



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0093885  
(43) 공개일자 2017년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07H 15/04 (2006.01) C07D 307/20 (2006.01)  
C07H 1/00 (2006.01) C10M 105/18 (2006.01)  
C11D 1/66 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07H 15/04 (2013.01)  
C07D 307/20 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-7018395  
(22) 출원일자(국제) 2015년12월03일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2017년07월03일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2015/059328  
(87) 국제공개번호 WO 2016/088076  
국제공개일자 2016년06월09일  
(30) 우선권주장  
14/02755 2014년12월03일 프랑스(FR)

(71) 출원인  
테레오스 스타치 & 스위트너 벨지움  
벨기에, 베-9300, 알스트, 벨호트스트라트 10  
상프르 나쇼날 드 라 러셰르쉬 샹띠피끄  
프랑스 에프-75016 파리 뒤 미셸-앙즈 3  
위니베르시테 끌로드 베르나르 리옹 I  
프랑스 빌외르반 에프-69100, 불바르 뒤 11 노바  
브르 1918 43  
(72) 발명자  
고즐란 샬롯  
프랑스, 빌외르반 에프-69622, 노바브르 1918, 불  
루바르 뒤 11, 드 라 두아 43, 도넨 샹띠페끄, 세  
텍스  
뒤클로 마리-크리스틴  
프랑스, 빌외르반 에프-69622, 노바브르 1918, 불  
루바르 뒤 11, 드 라 두아 43, 도넨 샹띠페끄, 세  
텍스  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
강명구

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 긴 알킬 사슬을 포함하는 당 모노에터의 합성 및 계면 활성제로서 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 C4-C8 및 사카라이드의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물을 획득하는 공정에 관한 것이며, 다음의 단계를 포함한다: a) C4-C8 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 사카라이드 또는 사카라이드 혼합물의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제1 단계, b) C9-C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 a)에서 수득된 사카라이드 또는 사카라이드 혼합물의 생성물의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제2 연속 또는 동시 단계, c) 획득된 사카라이드 아세탈의 촉매적 수소 첨가 분해 단계, 및 d) C4-C8 및 C9-C18 알킬 사카라이드 모노에터 혼합물의 회수 단계. 본 발명은 또한 C4-C8 및 C9-C18 알킬 사카라이드 모노에터의 혼합물 및 계면 활성제로서 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C07H 1/00* (2013.01)

*C10M 105/18* (2013.01)

*C11D 1/662* (2013.01)

*Y02P 20/582* (2015.11)

(72) 발명자

**뒤게 니콜라스**

프랑스, 빌뢰르반 에프-69622, 노바브르 1918, 불루바르 뒤 11, 드 라 두아 43, 도멘 샹띠베르, 세텍스

**르메이르 마크**

프랑스, 빌뢰르반 에프-69622, 노바브르 1918, 불루바르 뒤 11, 드 라 두아 43, 도멘 샹띠베르, 세텍스

---

**레들 안드레**

벨기에, 베-9300, 알스트, 벨호트스트라트 10

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물을, 획득하기 위한 공정으로서, 상기 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드이고, 상기 공정은 다음의 단계를 포함한다:

- C4-C8 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물을 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제1 단계,
- C9 내지 C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 a)에서 수득된, 사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물을 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제2 연속 또는 동시 단계,
- b)에서 수득된 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 아세탈을 촉매적 수소 첨가 분해하는 단계, 및
- 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물을 회수하는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 사카라이드 유도체는 안하이드로사카라이드, 바람직하게 모노안하이드로사카라이드 또는 알킬 글리코사이드, 바람직하게 C1-C4 알킬 글리코사이드인 공정.

#### 청구항 3

제1항 및 제2항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사카라이드는 모노사카라이드, 디사카라이드 또는 트리사카라이드인 공정.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사카라이드 및/또는 사카라이드의 유도체는 4 내지 7개의 탄소 원자를 포함하고, 바람직하게 상기 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체는 다음으로부터 선택되는 공정:

