



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0091348
(43) 공개일자 2009년08월27일

(51) Int. Cl.

C07D 213/38 (2006.01) C07D 213/09 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7015149

(22) 출원일자 2007년12월18일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년07월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/025816

(87) 국제공개번호 WO 2008/082509

국제공개일자 2008년07월10일

(30) 우선권주장

60/876,577 2006년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 별명자

민터, 애런

미국 19808 텔라웨이주 월밍턴 사라토가 드라이브
1

스톡스, 베를린

미국 19702-4241 텔라웨이주 뉴와크 댄버리 드라이브
35

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 글루타로니트릴로부터의 다이아미노페리딘의 합성 방법

(57) 요 약

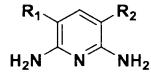
다양한 유용한 물질의 합성에서 화합물로서 그리고 성분으로서 산업적으로 이용되는 2,6-다이아미노페리딘 및 관련 화합물을 글루타로니트릴 및 관련 화합물로부터 제조하기 위한 액상 공정이 제공된다. 이 합성은 탈수소 방향족화 공정에 의해 진행된다.

특허청구의 범위

청구항 1

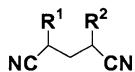
하기 단계를 포함하는, 하기 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법:

[화학식 I]



하기 화학식 II:

[화학식 II]



의 구조에 의해 개시되는 화합물을 순 액체 암모니아, 또는 액체 암모니아와 극성, 비양성자성 용매의 혼합물에서 화학적 산화제 및/또는 탈수소화 촉매와 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및

반응 혼합물을 가열하여 화학식 I의 화합물을 생성하는 단계

(여기서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 (a) H; (b) 하이드로카르빌기; (c) NR^3R^4 (여기서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H 및 하이드로카르빌기로부터 선택됨); (d) $-\text{C}^{\text{O}}\text{---R}^5$ (여기서, R^5 는 하이드로카르빌기임); 및 (e) YR^6 (여기서, Y는 O 및 S로부터 선택되며, R^6 은 H, 하이드로카르빌기, 및 $-\text{C}^{\text{O}}\text{---R}^5$ (여기서, R^5 는 하이드로카르빌기임)로부터 선택됨)로부터 선택됨).

청구항 2

제1항에 있어서, R^1 및 R^2 중 하나 또는 이들 둘 모두는 H인, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, R^1 및 R^2 중 하나 또는 이들 둘 모두는 NH_2 인, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, R^1 및 R^2 중 하나 또는 이들 둘 모두는 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 인, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 순 액체 암모니아를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 액체 암모니아 및 극성, 비양성자성 용매를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 탈수소화 촉매의 부재 하에 화학적 산화제를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해

개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 화학적 산화제의 부재 하에 탈수소화 촉매를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 화학적 산화제 및 탈수소화 촉매를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 화학적 산화제를 포함하며, 화학적 산화제는 황, 이산화황, 산소, 셀레늄, 2,3-다이클로로-5,6-다이시아노-p-벤조퀴논, 2,3,5,6-테트라클로로-p-벤조퀴논, 염화알루미늄, 산화비소, 이산화망간, 페리시안화칼륨, 니트로벤젠, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 탈수소화 촉매를 포함하며, 탈수소화 촉매는 균일 촉매를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 균일 촉매는 VII족 원소 및 상기 원소의 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 또는 금속 염을 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 균일 촉매는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금; 및 그 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 탈수소화 촉매를 포함하며, 탈수소화 촉매는 불균일 촉매를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 불균일 촉매는 주기율표의 IVA족, VA족, VIA족, VIIA족, VIII족, IB족 및 IIB족의 원소 및 상기 원소의 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 또는 금속 염과 지지체를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 지지체는 알루미나, 티타니아, 산화제이코발트, 지르코니아, 세리아, 산화몰리브덴, 산화텅스텐, 실리카, 실리칼라이트, 티타니아, 제올라이트 또는 제오타입(zeotype) 물질 - 이는 분자 차원의 채널을 갖는 연장된 네트워크를 생성하도록 산소 원자를 통하여 함께 결합된 4면체로 구성된 구조를 가지며, 내부 또는 외부 표면 상에 SiOH 및/또는 AlOH 기를 가짐 - , 활성탄, 코크스(coke) 및 목탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 17

제6항에 있어서, 극성, 비양성자성 용매는 1,4-다이옥산, 테트라하이드로푸란, 아세톤, 아세토니트릴, 다이메틸포름아미드, 피리딘, 및 1,4-다이옥산에 피리딘을 더한 것의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 화학식 I의 화합물을 그로부터 화합물, 올리고며 또는 중합체를 제조하기 위한 반응에 처하는 단계를 추가로 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

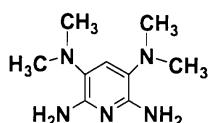
청구항 19

제18항에 있어서, 제조된 중합체는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이하이드록시-p-페닐렌) 중합체, 또는 폴리[(1,4-다이하이드로다이이미다조[4,5-b:4',5'-e]피리딘-2,6-다이일) (2,5-다이하이드록시-1,4-페닐렌)] 중합체를 포함하는, 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법.

청구항 20

하기 화학식 III의 구조에 의해 개시되는 화합물:

[화학식 III]



명세서

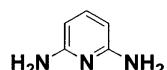
<1> 본 출원은 모든 목적을 위하여 본 출원의 일부로서 전체적으로 포함된, 2006년 12월 21일자로 출원된 미국 가출원 제60/876,577호의 이익을 주장한다.

