



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월04일
 (11) 등록번호 10-1804594
 (24) 등록일자 2017년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/16 (2006.01) *C08G 73/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7033440
 (22) 출원일자(국제) 2011년05월27일
 심사청구일자 2016년05월26일
 (85) 번역문제출일자 2012년12월21일
 (65) 공개번호 10-2013-0089164
 (43) 공개일자 2013년08월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/058758
 (87) 국제공개번호 WO 2011/151268
 국제공개일자 2011년12월08일
 (30) 우선권주장
 10164492.0 2010년05월31일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000501757 A*
 JP2895973 B2*
 JP58208251 A*
 KR1020040024059 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 갈-보쉬-슈트라쎈 38
 (72) 발명자
샤옴 토마스
 독일 67433 노이슈타트/브슈트. 프뢰벨슈트라쎈 11
부슈하우스 보리스
 독일 68161 만하임 유 6 / 24
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **균일하게 축매화된 알콜 아미노화에 의한 폴리알킬렌 폴리아민**

(57) 요약

본 발명은 축매화 알콜 아미노화에 의해 폴리알킬렌폴리아민을 제조하는 방법으로서,

(i) 지방족 아미노알콜을 서로 반응시키거나,

(ii) 지방족 디아민 또는 폴리아민을 축매의 존재 하에 물을 제거하면서 지방족 디올 또는 폴리올과 반응시키는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

멀더 요한-페터

독일 67459 빌-잉겔하임 피첸슈트라쎄 2

파시엘로 로코

독일 67098 바트 뒤르크하임 지바히슈트라쎄 70

후퍼 슈테판

독일 80639 뮌헨 힉만슈트라쎄 2

비텔러 헬무트

독일 67157 바헨하임 임 힌하우젠 16

명세서

청구범위

청구항 1

축매화 알콜 아미노화에 의해 폴리알킬렌폴리아민을 제조하는 방법으로서,

(i) 지방족 아미노알콜을 서로 반응시키거나,

(ii) 지방족 디아민 또는 폴리아민을 축매의 존재 하에 물을 제거하면서 지방족 디올 또는 폴리올과 반응시키며, 여기서 축매는 전이 금속 착체 축매이고, 축매는 반응 매체 중에 균일하게 용해된 형태로 존재하고, 용매의 존재 하에 반응을 수행하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 축매는 원소 주기율표의 8족, 9족 또는 10족의 하나 이상의 원소를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 축매는 루테튬 또는 이리듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 축매는 한자리 또는 다자리 포스핀 리간드를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 축매는 트리페닐포스핀, 트리톨릴포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리-n-옥틸포스핀, 트리메틸포스핀 및 트리에틸포스핀으로 이루어지는 군으로부터 선택된 한자리 포스핀 리간드를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 축매는 비스(디페닐포스피노)메탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,2-디메틸-1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,2-비스(디시클로헥실포스피노)에탄, 1,2-비스(디에틸포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,5-비스(디페닐포스피노)프로판 및 1,1,1-트리스(디페닐 포스피노 메틸)에탄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 다자리 포스핀 리간드를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 축매는 시클로펜타디에닐, 치환 시클로펜타디에닐, 인데닐 및 치환 인데닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 리간드를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 축매는 히드록시드, 하이드리드, 카보닐 및 클로라이드로 이루어지는 군으로부터 선택된 리간드를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 용매는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 알칸, 비환식 및 환식 에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, (i) 모노에탄올아민을 반응시키거나, 또는 (ii) 에틸렌 글리콜을 에틸렌디아민과 반응시켜 폴리에틸렌아민을 생성하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디올 또는 폴리올에 의한 알칸올아민 또는 디아민 또는 폴리아민의 축매화 알콜 아미노화에 의한 폴리알킬렌폴리아민의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에틸렌이민 많은 수의 상이한 용도를 갖는 귀중한 생성물이다. 예를 들면, 폴리에틸렌이민은 (a) 라미네이트 필름의 경우 잉크를 인쇄하기 위한 접착 증진제로서; (b) 다중 플라이 복합 필름(또한 금속 필름뿐만 아니라 상용성되는 상이한 중합체 층)을 제조하기 위한 보조제(접착)로서; (c) 예를 들면 폴리비닐 알콜, 부티레이트 및 아세테이트 및 스티렌 공중합체와 함께 접착제용 접착 증진제로서, 또는 라벨 접착제용 응집 증진제로서 사용될 수 있고; (d) 저분자량 PEI는 게다가 에폭시 수지 및 폴리우레탄 접착제에서 가교결합제/경화제로서 사용될 수 있다; (e) 유리, 목재, 플라스틱 및 금속과 같은 기재에서의 접착을 개선하기 위한 코팅 분야에서의 프라이머로서; (f) 표준 에멀션 페인트에서 습식 접착을 개선하기 위해 및 또한 예를 들면 도포 표시를 위한 페인트의 즉각적인 내수성을 개선하기 위해; (g) 물 처리/물 가공에서 중금속, 예컨대 Hg, Pb, Cu, Ni 및 응집제에 대한 고 결합 용량을 갖는 착화제로서; (h) 목재 보존에서의 활성 금속염 체제에 대한 침투 보조제로서; (i) 철 및 비철 금속용 부식 억제제로서; (j) 단백질 및 효소의 고정화를 위해 사용될 수 있다. 이러한 용도의 경우, 에틸렌이민으로부터 유도되지 않는 폴리알킬렌폴리아민을 또한 사용할 수 있다.

[0003] 폴리에틸렌이민은 현재 에틸렌이민의 단독중합에 의해 얻어진다. 에틸렌이민은 상이한 방식으로 합성될 수 있는 고반응성, 부식성 및 독성 중간체이다(아지리딘, Ulrich Steuerle, Robert Feuerhake; in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2006, Wiley-VCH, Weinheim).

[0004] β-클로로에틸아민 공정에서, β-클로로에틸아민을 NaOH와 반응시킴으로써 에틸렌이민을 얻는다. 이 공정은 조심스럽게 회피되어야 하는 HCl 제거에 의해 β-클로로에틸아민의 원치않는 중합을 생성시키지 않는다. 또한, 2 당량의 NaOH의 사용 및 부산물 NaCl의 형성이 불리하다.

[0005] Dow 공정에서, 1,2-디클로로에탄을 3당량의 암모니아와 반응시켜 에틸렌이민을 얻을 수 있다. 다량의 암모니아의 사용, 부산물 염화암모늄의 형성, 생성물 내의 반응 혼합물 및 또한 불순물의 부식성이 불리하다.

[0006] Wencker 공정에서, 제1 단계에서, 2-아미노에탄올은 황산과 반응하여 2-아미노에틸 히드로젠 설페이트를 생성시킨다. 이후 2당량의 NaOH를 첨가함으로써 제2 단계에서 이로부터 에틸렌아민을 얻는다. 여기에 또한, 황산 및 NaOH의 사용 및 또한 부산물 황산나트륨의 형성이 불리하다.

[0007] 2-아미노에탄올의 축매 탈수소화 동안, 250 내지 450℃에서 기상 중에 2-아미노에탄올의 축매 탈수소화에 의해 에틸렌이민을 얻는다. 이 공정의 단점은 증류에 의한 복잡한 생성물 후처리, 높은 에너지 요건 및 또한 짧은 축매 생명이다.