바람직하게 글루코스, 만노스, 갈락토스, 알로스, 알트로스, 굴로스, 이도스 또는 탈로스로 구성된 군으로부터 선택되는 헥소스,

- 바람직하게 1,4-안하이드로-D-소르비톨; 1,5-안하이드로-D-소르비톨; 3,6-안하이드로-D-소르비톨; 1,4 (3,6)-안하이드로-D-만니톨; 1,5-안하이드로-D-만니톨; 3,6-안하이드로-D-갈락티톨; 1,5-안하이드로-D-갈락티톨; 1,5-안하이드로-D-탈리톨; 및 2,5-안하이드로-L-이디톨로 구성된 군으로부터 선택되는 헥시탄.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사카라이드 유도체는 에리스리톨, 트레이톨, 아라비톨, 자일리톨, 리비톨, 만니톨, 소르비톨, 갈락티톨, 이디톨, 볼레미톨, 아이소말트, 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, 말토테트라이트 및 폴리글리시톨로 구성된 군으로부터 선택되는 당 알코올이고, 바람직하게 상기 사카라이드가 당 알코올인 경우, 상기 공정은 상기 단계 a)의 제1 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화 이전에, 탈수 단계를 추가적으로 포함하는 공정.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사카라이드 유도체는 메틸 글루코사이드, 에틸 글루코사이드, 프로필 글루코사이드, 뷰틸 글루코사이드, 메틸 자일로사이드, 에틸 자일로사이드, 프로필 자일로사이드, 뷰틸 자일로사이드, 메틸 만노사이드, 에틸 만노사이드, 프로필 만노사이드, 뷰틸 만노사이드, 메틸 갈락토사이드, 에틸 갈락토사이드, 프로필 갈락토사이드 및 뷰틸 갈락토사이드로 구성된 군으로부터 선택되는 알킬 글리코사이드인 공정.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, C4-C8 지방족 알데하이드는 C5 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈이고 및/또는 C9 내지 C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈은 C12 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈인 공정.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, (C4-C8 또는 C9-C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈) : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)의 몰비는 5:1 내지 1:5인 공정.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 및/또는 제2 단계의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화는 산 촉매의 존재하에 수행되고, 바람직하게 제1 및/또는 제2 단계의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화는 용매 없이, 또는 극성 용매가 존재하는 조건에서 수행되는 조건.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 수소 첨가 분해는 80 내지 140 °C의 온도 및/또는 15 내지 50 bar의 압력에서, 바람직하게 귀금속, 비금속, 바람직하게 철계 금속 그룹 기반의 촉매의 존재하에 수행되는 공정.

#### 청구항 11

사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터의 위치 이성질체, 그리고 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 위치 이성질체의 혼합물을 포함하는 조성물로서, 상기 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드이고, 상기 사카라이드는 헥소스인 조성물.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, C4-C8 알킬 그룹은 C5 알킬이고, C9-C18 알킬 그룹은 C12 알킬이며, 바람직하게 사카라이드 유도체는 모노안하이드로소르비톨 또는 알킬 글루코사이드로부터 선택되고, 더욱 바람직하게 사카라이드 유도체는 메틸 글루코사이드인 조성물.

#### 청구항 13

제11항 또는 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C5 알킬 모노에터 / 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C12 알킬 모노에터의 비율은 5:95 내지 95:5인 조성물.

#### 청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 공정에 의해 획득 가능한 혼합물의 계면 활성제로서 용도.

#### 청구항 15

사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물을 포함하는 조성물 또는 제11항 내지 제13항에 따른 조성물의 계면 활성제로서 용도.

#### 청구항 16

제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 계면 활성제는 세제, 유화제, 유화액 안정화제, 발포제, 발포제 안정화제, 리포솜 안정화제, 분산제 및 습윤제로부터 선택되는 용도.

#### 청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물은 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C5 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C12 알킬 모노에터의 혼합물이고, 바람직하게 상기 사카라이드 유도체는 모노안하이드로소르비톨 또는 알킬 글루코사이드로부터 선택되며,

바람직하게 상기 사카라이드 유도체인 메틸 글루코사이드 용도.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물의 C4-C8 및 C9-C18 알킬 사카라이드 모노에터 혼합물을 획득하는 공정에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 획득 가능한 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물의 C4-C8 및 사카라이드의 C9-C18 알킬 모노에터 혼합물, 및 계면 활성제로서 이의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 지난 세기 동안 사회는 점점 더 환경 문제, 더욱 구체적으로 산업에서의 화합물의 사용의 생태적 영향에 대해 인식하고 이에 민감해졌다. 이는 생분해성 제품, 예를 들어 무독성 생분해성 계면 활성제의 사용을 증가시켰다. 재생가능한 공급원으로부터 획득된 당 기반의 계면 활성제는 우수한 표면-활성 성질을 가짐에 따라 이러한 요구에 대한 좋은 해결책을 제시한다. 식품 산업 및 중합 반응에서 유화제로서 이를 사용하는 것은 예를 들어 세제, 화장품 및 표면 세정 제품으로 알려져 있다. 탄수화물 기반 계면 활성제의 두 개의 넓은 범주는 현재 시판중이다: 탄수화물-기반의 지방산 에스터, 및 알킬 (폴리)글리코사이드. 탄수화물-기반의 지방산 에스터는 산성 또는 알칼리성 조건 조건에서 가수 분해되기 때문에 오직 제한된 범위의 pH에서만 안정하다. 대조적으로, 알킬 (폴리)글리코사이드는 알칼리성 조건에서 매우 안정하지만, 산성 환경에서는 매우 민감하다. 알킬 폴리글리코사이드 (APG)는 이러한 범주에서 가장 잘 알려져 있다.