기술 분야

<2> 본 발명은 다양한 유용한 물질의 합성에서 화합물로서 그리고 성분으로서 산업적으로 이용되는 2,6-다이아미노피리딘 및 관련 화합물의 제조에 관한 것이다.

배경 기술

<3> 하기 구조식으로 나타내어지는 화합물 2,6-다이아미노피리딘("DAP"):



DAP

<4> 은 염료, 금속 리간드, 의약 및 살충제(pesticide)를 위한 것뿐만 아니라 국제특허 공개 WO 94/25506호에 개시된 바와 같은 강성 로드(rod) 중합체를 위한 단량체의 제조에 유용한 출발 물질이다.

<5> 피리딘이 유기 용매에서 나트륨 아미드와 반응하는 치치바빈 아민화 반응(Chichibabin amination reaction)에 의해 DAP를 제조하는 것은 잘 알려져 있다. 이는 상대적으로 가혹한 조건 (예를 들어, 승압에서 200°C)을 필요로 하는 복잡한 반응이다. 부가적으로, 나트륨 아미드의 취급 및 이 복합 혼합물(complex mixture)로부터의 원하는 생성물의 단리는 상업적인 규모로 수행하기에 어려운 작업이다.

<6> 또한, 피리딘 유도체는 아실릭 다이니트릴의 전환을 통하여 합성되었다 (예를 들어, 영국 특허 제2,165,844호와, 미국 특허 제5,066,809호; 미국 특허 제4,876,348호; 미국 특허 제6,118,003호; 미국 특허 제4,603,207호; 미국 특허 제5,028,713호; 및 미국 특허 제4,051,140호 참조). 증기상 및 더 적은 정도로는 액상(liquid phase)에서의 이러한 유형의 변환의 여러 예가 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,876,348호에는 2-메틸글루타로니트릴의 3-시아노피리딘으로의 가암모니아 산화 반응(ammoxidation)이 교시되어 있다. 당해 2-단계 공정은 2-메틸글루타로니트릴을 3-메틸피리딘과 3-메틸피페르дин의 혼합물로 전환시키고, 이어서 복합 금속 산화물의 존재 하에서 NH₃ 및 O₂를 이용하여 이 혼합물을 증기상 가암모니아 산화 반응시켜 생성물 3-시아노피리딘을 수득하는 것을 포함한다.

<7> 따라서, 산업적 규모로 불균일 촉매의 존재 하에서 액상의 피리딘 유도체를 형성하는 것이 가능한 공정에 대한 필요성이 남아있는데, 이는 상기 촉매의 분리 및 재생을 촉진한다.

<9>

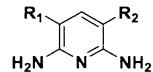
개요

<10>

본 명세서에 개시된 발명은 다이아미노피리딘 및 관련 화합물의 제조 방법, 다이아미노피리딘 및 관련 화합물이 전환될 수 있는 생성물의 제조 방법, 및 그러한 방법에 의해 얻어지는 그리고 얻어질 수 있는 생성물을 포함한다.

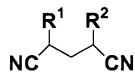
<11>

본 발명의 일 실시 형태는 하기 화학식 I:

화학식 I

<12>

의 구조에 의해 개시되는 화합물의 합성 방법을 포함하며, 본 방법은 하기 화학식 II:

화학식 II

<14>

의 구조에 의해 개시되는 화합물을 순 액체 암모니아, 또는 액체 암모니아와 극성, 비양성자성 용매의 혼합물에서 화학적 산화제 및/또는 탈수소화 촉매와 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및

<16>

반응 혼합물을 가열하여 화학식 I의 화합물을 생성하는 단계에 의한 것이고,

<17>

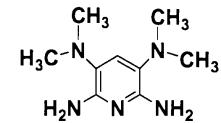
여기서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 (a) H; (b) 하이드로카르빌기; (c) NR^3R^4 [여기서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H 및 하이드로카르빌기로부터 선택됨]; (d) $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}^5$ [여기서, R^5 는 하이드로카르빌기임]; 및 (e) YR^6 [여기서, Y는 O 및 S로부터 선택되며, R^6 은 H, 하이드로카르빌기, 및 $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}^5$ (여기서, R^5 는 하이드로카르빌기임)로부터 선택됨]로부터 선택된다.

<18>

본 발명의 방법의 추가의 실시 형태는 화학식 I의 화합물을 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 종합체를 제조하기 위한 반응(다단계 반응 포함)에 처하는 단계를 추가로 포함하는 화학식 I의 화합물의 제조 방법을 포함한다.

<19>

본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 하기 화학식 III의 구조에 의해 개시되는 새로운 화합물이 제공된다:

화학식 III

<20>

발명의 상세한 설명

<21>

본 발명에서 개시되는 방법에서, 화학식 I의 화합물은 화학적 산화제 및/또는 탈수소화 촉매의 존재 하에서 탈수소 방향족화(dehydrogenative aromatization) 공정에 의해 글루타로니트릴 및 관련 화합물로부터 제조된다.

<22>

본 발명의 방법의 일 실시 형태에서, 화학식 I의 화합물은 화학식 II의 아실릭 다이니트릴 화합물을 순 액체 암모니아 또는 암모니아와 극성, 비양성자성 용매의 혼합물에서 화학적 산화제 및/또는 탈수소화 촉매와 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및 반응 혼합물을 가열하여 화학식 I의 생성물을 생성하는 단계에 의해 화학식 II의 아실릭 다이니트릴 화합물로부터 합성된다.

