



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0036722
(43) 공개일자 2024년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/34 (2006.01) B01J 27/26 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 64/34 (2013.01)
B01J 27/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7007963
(22) 출원일자(국제) 2022년08월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월08일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2022/052102
(87) 국제공개번호 WO 2023/017276
국제공개일자 2023년02월16일
(30) 우선권주장
2111555.5 2021년08월11일 영국(GB)

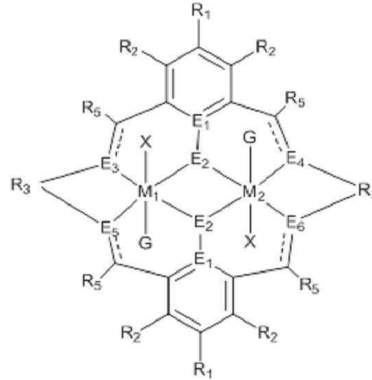
(71) 출원인
에코닉 테크놀로지 엘티디
영국 메이클즈필드 에스케이10 4티지 알덜리파크
블락 19에스
(72) 발명자
리랜드 제임스
영국 체셔 에스케이10 4티지 메이클즈필드 알덜리
파크 블락 19에스 에코닉 테크놀로지 엘티디
캠버 마이클
영국 체셔 에스케이10 4티지 메이클즈필드 알덜리
파크 블락 19에스 에코닉 테크놀로지 엘티디
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 발명의 명칭 거대고리형 이원금속 촉매 및 이중 금속 시아나이드 촉매의 혼합물을 사용한 에폭사이드 및 CO2의 공중합에 의한 계면활성제 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 계면활성제 분자를 제조하기 위한 촉매 방법, 이 방법에 의해 얻을 수 있는 계면활성제 분자, 이 계면활성제 분자를 포함하는 조성물, 및 이렇게 제조된 계면활성제 분자의 세정 제품에서의 용도에 관한 것이다. 이 방법은 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매, 하기 화학식 (I)의 촉매 및 1작용성 출발 화합물의 존재 하에서 이산화



탄소와 에폭사이드를 반응시키는 단계를 포함한다:

(I)

(52) CPC특허분류

B01J 31/2239 (2013.01)

B01J 31/2243 (2013.01)

C08G 65/2663 (2013.01)

C08G 65/269 (2013.01)

B01J 2231/48 (2013.01)

B01J 2531/0252 (2013.01)

B01J 2531/847 (2013.01)

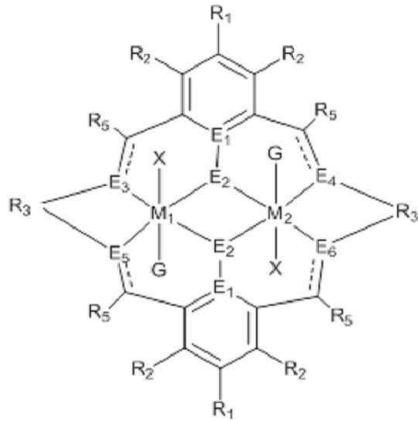
명세서

청구범위

청구항 1

계면활성제 분자를 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법은, 이중 금속 시아나이드(double metal cyanide: DMC) 촉매, 화학식 (I)의 촉매, 및 1작용성 출발 화합물(monofunctional starter compound)의 존재 하에서, 이산화탄소와 에폭사이드를 반응시키는 단계를 포함하며,

여기서, 상기 화학식 (I)의 촉매는 다음 구조를 가지며:



(I)

여기서, M_1 및 M_2 는, Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ 또는 Ti(IV)-(X)₂로부터 독립적으로 선택되며,

R_1 및 R_2 는, 수소, 할라이드, 니트로 기, 니트릴 기, 이민, 아민, 에테르 기, 실릴 기, 실릴 에테르 기, 술폰사이드 기, 술폰닐 기, 술포네이트 기 또는 아세틸라이드 기 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 지환족 또는 헤테로지환족 기로부터 독립적으로 선택되며,

R_3 은, 선택적으로(optionally) 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 선택적으로(optionally), 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의해 개입될 수 있으며,

R_5 는, H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되며,

E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, 또는 E_1 은 N이고 E_2 는 O이며,

E_3 , E_4 , E_5 및 E_6 은 N, NR_4 , O 및 S로부터 선택되고, 여기서, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 N인 경우, ----- 은 ===== 이고, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 NR_4 , O 또는 S인 경우, ----- 은 ----- 이며,

R_4 는, H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴, -알킬C(O)OR₉ 또는 -알킬C≡N 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되며,

X는, OC(O)R_x, OSO₂R_x, OSOR_x, OSO(R_x)₂, S(O)R_x, OR_x, 포스피네이트, 할라이드, 니트레이트, 하이드록실, 카보네이트, 아미노, 아미도 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되며,

R_x는 독립적으로 수소, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 할로지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 알킬아릴 또는 헤테로아릴이며, 그리고

G는 부재하거나(absent), 또는 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드로부터 독립적으로 선택되는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 방법은, 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 용매를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계, 및 후속적으로 온도를 적어도 10 °C만큼 증가시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 다음 단계들을 포함하는 방법:

(I) (a) 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 이산화탄소 및/또는 용매를, 에폭사이드 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물 및/또는 이산화탄소와 혼합하여, 혼합물(α)을 형성하는 단계; 또는

(b) 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물, 이산화탄소 및/또는 용매를, 에폭사이드 및 선택적으로(optionally) 이산화탄소 및/또는 용매와 혼합하여, 혼합물(α)을 형성하는 단계; 또는

(c) 에폭사이드, 화학식 (I)의 촉매, 1작용성 출발 화합물 및 이산화탄소 및 선택적으로(optionally) 용매를 혼합하여 혼합물(α)을 형성하는 단계; 또는

(d) 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소 및/또는 용매를 혼합하여 혼합물(α)을 형성하는 단계; 및

(II) 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 용매 중 하나 이상을, 혼합물(α)에 첨가하여, 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 용매를 포함하는 혼합물(β)을 형성하는 단계; 및/또는 반응 온도를 10 °C 이상만큼 증가시키는 단계.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 단계 (I)이 (a), (c) 또는 (d)인 경우, 혼합물(α)은 단계 (II) 이전에 약 50 내지 90 °C의, 선택적으로(optionally) 약 50 내지 80 °C의, 약 55 내지 80 °C의 또는 약 60 내지 80 °C의, 온도에서 유지되는, 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 단계 (II)에서, 상기 반응 온도는 약 60 내지 150 °C까지, 선택적으로(optionally) 65 내지 150 °C까지 또는 80 내지 130 °C까지, 증가되고, 선택적으로(optionally) 추가 에폭사이드가 첨가되는, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 또는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물이고, 바람직하게는 상기 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드인, 방법.

청구항 7

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물(α)은 단계 (II) 이전에 적어도 약 1 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 5 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 15 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 30 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 1 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 2 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 5 시간 동안, 유지되는, 방법.

청구항 8

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 단계 (I)이 (c)인 경우, 혼합물(α)은 단계 (II) 이전에 적어도 약 1 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 5 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 15 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 30 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 1 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 2 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 3 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 4 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 8 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 16 시간 동안, 유지되는, 방법.

청구항 9

제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (I)이 (a)인 경우의 제 3 항에 종속되는 경우, 단계 (I)은, 먼저 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 이산화탄소를 혼합하여 혼합물(α')을 형성하는 단계, 및 에폭사이드 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물 및/또는 이산화탄소를 후속적으로 첨가하는 것에 의해 혼합물(α)을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 혼합물(α')은, 상기 후속적으로 첨가하는 것 이전에, 약 0 내지 250 °C의, 선택적으로(optionally) 약 40 내지 150 °C의, 선택적으로(optionally) 약 50 내지 150 °C의, 선택적으로(optionally) 약 70 내지 140 °C의, 선택적으로(optionally) 약 80 내지 130 °C의, 온도에서 유지되는, 방법.

청구항 11

제 3 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 연속적이고, 혼합물(β) 내에서의 에폭사이드 대 화학식 (I)의 촉매의 미리 결정된 몰비 또는 중량비가 있고, 상기 방법은:

(III) 혼합물(β)에 에폭사이드를 첨가하여 혼합물(γ)을 형성하는 단계로서, 상기 에폭사이드는 혼합물(γ) 내에서의 에폭사이드 대 화학식 (I)의 촉매의 몰비 또는 중량비가 상기 미리 결정된 몰비 또는 중량비의 적어도 약 75%가 되도록 하기에 충분한 양으로 첨가되는, 단계;를 더 포함하며,

선택적으로(optionally) 단계 (III)은 반복되는,

방법.

청구항 12

제 3 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 연속적이고, 혼합물(β) 내에서의 1작용성 출발 화합물 대 화학식 (I)의 촉매의 미리 결정된 몰비 또는 중량비가 있고, 상기 방법은:

(III) 혼합물(β)에 1작용성 출발 화합물을 첨가하여 혼합물(γ)을 형성하는 단계로서, 상기 1작용성 출발 화합물은, 혼합물(γ) 내에서의 1작용성 출발 화합물 대 화학식 (I)의 촉매의 몰비 또는 중량비가 상기 미리 결정된 몰비 또는 중량비의 적어도 약 75%가 되도록 하기에 충분한 양으로 첨가되는, 단계;를 더 포함하며,

선택적으로(optionally) 단계 (III)은 반복되는,

방법.

청구항 13

제 3 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 연속적이고, 혼합물(β) 내에서의 이산화탄소 대 화학식 (I)의 촉매의 미리 결정된 몰비 또는 중량비가 있고, 상기 방법은:

(III) 혼합물(β)에 이산화탄소를 첨가하여 혼합물(γ)을 형성하는 단계로서, 상기 이산화탄소는, 혼합물(γ) 내에서 이산화탄소 대 화학식 (I)의 촉매의 몰비 또는 중량비가 상기 미리 결정된 몰비 또는 중량비의 적어도 약 75%가 되도록 하기에 충분한 양으로 첨가되는, 단계;를 더 포함하며,

선택적으로(optionally) 단계 (III)은 반복되는,

방법.

청구항 14

제 3 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 연속식이고, 혼합물(β) 내에서의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 미리 결정된 양이 있고, 상기 방법은:

(III) 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매를 혼합물(β)에 첨가하여 혼합물(γ)를 형성하는 단계로서, 상기 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매는, 혼합물(γ) 내에서의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 양이 상기 미리 결정된 양의 약 50 내지 550%가 되도록 하기에 충분한 양으로 첨가되는, 단계;를 더 포함하며,

선택적으로(optionally) 단계 (III)은 반복되는,

방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 촉매의 양 및 상기 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 양은, 서로에 대해 약 300:1 내지 약 1:100의, 예를 들어 약 120:1 내지 약 1:75의, 예를 들어 약 40:1 내지 약 1:50의, 예를 들어 약 30:1 내지 약 1:30의, 예를 들어 약 20:1 내지 약 1:1의, 예를 들어 약 10:1 내지 약 2:1의, 예를 들어 약 5:1에서 약 1:5의, 미리 결정된 중량비인, 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매는 다른 성분들과 건식 혼합되는, 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매는 슬러리로서 혼합되고, 상기 슬러리는 상기 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 상기 1작용성 출발 화합물 및/또는 용매를 포함하는, 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 촉매는 다른 성분들과 건식 혼합되는, 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 촉매는 용액으로서 혼합되고, 상기 용액은, 상기 화학식 (I)의 촉매; 및 하나 이상의 상기 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드 및/또는 용매를 포함하는, 방법.

청구항 20

제 3 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭사이드는 단계 (II)에서 첨가되는, 방법.

청구항 21

제 3 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I)의 촉매는 단계 (II)에서 첨가되는, 방법.

청구항 22

제 3 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매는 단계 (II)에서 첨가되는, 방법.

청구항 23

제 3 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 1작용성 출발 화합물은 단계 (II)에서 첨가되는, 방법.

청구항 24

제 3 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭사이드 및 1작용성 출발 화합물 둘 다 단계 (II)에서 첨가되는, 방법.

청구항 25

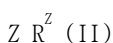
제 3 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭사이드, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 1작용성 출발 화합물은, 독립적으로, 단계 (II)에서 연속적으로 첨가되는, 방법.

청구항 26

제 3 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭사이드, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 1작용성 출발 화합물은, 독립적으로, 단계 (II)에서 불연속적으로 첨가되는, 방법.

청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 또는 각각의 1작용성 출발 화합물은 하기 화학식 (II)를 갖는, 방법:



여기서, Z는, 자신에 부착된 하나의 $-R^Z$ 기를 가질 수 있는 임의의 기일 수 있으며,

각각의 R^Z 는 $-OH$, $-NHR'$, $-SH$, $-C(O)OH$, $-P(O)(OR')(OH)$, $-PR'(O)(OH)_2$ 또는 $-PR'(O)OH$ 로부터 독립적으로 선택되며,

R' 은, H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 사이클로알킬 또는 헤테로 사이클로알킬로부터 선택된다.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 또는 각각의 1작용성 출발 화합물은, 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1- 및 2-부탄올, 선형 또는 분지형 C_3-C_{20} -모노알코올, 예를 들어, 터트-부탄올, 3-부텐-1-올, 3-부틴-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 프로파르길 알코올, 2-메틸-2-프로판올, 1-터트-부톡시-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 페놀, 2-하이드록시비페닐, 3-하이드록시비페닐, 4-하이드록시비페닐, 2-하이드록시피리딘, 3-하이드록시피리딘, 및 4-하이드록시피리딘; 에틸렌, 프로필렌, 폴리에틸렌의 모노에테르 또는 에스테르; 폴리프로필렌 글리콜, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 페놀, 예를 들어, 선형 또는 분지형 C_3-C_{20} 알킬 치환된 페놀, 예를 들어, 노닐-페놀 또는 옥틸 페놀, 1작용성 카르복실산, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로피온산 및 부티르산, 지방산, 예를 들어, 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산 및 아크릴산, 및 1작용성 티올, 예를 들어, 에탄티올, 프로판-1-티올, 프로판-2-티올, 부탄-1-티올, 3-메틸부탄-1-티올, 2-부텐-1-티올, 및 티오펜올, 또는 아민, 예를 들어, 부틸아민, 터트-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아닐린, 아지리딘, 피롤리딘, 피페리딘, 및 모르폴린으로부터 선택되는, 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 상기 또는 각각의 1작용성 출발 화합물은, 선형 또는 분지형 C_8-C_{20} 알코올, 예를 들어 1-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-테트라데칸올, 세틸 알코올 또는 스테아릴 알코올, 더욱 바람직하게는 선형 또는 분지형 $C_{10}-C_{20}$ 알코올, 예를 들어 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-테트라데칸올, 세틸 알코올 또는 스테아릴 알코올로부터 선택되는, 방법.

청구항 30

제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이산화탄소는 연속적으로 제공되는, 방법.

청구항 31

제 1 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은, 약 1 bar 내지 약 60 bar 이산화탄소, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 40 bar, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 20 bar, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 15 bar, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 10 bar, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 5 bar의 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 32

제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매는, 적어도 2개의 금속 중심들 및 시아나이드 리간드들에 더하여, 또한, 하나 이상의 착화제(complexing agents), 물, 금속 염 및/또는 산 중 적어도 하나를, 선택적으로(optionally) 비화학양론적(non-stoichiometric) 양으로, 포함하는, 방법.

청구항 33

제 1 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매는, 착화제, 물, 및/또는 산 중 적어도 하나의 존재 하에서 금속 염의 용액을 금속 시아나이드 염의 용액으로 처리함으로써 제조되고, 선택적으로(optionally) 상기 금속 염은 화학식 $M'(X')_p$ 를 갖고, 여기서 M' 은 Zn(II), Ru(II), Ru(III), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(VI), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), 및 Cr(III)으로부터 선택되며,

X' 은, 할라이드, 옥사이드, 하이드록사이드, 술페이트, 카보네이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 및 니트레이트로부터 선택되는 음이온이며,

p 는 1 이상의 정수이고, 음이온의 전하 곱하기 p 는 M' 의 원자가를 충족하고; 상기 금속 시아나이드 염은 화학식 $(Y)_qM'(CN)_b(A)_c$ 을 갖고, 여기서 M'' 은 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV), 및 V(V)로부터 선택되며,

Y 는 양성자 또는 알칼리 금속 이온 또는 알칼리토 금속 이온(K^+ 와 같은)이며,

A 는, 할라이드, 옥사이드, 하이드록사이드, 술페이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 및 니트레이트로부터 선택되는 음이온이며,

q 및 b 는 1 이상의 정수이며,

c 는 0 또는 1 이상의 정수일 수 있으며,

음이온들 Y , CN 및 A 상의 전하들에 각각 q , b 및 c 를 곱한 값들의 합(예를 들어, $Y \times q + CN \times b + A \times c$)은 M' 의 원자가를 충족하며,

상기 적어도 하나의 착화제는, (폴리)에테르, 폴리에테르 카보네이트, 폴리카보네이트, 폴리(테트라메틸렌 에테르 디올), 케톤, 에스테르, 아마이드, 알코올, 우레아 또는 이들의 조합으로부터 선택되며,

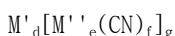
선택적으로(optionally), 상기 적어도 하나의 착화제는, 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 메(에)톡시 에틸렌 글리콜, 디메톡시에탄, 터트-부틸 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디글라임, 트리글라임, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, n -부틸 알코올, 이소부틸 알코올 및 sec -부틸 알코올, 3-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 3-메틸-1-펜텐-3-올, 또는 이들의 조합으로부터 선택되며, 그리고

존재할 경우, 상기 산은 화학식 H_rX''' 을 갖고, 여기서 X''' 은, 할라이드, 술페이트, 포스페이트, 보레이트, 클로레이트, 카보네이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 및 니트레이트로부터 선택되는 음이온이고, r 은 상대이온 X''' 의 전하에 해당하는 정수인,

방법.