[0003] 탄수화물-기반의 지방산 에스터의 범주에서, 지방산 및 소르비톨 (SFAE), 소르비탄 (1,4-안하이드로소르비톨), 아이소소르비드 (1,4-3,6-다이안하이드로소르비톨) 또는 수크로스의 에스터는 가장 용이하게 상업적으로 입수할 수 있는 비이온성 계면 활성제 중 하나이다. 그러나, 에스터 작용기를 가지는 계면 활성제는 산 및 염기 조건에서 불안정하다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 발명자는 에스터 결합을 에터 작용기로 대체하여 이러한 종의 안정성을 개선할 것을 제안하였다. 그러나, 탄수화물 기반의 에터 유도체의 제조는 일반적으로 고가 및/또는 독성 용매 (다이메틸설폭사이드, 다이메틸포아마이드, 다이메틸아세트아마이드), 고온 또는 보호/탈보호 단계의 사용, 일회성 시약, 강염기 (예컨대 소듐 또는 포타슘 하이드록사이드 또는 소듐 하이드라이드)의 사용, 또는 폐기물을 생성하거나 반응의 끝에 가수분해되어야 하는 환원제(예컨대 소듐, 알루미늄 또는 보론 하이드라이드; 하이드로실레인 및 하이드로실록세인)의 사용을 필요로 한다.

[0004] 이에 관련하여, 본 발명자들은 최근 프랑스 특허 출원 제14 / 01346호에, 상응하는 당 아세탈의 수소 첨가 분해에 의한 효과적인 당 에터 합성 방법을 보고했다. 실제로, 본 발명자들은 촉매를 사용하여 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제1 단계, 및 수소 첨가 분해에 의해 당 아세탈을 환원하는 제2 단계에 의해 당 에터의 구조 이성질체 혼합물을 획득하는 용매 또는 무용매를 통한 당 에터의 합성 공정을 개발하였다. 이러한 2 단계는 공정의 전체 비용을 줄이기 위해 아세탈 중간체를 정제하지 않고 최적화되었다.

[0005] 산업적, 경제적 및 환경적 제약을 만족시키는 공정을 사용함으로써, 특히 높은 및 안정한 표면-활성 성질을 가지는 조성물을 우수한 수율로 획득하기 위해, 본 발명자들은 상기 공정이 긴-사슬 당 에터의 조성물을 획득하도록 사용될 수 있다고 제안하였다.

[0006] 그러나, 본 발명자들은 상기 공정이 긴-사슬 알킬 알데하이드를 사용하는 아세탈화 단계에 적절하지 않음을 발견하였다. 실제로, 긴-사슬 알킬 시약이 사용되는 경우, 낮은 수율이 수득된다.

[0007] 따라서, 시간의 경과에 따라, 및 pH의 변화에도 불구하고 안정한, 높은 표면-활성 성질을 가지는 환경 친화적 조성물을 제조하기 위한 경제적 및 환경 친화적인 공정에 대한 필요성이 존재한다.

### 발명의 내용

[0008] 많은 실험을 거듭하여, 본 발명자들은 상기 문제점에 대한 해결책을 찾는데 성공하였다. 이에 따라, 본 발명자들은 처음으로, 계면 활성제의 특성을 가지는 긴-사슬 알킬 사카라이드 모노에터의 합성을 위한 신규의 경로를 개발하였다. 실제로, 본 발명자들은 공-반응물로서 짧은-사슬 알킬 알데하이드를 사용함으로써 긴-사슬 알킬 사카라이드 아세탈의 합성에서 우수한 수율이 수득될 수 있음을 보여주었다. 본 발명자들은 환원제로서 하이드라이드를 사용하는 에터 합성의 다른 방법과 비교하여, 반응 종료시 어떠한 폐기물 (예컨대 수소)을 생성하지 않

는 환원제를 사용하여, 계면 활성제의 특성을 가지는 긴-사슬 알킬 사카라이드 모노에터의 합성을 위한 효과적인 공정을 개발하였다. 본 발명자에 의해 제시된 긴-사슬 알킬 사카라이드 모노에터의 합성 공정은 재생 가능한 원료 (예컨대, 지방산으로부터 획득될 수 있는 지방 알데하이드, 또는 전분으로부터 획득될 수 있는 사카라이드 또는 폴리올)이거나 이로부터 합성될 수 있는 생-공급의(biosourced) 반응물 만을 사용하여 수행될 수 있다. 본 발명자들은 당 아세탈의 미정제 혼합물의 정제 단계를 필요로 하지 않고, 2회의 아세탈화 반응 및 1 회의 수소 첨가 분해 반응을 포함하는 반응 순서를 포함하는 긴-사슬 알킬 사카라이드 모노에터의 합성 공정을 개발하였다. 마지막으로, 본 발명자들은 긴 사슬 또는 짧은 사슬을 포함하는 알킬 사카라이드 모노에터 조성물을 합성하는 경제적, 효과적 및 환경 친화적인 수단을 개발하였으며, 이러한 사카라이드 에터의 조성물은 긴 알킬 사슬 계면 활성제 단독의 성질과 유사한 표면 장력 및 표면-활성 성질의 개선된 성질을 나타낸다. 본 발명자들은 물의 표면 장력 감소와 수용액에서의 긴 알킬 사슬 계면 활성제의 용해도 증가를 모두 제공하는, 짧은 및 긴 알킬 사슬을 가지는 계면 활성제 사이의 시너지 효과를 입증하였다.

[0009] EP 0 019 999 A1는 반응 혼합물로서 바람직하게  $C_{12}/C_{14}$  알킬 사슬 및 아세트산의 70:30 혼합물을 포함하는  $C_7-C_{30}$  알데하이드로부터, 긴-사슬 알킬 사카라이드 아세탈, 특히 아세테이트 그룹으로 부분적으로 치환된 소르비톨의 제조를 기재한다.