[0008] 에틸렌이민의 제조를 위한 공정의 언급된 단점 이외에, 이 출발 화합물로부터 시작하는 폴리에틸렌이민의 합성은 문제가 되는데, 왜냐하면 고반응성, 독성 및 부식성 에틸렌이민이 취급되어야 하기 때문이다. 마찬가지로, 얻어진 생성물 및/또는 폐수 스트림에 에틸렌이민이 잔류하지 않도록 보장되어야 한다.

[0009] 아지리딘으로부터 유도되지 않은 알킬렌 기가 C₂(x > 2) 초과인 폴리알킬렌폴리아민 -[(CH₂)_xN]-의 제조의 경우, 아지리딘 경로와 유사한 공정이 없고, 그 결과 이의 제조를 위한 비용 효과적인 공정이 여기에 없다.

[0010] 알콜의 균일하게 촉매화 아미노화는 알콜 및 아민으로부터 출발하여 1차, 2차 및 3차 아민의 합성에 대해 문헌으로부터 공지되어 있고, 단량체 생성물은 기재된 모든 실시양태에서 얻어진다. US 3,798,539는 루테튬-포스판 착체를 사용하는 1차, 2차 및 3차 아민의 합성을 기재한다. 문헌[Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi Tetrahedron Lett. 1984, 20, 2667-2670]은 촉매로서 $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$ 를 사용하는 아닐린에 의한 알콜의 아미노화에 의해 아릴아민을 제조하는 것을 보고한다. EP 0034480 A2는 이리듐, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 백금, 팔라듐 또는 레늄 촉매를 사용하여 1차 또는 2차 알콜에 의한 1차 또는 2차 아민의 반응에 의해 N-알킬- 또는 N, N-디알킬아민을 제조하는 것을 개시한다. EP 0239934 A1은 루테튬 및 이리듐 포스판 착체를 사용하여 2차 아민에 의한 에틸렌 글리콜 및 1,3-프로판디올과 같은 디올로부터 출발하여 모노- 및 디아민화 생성물을 합성하는 것을 기재한다. 문헌[K.I. Fujita, R. Yamaguchi Synlett, 2005, 4, 560-571]은 1차 아민과 알콜의 반응에 의한 2차 아민의 합성 및 또한 이리듐 촉매를 사용한 폐환에 의해 디올과 1차 아민의 반응에 의한 환식 아민의 합성을 기재한다. 문헌[A. Tillack, D. Hollmann, K. Mevius, D. Michalik, S. Bahn, M. Beller Eur. J. Org. Chem. 2008, 4745-4750], [A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller Tetrahedron Lett. 2006, 47, 8881-8885], [D. Hollmann, S. Bahn, A. Tillack, M. Beller Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8291-8294] 및 [M. Haniti, S.A. Hamid, C.L. Allen, G.W. Lamb, A.C. Maxwell, H.C. Maytum, A.J.A. Watson, J.M.J. Williams J. Am. Chem. Soc, 2009, 131, 1766-1774]에서, 균일한 루테튬 촉매를 사용하여 알콜 및 1차 또는 2차 아민으로부터 출발하는 2차 및 3차 아민의 합성이 기재되어 있다. 균일한 루테튬 촉매를 사용하는 암모니아와 알콜의 반응에 의한 1차 아민의 합성은 문헌[C. Gunanathan, D. Milstein Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8661-8664]에 기록되어 있다.

[0011] DE-A 26 24 135는 인산, 이의 무수물, 금속염 및 에스테르의 존재 하에 250 내지 350°C의 온도에서 액상 중에 알킬렌 디아민을 디올과 반응시킴으로써 폴리알킬렌 폴리아민을 제조하는 방법을 개시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 목적은 아지리딘이 사용되지 않고 또한 바람직하지 않은 부산물이 형성되지 않는 폴리알킬렌폴리아민의 제조 방법을 발견하는 것이다.

[0013] 상기 목적은 촉매화 알콜 아미노화에 의해 폴리알킬렌폴리아민을 제조하는 방법으로서, (i) 지방족 아미노알콜을 서로 반응시키거나, (ii) 지방족 디아민 또는 폴리아민을 촉매의 존재 하에 물을 제거하면서 지방족 디올 또는 폴리올과 반응시키며, 여기서 촉매는 전이 금속 착체 촉매이고, 촉매는 반응 매체 중에 균일하게 용해된 형태로 존재하는 것인 방법에 의해 성취된다.

[0014] 본 발명에 따르면, 각각의 경우 촉매의 존재 하에 (i) 지방족 아미노알콜을 물을 제거하면서 서로 반응시키거나, (ii) 지방족 디아민 또는 폴리아민을 물을 제거하면서 지방족 디올 또는 폴리올과 반응시켜 폴리알킬렌폴리아민을 얻는다. 적합한 지방족 아미노알콜은 1개 이상의 1차 또는 2차 아미노 기 및 1개 이상의 OH 기를 포함한다. 예로는 선형 또는 분지형 알칸올아민, 예컨대 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 3-아미노프로판-1-올, 2-아미노프로판-1-올, 4-아미노부탄-1-올, 2-아미노부탄-1-올, 3-아미노부탄-1-올, 5-아미노펜탄-1-올, 1-아미노펜탄-2-올, 6-아미노헥산-1-올, 2-아미노헥산-1-올, 7-아미노헵탄-1-올, 2-아미노헵탄-2-올, 8-아미노옥탄-1-올, 2-아미노옥탄-1-올, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 부틸레탄올아민, 프로필에탄올아민, 에틸에탄올아민 및 메틸에탄올아민을 들 수 있다.

[0015] 적합한 지방족 디아민은 2개 이상의 1차 또는 1개 이상의 1차 및 1개의 2차 또는 2개 이상의 2차 아미노 기를 포함하고, 이것은 바람직하게는 2개의 아미노 기를 포함한다. 예로는 에틸렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,4-부틸렌디아민, 1,2-부틸렌디아민, 1,5-디아미노펜탄, 1,2-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,2-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,2-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,2-디아미노옥탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민, 2,2-디메틸프로판-1,3-디아민, 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,3-디아민, 4,9-디옥사도데칸-1,12-디아민, 폴리에테르 아민, 피페라진, 3-(시클로헥실아미노)프로필아민, 3-(메틸아미노)프로필아민 및 N,N-비스(3-아미노프로필)메틸아민을 포함한다.

[0016] 지방족 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 부탄-2,3-디올, 네오펜텐 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,2-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-옥탄디올, 2,4-디메틸-2,5-헥산디올, 폴리THF, 1,4-비스(2-히드록시에틸)피페라진, 부틸디에탄올아민 및 메틸디에탄올아민을 들 수 있다.

[0017] 본 발명에 따라 얻을 수 있는 바람직한 폴리알킬렌폴리아민은 C₂-C₁₀-알킬렌 단위, 특히 바람직하게는 C₂-C₆-알킬렌 단위를 포함한다. 이것은 선형 또는 분지형일 수 있고, 이것은 바람직하게는 선형이다. 예로는 에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,5-펜틸렌, 1,2-헥실렌, 네오헥실렌 및 1,6-헥실렌을 들 수 있다. 시클로알킬렌 단위도 또한 가능하고, 예를 들면 1,3- 및 1,4-시클로헥실렌을 들 수 있다.

[0018] 각각의 반응에서 지방족 아미노알콜의 혼합물 또는 알칸 디올의 혼합물 또는 디아미노알칸의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 얻은 폴리알킬렌폴리아민은 상이한 길이의 알킬렌 단위를 포함할 수 있다.

