



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0129737  
 (43) 공개일자 2017년11월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 51/09* (2006.01) *C07C 57/04* (2006.01)  
*C08G 63/08* (2006.01) *C08G 63/82* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C07C 51/09* (2013.01)  
*C07C 57/04* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7025873
- (22) 출원일자(국제) 2016년02월12일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년09월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/017868
- (87) 국제공개번호 WO 2016/130993  
 국제공개일자 2016년08월18일
- (30) 우선권주장  
 62/116,325 2015년02월13일 미국(US)

- (71) 출원인  
**노보머, 인코포레이티드**  
 미국 매사추세츠주 02114 보스턴 스위트 300 보우  
 도인 스퀘어 1
- (72) 발명자  
**파머 제이 제이.**  
 미국 매사추세츠주 02114 보스턴 스위트 300 보든  
 스퀘어 1 노보머 인코포레이티드  
**게일바흐 피터**  
 미국 위스콘신주 53703 매디슨 에이피티. 1 이스  
 트 데이턴 스트리트 1225  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **아크릴산의 제조 방법**

**(57) 요약**

베타 프로피오락톤의 아크릴산으로의 전환을 위한 통합된 공정이 제공된다. 아크릴산의 제조를 위한 시스템이 또한 제공된다.

(52) CPC특허분류

*C08G 63/08* (2013.01)

*C08G 63/823* (2013.01)

(72) 발명자

**셰리 카일**

미국 매사추세츠주 02114 보스턴 스위트 300 보든  
스퀘어 1 노보머 인코포레이티드

**수크라즈 사데쉬 에이치.**

미국 매사추세츠주 02114 보스턴 스위트 300 보든  
스퀘어 1 노보머 인코포레이티드

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아크릴산의 제조 방법으로서,

- (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- (b) 상기 공급원료 스트림을 반응 영역에 보내는 단계;
- (c) 상기 반응 영역에서 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키는 단계;
- (d) 상기 반응 영역에서 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부를 폴리(프로피오락톤)으로 중합시키는 단계(여기서, 상기 반응 영역의 온도는 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상이다);
- (e) 상기 반응 영역에서 상기 폴리(프로피오락톤)을 열분해하여 아크릴산을 제조하는 단계; 및
- (f) 상기 반응 영역으로부터 상기 아크릴산을 포함하는 아크릴산 생성물 스트림을 인출(withdrawing)하는 단계를 포함하고;

여기서, 단계 (b) 및 (e)는 동일한 반응 영역에서 발생하는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아크릴산 생성물 스트림의 일부를 포함하는 리턴 루프(return loop)를 상기 반응 영역으로 향하게 하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 아크릴산의 리턴 루프가 상기 공급원료 스트림과 합쳐지는, 방법.

#### 청구항 4

아크릴산의 제조 방법으로서,

- (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- (b) 상기 공급원료 스트림을 제1 반응 영역에 보내는 단계;
- (c) 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키는 단계;
- (d) 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부를 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림으로 중합시키는 단계(여기서, 상기 제1 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 형성을 촉진시키는 온도에서 유지된다);
- (e) 상기 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림을 제2 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 상기 제2 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 열분해가 아크릴산을 제조하도록 하는 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지된다); 및
- (f) 상기 제2 반응 영역으로부터의 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역이 압출기 반응기 내에 존재하는, 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 압출기 반응기가 상기 제1 반응 영역과 제2 반응 영역 사이에 온도 구배를 제공하는, 방법.

**청구항 7**

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 압출기 반응기가 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상에서 말단 온도 (terminal temperature)를 갖는, 방법.

**청구항 8**

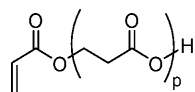
제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 반응 영역으로부터 생성된 열을 포획하는 단계, 및 상기 열을 다른 공정으로 보내는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 열을 상기 제2 반응 영역으로 보내는, 방법.

**청구항 10**

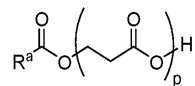
제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합 촉매가 하기 화학식의 화합물의 염인, 방법:



여기서, p는 0 내지 9이다.

**청구항 11**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합 촉매가 하기 화학식의 화합물의 염인, 방법:



여기서, p는 0 내지 9이고, R<sup>a</sup>는 비휘발성 모이어티이다.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합 촉매가 불균질인, 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 모든 아크릴산 생성물 스트림의 제거 후, 상기 중합 촉매가 염 또는 용융물로서 잔류하는, 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 염 또는 용융물을 상기 반응 영역에 재사용하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료 스트림이 고비점 용매를 포함하거나 고비점 용매와 혼합되는, 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 반응 영역으로부터 상기 중합 촉매의 재사용 스트림을 인출하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아크릴산 생성물 스트림의 일부의 리턴 루프를 상기 반응 영역으로 향하게 하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료 스트림이 순수한(neat) 것인, 방법.

**청구항 19**

베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키기 위한 시스템으로서:

- (a) 베타 프로피오락톤; 및
- (b) 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매를 포함하고,

여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상에서, 베타 프로피오락톤이 상기 양이온성 고체 촉매의 존재하에 폴리(프로피오락톤)으로 중합되기 시작하고, 상기 폴리(프로피오락톤)이 동시에 아크릴산으로 열분해되고,

동일계내 형성된 아크릴산은 베타 프로피오락톤이 폴리(프로피오락톤)으로 중합되는 상기 반응을 유지하는, 시스템.

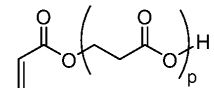
**청구항 20**

베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키기 위한 시스템으로서,

- (a) 베타 프로피오락톤(BPL) 및 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매를 포함하는 반응 영역(여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)(PPL)의 열분해 온도 이상에서, BPL은 PPL로 중합되기 시작하고, 상기 PPL은 동시에 아크릴산으로 열분해된다); 및
- (b) 상기 반응 영역에 아크릴산을 제공하기 위한 리턴 루프를 포함하는, 시스템.

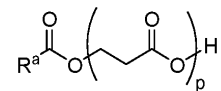
**청구항 21**

제19항 또는 제20항에 있어서, 상기 카복실레이트 염이 하기 화학식의 화합물의 염:



(여기서, p는 0 내지 9이다); 또는

하기 화학식의 화합물의 염:



(여기서, p는 0 내지 9이고, R<sup>a</sup>는 비휘발성 모이어티이다)

인, 시스템.

**발명의 설명**

**기술 분야**

관련 출원의 교차 참조

[0001]

[0002] 본 출원은, 이의 전문이 참조로서 본원에 도입된 2015년 2월 13일에 출원된 미국 가특허출원 번호 62/116,325에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 분야

[0004] 본 발명의 개시는 일반적으로 아크릴산의 제조, 및 보다 특히 베타 프로피오락톤으로부터 아크릴산의 제조에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 초흡수성(superabsorbent) 중합체(SAP)는 일회용 위생 제품에서 차수형 케이블까지의 범위의 다양한 산업적 및 소비자 분야에서 사용된다. SAP는 아크릴산의 중합에 의해 가장 통상적으로 제조된다. 아크릴산 제조는 광범위한 비용 효율을 갖고 다양한 순도의 아크릴산을 수득하는 다양한 방법을 사용하는 대규모 산업이다. 아크릴산 시장의 크기 및 아크릴산의 다운스트림 적용의 중요성을 고려할 때, 증가된 효율을 갖는 아크릴산의 제조 방법이 필요하다.

[0006] 베타 프로피오락톤(BPL)이 BPL을 각각 하이드라크릴산(3-하이드록시 프로피온산) 또는 하이드라크릴산 에스테르로 개방하는 촉매로서 작용하는 물 또는 알콜의 존재하에 가열하여 아크릴산(AA)으로 전환되는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 이들 방법은 빙 아크릴산(GAA)의 제조에 부적당하며, 그 이유는 반응을 촉매하는데 사용되는 물 또는 알콜이 아크릴산 스트림을 오염시킬 수 있기 때문이다. 따라서, 아크릴산을 제조하는 대안적인 방법이 요구된다.

**발명의 내용**

[0007] 간단한 요지

[0008] 일부 측면에서,

[0009] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;

[0010] (b) 상기 공급원료 스트림을 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 적합한 중합 촉매와 접촉시키고, 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부는 폴리(프로피오락톤)으로 전환된다);

[0011] (c) 상기 반응 영역을 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지하여 폴리(프로피오락톤)의 열분해가 아크릴산을 제조하도록 하는 단계; 및

[0012] (d) 상기 반응 영역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계

[0013] 를 포함하는 아크릴산의 제조 방법이 제공되고;

[0014] 여기서, 단계 (b) 및 (c)는 동일한 반응 영역에서 발생한다.

[0015] 다른 측면에서,

[0016] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;

[0017] (b) 상기 공급원료 스트림을 제1 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키고, 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부는 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림으로 전환되고, 상기 제1 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 형성에 적합한 온도에서 유지된다);

[0018] (c) 상기 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림을 제2 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 상기 제2 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지되어 폴리(프로피오락톤)의 열분해가 아크릴산을 제조하도록 한다); 및

[0019] (d) 상기 제2 반응 영역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계

[0020] 를 포함하는, 아크릴산의 제조 방법이 제공된다.

[0021] 다른 측면에서,

[0022] (a) 베타 프로피오락톤; 및

[0023] (b) 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매

- [0024] 를 포함하는, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 시스템이 제공되고;
- [0025] 여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상에서, 베타 프로피오락톤은 양이온성 고체 촉매의 존재하에 폴리(프로피오락톤)으로 중합되기 시작하고, 이로서 폴리(프로피오락톤)은 동시에 아크릴산으로 열분해되고;
- [0026] 동일계내 형성된 아크릴산은 베타 프로피오락톤을 폴리(프로피오락톤)으로 중합시키는 반응을 유지한다.
- [0027] 또한 다른 측면에서,
- [0028] (a) 베타 프로피오락톤(BPL) 및 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매를 포함하는 반응 영역(여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)(PPL)의 열분해 온도 이상에서, BPL은 PPL로 중합되고, 이로서 PPL은 동시에 아크릴산으로 열분해된다); 및
- [0029] (b) 상기 반응 영역에 아크릴산을 제공하기 위한 리턴 루프
- [0030] 를 포함하는, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 시스템이 제공된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0031] 정의
- [0032] 특정 관능 그룹 및 화학 용어의 정의는 하기에 보다 상세하게 기술된다. 화학 원소는 원자 주기율표(the Periodic Table of the Elements, CAS version, Handbook of Chemistry and Physics, 75<sup>th</sup> Ed.)에 따라서 표지 뒷면에서 확인되고, 특정 관능 그룹은 일반적으로 본원에 기재된 바와 같이 정의된다. 추가로, 유기 화학, 뿐만 아니라 특정 관능성 모이어티(moiety) 및 반응성의 일반적 원리는, 문헌에 기재된다[참조: Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March March's Advanced Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3<sup>rd</sup> Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987].
- [0033] 본원에 사용된 용어 "할로" 및 "할로겐"은 불소(플루오로, -F), 염소(클로로, -Cl), 브롬(브로모, -Br), 및 요오드(요오도, -I)로부터 선택된 원자를 언급한다.
- [0034] 본원에 사용된 용어 "지방족" 또는 "지방족 그룹"은 탄화수소 모이어티를 나타내고, 이는 직쇄(즉, 비분지형), 분지형, 또는 사이클릭(융합된, 브릿징(bridging), 및 스피로-융합된 폴리사이클릭)일 수 있고, 완전 포화될 수 있거나, 하나 이상의 불포화 단위를 포함하지만, 방향족이 아니다. 일부 변형에서, 지방족 그룹은 비분지형 또는 분지형이다. 다른 변형에서, 지방족 그룹은 사이클릭이다. 달리 명시하지 않는 한, 일부 변형에서, 지방족 그룹은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 5개의 탄소 원자를 포함하고, 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 또한 다른 양태에서 지방족 그룹은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하고, 또한 다른 양태에서 지방족 그룹은 1 내지 2개의 탄소 원자를 포함한다. 적합한 지방족 그룹은, 예를 들면, 선형 또는 분지형, 알킬, 알케닐, 및 알키닐 그룹, 및 이의 하이브리드를 포함하고, 예를 들면, (사이클로알킬)알킬, (사이클로알케닐)알킬 또는 (사이클로알킬)알케닐이다.
- [0035] 본원에 사용된 용어 "헤테로지방족"은 지방족 그룹을 언급하고, 여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 독립적으로 산소, 황, 질소, 인, 또는 붕소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 원자로 교체된다. 일부 양태에서, 1 또는 2개의 탄소 원자는 독립적으로 산소, 황, 질소, 또는 인 중 하나 이상에 의해 교체된다. 헤테로지방족 그룹은 치환되거나 비치환된, 분지형 또는 비분지형, 사이클릭 또는 아사이클릭일 수 있고, "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클로지방족," 또는 "헤테로사이클릭" 그룹을 포함한다. 일부 변형에서, 헤테로지방족 그룹은 분지형 또는 비분지형이다. 다른 변형에서, 헤테로지방족 그룹은 사이클릭이다. 또한 다른 변형에서, 헤테로지방족 그룹은 아사이클릭이다.
- [0036] 본원에 사용된 용어 "아크릴레이트" 또는 "아크릴레이트들"은 아실 카보닐에 인접한 비닐 그룹을 갖는 임의의 아실 그룹을 언급한다. 용어는 모노-, 디- 및 트리-치환된 비닐 그룹을 포함한다. 아크릴레이트는, 예를 들면, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에타크릴레이트, 신나메이트 (3-페닐아크릴레이트), 크로토네이트, 티글

레이트, 및 세네시오에이트를 포함할 수 있다.