[0010] Fanton E. 외의 "새로운 부류의 계면 활성제로서, 수크로스로부터 유도된 긴-사슬 아세탈", Carbohydrate Research, Pergamon, GB, Vol. 298, No. 1-2, 20 February 1997, pages 85-92는, 상응하는 알데하이드로부터 출발하여 아세탈화된 수크로스의  $C_6-C_{18}$  고급 알킬 아세탈의 제조를 기재한다.

[0011] WO 2012/148530는 폴리올의 모노알킬 에터, 더욱 구체적으로  $C_4-C_{18}$  알킬 에터 라디칼을 가지는 모노-안하이드로 헥시톨의 조성물을 기재한다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] - 도 1은 농도 (g/L)의 함수로서 소르비탄 에터 유도체의 표면 장력 (mN/m)를 나타낸다. 임계 미셀 농도 (CMC)는 작은 화살표로 표시되고, C5EthSorb는 검은색 다이아몬드, C12EthSorb는 검은색 점, C5 / C12EthSorb 혼합물은 빈 삼각형으로 나타난다.

- 도 2는 농도 (g/L)의 함수로서 메틸 글루코사이드의 에터 유도체의 표면 장력 (mN/m)을 나타낸다. C5EthMeGlu는 검은색 별, C12EthMeGlu는 검은색 다이아몬드, 및 C5 / C12EthMeGlu 혼합물은 검은색 X표로 나타난다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 사카라이드 알킬 모노에터 또는 C9-C18 사카라이드 알킬 모노에터를 포함하는 조성물의 혼합물을 획득하는 공정

[0014] 본 발명은 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의  $C_4-C_8$  알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의  $C_9-C_{18}$  알킬 모노에터의 혼합물을 획득하기 위한 공정에 관한 것이며, 상기 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드이고, 상기 공정은 다음 단계를 포함한다:

[0015] a)  $C_4-C_8$  지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물을 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제1 단계,

[0016] b)  $C_9-C_{18}$  지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 a)에서 수득된 사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물의 생성물의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제2 연속 또는 동시 단계,

[0017] c) b)에서 수득된 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 아세탈을 촉매적 수소 첨가 분해하는 단계, 및

[0018] d) 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의  $C_4-C_8$  알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의  $C_9-C_{18}$  알킬 모노에터의 혼합물을 회수하는 단계.

[0019] 본 발명은 또한 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의  $C_9-C_{18}$  알킬 모노에터를 포함하는 조성물을 수득하는 공정에 관한 것이며, 상기 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드이고, 상기 공정은 다음 단계를 포함한다:

[0020] a)  $C_4-C_8$  지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물을 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제1 단계,