[0019] 1개 초과 OH 기 또는 1개 초과 1차 또는 2차 아미노 기를 갖는 다작용성 아미노알콜은 또한 서로 반응할 수 있다. 이는 고도로 분지된 생성물을 제공한다. 다작용성 아미노알콜의 예로는 디에탄올아민, N-(2-아미노에틸)에탄올아민 및 디이소프로판올아민을 들 수 있다.

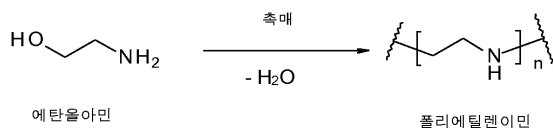
[0020] 폴리올 또는 디올 및 폴리올의 혼합물과 함께 디아민을 또한 반응할 수 있다. 폴리아민 또는 디아민 및 폴리올의 혼합물을 디올과 또한 반응시킬 수 있다. 폴리올 또는 디올 및 폴리올의 혼합물을 폴리아민 또는 디아민 및 폴리올의 혼합물과 또한 반응시킬 수 있다. 이는 고도로 분지된 생성물을 제공한다. 폴리올의 예로는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 트리에탄올아민 및 트리이소프로판올아민을 들 수 있다. 폴리아민의 예로는 디에틸렌트리아민, 트리스(아미노에틸)아민, 1,3,5-트리아자시클로헥산, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필아민, 디프로필렌트리아민 및 N, N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민을 들 수 있다.

[0021] 디올 및 디아민을 거의 등몰량, 예를 들면 0.7~1.3:1의 몰 비로 사용하는 것이 바람직하다.

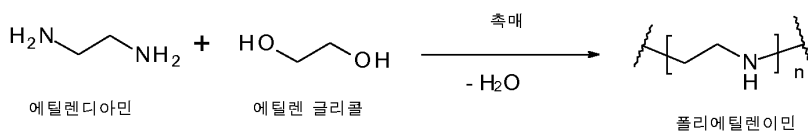
[0022] 촉매는 바람직하게는 원소 주기율표의 8족, 9족 또는 10족으로부터의 하나 이상의 원소를 포함한다. 촉매는 용해된 형태로 반응 매체 중에 존재하는 균일한 촉매이다. 추가의 용매의 존재 또는 부재 하에 알콜 아미노화를 수행할 수 있다. 일반적으로 20 내지 250℃의 온도에서 단일 상 또는 2상 액체 시스템에서 알콜 아미노화를 수행할 수 있다. 2상 반응 시스템의 경우, 상부 상은 균일하게 용해된 촉매의 대부분을 포함하는 비극성 용매로 이루어지고, 하부 상은 극성 출발 물질, 형성된 폴리아민 및 또한 물로 이루어진다.

[0023] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 촉매의 존재 하에 (i) 모노에탄올아민을 반응시키거나, 또는 (ii) 에틸렌 글리콜을 에틸렌디아민과 반응시켜 폴리에틸렌이민을 생성한다.

[0024] 폴리에틸렌이민은 반응식 1 또는 반응식 2에 따라 형성된다. 에틸렌이민 단위의 수(n)는 일반적으로 3 내지 50,000이다.

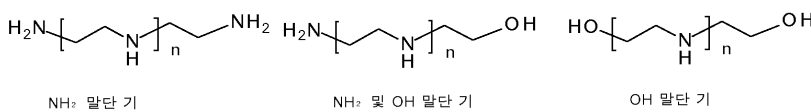


[0025]



[0026]

[0027] 이러한 방식으로 얻은 폴리에틸렌이민은 쇠 말단 상에 말단 기로서 NH₂ 기 및 또한 OH 기 둘 다를 보유할 수 있다.



[0028]

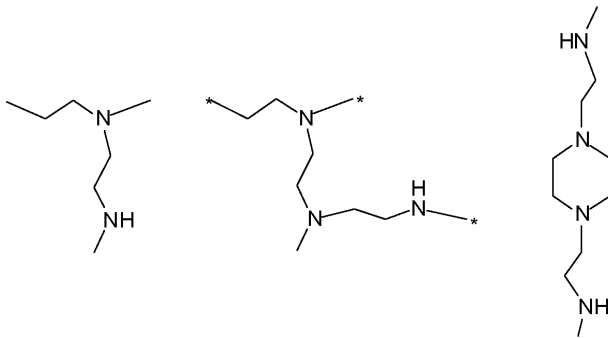
[0029] 얻은 폴리에틸렌이민의 수 평균 분자량(Mn)은 일반적으로 400 내지 2,000,000, 바람직하게는 800 내지 750,000, 특히 바람직하게는 800 내지 100,000이다. 몰 질량 분포(Mw/Mn)는 일반적으로 1.2 내지 20, 바람직하게는 1.5~7.5 범위이다. (pH 4~5에서의) 양이온 전하 밀도는 일반적으로 4 내지 22 mequ/g의 건조 물질의 범위, 바람직

하계는 6 내지 18 mequ/g의 범위이다. 높은 분지도(DB)를 갖는 폴리에틸렌이민을 형성하는 것이 바람직하다. 이를 ¹³C NMR에 의해 결정하고 다음과 같이 정의된다: DB = D+T / D+T+L

[0030] 여기서, (수지상) D는 3차 아미노 기의 분율에 해당하고, (선형) L은 2차 아미노 기의 분율에 해당하고, (말단) T는 1차 아미노 기의 분율에 해당한다.

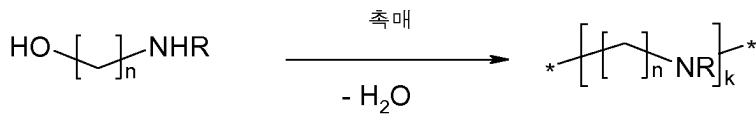
[0031] DB는 일반적으로 0.1~1 범위이고 바람직하게는 0.3 초과이다.

[0032] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻은 폴리에틸렌이민은 선형 형태로 또는 그 외 분지 형태 또는 다분지 형태 중 어느 하나로 존재할 수 있고, 또한 고리 형상 구조 단위를 갖는다:



[0033] 여기서, 구조 단위(선형, 분지형 또는 고리형)의 분포는 무작위이다. 이러한 방식으로 얻은 폴리에틸렌이민은 OH 말단 기의 존재에 의해 에틸렌이민으로부터 제조된 폴리에틸렌이민과 다르다.

[0035] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 알킬렌쇄 내의 2개 초과 탄소 원자를 갖는 선형 α, ω-아미노 알콜은 축매의 존재 하에 반응한다.



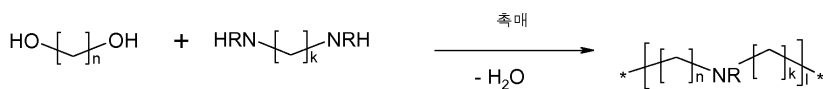
알칸올아민
(R = H, 알킬 기)

폴리알케닐폴리아민

[0036] 3-아미노프로판-1-올, 2-아미노프로판-1-올, 4-아미노부탄-1-올, 2-아미노부탄-1-올, 3-아미노부탄-1-올, 5-아미노펜탄-1-올, 2-아미노펜탄-1-올, 6-아미노헥산-1-올, 2-아미노헥산-1-올, 7-아미노헵탄-1-올, 2-아미노헵탄-1-올, 8-아미노옥탄-1-올, 2-아미노옥탄-1-올, 1-(2-히드록시에틸)피페라진 및 2-(2-아미노에톡시)에탄올과 같은 알칸올아민이 바람직하다.

[0038] 3-아미노프로판-1-올 및 2-아미노프로판-1-올이 특히 바람직하다.

