또는 광-유발 분해로부터 유기 물질을 안정화하는 데 적당한 3급 N-알릴 입체 장애 아민의 개선된 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] N-알릴 치환된 입체 장애 아민 광 안정화제는 고온 및 염기 존재 하에서 상응하는 입체 장애 2급 아민으로부터 알릴 할로겐화물로 알킬화 함으로써 제조된다.

[0003] 알릴 할로겐화물의 가격은 꾸준히 증가하고 있어 이들 N-알릴 안정화제의 제조 비용에 중요한 영향을 미친다. 알릴 할로겐화물을 사용할 때의 또 다른 단점으로서, 이 합성 경로에서는 환경적으로 위험하여 제거하여야 하는 부생물로서 염을 발생한다는 것이다.

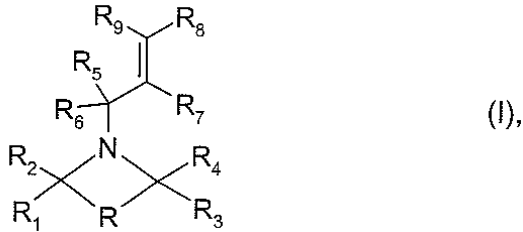
[0004] 그러므로 상응하는 입체 장애 2급 아민으로부터 할로겐화물을 사용하지 않고 3급 N-알릴 입체 장애 아민을 제조하는 방법이 매우 요망되고 있다.

발명의 상세한 설명

[0005] 입체 장애 아민은 촉매 및 활성화제로서 이산화탄소의 존재 하에서 알릴 알코올과 반응하여 소망의 N-알릴 입체 장애 아민을 형성할 수 있다는 사실을 알아냈다.

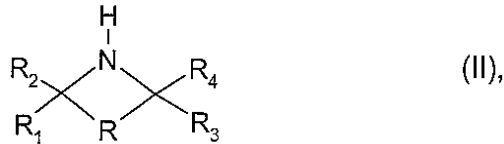
[0006] 그러므로 본 발명은 하기 화학식(II)의 화합물을 촉매 존재 하에서 하기 화학식(III)의 화합물과 반응하는 것을 포함하는, 하기 화학식(I)의 화합물의 개선된 제조 방법에 관한 것이다:

화학식 I



[0007]

화학식 II



[0008]

화학식 III



[0009]

[0010] 상기 식에서,

[0011] 연결 기 R은 여기에 직접 연결된 탄소 원자 및 질소 원자와 함께 치환된 5-, 6- 또는 7-원 사이클 고리 구조를 형성하고;

[0012] R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 서로 독립적으로 C₁-C₈알킬 또는 C₁-C₅히드록시알킬이거나; 또는 R₁ 및 R₂ 는 이들에 결합된 탄소 원자와 함께 C₅-C₁₂시클로알킬을 형성하거나; 또는 R₃ 및 R₄ 는 이들에 결합된 탄소 원자와 함께 C₅-C₁₂시클로알킬을 형성하고;

[0013] R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉ 는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈알킬, C₂-C₈알케닐, 치환되지 않거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시 또는 할로젠-치환된 C₅-C₁₂아틸; C₁-C₄할로알킬, 시아노, 니트로, 할로젠 또는 -COOR₁₀이고; 그리고 R₇ 및 R₈ 은 함께 화학 결합을 형성할 수 있고,

[0014] R₁₀ 은 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₇-C₉페닐알킬 또는 페닐이다.

[0015] 12 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬은 분기되거나 분기되지 않은 라디칼, 이를테면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라-메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실 또는 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실이다.

[0016] 5 이하의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬은 바람직하게는 1~3, 특히 1 또는 2의 히드록시 기를 갖는, 분기되거나 분기되지 않은 라디칼, 이를테면 1-히드록시-메틸, 1-히드록시에틸, 1-히드록시프로필, 1-히드록시부틸, 1-히드록시부틸, 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 2-히드록시부틸, 2-히드록시부틸, 2-히드록시프로필 또는 3-

히드록시부틸이다.