- [0021] b) C9-C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 a)에서 수득된, 사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물의 생성물의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제2 단계, 여기서 상기 단계 b)는 단계 a)와 연속 또는 동시에 수행될 수 있음
- [0022] c) b)에서 수득된 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 아세탈을 촉매적 수소 첨가 분해하는 단계, 및
- [0023] d) 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터를 포함하는 조성물의 회수 단계.
- [0024] "아세탈화(acetalization)"는 알코올 및 카보닐 그룹이 아세탈 그룹을 형성하는 반응을 의미한다. 이러한 반응은 선행 기술에 광범위하게 기재되어 있고 당업자에게 익숙하다. "트랜스-아세탈화(trans-acetalization)"는 아세탈 그룹의 전달이 카보닐화된 화합물과 또 다른 화합물 사이에서 수행되는 반응을 의미한다. 이러한 반응 또한 당업자에게 익숙하다.
- [0025] 본 명세서에서 사용시, 용어 "사카라이드(sacchrude)"는 모노사카라이드 또는 치환된 및 비치환된 올리고사카라이드를 비롯한, 임의의 간단한 탄수화물을 지칭한다. 일반적으로, 사카라이드의 가능한 예로는 모노사카라이드, 디사카라이드 또는 트리사카라이드가 있다. 사카라이드 혼합물의 가능한 예로는 모노사카라이드 및 디사카라이드의 혼합물, 또는 모노사카라이드 및 트리사카라이드의 혼합물 또는 디사카라이드 및 트리사카라이드의 혼합물이 있다.
- [0026] 본 명세서에서 사용시, 용어 "모노사카라이드(monosacharide)"는 폴리하이드록시알데하이드 (알도스) 또는 폴리하이드록시케톤 (케토스) 및 이의 유도체 또는 유사체를 지칭한다. 본 발명에 따르면, 상기 모노사카라이드는 4 내지 7개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 적절한 모노사카라이드의 예로는 리보스(ribose), 자일로스(xylose), 아라비노스(arabinose), 글루코스(glucose), 갈락토스(galactose), 만노스(mannose), 텔로스(telose), 굴로스(gulose), 알로스(allose), 알트로스(altrose), 이도스(idose), 릭소스(lyxose), 리불로스(ribulose), 소르보스(sorbose), 프럭토스(fructose), 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0027] 바람직하게, 상기 모노사카라이드 단위는 6개의 탄소 원자를 가지며, 또한 "헥소스"라는 명칭으로 표시된다. 용어 "헥소스(hexose)"는 알도헥소스, 케토헥소스 둘 모두와, 이의 유도체 및 유사체를 지칭한다.
- [0028] 바람직하게, 상기 헥소스는 글루코스, 만노스, 갈락토스, 알로스, 알트로스, 굴로스, 이도스 및 탈로스(talose)로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0029] 하나의 구체예에 따르면, 단계 a) 및 b)의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화 이전에, 사카라이드는 알킬 글리코사이드, 당 알코올 또는 안하이드로사카라이드를 수득하기 위해 글리코실화, 수소화 및/또는 탈수된다.
- [0030] 하나의 구체예에 따르면, 본 발명에 따르는 공정의 단계 a)는 상기 사카라이드의 수소화 단계가 선행될 수 있거나, 당 알코올로도 불리는, 수소화된 사카라이드 유도체로부터 출발하여 수행될 수 있다. 본 명세서에서 사용시, 용어 "당 알코올(sugar alcohol)"는 "폴리올(polyol)"로도 공지되어 있으며, 이의 카보닐 그룹 (알데하이드 또는 케톤)이 1차 또는 2차 하이드록실로 환원된 사카라이드의 수소화된 형태, 예컨대 모노-, 다이- 또는 트리사카라이드를 지칭한다. 상기 당 알코올은, 예를 들어 에리스리톨(erythritol), 트레itol(threitol), 아라비톨(arabitol), 자일리톨(xylitol), 리비톨(ribitol), 만니톨(mannitol), 소르비톨(sorbitol), 갈락티톨(galactitol), 이디톨(iditol), 볼레미톨(volemitol), 아이소말트(isomalt), 말티톨(maltitol), 락티톨(lactitol), 말토티리톨(maltotriitol), 말토테트라이트톨(maltotetraitol) 및 폴리글리시톨(polyglycitol)으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 당 알코올은 소르비톨, 자일리톨 또는 만니톨이다.
- [0031] 일반적으로, 상기 당 알코올은, 자일리톨, 아라비톨 및 리비톨로 구성된 군으로부터 선택되는 펜티톨(pentitol), 또는 만니톨, 소르비톨, 갈락티톨, 푸시톨(fucitol), 이디톨 및 이노시톨(inositol)로 구성된 군으로부터 선택되는 헥시톨이다.
- [0032] 일반적으로, 본 발명에 따르는 공정의 단계 a)는 상기 사카라이드의 수소화 단계, 이후 탈수 단계가 선행될 수 있거나, 안하이드로사카라이드로도 불리는, 수소화된 후 탈수된 사카라이드 유도체로부터 출발하여 수행될 수 있다.
- [0033] "안하이드로사카라이드(anhydrosaccharide)"는 상응하는 수소화된 모노-, 다이-, 트리- 또는 올리고사카라이드로부터 하나 이상의 물 분자의 제거함으로써, 탈수에 의해 수득된 사카라이드로서 이해되어야 한다. 적절한 안하이드로사카라이드의 가능한 예로는 모노안하이드로사카라이드, 예컨대 1,4-안하이드로-D-소르비톨 (1,4-아를리탄 또는 소르비탄); 1,5-안하이드로-D-소르비톨 (폴리갈리톨); 3,6-안하이드로-D-소르비톨 (3,6-소르비탄); 1,4 (3,6)-안하이드로-D-만니톨 (만니탄); 1,5-안하이드로-D-만니톨 (스타이라시톨); 3,6-안하이드로-D-갈락티

톨; 1,5-안하이드로-D-갈락티톨; 1,5-안하이드로-D-탈리톨 및 2,5-안하이드로-L-이디톨로 구성된 군으로부터 선택되는 헥시탄이다.

[0034] 소르비톨의 탈수로부터 유도되는 바람직한 헥시탄은, 예를 들어, 1,4-소르비탄, 3,6-소르비탄 또는 2,5-소르비탄이다.

[0035] 하나의 구체예에 따르면, 본 발명에 따르는 공정은 사카라이드의 수소화 단계 또는 사카라이드 유도체 예컨대 당 알코올로부터의 출발 단계 이후, 탈수 단계를 포함한다. 일반적으로, 이러한 종류의 탈수 단계는 안하이드로 사카라이드를 획득하기 위해 상기 단계 a)의 제1 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화 이전에 수행된다. 탈수 단계가 사카라이드 유도체, 예컨대 당 알코올에서 수행되는 경우, 바람직하게 분말 형태의 사카라이드 유도체는 탈수 단계 이전에 용융된다. 탈수 단계는 촉매, 예를 들어 산 촉매를 사용하여 수행될 수 있다.

[0036] 본 발명에 따르면, 탈수 단계는 바람직하게 약 20 내지 50 bar의 압력의 수소 분위기 하에서 수행된다.

[0037] 유리하게는, 탈수 단계는 120 내지 170 °C, 바람직하게 130 내지 140 °C의 온도에서 수행된다.

[0038] 일반적으로, 사카라이드는 탈수 단계 이후, 예를 들어 by 결정화, 재결정화 또는 크로마토그래피에 의해 정제된다.