[0039] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 알킬렌쇄 내의 2개 초과 탄소 원자를 갖는 선형 알킬렌디아민은 축매의 존재 하에 알킬렌쇄 내의 2개 초과 탄소 원자를 갖는 선형 알칸 디올과 반응한다.



디아민
(R = H, 알킬 기)

폴리알케닐폴리아민

[0040] 바람직한 알칸디올은 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 부탄-2,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,2-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-옥탄디올, 2,4-디메틸-2,5-헥산디올, 폴리THF, 1,4-비스(2-히드록시에틸)피페라진, 부틸디에탄올아민 및 메틸디에탄올아민이다.

[0042] 2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올 및 네오펜

틸 글리콜이 특히 바람직하다.

- [0043] 바람직한 알킬렌디아민은 1,3-프로필렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,4-부틸렌디아민, 1,2-부틸렌디아민, 1,5-디아미노헵탄, 1,2-디아미노헵탄, 1,6-디아미노헥산, 1,2-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,2-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,2-디아미노옥탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민, 2,2-디메틸프로판-1,3-디아민, 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민, 4,9-디옥사도데칸-1,12-디아민, 폴리에테르아민, 피페라진, 3-(시클로헥실아미노)프로필아민, (메틸아미노)프로필아미노 및 N,N-비스(3-아미노프로필)메틸아민이다.
- [0044] 1,3-프로필렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,6-디아미노헥산 및 2,2-디메틸프로판-1,3-디아민이 특히 바람직하다.
- [0045] 촉매는 원소 주기율표의 하위군의 1종 이상의 상이한 금속, 바람직하게는 원소 주기율표의 8족, 9족 및 10족으로부터의 1종 이상의 원소, 특히 바람직하게는 루테튬 또는 이리듐을 포함하는 전이 금속 착체 촉매이다. 구체적인 하위군 금속은 착체 화합물 형태로 존재한다. 일반적으로, 이것은 반응 매체 중에 용해된 형태로 존재하는 균일한 촉매이다. 다양한 상이한 리간드가 적합하다. 전이 금속 착체 화합물 중에 존재하는 적합한 리간드는, 예를 들면, 알킬 또는 아릴로 치환된 포스핀, 아릴렌 또는 알킬렌 기를 통해 브릿지된 알킬 또는 아릴로 치환된 다자리 포스핀, 질소 헤테로시클릭 카르벤, 시클로펜타디에닐 및 펜타메틸시클로펜타디에닐, 아릴, 올레핀 리간드, 하이드리드, 할라이드, 카르복실레이트, 알콕실레이트, 카보닐, 히드록시드, 트리알킬아민, 디알킬아민, 모노알킬아민, 질소 방향족, 예컨대 피리딘 또는 피롤리딘 및 다자리 아민이다. 유기 금속 착체는 1종 이상의 상이한 특정한 리간드를 포함할 수 있다.
- [0046] 바람직한 리간드는 1개 내지 20개, 바람직하게는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 비분지형 또는 분지형, 비환식 또는 환식, 지방족, 방향족 또는 아르지방족 라디칼을 갖는 (한자리) 포스핀 또는 (다자리) 폴리포스핀, 예를 들면 디포스핀이다. 분지형 시클로지방족 및 아르지방족 라디칼의 예로는 $-CH_2-C_6H_{11}$ 및 $-CH_2-C_6H_5$ 를 들 수 있다. 예외 방식으로 언급할 수 있는 적합한 라디칼은 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸, 1-(2-메틸)프로필, 2-(2-메틸)프로필, 1-펜틸, 1-헥실, 1-헵틸, 1-옥틸, 1-노닐, 1-데실, 1-운데실, 1-도데실, 시클로펜타에닐, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸, 메틸시클로펜틸, 메틸시클로헥실, 1-(2-메틸)펜틸, 1-(2-에틸)헥실, 1-(2-프로필)헵틸 및 노르보닐, 페닐, 톨릴 및 크실릴이다. 포스핀 기는 특정한 비분지형 또는 분지형 비환식 또는 환식, 지방족, 방향족 또는 아르지방족 라디칼 중 2종 또는 3종을 포함할 수 있다. 이것은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0047] 특정한 비분지형 또는 분지형 아시클릭 또는 시클릭, 지방족, 방향족 또는 아르지방족 라디칼에서, 각각의 탄소 원자는 또한 추가의 포스핀 기로 치환될 수 있다. 다자리, 예를 들면 두자리 또는 세자리, 포스핀 리간드가 따라서 또한 포함되고, 이의 포스핀 기는 알킬렌 또는 아릴렌 기에 의해 브릿지된다. 포스핀 기는 바람직하게는 1,2-페닐렌, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,2-디메틸-1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌 및 1,5-프로필렌 브릿지에 의해 브릿지된다.
- [0048] 특히 적합한 한자리 포스핀 리간드는 트리페닐포스핀, 트리톨릴포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리-n-옥틸포스핀, 트리메틸포스핀 및 트리에틸포스핀이다.
- [0049] 특히 적합한 다자리 포스핀 리간드는 비스(디페닐포스피노)메탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,2-디메틸-1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,2-비스(디시클로헥실포스피노)에탄, 1,2-비스(디에틸포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,5-비스(디페닐-포스피노)프로판 및 1,1,1-트리스(디페닐포스피노)메탄이다.
- [0050] 언급할 수 있는 특히 적합한 리간드는 또한 시클로펜타디에닐 및 알킬, 아릴 및/또는 히드록시로 1치환 내지 5치환된 이의 유도체, 예를 들면, 메틸시클로펜타디에닐, 펜타메틸시클로펜타디에닐, 테트라페닐-히드록시시클로펜타디에닐 및 펜타페닐시클로펜타디에닐 등이다. 추가로 특히 적합한 리간드는 인데닐 및 이의 치환된 유도체이다. 마찬가지로 특히 적합한 리간드는 클로라이드, 하이드리드 및 카보닐이다. 전이 금속 착체 촉매는 2종 이상의 상이한 특정한 리간드를 포함할 수 있다.
- [0051] 균일한 촉매는 이의 활성 형태로 바로 사용될 수 있거나, 그 외 상응하는 리간드, 바람직하게는 오직 반응 조건 하에 상기 언급된 한자리 또는 다자리 포스핀 리간드의 첨가로 종래의 표준 착체, 예컨대 $[Ru(p\text{-시멘})Cl_2]_2$, $[Ru(\text{벤젠})Cl_2]_n$, $[Ru(CO)_2Cl_2]_n$, $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$, $[Ru(COD)(\text{알릴})]$, $[RuCl_3 \cdot H_2O]$, $[Ru(\text{아세틸아세토네이트})_3]$,