청구항 34

제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매는 하기 화학식을 포함하는, 방법:



여기서, M' 및 M'' 은 제 96 항에서 정의된 바와 같고, d , e , f 및 g 는 정수이고, 상기 DMC 촉매가 전기중성을

갖도록 선택되며,

선택적으로(optionally), d는 3이고, e는 1이고, f는 6이며, g는 2이다.

청구항 35

제 33 항 또는 제 34 항에 있어서, M'은 Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II) 중에서 선택되고, 선택적으로(optionally) M'은 Zn(II)인, 방법.

청구항 36

제 33 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서, M''은 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II) 중에서 선택되고, 선택적으로(optionally) M''은 Co(II) 또는 Co(III)인, 방법.

청구항 37

제 1 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응의 온도가 본 방법의 진행 동안 증가하는, 방법.

청구항 38

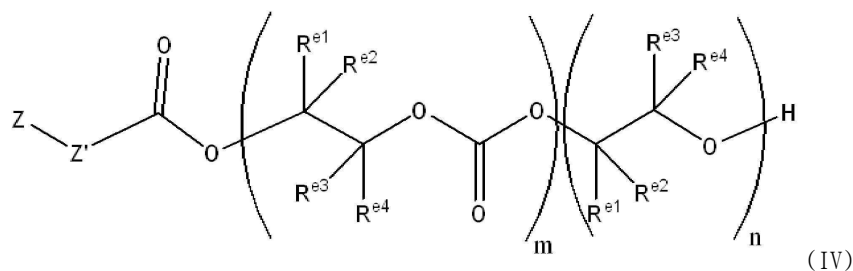
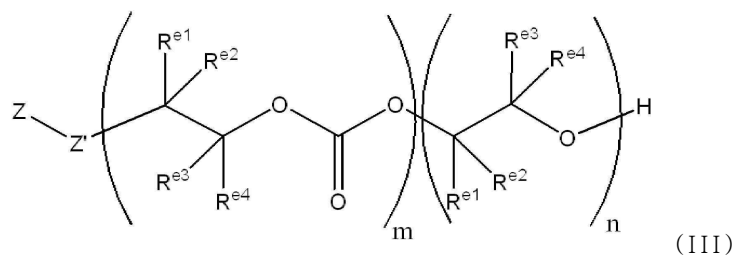
제 1 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 산업적 규모로 수행되는, 방법.

청구항 39

제 1 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻을 수 있는 계면활성제 분자.

청구항 40

제 39 항에 있어서, 상기 계면활성제 분자는 하기 화학식 (III) 또는 (IV)를 갖는, 계면활성제 분자:



여기서, 각각의 R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 는 H, 할로젠, 하이드록실, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알킬닐, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알킬 또는 헤테로알케닐로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 R^{e1} (또는, R^{e2}) 및 R^{e3} (또는, R^{e4})은 함께, 탄소 및 수소 원자들, 및 선택적으로(optionally) 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 포화, 부분 불포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며,

Z는, 자신에 부착된 Z' 기를 가질 수 있는 임의의 기이며,

Z'는 -O-, -NR'-, -S-, -C(O)O-, -P(O)(OR')O-, -PR'(O)(O-)₂ 또는 -PR'(O)O-로부터 선택되고, 여기서 R'은 H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 사이클로알킬 또는 헤테로사이클로알킬로부터 선택되며, 그리고

n 및 m은 1 이상의 정수이다.

청구항 41

제 40 항에 있어서, Z'가 -O-인 경우, Z는 C₁-C₂₅ 알킬 기인, 계면활성제 분자.

청구항 42

제 41 항에 있어서, Z는 C₁-C₈ 알킬 기인, 계면활성제 분자.

청구항 43

제 41 항에 있어서, Z는 C₉-C₂₅ 알킬 기인, 계면활성제 분자.

청구항 44

세정 제품(cleaning product)에서의 제 39 항 내지 제 43 항 중 어느 한 항의 계면활성제 분자의 용도.

청구항 45

제 39 항 내지 제 43 항 중 어느 한 항에 따른 계면활성제 분자를 포함하는 조성물로서, 세정 제품용 계면활성제 제형인 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 계면활성제 분자, 계면활성제 분자를 제조하기 위한 촉매적 방법, 및 이렇게 제조된 계면활성제 분자의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 더욱 특히, 반드시 이에 국한되는 것은 아니지만, 중합 동안 재료들의 제어된 첨가를 통해 향상된 특이성(specificity)을 갖는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 계면활성제는 전형적으로 두 액상들 사이의 장력을 더 낮추는 화합물이다. 전형적으로 수성 시스템에 사용되는 계면활성제는 소수성 및 친수성 기들을 포함하며 양친매성으로 설명된다.

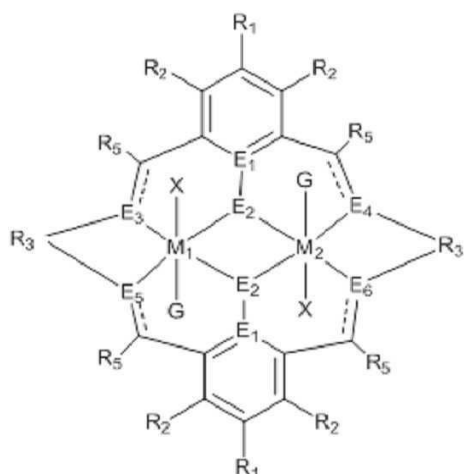
[0003] 전통적으로 비이온성 계면활성제의 소수성 부분은, 석유 또는 팜유와 같은 천연 오일에서 파생된 탄화수소 사슬, 그리고 석유에서 파생된 폴리에테르 사슬로 구성된다. 따라서, 대체 공급원료, 특히, 더 지속 가능한 공급원료로부터 계면활성제를 형성하는 것이 바람직하다.

[0004] 이산화탄소를 재생가능한 원료로 사용하지만 기존 제조 장비에서 작동할 수 있는 적당한 압력 하에서 사용하는, 세척 시스템에 사용하기 위한 수용성 계면활성제 분자를 생산하는 것이 유리할 것이다. 여러 반응 단계 없이 단일 용기 반응(one-pot reaction)으로 이를 생산하는 것이 또한 유리할 것이다.

[0005] 본 발명의 목적은 2개의 촉매 시스템을 사용하여 적당한 압력에서 CO₂ 함유 계면활성제 분자를 생성하는 공정을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0006] 본 발명에 따르면, 계면활성제 분자를 제조하기 위한 방법이 제공되며, 본 방법은 이중 금속 시아나이드(double metal cyanide: DMC) 촉매, 화학식 (I)의 촉매, 및 1작용성 출발 화합물(monofunctional starter compound)의 존재 하에서, 이산화탄소와 에폭사이드를 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서 화학식 (I)의 촉매는 다음 구조를 가지며:



(I)

[0007]

[0008]

여기서, M_1 및 M_2 는, Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ 또는 Ti(IV)-(X)₂로부터 독립적으로 선택되며,

[0009]

R_1 및 R_2 는, 수소, 할라이드, 니트로 기, 니트릴 기, 이민, 아민, 에테르 기, 실릴 기, 실릴 에테르 기, 술폰사이드 기, 술폰닐 기, 술폰네이트 기 또는 아세틸라이드 기 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 지환족 또는 헤테로지환족 기로부터 독립적으로 선택되며,

[0010]

R_3 은, 선택적으로(optionally) 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 선택적으로(optionally), 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의해 개입될 수 있으며,

[0011]

R_5 는, H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되며,

[0012]

E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, 또는 E_1 은 N이고 E_2 는 O이며,

[0013]

E_3 , E_4 , E_5 및 E_6 은 N, NR_4 , O 및 S로부터 선택되고, 여기서, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 N인 경우, ----- 은 ===== 이고, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 NR_4 , O 또는 S인 경우, ----- 은 ----- 이며,

[0014]

R_4 는, H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴, -알킬C(O)OR₁₉ 또는 -알킬C≡N 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되며,

[0015]

X는, OC(O)R_x, OSO₂R_x, OSOR_x, OSO(R_x)₂, S(O)R_x, OR_x, 포스피네이트, 할라이드, 니트레이트, 하이드록실, 카보네이트, 아미노, 아미도 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 각각의 X는 동일하거나 상이할 수 있으며 X는 M_1 과 M_2 사이에 브리지를 형성할 수 있으며,

[0016]

R_x는 독립적으로 수소, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 할로지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 알킬아릴 또는 헤테로아릴이며, 그리고

[0017]

G는 부재하거나(absent), 또는 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드로부터 독립적으로 선택된다.

[0018]

본 방법은, 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 용매를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계, 및 후속적으로 온도를 적어도 10 °C 만큼 증가시키는 단계를 포함할 수 있다.

- [0019] 본 방법은 다음 단계들을 포함한다:
- [0020] (I) (a) 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 이산화탄소 및/또는 용매를, 에폭사이드 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물 및/또는 이산화탄소와 혼합하여, 혼합물 (a)을 형성하는 단계; 또는
- [0021] (b) 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물, 이산화탄소 및/또는 용매를, 에폭사이드 및 선택적으로(optionally) 이산화탄소 및/또는 용매와 혼합하여, 혼합물(a)을 형성하는 단계; 또는
- [0022] (c) 에폭사이드, 화학식 (I)의 촉매, 1작용성 출발 화합물 및 이산화탄소 및 선택적으로(optionally) 용매를 혼합하여 혼합물(a)을 형성하는 단계; 또는
- [0023] (d) 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소 및/또는 용매를 혼합하여 혼합물(a)을 형성하는 단계; 및
- [0024] (II) 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 용매 중 하나 이상을, 혼합물(a)에 첨가하여, 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 용매를 포함하는 혼합물(β)을 형성하는 단계; 및/또는 반응 온도를 10 °C만큼 증가시키는 단계.
- [0025] 또한, 본 명세서에 기술된 방법에 의해 얻을 수 있는 계면활성제 분자, 세정 제품에서의 상기 계면활성제 분자의 용도, 및 상기 계면활성제 분자를 포함하는 조성물이 제공되며, 여기서 조성물은 세정 제품용 계면활성제 제형이다.
- [0026] 본 발명의 계면활성제 분자는 또한, 농약, 향상된 오일 회수, 발포체의 성질을 갖는 건축 재료, 코팅, 페인트, 접착제, 자동차 응용분야 및 식물 제조에서 기능성 첨가제로 사용될 수 있다. 이러한 응용분야에 사용하기 위한 적합한 조성물은 본 발명의 계면활성제 분자를 포함하여 제형화될 수 있다.
- [0027] **정의**
- [0028] 본 발명의 목적을 위해, 지방족 기는 직쇄(즉, 분지되지 않은), 분지형 또는 고리형일 수 있고 완전히 포화될 수 있거나, 또는 하나 이상의 불포화 단위를 함유할 수 있는 탄화수소 모이어티이지만, 방향족이 아니다. "불포화"라는 용어는, 하나 이상의 이중 결합 및/또는 삼중 결합을 갖는 부분을 의미한다. 따라서, "지방족"이라는 용어는, 알킬, 사이클로알킬, 알케닐 사이클로알케닐, 알킬닐 또는 사이클로알케닐 기, 및 이들의 조합을 포함하도록 의도된다.
- [0029] 지방족 기는 선택적으로(optionally) C_{1-30} 지방족 기, 즉, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 또는 30개의 탄소 원자들을 갖는 지방족 기이다. 선택적으로(optionally), 지방족 기는 C_{1-15} 지방족, 선택적으로(optionally) C_{1-12} 지방족, 선택적으로(optionally) C_{1-10} 지방족, 선택적으로(optionally) C_{1-8} 지방족, 예를 들어, C_{1-6} 지방족 기이다. 적합한 지방족 기는 선형 또는 분지형, 알킬, 알케닐 및 알킬닐기, 및 이들의 혼합물, 예를 들어, (사이클로알킬)알킬 기, (사이클로알케닐)알킬 기 및 (사이클로알킬)알케닐 기를 포함한다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 용어 "알킬"은, 지방족 모이어티로부터 단일 수소 원자를 제거함으로써 유도된 포화 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 의미한다. 알킬 기는 선택적으로(optionally) " C_{1-20} 알킬 기", 즉, 1 내지 20개의 탄소를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이다. 따라서, 알킬 기는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20개의 탄소 원자들을 갖는다. 선택적으로(optionally), 알킬 기는 C_{1-15} 알킬, 선택적으로(optionally) C_{1-12} 알킬, 선택적으로(optionally) C_{1-10} 알킬, 선택적으로(optionally) C_{1-8} 알킬, 선택적으로(optionally) C_{1-6} 알킬 기이다. 특히, " C_{1-20} 알킬 기"의 예에는 메틸 기, 에틸 기, n-프로필 기, 이소프로필 기, n-부틸 기, 이소-부틸 기, sec-부틸 기, tert-부틸 기, sec-부틸 기, 펜틸, 이소-펜틸, n-펜틸 기, 네오펜틸, n-헥실 기, sec-헥실, n-헵틸 기, n-옥틸 기, n-노닐 기, n-데실 기, n-운데실 기, n-도데실 기, n-트리데실 기, n-테트라데실 기, n-펜타데실 기, n-헥사데실 기, n-헵타데실 기, n-옥타데실 기, n-노나데실 기, n-에이코실 기, 1,1-디메틸프로필 기, 1,2-디메틸프로필 기, 2,2-디메틸프로필 기, 1-에틸프로필 기, n-헥실 기, 1-에틸-2-메틸프로필 기, 1,1,2-트리메틸프로필 기, 1-에틸부틸 기, 1-메틸부틸 기, 2-메틸부틸 기,

1,1-디메틸부틸 기, 1,2-디메틸부틸 기, 2,2-디메틸부틸 기, 1,3-디메틸부틸 기, 2,3-디메틸부틸 기, 2-에틸부틸 기, 2-메틸펜틸 기, 3-메틸펜틸 기 등을 포함한다.

[0031] 본 명세서에 사용되는 용어 "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 모이 어티로부터 단일 수소 원자의 제거로부터 유도된 기를 의미한다. 본 명세서에 사용되는 용어 "알키닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 부분으로부터 단일 수소 원자의 제거로부터 유도된 기를 의미한다. 알케닐 및 알키닐 기는 각각, 선택적으로(optionally) "C₂₋₂₀ 알케닐" 및 "C₂₋₂₀ 알키닐", 선택적으로(optionally) "C₂₋₁₅ 알케닐" 및 "C₂₋₁₅ 알키닐", 선택적으로(optionally) "C₂₋₁₂ 알케닐" 및 "C₂₋₁₂ 알키닐", 선택적으로(optionally) "C₂₋₁₀ 알케닐" 및 "C₂₋₁₀ 알키닐", 선택적으로(optionally) "C₂₋₈ 알케닐" 및 "C₂₋₈ 알키닐", 선택적으로(optionally) "C₂₋₆ 알케닐" 및 "C₂₋₆ 알키닐" 기이다. 알케닐 기의 예에는 에테닐, 프로페닐, 알릴, 1,3-부타디에닐, 부테닐, 1-메틸-2-부텐-1-일, 알릴, 1,3-부타디에닐 및 알레닐이 포함된다. 알키닐 기의 예에는 에티닐, 2-프로피닐(프로파르길) 및 1-프로피닐이 포함된다.

[0032] 본 명세서에 사용되는 용어 "지환족(cycloaliphatic)", "카르보사이클" 또는 "카르보사이클릭"은 3 내지 20개의 탄소 원자들을 갖는 포화 또는 부분 불포화 사이클릭 지방족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭(접합, 가교 및 스피로-접합 포함) 고리 시스템을 의미하며, 이것은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20개의 탄소 원자들을 갖는 지환족 기이다. 선택적으로(optionally), 지환족 기는 3 내지 15개, 선택적으로(optionally) 3 내지 12개, 선택적으로(optionally) 3 내지 10개, 선택적으로(optionally) 3 내지 8개의 탄소 원자들, 선택적으로(optionally) 3 내지 6개의 탄소 원자들을 갖는다. 용어 "지환족", "카르보사이클" 또는 "카르보사이클릭"은 또한, 하나 이상의 방향족 또는 비방향족 고리에 접합된 지방족 고리들, 예를 들어, 테트라하이드로나프틸 고리들에 접합된 지방족 고리들을 포함하며, 여기서 부착 지점은 지방족 고리 상에 있다. 카르보사이클릭 기는 폴리사이클릭, 예를 들어, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭일 수 있다. 이해될 수 있는 바와 같이, 지환족 기는 -CH₂-사이클로헥실과 같은, 하나 이상의 연결 또는 비연결 알킬 치환기를 갖는 지환족 고리를 포함할 수 있다. 특히, 카르보사이클의 예에는 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 바이사이클릭[2,2,1]헵탄, 노르보렌, 페닐, 사이클로헥센, 나프탈렌, 스피로[4.5]데칸, 사이클로헵탄, 아다만탄 및 사이클로옥탄이 포함된다.