- [0037] 본원에 사용된 용어 "조 아크릴산" 및 "빙 아크릴산"은 각각 비교적 낮은 및 높은 순도의 아크릴산을 기술한다. 조 아크릴산(또한 공업용 아크릴산으로 언급됨)은 94중량%의 전형적 최소 총 순도 수준을 갖고, 페인트, 접착제, 텍스타일, 종이, 가죽, 섬유, 및 플라스틱 첨가제 적용을 위한 아크릴산 에스테르를 제조하는데 사용할 수 있다. 빙 아크릴산은 98% 내지 99.99% 범위의 전형적 총 순도 수준을 갖고, 일회용 기저귀, 트레이닝 팬츠, 성인용 실금 속옷 및 생리대에서 초흡수성 중합체(SAP)를 위한 폴리아크릴산을 제조하는데 사용할 수 있다. 폴리아크릴산은 또한 종이 및 물 처리용 조성물에서, 및 세제 공-빌더(detergent co-builder) 적용에서 사용된다. 일부 변형에서, 아크릴산은 적어도 98%, 적어도 98.5%, 적어도 99%, 적어도 99.1%, 적어도 99.2%, 적어도 99.3%, 적어도 99.4%, 적어도 99.5%, 적어도 99.6%, 적어도 99.7%, 적어도 99.8%, 또는 적어도 99.9%; 또는 99% 내지 99.95%, 99.5% 내지 99.95%, 99.6% 내지 99.95%, 99.7% 내지 99.95%, 또는 99.8% 내지 99.95%의 순도를 갖는다.
- [0038] 빙 아크릴산 중 불순물은 아크릴산 중합체(PAA)로 높은 정도의 중합을 수행할 수 있는 범위까지 감소되고, 최종 적용에서 부산물로부터의 유해한 효과를 피한다. 예를 들면, 아크릴산 중 알데히드 불순물은 중합을 저해하고 중합된 아크릴산을 변색시킬 수 있다. 말레산 무수물 불순물은 목적하지 않는 공중합체를 형성하고, 이는 중합체 특성에 유해할 수 있다. 중합에 참여하지 않는 카복실산, 예를 들면, 포화된 카복실산은 PAA 또는 SAP-함유 제품의 최종 냄새에 영향을 미칠 수 있고, 및/또는 이의 용도를 손상시킬 수 있다. 예를 들면, 약취는 아세트산 또는 프로피온산을 포함하는 SAP로부터 발생할 수 있고, 피부 자극은 포름산을 포함하는 SAP로부터 초래될 수 있다. 석유-계 아크릴산으로부터의 불순물의 감소 또는 제거는, 석유-계 조 아크릴산 또는 석유-계 빙 아크릴산을 제조하는지에 상관없이, 고가이다. 이러한 고가 단단계 증류 및/또는 추출 및/또는 결정화 단계가 일반적으로 사용된다(예를 들면, 미국 특허 번호 5,705,688 및 6,541,665에 기재됨).
- [0039] 본원에 사용된 용어 "중합체"는 다중 반복 단위를 포함하는 분자를 언급한다. 일부 변형에서, 중합체는 비교적 분자량의 분자이고, 이의 구조는 비교적 저 분자량의 분자로부터 실제로 또는 개념상으로 유도된 단위의 다중 반복을 포함한다. 일부 양태에서, 중합체는 단지 하나의 단량체 종(예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드)으로 이루어진다. 일부 양태에서, 중합체는 하나 이상의 에폭사이드의 공중합체, 삼원공중합체, 헤테로중합체, 블록공중합체, 또는 테이퍼드(tapered) 헤테로중합체이다. 하나의 변형에서, 중합체는 공중합체, 삼원공중합체, 헤테로중합체, 블록공중합체, 또는 2개 이상의 단량체의 테이퍼드 헤테로중합체일 수 있다.
- [0040] 본원에 사용된 용어 "불포화"는 모이어티가 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 갖는 것을 의미한다.
- [0041] 용어 "사이클로지방족", "카보사이클", 또는 "카보사이클릭"은, 단독으로 또는 더 큰 모이어티의 부분으로서 사용되어, 3 내지 12원을 갖는 본원에 기재된 포화 또는 부분 불포화 사이클릭 지방족 모노사이클릭, 바이사이클릭, 또는 폴리사이클릭 환 시스템을 언급하고, 여기서, 상기 지방족 환 시스템은 상기 정의되고 본원에 기재된 바와 같이 임의로 치환된다. 사이클로지방족 그룹은, 예를 들면, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥세닐, 사이클로헥세닐, 사이클로헵틸, 사이클로헵테닐, 사이클로옥틸, 사이클로옥테닐, 및 사이클로옥타디에닐을 포함한다. 일부 양태에서, 사이클로알킬은 3 내지 6개의 탄소를 갖는다. 용어 "사이클로지방족", "카보사이클" 또는 "카보사이클릭"은 또한 하나 이상의 방향족 또는 비방향족 환에 융합된 지방족 환을 포함하고, 예를 들면, 데카하이드로나프틸 또는 테트라하이드로나프틸이고, 여기서, 라디칼 또는 부착점은 지방족 환 상에 존재한다. 일부 양태에서, 카보사이클릭 그룹은 바이사이클릭이다. 일부 양태에서, 카보사이클릭 그룹은 트리사이클릭이다. 일부 양태에서, 카보사이클릭 그룹은 폴리사이클릭이다.
- [0042] 본원에 사용된 용어 "알킬"은 포화 탄화수소 라디칼을 언급한다. 일부 변형에서, 알킬 그룹은 단일 수소 원자를 제거하여 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 모이어티로부터 유도된 포화, 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼이다. 달리 명시하지 않는 한, 일부 변형에서, 알킬 그룹은 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소 원자를 포함하고, 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 또한 다른 양태에서 알킬 그룹은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하고, 또한 다른 양태에서 알킬 그룹은 1 내지 2개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬 라디칼은, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소-부틸, 2급-부틸, 2급-펜틸, 이소-펜틸, 3급-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2급-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-운데실, 및 도데실일 수 있다.
- [0043] 본원에 사용된 용어 "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1가 그룹을 나타낸다. 일부 변형에서, 알케닐 그룹은 단일 수소 원자의 제거에 의해 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄

지방족 모이어티로부터 유도된 1가 그룹이다. 달리 명시하지 않는 한, 일부 변형에서, 알케닐 그룹은 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 5개의 탄소 원자를 포함하고, 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 또한 다른 양태에서 알케닐 그룹은 2 내지 3개의 탄소 원자를 포함하고, 또한 다른 양태에서 알케닐 그룹은 2개의 탄소 원자를 포함한다. 알케닐 그룹은, 예를 들면, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 1-메틸-2-부텐-1-일을 포함한다.

[0044] 본원에 사용된 용어 "알키닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 1가 그룹을 언급한다. 일부 변형에서, 알키닐 그룹은 단일 수소 원자의 제거에 의해 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 모이어티로부터 유도된 1가 그룹이다. 달리 명시하지 않는 한, 일부 변형에서, 알키닐 그룹은 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 5개의 탄소 원자를 포함하고, 일부 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 또한 다른 양태에서 알키닐 그룹은 2 내지 3개의 탄소 원자를 포함하고, 또한 다른 양태에서 알키닐 그룹은 2개의 탄소 원자를 포함한다. 대표적인 알키닐 그룹은, 예를 들면, 에티닐, 2-프로피닐(프로파길), 및 1-프로피닐을 포함한다.

[0045] 본원에 사용된 용어 "카보사이클" 및 "카보사이클릭 환"은 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 모이어티를 언급하고, 여기서, 상기 환은 단지 탄소 원자를 포함한다. 달리 명시하지 않는 한, 카보사이클은 포화, 부분 불포화 또는 방향족일 수 있고, 3 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 대표적인 카보사이클은, 예를 들면, 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 바이사이클로[2,2,1]헵탄, 노르보르넨, 페닐, 사이클로헥센, 나프탈렌, 및 스피로[4.5]데칸을 포함한다.

[0046] 용어 "아릴"은 단독으로 또는 "아르알킬", "아르알콕시", 또는 "아릴옥시알킬"에서와 같이 더 큰 모이어티의 부분으로서 사용되어, 총 5 내지 20 환 원을 갖는 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 환 시스템을 언급하고, 여기서, 시스템에서 적어도 하나의 환은 방향족이고, 시스템에서 각 환은 3 내지 12 환 원을 포함한다. 용어 "아릴"은 용어 "아릴 환"과 상호교환되어 사용될 수 있다. 일부 양태에서, "아릴"은, 예를 들면, 페닐, 나프틸, 및 안트라실을 포함하는 방향족 환 시스템을 언급하고, 이는 하나 이상의 치환체를 가질 수 있다. 또한 방향족 환이 하나 이상의 추가의 환에 융합된 그룹, 예를 들면, 벤조푸라닐, 인다닐, 프탈리미딜, 나프티미딜, 페난트리디닐, 및 테트라하이드로나프틸이 본원에 사용된 용어 "아릴"의 범위 내에 포함된다.

[0047] 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는, 단독으로 또는 예를 들면, "헤테로아르알킬", 또는 "헤테로아르알콕시"에서와 같이 더 큰 모이어티의 부분으로서 사용되어, 5 내지 14개의 환 원자, 바람직하게는 5, 6, 9 또는 10개의 환 원자를 갖고; 사이클릭 배열에 공유된 6, 10, 또는 14개의 pi( $\pi$ ) 전자를 갖고; 탄소 원자 이외에, 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 그룹을 언급한다. 용어 "헤테로원자"는 질소, 산소, 또는 황을 언급하고, 질소 또는 황의 임의의 산화된 형태, 및 염기성 질소의 임의의 사금화된 형태를 포함한다. 헤테로아릴 그룹은, 예를 들면, 티에닐, 푸라닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 티아디아졸릴, 피리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 인돌리지닐, 푸리닐, 나프티리디닐, 벤조푸라닐 및 프테리디닐을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는, 또한 헤테로방향족 환이 하나 이상의 아릴, 사이클로지방족, 또는 헤테로사이클릭 환에 융합된 그룹을 포함하고, 여기서, 라디칼 또는 부착점은 헤테로방향족 환 상에 존재한다. 이의 예는 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀살리닐, 4H-퀴놀리지닐, 카바졸릴, 아크리디닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 및 피리도[2,3-b]-1,4-옥사진-3(4H)-온을 포함한다. 헤테로아릴 그룹은 모노- 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로아릴"은 용어 "헤테로아릴 환", "헤테로아릴 그룹", 또는 "헤테로방향족"과 상호교환되어 사용될 수 있고, 이들 중 어느 용어는 임의로 치환된 환을 포함한다. 용어 "헤테로아르알킬"은 헤테로아릴에 의해 치환된 알킬 그룹을 언급하고, 여기서, 상기 알킬 및 헤테로아릴 부분은 독립적으로 임의로 치환된다.