[Ru(DMSO)₄Cl₂], [Ru(PPh₃)₃(CO)(H)Cl], [Ru(PPh₃)₃(CO)Cl₂], [Ru(PPh₃)₃(CO)(H)₂], [Ru(PPh₃)₃Cl₂], [Ru(시클로펜타디에닐)(PPh₃)₂Cl], [Ru(시클로펜타디에닐)(CO)₂Cl], [Ru(시클로펜타디에닐)(CO)₂H], [Ru(시클로펜타디에닐)(CO)₂]₂, [Ru(펜타메틸시클로펜타디에닐)(CO)₂Cl], [Ru(펜타메틸시클로펜타디에닐)(CO)₂H], [Ru(펜타메틸시클로펜타디에닐)(CO)₂]₂, [Ru(인테닐)(CO)₂Cl], [Ru(인테닐)(CO)₂H], [Ru(인테닐)(CO)₂]₂, 루테노센, [Ru(binap)Cl₂], [Ru(비피리딘)₂Cl₂·2H₂O], [Ru(COD)Cl₂]₂, [Ru(펜타메틸시클로펜타디에닐)(COD)Cl], [Ru₃(CO)₁₂], [Ru(테트라페닐히드록시시클로펜타디에닐)(CO)₂H], [Ru(PMe₃)₄(H)₂], [Ru(PEt₃)₄(H)₂], [Ru(PnPr₃)₄(H)₂], [Ru(PnBU₃)₄(H)₂], [Ru(Pn옥틸)₄(H)₂], [IrCl₃·H₂O], KIrCl₄, K₃IrCl₆, [Ir(COD)Cl]₂, [Ir(시클로옥텐)₂Cl]₂, [Ir(에텐)₂Cl]₂, [Ir(시클로펜타디에닐)-Cl]₂, [Ir(펜타메틸시클로펜타디에닐)Cl]₂, [Ir(시클로펜타디에닐)(CO)₂], [Ir(펜타메틸시클로펜타디에닐)(CO)₂], [Ir(PPh₃)₂(CO)(H)], [Ir(PPh₃)₂(CO)(Cl)], [Ir(PPh₃)₃(Cl)]로부터 시작하여 제조될 수 있다.

[0052] 촉매 내의 금속 성분, 바람직하게는 루테늄 또는 이리듐의 양은 일반적으로 각각의 경우 전체 액체 반응 혼합물을 기준으로 0.1 내지 5000 중량 ppm이다.

[0053] 본 발명에 따른 방법을 용매 중에 또는 용매 없이 수행할 수 있다.

[0054] 반응을 용매 없이 수행하는 경우, 균일한 촉매가 반응 후 생성물 중에 용해된다. 이는 생성물 중에 남아있거나, 적합한 방법에 의해 이로부터 분리될 수 있다. 촉매를 분리하기 위한 옵션은 예를 들면, 생성물과 비혼화성이고 생성물에서보다 리간드의 적합한 선택을 통해 촉매가 더 우수하게 용해되는 용매로 세척하는 것이다. 임의로, 촉매는 다단계 추출(알콜 아미노화)에 의해 생성물로부터 고갈된다. 사용된 추출물은 바람직하게는 표적 반응에 또한 적합한 용매, 예컨대 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 알칸, 예컨대 헥산, 헵탄 및 옥탄, 및 비환식 또는 환식 에테르, 예컨대 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란이고, 이것은 농축 후 반응에 대해 추출된 촉매와 함께 다시 사용될 수 있다. 또한, 적합한 흡수제 재료를 사용하여 촉매를 제거할 수 있다. 반응을 수 비혼화성 용매 중에 수행하는 경우 생성물 상에 물을 첨가함으로써 분리를 또한 수행할 수 있다. 촉매가 우선적으로 용매 중에 용해되는 경우, 이것을 수성 생성물 상으로부터 용매로 분리하고 임의로 재사용할 수 있다. 적합한 리간드의 선택을 통해 이를 수행할 수 있다. 얻은 수성 폴리알킬렌폴리아민을 기술 등급 폴리알킬렌폴리아민 용액으로서 바로 사용할 수 있다.

[0055] 반응을 용매 중에 수행하는 경우, 이것은 생성물과 혼화성일 수 있고 증류에 의해 반응 후 분리될 수 있다. 생성물 또는 출발 물질과 혼화성의 차이를 갖는 용매를 또한 사용할 수 있다. 언급될 수 있는 이에 적합한 용매는 예를 들면, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 알칸, 예컨대 헥산, 헵탄 및 옥탄, 및 아시클릭 또는 환식 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란 및 디옥산이다. 포스핀 리간드의 적합한 선택을 통해, 촉매는 바람직하게는 용매 상 중에 용해된다.

[0056] 반응 조건 하에, 용매는 또한 출발 물질 및 생성물과 혼화성일 수 있고 오직 냉각 후 촉매의 대부분을 포함하는 제2 액체 상을 형성한다. 언급될 수 있는 이러한 특성을 나타내는 용매는 예를 들면, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 알칸, 예컨대 헥산, 헵탄 및 옥탄이다. 이후 촉매는 용매와 함께 분리되거나 재사용될 수 있다. 이 변형에서, 생성물 상은 물과 혼합될 수 있다. 이후 생성물 중에 존재하는 촉매의 분획은 적합한 흡수제 재료, 예컨대 폴리아크릴산 및 이의 염, 설포네이트화 폴리스티렌 및 이의 염, 활성탄, 몬모릴로나이트, 벤토나이트 및 또한 제올라이트 등에 의해 분리될 수 있거나, 그의 생성물 중에 남아 있을 수 있다.

[0057] 2상 반응 절차의 실시양태에서, 적합한 비극성 용매는 트리페닐포스핀, 트리톨릴포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리-n-옥틸포스핀, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 비스(디페닐포스피노)-메탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,2-디메틸-1,2-비스(디페닐포스피노)-에탄, 1,2-비스(디시클로헥실포스피노)에탄, 1,2-비스(디에틸포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,5-비스(디페닐-포스피노)프로판 및 1,1,1-트리스(디페닐포스피노메틸)에탄과 같은 전이 금속 촉매에 걸쳐 친유성 포스핀 리간드와 조합된 특히 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 알칸, 예컨대 헥산, 헵탄 및 옥탄이고, 이를 통해 전이 금속 촉매는 비극성 상에 농후하다. 생성물 및 반응수 및 임의로 미반응 출발 물질이 이 화합물이 농후한 제2 상을 형성하는 이 실시양태의 경우, 촉매의 대부분은 단순한 상 분리에 의해 생성물 상으로부터 분리되고 재사용될 수 있다.

[0058] 휘발성 2차 생성물 또는 미반응 출발 물질 또는 또한 반응 동안 형성되거나 더 우수한 추출을 위해 반응 후 점

가되는 물이 바람직하지 않은 경우, 이것을 증류에 의한 문제 없이 생성물로부터 분리할 수 있다.

[0059] 반응을 일반적으로 20 내지 250°C의 온도에서 액상 중에 수행한다. 바람직하게는, 온도는 100°C 이상, 바람직하게는 200°C 이하이다. 반응 온도에서의 용매의 고유 압력 또는 질소, 아르곤 또는 수소와 같은 가스의 압력일 수 있는 0.1 내지 20 MPa의 전체 절대 압력에서 반응을 수행할 수 있다. 평균 반응 시간은 일반적으로 15 분 내지 100 시간이다.

[0060] 반응 혼합물로부터 반응 동안 형성된 물을 계속해서 제거하는 것이 또한 유리할 수 있다. 반응수는 반응 혼합물로부터 증류에 의해 또는 적합한 용매(비말동반제)의 첨가에 의해 공비화합물로서 및 물 분리기를 사용하여 바로 분리될 수 있거나, 물 배출 보조제의 첨가에 의해 제거될 수 있다.

[0061] 염기의 첨가는 생성물 형성에 긍정적인 효과를 가질 수 있다. 본원에서 언급될 수 있는 적합한 염기는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 알콜레이트, 알칼리 토금속 알콜레이트, 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 토금속 탄산염이고, 이 중 0.01 내지 100 당량을 사용된 금속 촉매를 기준으로 사용할 수 있다.