[0039] 유리하게는, 사카라이드 유도체는 글리코실화된 사카라이드이다. 이는 상업적으로 공급될 수 있거나, 알킬 글리코사이드를 획득하기 위한 상기 단계 a)의 제1 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화 이전, 사카라이드의 글리코실화에 의해 획득될 수 있다.

[0040] 본 명세서에서 사용시, 용어 "알킬 글리코사이드(alkyl glycoside)"는 선행 기술에 기재된 바와 같이 임의의 사카라이드, 특히 결합에 의해 알킬 그룹에 연결된 모노사카라이드, 디사카라이드 또는 트리사카라이드를 지칭한다. 일반적으로, 사카라이드는 산소 원자 (O-글리코사이드), 질소 원자 (글리코실아민), 황 원자 (싸이오글리코사이드), 또는 탄소 원자 (C-글리코사이드)에 의해 알킬 그룹에 결합될 수 있다. 알킬 그룹은 가변적인 사슬 길이를 가질 수 있으며, 바람직하게 알킬 그룹은 C1-C4 알킬 그룹이다. 더욱 더 바람직한 알킬 그룹은 메틸 또는 에틸이다. 알킬 글리코사이드는 예를 들어 메틸 글루코사이드, 에틸 글루코사이드, 프로필 글루코사이드, 뷰틸 글루코사이드, 메틸 자일로사이드, 에틸 자일로사이드, 프로필 자일로사이드, 뷰틸 자일로사이드, 메틸 만노사이드, 에틸 만노사이드, 프로필 만노사이드, 뷰틸 만노사이드, 메틸 갈락토사이드, 에틸 갈락토사이드, 프로필 갈락토사이드 및 뷰틸 갈락토사이드로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0041] "이의 혼합물"은 여러 종류의 사카라이드의 혼합물, 여러 종류의 사카라이드 유도체의 혼합물, 또는 하나 이상의 사카라이드와 하나 이상의 사카라이드 유도체의 혼합물을 의미한다.

[0042] 본 발명에 따르면, 제1 및/또는 제2 단계의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화는 다음의 단계를 포함한다:

[0043] i) 선택적으로, 상기 사카라이드 또는 of 상기 사카라이드 혼합물을, 바람직하게 70 내지 130 °C, 일반적으로 90 내지 110 °C의 온도에서 예열하는 단계,

[0044] ii) 지방족 알데하이드 또는 지방족 알데하이드의 유도체를, 상기 사카라이드 또는 상기 사카라이드 혼합물에 첨가하는 단계, 및

[0045] iii) 촉매, 바람직하게 산 촉매를 첨가하는 단계.

[0046] 단계 i)는 용매의 부재하에 사용될 수 있다는 점에서 특히 유리하다.

[0047] 바람직하게, 제1 및/또는 제2 단계의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화 및 존재시 탈수 단계에서 사용되는 산 촉매는 동종 또는 이종의 산 촉매일 수 있다. "동종의 산 촉매"라는 표현에서 사용되는 용어 "동종의(homogeneous)"는 반응물로서 동일한 상 (고체, 액체 또는 기체) 또는 동일한 응집 상태인 촉매를 지칭한다. 역으로, "이종의 산 촉매"라는 표현에서 사용되는 용어 "이종의(heterogeneous)"는 반응물과 상이한 상 상이한 상 (고체, 액체 또는 기체)의 촉매를 지칭한다.

[0048] 제1 및/또는 제2 단계의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화 및 존재시 탈수 단계에서 사용되는 상기 산 촉매는 고체 또는 액체, 유기 또는 무기 산으로부터 독립적으로 선택될 수 있으며, 고체 산이 바람직하다. 특히, 바람직한 산 촉매는 파라-톨루엔설푼 산, 메테인설푼 산, 캄포설푼 산 (CSA) 및 설푼 수지로부터 선택된다.

[0049] 일반적으로, 제1 및/또는 제2 단계의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화는 70 내지 130 °C, 일반적으로 70 내지 90 °C의 온도에서 수행된다. 반응 혼합물의 온도는 사용되는 반응물 및 용매에 따라 가변적일 수 있다. 반응 시간

은 달성되는 전환율에 의해 결정된다.