[0033] 헤테로지방족 기(헤테로알킬, 헤테로알케닐 및 헤테로알키닐을 포함함)는 위에 설명된 지방족 기이며, 이는 하나 이상의 헤테로원자를 추가적으로 함유한다. 따라서, 헤테로지방족 기는 선택적으로(optionally) 2 내지 21개의 원자들, 선택적으로(optionally) 2 내지 16개의 원자들, 선택적으로(optionally) 2 내지 13개의 원자들, 선택적으로(optionally) 2 내지 11개의 원자들, 선택적으로(optionally) 2 내지 9개의 원자들, 선택적으로(optionally) 2 내지 7개의 원자들을 함유하고, 여기서 적어도 하나 원자는 탄소 원자이다. 선택적(optional) 헤테로원자들은 O, S, N, P 및 Si 중에서 선택된다. 헤테로지방족 기는 2개 이상의 헤테로원자들을 갖는 경우, 헤테로원자들은 동일하거나 상이할 수 있다. 헤테로지방족 기는 치환되거나 비치환되고, 분지형 또는 비분지형, 사이클릭 또는 비사이클릭(acyclic)일 수 있고, 포화, 불포화 또는 부분 불포화 기를 포함할 수 있다.

[0034] 지환족(alicyclic) 기는 3 내지 20개의 탄소 원자들을 갖는 포화 또는 부분 불포화 사이클릭 지방족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭(접합, 가교 및 스피로-접합을 포함함) 고리 시스템으로, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20개의 탄소 원자들을 갖는 지환족 기이다. 선택적으로(optionally), 지환족 기는 3 내지 15개의 탄소 원자들, 선택적으로(optionally) 3 내지 12개의 탄소 원자들, 선택적으로(optionally) 3 내지 10개, 선택적으로(optionally) 3 내지 8개의 탄소 원자들, 선택적으로(optionally) 3 내지 6개의 탄소 원자들을 갖는다. "지환족"이라는 용어는 사이클로알킬, 사이클로알케닐 및 사이클로알키닐 기를 포함한다. 이해될 수 있는 바와 같이, 지환족 기는 -CH₂-사이클로헥실과 같은, 하나 이상의 연결 또는 비연결 알킬 치환기를 갖는 지환족 고리를 포함할 수 있다. 특히, C₃₋₂₀ 사이클로알킬 기의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸 및 사이클로옥틸이 포함된다.

[0035] 헤테로지환족 기는, 탄소 원자들과 더불어, O, S, N, P 및 Si로부터 선택적으로(optionally) 선택되는, 하나 이상의 고리 헤테로원자를 갖는 앞에서 정의된 바와 같은 지환족 기이다. 헤테로지환족 기는 선택적으로(optionally) 동일하거나 상이할 수 있는 1 내지 4개의 헤테로원자들을 함유한다. 헤테로지환족 기는 선택적으로(optionally) 5 내지 20개의 원자들, 선택적으로(optionally) 5 내지 14개의 원자들, 선택적으로(optionally) 5 내지 12개의 원자들을 함유한다.

- [0036] 아릴 기 또는 아릴 고리는 5 내지 20개의 탄소 원자들을 갖는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 고리 시스템이며, 여기서 시스템 내의 적어도 하나의 고리는 방향족이고, 시스템 내의 각각의 고리는 3 내지 12개의 고리 구성원을 포함한다. "아릴"이라는 용어는 단독으로 사용될 수도 있거나 "아르알킬", "아르알콕시", 또는 "아릴옥시알킬"에서와 같이 더 큰 모이어티의 일부로서 사용될 수 있다. 아릴 기는 선택적으로(optionally) " C_{6-12} 아릴 기"이고, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자들로 구성된 아릴 기이며, 모노사이클릭 고리 기, 또는 바이사이클릭 고리 기, 등과 같은 축합 고리 기들을 포함한다. 특히, " C_{6-10} 아릴 기"의 예로는 페닐 기, 바이페닐 기, 인데닐 기, 안트라실 기, 나프틸 기 또는 아줄레닐 기, 등을 포함한다. 주목되어야 하는 바와 같이, 인단, 벤조푸란, 프탈이미드, 페난트리딘, 및 테트라하이드로 나프탈렌과 같은 축합 고리들도 또한 아릴 기에 포함된다.
- [0037] 용어 "헤테로아릴"은 단독으로 또는 다른 용어의 일부(예를 들어, "헤테로아르알킬" 또는 "헤테로아르알콕시")로 사용되며, 5 내지 14개의 고리 원자들, 선택적으로(optionally) 5, 6 또는 9개의 고리 원자들을 갖고; 사이클릭 배열에서 공유되는 6, 10 또는 14개의 Π 전자들을 가지며; 탄소 원자들 외에, 1 내지 5개의 헤테로원자들을 갖는 기;를 지칭한다. "헤테로원자"라는 용어는 질소, 산소 또는 황을 지칭하고, 모든 산화된 형태의 질소 또는 황, 및 모든 4차화된 형태(quaternized form)의 질소를 포함한다. 용어 "헤테로아릴"은 또한, 헤테로아릴 고리가, 하나 이상의 아릴, 지환족, 또는 헤테로사이클릭 고리에 접합된 기를 포함하고, 여기서 라디칼 또는 부착 지점은 헤테로방향족 고리 상에 있다. 예에는 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 4H-퀴놀리지닐, 카르바졸릴, 아크리디닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 및 피리도[2,3-b]-1,4-옥사진-3(4H)-온이 포함된다. 따라서, 헤테로아릴 기는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있다.
- [0038] "헤테로아르알킬"이란 용어는 헤테로아릴에 의해 치환된 알킬 기를 의미하고, 여기서 알킬 및 헤테로아릴 부분은 독립적으로, 선택적으로(optionally) 치환된다.
- [0039] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릭", "헤테로사이클릭 라디칼", 및 "헤테로사이클릭 고리"는 상호교환적으로 사용되며, 포화, 부분 불포화, 또는 방향족이고, 탄소 원자와 더불어, 앞에서 정의된 바와 같은, 1개 이상의, 선택적으로(optionally) 1 내지 4개의 헤테로원자들을 갖는, 안정한 5원 내지 7원 모노사이클릭 또는 7원 내지 14원 바이사이클릭 헤테로사이클릭 모이어티를 지칭한다. 헤테로사이클의 고리 원자와 관련하여 사용되는 경우, "질소"라는 용어는 치환된 질소를 포함한다.
- [0040] 지환족, 헤테로지환족, 아릴 및 헤테로아릴 기의 예에는 사이클로헥실, 페닐, 아크리딘, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤족사졸, 벤조티아졸, 카르바졸, 신놀린, 디옥신, 디옥산, 디옥솔란, 디티안, 디티아진, 디티아졸, 디티올란, 푸란, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 인돌, 인돌린, 인돌리진, 인다졸, 이소인돌, 이소퀴놀린, 이속사졸, 이소티아졸, 모르폴린, 나프티리딘, 옥사졸, 옥사디아졸, 옥사티아졸, 옥사티아졸리딘, 옥사진, 옥사디아진, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 프탈라진, 피페라진, 피페리딘, 프테리딘, 퓨린, 피란, 피라진, 피라졸, 피라졸린, 피라졸리딘, 피리다진, 피리딘, 피리미딘, 피롤, 피롤리딘, 피롤린, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 퀴놀리진, 테트라하이드로푸란, 테트라진, 테트라졸, 티오펜, 티아디아진, 티아디아졸, 티아트리아졸, 티아진, 티아졸, 티오모르폴린, 티아나프탈렌, 티오피란, 트리아진, 트리아졸, 및 트리티안을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.
- [0041] 용어 "할라이드", "할로" 및 "할로젠"은 상호교환적으로 사용되며, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아이오딘 원자, 등, 선택적으로(optionally) 불소 원자, 브롬 원자 또는 염소 원자, 및 선택적으로(optionally) 불소 원자를 의미한다.
- [0042] 할로알킬 기는 선택적으로(optionally) " C_{1-20} 할로알킬 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-15} 할로알킬 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-12} 할로알킬 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-10} 할로알킬 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-8} 할로알킬 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-6} 할로알킬 기"이고, 각각, 위에 기술된 바와 같이 적어도 하나의 할로젠 원자, 선택적으로(optionally) 1, 2 또는 3개의 할로젠 원자(들)로 치환된 C_{1-20} 알킬, C_{1-15} 알킬, C_{1-12} 알킬, C_{1-10} 알킬, C_{1-8} 알킬, 또는 C_{1-6} 알킬 기이다. "할로알킬"이라는 용어는 과플루오르화 화합물을 포함하여 플루오르화 또는 염소화 기를 포함한다. 특히, " C_{1-20} 할로알킬 기"의 예에는 플루오로메틸 기, 디플루오로메틸 기, 트리플루오로메틸 기, 플루오로에틸 기, 디플루오로에틸 기, 트리플루오로에틸 기, 클로로메틸 기, 브로모

메틸 기, 아이오도메틸 기, 등을 포함한다.

[0043] 알콕시 기는 선택적으로(optionally) " C_{1-20} 알콕시 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-15} 알콕시 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-12} 알콕시 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-10} 알콕시 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-8} 알콕시 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-6} 알콕시 기"이고, 각각 앞서 정의된 C_{1-20} 알킬, C_{1-15} 알킬, C_{1-12} 알킬, C_{1-10} 알킬, C_{1-8} 알킬 또는 C_{1-6} 알킬 기에 결합된 옥시기이다. 특히, " C_{1-20} 알콕시 기"의 예로는 메톡시 기, 에톡시 기, n-프로폭시 기, 이소-프로폭시 기, n-부톡시 기, 이소-부톡시 기, sec-부톡시 기, tert-부톡시 기, n-펜틸옥시 기, 이소-펜틸옥시 기, sec-펜틸옥시 기, n-헥실옥시 기, 이소-헥실옥시 기, n-헥실옥시 기, n-헵틸옥시 기, n-옥틸옥시 기, n-노닐옥시 기, n-데실옥시 기, n-운데실옥시 기, n-도데실옥시 기, n-트리데실옥시 기, n-테트라데실옥시 기, n-펜타데실옥시 기, n-헥사데실옥시 기, n-헵타데실옥시 기, n-옥타데실옥시 기, n-노나데실옥시 기, n-에이코실옥시 기, 1,1-디메틸프로폭시 기, 1,2-디메틸프로폭시 기, 2,2-디메틸프로폭시 기, 2-메틸부톡시 기, 1-에틸-2-메틸프로폭시 기, 1,1,2-트리메틸프로폭시 기, 1,1-디메틸부톡시 기, 1,2-디메틸부톡시 기, 2,2-디메틸부톡시 기, 2,3-디메틸부톡시 기, 1,3-디메틸부톡시 기, 2-에틸부톡시 기, 2-메틸펜틸옥시 기, 3-메틸펜틸옥시 기, 등이 포함된다.

[0044] 아릴옥시 기는 선택적으로(optionally) " C_{5-20} 아릴옥시기", 선택적으로(optionally) " C_{6-12} 아릴옥시 기", 선택적으로(optionally) " C_{6-10} 아릴옥시 기"이고, 각각 앞서 정의된 C_{5-20} 아릴, C_{6-12} 아릴, 또는 C_{6-10} 아릴 기에 결합된 옥시 기이다.

[0045] 알킬티오 기는 선택적으로(optionally) " C_{1-20} 알킬티오 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-15} 알킬티오 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-12} 알킬티오 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-10} 알킬티오 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-8} 알킬티오 기", 선택적으로(optionally) " C_{1-6} 알킬티오 기"이고, 각각 앞서 정의된 C_{1-20} 알킬, C_{1-15} 알킬, C_{1-12} 알킬, C_{1-10} 알킬, C_{1-8} 알킬 또는 C_{1-6} 알킬 기에 결합된 티오(-S-) 기이다.

[0046] 아릴티오 기는 선택적으로(optionally) " C_{5-20} 아릴티오 기", 선택적으로(optionally) " C_{6-12} 아릴티오 기", 선택적으로(optionally) " C_{6-10} 아릴티오 기" 이고, 각각 앞서 정의된 C_{5-20} 아릴, C_{6-12} 아릴 또는 C_{6-10} 아릴기에 결합된 티오 (-S-) 기이다.

[0047] 알킬아릴 기는 선택적으로(optionally) " C_{6-12} 아릴 C_{1-20} 알킬 기", 선택적으로(optionally) " C_{6-12} 아릴 C_{1-16} 알킬 기", 선택적으로(optionally) " C_{6-12} 아릴 C_{1-6} 알킬 기"이고, 임의의 위치에서 앞서 정의된 바와 같은 알킬기에 결합된 앞서 정의된 바와 같은 아릴 기이다. 알킬아릴 기의 분자에 대한 부착 지점은 알킬 모이어티를 통해 존재할 수 있으므로, 선택적으로(optionally), 알킬아릴 기는 $-CH_2-Ph$ 또는 $-CH_2CH_2-Ph$ 이다. 알킬아릴 기는 "아르알킬"로도 지칭될 수 있다.

[0048] 실릴 기는 선택적으로(optionally) $-Si(R_s)_3$ 이고, 여기서 각각의 R_s 는 독립적으로 앞서 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 선택적으로(optionally), 각각의 R_s 는 독립적으로 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 선택적으로(optionally), 각각의 R_s 는 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택된 알킬 기이다.

[0049] 실릴 에테르 기는 선택적으로(optionally) $OSi(R_6)_3$ 기이며, 여기서 각각의 R_6 은 독립적으로 앞서 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 각각의 R_6 는 독립적으로 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally), 각각의 R_6 는 선택적으로(optionally) 치환된 페닐, 또는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸(예를 들어, n-부틸(nBu) 또는 tert-부틸(tBu))로부터 선택된 선택적으로(optionally) 치환된 알킬 기이다. 예시적인 실릴 에테르 기에는 $OSi(Me)_3$, $OSi(Et)_3$, $OSi(Ph)_3$, $OSi(Me)_2(tBu)$, $OSi(tBu)_3$ 및 $OSi(Ph)_2(tBu)$ 가 포함된다.

[0050] 니트릴 기(시아노 기로도 지칭됨)은 CN 기이다.

[0051] 이민 기는 $-CRNR$ 기, 선택적으로(optionally) $-CHNR_7$ 기이며, 여기서 R_7 은 앞서 정의된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기이다. R_7 은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택

적으로(optionally) R_7 은, 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택된 알킬 기이다.

[0052] 아세틸라이드 기는 삼중 결합 $-C\equiv C-R_9$ 를 포함하고, 선택적으로(optionally) R_9 는 앞서 정의된 수소, 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, R_9 이 알킬인 경우, 삼중 결합은 알킬 사슬을 따라 임의의 위치에 존재할 수 있다. R_9 은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_9 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0053] 아미노 기는 선택적으로(optionally) $-NH_2$, $-NHR_{10}$ 또는 $-N(R_{10})_2$ 이며, 여기서 R_{10} 은 앞서 정의된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 실릴 기, 아릴 기 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 이해될 수 있는 바와 같이, 아미노 기가 $N(R_{10})_2$ 인 경우, 각각의 R_{10} 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 각각의 R_{10} 은 독립적으로 비치환된 지방족, 지환족, 실릴 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_{10} 은 메틸, 에틸, 프로필, $SiMe_3$ 또는 페닐이다.

[0054] 아미도 기는 선택적으로(optionally) $-NR_{11}C(O)-$ 또는 $-C(O)-NR_{11}-$ 이며, 여기서 R_{11} 은 앞서 정의된 바와 같은 수소, 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{11} 은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_{11} 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다. 아미도 기는 수소, 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기에 의해 종결될 수 있다.

[0055] 에스테르 기는 선택적으로(optionally) $-OC(O)R_{12}-$ 또는 $-C(O)OR_{12}-$ 이며, 여기서 R_{12} 는 앞서 정의된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴기일 수 있다. R_{12} 는 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_{12} 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다. 에스테르 기는 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기에 의해 종결될 수 있다. 이해될 수 있는 바와 같이, R_{12} 가 수소인 경우, $-OC(O)R_{12}-$ 또는 $-C(O)OR_{12}-$ 로 정의된 기는 카르복실산 기일 것이다.

[0056] 술폰사이드는 선택적으로(optionally) $-S(O)R_{13}$ 이고 술폰닐 기는 선택적으로(optionally) $-S(O)_2R_{13}$ 이며, 여기서 R_{13} 은 앞서 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{13} 은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_{13} 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0057] 카르복실레이트 기는 선택적으로(optionally) $-OC(O)R_{14}$ 이고, 여기서 R_{14} 는 앞서 정의된 바와 같은 수소, 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{14} 는 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_{14} 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸(예를 들어, n-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸), 페닐, 펜타플루오로페닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 트리플루오로메틸 또는 아다만틸이다.