[0017] C₅-C₁₂시클로알킬의 예는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실 또는 시클로도데실이다.

[0018] 2~8의 탄소 원자를 갖는 알케닐은 분기되거나 분기되지 않은 라디칼, 이를테면, 비닐, 프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-2,4-펜타디에닐, 3-메틸-2-부테닐 또는 n-2-옥테닐이다.

[0019] '아릴'이란 Debye-Hueckel 규칙을 따르는 기를 의미하며, C₅-C₁₂아릴로서 바람직한 것은 페닐 및 나프틸이다.

[0020] 할로겐의 예는 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도이다.

[0021] C₇-C₉페닐알킬의 예는 벤질, α-메틸벤질, α, α-디메틸벤질 또는 2-페닐-에틸이다. 바람직한 것은 벤질 및 α, α-디메틸벤질이다.

[0022] 4 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시는 분기되거나 분기되지 않은 라디칼, 이를테면 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시 또는 이소부톡시이다.

[0023] 중요한 것은 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 가 메틸인 화학식(I)의 화합물을 제조하는 방법이다.

[0024] 또한 중요한 것은 R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉ 가 수소인 화학식(I)의 화합물을 제조하는 방법이다.

[0025] 특히 중요한 것은 하기와 같이 정의되는 화학식(I)의 화합물을 제조하는 방법이다:

[0026] R은 $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ | \\ \text{R}_{11}-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2- \end{array}$ 이고, 그리고

[0027] R₁₁ 은 트리아진 고리에 결합된 질소이다.

[0028] 바람직한 것은 하기와 같이 정의되는 화학식(I)의 화합물을 제조하는 방법이다:

[0029] R이 $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ | \\ \text{R}_{11}-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2- \end{array}$ 이고,

[0030] R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 메틸이고,

[0031] R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉ 는 수소이고, 그리고

[0032] R₁₁ 은 트리아진 고리에 결합된 질소이다.

[0033] 또한 바람직한 것은 화학식(I)의 화합물이 단량체, 올리고머 또는 중합체의 입체 장애 아민 광 안정화제의 일부인 화학식(I)의 화합물을 제조하는 방법이다.

[0034] 바람직하게는, 화학식(III)의 화합물은, 화학식(II)의 2급 입체 장애 아민의 각 단위에 대해, 등몰량~100배 과량, 예를 들면 1~50 배 과량, 바람직하게는 1~20 배 과량, 통상 1~4 배 과량으로 사용된다.

[0035] 바람직한 촉매는 금속 촉매이다. 중요한 것은 팔라듐, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 구리, 니켈, 망간, 철 및 코발트 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 촉매이다.

[0036] 바람직하게는, 화학식(I)의 화합물의 제조 방법에서, 촉매는 화학식(II)의 2급 입체 장애 아민의 각 단위에 대해, 0.01~30 mol%, 바람직하게는 0.01~20 mol%, 통상 0.1~10 mol%의 양으로 사용된다.

[0037] 중요한 것은 또한 촉매가 포스핀 리간드를 함유하는 금속 촉매인 화학식(I)의 화합물을 제조하는 방법이다.

[0038] 포스핀의 예는 하기 화학식(IV)의 화합물이다:

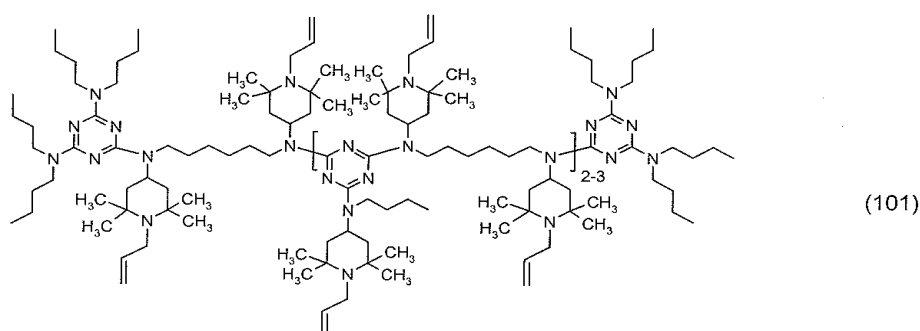
[0039] P(Q)_3 (IV)