[0048] 본원에 사용된 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릭", "헤테로사이클릭 라디칼", 및 "헤테로사이클릭 환"은 상호교환되어 사용되고, 포화 또는 부분 불포화일 수 있고, 탄소 원자 이외에, 하나 이상의, 바람직하게는 1 내지 4개의, 상기 정의된 헤테로원자를 갖는다. 일부 변형에서, 헤테로사이클릭 그룹은 안정한 5- 내지 7-원 모노사이클릭 또는 7- 내지 14-원 바이사이클릭 헤테로사이클릭 모이어티이고, 이들은 포화 또는 부분 불포화이고, 탄소 원자 이외에, 하나 이상의, 바람직하게는 1 내지 4개의, 상기 정의된 헤테로원자를 포함한다. 헤테로사이클의 환 원자의 언급에서 사용되는 경우, 용어 "질소"는 치환된 질소를 포함한다. 예로서, 산소, 황

또는 질소로부터 선택된 0 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 포화 또는 부분 불포화 환에서, 질소는 N(3,4-디하이드로-2H-피롤릴에서와 같이), NH(피롤리디닐에서와 같이), 또는 <sup>†</sup>NR(N-치환된 피롤리디닐에서와 같이)일 수 있다.

[0049] 헤테로사이클릭 환은 임의의 헤테로원자 또는 탄소 원자에서 안정한 구조를 야기하는 이의 펜던트(pendant) 그룹에 부착될 수 있고, 환 원자 중 어느 것은 임의로 치환될 수 있다. 이러한 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클릭 라디칼의 예는, 예를 들면, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티에닐, 피롤리디닐, 피롤리도닐, 피페리디닐, 피롤리닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 옥사졸리디닐, 피페라지닐, 디옥사닐, 디옥솔라닐, 디아제피닐, 옥사제피닐, 티아제피닐, 모르폴리닐, 및 퀴누클리디닐을 포함한다. 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릴 환", "헤테로사이클릭 그룹", "헤테로사이클릭 모이어티", 및 "헤테로사이클릭 라디칼"은 본원에서 상호교환되어 사용되고, 또한 헤테로사이클릴 환이 하나 이상의 아릴, 헤테로아릴, 또는 사이클로지방족 환에 융합된 그룹, 예를 들면, 인돌리닐, 3H-인돌릴, 크로마닐, 페난트리디닐, 또는 테트라하이드로퀴놀리닐을 포함하고, 여기서, 라디칼 또는 부착점은 헤테로사이클릴 환 상에 존재한다. 헤테로사이클릴 그룹은 노노- 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로사이클릴알킬"은 헤테로사이클릴에 의해 치환된 알킬 그룹을 언급하고, 여기서, 상기 알킬 및 헤테로사이클릴 부분은 독립적으로 임의로 치환된다.

[0050] 본원에 사용된 용어 "부분 불포화"는 적어도 하나의 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 환 모이어티를 언급한다. 용어 "부분 불포화"는 다중 위치의 불포화를 갖는 환을 포함하는 것을 의도하지만, 본원에 정의된 아릴 또는 헤테로아릴 모이어티를 포함하는 것을 의도하지 않는다.

[0051] 본원에 기재된 바와 같이, 본원에 기재된 화합물은 "임의로 치환된" 모이어티를 포함할 수 있다. 일반적으로, 용어 "치환된"은, 용어 "임의로"가 선행되거나 그렇지 않는 것에 상관없이, 지정된 모이어티의 하나 이상의 수소가 적합한 치환체로 대체됨을 의미한다. 달리 지시되지 않는 한, "임의로 치환된" 그룹은 그룹의 각각의 치환가능한 위치에서 적합한 치환체를 가질 수 있고, 임의의 소정의 구조에서 하나 이상의 위치가 명시된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있는 경우, 치환체는 모든 위치에서 동일하거나 상이할 수 있다. 본원에 계획된 치환체의 조합은 바람직하게는 안정하거나 화학적으로 실현가능한 화합물의 형성을 야기하는 것들이다. 본원에 사용된 용어 "안정한"은 이의 제조, 검출, 및 일부 양태에서, 이의 회수, 정제, 및 본원에 기재된 하나 이상의 목적을 위한 사용을 허용하는 조건에 적용된 경우 실질적으로 변화되지 않는 화합물을 언급한다.

[0052] 본원의 수개의 화학 구조에서, 치환체는 도시된 분자의 환에서 결합을 교차하는 결합에 부착되는 것으로 나타난다. 이는 치환체 중 하나 이상이 임의의 이용가능한 위치에서 (보통 모 구조의 수소 원자 대신에) 환에 부착될 수 있다는 것을 의미한다. 그렇게 치환된 환의 원자가 2개의 치환가능한 위치를 갖는 경우, 2개의 그룹은 동일한 환 원자 상에 존재할 수 있다. 하나 이상의 치환체가 존재하는 경우, 각각은 서로 독립적으로 정의되고, 각각은 상이한 구조를 가질 수 있다. 환의 결합을 교차하는 것으로 나타난 치환체가 -R인 경우, 이는 환이 상기 단락에 기재된 "임의로 치환된"으로 기재된 경우와 동일한 의미를 갖는다.

[0053] "임의로 치환된" 그룹의 치환가능한 탄소 원자 상 적합한 1가 치환체는 독립적으로 할로젠;  $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$ ;  $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ;  $R^\circ$  로 치환될 수 있는  $-(CH_2)_{0-4}Ph$ ;  $R^\circ$  로 치환될 수 있는  $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ ;  $R^\circ$  로 치환될 수 있는  $-CH=CHPh$ ;  $-NO_2$ ;  $-CN$ ;  $-N_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$ ;  $-C(S)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$ ;  $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ;  $-SC(S)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$ ;  $-C(S)NR^\circ_2$ ;  $-C(S)SR^\circ$ ;  $-SC(S)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$ ;  $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$ ;  $-C(O)C(O)R^\circ$ ;  $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$ ;  $-C(NOR^\circ)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$ ;  $-S(O)_2NR^\circ_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$ ;  $-N(OR^\circ)R^\circ$ ;  $-C(NH)NR^\circ_2$ ;  $-P(O)_2R^\circ$ ;  $-P(O)R^\circ$ ;  $-OP(O)R^\circ$ ;  $-OP(O)(OR^\circ)_2$ ;  $SiR^\circ_3$ ;  $-(C_{1-4}$  직쇄형 또는 분지형 알킬렌)O-N(R^\circ)<sub>2</sub>; 또는  $-(C_{1-4}$  직쇄형 또는 분지형 알킬렌)C(O)O-N(R^\circ)<sub>2</sub>이고, 여기서, 각각의 R<sup>°</sup> 은 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있고, 독립적으로 수소, C<sub>1-8</sub> 지방족, -CH<sub>2</sub>Ph, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>0-1</sub>Ph, 또는 질소,

산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5-6-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 환이고, 또는, 상기 정의에도 불구하고, R°의 2개의 개별적인 발생은, 이들의 개재하는(intervening) 원자(들)와 함께, 질소, 산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 3-12-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 모노- 또는 폴리사이클릭 환을 형성하고, 이는 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있다.

[0054] R° (또는 이들의 개재하는 원자와 함께 R°의 2개의 개별적인 발생에 의해 형성된 환) 상 적합한 1가 치환체는, 독립적으로 할로젠,  $-(CH_2)_{0-2}R^\bullet$ ,  $-(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-(CH_2)_{0-2}OH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}OR^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\bullet)_2$ ;  $-O(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-CN$ ,  $-N_3$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\bullet)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-2}SR^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-2}SH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NH_2$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NHR^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NR^\bullet_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SiR^\bullet_3$ ,  $-OSiR^\bullet_3$ ,  $-C(O)SR^\bullet$ ,  $-(C_{1-4}$  직쇄형 또는 분지형 알킬렌) $C(O)OR^\bullet$ , 또는  $-SSR^\bullet$ 이고 여기서, 각각의 R°는 치환되지 않거나, 여기서, "할로"가 선행되면 하나 이상의 할로젠으로만 치환되고, C<sub>1-4</sub> 지방족,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 또는 질소, 산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5-6-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 환으로부터 독립적으로 선택된다. R°의 포화 탄소 원자 상 적합한 2가 치환체는 =O 및 =S를 포함한다.

[0055] "임의로 치환된" 그룹의 포화 탄소 원자 상 적합한 2가 치환체는 하기를 포함한다: =O, =S,  $=N\overset{*}{R}_2$ ,  $=NNHC(O)R^\bullet$ ,  $=NNHC(O)OR^\bullet$ ,  $=NNHS(O)_2R^\bullet$ ,  $=NR^\bullet$ ,  $=NOR^\bullet$ ,  $-O(C(R^\bullet_2))_{2-3}O^-$ , 또는  $-S(C(R^\bullet_2))_{2-3}S^-$ , 여기서, R°의 각각의 독립적인 발생은 수소, 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있는 C<sub>1-6</sub> 지방족, 또는 질소, 산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 비치환된 5-6-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 환. "임의로 치환된" 그룹의 인접한 치환가능한 탄소에 결합된 적합한 2가 치환체는 다음을 포함한다:  $-O(CR^\bullet_2)_{2-3}O^-$ , 여기서, R°의 각각의 독립적인 발생은 수소, 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있는 C<sub>1-6</sub> 지방족, 또는 질소, 산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 비치환된 5-6-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 환으로부터 선택된다.

[0056] R°의 지방족 그룹 상 적합한 치환체는 할로젠,  $-R^\bullet$ ,  $-(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-OH$ ,  $-OR^\bullet$ ,  $-O(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-CN$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(O)OR^\bullet$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR^\bullet$ ,  $-NR^\bullet_2$ , 또는  $-NO_2$ 를 포함하고, 여기서, 각각의 R°는 치환되지 않거나, "할로"가 선행되면 하나 이상의 할로젠으로만 치환되고, 독립적으로 C<sub>1-4</sub> 지방족,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 또는 질소, 산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5-6-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 환이다.

[0057] "임의로 치환된" 그룹의 치환가능한 질소 상 적합한 치환체는  $-R^\dagger$ ,  $-NR^\dagger_2$ ,  $-C(O)R^\dagger$ ,  $-C(O)OR^\dagger$ ,  $-C(O)C(O)R^\dagger$ ,  $-C(O)CH_2C(O)R^\dagger$ ,  $-S(O)_2R^\dagger$ ,  $-S(O)_2NR^\dagger_2$ ,  $-C(S)NR^\dagger_2$ ,  $-C(NH)NR^\dagger_2$ , 또는  $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$ 를 포함하고; 여기서, 각각의 R<sup>†</sup>는 독립적으로 수소, 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있는 C<sub>1-6</sub> 지방족, 치환되지 않은  $-OPh$ , 또는 질소, 산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 비치환된 5-6-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 환이고, 또는 상기 정의에도 불구하고, R<sup>†</sup>의 2개의 개별적인 발생은, 이들의 개재하는 원자(들)과 함께, 질소, 산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 비치환된 3-12-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 모노- 또는 바이사이클릭을 형성한다.

[0058] R<sup>†</sup>의 지방족 그룹 상 적합한 치환체는 독립적으로 할로젠,  $-R^\bullet$ ,  $-(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-OH$ ,  $-OR^\bullet$ ,  $-O(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-CN$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(O)OR^\bullet$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR^\bullet$ ,  $-NR^\bullet_2$ , 또는  $-NO_2$ 이고, 여기서, 각각의 R°는 치환되지 않거나, 여기서, "할로"가 선행되면 하나 이상의 할로젠으로만 치환되고, 독립적으로 C<sub>1-4</sub> 지방족,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 또는 질소, 산소, 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5 내지 6원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 환이다.

[0059] 본원에 사용된 용어 "촉매"는 이의 존재가 화학 반응의 속도를 증가시키지만 자체로는 영구적 화학 변화로 소모

되거나 화학 변화를 겪지 않는 물질을 언급한다.