[0058] 포스피네이트 기는 선택적(optional)으로 $-OP(O)(R_{16})_2$ 또는 $-P(O)(OR_{16})(R_{16})$ 이고, 여기서 각각의 R_{16} 은, 앞서 정의된 바와 같은 수소, 또는 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택된다. R_{16} 은 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있으며, 이는 지방족, 지환족, 아릴 또는 C_{1-6} 알콕시에 의해 선택적으로(optionally) 치환된다. 선택적으로(optionally) R_{16} 은, 선택적으로(optionally) 치환된 아릴 또는 C_{1-20} 알킬이며, 선택적으로(optionally), C_{1-6} 알콕시(선택적으로(optionally) 메톡시) 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬(예를 들어, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 스테아릴)에 의해 선택적으로(optionally) 치환된 페닐이다. 포스포네이트 기는 선택적으로(optionally) $-P(O)(OR_{16})_2$ 이고, 여기서 R_{16} 은 앞서 정의된 바와 같다. 이해될 수 있는 바와 같이, R_{16} 중 하나 또는 둘 다가 $-P(O)(OR_{16})_2$ 기에 대해 수소인 경우, $-P(O)(OR_{16})_2$ 로 정의된 기는 포스포산 기일 것이다.

[0059] 술폰네이트 기는 선택적으로(optionally) $-S(O)OR_{17}$ 또는 $-OS(O)R_{17}$ 이며, 여기서 R_{17} 은 앞서 정의된 바와 같은 수

소, 지방족, 헤테로지방족, 할로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{17} 은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_{17} 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다. 이해될 수 있는 바와 같이, R_{17} 이 수소인 경우, $-S(O)OR_{17}$ 로 정의된 기는 술포산 기일 것이다.

[0060] 카보네이트 기는 선택적으로(optionally) $-OC(O)OR_{18}$ 이고, 여기서 R_{18} 은 앞서 정의된 바와 같은 수소, 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{18} 은 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_{18} 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸(예를 들어, n-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸), 페닐, 펜타플루오로페닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 트리플루오로메틸, 사이클로헥실, 벤질 또는 아다만틸이다. 이해될 수 있는 바와 같이, R_{17} 이 수소인 경우, $-OC(O)OR_{18}$ 로 정의된 기는 탄산(carbonic acid) 기일 것이다.

[0061] -알킬C(O) OR_{19} 또는 -알킬C(O) R_{19} 기에서, R_{19} 는 앞서 정의된 바와 같은 수소, 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{19} 은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로(optionally) R_{19} 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸(예를 들어, n-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸), 페닐, 펜타플루오로페닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 트리플루오로메틸 또는 아다만틸이다.

[0062] 이해될 수 있는 바와 같이, 상기 기들 중 임의의 기가 루이스 염기 G에 존재하는 경우, 하나 이상의 추가 R 기가, 적합하게는, 원자가를 완성하기 위해, 존재할 수 있다. 예를 들어, 아미노 기의 맥락에서, 추가적인 R 기가 존재하여 $RNHR_{10}$ 을 제공할 수 있으며, 여기서 R은 수소, 앞서 정의된 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기이다. 선택적으로(optionally), R은 수소, 지방족, 지환족 또는 아릴이다.

[0063] 본 명세서에 사용되는 용어 "선택적으로(optionally) 치환된"은 선택적으로(optionally) 치환된 모이어티에서 하나 이상의 수소 원자가 적합한 치환기에 의해 대체됨을 의미한다. 달리 표시되지 않는 한, "선택적으로(optionally) 치환된" 기는 기의 각각의 치환가능한 위치에 적합한 치환기를 가질 수 있으며, 임의의 주어진 구조에서 하나 초과와 위치가 특정 기로부터 선택된 하나 초과와 치환기로 치환될 수 있는 경우, 치환기는 모든 위치에서 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명에 의해 구성되는 치환기의 조합은 선택적으로(optionally) 안정한 화합물의 형성을 초래하는 것들이다. 본 명세서에 사용되는 용어 "안정한(stable)"은, 화학적으로 실현가능하고, 실온(16 내지 25 °C)에서 충분히 오랫동안 존재할 수 있어 검출, 분리 및/또는 화학적 합성에 사용할 수 있도록 하는, 화합물을 지칭한다.

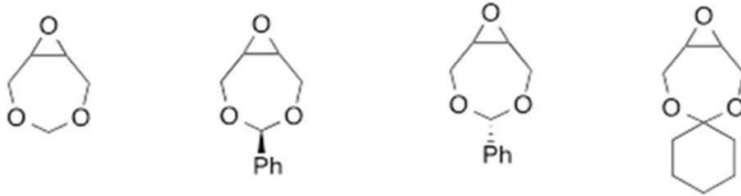
[0064] 본 발명에 사용하기 위한 선택적(optional) 치환기에는 할로젠, 하이드록시, 니트로, 카르복실레이트, 카보네이트, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 헤테로아릴옥시, 알킬아릴, 아미노, 아미도, 이민, 니트릴, 실릴, 실릴 에테르, 에스테르, 술폰사이드, 술포닐, 아세틸라이드, 포스피네이트, 술포네이트 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴기(예를 들어, 할로젠, 하이드록시, 니트로, 카보네이트, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 아미노, 이민, 니트릴, 실릴, 술폰사이드, 술포닐, 포스피네이트, 술포네이트 또는 아세틸라이드로 선택적으로(optionally) 치환됨)가 포함되지만 이에 제한되지는 않는다.

[0065] 이해될 수 있는 바와 같이, 화학식 (I)에서, X 및 G 기는 단일 M_1 또는 M_2 금속 중심과 결부되어 있는 것으로 예상되어 있지만, 하나 이상의 X 및 G 기는 M_1 및 M_2 금속 중심 사이에 브리지를 형성할 수 있다.

[0066] 본 발명의 목적을 위해, 에폭사이드 기질은 제한되지 않는다. 따라서, 용어 에폭사이드는 에폭사이드 모이어티를 포함하는 임의의 화합물(즉, 치환된 또는 비치환된 옥시란 화합물)에 관한 것이다. 치환된 옥시란에는 일치환된(monosubstituted) 옥시란, 이치환된(disubstituted) 옥시란, 삼치환(trisubstituted) 옥시란, 및 사치환된(tetrasubstituted) 옥시란이 포함된다. 에폭사이드는 단일 옥시란 모이어티를 포함할 수 있다. 에폭사이드는 2개 이상의 옥시란 모이어티들을 포함할 수 있다.

[0067] 본 발명에 사용될 수 있는 에폭사이드의 예에는 사이클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 치환된 사이클로헥센 옥사이드(예를 들어, 리모넨 옥사이드, $C_{10}H_{16}O$ 또는 2-

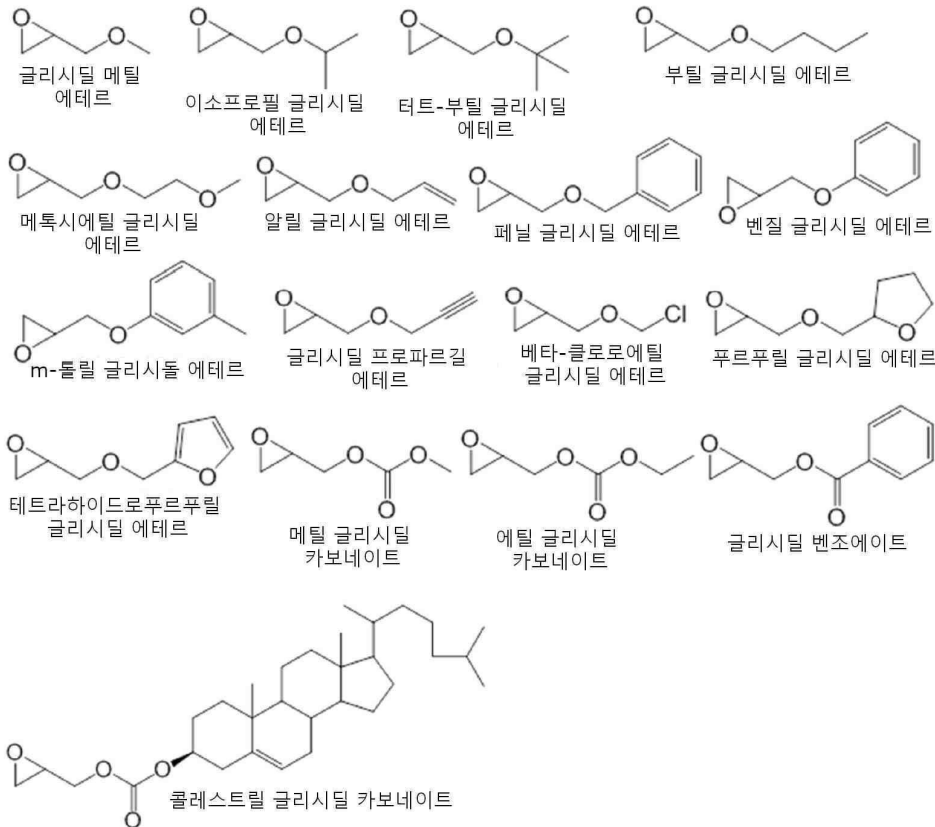
(3, 4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시 실란, $C_{11}H_{22}O$), 알킬렌 옥사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드 및 치환된 에틸렌 옥사이드), 비치환 또는 치환된 옥시란(예를 들어, 옥시란, 에피클로로히드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란(MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란(ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란(ME3MO), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 비닐-사이클로헥센 옥사이드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 1,2- 및 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥사이드, 사이클로펜텐 옥사이드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌, 인텐옥사이드, 및 작용화된 3,5-디옥사에폭사이드가 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 작용화된 3,5-다이옥사에폭사이드의 예는 다음과 같다:



[0068]

[0069]

에폭사이드 모이어티는 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르 또는 글리시딜 카보네이트일 수 있다. 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트의 예는 다음과 같다:



[0070]

[0071]

앞서 언급된 바와 같이, 에폭사이드 기질은 하나 초과와 에폭사이드 모이어티를 함유할 수 있으며, 즉, 이는 비스-에폭사이드, 트리스-에폭사이드, 또는 다중-에폭사이드 함유 모이어티일 수 있다. 하나 초과와 에폭사이드 모이어티를 포함하는 화합물의 예에는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 및 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트가 포함된다. 이해될 수 있는 바와 같이, 하나 초과와 에폭사이드 모이어티를 갖는 하나 이상의 화합물의 존재 하에서 수행되는 반응은, 생성된 폴리머에서 가교를 유도할 수 있다.

[0072]

통상의 기술자가 인식할 수 있는 바와 같이, 에폭사이드는 "친환경" 또는 재생가능한 자원으로부터 얻어질 수 있다. 에폭사이드는, 표준 산화 화학을 사용하여 얻어지는, 지방산 및/또는 테르펜으로부터 유도되는 것과 같은, (다)불포화 화합물로부터 얻어질 수 있다.

[0073]

에폭사이드 모이어티는 -OH 모이어티, 또는 보호된 -OH 모이어티를 함유할 수 있다. -OH 모이어티는 임의의 적합한 보호 기에 의해 보호될 수 있다. 적합한 보호 기에는 메틸 또는 다른 알킬기, 벤질, 알릴, tert-부틸, 테

트라하이드로피라닐(THP), 메톡시메틸(MOM), 아세틸(C(O)알킬), 벤조릴(C(O)Ph), 디메톡시트리틸(DMT), 메톡시 에톡시메틸(MEM), p-메톡시벤질(PMB), 트리틸, 실릴(예를 들어, 트리메틸실릴(TMS), t-부틸디메틸실릴(TBDMS), t-부틸디페닐실릴(TBDPS), 트리-이소-프로필실릴옥시메틸(TOM), 및 트리이소프로필실릴(TIPS)), (4-메톡시페닐)디페닐메틸(MMT), 테트라하이드로푸라닐(THF), 및 테트라하이드로피라닐(THP)이 포함된다. 에폭사이드는 선택적으로(optionally) 적어도 98%, 선택적으로(optionally) 99% 초과 순도를 갖는다. 용어 "에폭사이드"는 하나 이상의 에폭사이드를 포함하도록 의도되는 것으로 이해될 것이다. 즉, "에폭사이드"라는 용어는 단일 에폭사이드, 또는 2개 이상의 서로 다른 에폭사이드들의 혼합물을 지칭한다. 예를 들어, 에폭사이드 기질은 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물, 사이클로헥센 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물, 에틸렌 옥사이드와 사이클로헥센 옥사이드의 혼합물, 또는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드와 사이클로헥센 옥사이드의 혼합물일 수 있다.

[0074] 폴리에테르 카보네이트 및 폴리카보네이트 에테르는 본 명세서에서 상호교환적으로 사용되며, 둘 다, 적어도 하나의 에테르 결합 및 바람직하게는 다중 에테르 결합 및 적어도 하나의 카보네이트 결합 및 바람직하게는 다중 카보네이트 결합을 갖는 폴리머를 지칭한다.

[0075] 본 명세서에서 사용되는 용어 "연속적(continuous)"은 재료의 첨가 방식으로 정의될 수도 있거나, 반응 방법 전체의 성격을 지칭할 수도 있다.

[0076] 연속 첨가 방식의 경우, 관련 재료들이 반응 과정 동안 연속적으로 또는 끊임없이 첨가된다. 이는, 예를 들어, 일정한 유량이나 가변 유량을 갖는 재료의 흐름을 첨가함으로써, 달성될 수 있다. 즉, 하나 이상의 재료가 본질적으로 논-스톱 방식으로 첨가된다. 그러나, 주목되는 바와 같이, 재료의 논-스톱 첨가는 실질적인 고려사항, 예를 들어, 이들 재료가 첨가되고 있는 재료의 용기를 다시 채우거나 교체하기 위해, 잠시 중단될 필요가 있을 수 있다.

[0077] 전체 반응이 연속적이라는 점에서, 반응은, 며칠, 몇 주, 몇 달, 등과 같은 장기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 그러한 연속 반응에서, 반응 재료들은 연속적으로 보충(topped-up)될 수 있거나 및/또는 반응 생성물들이 배출(tapped-off)될 수 있다. 이해될 수 있는 바와 같이, 비록 촉매들이 반응 동안 소비되지 않을 수 있지만, 배출로 인해 존재하는 촉매의 양이 고갈될 수 있기 때문에, 촉매는 어떤 경우에도 보충이 필요할 수 있다.

[0078] 연속 반응은 재료의 연속적인 첨가를 사용할 수 있다.

[0079] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "불연속적(discontinuous)"이라는 용어는 재료의 첨가가 부분적인 방식(portion-wise manner)으로 발생함을 의미한다. 이는, 예를 들어, 재료들의 적하 첨가에 의해, 달성될 수 있다. 대안적으로, 재료들이 첨가 사이에 일정한 간격을 두고 용기 내로 조금씩 나누어 첨가(즉, 회분식 공급)될 수 있다. 이들 시간 간격은 규칙적일 수도 있거나, 또는 반응 과정 동안 변경할 수도 있다. 이러한 시간 간격은 몇 분 정도로 짧거나, 몇 시간이 될 수도 있다. 예를 들어, 시간 간격은 1분에서 12시간 사이; 5분에서 6시간 사이; 10분에서 4 시간 사이; 15분에서 3시간 사이; 20분에서 2시간 사이; 또는 30분에서 1시간 사이일 수 있다. 재료들이 조금씩 나누어 첨가되어야 하는 경우(즉, 회분식으로 공급), 전체 반응 과정 동안 재료들을 적어도 2회로 개별적으로 첨가될 수 있다.

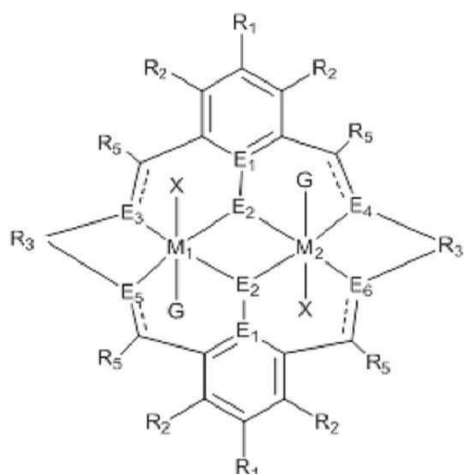
[0080] 연속 반응은 재료들의 불연속적(즉, 회분식) 첨가를 사용할 수 있다.

[0081] 계면활성제 분자는 그것이 용해되는 매질의 표면 장력 및/또는 계면 장력을 낮추는 분자를 의미한다. 수성 상의 맥락에서, 계면활성제는 전형적으로 소수성 부분과 친수성 부분을 포함할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 본 발명은 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 1작용성 출발 화합물의 존재 하에서, 에폭사이드와 이산화탄소를 반응시킴으로써, 계면활성제 분자들을 제조하는 연속 및 불연속 방법에 관한 것이다.