<23>

화학식 I 및 화학식 II에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 (a) H; (b) 하이드로카르빌기; (c) NR^3R^4 [여기서, R^3 및 R^4

및 R^4 는 각각 독립적으로 H 및 하이드로카르빌기로부터 선택됨]; (d) $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-R^5$ [여기서, R^5 는 하이드로카르빌기임]; 및 (e) YR^6 [여기서, Y는 O 및 S로부터 선택되며, R^6 은 H, 하이드로카르빌기, 및 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-R^5$ (여기서, R^5 는 하이드로카르빌기임)로부터 선택됨]로부터 선택된다.

<24> R^2 내지 R^5 에서 사용하기에 적합한 하이드로카르빌기의 예에는 제한 없이

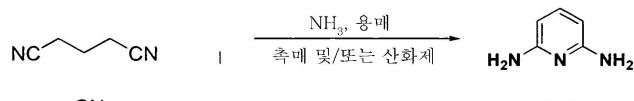
<25> C_1-C_{18} , 또는 C_1-C_{10} 직쇄 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환 하이드로카르빌 라디칼;

<26> C_3-C_{12} 환형 지방족, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환 하이드로카르빌 라디칼; 또는

<27> C_6-C_{12} 방향족 치환 또는 비치환 하이드로카르빌 라디칼이 포함된다.

<28> 다양한 실시 형태에서, R^2 내지 R^5 중 임의의 하나 이상은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 또는 페닐 라디칼일 수 있다. 치환 하이드로카르빌 라디칼에서, 하나 이상의 O 또는 S 원자는, 생성된 구조가 $-O-O-$ 또는 $-S-S-$ 부분을 함유하지 않는다면, 그리고 탄소 원자가 하나보다 많은 혼태로원자에 결합되지 않는다면, 사슬내 또는 고리내 탄소 원자 중 임의의 하나 이상을 선택적으로 치환할 수 있다.

<29> 바람직하게는, R^1 및 R^2 중 하나 또는 이들 둘 모두는 H이다. 하기에 나타낸 바와 같이, R^1 및 R^2 둘 모두가 H 일 때, 아실릭 다이니트릴은 글루타로니트릴("GN")이며, 화학식 I의 화합물은 2,6-다이아미노페리딘("DAP")이다:

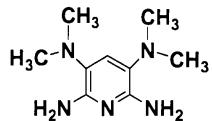


<30>

<31> R^1 및 R^2 중 하나 또는 이들 둘 모두는 NH_2 일 수도 있다. R^1 및 R^2 둘 모두가 NH_2 일 때, 화학식 II의 화합물은 2,4-다이아미노펜탄다이니트릴이며, 화학식 I의 화합물은 2,3,5,6-테트라아미노페리딘("TAP") - 이것 자체가 유용한 산업적 중간체임 - 이다.

<32> 화학식 II의 화합물이 2,4-비스(다이메틸아미노)펜탄다이니트릴[즉, R^1 및 R^2 둘 모두가 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]일 때, 하기 화학식 III의 구조로 예시되는 바와 같이 새로운 화합물 N^3,N^3,N^5,N^5 -테트라메틸페리딘-2,3,5,6-테트라아민이 생성된다:

<33> [화학식 III]



<34>

<35> 본 발명의 방법에서 사용될 때, 화학식 II의 다양한 화합물은 당업계에 공지된 방법에 의해 합성될 수 있거나, 또는 알파 아에사르(Alfa Aesar) (미국 매사추세츠주 와드힐 소재), 시티 케미칼(City Chemical) (미국 코네티컷주 웨스트 하벤 소재), 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific) (미국 뉴저지주 페어몬 소재), 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) (미국 미주리주 세인트루이스 소재) 또는 스텐포드 머티리얼스(Stanford Materials) (미국 캘리포니아주 알리소 비에조 소재)와 같은 공급처로부터 구매 가능하다.

<36> 본 발명의 방법에서, 화학식 II의 화합물을 화학적 산화제 및/또는 탈수소화 촉매와 접촉시킨다. 따라서, 화학적 산화제 및 탈수소화 촉매는 각각 그 다른 하나와 함께 사용되거나 또는 그 다른 하나 없이(즉, 다른 하나의 부재 하에) 사용될 수 있다.

<37> 본 발명에서 사용하기에 적합한 화학적 산화제에는 제한 없이 황, 이산화황, 산소, 셀레늄, 2,3-다이클로로-5,6-다이시아노-p-벤조퀴논("DDQ"), 2,3,5,6-테트라클로로-p-벤조퀴논("클로라닐"), 염화알루미늄, 산화비소,

이산화망간, 페리시안화칼륨, 니트로벤젠, 염소, 브롬, 요오드 등이 포함된다.

<38> 본 발명에서 사용될 때 탈수소화 촉매는 균일 촉매 또는 불균일 촉매일 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 탈수소화 촉매는 전형적으로 적어도 하나의 금속 또는 금속 염을 함유하며, 여기서 금속 또는 금속 염은 예를 들어 IVA족, VA족, VIA족, VIIA족, IB족 및 IIB족의 원소 및 상기 원소의 염 [그러한 족은 문헌 [Advanced Inorganic Chemistry by Cotton and Wilkinson, Interscience New York, 2nd Ed. (1966)]과 같은 참고 문헌의 주기율표에 기재된 바와 같음]으로부터 선택된다. 특정 금속 또는 금속 염은 VIII족 원소 및 상기 원소 (예를 들어 철, 코발트 및 니켈)의 염, 및/또는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금을 비롯한 백금족 금속으로부터 선택될 수 있다. 백금족 금속 및 그 염이 바람직하며, 더 바람직한 것은 백금 및 팔라듐과 이들의 염이다. 해면상 금속 촉매가 또한 효과적일 수 있으며, 이는 제한 없이 라니(Raney) 철, 라니 니켈 및 라니 코발트를 포함한다. 라니 니켈이 바람직하다.