- [0060] 하나 이상의 수치 값에 선행하는 본원에 사용된 용어 "약"은 수치 값  $\pm 5\%$ 를 의미한다. "약"의 언급은 본원의 값 또는 파라미터가 자체로 상기 값 또는 파라미터를 지시하는 양태를 포함하는(그리고 기술하는) 것을 이해하여야 한다. 예를 들면, "약 x"를 언급하는 기술은 "x" 자체를 기술을 포함한다.
- [0061] 상세한 설명
- [0062] 베타 프로피오락톤(BPL)으로부터 아크릴산을 제조하는 또다른 경로는 먼저 BPL을 폴리(프로피오락톤) (PPL)으로 중합하고, 이어서 이를 단리하고 열분해 유닛으로 공급하고, 여기서, 아크릴산으로 열분해된다. 본원에 기재된 방법 및 시스템은 PPL 중간체의 단리 없이 BPL로부터 아크릴산의 제조를 위한 직접 경로를 제공한다. 따라서, 하나의 측면에서, PPL의 단리 없이 BPL에서 Bing 아크릴산(예를 들면, GAA)으로의 직접 전환이 제공된다. 일부 양태에서, PPL의 단리 없이 BPL을 아크릴산(예를 들면, GAA)으로 직접적으로 전환시키는 병행의 중합 및 열분해 단계가 제공된다. 특정 양태에서, BPL의 PPL로의 전환은 중합 촉매의 존재하에 수행된다. 일부 양태에서, BPL의 PPL로의 중합은 먼저 연속 공정의 일부로서 열분해에 후속하여 일어난다. PPL의 단리, 저장, 및/또는 운반의 필요성을 피하여, BPL로부터의 아크릴산(예를 들면, GAA)의 스트림라인 제조는 이전에 얻을 수 없었던 비용 및 제조 효율을 제공한다.
- [0063] 특정 양태에서, BPL의 아크릴산 생성물 스트림으로의 전환 방법이 제공된다.
- [0064] I. 방법
- [0065] 하나의 측면에서, BPL의 아크릴산으로의 전환을 위한 통합된 공정 및 방법이 제공된다. 특정 양태에서, 개별적인 중간체 생성물로서 PPL을 단리할 필요없이 중합 촉매의 존재하에 BPL을 아크릴산으로 전환시키는 통합된 공정이 제공된다.
- [0066] 일부 양태에서,
- [0067] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- [0068] (b) 상기 공급원료 스트림을 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키고, 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부는 폴리(프로피오락톤)으로 전환된다);
- [0069] (c) 상기 반응 영역을 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지하여 폴리(프로피오락톤)의 열분해가 아크릴산을 제조하도록 하는 단계; 및
- [0070] (d) 상기 반응 영역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계
- [0071] 를 포함하는, 아크릴산의 합성 방법이 제공되고;
- [0072] 여기서, 단계 (b) 및 (c)는 동일한 반응 영역에서 발생한다.
- [0073] 일부 양태에서,
- [0074] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- [0075] (b) 상기 공급원료 스트림을 제1 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키고, 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부는 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림으로 전환되고, 상기 제1 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 형성에 적합한 온도에서 유지된다);
- [0076] (c) 상기 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림을 제2 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 상기 제2 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 열분해가 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지하여 아크릴산을 제조하도록 한다); 및
- [0077] (d) 상기 제2 반응 영역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계
- [0078] 를 포함하는 아크릴산의 합성 방법이 제공된다.
- [0079] "제1 반응 영역" 또는 "제2 반응 영역" 등의 언급은, 반드시 반응 영역의 순서를 암시하는 것은 아닌 것으로 일반적으로 이해하여야 한다. 일부 변형에서, 이러한 언급의 사용은 존재하는 반응 영역의 수를 나타낸다. 다른 변형에서, 순서는 반응 영역이 배치되거나 사용되거나 존재하는 맥락에 의해 암시될 수 있다.
- [0080] 상기의 측면 및 양태의 일부 변형에서, 중합 촉매는 카복실레이트 촉매이다.

- [0081] 일부 양태에서,
- [0082] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- [0083] (b) 상기 공급원료 스트림을 반응 영역에 보내는 단계;
- [0084] (c) 상기 반응 영역에서 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키는 단계;
- [0085] (d) 상기 반응 영역에서, 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부를 폴리(프로피오락톤)으로 전환시키는 단계;
- [0086] (e) 상기 반응 영역을 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지하여 폴리(프로피오락톤)의 열분해가 아크릴산을 제조하도록 하는 단계; 및
- [0087] (f) 상기 반응 영역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계
- [0088] 를 포함하는 아크릴산의 제조 방법이 제공되고;
- [0089] 여기서, 단계 (b) 및 (e)는 동일한 반응 영역에서 발생한다.
- [0090] 하나의 양태에서,
- [0091] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- [0092] (b) 상기 공급원료 스트림을 반응 영역에 보내는 단계;
- [0093] (c) 상기 반응 영역에서 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키는 단계;
- [0094] (d) 상기 반응 영역에서 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부를 폴리(프로피오락톤)으로 중합시키는 단계(여기서, 상기 반응 영역의 온도는 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상이다);
- [0095] (e) 상기 반응 영역에서 상기 폴리(프로피오락톤)을 열분해하여 아크릴산을 제조하는 단계; 및
- [0096] (f) 상기 반응 영역으로부터 상기 아크릴산을 포함하는 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계
- [0097] 를 포함하는 아크릴산의 제조 방법이 제공되고;
- [0098] 여기서, 단계 (b) 및 (e)는 동일한 반응 영역에서 발생한다.
- [0099] 상기한 양태에서, 폴리(프로피오락톤)의 제조 및 제조된 폴리(프로피오락톤)의 열분해는 반응 영역에서 동시에 일어난다.
- [0100] 하기 섹션은 방법의 단계의 특정 양태 및 각 단계를 수행하는데 사용된 조건을 보다 충분히 기술한다.
- [0101] BPL의 PPL로의 전환
- [0102] 제공된 방법 및 시스템에 따라 사용된 베타-락톤 공급원료 스트림은 다수의 공지된 BPL 공급원 중 어느 하나 이상으로부터 제공될 수 있다. BPL의 제조 방법은 당해 기술 분야에 공지되어 있고, W02013/063191 및 W02014/004858에 기재된 것들을 포함한다. 일부 양태에서, BPL을 포함하는 공급원료 스트림은 본원에 기재된 반응 영역에 기체로서 또는 액체로서 도입된다. BPL의 PPL로의 전환은 기상 또는 액상에서 수행될 수 있고, 순수(neat), 또는 캐리어 기체, 용매, 또는 다른 희석제의 존재하에 수행될 수 있다. 일부 양태에서, BPL 공급원료 스트림은 순수하다.
- [0103] 특정 양태에서, 본원에 기재된 방법 및 시스템은 또한 직접적으로 에틸렌 옥사이드의 형성에 통합될 수 있고, 이에 따라, 이러한 독성 및 잠재적 폭발성 중간체의 단리 및 저장을 피한다는 것을 인지할 수 있다. 특정 양태에서, 본원에 기재된 공정은 에틸렌 옥사이드로 전환되는 에틸렌 기체에 의해 공급되고, 이어서, 에틸렌 옥사이드는 제2 반응에 공급되고, 여기서, 카보닐화가 일어나서 BPL을 포함하는 공급원료 스트림이 수득된다.
- [0104] 특정 양태에서, BPL의 PPL로의 전환은 연속 유동 포맷으로 수행된다. 특정 양태에서, BPL의 PPL로의 전환은 연속 유동 포맷으로 기상에서 수행된다. 특정 양태에서, BPL의 PPL로의 전환은 연속 유동 포맷으로 액상에서 수행된다. 특정 양태에서, BPL의 PPL로의 전환은 액상에서 배치 또는 세미-배치 포맷에서 수행된다. BPL의 PPL로의 전환은 다양한 조건하에 수행될 수 있다. 특정 양태에서, 반응은 BPL의 PPL로의 변형을 실행하는 하나 이상의 중합 촉매의 존재하에 수행할 수 있다. 하나의 양태에서, 반응은 BPL의 PPL로의 변형을 실행하는 하나 이상의 카복실레이트 촉매의 존재하에 수행할 수 있다.
- [0105] 특정 양태에서, BPL을 포함하는 공급원료 스트림을 반응 영역으로 보내고, 여기서, 중합 촉매와 접촉시키고,

BPL의 적어도 일부는 PPL로 전환된다. 하나의 양태에서, BPL을 포함하는 공급원료 스트림을 반응 영역으로 보내고, 여기서, 카복실레이트 촉매와 접촉시키고, BPL의 적어도 일부는 PPL로 전환된다. 일부 양태에서, 반응 영역은 PPL의 형성에 적합한 온도에서 유지된다. 일부 양태에서, 이러한 온도 유지는 상기 반응 영역으로부터 열의 제거를 포함한다.

[0106] 일부 양태에서, BPL을 포함하는 공급원료 스트림을 제1 반응 영역으로 보내고, 여기서, 중합 촉매와 접촉시키고, BPL의 적어도 일부는 PPL 생성물 스트림으로 전환된다. 하나의 양태에서, BPL을 포함하는 공급원료 스트림을 제1 반응 영역으로 보내고, 여기서, 카복실레이트 촉매와 접촉시키고, BPL의 적어도 일부는 PPL 생성물 스트림으로 전환된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역은 PPL의 형성에 적합한 온도에서 유지된다. 일부 양태에서, 이러한 온도 유지는 제1 반응 영역으로부터 열의 제거를 포함한다.

[0107] 특정 양태에서, BPL의 PPL로의 전환은 고체 중합 촉매를 사용하고, 전환은 적어도 부분적으로 기상에서 수행된다. 특정 양태에서, 베타 락톤 전환 스테이지에서 고체 중합 촉매는 고체 아크릴산 촉매를 포함한다. 특정 양태에서, BPL은 액체로서 도입되고, 고체 중합 촉매와 접촉하여 PPL을 형성하고, 이는 열분해를 겪고, 아크릴산은 기체 스트림으로서 제거된다. 다른 양태에서, BPL은 기체로서 도입되고, 고체 중합 촉매와 접촉하여 PPL을 형성하고, 이는 열분해를 겪고, 아크릴산은 기체 스트림으로서 제거된다.

[0108] 일부 변형에서, BPL의 PPL로의 전환은 고체 카복실레이트 촉매를 사용하고, 전환은 적어도 부분적으로 기상에서 수행된다. 특정 양태에서, 베타 락톤 전환 스테이지에서 고체 카복실레이트 촉매는 고체 아크릴산 촉매를 포함한다. 특정 양태에서, BPL은 액체로서 도입되고, 고체 카복실레이트 촉매와 접촉하여 PPL을 형성하고, 이는 열분해를 겪고, 아크릴산은 기체 스트림으로서 제거된다. 다른 양태에서, BPL은 기체로서 도입되고, 고체 카복실레이트 촉매와 접촉하여 PPL을 형성하고, 이는 열분해를 겪고, 아크릴산은 기체 스트림으로서 제거된다.

[0109] 특정 양태에서, 본원에 기재된 공정은 공급 속도, 반응 속도, 및 반응기 크기가 공정에서 각 후속 스테이지가 이전 스테이지로부터의 유출액 전부를 본질적으로 사용할 수 있도록 크기 조정됨을 특징으로 한다. 특정 양태에서, 방법은 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 시스템 파라미터를 조절하는 하나 이상의 단계를 포함한다: 락톤 전환 스테이지의 온도 및/또는 압력, 열분해 스테이지의 온도 및/또는 압력, 및 이들 중 임의의 둘 이상의 파라미터의 조합. 특정 양태에서, 이러한 시스템 파라미터의 조절은 각 스테이지의 단위 시간당 전환 속도가 이전 스테이지의 것과 맞도록 수행되어, 이전 스테이지의 유출액이 사용되어 직접적으로 후속 스테이지에 공급된다. 특정 양태에서, 방법은 이의 함량을 평가하기 위한 하나 이상의 스테이지로부터의 유출액을 분석하는 하나 이상의 단계를 포함한다. 특정 양태에서, 이러한 분석 단계는 분광학(예를 들면, 적외선 분광계, 핵자기 공명 분광계, 자외선 또는 가시광 분광학등), 크로마토그래피(예를 들면, 기체 또는 액체 크로마토그래피)를 수행함을 포함한다. 특정 양태에서, 이러한 분석 단계는 물리적 분석(예를 들면, 점도 측정, 굴절률 측정, 밀도 측정 또는 진도도 측정)을 수행함을 포함한다. 특정 양태에서, 이러한 분석은 유출액의 화학적 조성에 대한 실시간 데이터를 제공하는 관류(flow-through) 또는 정지-유동(stop-flow) 방식으로 수행된다. 특정 양태에서, 이러한 데이터를 사용하여 상기한 시스템 파라미터 중 하나 이상을 조정하는 프롬프트(prompt)를 제공한다.

[0110] 상기한 바와 같이, 2-단계 공정이 사용되는 일부 양태에서, BPL의 적어도 일부는 제1 반응 영역에서 PPL 생성물 스트림으로 전환되고, 여기서, 상기 제1 반응 영역은 PPL의 형성에 적합한 온도에서 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 폴리프로피옥타논의 열분해 온도 이하로 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 약 150°C 이하로 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 약 0°C 내지 약 150°C에서 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 약 25°C 내지 약 150°C에서 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 약 50°C 내지 약 150°C에서 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 약 75°C 내지 약 150°C에서 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 약 100°C 내지 약 150°C에서 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 약 0°C 내지 약 100°C에서 유지된다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 약 50°C 내지 약 100°C에서 유지된다.