[0083] 따라서, 본 발명은 계면활성제 분자를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매, 화학식 (I)의 촉매, 및 1작용성 출발 화합물의 존재하에서 이산화탄소와 에폭사이드를 반응시키는 단계를 포함하고, 여기서 화학식 (I)의 촉매는 다음 구조를 가지며:



(I)

여기서, M_1 및 M_2 는, Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ 또는 Ti(IV)-(X)₂로부터 독립적으로 선택되며,

R_1 및 R_2 는, 수소, 할라이드, 니트로 기, 니트릴 기, 이민, 아민, 에테르 기, 실릴 기, 실릴 에테르 기, 술폰사이드 기, 술폰닐 기, 술폰네이트 기 또는 아세틸라이드 기 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 지환족 또는 헤테로지환족 기로부터 독립적으로 선택되며,

R_3 은, 선택적으로(optionally) 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 선택적으로(optionally), 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의해 개입될 수 있으며,

R_5 는, H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되며,

E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, 또는 E_1 은 N이고 E_2 는 O이며,

E_3 , E_4 , E_5 및 E_6 은 N, NR_4 , O 및 S로부터 선택되고, 여기서, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 N인 경우, ----- 은 ===== 이고, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 NR_4 , O 또는 S인 경우, ----- 은 ----- 이며,

R_4 는, H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴, -알킬C(O)OR₁₉ 또는 -알킬C≡N 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되며,

X는, OC(O)R_x, OSO₂R_x, OSOR_x, OSO(R_x)₂, S(O)R_x, OR_x, 포스피네이트, 할라이드, 니트레이트, 하이드록실, 카보네이트, 아미노, 아미도 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 X는 동일하거나 상이할 수 있고 X는 M_1 과 M_2 사이에 브리지를 형성할 수 있으며,

R_x는 독립적으로 수소, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 지방족, 할로지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 알킬아릴 또는 헤테로아릴이며, 그리고

G는 부재하거나(absent), 또는 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드로부터 독립적으로 선택된다.

본 방법은, 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 용매를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계, 및 후속적으로 온도를 적어도 10 °C 만큼 증가시키는 단계를 포함할 수 있다.

- [0096] 본 방법은 다음 단계들을 포함할 수 있다:
- [0097] (I) (a) 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 이산화탄소 및/또는 용매를, 에폭사이드 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물 및/또는 이산화탄소와 혼합하여, 혼합물 (a)을 형성하는 단계; 또는
- [0098] (b) 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물, 이산화탄소 및/또는 용매를, 에폭사이드 및 선택적으로(optionally) 이산화탄소 및/또는 용매와 혼합하여, 혼합물(a)을 형성하는 단계; 또는
- [0099] (c) 에폭사이드, 화학식 (I)의 촉매, 1작용성 출발 화합물 및 이산화탄소 및 선택적으로(optionally) 용매를 혼합하여 혼합물(a)을 형성하는 단계; 또는
- [0100] (d) 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소 및/또는 용매를 혼합하여 혼합물(a)을 형성하는 단계; 및
- [0101] (II) 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 용매 중 하나 이상을, 혼합물(a)에 첨가하여, 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 용매를 포함하는 혼합물(β)을 형성하는 단계; 및 온도를 적어도 10 °C만큼 증가시키는 단계.
- [0102] 본 발명은 계면활성제 분자들을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 방법은 바람직하게는 2개 이상의 단계들로 수행된다. 이러한 방식으로, 반응의 일부가 시작된 후, 하나 이상의 반응 재료가 첨가되거나(연속적 또는 불연속적 방식으로) 및/또는 반응이 계속됨에 따라 반응 온도는 제2 단계에서 증가된다.
- [0103] 바람직하게는 반응은 단일 반응기에서 발생하며, 즉, 단계 (I) 및 단계 (II)가 동일한 반응기에서 발생한다.
- [0104] 제2 단계에서 특정 성분들을 첨가하는 것은, 촉매의 활성을 높이는 데 유용할 수 있으며, 반응 시작 시 모든 재료가 제공되는 공정에 비해, 더 효율적인 공정으로 이어질 수 있다. 반응 전반에 걸쳐 다량의 일부 성분들이 존재하면 촉매의 효율성이 저하될 수 있다. 반응에 재료를 천천히 첨가하면 이러한 촉매의 효율 감소를 방지하거나 및/또는 촉매 활성을 최적화할 수 있다.
- [0105] 또한, 반응 시작 시 각각의 성분의 총량을 적체하지 않으면, 균일한 촉매 작용, 및 더 균일한 폴리머 생성물로 이어질 수 있다. 이는 차례로, 더 좁은 분자량 분포, 목적하는 에테르 대 카보네이트 결합 비율, 및/또는 개선된(즉, 더 낮은) 다분산 지수를 갖는 폴리머로 이어질 수 있다.
- [0106] 제1 단계에서 특정 성분들만 혼합하고 제2 단계에서 나머지를 첨가하는 것도 촉매를 미리 활성화하는 데 유용할 수 있다. 이러한 사전 활성화는, 위의 단계 (I)(a) 또는 (b)에 따라, 하나 또는 두 촉매들을 에폭사이드(및 선택적으로(optionally) 다른 성분들)와 혼합함으로써 달성될 수 있다. 사전 활성화는, 단계 (II)에서 나머지 성분들을 첨가할 때 반응 효율이 증가할 수 있도록, 하나 또는 두 촉매들을 준비(priming)하는 데 유용할 수 있다.
- [0107] 이해될 수 있는 바와 같이, 본 발명은 카보네이트와 에테르 결합이 성장하는 폴리머 사슬에 첨가되는 반응에 관한 것이다. 제1 단계에서 특정 성분만 혼합하고 제2 단계에서 나머지를 첨가하는 것은, 반응의 제2 단계 전에 반응의 일부를 진행시키는 데 유용할 수 있다.
- [0108] 일반적으로 말하면, 본 발명의 목적은 제어된 재료의 첨가를 통해 중합 반응을 제어하는 것이다. 본 명세서의 방법은 그러한 방법들에 의해 제조된 제품이 필요한 요건에 맞춰질 수 있도록 해줄 수 있다.
- [0109] 단계(I) (b)에 의해 형성된 혼합물(a)은 단계 (II) 이전에 약 50 내지 150 °C의, 선택적으로(optionally) 약 80 내지 130 °C의, 온도에서 유지될 수 있다.
- [0110] 단계(I)의 (a), (c) 또는 (d)에 의해 형성된 혼합물(a)는, 단계(II) 이전에 약 0 내지 120 °C의, 선택적으로(optionally) 약 40 내지 100 °C의, 선택적으로(optionally) 약 50 내지 90 °C의, 약 50 내지 80 °C의, 또는 약 60 내지 80 °C의, 온도에서 유지될 수 있다
- [0111] 단계(II)에서, 온도는 60 내지 150 °C까지, 선택적으로(optionally) 65 내지 150 °C까지, 선택적으로(optionally) 80 내지 130 °C까지, 증가될 수 있다. 선택적으로(optionally) 추가 에폭사이드가 또한 추가된다.
- [0112] 혼합물(a)은 단계 (II) 이전에 적어도 약 1분 동안, 선택적으로(optionally)는 적어도 약 5 분 동안, 선택적으

로(optionally)는 적어도 약 15 분 동안, 선택적으로(optionally)는 적어도 약 30 분 동안, 선택적으로(optionally)는 적어도 약 1 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 2 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 5 시간 동안, 유지될 수 있다.

- [0113] 단계(I)의 (c)에 의해 형성된 혼합물(α)은 단계(II) 이전에 적어도 약 1 분 동안, 선택적으로(optionally)는 적어도 약 5 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 15 분 동안, 선택적으로(optionally)는 적어도 약 30 분 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 1 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 2시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 3 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 4시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 8 시간 동안, 선택적으로(optionally) 적어도 약 16시간 동안, 유지될 수 있다.
- [0114] 혼합물(α)은 약 1 wt% 미만의 물을, 선택적으로(optionally) 약 0.5 wt% 미만의 물을, 선택적으로(optionally) 약 0.1 wt% 미만의 물을, 선택적으로(optionally) 약 0.05 wt% 미만의 물을, 선택적으로(optionally) 약 0 wt%의 물을, 포함할 수 있다. 혼합물에 물이 존재하면 해당 촉매 또는 각각의 촉매가 불활성화될 수 있다. 따라서, 혼합물의 수분 함량을 최소화하는 것이 바람직하다.
- [0115] 단계(I)의 (a)는 먼저 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 이산화탄소를 혼합하여 혼합물(α')을 형성하는 단계, 및 에폭사이드 및 선택적으로(optionally) 1작용성 출발 화합물 및/또는 이산화탄소를 후속적으로 첨가하여 혼합물(α)을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 방식으로 본 방법을 수행하는 것은, 앞서 설명한 바와 같이, 촉매 중 하나 또는 둘 다를 사전 활성화하는 데 유용할 수 있다.
- [0116] 혼합물(α')은 상기 후속적으로 첨가하는 것 이전에, 약 0 내지 250 °C의, 선택적으로(optionally)는 약 40 내지 150 °C의, 선택적으로(optionally)는 약 50 내지 150 °C의, 선택적으로(optionally)는 약 70 내지 140 °C의, 선택적으로(optionally) 약 80 내지 130 °C의, 온도에서 유지될 수 있다.
- [0117] 전체적인 반응 방법은 회분식으로 수행될 수 있다. 이러한 경우, 본 방법은 반응에 사용된 각각의 관련된 재료들(예를 들어, 에폭사이드, 1작용성 출발 화합물, 등)의 총량이 사용될 수 있으며, 총량의 일부는 반응의 여러 단계들에서 첨가될 수 있다.
- [0118] 본 방법은 총량의 에폭사이드를 사용할 수 있으며, 총 에폭사이드 양의 약 1 내지 95% 가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 75%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 50%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 40%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 30%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 20%가, 선택적으로(optionally) 약 5 내지 20%가, 단계 (I)에서 혼합되고, 나머지는 단계 (II)에서 첨가될 수 있다.
- [0119] 이 방법은 1작용성 출발 화합물의 총량이 사용될 수 있으며, 1작용성 출발 화합물의 총량의 약 1 내지 95%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 75%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 50%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 40%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 30%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 20%가, 선택적으로(optionally) 약 5 내지 20%가, 단계 (I)에서 혼합될 수 있고, 나머지는 단계 (II)에서 첨가될 수 있다.
- [0120] 이 방법은 화학식 (I)의 촉매의 총량을 사용할 수 있으며, 화학식 (I)의 촉매의 총량의 약 1 내지 100%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 75%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 50%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 40%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 30%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 20%가, 선택적으로(optionally) 약 5 내지 20%가, 단계 (I)에서 혼합될 수 있고, 나머지는 단계 (II)에서 첨가될 수 있다.
- [0121] 이 방법은 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 총량을 사용할 수 있으며, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 총량의 약 1 내지 100%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 75%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 50%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 40%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 30%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 20%가, 선택적으로(optionally) 약 5 내지 20%가, 단계 (I)에서 혼합될 수 있고, 나머지는 단계(I I)에서 첨가될 수 있다.
- [0122] 이 방법은 이산화탄소의 총량을 사용할 수 있으며, 이산화탄소의 총량의 약 1 내지 100%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 75%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 50%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 40%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 30%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 20%가, 선택적으로(optionally) 약 5 내지 20%가, 단계 (I)에서 혼합될 수 있고, 나머지는 단계(II)에서 첨가될 수 있다.
- [0123] 이 방법은 용매의 총량이 사용될 수 있으며, 용매의 총량의 약 1 내지 100%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 75%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 50%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 40%가, 선택적으로

(optionally) 약 1 내지 30%가, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 20%가, 선택적으로(optionally) 약 5 내지 20%가, 단계 (I)에서 혼합될 수 있고, 나머지는 단계(II)에서 첨가될 수 있다.

- [0124] 화학식 (I)의 촉매의 총량이 낮으므로, 본 발명의 방법들이 낮은 촉매 적재량에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 화학식 (I)의 촉매의 촉매 적재량은, 약 1:100,000 내지 300,000 [화학식 (I)의 총 촉매]:[총 에폭사이드]의 범위에, 예를 들어, 약 1:10,000 내지 100,000 [화학식 (I)의 총 촉매]:[총 에폭사이드]의 범위에, 예를 들어, 약 1:10,000 내지 50,000 [화학식 (I)의 총 촉매]:[총 에폭사이드]의 범위에, 예를 들어, 약 1:10,000 [화학식 (I)의 총 촉매]:[총 에폭사이드]의 범위에, 있을 수 있다. 위의 비율들은 몰비이다. 이들 비율은 본 방법에 사용된 에폭사이드의 총량에 대한 화학식 (I)의 촉매의 총량의 비율이다.
- [0125] 본 방법은 연속적일 수 있고, 여기서 혼합물(β) 중 에폭사이드 대 화학식 (I)의 촉매의 미리 결정된 몰비 또는 중량비가 있으며, 본 방법은 다음 단계들을 더 포함한다:
- [0126] (III) 혼합물(β)에 에폭사이드를 첨가하여 혼합물(γ)를 형성하는 단계로서, 상기 에폭사이드는, 혼합물(γ) 중의 화학식 (I)의 촉매에 대한 에폭사이드의 몰비 또는 중량비가, 상기 미리 결정된 몰비 또는 중량비의 적어도 약 75%가 되기에 충분한 양으로 첨가되며, 선택적으로(optionally) 단계 (III)이 반복되는, 단계.
- [0127] 본 방법은 연속적일 수 있고, 여기서 혼합물(β) 중의 화학식 (I)의 촉매에 대한 1작용성 출발 화합물의 미리 결정된 몰비 또는 중량비가 있고, 여기서 본 방법은 다음 단계를 더 포함한다:
- [0128] (III) 혼합물(β)에 1작용성 출발 화합물을 첨가하여 혼합물(γ)를 형성하는 단계로서, 상기 1작용성 출발 화합물은, 화학식 (I)의 촉매에 대한 1작용성 출발 화합물의 몰비 또는 중량비가, 상기 미리 결정된 몰비 또는 중량비의 적어도 약 75%가 되기에 충분한 양으로 첨가되며, 선택적으로(optionally) 단계 (III)이 반복되는, 단계.
- [0129] 본 방법은 연속적일 수 있고, 여기서 혼합물(β) 중의 화학식 (I)의 촉매에 대한 이산화탄소의 미리 결정된 몰비 또는 중량비가 있고, 여기서 본 방법은 다음 단계를 더 포함한다:
- [0130] (III) 혼합물(β)에 이산화탄소를 첨가하여 혼합물(γ)를 형성하는 단계로서, 상기 이산화탄소는, 혼합물(γ) 중에서 화학식 (I)의 촉매에 대한 이산화탄소의 몰비 또는 중량비가, 상기 미리 결정된 몰비 또는 중량비의 적어도 약 75%가 되기에 충분한 양으로 첨가되며, 선택적으로(optionally) 단계 (III)이 반복되는, 단계.
- [0131] 단계 (III)은, 혼합물(γ) 내에서의 에폭사이드, 1작용성 출발 화합물, 이산화탄소 및/또는 용매 대 화학식 (I)의 촉매의 몰비 또는 중량비가 상기 미리 결정된 몰비 또는 중량비의 약 75% 미만으로 떨어지지 않도록, 수행될 수 있다.
- [0132] 단계 (III)은, 혼합물(γ) 내에서의 에폭사이드, 1작용성 출발 화합물, 이산화탄소 및 용매 대 화학식 (I)의 촉매의 몰비 또는 중량비가 상기 미리 결정된 몰비 또는 중량비의 약 75% 미만으로 떨어지지 않도록, 수행될 수 있다.
- [0133] 본 방법은 연속적일 수 있고, 여기서, 혼합물(β) 내에서의 화학식 (I)의 촉매의 미리 결정된 양이 있고, 본 방법은 다음 단계를 더 포함한다:
- [0134] (III) 화학식 (I)의 촉매를 혼합물(β)에 첨가하여 혼합물(γ)을 형성하는 단계로서, 상기 화학식 (I)의 촉매는, 혼합물(γ) 내에서의 화학식 (I)의 촉매의 양이 상기 미리 결정된 양의 약 50 내지 550%가 되도록 하기에 충분한 양으로 첨가되는, 단계; 선택적으로(optionally) 단계 (III)은 반복된다.
- [0135] 단계 (III)은, 혼합물(γ) 내에서의 화학식 (I)의 촉매의 양이 상기 미리 결정된 양의 약 50% 미만으로 떨어지지 않도록, 수행될 수 있다.
- [0136] 본 방법은 연속적일 수 있고, 여기서, 혼합물(β) 내에서의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 미리 결정된 양이 있고, 본 방법은 다음 단계를 더 포함한다:
- [0137] (III) 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매를 혼합물(β)에 첨가하여 혼합물(γ)를 형성하는 단계로서, 상기 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매는, 혼합물(γ) 내에서의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 양이 상기 미리 결정된 양의 약 50 내지 550%가 되도록 하기에 충분한 양으로 첨가되는, 단계; 선택적으로(optionally) 단계 (III)은 반복된다.
- [0138] 단계 (III)은, 혼합물(γ) 내에서의 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 양이 상기 미리 결정된 양의 약 50% 미만으로 떨어지지 않도록, 수행될 수 있다.