<39> 불균일 촉매에서, 금속 또는 금속 염은 충분히 큰 표면적을 갖는 임의의 적합한 지지체 상에 침적될 수 있다. 지지체는 무정형일 수 있거나 또는 결정질 구조를 보유하거나 또는 무정형 부분 및 결정질 부분 둘 모두를 함유할 수 있다. 지지체는 고형 금속 산화물 고형 비-금속 산화물일 수 있으며, 이를 각각은 표면 -OH 기를 갖는다. 그러한 금속 산화물의 예로는 전이 또는 비-전이 금속 또는 임의의 희토류일 수 있는 3가 및 4가 금속으로부터의 것, 예를 들어 알루미나, 티타니아, 산화제이코발트, 지르코니아, 세리아, 산화몰리브덴 및 산화텅스텐이 있다. 전형적인 비-금속 산화물의 예로는 실리카가 있다. 또한, 지지체는 제올라이트 또는 제오타입(zeotype) 물질 - 이는 분자 차원의 채널을 갖는 연장된 네트워크를 생성하도록 산소 원자를 통하여 함께 결합된 4면체로 구성된 구조를 가짐 - 일 수 있다. 제올라이트/제오타입 물질은 외부 또는 내부 표면 상에 SiOH 및 /또는 AlOH 기를 갖는다. 또한, 지지체는 활성탄, 코크스(coke) 또는 목탄일 수 있다. 바람직하게는, 지지체는 알루미나, 실리카, 실리칼라이트, 세리아, 티타니아, 또는 카본, 더 바람직하게는 알루미나, 실리카 또는 카본 중 적어도 하나이다.

<40> 순수하게 사용되든지 또는 용매 중에 사용되든지 간에 액체 암모니아는 전형적으로 화학식 II의 화합물을 당 약 1 내지 약 100몰의 양으로 사용된다. 극성, 비양성자성 용매가 사용될 때, 적합한 용매의 예에는 제한 없이 1,4-다이옥산, 테트라하이드로푸란, 아세톤, 아세토니트릴, 다이메틸포름아미드, 및 피리딘이 포함된다. 1,4-다이옥산에 피리딘을 더한 것과 같은 혼합된 용매가 사용될 수 있지만, 순 암모니아를 사용하는 것이 바람직하다 (용어 "순"은 용매의 부재를 말함).

<41> 반응은 전형적으로 약 200°C 내지 약 300°C의 범위인 온도에서 실행될 수 있다. 반응 시간은 전형적으로 약 3 내지 약 45시간이다. 반응은 바람직하게는 폐쇄된 용기에서 실행된다.

<42> 화학식 I 또는 화학식 III("피리딘 생성물")의 화합물은 원할 경우 단리 및 회수될 수 있다. 그러나, 피리딘 생성물은 또한 반응 혼합물로부터 회수하여 또는 반응 혼합물로부터의 회수 없이 이것을 다른 화합물(예를 들어, 단량체), 또는 올리고머 또는 중합체와 같은 다른 생성물로 전환시키기 위한 추가의 단계에 처해질 수 있다. 따라서 본 발명의 방법의 다른 실시 형태는 (다단계 반응을 포함하는) 반응을 통하여 피리딘 생성물을 다른 화합물, 또는 올리고머 또는 중합체로 전환시키는 방법을 제공한다. 피리딘 생성물은 상기에 설명된 바와 같은 방법에 의해 제조되고, 이어서 예를 들어 그로부터 올리고머 또는 중합체, 예를 들어 아미드 작용기, 이미드 작용기 또는 우레아 작용기를 갖는 것, 또는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이하이드록시-p-페닐렌) 중합체를 제조하기 위한 중합 반응에 처해짐으로써 전환될 수 있다.

<43> 피리딘 생성물, 예를 들어 다이아미노피리딘은, 예를 들어 중합이 반응 조건 하에서 액체이고, 이산(할라이드) 및 다이아미노피리딘 둘 모두를 위한 용매이며, 중합체 생성물에 대하여 평균 또는 부분적 구출 작용을 갖는 유기 화합물에서 용액에서 일어나는 공정에서 이산 (또는 이산 할라이드)과 반응시킴으로써 폴리아미드 올리고머 또는 중합체로 전환될 수 있다. 반응은 중간 정도의 온도에서, 예를 들어 100°C 미만의 온도에서 행해질 수 있으며, 바람직하게는 선택된 용매 중에 또한 용해성인 산 수용체의 존재 하에서 행해진다. 적합한 용매는 메틸에틸 케톤, 아세토니트릴, N,N-다이메틸아세트아미드, 다이메틸 포름아미드 - 5%의 염화리튬을 포함함 - , 및 N-메틸 피롤리돈 - 4차 염화암모늄을 포함함 - , 예를 들어 메틸 트라이-n-부틸 암모늄 클로라이드 또는 메틸-트라이-n-프로필 암모늄 클로라이드를 포함한다. 반응물 성분들의 조합은 상당한 열의 발생을 야기하며, 또한, 고반은 열에너지를 생성한다. 이러한 이유로, 용매 시스템 및 기타 물질은 원하는 온도의 유지를 위하여 냉각이 필요할 때 당해 공정 동안 항상 냉각된다. 전술한 것과 유사한 방법이 미국 특허 제3,554,966호; 미국 특허 제4,737,571호; 및 캐나다 특허 제2,355,316호에 개시되어 있다.