[0111] PPL 열분해

[0112] 상기한 바와 같이, 하나의 측면에서, BPL은 중간체 PPL의 단리 없이 GAA로 전환된다. 일부 양태에서, BPL의 중합으로 형성된 PPL은 동시에 동일한 반응 영역에서의 열분해(예를 들면, "원-포트" 방법)를 통해 아크릴산(예를 들면, GAA)으로 전환된다. 일부 양태에서, BPL의 PPL로의 반응을 포함하는 반응 영역은 PPL의 열분해 온도 이상에서 유지되어 PPL의 열분해는 아크릴산을 제조한다. 특정 이론에 결부시키는 것을 원하지 않지만, BPL이 아크릴산과 반응하여 중합체 쇄를 개시하기 때문에, 열분해는 중합체를 아크릴산으로 분해할 수 있는 것으로 고려

된다.

- [0113] 특정 양태에서, 제1 반응 영역에서 형성된 상기한 PPL 생성물 스트림을 제2 반응 영역으로 보내고, 여기서, 상기 제2 반응 영역은 PPL의 열분해 온도 이상에서 유지되어 PPL의 열분해가 아크릴산을 제조한다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 제2 반응 영역의 온도와는 다르다. 일부 양태에서, 제1 반응 영역의 온도는 PPL의 열분해 온도 아래이다. 이러한 양태는 또한 "2-단계" 방법으로서 기술될 수 있고, 여기서, BPL의 적어도 일부는 열분해 온도 이상에서 유지된 반응 영역으로 도입하기 전에 PPL로 전환된다. 일부 양태에서, 제2 반응 영역에 도입되는 PPL 생성물 스트림은 상당량의 미반응된 BPL을 포함한다. 다시 말해, PPL의 형성은, PPL 생성물 스트림이 제2 반응 영역에 도입되기 전에 완료될 필요가 없고, 이러한 경우, BPL은 PPL로 중합되고, 이어서, 제2 반응 영역 내에서 열분해될 수 있다.
- [0114] 아크릴산으로의 원-포트 BPL 전환은 다양한 온도 및 압력 범위 내에서 작동될 수 있다. 일부 양태에서, 온도는 약 150°C 내지 약 400°C의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 온도는 약 150°C 내지 약 300°C의 범위이다. 일부 양태에서, 온도는 약 150°C 내지 약 250°C의 범위이다. 일부 양태에서, 온도는 약 175°C 내지 약 300°C의 범위이다. 일부 양태에서, 온도는 약 200°C 내지 약 250°C의 범위이다. 일부 양태에서, 온도는 약 225°C 내지 약 275°C의 범위이다. 일부 양태에서, 온도는 약 250°C 내지 약 300°C의 범위이다. 일부 양태에서, 온도는 약 200°C 내지 약 300°C의 범위이다.
- [0115] 일부 양태에서, 2-단계 공정이 사용되고, 여기서, 열분해는 제2 반응 영역에서 진행되고, 제2 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지된다. 일부 양태에서, 제2 반응 영역의 온도는 약 150°C 이상에서 유지된다. 일부 양태에서, 제2 반응 영역의 온도는 약 160°C 이상에서 유지된다. 일부 양태에서, 제2 반응 영역의 온도는 약 175°C 이상에서 유지된다. 일부 양태에서, 제2 반응 영역의 온도는 약 200°C 이상에서 유지된다. 일부 양태에서, 제2 반응 영역의 온도는 약 225°C 이상에서 유지된다. 일부 양태에서, 제2 반응 영역의 온도는 약 250°C 이상에서 유지된다. 일부 양태에서, 제2 반응 영역의 온도는 약 275°C 이상에서 유지된다.
- [0116] 일부 양태에서, 제공된 방법 및 시스템에 사용된 압력은 약 0.01 분위기(atmosphere) 내지 약 500 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 0.01 분위기 내지 약 10 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 0.01 분위기 내지 약 50 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 1 분위기 내지 약 10 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 1 분위기 내지 약 50 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 1 분위기 내지 약 100 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 10 분위기 내지 약 50 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 10 분위기 내지 약 100 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 50 분위기 내지 약 100 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 50 분위기 내지 약 200 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 100 분위기 내지 약 200 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 100 분위기 내지 약 250 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 200 분위기 내지 약 300 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 200 분위기 내지 약 500 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 250 분위기 내지 약 500 분위기(절대)의 범위일 수 있다.
- [0117] 일부 양태에서, 제공된 방법 및 시스템에 사용된 압력은 약 5 분위기(절대) 미만이다. 일부 양태에서, 제공된 방법 및 시스템에 사용된 압력은 약 1 분위기(절대)이다. 일부 양태에서, 압력은 약 0.01 분위기 내지 약 1 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 0.1 분위기 내지 약 0.8 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 0.1 분위기 내지 약 0.5 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 0.01 분위기 내지 약 0.1 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 0.4 분위기 내지 약 1 분위기(절대)의 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 압력은 약 0.05 분위기 내지 약 0.1 분위기(절대)의 범위일 수 있다.
- [0118] 2개의 반응 영역이 존재하는 양태에서, 이들은 동일한 압력에서 작동될 필요가 없다. 특정 양태에서, 제1 반응 영역은 대기압 또는 초대기압 압력에서 작동되는 반면, 제2 반응 영역은 대기압 이하 압력에서 작동된다. 특정 양태에서, 반응 영역은 압력 구배를 포함할 수 있다.
- [0119] 반응 영역
- [0120] 본원에 사용된 용어 "반응 영역"은 반응기 또는 이의 일부를 언급하고, 여기서, 특정 반응이 일어난다. 제공된 반응은 다수의 반응 영역에서 일어날 수 있고, 상이한 반응 영역은 개별적인 반응기 또는 동일한 반응기의 일부

를 포함할 수 있다. "반응기"는 전형적으로 다른 반응기 또는 시스템 성분으로 하나 이상의 연결을 갖는 하나 이상의 용기를 포함한다.

[0121] 방법 및 시스템이 제공된 일부 양태에서, 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역은 압출기 반응기 내에 포함된다. 일부 양태에서, 압출기 반응기는 제1 반응 영역과 제2 반응 영역 사이의 온도 구배를 제공한다. 제1 반응 영역의 온도는 내부의 각 반응을 수행하는데 필요한 상대적 온도 때문에 제2 반응 영역의 온도보다 낮을 수 있는 것으로 인식할 수 있다. 일부 양태에서, 압출기 반응기는 약 0℃ 내지 약 150℃의 제1 반응 영역 내의 온도, 약 150℃ 내지 약 300℃의 제2 반응 영역 내의 온도를 제공한다. 일부 양태에서, 압출기의 말단 온도는 PPL의 열분해 온도 이상이다. 일부 변형에서, 말단 온도는 압출기의 출구에서의 온도를 언급한다.

[0122] 중합 촉매

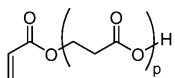
[0123] 상기한 바와 같이, BPL에서 PPL로의 중합은 중합 촉매의 존재하에 진행된다. 다양한 촉매가 중합 반응에서 사용될 수 있고, 이에 제한되는 것은 아니지만, 금속(예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 아연, 알루미늄, 티타늄, 코발트 등.) 금속 산화물, 알칼리 및 알칼리 토금속의 염(예를 들면, 카보네이트, 보레이트, 하이드록사이드, 알콕사이드, 및 카복실레이트), 및 보레이트, 실리케이트, 또는 다른 금속의 염을 포함한다. 특정 양태에서, 적합한 촉매는 금속 이온의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 적합한 촉매는 유기 양이온의 카복실레이트 염을 포함한다. 일부 양태에서, 카복실레이트 염은 카보네이트 이외의 것이다. 일부 양태에서, 카복실레이트 염은 아크릴레이트이다.

[0124] 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:100,000 이하의 중합 촉매:BPL 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 비는 약 1:100,000 내지 약 25:100의 중합 촉매:BPL이다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:50,000 중합 촉매:BPL 내지 약 1:25,000 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:25,000 중합 촉매:BPL 내지 약 1:10,000 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:20,000 중합 촉매:BPL 내지 약 1:10,000 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:15,000 중합 촉매:BPL 내지 약 1:5,000 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:5,000 중합 촉매:BPL 내지 약 1:1,000 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:2,000 중합 촉매:BPL 내지 약 1:500 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:1,000 중합 촉매:BPL 내지 약 1:200 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:500 중합 촉매:BPL 내지 약 1:100 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매:BPL의 몰 비는 약 1:50,000, 1:25,000, 1:15,000, 1:10,000, 1:5,000, 1:1,000, 1:500, 1:250 또는 이들 값 중 임의의 두개를 포함하는 범위이다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 약 1:100 중합 촉매:BPL 내지 약 25:100 중합 촉매:BPL의 몰 비로 BPL과 배합된다. 특정 양태에서, 중합 촉매:BPL의 몰 비는 약 1:100, 5:100, 10:100, 15:100, 20:100, 25:100, 또는 이들 비 중 임의의 2개를 포함하는 범위이다.

[0125] 중합 촉매가 카복실레이트 염을 포함하는 특정 양태에서, 카복실레이트는 BPL의 중합 개시시, 제조된 중합체 쇄가 아크릴레이트 쇄 말단을 갖도록 하는 구조를 갖는다. 특정 양태에서, 중합 촉매 상 카복실레이트 이온은 중합 공정에서 사용된 쇄이동체의 음이온 형태이다.

[0126] 특정 양태에서, 중합 촉매의 카복실레이트 염은 화학식 (I)의 화합물의 아크릴레이트 염(즉, 음이온 형태) 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물이다:

[0127] 화학식 (I)

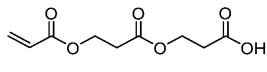


[0128]

[0129] 상기 화학식 (I)에서,

[0130] p는 0 내지 9이다. 특정 양태에서, p는 0 내지 5이다. 특정 양태에서, 중합 촉매의 카복실레이트 염은 아크릴레이트 염이다(즉, p = 0인 화학식 (I)의 화합물).

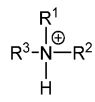
[0131] 특정 양태에서, 중합 촉매의 카복실레이트 염은 아크릴산 이량체, CC(=O)OC(CCC(=O)O)O의 염이다. 특정 양태에서,

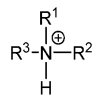
중합 촉매의 카복실레이트 염은 아크릴산 삼량체,  의 염이다.

[0132] 중합 촉매가 카복실레이트 염을 포함하는 특정 양태에서, 카복실레이트는 C<sub>1-40</sub> 카복실산의 음이온 형태이다. 특정 양태에서, 카복실레이트 염은 폴리카복실산(예를 들면, 2개 이상의 카복실산 그룹을 갖는 화합물)의 염일 수 있다. 특정 양태에서, 카복실레이트는 C<sub>1-20</sub> 카복실산의 음이온을 포함한다. 특정 양태에서, 카복실레이트는 C<sub>1-12</sub> 카복실산의 음이온을 포함한다. 특정 양태에서, 카복실레이트는 C<sub>1-8</sub> 카복실산의 음이온을 포함한다. 특정 양태에서, 카복실레이트는 C<sub>1-4</sub> 카복실산의 음이온을 포함한다. 특정 양태에서, 카복실레이트는 임의로 치환된 벤조산의 음이온을 포함한다. 특정 양태에서, 카복실레이트는 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 포베이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 발레레이트, 부티레이트, C<sub>5-10</sub> 지방족 카복실레이트, 및 C<sub>10-20</sub> 지방족 카복실레이트.

[0133] 주지된 바와 같이, 특정 양태에서, 중합 촉매는 유기 양이온의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 양이온의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 상기 양전하는 적어도 부분적으로 질소, 황, 또는 인 원자 상에 위치한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 질소 양이온의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 양이온의 카복실레이트 염을 포함한다: 암모늄, 아미디늄, 구아니디늄, 질소 헤테로사이클의 양이온성 형태, 및 이들 중 2개 이상의 임의의 조합. 특정 양태에서, 중합 촉매는 인 양이온의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 양이온의 카복실레이트 염을 포함한다: 포스포늄 및 포스포제늄. 특정 양태에서, 중합 촉매는 황-함유 양이온의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 설포늄 염을 포함한다.