[0040] 상기 식에서,

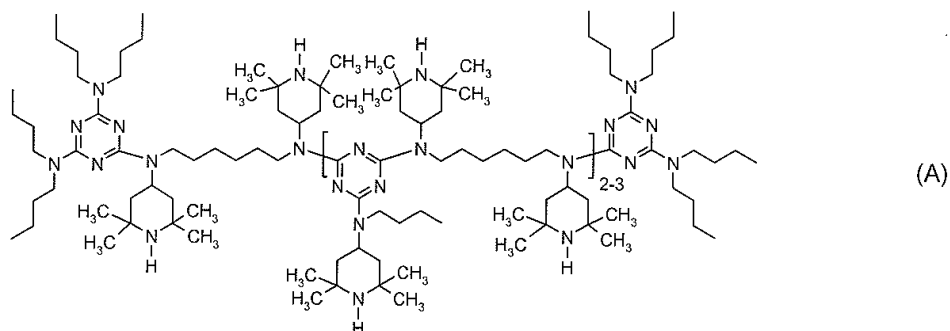
- [0041] Q는 같거나 다르며, 이를테면 1~10의 탄소를 갖는 알킬, 4~10의 탄소를 갖는 시클로알킬 및/또는 6~10의 탄소를 갖는 아릴이며, 그들의 예는 메틸, 부틸, 시클로헥실, 페닐, 톨일이다. 바람직하게는 적어도 하나가 아릴이고, 가장 바람직하게는, 리간드가 트리아릴인 것이다.
- [0042] 상기 구조를 갖는 적당한 리간드의 예로는 다음과 같은 것들이 있다: 트리메틸포스핀, 트리스(시클로헥실)포스핀, 트리스(*m*-설퍼네이트페닐)포스핀 (TPPTS), 트리페닐포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프탈렌(BINAP). 바람직한 리간드는 트리페닐포스핀이다.
- [0043] 바람직하게는, 리간드의 양은 금속 원자 당 1~10 몰이다. 특히 바람직한 리간드/원자 금속 비는 2~6이다.
- [0044] 특히 중요한 것은 촉매가 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)인 화학식(I)의 화합물을 제조하는 방법이다.
- [0045] 화학식(I)의 화합물을 제조하기 위한 방법은 용매 및/또는 염기를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0046] 본 방법에 유용한 용매는 이를 테면 포화된 방향족 탄화수소, 케톤, 에스테르, 물 또는 알코올 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 용매는 화학식(III)의 화합물 (알릴 알코올)이다. 특히 바람직한 유기 용매의 예는 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 메탄올 또는 에틸 아세테이트이다.
- [0047] 염기는 무기 또는 유기 염기이다. 특히 중요한 염기의 예는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화나트륨, 트리에틸아민 또는 피리딘이다.
- [0048] 화학식(I)의 화합물을 제조하기 위한 본 발명의 방법에서 반응 온도는 10~180℃, 바람직하게는 20~140℃이고, 그리고 압력은 1~30 절대 기압, 바람직하게는 1~15 절대 기압이다.
- [0049] 더욱 특히 중요한 것은 이산화탄소 또는 또 다른 불활성 가스 또는 이들의 혼합물이 존재하는 화학식(I)의 화합물의 제조 방법이다. 불활성 가스의 예는 질소 또는 아르곤이다. 바람직하게는, 이산화탄소 및 질소를 포함하는 불활성 가스의 혼합물이 사용된다.
- [0050] 다음 실시예에서는 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 부 또는 퍼센트는 중량 기준이다.