<44> 또한, 피리딘 생성물, 예를 들어 다이아미노피리딘은 예를 들어 용매 중 다이아미노피리딘의 용액이 산 수용체

의 존재 하에서 제1 용매와 불흔화성인 제2 용매 중의 이산 또는 이산 할라이드, 예를 들어 이산 클로라이드의 용액과 접촉되어 두 상의 계면에서 중합이 초래될 수 있는 공정에서 이산 (또는 이산 할라이드)과의 반응에 의해 폴리아미드 올리고머 또는 중합체로 전환될 수 있다. 다이아미노페리딘은, 예를 들어 염기를 포함하는 물에 용해 또는 분산될 수 있으며, 이때 염기는 중합 동안 생성된 산을 중화시키기에 충분한 양으로 사용된다. 수산화나트륨이 산 수용체로서 사용될 수 있다. 이산(할라이드)을 위한 바람직한 용매는 테트라클로로에틸렌, 메틸렌클로라이드, 나프타 및 클로로포름이다. 이산(할라이드)을 위한 용매는 아미드 반응 생성물에 대해서는 상대적 비-용매이고, 아민 용매에서는 상대적으로 불흔화성이어야 한다. 불흔화성의 바람직한 역치는 하기와 같다: 유기 용매는 아민 용매 중에 0.01 중량%와 1.0 중량% 사이보다 크지 않게 용해성이어야 한다. 다이아미노페리딘, 염기 및 물은 함께 첨가되어 격렬하게 교반된다. 교반기의 고 전단 작용이 중요하다. 산 클로라이드의 용액이 상기 수성 슬러리에 첨가된다. 접촉은 일반적으로 0°C 내지 60°C에서, 예를 들어 약 1초 내지 10분 동안, 그리고 바람직하게는 실온에서 5초 내지 5분 동안 수행된다. 중합이 급속하게 일어난다. 전술한 것과 유사한 방법이 미국 특허 제3,554,966호 및 미국 특허 제5,693,227호에 개시되어 있다.

<45>

또한, 페리딘 생성물, 예를 들어 다이아미노페리딘은 (전형적으로 등물량의) 각각의 시약을 공통 용매에 용해시키고, 생성물의 점도가 0.1 내지 2 dL/g의 범위로 될 때까지 100 내지 250°C의 범위의 온도로 이 혼합물을 가열하는 공정에서 사산(tetraacid) (또는 그 할라이드 유도체) 또는 2무수물과의 반응에 의해 폴리아미드 올리고머 또는 중합체로 전환될 수 있다. 적합한 산 또는 무수물은 벤즈하이드롤 3,3',4,4'-테트라카르복실산, 1,4-비스(2,3-다이카르복시페녹시) 벤젠 2무수물, 및 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 2무수물을 포함한다. 적합한 용매는 크레졸, 자일레놀, 다이에틸렌글리콜 다이에테르, 감마-부티로락톤 및 테트라메틸렌설휠을 포함한다. 대안적으로, 폴리아미드-산 생성물은 반응 혼합물로부터 회수되고, 아세트산 무수물과 베타 피콜린의 혼합물과 같은 탈수제와 함께 가열함으로써 폴리아미드로 진척될 수 있다. 전술한 것과 유사한 방법이 미국 특허 제4,153,783호; 미국 특허 제4,736,015호; 및 미국 특허 제5,061,784호에 개시되어 있다.

<46>

또한, 페리딘 생성물, 예를 들어 다이아미노페리딘은 폴리아이소시아네이트와의 반응에 의해 폴리우레아 올리고머 또는 중합체로 전환될 수 있는데, 상기 폴리아이소시아네이트의 대표적인 예에는 톨루엔 다이아이소시아네이트; 메틸렌 비스(페닐 아이소시아네이트); 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트; 페닐렌 다이아이소시아네이트가 포함된다. 반응은 주위 온도에서 격렬하게 교반하면서 둘 모두의 시약을 테트라메틸렌설휠과 클로로포름의 혼합물에 용해시킴에 의한 것과 같이 용액에서 실행될 수 있다. 생성물은 물, 또는 아세톤과 물을 이용하여 분리함으로써 만들어내고, 이어서 진공 오븐에서 건조시킬 수 있다. 전술한 것과 유사한 방법이 미국 특허 제4,451,642호 및 문헌[Kumar, Macromolecules 17, 2463 (1984)]에 개시되어 있다. 또한, 폴리우레아 형성 반응은 보통 산 수용체 또는 완충제를 포함하는 수성 액체에 다이아미노페리딘을 용해시킴에 의한 것과 같이 계면 조건 하에서 실행될 수 있다. 폴리아이소시아네이트는 벤젠, 톨루엔 또는 사이클로헥산과 같은 유기 액체에 용해된다. 중합체 생성물은 격렬한 교반시에 두 상의 계면에서 형성된다. 전술한 것과 유사한 방법이 미국 특허 제4,110,412호 및 문헌[Millich and Carraher, Interfacial Syntheses, Vol. 2, Dekker, New York, 1977]에 개시되어 있다. 또한, 다이아미노페리딘은 미국 특허 제2,816,879호에 개시된 계면 공정에서와 같이 포스젠과의 반응에 의해 폴리우레아로 전환될 수 있다.