[0134] 특정 양태에서, 중합 촉매는 금속의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 알칼리 또는 알칼리 토금속의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 알칼리 금속의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 나트륨 또는 칼륨의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 중합 촉매는 나트륨의 카복실레이트 염을 포함한다.

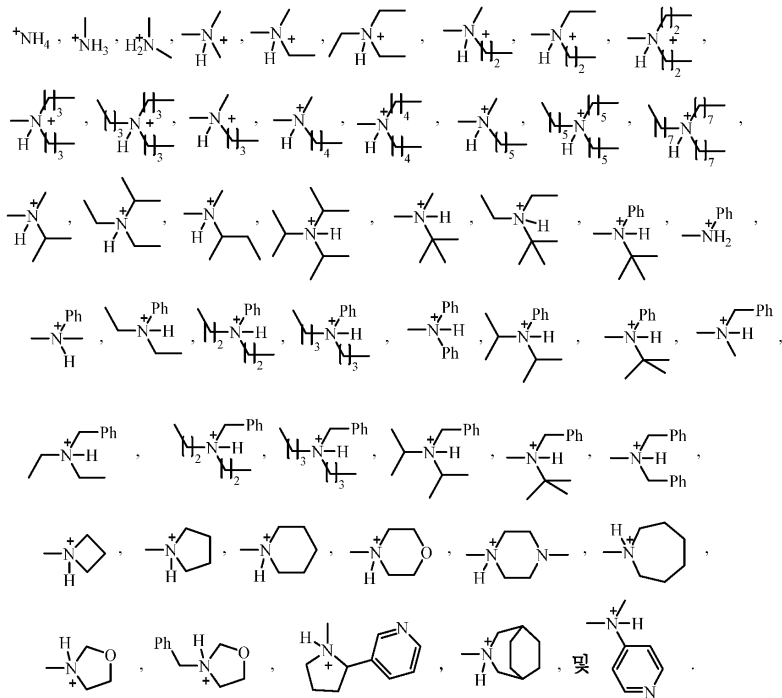


[0135] 특정 양태에서, 중합 촉매는 양성자화 아민:  의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서:

[0136] 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소, 또는 C<sub>1-20</sub> 지방족; C<sub>1-20</sub> 헤테로지방족; 3- 내지 8-원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 카보사이클; 7- 내지 14-원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 카보사이클; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5- 내지 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 8- 내지 14-원 폴리사이클릭 헤테로아릴 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 8-원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 6- 내지 14-원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 헤테로사이클; 페닐; 또는 8- 내지 14-원 폴리사이클릭 아릴 환으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 임의로 치환된 라디칼이고; 여기서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 개재하는 원자와 함께, 하나 이상의 추가의 헤테로원자를 임의로 포함하는 하나 이상의 임의로 치환된 환을 형성할 수 있고;

[0137] 각각의 R<sup>3</sup>은 독립적으로 수소, 또는 C<sub>1-20</sub> 지방족; C<sub>1-20</sub> 헤테로지방족; 3- 내지 8-원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 카보사이클; 7- 내지 14-원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 카보사이클; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5- 내지 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 8- 내지 14-원 폴리사이클릭 헤테로아릴 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 8-원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 6- 내지 14-원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 헤테로사이클; 페닐; 또는 8- 내지 14-원 폴리사이클릭 아릴 환으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 임의로 치환된 라디칼이고; 여기서, R<sup>3</sup> 그룹은 R<sup>1</sup> 또는 R<sup>2</sup> 그룹과 함께 하나 이상의 임의로 치환된 환을 형성할 수 있다.

[0138] 중합 촉매가 양성자화 아민의 카복실레이트 염을 포함하는 특정 양태에서, 양성자화 아민은 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:



[0139]

[0140] 특정 양태에서, 중합 촉매는 4급 암모늄 염:  $\begin{matrix} R^1 \\ | \\ R^3-N^+-R^2 \\ | \\ R^4 \end{matrix}$  의 카복실레이트 염을 포함하고,

[0141] 여기서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 상기 기재되어 있고;

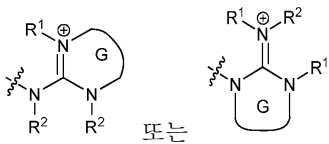
[0142] 각각의  $R^4$ 는 독립적으로 수소, 또는  $C_{1-20}$  지방족;  $C_{1-20}$  헤테로지방족; 3- 내지 8-원 포화 또는 부분 불포화 모노 사이클릭 카보사이클; 7- 내지 14-원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 카보사이클; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5- 내지 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 8- 내지 14-원 폴리사이클릭 헤테로아릴 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 8-원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환; 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 6- 내지 14-원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 헤테로사이클; 페닐; 또는 8- 내지 14-원 폴리사이클릭 아릴 환으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 임의로 치환된 라디칼이고; 여기서,  $R^4$  그룹은  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$  그룹과 함께 하나 이상의 임의로 치환된 환을 형성할 수 있다.

[0143] 특정 양태에서, 중합 촉매는 구아니디늄 그룹:  $\begin{matrix} R^1 \\ | \\ N^+-R^2 \\ // \\ N^+-R^2 \\ | \\ R^2 \end{matrix} X^-$  의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다. 특정 양태에서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-20}$  지방족이다. 특정 양태에서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-12}$  지방족이다. 특정 양태에서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-20}$  헤테로지방족이다. 특정 양태에서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는 페닐이다. 특정 양태에서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는 8- 내지 10-원 아릴이다. 특정 양태에서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는 5- 내지 10-원 헤테로아릴이다. 특정 양태에서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는 3- 내지 7-원 헤테로사이클릭이다. 특정 양태에

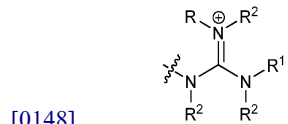
서,  $R^1$  및  $R^2$  중 하나 이상은 임의로 치환된  $C_{1-12}$  지방족이다.

[0144] 특정 양태에서, 임의의 2개 이상의  $R^1$  또는  $R^2$  그룹은, 개재하는 원자와 함께, 하나 이상의 임의로 치환된 카보 사이클릭, 헤테로사이클릭, 아릴, 또는 헤테로아릴 환을 형성한다. 특정 양태에서,  $R^1$  및  $R^2$  그룹은 함께 임의로 치환된 5- 또는 6-원 환을 형성한다. 특정 양태에서, 3개 이상의  $R^1$  및/또는  $R^2$  그룹은 함께 임의로 치환된 융합된 환 시스템을 형성한다.

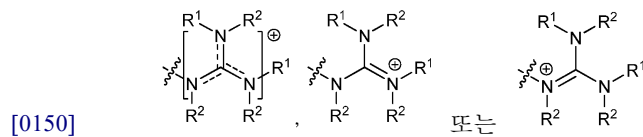
[0145] 특정 양태에서,  $R^1$  및  $R^2$  그룹은, 개재하는 원자와 함께,

[0146]  로부터 선택된 화합물을 형성하고, 여기서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같고, 환 G는 임의로 치환된 5- 내지 7-원 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클릭 환이다.

[0147] 구아니디늄 양이온은

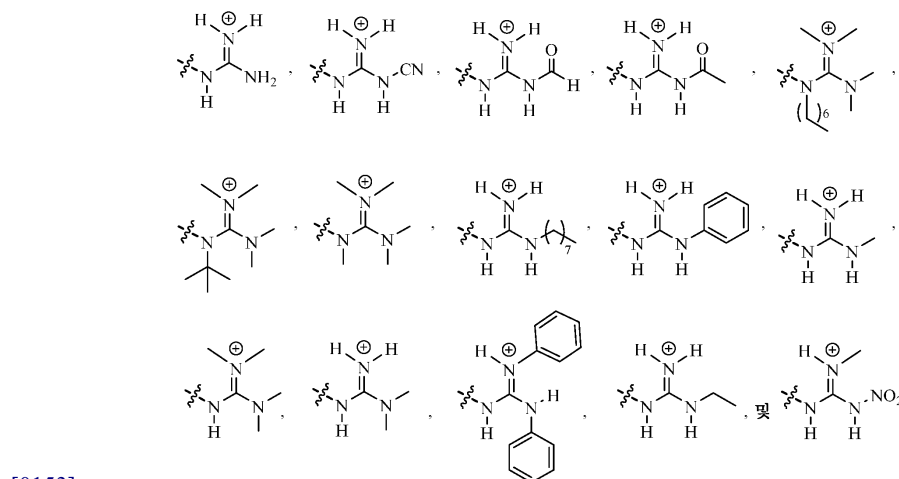


[0149] 와 같이 도시되는 경우, 모든 이러한 공명 형태가 고려되고, 본 개시에 포함된다는 것을 이해할 것이다. 예를 들면, 이러한 그룹은 또한

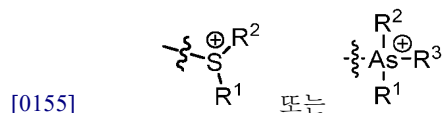


[0151] 와 같이 도시될 수 있다.

[0152] 특정 양태에서, 구아니디늄 양이온은 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:

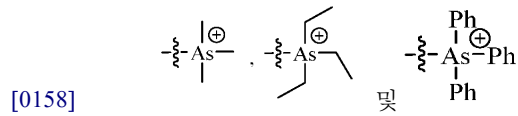


[0154] 특정 양태에서, 중합 촉매는 하기 설포늄 그룹 또는 아르소늄 그룹의 카복실레이트 염을 포함하고:



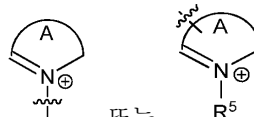
[0156] 여기서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

[0157] 특정 양태에서, 아르소늄 양이온은 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:



[0159] 특정 양태에서, 중합 촉매는 임의로 치환된 질소-함유 헤테로사이클의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 질소-함유 헤테로사이클은 방향족 헤테로사이클이다. 특정 양태에서, 임의로 치환된 질소-함유 헤테로사이클은 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 피리딘, 이미다졸, 피롤리딘, 피라졸, 퀴놀린, 티아졸, 디티아졸, 옥사졸, 트리아졸, 피라졸람, 이속사졸, 이소티아졸, 테트라졸, 피라진, 티아진, 및 트리아진.

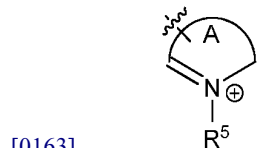
[0160] 특정 양태에서, 질소-함유 헤테로사이클은 4급화된 질소 원자를 포함한다. 특정 양태에서, 질소-함유 헤테로사



이클은 이미늄 모이어티, 예를 들면, 또는  $R^5$  를 포함한다. 특정 양태에서, 임의로 치환된 질소-함유 헤테로사이클은 피리디늄, 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피라졸륨, 퀴놀리늄, 티아졸륨, 디티아졸륨, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 이속사졸륨, 이소티아졸륨, 테트라졸륨, 피라지늄, 티아지늄, 및 트리아지늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

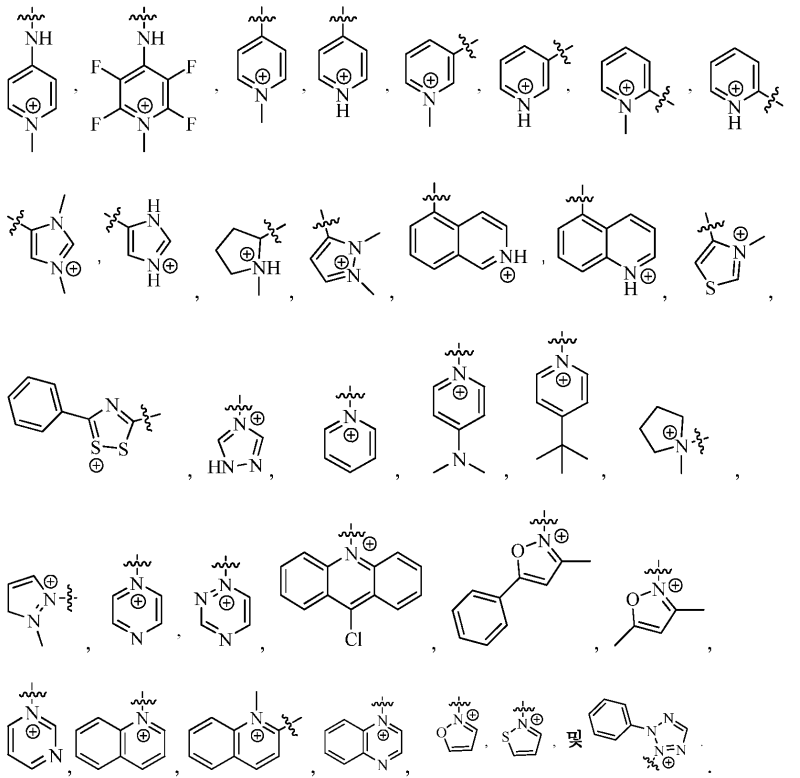
[0161] 특정 양태에서, 질소-함유 헤테로사이클은 금속 착물에 환 질소 원자를 통해 링크된다. 특정 양태에서, 부착이 이루어진 환 질소는 이에 의해 사급화되고, 특정 양태에서, 금속 착물로의 링크는 N-H 결합의 위치에서 일어나고, 이에 의해 질소 원자는 중성으로 남아있다. 특정 양태에서, 임의로 치환된 N-링크된 질소-함유 헤테로사이클은 피리디늄 유도체이다. 특정 양태에서, 임의로 치환된 N-링크된 질소-함유 헤테로사이클은 이미다졸륨 유도체이다. 특정 양태에서, 임의로 치환된 N-링크된 질소-함유 헤테로사이클은 티아졸륨 유도체이다. 특정 양태에서, 임의로 치환된 N-링크된 질소-함유 헤테로사이클은 피리디늄 유도체이다.