- [0050] 하나의 구체예에 따르면, 제1 및/또는 제2 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화는 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈, 일반적으로 선형 또는 분지형 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 독립적으로 수행될 수 있다. 제1 단계 a)의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화는 일반적으로 4, 5, 6, 7 또는 8개의 탄소 원자를 가지는 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈, 예를 들어 뷰타날, 펜타날, 헥사날, 헵타날, 옥타날 및 이의 아세탈로부터 선택되는 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 수행될 수 있다. 바람직하게, C4-C8 지방족 알데하이드는 C5 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈, 예를 들어 펜타날 또는 이의 아세탈이다. 제2 단계 b)의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화는 일반적으로 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 또는 18개의 탄소 원자를 가지는 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈, 예를 들어 노나날, 데카날, 운데카날, 도데카날, 트리데카날, 테트라데카날, 펜타데카날, 헥사데카날, 헵타데카날, 옥토데카날 및 아세탈로부터 선택되는 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 수행될 수 있다. 바람직하게, C9-C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈은 C12 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈, 예를 들어 도데카날 또는 이의 아세탈이다.
- [0051] 예를 들어 "C4-C8 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈" 또는 "C9-C18 지방족 알데하이드 또는 후자의 아세탈"이라는 표현에서 사용되는 "후자의 아세탈" 또는 "이의 아세탈(들)"이라는 표현은 상응하는 C4-C8 또는 C9-C18 지방족 알데하이드의 다이알킬 아세탈을 포함한다. 더욱 구체적으로, C4-C8 또는 C9-C18 지방족 알데하이드의 다이메틸 또는 다이에틸 아세탈이 바람직하다.
- [0052] 하나의 구체예에 따르면, 제1 단계 a) 및/또는 제2 단계 b)의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화는 용매를 사용하거나 사용하지 않고 서로 독립적으로 수행될 수 있다. 반응이 용매의 존재 하에서 수행되는 경우, 용매는 바람직하게 극성 용매이다.
- [0053] 일반적으로, 용매는 다이메틸폼아마이드 (DMF), 다이메틸설폭사이드 (DMSO), 다이메틸아세트아마이드 (DMA), 아세토나이트릴 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 테트라하이드로퓨란 (THF), 2-메틸테트라하이드로퓨란 (2Me-THF), 사이클로펜틸 메틸 에터 (CPME), 메탄올 (MeOH), 에탄올 (EtOH), 프로판올 (ProH), 아이소프로판올 (iProH), 뷰탄올 (BuOH), 다이뷰틸 에터 (DBE), 메틸 tert-뷰틸 에터 (MTBE) 및 트리메톡시프로페인 (TMP)으로부터 선택될 수 있다.
- [0054] 광범위한 실험으로 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화 단계에서 최적의 전환율 및 수율이 관찰되는 조건을 선택하였다. 최고의 결과는, 몰비 [(C4-C8 또는 C9-C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈) : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)]가 5:1 내지 1:5, 바람직하게 4:1 내지 1:4, 및 유리하게는 3:1 내지 1:3인 경우에 수득되었다. "몰비 (C4-C8 또는 C9-C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈) : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)"이라는 표현은 C4-C8 지방족 알데하이드 : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)의 몰비 또는 C9-C18 지방족 알데하이드 : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)의 몰비를 의미할 뿐만 아니라, C4-C8 지방족 아세탈 : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)의 몰비 또는 C9-C18 지방족 아세탈 : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)의 몰비를 의미한다.
- [0055] 본 발명자들은 더욱 구체적으로 아세탈화 반응에서, C4-C8 또는 C9-C18 지방족 알데하이드 : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)의 몰비가 1:1 내지 1:5, 바람직하게 1:1 내지 1:4, 바람직하게 1:3 내지 1:2 인 것이 수율을 개선하고 최적의 전환율을 제공하는 것을 보여주었다.
- [0056] 게다가, 본 발명자들은 트랜스-아세탈화 반응에서, C4-C8 또는 C9-C18 지방족 아세탈 : (사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물)의 몰비가 1:1 내지 5:1, 바람직하게 5:4 내지 4:1, 바람직하게 3:1 내지 4:3, 더욱 바람직하게 3:2 내지 2:5인 것이 수율을 개선하고 최적의 전환율을 제공하는 것을 보여주었다. 사용되는 촉매는 아세탈화 반응에서 사용된 촉매와 동일하다.
- [0057] 하나의 구체예에 따르면, 본 발명의 공정은, 탈수(존재시), 제1 단계 a) 및/또는 제2 단계 b)의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화 중 임의의 단계 중 하나 이후, 적어도 하나의 중화 및/또는 여과 및/또는 정제 단계를 추가적으로 포함한다.
- [0058] 정제 단계가 제공되는 경우, 상기 정제 단계는 예를 들어 결정화, 재결정화 또는 크로마토그래피일 수 있다. 바람직하게, 크로마토그래피는 비수성 극성 용매를 사용하여 수행된다. 일반적으로, 수소 첨가 분해 단계 이전에 여과 및/또는 정제 단계가 제공되는 경우, 비수성 극성 용매는 수소 첨가 분해 단계에서 사용되는 용매와 동일할 수 있다.
- [0059] 유리하게는, 수소 첨가 분해 단계는 80 °C 내지 140 °C의 온도, 및/또는 15 내지 50 bar, 바람직하게 20 내지

40 bar의 수소 압력에서 수행된다.