실시예

- [0051] 실시예 1: 화합물 A로부터 화합물(101)의 제조



[0052]

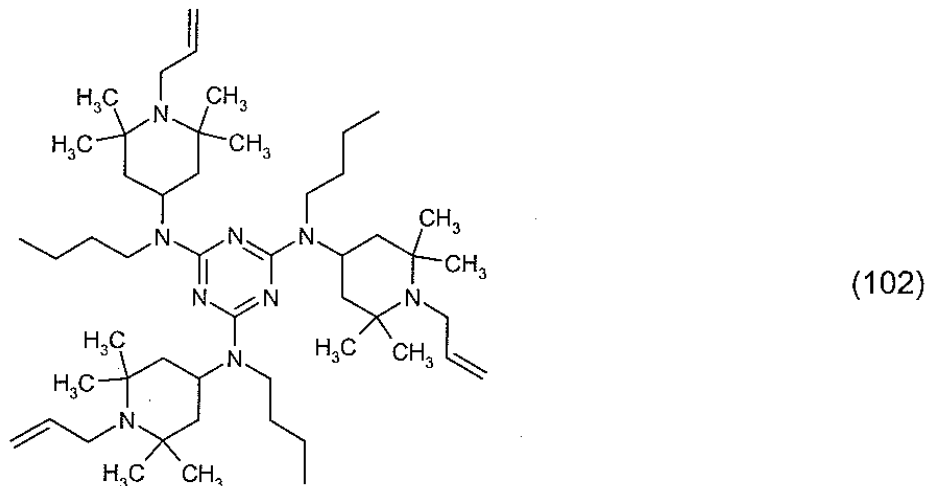


[0053]

- [0054] 기계적 교반기, 응축기 및 CO₂ 함유 고무 풍선이 구비된 둥근 바닥 플라스크에서, 7.0 g (Mw 3889, 피페리딘 단위 23.27 mmol)의 화합물 A[미국특허 6,117,995의 실시예 1에 따라 제조], 2.7 g (46.9 mmol)의 알릴 알코올,

0.46 g (0.4 mmol)의 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀) 및 2.37 g (22.8 mmol)의 트리에틸아민을 25 ml의 톨루엔에 첨가한다. 혼합물을 50℃에서 22시간 동안 교반한다. 그 다음, 조(crude) 반응 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 분석한 결과, 화합물 A의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 단위의 N-H 기 47%가 상응하는 N-알릴로 전환되어 화합물 (101)을 형성하였음이 밝혀졌다.

[0055] 실시예 2: 하기 화합물(102)의 제조



[0056]

[0057] 기계적인 교반기가 구비된 오토클레이브에서, 7.12 g (10.0 mmol)의 2,4,6-트리스(N-n-부틸-N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,3,5-트리아진, 3.45 g (60 mmol)의 알릴 알코올, 0.57 g (0.5 mmol)의 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)을 30 ml의 아세톤에 첨가한다. 그 다음, 대기를 CO_2 로 포화시킨 후, 반응 혼합물을 30℃에서 60 시간 동안 세계 교반하면서 유지한다. 그 다음, 조 반응 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 분석한 결과, 2,4,6-트리스(N-n-부틸-N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,3,5-트리아진의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 단위의 N-H 기 70%가 상응하는 N-알릴로 전환되어 화합물(102)을 형성하였음이 밝혀졌다.

[0058] 실시예 3: 화합물(102)의 제조(실시예 2의 화학식 참조).

[0059] 기계적인 교반기가 구비된 오토클레이브에서, 5.00 g (7.0 mmol)의 2,4,6-트리스(N-n-부틸-N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,3,5-트리아진, 4.89 g (84.2 mmol)의 알릴 알코올을 25 ml의 톨루엔에 첨가한다. 그 다음, 0.16 g (0.7 mmol)의 팔라듐 아세테이트 및 0.37 g (1.4 mmol)의 트리페닐포스핀을 질소 분위기 하에서 유지된 용액에 연속적으로 첨가한다. 반응 혼합물을 80℃에서 16 시간 동안 세계 교반하면서 반응시킨다. 그 다음, 조 반응 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 분석한 결과, 2,4,6-트리스(N-n-부틸-N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,3,5-트리아진의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 단위의 N-H 기 19%가 상응하는 N-알릴로 전환되어 화합물(102)을 형성하였음이 밝혀졌다.