<47>

페리딘 생성물, 예를 들어 테트라아미노 페리딘은, 미국 특허 제5,674,969호 (이는 모든 목적을 위해 전체적으로 본 명세서의 일부로서 포함됨)에 개시된 바와 같이 감압 하에서 100°C 초과 내지 최대 약 180°C로 서서히 가열하면서 강한 폴리인산에서 2,5-다이하이드록시테레프탈산을 테트라아미노페리딘의 3염산염-1수화물과 중합시키고, 이어서 물에서 침전시킴으로써; 또는 국제특허 공개 WO 2006/104974호로 공개된, 2005년 3월 28일자로 출원된 미국 가출원 제60/665,737호 (모든 목적을 위해 전체적으로 본 명세서의 일부로서 포함됨)에 개시된 바와 같이, 약 50°C 내지 약 110°C의 온도에서 그리고 이어서 145°C의 온도에서 단량체들을 혼합하여 올리고머를 형성하고, 이어서 약 160°C 내지 약 250°C의 온도에서 올리고머를 반응시킴으로써 페리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이하이드록시-p-페닐렌) 중합체로 전환시킬 수 있다. 그렇게 생성된 페리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이하이드록시-p-페닐렌) 중합체는 예를 들어, 폴리(1,4-(2,5-다이하이드록시) 페닐렌-2,6-페리도[2, 3-d: 5,6-d']비스이미다졸) 중합체, 또는 폴리[(1,4-다이하이드로다이이미다조[4,5-b:4',5'-e]페리딘-2,6-다이일)(2,5-다이하이드록시-1,4-페닐렌)] 중합체일 수 있다. 그러나, 그 페리도비스이미다졸 부분은 벤조비스이미다졸, 벤조비스티아졸, 벤조비스옥사졸, 페리도비스티아졸 및 페리도비스옥사졸 중 하나 이상에 의해 대체될 수 있으며; 그 2,5-다이하이드록시-p-페닐렌 부분은 아이소프탈산, 테레프탈산, 2,5-페리딘 다이카르복실산, 2,6-나프탈렌 다이카르복실산, 4,4'-다이페닐 다이카르복실산, 2,6-퀴놀린 다이카르복실산, 및 2,6-비스(4-카르복시페닐)페리도비스이미다졸 중 하나 이상의 유도체에 의해 대체될 수 있다.

실시예

<48>

본 발명의 방법의 유리한 특질 및 효과를 하기에 설명한 바와 같이 일련의 실시예 (실시예 1 내지 실시예 11)에서 알아볼 수 있다. 실시예가 기초로 하는 이들 방법의 실시 형태는 단지 예시적이며, 본 발명을 예시하기 위한 이들 실시 형태의 선택은 이들 실시예에 개시되지 않은 조건, 배열, 접근법, 단계, 기술, 구성 또는 반응물이 이들 방법의 실시에 적합하지 않거나, 또는 이들 실시예에 개시되지 않은 요지가 첨부된 청구의 범위 및 그 등가물의 범주로부터 배제됨을 나타내는 것은 아니다.

<49>

재료.

<50>

하기 재료를 실시예에서 사용하였다. 글루타로니트릴 (99%) 및 2-메틸글루타로니트릴 (99%)과 같은 모든 상업적 시약을 알드리치(Aldrich)로부터 입수하였고, 달리 나타내지 않으면 받은 대로 사용하였다. 팔라듐 (활성탄 상의 10 중량%) 또는 백금 (활성탄 상의 5 중량%) 슬러리 촉매를 알드리치로부터 입수하였고, 달리 나타내지 않으면 이를 모든 실험에 사용하였다. 무수 암모니아 (99.99%)를 메서(Messer) (GTS)로부터 입수하였고, 2,4-비스(다이메틸아미노)펜坦다이니트릴을 문헌[Meerssche et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1988, 1045-52]에 보고된 절차에 따라 제조하였다.

<51>

방법

<52>

이 반응의 전환율 및 선택성은 사용한 조건 및 촉매에 의해 영향을 받는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 생성물 P에 대한 "선택성"은 최종 생성물 믹스 중 P의 몰 분율 또는 몰 백분율을 나타낸다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "전환율"은 이론적 양의 분율 또는 백분율로서 얼마나 많은 반응물이 소모되었는지를 나타낸다. 따라서 전환율에 선택성을 곱한 값은 P의 최대 "수율"과 동일하며; "순 수율"로도 불리는 실제 수율은 보통 단리, 취급, 건조 등과 같은 활동의 과정에서 샘플 손실이 발생하기 때문에 이보다 다소 적을 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "순도"는 수중의 단리된 샘플의 얼마만큼의 백분율이 실제로 명시된 물질인지를 나타낸다.

<53>

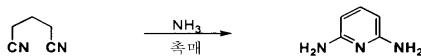
달리 명시되지 않으면, ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 각각 500 및 100 MHz (CCAS)에서 기록하였다. 달리 명시되지 않으면, 내부 표준 [각각 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT) 및 트라이에틸렌글리콜다이에틸에테르(TEE)]을 사용하여 ^1H NMR 스펙트럼 적분 및/또는 기체 크로마토그래피 (FID 검출기를 갖춘 HP5890 시리즈 II)에 의해, 반응한 글루타로니트릴(GN)의 몰 분율을 기초로 하여 전환율 퍼센트를 결정하고 반응에서 생성된 2,6-다이아미노페리딘(DAP) 또는 2,6-다이아미노-3-메틸페리딘(DAMP)의 몰 분율을 기초로 하여 수율을 결정하였다.