- [0139] 재료들이 첨가되는 속도는, (발열) 반응의 온도가 선택된 온도를 초과하지 않도록, 선택될 수 있다(즉, 임의의 과잉의 열이 소산되어 온도가 거의 일정하게 유지될 수 있도록 재료들을 천천히 첨가한다).
- [0140] 재료들의 첨가(즉, 단계 (III) 마다)가 반복되는 경우, 첨가는 1회, 2회, 3회, 4회, 5회, 6회, 7회, 8회, 9회, 10회, 또는 그 보다 많은 횟수로, 반복될 수 있다.
- [0141] 화학식 (I)의 촉매의 양 및 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매의 양은, 서로에 대해 약 300:1 내지 약 1:100의, 예를 들어 약 120:1 내지 약 1:75의, 예를 들어 약 40:1 내지 약 1:50의, 예를 들어 약 30:1 내지 약 1:30의, 예를 들어 약 20:1 내지 약 1:1의, 예를 들어 약 10:1 내지 약 2:1의, 예를 들어 약 5:1 내지 약 1:5의, 미리 결정된 중량비일 수 있다.
- [0142] 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매는 다른 성분들과 건식 혼합될 수 있다.
- [0143] 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매는 슬러리로서 혼합될 수 있으며, 상기 슬러리는, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 1작용성 출발 화합물 및/또는 용매를 포함할 수 있다.
- [0144] 화학식 (I)의 촉매는 다른 성분들과 건식 혼합될 수 있다.
- [0145] 화학식 (I)의 촉매는 용액으로서 혼합될 수 있으며, 상기 용액은 화학식 (I)의 촉매; 및 하나 이상의 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드 및/또는 용매를 포함한다.
- [0146] 에폭사이드는 단계 (II)에서 첨가될 수 있다.
- [0147] 화학식 (I)의 촉매는 단계 (II)에서 첨가될 수 있다.
- [0148] 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매는 단계 (II)에서 첨가될 수 있다.
- [0149] 1작용성 출발 화합물은 단계 (II)에서 첨가될 수 있다.
- [0150] 에폭사이드 및 1작용성 출발 화합물 둘 다 단계 (II)에서 첨가될 수 있다.
- [0151] 에폭사이드, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 1작용성 출발 화합물은, 독립적으로, 단계 (II)에서 연속적으로 첨가될 수 있다.
- [0152] 에폭사이드, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 1작용성 출발 화합물은, 독립적으로, 단계 (II)에서 불연속적으로 첨가될 수 있다.
- [0153] 이산화탄소는 연속적으로 제공될 수 있다.
- [0154] 본 방법은, 약 1 bar 내지 약 60 bar 이산화탄소, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 40 bar, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 20 bar, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 15 bar, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 10 bar, 선택적으로(optionally) 약 1 bar 내지 약 5 bar의 압력에서, 수행될 수 있다.
- [0155] 본 방법이 진행되는 동안 반응 온도는 증가될 수 있다.
- [0156] 계면활성제 분자를 형성하기 위한 방법들에서 사용되는 1작용성 출발 화합물은, 하이드록실 기(-OH), 티올(-SH), 적어도 하나의 N-H 결합을 갖는 아민(-NHR'), 적어도 하나의 P-OH 결합을 갖는 기(예를 들어, -PR'(O)OH, PR'(O)(OH)₂ 또는 -P(O)(OR')(OH)), 또는 카르복실산 기(-C(O)OH)로부터 선택되는 기를 포함할 수 있다.
- [0157] 따라서, 계면활성제 분자를 형성하기 위한 방법들에서 사용되는 1작용성 출발 화합물은 하기 화학식 (II)를 가질 수 있다:
- [0158] $Z-R^Z$ (II)
- [0159] Z는, 자신에 부착된 $-R^Z$ 기를 갖는 임의의 기일 수 있다. 따라서, Z는, 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 헤테로알킬, 헤테로알케닐, 헤테로알키닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 헤테로사이클로알킬, 헤테로사이클로알케닐, 아릴, 또는 헤테로아릴로부터 선택될 수 있거나, 또는 Z는 임의의 이들 기의 조합일 수 있으며, 예를 들어, Z는 알킬아릴, 헤테로알킬아릴, 헤테로알킬헤테로아릴 또는 알킬헤테로아릴 기일 수 있다. 선택적으로(optionally), Z는 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이다.

- [0160] R^Z 는 -OH, -NHR', -SH, -C(O)OH, -P(O)(OR')(OH), -PR'(O)(OH)₂ 또는 -PR'(O)OH일 수 있고, 선택적으로 (optionally) R^Z 는 -OH, -NHR' 또는 -C(O)OH로부터 선택되며, 선택적으로(optionally) R^Z 는 -OH 또는 -C(O)OH로부터 선택된다.
- [0161] R'는 H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 사이클로알킬 또는 헤테로 사이클로알킬일 수 있고, 선택적으로(optionally) R'는 H 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬이다.
- [0162] 본 방법은 다수의 1작용성 출발 화합물들을 포함할 수 있다. 다수의 1작용성 출발 화합물들은 1작용성 출발 화합물들의 혼합물로서 첨가되거나, 또는 다양한 단계들에서 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 하나 또는 둘의 상이한 1작용성 출발 화합물들이 존재한다. 본 방법이 하나보다 많은 단계들을 포함하는 경우, 혼합물(β)에는 2개의 1작용성 출발 화합물들이 존재할 수 있으며, 여기서 단계 (I)의 1작용성 출발 화합물은 제1 1작용성 출발 화합물이고, 단계 (II)는 다음을 포함한다:
- [0163] (A) 제1 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 용매 중 하나 이상을 혼합물(α)에 첨가하는 단계; 및
- [0164] (B) 제2 1작용성 출발 화합물 및 선택적으로(optionally) 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및/또는 용매를 첨가하여, 제1 1작용성 출발 화합물, 제2 1작용성 출발 화합물, 에폭사이드, 이산화탄소, 화학식 (I)의 촉매, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매 및 선택적으로(optionally) 용매를 포함하는 혼합물(β)을 형성하는 단계.
- [0165] 단계 (B)는, 단계 (A) 이후, 적어도 약 1 분, 선택적으로(optionally) 적어도 약 5 분, 선택적으로(optionally) 적어도 약 15 분, 선택적으로(optionally) 적어도 약 30 분, 선택적으로(optionally) 적어도 약 1 시간, 선택적으로(optionally) 적어도 약 2 시간, 선택적으로(optionally) 적어도 약 5 시간, 수행될 수 있다.
- [0166] 상기 또는 각각의 1작용성 출발 화합물은 바람직하게는 하이드록실 기를 포함한다.
- [0167] 예시적인 1작용성 출발 물질은 다음을 포함한다: 알코올, 페놀, 아민, 티올 및 카르복실산; 예를 들어, 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1- 및 2-부탄올, 선형 또는 분지형 C₃-C₂₀-모노알코올, 예를 들어, 터트-부탄올, 3-부텐-1-올, 3-부틴-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 프로파르길 알코올, 2-메틸-2-프로판올, 1-터트-부톡시-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 페놀, 2-하이드록시비페닐, 3-하이드록시비페닐, 4-하이드록시비페닐, 2-하이드록시피리딘, 3-하이드록시피리딘, 및 4-하이드록시피리딘, 에틸렌, 프로필렌, 폴리에틸렌의 모노에테르 또는 에스테르; 폴리프로필렌 글리콜, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 페놀, 예를 들어, 선형 또는 분지형 C₃-C₂₀ 알킬 치환된 페놀, 예를 들어, 노닐-페놀 또는 옥틸 페놀 1작용성 카르복실산, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 지방산, 예를 들어, 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산 및 아크릴산, 및 1작용성 티올, 예를 들어, 에탄티올, 프로판-1-티올, 프로판-2-티올, 부탄-1-티올, 3-메틸부탄-1-티올, 2-부텐-1-티올, 및 티오펜올, 또는 아민, 예를 들어, 부틸아민, 터트-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아닐린, 아지리딘, 피롤리딘, 피페리딘, 및 모르폴린.
- [0168] 바람직하게는, 1작용성 출발 화합물은 선형 또는 분지형 C₈-C₂₀ 알코올, 예를 들어, 1-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-테트라데칸올, 세틸 알코올 또는 스테아릴 알코올이고, 더욱 바람직하게는, 선형 또는 분지형 C₁₀-C₂₀ 알코올, 예를 들어, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-테트라데칸올, 세틸 알코올 또는 스테아릴 알코올이다.
- [0169] 1작용성 출발 화합물은 관련 화합물들, 예를 들어, C₁₂-₁₄ 알코올, C₁₆-₁₈ 알코올 또는 C₁₈-₂₀ 알코올의 혼합물일 수 있다.
- [0170] 1작용성 출발 화합물 대 화학식 (I)의 촉매의 비율은 약 1000:1 내지 약 1:1, 예를 들어, 약 750:1 내지 약 5:1, 예를 들어, 약 500:1 내지 약 10:1, 예를 들어, 약 250:1 내지 약 20:1, 또는 약 125:1 내지 약 30:1, 또는 약 50:1 내지 약 20:1의 양일 수 있다. 이 비율은 몰비이다. 이들 비율은 본 방법에서 사용되는 화학식 (I)의 촉매의 총량에 대한 1작용성 출발의 총량의 비율이다. 이러한 비율은 재료들의 첨가의 진행 동안 유지될 수 있다.

[0171] 1작용성 출발 화합물은 수분을 제거하기 위해 (예를 들어, 분자체를 사용하여) 사전 건조될 수 있다. 설명된 앞의 반응 조건들 중 임의의 것들이 조합될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 반응은, 60 bar 이하, 예를 들어, 약 30 bar 이하, 선택적으로(optionally) 20 bar 이하(예를 들어, 10 bar 이하)에서, 그리고 약 5 °C 내지 약 200 °C, 예를 들어, 약 10 °C 내지 약 150 °C, 예를 들어, 약 15 °C 내지 약 100 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 90 °C 범위의 온도에서, 수행될 수 있다. 본 발명의 방법은 약 45 °C 내지 약 90 °C에서 수행될 수 있다.

[0172] 본 발명의 방법들은, 예를 들어, 청정제(detergents)와 같은 세정 제품(cleaning products)에 사용될 수 있는, 계면활성제 분자를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 추가 양태에서는, 세정 제품에서의 본 발명의 제1 양태의 방법에 의해 형성된 계면활성제 분자의 용도가 제공되고, 뿐만 아니라 본 발명의 제1 양태의 방법에 의해 형성된 계면활성제 분자를 포함하는 조성물이 제공되며, 여기서, 이 조성물은 세정 제품용 계면활성제 제형이다.

[0173] 특히, 본 발명의 연속적 및 불연속적 방법들은 낮은 다분산 지수(PDI)를 갖는 계면활성제 분자를 제공할 수 있다.

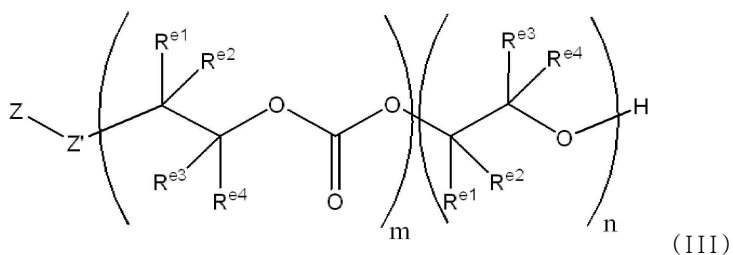
[0174] 본 발명의 방법들은, 에테르 및 카보네이트 결합의 양이 제어될 수 있는 상태에서 계면활성제 분자를 생성할 수 있다. 따라서, 본 발명은, n개의 에테르 결합들 및 m개의 카보네이트 결합들을 갖는 계면활성제 분자를 제공할 수 있으며, 여기서 n 및 m은 정수이고, m/(n+m)은 0보다 크고 1보다 작다. 그러므로, $n \geq 1$ 이고 $m \geq 1$ 이라는 것이 인식될 것이다.

[0175] 예를 들어, 본 발명의 방법들은 광범위한 m/(n+m) 값을 갖는 계면활성제 분자를 제조할 수 있다. 이해될 수 있는 바와 같이, m/(n+m)은 약 0.05, 약 0.10, 약 0.15, 약 0.20, 약 0.25, 약 0.25, 약 0.30, 약 0.35, 약 0.40, 약 0.45, 약 0.50, 약 0.55, 약 0.60, 약 0.65, 약 0.70, 약 0.75, 약 0.80, 약 0.85, 약 0.90, 또는 약 0.95일 수 있거나, 또는 이들 특정 값들로부터 준비되는 임의의 범위 내에 있을 수 있다. 예를 들어, m/(n+m)은 약 0.05 내지 약 0.95, 약 0.10 내지 약 0.90, 약 0.15 내지 약 0.85, 약 0.20 내지 약 0.80, 또는 약 0.25 내지 약 0.75, 등일 수 있다.

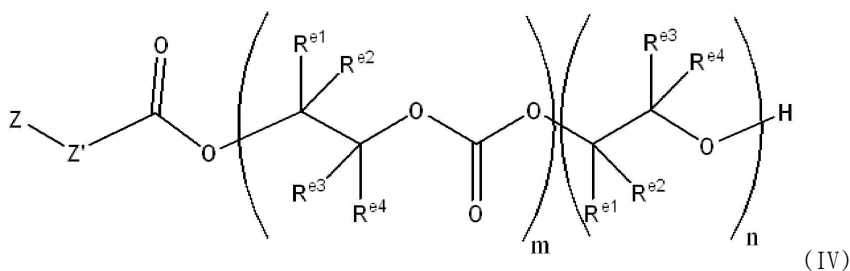
[0176] 앞에서 설명된 바와 같이, 본 발명의 방법들은, m/(n+m)이 약 0.1 내지 약 0.5, 예를 들어 약 0.1 내지 약 0.3 인 계면활성제 분자를 제조할 수 있다.

[0177] 따라서, 본 발명의 방법들은, 적당한 비율의 카보네이트 결합을 갖는 계면활성제 분자를 제조하는 것을 가능하게 하며, 예를 들어, m/(n+m)은 약 0.1 초과, 예를 들어, 약 0.1 초과 내지 약 0.5 미만, 예를 들어, 약 0.15 내지 약 0.4, 예를 들어, 약 0.2 내지 약 0.4일 수 있다.

[0178] 예를 들어, 본 발명의 방법들에 의해 생성되는 계면활성제 분자는 다음 화학식 (III) 또는 (IV)를 가질 수 있다:



[0179]



[0180]

[0181] 인식될 수 있는 바와 같이, Z 및 Z'가 무엇인지는 1작용성 출발 화합물의 성질에 따라 달라질 것이고, R^{e1}, R^{e2}, R^{e3} 및 R^{e4}가 무엇인지는 계면활성제 분자를 제조하는 데 사용되는 에폭사이드의 성질에 따라 달라질 것이다. m

및 n 은 계면활성제 분자의 카보네이트 및 에테르 결합들의 양을 한정(define)한다.