[0162] 특정 양태에서, 중합 촉매는



[0164] 의 카복실레이트 염을 포함한다. 특정 양태에서, 환 A는 임의로 치환된, 5- 내지 10-원 헤테로아릴 그룹이다. 특정 양태에서, 환 A는 임의로 치환된, 6-원 헤테로아릴 그룹이다. 특정 양태에서, 환 A는 융합된 헤테로사이클의 환이다. 특정 양태에서, 환 A는 임의로 치환된 피리딜 그룹이다.

[0165] 특정 양태에서, 질소-함유 헤테로사이클릭 양이온은 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:



[0166]

[0167]

특정 양태에서, 중합 측매는  $\begin{matrix} R^1 \\ | \\ N^+-R^2 \\ | \\ R^3 \end{matrix}$  또는  $\begin{matrix} R^1 \\ | \\ N^+-R^2 \\ | \\ R^2 \\ | \\ X^- \end{matrix}$  의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

[0168]

특정 양태에서, 중합 측매는  $\begin{matrix} R^1 \\ | \\ N^+-R^2 \\ | \\ R^1 \end{matrix}$  의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

[0169]

특정 양태에서, 중합 측매는  $\begin{matrix} R^3 \\ | \\ N^+-R^2 \\ | \\ R^3 \end{matrix}$  의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

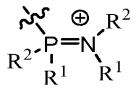
[0170]

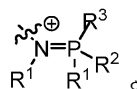
특정 양태에서, 중합 측매는  $\begin{matrix} R^7 \\ | \\ N^+-R^6 \\ | \\ R^1 \\ | \\ R^2 \end{matrix}$  의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$ 은 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

[0171]

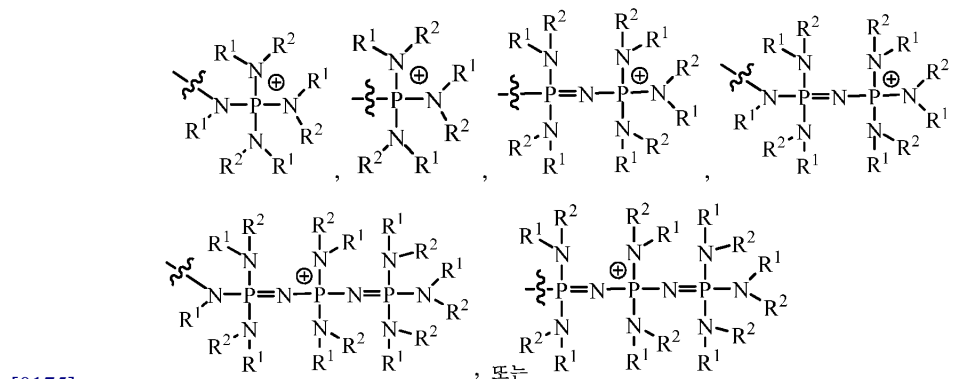
특정 양태에서,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로  $C_{1-20}$  지방족;  $C_{1-20}$  헤테로지방족; 페닐, 및 8-10-원 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 임의로 치환된 그룹이다. 특정 양태에서,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 임의로 치환된  $C_{1-20}$  지방족이다. 특정 양태에서,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 임의로 치환된  $C_{1-20}$  헤테로지방족이다. 특정 양

태에서, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 임의로 치환된 페닐 또는 8-10-원 아릴이다. 특정 양태에서, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 임의로 치환된 5- 내지 10-원 헤테로아릴이다. 특정 양태에서, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은, 개재하는 원자와 함께, 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 환을 형성할 수 있다: 임의로 치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub> 카보사이클, 임의로 치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub> 헤테로사이클, 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴, 및 임의로 치환된 5- 내지 10-원 헤테로아릴. 특정 양태에서, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 임의로 치환된 C<sub>1-6</sub> 지방족이다. 특정 양태에서, 각 발생의 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 또는 벤질이다. 특정 양태에서, 각 발생의 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로 퍼플루오로이다. 특정 양태에서, 각 발생의 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로 -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>이다.

[0172] 특정 양태에서, 중합 촉매는 의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

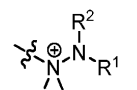
[0173] 특정 양태에서, 중합 촉매는 의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, 및 R<sup>3</sup>은 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

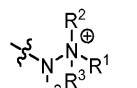
[0174] 특정 양태에서, 양이온은

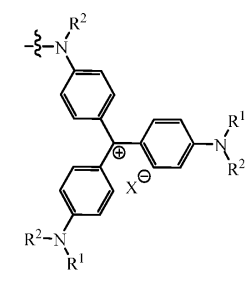


[0175]

[0176] 이고, 여기서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

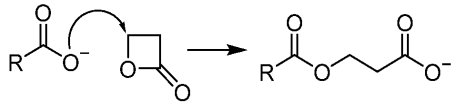
[0177] 특정 양태에서, 중합 촉매는 의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

[0178] 특정 양태에서, 중합 촉매는 의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, 및 R<sup>3</sup>은 독립적으로 상기 정의되고 본원에 부류 및 아부류로 기재된 바와 같다.

[0179] 특정 양태에서, 중합 촉매는 의 카복실레이트 염을 포함하고, 여기서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는



해 형성되는 반면, BPL 환의 스트레인(strain)은 독특한 반응성을 수득하고, 여기서, 카복실레이트 음이온은 베타 탄소에서 공격하고, 말단 카복실레이트를 야기하고, 이어서, 말단 카복실레이트는 BPL의 다른 단위와 반응하여 중합체 쇠를 전파할 수 있다:



[0193]

[0194]

제공된 방법의 일부 양태에서, BPL의 PPL로의 중합은 아크릴레이트에 의해 촉매된다. 이어서, 수득한 중합체 쇠는 아크릴레이트 말단 그룹을 포함할 것이다. 일부 양태에서, 중합을 개시하는데 필요한 카복실레이트는 생성물 스트림으로부터 리턴 루프를 통해 제공된 아크릴산이다. 일부 양태에서, 제공된 방법에 의해 제조된 아크릴산의 일부는 반응 영역으로 회수되어 중합을 개시한다. 일부 양태에서, 제공된 방법에서 동일계내 형성된 아크릴산은 BPL의 PPL로의 전환을 개시하고 유지하는데 충분하다.

[0195]

열 포획

[0196]

제공된 방법의 일부 양태에서, 공정의 일부로부터 생성된 열은 포획된다. 예를 들면, BPL의 PPL로의 중합은 발열 공정이고, 반응으로부터 생성된 과도한 열은 포획될 수 있다. 특정 양태에서, 포획된 열은 낮은 등급열이다. 제공된 방법의 일부 양태에서, 제1 반응 영역으로부터 생성된 열을 포획하고, 다른 공정으로 보낸다. 특정 양태에서, 열을 제2 반응 영역으로 보낸다. 특정 양태에서, 열을 BPL을 제공하기 위해 사용되는 업스트림 카보닐화 공정으로 보낸다. 일부 양태에서, 열을 생성물 스트림(예를 들면, 아크릴산 증기)을 적합한 온도로 유지하기 위해 보낸다.

[0197]

반응 방식

[0198]

본원의 방법에서 사용된 반응기의 타입, 크기 또는 기하학에 대한 특별한 제한은 없고, 사실상 일부 경우, 하나 이상의 반응기가 사용될 수 있다. 본원의 방법에 열거된 용어 "반응기"는 실제로 하나 이상의 물리적 반응기(예를 들면 반응기는 병렬 또는 직렬로 연결된 일련의 연속 교반 탱크 반응기(CSTRs), 또는 다수의 플러그 유동 반응기일 수 있다)를 나타낼 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 일부 양태에서, 본원의 방법에 언급된 "반응기"는 또한 하나 이상의 타입의 반응기(예를 들면 반응기는 일련의 압출기 반응기를 포함할 수 있다)를 포함할 수 있다. 다수의 이러한 조합은 당해 기술 분야에 공지되어 있고, 본원에 기재된 방법에서 효율적인 반응을 성취하기 위해 당해 기술분야의 숙련가들이 사용할 수 있다.

[0199]

용매

[0200]

본원에 사용된 용어 "고비점 용매"는 PPL의 열분해 온도보다 높은 비점을 갖는 용매를 언급한다. 일부 양태에서, 고비점 용매는 150°C 보다 높은 비점을 갖는다. 일부 양태에서, 고비점 용매는 180°C 보다 높은 비점을 갖는다. 일부 양태에서, 고비점 용매는 200°C 보다 높은 비점을 갖는다. 일부 양태에서, 고비점 용매는 220°C 보다 높은 비점을 갖는다. 본원에 사용된 비점은 1 atm 압력에서의 비점이다.

[0201]

II. 시스템

[0202]

또다른 측면에서, 아크릴산의 합성을 위한 시스템이 제공된다. 일부 양태에서, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키기 위한 시스템은:

[0203]

(a) 베타 프로피오락톤(BPL); 및

[0204]

(b) 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매

[0205]

를 포함하고,

[0206]

여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)(PPL)의 열분해 온도 이상에서, BPL은 양이온성 고체 촉매의 존재하에 PPL로의 중합을 시작하고, 이로써 PPL은 동시에 아크릴산으로 열분해되고;

[0207]

동일계내 형성된 아크릴산은 BPL에서 PPL로의 중합 반응을 유지한다.