<54>

약어의 의미는 다음과 같다: "DAP"는 2,6-다이아미노페리딘을 의미하며, "eq."는 당량을 의미하며, "GN"은 글루타로니트릴을 의미하며, "h"는 시간을 의미하며, "g"는 그램을 의미하며, "mg"는 밀리그램을 의미하며, "mmol"은 밀리몰을 의미하며, "MPa"는 메가파스칼을 의미하며, "wt%"는 중량 퍼센트(백분율)를 의미하며, "psi"는 제곱 인치 당 파운드(pounds per square inc)를 의미하며, "MHz"는 메가헤르츠를 의미하며, "NMR"은 핵 자기 공명 분광법을 의미하며, "Pd · C"는 탄소상 팔라듐(palladium on carbon) 촉매를 의미하며, "Pt · C"는 탄소상 백금(platinum on carbon) 촉매를 의미하며, "GC/MS"는 기체 크로마토그래피/질량 분석법을 의미한다.

<55>

실시예 1 내지 실시예 9는 하기 반응에 의한 2,6-다이아미노페리딘의 제조를 보여준다:



<56>

실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4에서는 NH_3 의 농도를 변화시킨다. 실시예 5, 실시예 6 및 실시예 7에서는 촉매의 양을 변화시킨다. 실시예 8에서는 촉매 및 NH_3 둘 모두의 상이한 양을 사용한다. 실시예 9에서는 Pt 촉매를 Pd 대신 사용한다.

<58>

실시예 1

<59>

글루타로니트릴 (3.0 g, 31.9 mmol, 1 eq.)을 400 ml 하스텔로이(Hastelloy) 쉐이커 오토클레이브(shaker autoclave) - 여기에 액체 NH_3 (1.0 g, 58.7 mmol, 1.8 eq.)을 첨가함 -에서 Pd · C (3.39 g, 3.19 mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 10 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하고, 대략 0.62 MPa(90 psi)의 반응 압력을 유지하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH_3 을 N_2 퍼지에 의해 제거하였

다. 조 혼합물을 200 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 중력 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 95% 초과여서 2.43 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 7.6%의 순 수율로 생성하였다.

<60> 실시예 2

<61> 글루타로니트릴 (3.0 g, 31.9 mmol, 1 eq.)을 400 ml 하스텔로이 쉐이커 오토클레이브 - 여기에 액체 NH₃(11.0 g, 0.65 mmol, 20.2 eq.)을 첨가함 - 에서 Pd · C (3.39 g, 3.19 mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 10 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하고, 대략 5.5 MPa(800 psi)의 반응 압력을 유지하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 200 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 중력 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 95% 초과여서 2.07 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 6.5%의 순 수율로 생성하였다.실시예 3

<62> 글루타로니트릴 (3.0 g, 31.9 mmol, 1 eq.)을 400 ml 하스텔로이 쉐이커 오토클레이브 - 여기에 액체 NH₃(33.0 g, 1.94 mmol, 60.7 eq.)을 첨가함 - 에서 Pd · C (3.39 g, 3.19 mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 10 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하고, 대략 11.7 MPa(1700 psi)의 반응 압력을 유지하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 200 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 중력 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 95% 초과여서 5.51 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 17.3%의 수율로 생성하였다.

<63> 실시예 4

<64> 글루타로니트릴 (3.0 g, 31.9 mmol, 1 eq.)을 400 ml 하스텔로이 쉐이커 오토클레이브 - 여기에 액체 NH₃(43.5 g, 2.55 mmol, 80.1 eq.)을 첨가함 - 에서 Pd · C (3.39 g, 3.19 mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 10 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하고, 대략 14.5 MPa(2100 psi)의 반응 압력을 유지하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 200 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 중력 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 95% 초과여서 1.68 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 5.3%의 순 수율로 생성하였다.

<65> 실시예 5

<66> 글루타로니트릴 (3.0 g, 31.9 mmol, 1 eq.)을 400 ml 하스텔로이 쉐이커 오토클레이브 - 여기에 액체 NH₃(33.0 g, 1.94 mmol, 60.7 eq.)을 첨가함 - 에서 Pd · C (0.34 g, 0.32 mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 1 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하고, 대략 12.4 MPa(1800 psi)의 반응 압력을 유지하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 200 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 중력 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 95% 초과여서 0.05 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 0.2%의 순 수율로 생성하였다.실시예 6

<67> 글루타로니트릴 (3.0 g, 31.9 mmol, 1 eq.)을 400 ml 하스텔로이 쉐이커 오토클레이브 - 여기에 액체 NH₃(33.0 g, 1.94 mmol, 60.7 eq.)을 첨가함 - 에서 Pd · C (1.70 g, 1.60 mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 5 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하고, 대략 12.4 MPa(1800 psi)의 반응 압력을 유지하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 200 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 중력 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 95% 초과여서 4.86 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 15.5%의 순 수율로 생성하였다.