- [0182] 통상의 기술자가 이해할 수 있는 바와 같이, 화학식 (III) 및 (IV)의 폴리머들에서, 주쇄 내의 인접한 에폭사이드 모노머 단위들은, 머리-꼬리 결합, 머리-머리 결합 또는 꼬리-꼬리 결합일 수 있다.
- [0183] 인식될 수 있는 바와 같이, 화학식 (III) 및 (IV)는 카보네이트 결합 및 에테르 결합이 두 개의 개별 구역들에 존재하는 것으로 묘사하려는 의도가 아니며, 대신에 카보네이트 대 에테르 결합의 비율(m 대 n)을 설명하기 위한 것이다. 카보네이트 및 에테르 반복 단위들은 폴리머 주쇄를 따라 무작위적으로 분포될 수 있다.
- [0184] 따라서, 본 발명의 방법들에 의해 제조된 계면활성제 분자(예를 들어, 화학식 (III) 또는 (IV)의 폴리머)는, 랜덤 코폴리머, 통계적 코폴리머, 또는 주기적 코폴리머로 지칭될 수 있다.
- [0185] 이론에 얽매이는 것을 원하는 것은 아니지만, 1작용성 출발 화합물(Z)로부터 유도되는 계면활성제 분자의 부분은 계면활성제 분자의 소수성 부분을 형성하고, 폴리에테르 카보네이트 폴리머 사슬은 계면활성제의 친수성 부분을 형성한다.
- [0186] 통상의 기술자가 인식할 수 있는 바와 같이, 폴리머 내로 혼입된 이산화탄소의 wt%는 폴리머 주쇄의 카보네이트 결합의 양을 결정하는 데 확실히 사용될 수 없다. 예를 들어, 동일한 wt%의 이산화탄소를 포함하는 두 폴리머들은 카보네이트 대 에테르 결합의 비율이 매우 다를 수 있다. 이는, 이산화탄소의 "wt% 혼입량"이 1작용성 출발 화합물의 길이 및 성질을 고려하지 않기 때문이다. 예를 들어, 하나의 폴리머(M_n 2000 g/mol)가 100 g/mol의 물 질량을 갖는 1작용성 출발 화합물 재료를 사용하여 제조되고, 다른 폴리머(M_n 2000 g/mol)가 500 g/mol의 물 질량을 갖는 1작용성 출발 화합물을 사용하여 제조되고, 또한 그 결과 생성된 두 폴리머 모두 동일한 m/n 비율을 갖는 경우, 전체 폴리머 분자량(M_n)에서 1작용성 출발 화합물의 질량의 비율이 다른 것으로 인해, 이들 폴리머들 내에서의 이산화탄소의 wt%가 달라질 것이다. 예를 들어, 만약 $m/(m+n)$ 이 0.5라면, 설명된 두 폴리머들은 각각 26.1 wt% 및 20.6 wt%의 이산화탄소 함량을 가질 것이다.
- [0187] 위에서 강조된 바와 같이, 본 발명의 방법들은, 광범위한 카보네이트 대 에테르 결합을 갖는 계면활성제 분자를 제조할 수 있으며(예를 들어, $m/(n+m)$ 은 0보다 크고 1보다 작을 수 있음), 이는, 에틸렌 옥사이드를 사용할 때, 최대 약 50 wt%의 이산화탄소의 혼입에 해당한다. 이는 놀라운 일인데, 왜냐하면, 이전에 보고된 DMC 촉매는, 통상적으로 최대 ~0.2의 카보네이트 대 에테르 결합 비율을 갖는 계면활성제 분자만을, 1작용성 출발 화합물, 에틸렌 옥사이드 및 CO_2 로부터 제조할 수 있기 때문이며, 또한 이러한 양도 통상적으로 50 bar와 같은 고압의 이산화탄소에서만 달성될 수 있기 때문이다.
- [0188] 다른 모든 조건이 동일하다면, 폴리에테르는 에폭사이드 및 이산화탄소로부터 생성된 폴리카보네이트보다 더 높은 분해 온도를 갖는다. 따라서, 에테르 및 카보네이트 결합들의 통계적 또는 무작위적 분포를 갖는 계면활성제는, 폴리카보네이트 계면활성제, 또는 카보네이트 결합의 블록들을 갖는 계면활성제보다, 더 높은 분해 온도를 가질 것이다. 열분해 온도는 열 중량 분석(TGA)을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0189] 앞에서 설명된 바와 같이, 본 발명의 방법들은 랜덤 코폴리머, 통계적 코폴리머, 또는 주기적 코폴리머를 제조한다. 따라서, 카보네이트 결합이 단일 블록에 존재하지 않으며, 그에 따라, 폴리카보네이트 계면활성제에 비해, 향상된 열 분해와 같은, 향상된 특성을 갖는 폴리머를 제공할 수 있다. 본 발명의 방법들에 의해 제조된 폴리머는 랜덤 코폴리머 또는 통계적 코폴리머일 수 있다.
- [0190] 본 발명의 방법들에 의해 제조된 계면활성제 분자는 화학식 (III) 또는 (IV)를 가질 수 있으며, 여기서 n 및 m 은 1 이상의 정수이고, 모든 m 및 n 그룹들의 합은 4 내지 200이고, $m/(m+n)$ 은 0 초과 내지 1.00 미만의 범위이다. 앞에서 설명된 바와 같이, $m/(n+m)$ 은 약 0.05, 약 0.10, 약 0.15, 약 0.20, 약 0.25, 약 0.25, 약 0.30, 약 0.35, 약 0.40, 약 0.45, 약 0.50, 약 0.55, 약 0.60, 약 0.65, 약 0.70, 약 0.75, 약 0.80, 약 0.85, 약 0.90, 또는 약 0.95일 수 있거나, 또는 이들 특정 값들로부터 준비된 임의의 범위 내에 있을 수 있다. 예를 들어, $m/(n+m)$ 은 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.15 내지 약 0.4, 약 0.2 내지 약 0.04, 약 0.05 내지 약 0.5, 또는 약 0.05 내지 약 0.3, 등일 수 있다.
- [0191] 통상의 기술자는 또한, 계면활성제가 적어도 하나의 카보네이트 및 적어도 하나의 에테르 결합을 함유해야 한다는 것을 인식할 것이다.
- [0192] 각각의 R^{e1} 은, H, 할로젠, 하이드록실, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알킬 또는 헤테로알케닐로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

R^{e1} 은 H 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬로부터 선택될 수 있다.

[0193] 각각의 R^{e2} 는, H, 할로젠, 하이드록실, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알킬 또는 헤테로알케닐로부터 독립적으로 선택될 수 있다. R^{e2} 는 H 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬로부터 선택될 수 있다.

[0194] 각각의 R^{e3} 는, H, 할로젠, 하이드록실, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알킬 또는 헤테로알케닐로부터 독립적으로 선택될 수 있다. R^{e3} 은 H 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬로부터 선택될 수 있다.

[0195] 각각의 R^{e4} 는, H, 할로젠, 하이드록실, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알킬 또는 헤테로알케닐로부터 독립적으로 선택될 수 있다. R^{e4} 는 H 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬로부터 선택될 수 있다.

[0196] 또한, 인식될 수 있는 바와 같이, R^{e1} (또는, R^{e2}) 및 R^{e3} (또는, R^{e4})는 함께, 탄소 및 수소 원자들, 및 선택적으로(optionally) 하나 이상의 헤테로원자(예를 들어, O, N 또는 S)를 함유하는 포화, 부분 불포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다. 예를 들어, R^{e1} 및 R^{e3} 은 함께 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있다.

[0197] 앞에서 설명된 바와 같이, R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 의 성질은 반응에 사용된 에폭사이드에 따라 달라질 것이다. 에폭사이드가 사이클로헥센 옥사이드(CHO)인 경우, R^{e1} 및 R^{e3} 은 함께 6원 알킬 고리(예를 들어, 사이클로헥실 고리)를 형성할 것이다. 에폭사이드가 에틸렌 옥사이드인 경우, R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 는 각각 H일 것이다. 에폭사이드가 프로필렌 옥사이드인 경우, R^{e1} , R^{e2} 및 R^{e4} 는 H일 것이고, R^{e3} 은 메틸일 것이다(또는, 에폭사이드가 폴리머 주쇄 내로 추가되는 방식에 따라, R^{e1} 은 메틸일 것이고, R^{e3} 은 H일 것이다). 에폭사이드가 부틸렌 옥사이드인 경우, R^{e1} , R^{e2} 및 R^{e4} 는 H일 것이고, R^{e3} 은 에틸일 것이다(또는, R^{e1} 은 에틸일 것이고, R^{e3} 은 H일 것이다). 에폭사이드가 스티렌 옥사이드인 경우, R^{e1} , R^{e2} 및 R^{e4} 는 수소일 수 있고, R^{e3} 은 페닐일 수 있다(또는, R^{e1} 은 페닐일 것이고, R^{e3} 은 H일 것이다).

[0198] 또한, 인식될 수 있는 바와 같이, 에폭사이드들의 혼합물이 사용되는 경우, R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및/또는 R^{e4} 의 각각의 출현은 동일하지 않을 수 있으며, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물이 사용되는 경우, R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0199] 따라서, R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 는, 수소, 알킬 또는 아릴로부터 독립적으로 선택될 수 있거나, 또는 R^{e1} (또는, R^{e2}) 및 R^{e3} (또는, R^{e4})은 함께 사이클로헥실 고리를 형성할 수 있고, 또는 R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 는 수소, 메틸, 에틸 또는 페닐로부터 독립적으로 선택될 수 있거나, 또는 R^{e1} (또는, R^{e2}) 및 R^{e3} (또는, R^{e4})은 함께 사이클로헥실 고리를 형성할 수 있다.

[0200] Z' 는, 불안정한 수소 원자(labile hydrogen atom)를 결합(bond)이 대체한다는 점을 제외하면, R^Z 에 해당한다. 따라서, Z' 가 무엇인지는 1작용성 출발 화합물의 R^Z 의 정의에 따라 달라진다. 따라서, 인식될 수 있는 바와 같이, Z' 는 -O-, -NR'-, -S-, -C(O)O-, -P(O)(OR')O-, -PR'(O)(O-)₂ 또는 -PR'(O)O-일 수 있으며(여기서, R'는 H, 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 사이클로알킬 또는 헤테로사이클로알킬일 수 있고, 선택적으로(optionally) R'는 H 또는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬일 수 있음), 선택적으로(optionally) Z' 는 -C(O)O-, -NR'- 또는 -O-일 수 있고, 각각의 Z' 는 -O-, -C(O)O- 또는 이들의 조합일 수 있으며, 선택적으로(optionally) 각각의 Z' 는 -O-일 수 있다.

[0201] Z는 또한, 1작용성 출발 화합물의 성질에 따라 달라진다. 따라서, Z는, 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 헤테로알킬, 헤테로알케닐, 헤테로알키닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 헤테로사이클로알킬, 헤테로사이클로알케닐, 아릴, 또는 헤테로아릴로부터 선택될 수 있거나, 또는 Z는 임의의

이러한 기들의 조합일 수 있고, 예를 들어, Z는 알킬아릴, 헤테로알킬아릴, 헤테로알킬헤테로아릴 또는 알킬헤테로아릴 기일 수 있다. 선택적으로(optionally) Z는 알킬, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴, 예를 들어, 알킬 또는 헤테로알킬이다. 인식될 수 있는 바와 같이, 앞의 기들 각각은, 예를 들어 알킬에 의해, 선택적으로(optionally) 치환될 수 있다.

[0202] 일부 적용들의 경우, 특히 Z가 -O-이고 Z가 C₁-C₂₅ 알킬 기인 경우, 상대적으로 짧은 소수성 부분을 갖는 계면활성제 분자를 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 이 경우, Z'가 -O-인 경우, Z는 바람직하게는 C₁-C₈ 알킬 기이다.

[0203] 다른 적용들에서, 특히 Z가 -O-이고 Z가 C₁-C₂₅ 알킬 기인 경우, 상대적으로 긴 소수성 부분을 갖는 계면활성제 분자를 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 이 경우, Z'가 -O-인 경우, Z는 바람직하게는 C₉-C₂₅ 알킬 기이다.

[0204] 통상의 기술자는 위의 특징들 각각이 조합될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, R^{e1}, R^{e2}, R^{e3} 및 R^{e4}는 수소, 알킬 또는 아릴로부터 독립적으로 선택될 수 있거나, 또는 R^{e1}(또는, R^{e2}) 및 R^{e3}(또는, R^{e4})는 함께 사이클로hexyl 고리를 형성할 수 있고, 각각의 Z'는 -O-, -C(O)O- 또는 이들의 조합일 수 있으며(선택적으로(optionally) 각각의 Z'는 -O-일 수 있음), Z는 선택적으로(optionally) 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴, 예를 들어, 알킬 또는 헤테로알킬일 수 있다.

[0205] 본 발명의 방법들에 의해 생성된 계면활성제는 선택적으로(optionally) 낮은 분자량 올리고머이다. 인식될 수 있는 바와 같이, 계면활성제 분자를 제조하는 데 사용되는 에폭사이드의 성질은 제품의 결과적인 분자량에 영향을 미칠 것이다. 따라서, n+m의 상한은 본 발명의 "낮은 분자량" 폴리머를 정의하기 위해 본 명세서에서 사용된다.

[0206] 본 발명의 방법들은 좁은 분자량 분포를 갖는 계면활성제 분자를 유리하게 제조할 수 있다. 즉, 계면활성제 분자는 낮은 다분산 지수(PDI)를 가질 수 있다. 폴리머의 PDI는 중량평균 분자량(Mw)을 폴리머의 수평균 분자량(Mn)으로 나눈으로써 결정되며, 그에 따라 폴리머 생성물의 사슬 길이의 분포를 나타낸다. 인식될 수 있는 바와 같이, PDI는 폴리머의 분자량이 감소함에 따라 더욱 중요해지는데, 이는, 두 폴리머가 동일한 PDI를 갖는다고 하더라도, 폴리머 사슬 길이의 백분율 변화는 긴 사슬 폴리머에 비해 짧은 사슬 폴리머에서 더 커질 것이기 때문이다.

[0207] 선택적으로(optionally), 본 발명의 방법들에 의해 생성되는 폴리머는 약 1 내지 약 2 미만, 선택적으로(optionally) 약 1 내지 약 1.75 미만, 예를 들어 약 1 내지 약 1.5 미만, 약 1 내지 약 1.3 미만, 약 1 내지 약 1.2 미만, 및 약 1 내지 약 1.1 미만의 PDI를 갖는다.

[0208] 본 발명의 방법들에 의해 생성되는 폴리머의 M_n 및 M_w, 그리고 이에 따른 PDI는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, GPC는 직렬로 연결된 Agilent PLgel μ -m mixed-E 컬럼 2개를 갖는 Agilent 1260 Infinity GPC 기계를 사용하여 측정될 수 있다. 샘플들은, 좁은 폴리스티렌 표준 시료(예를 들어, 405 내지 49,450 g/mol의 Mn 범위를 갖는 Agilent Technologies에서 제공하는 polystyrene low EasiVials)에 대비되어, 1 mL/min의 유량으로 THF 중에서 실온(293K)에서 측정될 수 있다. 선택적으로(optionally), 샘플들은, Agilent Technologies에 의해 공급되는 polyethylene glycol easivials과 같은, 폴리(에틸렌 글리콜) 표준 시료에 대비되어 측정될 수 있다.

[0209] 선택적으로(optionally), 본 발명의 방법들에 의해 생성된 계면활성제 분자는 약 400 내지 약 10,000 Da, 선택적으로(optionally) 약 500 내지 약 3,000 Da 또는 약 500 내지 약 2,000 Da 범위의 분자량을 가질 수 있다.

[0210] 본 발명의 방법들은 용매의 존재하에서 수행될 수 있지만, 인식될 수 있는 바와 같이, 본 방법들은 용매의 부재하에서 수행될 수도 있다. 용매가 존재하는 경우, 용매는, 톨루엔, 헥산, t-부틸 아세테이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디옥산, 디클로로벤젠, 메틸렌 클로라이드, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 아세톤, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란(THF), 등일 수 있다. 용매는 톨루엔, 헥산, 아세톤, 에틸 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트일 수 있다.

[0211] 용매는 하나 이상의 재료를 용해시키는 역할을 할 수 있다. 그러나, 용매는 또한 캐리어로 작용할 수 있으며, 하나 이상의 재료를 현탁액에 현탁시키는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 방법들의 단계들 동안 하나 이상의 재료의 첨가를 돕기 위해 용매가 필요할 수 있다.

[0212] 본 방법들에서 사용되는 에폭사이드는 에폭사이드 모이어티를 함유하는 임의의 적합한 화합물일 수 있다. 예시

적인 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 사이클로헥센 옥사이드를 포함한다. 바람직하게는 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 또는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물이다. 더욱 바람직하게는 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드이다.

[0213] 에폭사이드는 이산화탄소와 반응하기 전에 (예를 들어, 칼슘 하이드라이드 위에서와 같은, 종류에 의해) 정제될 수 있다. 예를 들어, 에폭사이드는 첨가되기 전에 증류될 수 있다.

[0214] 본 발명의 방법들은 어떠한 규모로도 수행될 수 있다. 본 방법은 산업적 규모로 수행될 수 있다. 통상의 기술자가 이해할 수 있듯이, 촉매 반응은 종종 열 발생을 수반한다(즉, 촉매 반응은 통상적으로 발열 반응이다). 소규모 반응 동안의 열 발생이 문제가 될 가능성은 거의 없는데, 이는, 예를 들어 열을 욕조를 사용하여, 온도 상승을 비교적 쉽게 제어할 수 있기 때문이다. 대규모 반응의 경우, 특히 산업적 규모의 반응의 경우, 반응 동안의 열 발생이 문제가 될 수 있으며, 잠재적으로 위험할 수 있다. 따라서, 본 명세서에 기술된 어느 방식으로든 재료들을 점진적으로 첨가함으로써, 촉매 반응의 속도가 제어될 수 있고, 과도한 열의 축적이 최소화될 수 있다. 반응 속도는, 예를 들어 첨가하는 동안 재료들의 유량을 조절함으로써, 제어될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법들은 대규모 산업적 규모의 촉매 반응에 적용되는 경우 특별한 이점을 갖는다.

[0215] 본 발명의 방법들이 진행되는 동안 온도가 증가할 수 있다. 예를 들어, 본 방법들은 낮은 온도(예를 들어, 약 50 °C 내지 80 °C 이하의 온도)에서 개시될 수 있으며, 본 방법들이 진행되는 동안 반응 혼합물은 온도가 증가하도록 허용될 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물의 온도는, 본 발명의 방법이 진행되는 동안, 반응 시작 시의 약 50 °C로부터 반응 종료 시의 약 80 °C까지, 증가한다. 이러한 온도 상승은 점진적일 수 있거나, 또는 빠르게 이루어질 수도 있다. 이러한 온도 증가는 외부 가열원을 적용한 결과일 수 있거나, 또는 앞에서 설명된 바와 같이 발열 반응을 통해 달성될 수도 있다.