[0208]

일부 변형에서,

[0209]

베타 프로피오락톤(BPL) 공급원;

- [0210] 촉매 공급원; 및
- [0211] BPL 공급원으로부터 BPL을 받는 적어도 하나의 유입구 및 촉매 공급원으로부터의 중합 촉매(여기서, 상기 중합 촉매가 카복실레이트 염을 포함한다), 및 아크릴산 스트림을 산출하는 배출구를 포함하는 반응기
- [0212] 를 포함하는 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 시스템이 제공되고,
- [0213] 여기서, 반응기는 (i) 중합 촉매의 존재하에, PPL의 열분해 온도 이상에서 BPL을 중합시켜 폴리(프로피오락톤)(PPL)을 제조하고, (ii) 동시에 PPL을 열분해하여 아크릴산을 동일계내 제조하도록 배치되고, 여기서, 동일계내 제조된 아크릴산은 BPL의 PPL로의 중합을 유지한다.
- [0214] 일부 양태에서, 중합 촉매는 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매이다.
- [0215] 상기 언급된 바와 같이, 일부 양태에서 제공된 방법은 반응기로의 아크릴산의 생성물의 리턴 루프를 포함한다. 따라서, 일부 양태에서, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키기 위한 시스템은 다음을 포함한다:
- [0216] (a) 베타 프로피오락톤(BPL) 및 카복실레이트 염을 포함하는 중합 촉매를 포함하는 반응 영역(여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)(PPL)의 열분해 온도 이상에서, BPL은 PPL로 중합되기 시작하고, 이로서 PPL은 동시에 아크릴산으로 열분해된다); 및
- [0217] (b) 상기 반응 영역에 아크릴산을 제공하기 위한 리턴 루프.
- [0218] 일부 변형에서,
- [0219] 베타 프로피오락톤(BPL) 및 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매를 포함하는 반응 영역(여기서, 상기 반응 영역은 (i) 양이온성 고체 촉매의 존재하에, PPL의 열분해 온도 이상에서 BPL을 폴리(프로피오락톤)(PPL)으로 중합시키고, (ii) 동시에 PPL을 아크릴산으로 열분해시키기 위해 배치된다); 및
- [0220] 상기 반응 영역에 아크릴산을 제공하기 위한 리턴 루프
- [0221] 를 포함하는, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 시스템이 제공된다.
- [0222] 본원에 기재된 양이온성 고체 촉매 중 어느 것이 상기 양태 및 변형의 시스템에서 사용될 수 있다는 것을 이해하여야 한다.
- [0223] 열거된 양태
- [0224] 하기 열거된 양태는 본 발명의 일부 측면의 대표적인 것이다.
- [0225] 1. 하기 단계를 포함하는 아크릴산의 합성 방법:
- [0226] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- [0227] (b) 상기 공급원료 스트림을 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 적합한 카복실레이트 촉매와 접촉되고, 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부는 폴리(프로피오락톤)으로 전환된다);
- [0228] (c) 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 상기 반응 영역을 유지하여 폴리(프로피오락톤)의 열분해가 아크릴산을 제조하도록 하는 단계; 및
- [0229] (d) 상기 반응 영역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계;
- [0230] 여기서, 단계 (b) 및 (c)는 동일한 반응 영역에서 발생한다.
- [0231] 2. 양태 1의 방법으로서, 상기 아크릴산 생성물 스트림의 일부의 리턴 루프를 상기 반응 영역으로 보내는 단계를 추가로 포함한다.
- [0232] 3. 하기 단계를 포함하는 아크릴산의 합성 방법:
- [0233] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- [0234] (b) 상기 공급원료 스트림을 제1 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 적합한 카복실레이트 촉매와 접촉시키고, 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부는 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림으로 전환되고, 제1 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 형성에 적합한 온도에서 유지된다);
- [0235] (c) 상기 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림을 제2 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 상기 제2 반응 영역은 폴

리(프로피오락톤)의 열분해가 아크릴산을 제조하도록 하는 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지된다); 및

[0236] (d) 제2 반응 영역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계.

[0237] 4. 양태 2의 방법으로서, 여기서, 상기 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역은 압출기 반응기 내에 포함된다.

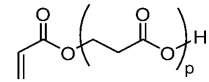
[0238] 5. 양태 4의 방법으로서, 여기서, 상기 압출기 반응기는 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역 사이의 온도 구배를 제공한다.

[0239] 6. 양태 5의 방법으로서, 여기서, 상기 압출기의 말단 온도는 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상이다.

[0240] 7. 양태 3 내지 6 중 어느 하나의 방법으로서, 상기 제1 반응 영역으로부터 생성된 열을 포획하는 단계 및 상기 열을 다른 공정으로 보내는 단계를 추가로 포함한다.

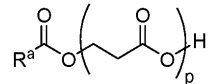
[0241] 8. 양태 7의 방법으로서, 여기서, 상기 열이 제2 반응 영역으로 보내진다.

[0242] 9. 상기 양태 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 적합한 카복실레이트 촉매는 하기 화학식의 화합물의 염이다:



[0244] 여기서, p는 0 내지 9이다.

[0245] 10. 양태 1 내지 8 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 적합한 카복실레이트 촉매는 하기 화학식의 화합물의 염이다:



[0247] 여기서, p는 0 내지 9이고, R<sup>a</sup>는 비휘발성 모이어티이다.

[0248] 11. 상기 양태 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 적합한 카복실레이트 촉매는 불균질이다.

[0249] 12. 상기 양태 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 모든 아크릴산 생성물 스트림의 제거 후, 적합한 카복실레이트 촉매는 상기 반응 영역에 염 또는 용융물로서 잔류한다.

[0250] 13. 양태 12의 방법으로서, 여기서, 상기 염 또는 용융물을 이어서 상기 반응 영역에 재사용한다.

[0251] 14. 상기 양태 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 공급원료 스트림은 고비점 용매를 포함하거나 고비점 용매와 혼합된다.

[0252] 15. 양태 14의 방법으로서, 적합한 카복실레이트 촉매의 재사용 스트림을 상기 반응 영역으로 인출하는 단계를 추가로 포함한다.

[0253] 16. 상기 양태 중 어느 하나의 방법으로서, 상기 아크릴산 생성물 스트림의 일부의 리턴 루프를 상기 반응 영역으로 보내는 단계를 추가로 포함한다.

[0254] 17. 상기 양태 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 베타 프로피오락톤 공급원료 스트림은 순수하다.

[0255] 18. 하기를 포함하는 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키기 위한 시스템:

[0256] (a) 베타 프로피오락톤; 및

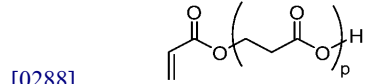
[0257] (b) 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매;

[0258] 여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상에서, 베타 프로피오락톤은 양이온성 고체 촉매의 존재하에 폴리(프로피오락톤)으로 중합되기 시작하고, 이로서 폴리(프로피오락톤)은 동시에 아크릴산으로 열분해되고;

[0259] 동일계내 형성된 아크릴산은 베타 프로피오락톤을 폴리(프로피오락톤)으로 중합시키는 반응을 유지한다.

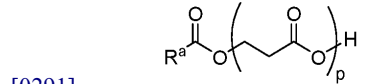
- [0260] 19. 다음을 포함하는 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키기 위한 시스템:
- [0261] (a) 베타 프로피오락톤(BPL) 및 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매를 포함하는 반응 영역(여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)(PPL)의 열분해 온도 이상에서, BPL은 PPL로 중합되고, 이로서 PPL은 동시에 아크릴산으로 열분해된다); 및
- [0262] (b) 상기 반응 영역에 아크릴산을 제공하기 위한 리턴 루프.
- [0263] 20. 아크릴산의 제조 방법으로서:
- [0264] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- [0265] (b) 상기 공급원료 스트림을 반응 영역에 보내는 단계;
- [0266] (c) 상기 반응 영역에서 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키는 단계;
- [0267] (d) 상기 반응 영역에서 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부를 폴리(프로피오락톤)으로 중합시키는 단계(여기서, 상기 반응 영역의 온도는 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상이다);
- [0268] (e) 상기 반응 영역에서 상기 폴리(프로피오락톤)을 열분해하여 아크릴산을 제조하는 단계; 및
- [0269] (f) 상기 반응 영역으로부터 상기 아크릴산을 포함하는 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계를 포함하고;
- [0270] 여기서, 단계 (b) 및 (e)는 동일한 반응 영역에서 발생한다.
- [0272] 21. 양태 20의 방법으로서, 상기 아크릴산 생성물 스트림의 일부를 포함하는 리턴 루프를 상기 반응 영역으로 향하게 하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0273] 22. 양태 21의 방법으로서, 여기서, 상기 아크릴산의 리턴 루프는 상기 공급원료 스트림과 합쳐진다.
- [0274] 23. 아크릴산의 제조 방법으로서,
- [0275] (a) 베타 프로피오락톤을 포함하는 공급원료 스트림을 제공하는 단계;
- [0276] (b) 상기 공급원료 스트림을 제1 반응 영역에 보내는 단계;
- [0277] (c) 상기 공급원료 스트림을 중합 촉매와 접촉시키는 단계;
- [0278] (d) 상기 베타 프로피오락톤의 적어도 일부를 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림으로 중합시키는 단계(여기서, 상기 제1 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 형성을 촉진하는 온도에서 유지된다);
- [0279] (e) 상기 폴리(프로피오락톤) 생성물 스트림을 제2 반응 영역에 보내는 단계(여기서, 상기 제2 반응 영역은 폴리(프로피오락톤)의 열분해가 아크릴산을 제조하도록 하는 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상의 온도에서 유지된다); 및
- [0280] (f) 상기 제2 반응 영역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 인출하는 단계를 포함한다.
- [0281] 24. 양태 23의 방법으로서, 여기서, 상기 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역은 압출기 반응기 내에 있다.
- [0283] 25. 양태 24의 방법으로서, 여기서, 상기 압출기 반응기는 제1 반응 영역과 제2 반응 영역 사이의 온도 구배를 제공한다.
- [0284] 26. 양태 24 또는 25의 방법으로서, 여기서, 상기 압출기 반응기는 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상에서 말단 온도를 갖는다.
- [0285] 27. 양태 23 내지 26 중 어느 하나의 방법으로서, 상기 제1 반응 영역으로부터 생성된 열을 포획하는 단계, 및 상기 열을 다른 공정으로 보내는 단계를 추가로 포함한다.
- [0286] 28. 양태 27의 방법으로서, 여기서, 상기 열은 상기 제2 반응 영역으로 보내진다.

[0287] 29. 양태 20 내지 28 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 중합 촉매가 하기 화학식의 화합물의 염이다:



[0289] 여기서, p는 0 내지 9이다.

[0290] 30. 양태 20 내지 28 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 중합 촉매가 하기 화학식의 화합물의 염이다:



[0292] 여기서, p는 0 내지 9이고, R<sup>a</sup>는 비휘발성 모이어티이다.

[0293] 31. 양태 20 내지 30 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 중합 촉매가 불균질하다.

[0294] 32. 양태 20 내지 31 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 모든 아크릴산 생성물 스트림의 제거 후, 상기 중합 촉매가 염 또는 용융물로서 잔류한다.

[0295] 33. 양태 32의 방법으로서, 상기 염 또는 용융물을 상기 반응 영역에 재사용함을 추가로 포함한다.

[0296] 34. 양태 20 내지 33 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 공급원료 스트림은 고비점 용매를 포함하거나 고비점 용매와 혼합된다.

[0297] 35. 양태 34의 방법으로서, 상기 반응 영역으로부터 상기 중합 촉매의 재사용 스트림을 인출하는 단계를 추가로 포함한다.

[0298] 36. 양태 20 내지 35 중 어느 하나의 방법으로서, 상기 아크릴산 생성물 스트림의 일부의 리턴 루프를 상기 반응 영역으로 보내는 단계를 추가로 포함한다.

[0299] 37. 양태 20 내지 36 중 어느 하나의 방법으로서, 여기서, 상기 공급원료 스트림은 순수하다.

[0300] 38. 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 시스템으로서,

[0301] (a) 베타 프로피오락톤; 및

[0302] (b) 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매

[0303] 를 포함하고,

[0304] 여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)의 열분해 온도 이상에서, 베타 프로피오락톤은 양이온성 고체 촉매의 존재하에 폴리(프로피오락톤)으로 중합되기 시작하고, 이로서 폴리(프로피오락톤)은 동시에 아크릴산으로 열분해되고,

[0305] 동일계내 형성된 아크릴산은 베타 프로피오락톤을 폴리(프로피오락톤)으로 중합시키는 반응을 유지한다.

[0306] 39. 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 시스템으로서,

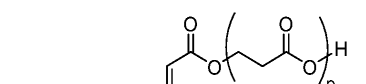
[0307] (a) 베타 프로피오락톤(BPL) 및 카복실레이트 염을 포함하는 양이온성 고체 촉매를 포함하는 반응 영역(여기서, 상기 폴리(프로피오락톤)(PPL)의 열분해 온도 이상에서, BPL은 PPL로 중합되고, 이로서 PPL은 동시에 아크릴산으로 열분해된다); 및

[0308] (b) 상기 반응 영역에 아크릴산을 제공하기 위한 리턴 루프

[0309] 를 포함한다.

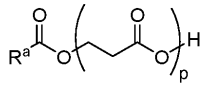
[0310] 40. 양태 38 또는 39의 시스템으로서, 여기서, 상기 카복실레이트 염이

[0311] 하기 화학식의 화합물의 염:



[0313] 여기서, p는 0 내지 9이다; 또는

[0314] 하기 화학식의 화합물의 염:



[0315]

[0316] 여기서, p는 0 내지 9이고, R<sup>a</sup>는 비휘발성 모이어티이다.

[0317] 상기 내용은 본 발명의 특정한 비제한적 양태의 기술이다. 따라서, 본원에 기술된 본 발명의 양태는 단지 본 발명의 원리의 예시적인 적용임을 이해하여야 한다. 예시된 양태의 상세한 설명을 위한 본원의 언급은 자체로 본 발명의 본질로서 간주되는 특징을 열거하는 청구범위를 제한하는 것을 의도하지 않는다.