<68> 실시예 7

<69> 글루타로니트릴 (3.0 g, 31.9 mmol, 1 eq.)을 400 ml 하스텔로이 쉐이커 오토클레이브 - 여기에 액체 NH₃(33.0 g, 1.94 mmol, 60.7 eq.)을 첨가함 - 에서 Pd · C (6.79 g, 6.38 mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 20 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하고, 대략 12.4 MPa(1800 psi)의 반응 압력을 유지하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 200 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 중력 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 95% 초과여서 4.466 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 14.6%의 순 수율로 생성하였다.

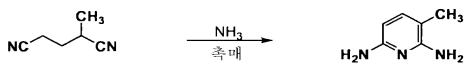
<70> 실시예 8

글루타로니트릴 (3.0 g, 31.9 mmol, 1 eq.)을 400 ml 하스텔로이 쉐이커 오토클레이브 - 여기에 액체 NH₃(43.5 g, 2.55 mmol, 80.1 eq.)을 첨가함 -에서 Pd · C (6.79 g, 6.38 mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 20 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하고, 대략 15.2 MPa(2200 psi)의 반응 압력을 유지하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 200 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 중력 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 95% 초과여서 5.22 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 16.5%의 수율로 생성하였다.

<72> 실시예 9

글루타로니트릴 (94 mg, 1.0 mmol, 1 eq.)을 10 ml 하스텔로이 쉐이커 튜브 - 여기에 액체 NH₃(1.0 g, 58.7 mmol, 59 eq.)을 첨가함 -에서 Pt · C (390 mg, 0.1 mmol, 탄소상의 5 wt%의 Pt 10 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 10 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 시린지 여과(syringe filtration)에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 글루타로니트릴의 전환율은 97.2%여서 0.06 mmol의 2,6-다이아미노페리딘을 4.8%의 순 수율로 생성하였다.

<74> 실시예 10은 하기 반응에 의한 3-메틸페리딘-2,6-다이아민의 제조를 보여준다:

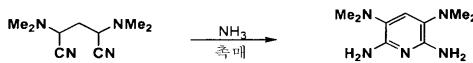


<75>

<76> 실시예 10

2-메틸글루타로니트릴을 10 ml 하스텔로이 쉐이커 오토클레이브 - 여기에 액체 NH₃을 첨가함 -에서 Pd · C (탄소상의 10 wt%의 Pd 5 mol%)와 조합하였다. 이 혼합물을 200°C에서 45시간 동안 가열하였다. 이 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여분의 NH₃을 N₂ 퍼지에 의해 제거하였다. 조 혼합물을 10 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 시린지 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 2-메틸글루타로니트릴의 전환율은 100%여서 0.02 mmol의 3-메틸페리딘-2,6-다이아민을 2.3%의 순 수율로 생성하였다.

<78> 실시예 11은 하기 반응에 의한 새로운 화합물의 제조를 보여준다:



<79>

<80> 실시예 11

2,4-비스(다이메틸아미노)펜탄다이니트릴 (95 mg, 0.53 mmol, 1 eq.)을 10 ml 하스텔로이 쉐이커에서 Pd · C (56 mg, 5.3×10^{-2} mmol, 탄소상의 10 wt%의 Pd 10 mol%) 및 무수 NH₃ (1 g, 0.60 mol, 113.0 eq.)과 조합하였다. 조 혼합물을 10 ml의 무수 메탄올에 혼탁시키고, 촉매를 시린지 여과에 의해 제거하고, 조 반응 혼합물을 진공에서 농축시켰다. 2,4-비스(다이메틸아미노)펜탄다이니트릴 전환율은 95% 초과였다. 생성물, N³,N³,N⁵,N⁵-테트라메틸페리딘-2,3,5,6-테트라아민 (M⁺ 195)을 GC/MS로 검출하였다.

<82> 본 발명의 방법의 소정의 특징부들이 다양한 그러한 특징부들을 함께 조합한 하나 이상의 특정 실시 형태와 관련하여 본 명세서에서 설명된다. 그러나, 본 발명의 범주는 임의의 특정 실시 형태 내의 소정의 특징부만의 설명에 의해 제한되지 않으며, 본 발명은 또한 (1) 임의의 설명된 실시 형태의 모든 특징부들보다 적은 하위 조합(subcombination)(그러한 하위 조합은 그 하위 조합을 형성하기 위하여 생략되는 특징부가 없음에 의해 특징지워질 수 있음); (2) 임의의 설명된 실시 형태의 조합 내에 개별적으로 포함된 각각의 특징부; 및 (3) 둘 이상의 설명된 실시 형태의 선택된 특징부만을, 선택적으로는 본 명세서의 어딘가 다른 곳에 개시된 다른 특징부와 함께, 그룹화하여 형성된 특징부들의 다른 조합을 포함한다.

<83> 본 명세서에서, 명백하게 달리 기술되거나 용법 관계에 의해 반대로 표시되지 않으면, 본 발명의 주제의 실시 형태가 소정의 특징부 또는 요소를 포함하거나, 함유하거나, 갖거나, 이로 이루어지거나 이에 의해 또는 이로

구성되는 것으로서 기술되거나 설명된 경우에, 명백하게 기술되거나 설명된 것들에 더하여 하나 이상의 특징부 또는 요소가 실시 형태에 존재할 수 있다. 그러나, 본 발명의 주제의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부 또는 요소가 실시 형태 내에 존재하지 않는다. 본 발명의 주제의 추가의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서 또는 그의 가상의 변형에서는 구체적으로 기술되거나 설명된 특징부 또는 요소만이 존재한다.