[0062] 본 발명은 또한 (a) 잉크를 인쇄하기 위한 접착 증진제로서, (b) 복합 필름을 제조하기 위한 (접착) 증진제로서, (c) 접착제용 응집 증진제로서, (d) 수지용 가교결합제/경화제로서, (e) 코팅에서의 프라이머로서, (f) 에멀션 페인트에서의 습식 접착 증진제로서, (g) 착화제 및 응집제로서, (h) 목재 보존에서의 침투 보조제로서, (i) 부식 억제제로서, (j) 단백질 및 효소의 고정제로서 사용되는 폴리알킬렌폴리아민의 용도에 관한 것이다.

[0063] 본 발명은 하기 실시예에 의해 더 자세하게 예시되어 있다.

[0064] [실시예]

[0065] 실시예 1

[0066] 불활성 조건 하에, 0.19 g(0.2 mmol) [Ru(PPh₃)₃(H)₂(CO)], 0.07 g(0.64 mmol) KOtBu, 0.45 g(2.2 mmol) PnBu₃, 2.0 g(32.7 mmol) 에탄올아민 및 18 ml 톨루엔을 40 ml 유리 인서트를 갖는 진탕된 강 오토클레이브에 칭량하였다. 이후, 반응기를 25 bar의 아르곤 압력 하에 140°C로 가열하고, 이 온도 및 30 bar의 아르곤 압력에서 20 시간 동안 700 rpm에서 진탕시켰다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 더 하부의 상에서, 소량의 이합체(디에탄올아민), 삼합체(트리에탄올아민, 1-피페라진에탄올, 트리에틸렌테트라민) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 크기 배제 크로마토그래피의 방법에 따라 겔 투과 크로마토그래피로 결정하였다. 사용된 용리제는 헥사플루오로이소프로판올과 함께 0.05% 트리플루오로아세트산 칼륨염이다. 검출기로서 시차 열량계 또는 UV 광도계를 갖는 폴리에스테르 공중합체 칼럼(8 mm×30 cm) 상에 1 ml/min의 유속에서 10 μm의 샘플 용액으로 30°C에서 측정을 수행하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 1580 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.5이다. 이는 37의 중합체 -(CH₂CH₂NH)_n-의 평균 쇄 길이(n)(에틸렌아민 단위의 수)에 해당한다.

[0067] 실시예 2

[0068] 불활성 조건 하에, 0.19 g(0.2 mmol) [Ru(PPh₃)₃(H)₂(CO)], 0.07 g(0.64 mmol) KOtBu, 0.09 g(0.452 mmol) PnBu₃, 2.0 g(32.7 mmol) 에탄올아민 및 18 ml 톨루엔을 40 ml 유리 인서트를 갖는 진탕된 강 오토클레이브에 칭량하였다. 이후, 반응기를 25 bar의 아르곤 압력 하에 140°C로 가열하고, 이 온도 및 30 bar의 아르곤 압력에서 20 시간 동안 700 rpm에서 진탕시켰다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 더 하부의 상에서, 소량의 이합체(디에탄올아민), 삼합체(트리에탄올아민, 1-피페라진에탄올, 트리에틸렌테트라민) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 크기 배제 크로마토그래피의 방법에 따라 겔 투과 크로마토그래피로 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 사용된 용리제는 헥사플루오로이소프로판올과 함께 0.05% 트리플루오로아세트산 칼륨염이다. 검출기로서 시차 열량계 또는 UV 광도계를 갖는 폴리에스테르 공중합체 칼럼(8 mm×30 cm) 상에 1 ml/min의 유속에서 10 μm의 샘플 용액으로 30°C에서 측정을 수행하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 1070 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.0이다. 이는 25의 중합체 -(CH₂CH₂NH)_n-의 평균 쇄 길이(n)에 해당한다.

[0069] 실시예 3

[0070] 불활성 조건 하에, 0.19 g(0.2 mmol) $[Ru(PPh_3)_3(H)_2(CO)]$, 0.07 g(0.64 mmol) KOtBu, 2.0 g(32.7 mmol) 에탄올 아민 및 18 ml 톨루엔을 40 ml 유리 인서트를 갖는 진탕된 강 오토클레이브에 칭량하였다. 이후, 반응기를 25 bar의 수소 압력 하에 140°C로 가열하고, 이 온도 및 30 bar의 수소 압력에서 20 시간 동안 700 rpm에서 진탕시켰다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상(1.66 g 수율)이다. 0.25 g 물 및 0.8 g 디메틸아세트아미드 중에서 분석(GC 및 GPC)을 위해 0.2 g의 생성물 상을 취했다. 더 하부의 상에서, 소량의 이합체(디에탄올아민), 삼합체(트리에탄올아민, 1-피페라진에탄올, 트리에틸렌테트라민) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 1660 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.6이다. 이는 39의 중합체 $-(CH_2CH_2NH)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0071] 실시예 4

[0072] 불활성 조건 하에, 0.19 g(0.2 mmol) $[Ru(PPh_3)_3(H)_2(CO)]$, 0.07 g(0.64 mmol) KOtBu, 0.09 g(0.452 mmol) $PnBu_3$, 2.0 g(32.7 mmol) 에탄올아민 및 18 ml 톨루엔을 40 ml 유리 인서트를 갖는 진탕된 강 오토클레이브에 칭량하였다. 이후, 반응기를 25 bar의 수소 압력 하에 140°C로 가열하고, 이 온도 및 30 bar의 수소 압력에서 20 시간 동안 700 rpm에서 진탕시켰다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상(1.72 g 수율)이다. 0.25 g 물 및 0.8 g 디메틸아세트아미드 중에서 분석(GC 및 GPC)을 위해 0.2 g의 생성물 상을 취했다. 더 하부의 상에서, 소량의 이합체(디에탄올아민), 삼합체(트리에탄올아민, 1-피페라진에탄올, 트리에틸렌테트라민) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 1120 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.7이다. 이는 26의 중합체 $-(CH_2CH_2NH)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0073] 실시예 5

[0074] 불활성 조건 하에, 0.73 g(1.1 mmol) $[Ir(COD)Cl]_2$, 1.3 g(3.2mmol) 비스(디페닐포스피노)에탄, 20 g(61.1 mmol) 에탄올아민 및 61 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 150°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상(19 g 수율)이다. 1 g 물 및 4 g 디메틸아세트아미드 중에서 분석(GC 및 GPC)을 위해 1.0 g의 생성물 상을 취했다. 더 하부의 상에서, 소량의 삼합체(트리에틸렌테트라민, 1-피페라진에탄올) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민, 피페라진-1,4-디에탄올)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 1880 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.7이다. 이는 44의 중합체 $-(CH_2CH_2NH)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0075] 실시예 6

[0076] 불활성 조건 하에, 22 mg(0.033 mmol) $[Ir(COD)Cl]_2$, 39.8 mg(0.1 mmol) 비스(디페닐포스피노)에탄, 600 mg(9.81 mmol) 에탄올아민 및 3 g THF를 13 ml 유리 인서트를 갖는 진탕된 강 오토클레이브에 칭량하였다. 이후, 반응기를 45 bar의 아르곤 압력 하에 150°C로 가열하고, 이 온도 및 50 bar의 아르곤 압력에서 20 시간 동안 700 rpm에서 진탕시켰다. 반응 후, 상이 형성되었고, 이를 추가의 후처리 없이 분석하였다. 소량의 이합체(디에탄올아민), 삼합체(트리에탄올아민, 1-피페라진에탄올, 트리에틸렌테트라민) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 3210 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.7이다. 이는 70의 중합체 $-(CH_2CH_2NH)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0077] 실시예 7