[0216] 반응 혼합물의 온도는 본 발명의 방법들이 진행되는 동안 감소할 수 있다. 예를 들어, 본 방법들은, 고온(예를 들어, 약 90 내지 150 °C의 온도)에서 개시될 수 있으며, 반응 혼합물은 본 방법들이 진행되는 동안 (예를 들어, 약 50 °C 내지 80 °C의 온도에서) 냉각될 수 있다. 이러한 온도 감소는 점진적일 수 있거나, 또는 빠르게 이루어질 수도 있다. 이러한 온도 감소는, 앞에서 설명된 것처럼, 외부 냉각원을 적용한 결과일 수 있다.

[0217] 본 발명은 또한, 앞에서 논의된 방법들에 의해 얻을 수 있는 계면활성제 분자에 관한 것이며, 여기서, 바람직하게는, 계면활성제 분자는 앞에서 제시된 화학식 (III) 또는 화학식 (IV)에 따른다. 본 발명은 또한, 세정 제품에서의, 앞에서 논의된 방법들에 의해 얻을 수 있는 계면활성제 분자의 용도, 및 상기 계면활성제 분자를 포함하는 조성물에 관한 것이며, 여기서, 조성물은 세정 제품용 계면활성제 제형이다.

[0218] 화학식 (I)의 촉매는, W02009/130470, W02013/034750, W02016/012786, W02016/012785, W02012037282 및 W02019048878A1(이들의 내용은 인용에 의해 본 명세서에 통합됨)에 개시된 것들과 같은 2금속성 페놀레이트이다.

[0219] 화학식 (I)에서 R_1 및 R_2 기들의 출현들 각각은 동일하거나 상이할 수 있고, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0220] 선택적으로(optionally), R_2 의 각각의 출현은 동일하고, 수소이다.

[0221] R_3 은 선택적으로(optionally) 치환된 알킬렌 기일 수 있으며, 선택적으로(optionally) R_3 은 선택적으로(optionally) 치환된 C_2 또는 C_3 알킬렌 기이다. R_3 에 대한 예시적인 선택지는, 에틸렌일, 2,2-플루오로프로필렌일, 2,2-디메틸프로필렌일, 프로필렌일, 부틸렌일, 페닐렌일, 사이클로헥실렌일 또는 바이페닐렌일을 포함한다. 선택적으로(optionally) R_3 은 치환된 프로필렌일, 예를 들어, 2,2-디(알킬)프로필렌일, 선택적으로(optionally) 2,2-디메틸프로필렌일이다.

[0222] 선택적으로(optionally), E_3 , E_4 , E_5 및 E_6 은 각각 독립적으로 NR_4 , O 및 S 중에서 선택된다. R_4 에 대한 예시적인 선택지는 H, Me, Et, Bn, iPr, tBu 또는 Ph, 및 $-CH_2-$ (피리딘)을 포함한다.

[0223] 선택적으로(optionally) 각각의 R_4 는 수소 또는 알킬이다. 선택적으로(optionally) E_1 의 두 출현들은 모두 C이고, E_2 의 두 출현들은 모두 O이다. 대안적으로, E_2 가 O인 경우, E_1 은 C일 수 있다. 각각의 X는 동일하거나 상이할 수 있고, 선택적으로(optionally) 각각의 X는 동일하다. 또한, 인식될 수 있는 바와 같이, X는 두 금속 중심

들 사이에 브리지를 형성할 수 있다.

- [0224] 선택적으로(optionally) 각각의 X는 동일하며, $OC(O)R_x$ 기로부터 선택된다. 선택적으로(optionally) 각각의 X는 동일하며, OAc , O_2CCF_3 , 또는 $O_2C(CH_2)_3Cy$ 로부터 선택된다. 선택적으로(optionally) 각각의 X는 동일하며, OAc 이다. 선택적으로(optionally), M_1 및 M_2 중 적어도 하나는 $Zn(II)$, $Cr(III)-X$, $Co(II)$, $Mn(II)$, $Mg(II)$, $Ni(II)$, $Fe(II)$, 및 $Fe(III)-X$ 중에서 선택되고, 선택적으로(optionally) M_1 및 M_2 중 적어도 하나는 $Mg(II)$, $Zn(II)$, 및 $Ni(II)$ 중에서 선택되며, 예를 들어, M_1 및 M_2 중 적어도 하나는 $Ni(II)$ 이다.
- [0225] DMC 촉매는, 적어도 두 개의 금속 중심들 및 시아나이드 리간드들을 포함하는 복잡한 화합물이다. DMC 촉매는, 하나 이상의 착화제, 물, 금속 염 및/또는 산 중 적어도 하나를, (예를 들어, 비화학양론적 양으로) 더 포함할 수 있다.
- [0226] 적어도 2개의 금속 중심들 중 처음 2개는 M' 및 M'' 으로 표현될 수 있다.
- [0227] M' 은 $Zn(II)$, $Ru(II)$, $Ru(III)$, $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Co(II)$, $Sn(II)$, $Pb(II)$, $Fe(III)$, $Mo(IV)$, $Mo(VI)$, $Al(III)$, $V(V)$, $V(VI)$, $Sr(II)$, $W(IV)$, $W(VI)$, $Cu(II)$, 및 $Cr(III)$ 중에서 선택될 수 있고, M' 은 선택적으로(optionally) $Zn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$ 및 $Ni(II)$ 중에서 선택되며, 선택적으로(optionally) M' 은 $Zn(II)$ 이다.
- [0228] M'' 은 $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Co(III)$, $Cr(II)$, $Cr(III)$, $Mn(II)$, $Mn(III)$, $Ir(III)$, $Ni(II)$, $Rh(III)$, $Ru(II)$, $V(IV)$ 및 $V(V)$ 중에서 선택되고, 선택적으로(optionally) M'' 은 $Co(II)$, $Co(III)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$, $Ir(III)$ 및 $Ni(II)$ 중에서 선택되며, 선택적으로(optionally) M'' 은 $Co(II)$ 및 $Co(III)$ 중에서 선택된다.
- [0229] 인식될 수 있는 바와 같이, M' 및 M'' 에 대한 위의 선택적(optional) 정의들은 조합될 수 있다. 예를 들어, 선택적으로(optionally) M' 은 $Zn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$ 및 $Ni(II)$ 중에서 선택될 수 있고, M'' 은 선택적으로(optionally) $Co(II)$, $Co(III)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$, $Ir(III)$ 및 $Ni(II)$ 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, M' 은 선택적으로(optionally) $Zn(II)$ 일 수 있고, M'' 은 선택적으로(optionally) $Co(II)$ 및 $Co(III)$ 중에서 선택될 수 있다.
- [0230] 추가 금속 중심(들)이 존재하는 경우, 추가 금속 중심은 M' 또는 M'' 의 정의로부터 추가적으로 선택될 수 있다.
- [0231] 본 발명의 공정에서 사용될 수 있는 DMC 촉매의 예는, US 3,427,256, US 5,536,883, US 6,291,388, US 6,486,361, US 6,608,231, US 7,008,900, US 5,482,908, US 5,780,584, US 5,783,513, US 5,158,922, US 5,693,584, US 7,811,958, US 6,835,687, US 6,699,961, US 6,716,788, US 6,977,236, US 7,968,754, US 7,034,103, US 4,826,953, US 4,500,704, US 7,977,501, US 9,315,622, EP-A-1568414, EP-A-1529566, 및 WO 2015/022290에 기술된 것들을 포함하며, 이 문헌들의 전체 내용은, 본 명세서에 정의된 반응들을 위한 DMC 촉매에 관련된 것인 한, 인용에 의해 본 명세서에 통합된다.
- [0232] 인식될 수 있는 바와 같이, DMC 촉매는 다음을 포함할 수 있다:
- [0233] $M'_d[M''_e(CN)_f]_g$
- [0234] 여기서, M' 및 M'' 은 앞에서 정의된 바와 같고, d, e, f 및 g는 정수이고, DMC 촉매가 전기중성을 갖도록 선택된다. 선택적으로(optionally) d는 3이다. 선택적으로(optionally) e는 1이다. 선택적으로(optionally) f는 6이다. 선택적으로(optionally) g는 2이다. 선택적으로(optionally), M' 은 $Zn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$ 및 $Ni(II)$ 중에서 선택되고, 선택적으로(optionally) M' 은 $Zn(II)$ 이다. 선택적으로(optionally) M'' 은 $Co(II)$, $Co(III)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$, $Ir(III)$ 및 $Ni(II)$ 중에서 선택되고, 선택적으로(optionally) M'' 은 $Co(II)$ 또는 $Co(III)$ 이다.
- [0235] 인식될 수 있는 바와 같이, 이러한 선택적(optional) 특징들은 조합될 수 있으며, 예를 들어, d는 3, e는 1, f는 6, g는 2이고, M' 은 $Zn(II)$ 이며, M'' 은 $Co(III)$ 이다.
- [0236] 앞의 화학식의 적합한 DMC 촉매는, 아연 헥사시아노코발테이트(III), 아연 헥사시아노페레이트(III), 니켈 헥사시아노페레이트(II), 및 코발트 헥사시아노코발테이트(III)를 포함한다.
- [0237] DMC 촉매 분야에서는 많은 개발이 있었고, 통상의 기술자는 DMC 촉매가, 상기 화학식에 더하여, 촉매의 활성을 향상시키기 위한 추가 첨가제를 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 앞의 화학식은 DMC 촉매의 "코

어"를 형성할 수 있지만, DMC 촉매는 화학양론적 또는 비화학양론적 양의 하나 이상의 추가 성분, 예를 들어, 적어도 하나의 착화제, 산, 금속 염, 및/또는 물을 추가적으로 포함할 수 있다.

[0238] 예를 들어, DMC 촉매는 다음 화학식을 가질 수 있다:

[0239] $M'_d[M''_e(CN)_f]_g \cdot hM'''X''_i \cdot jR^c \cdot kH_2O \cdot lH_rX''$

[0240] 여기서, M', M'', X'', d, e, f 및 g는 위에서 정의된 바와 같다. M'''은 M' 및/또는 M''일 수 있다. X''은, 할라이드, 옥사이드, 하이드록사이드, 술페이트, 카보네이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카르복실레이트 및 니트레이트로부터 선택되는 음이온이고, 선택적으로 (optionally) X''은 할라이드이다. i는 1 이상의 정수이고, 음이온 X''의 전하에 i를 곱한 값은 M'''의 원자를 충족한다. r은 상대이온 X''' 상의 전하에 해당하는 정수이다. 예를 들어, X'''이 Cl⁻인 경우, r은 1일 것이다. l은 0, 또는 0.1 내지 5 사이의 숫자이다. 선택적으로(optionally), l은 0.15 내지 1.5이다.

[0241] R^c는, 착화제, 또는 하나 이상의 착화제의 조합이다. 예를 들어, R^c는 (폴리)에테르, 폴리에테르 카보네이트, 폴리카보네이트, 폴리(테트라메틸렌 에테르 디올), 케톤, 에스테르, 아마이드, 알코올(예를 들어, C₁₋₈ 알코올), 우레아 등, 예를 들어, 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 메(에)톡시 에틸렌 글리콜, 디메톡시에탄, 터트-부틸 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디글라임, 트리글라임, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, n-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, sec-부틸 알코올, 3-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 3-메틸-1-펜텐-3-올 또는 이들의 조합일 수 있으며, 예를 들어, R^c는 터트-부틸 알코올, 디메톡시에탄, 또는 폴리프로필렌 글리콜일 수 있다.

[0242] 앞에서 표시된 바와 같이, 본 발명에 사용되는 DMC 촉매에는 하나보다 많은 착화제가 존재할 수 있다. 선택적으로(optionally), R_c의 착화제들 중 하나는 폴리머성 착화제일 수 있다. 선택적으로(optionally), R_c는, 폴리머성 착화제 및 비폴리머성 착화제의 조합일 수 있다. 선택적으로(optionally), 착화제들인 터트-부틸 알코올 및 폴리프로필렌 글리콜의 조합이 존재할 수 있다.

[0243] 인식될 수 있는 바와 같이, 물, 착화제, 산 및/또는 금속 염이 DMC 촉매에 존재하지 않는 경우, h, j, k 및/또는 l은 각각 0일 것이다. 물, 착화제, 산 및/또는 금속 염이 존재하는 경우, h, j, k 및/또는 l은 양수이며, 예를 들어, 0 내지 20일 수 있다. 예를 들어, h는 0.1 내지 4일 수 있다. j는 0.1 내지 6일 수 있다. k는 0 내지 20, 예를 들어 0.1 내지 10, 예를 들어 0.1 내지 5일 수 있다. l은 0.1 내지 5, 예를 들어 0.15 내지 1.5일 수 있다.

[0244] 폴리머성 착화제는 선택적으로(optionally), 폴리에테르, 폴리카보네이트 에테르, 및 폴리카보네이트로부터 선택된다. 폴리머성 착화제는, DMC 촉매의 약 5 wt% 내지 약 80 wt%의 양으로, 선택적으로(optionally) DMC 촉매의 약 10 wt% 내지 약 70 wt%의 양으로, 선택적으로(optionally) DMC 촉매의 약 20 wt% 내지 약 50 wt%의 양으로, 존재할 수 있다.

[0245] 적어도 2개의 금속 중심들 및 시아나이드 리간드들에 더하여, DMC 촉매는 또한, 하나 이상의 착화제, 물, 금속 염 및/또는 산 중 적어도 하나를, 선택적으로는(optionally) 비화학양론적 양으로, 포함할 수 있다.

[0246] 예시적인 DMC 촉매는 화학식 $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot hZnCl_2 \cdot kH_2O \cdot j[(CH_3)_3COH]$ 를 가지며, 여기서, h, k 및 j는 위에서 정의된 바와 같다. 예를 들어, h는 0 내지 4(예를 들어, 0.1 내지 4)일 수 있고, k는 0 내지 20(예를 들어, 0.1 내지 10)일 수 있으며, j는 0 내지 6(예를 들어, 0.1 내지 6)일 수 있다. 앞에서 설명된 바와 같이, DMC 촉매는 구조가 복잡하므로, 추가적인 성분을 포함하는 앞의 화학식은 제한하려는 의도가 아니다. 대신에, 통상의 기술자는 이러한 정의가 본 발명에 사용될 수 있는 DMC 촉매를 모두 포함하는 것은 아니라는 점을 인식할 것이다.

[0247] DMC 촉매는 사전 활성화될 수 있다. 이러한 사전 활성화는 하나 또는 두 촉매들을 알킬렌 옥사이드(및 선택적으로(optionally) 다른 성분들)와 혼합함으로써 달성될 수 있다. DMC 촉매의 사전 활성화는, 반응을 안전하게 제어할 수 있게 하고(미반응 모노머 함량의 제어되지 않은 증가를 방지함), 예측할 수 없는 활성화 기간을 제거하므로, 유용하다.

[0248] 실시예

- [0249] 방법
- [0250] 핵 자기 공명 분광법
- [0251] ^1H NMR 스펙트럼이, 용매 CDCl_3 를 사용하여, Bruker AV-400 기기에서, 기록되었다.
- [0252] 겔 투과 크로마토그래피
- [0253] GPC 측정은, Agilent PLgel Mixed-E 컬럼이 장착된 Agilent 1260 Infinity 기계를 사용하여, THF 중에서, 좁은 다분산도 폴리(에틸렌 글리콜) 또는 폴리스티렌 표준에 대비되어, 수행되었다.
- [0254] 질량 분광법
- [0255] 모든 질량 분광법 측정들은 MALDI micro MX micromass 기기를 사용하여 수행되었다.
- [0256] 촉매 1
- [0257] 1-데칸올(5.2 g, 27.9 mmol) 및 DMC 촉매(t -부탄올 및 폴리에테르 공리간드(co-ligands)를 함유한 아연 헥사시아노코발테이트 촉매)(9.6 mg)를 함유한 100 mL 파르(Parr) 압력 반응기를 대략 100 °C에서 30 분 동안 건조하였다. 여기에, 촉매 1(구조 (I)에 부합하는 2개의 Ni 중심들을 함유하는 거대고리형 페놀레이트 촉매)(96 mg) 및 에틸렌 옥사이드 EO(17.6 g, 400 mmol)를 채웠다.
- [0258] 용기는 CO_2 를 사용하여 대략 3 barg로 가압되었고 대략 60 °C로 가열되었으며, 이후 압력은 CO_2 를 사용하여 일정하게 7 barg로 조절되었다.
- [0259] 압력은 7 bar로 유지하였지만, 온도는 8 시간 후에 70 °C로, 총 24 시간 후에 75 °C로, 총 32 시간 후에 80 °C로, 40 시간 후에 85 °C로, 50 시간 후에 95 °C로 단계적으로 증가시켰다. 총 66시간 후, 반응물을 실온 아래로 냉각하고, 배기시키고, NMR 및 GPC로 분석하여, $\text{C}_{12}-(\text{CO}_2)_{2.3}(\text{EO})_{12.6}$ 인 계면활성제 분자를 얻었고, 이는, 대략 12.1 wt%의 CO_2 및 820 g/mol의 질량(다분산도 1.44)을 가졌다.