[0078] 불활성 조건 하에, 31.5 mg(0.033 mmol) $[Ru(1,2-디메틸-1,2-비스(디페닐포스피노)에탄)_2(H)_2]$, 305.4 mg(4.9 mmol) 에틸렌디아민, 295.7 mg(4.9 mmol) 에틸렌 글리콜 및 3 g THF를 13 ml 유리 인서트를 갖는 진탕된 강 오토클레이브에 칭량하였다. 이후, 반응기를 25 bar의 수소 압력 하에 140°C로 가열하고, 이 온도 및 30 bar의 수소 압력에서 20 시간 동안 700 rpm에서 진탕시켰다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상(1.66 g 수율)이다. 0.25 g 물 및 0.8 g 디메틸아세트아미드 중에서 분석(GC 및 GPC)을 위해 0.2 g의 생성물 상을 취했다. 더 하부의 상에서, 소량의 이합체(디에탄올아민), 삼합체(트리에탄올아민, 1-피페라진에탄올, 트리에틸렌테트라민) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 1660 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.6이다. 이는 39의 중합체 $-(CH_2CH_2NH)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

토클레이브에 칭량하였다. 이후, 반응기를 45 bar의 아르곤 압력 하에 150℃로 가열하고, 이 온도 및 50 bar의 아르곤 압력에서 20 시간 동안 700 rpm에서 진탕시켰다. 반응 후, 상이 형성되었고, 이를 추가의 후처리 없이 분석하였다. 소량의 이합체(디에탄올아민), 삼합체(트리에탄올아민, 1-피페라진에탄올, 트리에틸렌테트라민) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 1710 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.1이다. 이는 40의 중합체 $-(CH_2CH_2NH)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0079] 실시예 8

[0080] 불활성 조건 하에, 30.3 mg(0.033 mmol) $[Ru(PPH_3)_3(CO)(H)_2]$, 305.4 mg(4.9 mmol) 에틸렌디아민, 295.7 mg(4.9 mmol) 에틸렌 글리콜 및 3 g 톨루엔을 13 ml 유리 인서트를 갖는 진탕된 강 오토클레이브에 칭량하였다. 이후, 반응기를 45 bar의 아르곤 압력 하에 150℃로 가열하고, 이 온도 및 50 bar의 아르곤 압력에서 20 시간 동안 700 rpm에서 진탕시켰다. 반응 후, 2개의 상이 형성되었고, 더 하부의 상이 생성물이고, 이를 분리하고 추가의 후처리 없이 분석하였다. 더 하부의 상에서, 소량의 이합체(디에탄올아민), 삼합체(트리에탄올아민, 1-피페라진에탄올, 트리에틸렌테트라민) 및 사합체(테트라에틸렌펜타민)을 확인할 수 있었고, 이를 가스 크로마토그래피로 결정하였다. 생성물 상의 나머지는 에탄올아민의 GC 비통과성 더 고차의 올리고머 및 중합체로 이루어졌다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균은 2080 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.3이다. 이는 48의 중합체 $-(CH_2CH_2NH)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0081] 실시예 9

[0082] 불활성 조건 하에, 0.37 g(0.55 mmol) $[Ir(COD)Cl]_2$, 0.6 g(0.96 mmol) 2-트리스(디페닐포스피노메틸)에탄, 0.06 g(0.55 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트, 6.1 g(52.0 mmol) 1,6-헥사메틸렌디아민, 4.0 g(52.0 mmol) 1,3-프로판디올 및 90 ml 크실렌을 가스 도입 교반기를 갖는 300 ml 유리 가압 반응기에 도입하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160℃에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 더 하부의 상으로서 물 중의 생성물의 용액으로서 15.3 g을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 1820 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.0이다. 이는 12의 올리고머 $-(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다. 반응 후, 사용된 이리듐의 89%가 크실렌 상에서 확인되었다(원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 이리듐 함량을 확인함으로써 결정함).

[0083] 실시예 10

[0084] 불활성 조건 하에, 0.23 g(0.25 mmol) $[Ru(PPh_3)_3(CO)(H)_2]$, 0.3 g(0.78 mmol) 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 0.31 g(0.78 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트, 15.0 g(129 mmol) 1,6-헥사메틸렌디아민, 9.8 g(129 mmol) 1,3-프로판디올 및 80 ml 톨루엔을 가스 도입 교반기를 갖는 300 ml 유리 가압 반응기에 도입하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 150℃에서 용매의 내재 압력 하에 24 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 20 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 더 하부의 상으로서 39.3 g의 물 중의 생성물의 용액을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 1790 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 2.0이다. 이는 12의 올리고머 $-(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2)_n-$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0085] 실시예 11

[0086] 불활성 조건 하에, 0.79 g(0.86 mmol) $[Ru(PPH_3)_3(CO)(H)_2]$, 0.7 g(3.4 mmol) 트리-n-부틸포스판, 0.7 g(3.4 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트, 15.0 g(143 mmol) 디에탄올아민 및 75 ml 톨루엔을 가스 도입 교반기를 갖는 300 ml 유리 가압 반응기에 도입하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 150℃에서 용매의 내재 압력 하에 24 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 20 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 더 하부의 상으로서 15.9 g의 물 중의 생성물의 용액을 얻었다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균(RI)은 2820 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 4.2이다. 이는 40의 중합체 $((CH_2CH_2)_2N)_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당

한다. 반응 후, 사용된 루테늄의 97%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다.

[0087] 실시예 12

[0088] 불활성 조건 하에, 0.73 g(0.11 mmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, 1.29 g(0.32 mmol) 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 10.0 g(164 mmol) 에탄올아민 및 70 ml 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 150°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물 및 6 ml N,N-디메틸아세트아미드를 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물/N,N-디메틸아세트아미드 중의 생성물의 용액으로서 18.8 g의 하부 상을 얻었다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균(RI)은 1410 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 7.7이다. 이는 33의 중합체 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0089] 실시예 13

[0090] 불활성 조건 하에, 0.73 g(0.11 mmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, 1.37 g(0.32 mmol) 1,2-비스(디시클로헥실포스피노)에탄, 10.0 g(164 mmol) 에탄올아민 및 70 ml 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 13 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액으로서 17.3 g의 하부 상을 얻었다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균(RI)은 5460 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 7.9이다. 이는 127의 중합체 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다. 반응 후, 사용된 이리듐의 80%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 이리듐 함량을 확인함으로써 결정하였다.

[0091] 실시예 14

[0092] 불활성 조건 하에, 0.25 g(0.27 mmol) $[\text{Ru}(\text{PnBu}_3)_4(\text{H})_2]$, 0.3 g(1.5 mmol) 트리-n-부틸포스판, 10.0 g(164 mmol) 에탄올아민 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액을 얻었다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균(RI)은 2000 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 4.7이다. 이는 47의 중합체 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0093] 실시예 15

[0094] 불활성 조건 하에, 0.43 g(0.27 mmol) $[\text{Ru}(\text{Pn옥틸}_3)_4(\text{H})_2]$, 0.6 g(1.6 mmol) 트리-n-옥틸포스판, 10.0 g(164 mmol) 에탄올아민, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(18.5 g)을 얻었다. 사용된 루테늄의 89.9%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 5.0 g(71.8% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 427 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다. 이는 10의 올리고머 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0095] 실시예 16

[0096] 불활성 조건 하에, 0.43 g(0.27 mmol) $[\text{Ru}(\text{Pn옥틸}_3)_4(\text{H})_2]$, 0.6 g(1.6 mmol) 트리-n-옥틸포스판, 10.0 g(164 mmol) 에탄올아민 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하

고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(19.0 g)을 얻었다. 반응 및 물의 첨가 후, 사용된 루테늄의 83.0%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 6.4 g(90.6% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 442 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.2이다. 이는 10의 올리고머 (CH₂CH₂NH)_n의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0097] 실시예 17

[0098] 불활성 조건 하에, 0.25 g(0.27 mmol) [Ru(Pn부틸)₄(H)₂], 0.3 g(1.5 mmol) 트리-n-부틸포스판, 10.0 g(164 mmol) 에탄올아민, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 10 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(18.0 g)을 얻었다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 6.0 g(85.0% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 424 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다. 이는 10의 올리고머 (CH₂CH₂NH)_n의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0099] 실시예 18

[0100] 불활성 조건 하에, 0.25 g(0.27 mmol) [Ru(Pn부틸)₃]₄(H)₂], 0.3 g(1.5 mmol) 트리-n-부틸포스판, 10.0 g(133 mmol) 3-아미노-1-프로판올, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(15.7 g)을 얻었다. 반응 및 물의 첨가 후, 사용된 루테늄의 94.9%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 4.1 g(54.0% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 411 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다. 이는 7의 올리고머 (CH₂CH₂CH₂NH)_n의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0101] 실시예 19

[0102] 불활성 조건 하에, 0.25 g(0.27 mmol) [Ru(Pn부틸)₃]₄(H)₂], 0.3 g(1.5 mmol) 트리-n-부틸포스판, 10.0 g(133 mmol) N-메틸에탄올아민, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(17.3 g)을 얻었다. 반응 및 물의 첨가 후, 사용된 루테늄의 98.8%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 4.7 g(61.9% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 312 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다. 이는 6의 올리고머 (CH₂CH₂NCH₃)_n의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0103] 실시예 20

[0104] 불활성 조건 하에, 0.25 g(0.27 mmol) [Ru(Pn부틸)₃]₄(H)₂], 0.3 g(1.5 mmol) 트리-n-부틸포스판, 10.0 g(133 mmol) 이소프로판올아민, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압

력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(17.1 g)을 얻었다. 반응 및 물의 첨가 후, 사용된 루테늄의 98.0%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 대체물을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 3.4 g(44.8% 수율)을 얻었다. 생성물은 ¹³C 크로마토그래피에 의해 확인된 바대로 복잡한 올리고머 혼합물이다.

[0105] 실시예 21

[0106] 불활성 조건 하에, 0.25 g(0.27 mmol) [Ru(Pn부틸₃)₄(H)₂], 0.3 g(1.5 mmol) 트리-n-부틸포스판, 8.3 g(80mmol) 1,2-펜탄디올, 4.8 g(80 mmol) 에틸렌디아민, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160 °C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(18.4 g)을 얻었다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 4.9 g(48.5% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 334 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.2이다. 이는 3의 올리고머 (CH₂CH(CH₂CH₂CH₃)NHCH₂CH₂NH)_n의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0107] 실시예 22

[0108] 불활성 조건 하에, 0.25 g(0.27 mmol) [Ru(Pn부틸₃)₄(H)₂], 0.3 g(1.5 mmol) 트리-n-부틸포스판, 5.0 g(80 mmol) 에틸렌 글리콜, 8.2 g(80 mmol) 네오펜탄디아민, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(17.7 g)을 얻었다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 4.7 g(46.6% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 335 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다. 이는 3의 올리고머 (CH₂C(CH₃)₂CHNHCH₂CH₂N)_n의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0109] 실시예 23

[0110] 불활성 조건 하에, 0.25 g(0.27 mmol) [Ru(Pn부틸₃)₄(H)₂], 0.3 g(1.5 mmol) 트리-n-부틸포스판, 5.0 g(80 mmol) 에틸렌 글리콜, 5.9 g(80 mmol) 1,3-디아미노프로판, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(17.9 g)을 얻었다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 5.7 g(72.6% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 334 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다.

[0111] 실시예 24

[0112] 불활성 조건 하에, 0.43 g(0.27 mmol) [Ru(Pn옥틸₃)₄(H)₂], 10.0 g(164 mmol) 에탄올아민, 0.1 g(0.9 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(16.4 g)을 얻었다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 5.1 g(72.2% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 425 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다. 이는 10의 올리고머 (CH₂CH₂NH)_n의 평균 쇠 길이(n)에

해당한다.

[0113] 실시예 25

[0114] (a) 불활성 조건 하에, 0.43 g(0.27 mmol) $[Ru(Pn옥틸_3)_4(H)_2]$, 10.0 g(164 mmol) 에탄올아민 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(17.9 g)을 얻었다. 반응 및 물의 첨가 후, 사용된 루테늄의 57.2%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 5.5 g(77.9% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 431 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다. 이는 10의 올리고머 $(CH_2CH_2NH)_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0115] (b) 반응 후 대부분의 루테늄 촉매를 포함하는 실시예 25a로부터의 톨루엔 상(60 g) 및 10 g(164 mmol)의 새로운 에탄올아민을 불활성 조건 하에 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(18.1 g)을 얻었다. 반응 및 물의 첨가 후, 사용된 루테늄의 82.0%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 4.7 g(66.6% 수율)을 얻었다. 올리고머의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 올리고머의 중량 평균(RI)은 405 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 1.1이다. 이는 9의 올리고머 $(CH_2CH_2NH)_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0116] 실시예 26

[0117] (a) 불활성 조건 하에, 0.5 g(0.54 mmol) $[Ru(Pn옥틸_3)_4(H)_2]$, 0.6 g(3.0 mmol) 트리-n-부틸포스판, 0.2 g(1.8 mmol) 칼륨 tert-부틸레이트, 20.0 g(328 mmol) 에탄올아민 및 60 g 톨루엔을 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 30 bar의 수소 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 20 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액(38.2 g)을 얻었다. 반응 및 물의 첨가 후, 사용된 루테늄의 97.6%가 톨루엔 상에서 확인되었고, 이를 원자 흡착 크로마토그래피에 의해 상부 상 및 하부 상에서의 루테늄 함량을 확인함으로써 결정하였다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 10.4 g(73.6% 수율)을 얻었다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균(RI)은 1170 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 3.3이다. 이는 27의 중합체 $(CH_2CH_2NH)_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.

[0118] (b) 반응 후 대부분의 루테늄 촉매를 포함하는 실시예 25a로부터의 톨루엔 상(60 g) 및 10 g(164 mmol)의 새로운 에탄올아민을 불활성 조건 하에 패들 교반기를 갖는 250 ml 하스텔로이 C 오토클레이브에 칭량하였다. 반응 혼합물을 밀폐 오토클레이브 내에서 160°C에서 용매의 내재 압력 하에 20 시간 동안 교반하였다. 반응을 완료하고 냉각한 후, 2개의 상이 형성되었고, 2개의 상 중 더 하부의 상이 생성물 상이다. 10 ml 물을 반응 혼합물에 첨가하고 5 분 동안 교반하여 물 중의 생성물의 용액을 얻었다. 더 하부의 상을 분리하고 물 및 또한 미반응 출발 물질 및 휘발성 성분을 회전 증발기에서 20 mbar 및 100°C에서 제거하여, 순수한 생성물 6.6 g(93.5% 수율)을 얻었다. 중합체의 평균 분자량을 실시예 1에 기재된 바대로 결정하였다. 얻은 중합체의 중량 평균(RI)은 2920 g/mol이고 분산도(Mw/Mn)는 4.0이다. 이는 68의 중합체 $(CH_2CH_2NH)_n$ 의 평균 쇠 길이(n)에 해당한다.