- [0060] 수소 첨가 분해 단계는 유리하게는 극성 비양자성 용매, 바람직하게 비수성 용매에서 수행된다. 실제로, 비양자성 용매는 보다 우수한 전환을 제공한다. 비양자성 용매의 예로는, 특히 비-한정적으로, 알케인, 1,2,3-트리메톡시프로페인 (TMP), 메틸 tert-부틸 에터 (MTBE), 테트라하이드로퓨란 (THF), 2-메틸 테트라하이드로퓨란 (2Me-THF), 다이부틸 에터 (DBE) 및 사이클로펜틸메틸 에터 (CPME)이다. 바람직하게, 비양자성 용매는 CPME이다. 알케인은 매질에서 수소를 보다 잘 용해시킬 수 있기 때문에 유리하다. 그러나, CPME와 같은 다른 비양자성 용매보다 전환이 낮다. 일반적으로, 알케인 중에서, 도데케인 및 헵타인이 바람직하다.
- [0061] 수소 첨가 분해 단계는 바람직하게 극성 비양자성 용매에서, 80 °C 내지 140 °C의 온도 및/또는 15 내지 50 bar의 수소 압력으로, 수소 첨가 분해 반응에 적절한 촉매의 존재하에 수행된다.
- [0062] 바람직하게, 수소 첨가 분해 단계는 비수성 극성 용매에서 100 °C 내지 130 °C의 온도 및/또는 25 내지 35 bar의 압력으로 수행된다.
- [0063] 일반적으로, 수소 첨가 분해는 적절한 촉매 예컨대 귀금속 또는 비금속 기반의 촉매의 존재하에 수행된다. 더욱 구체적으로, 비금속은 철계 또는 비철계 금속일 수 있다. 일반적으로, 수소 첨가 분해는 철계 금속 기반의 촉매 존재하에 수행된다.
- [0064] 참고로서, 철계 금속 그룹에 속하는 금속 촉매는 니켈, 코발트 또는 철일 수 있다.
- [0065] 바람직하게, 수소 첨가 분해는 팔라듐, 촉매, 루테튬, 플레티늄 또는 이리듐과 같은 귀금속 기반의 촉매를 사용하여 수행된다.
- [0066] 일반적으로, 수소 첨가 분해에 사용되는 촉매는 탄소, 알루미늄, 지르코니아 또는 실리카 또는 이의 임의의 혼합물과 같은 지지체에 고정될 수 있다. 이러한 지지체는 예를 들어 비드이다. 이에 따라, 탄소 비드 (Pd/C) 상에 고정된 팔라듐 촉매가 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 촉매는 귀금속 또는 비금속을 첨가함으로써 도핑될 수 있다. 이들은 도판트(dopant)로 불린다. 일반적으로, 도판트는 촉매의 1 내지 10 중량%에 해당한다.
- [0067] 알킬 사카라이드 모노에터의 혼합물
- [0068] 본 발명은 또한 특히 본 발명의 공정에 의해 획득될 수 있는 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터의 위치 이성질체, 그리고 사카라이드 및/또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 위치 이성질체의 혼합물을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 여기서 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드이고, 상기 사카라이드는 헥소스이다. 바람직하게, 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터의 위치 이성질체, 및 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 위치 이성질체는 2-O, 3-O, 4-O, 5-O 및 6-O로부터 선택되는 적어도 두 개의 위치에 알킬 그룹을 가진다.
- [0069] 일반적으로, 사카라이드 유도체가 알킬 글리코사이드인 경우, 위치 이성질체는 C9-C18 또는 C4-C8의 2,0-알킬 모노에터, 3,0-알킬 모노에터 - 4,0-알킬 모노에터 및 6,0-알킬 모노에터 중 2 개 이다.
- [0070] 일반적으로, 사카라이드 유도체가 헥사탄인 경우, 위치 이성질체는 C9-C18 또는 C4-C8의 2,0-알킬 모노에터, 3,0-알킬 모노에터 - 5,0-알킬 모노에터 및 6,0-알킬 모노에터 중 2 개 이다.
- [0071] 유리하게는, C4-C8 알킬 그룹은 C5 알킬이고, C9-C18 알킬 그룹은 C12 알킬이다. 바람직하게, 사카라이드 유도체는 모노안하이드로소르비톨 또는 알킬 글루코사이드로부터 선택되고, 더욱 더 바람직하게 사카라이드 유도체는 메틸 글루코사이드이다.
- [0072] 본 발명은 또한 특히 본 발명의 공정에 의해 획득될 수 있는, 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물에 관한 것이며, 여기서 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터는 사카라이드 유도체의 C5 알킬 모노에터이고, 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터는 사카라이드 유도체의 C12 알킬 모노에터이며, 바람직하게 상기 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드이고, 더욱 바람직하게 상기 사카라이드 유도체는 모노안하이드로소르비톨 또는 알킬 글루코사이드로부터 선택되며, 특히 메틸 글루코사이드이다.
- [0073] 일반적으로, 본 발명의 혼합물 내 사카라이드의 C5 알킬 모노에터 / 사카라이드의 C12 알킬 모노에터의 비율은 5:95 내지 95:5, 바람직하게 20:80 내지 70:30, 30:70 내지 60:40, 35:65 내지 55:45, 40:60 내지 52:48, 42:58 및 50:50 이다.

- [0074] 계면 활성제로서 사카라이드의 알킬 모노에터의 용도 및 이러한 종류의 계면 활성제를 획득하는 방법
- [0075] 본 발명은 또한 본 발명에 따르는 공정을 수행하거나, 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물을 사용하여 수득된 혼합물의 계면 활성제로서 용도에 관한 것이며, 상기 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드이다. 바람직하게, 상기 사카라이드 유도체는 모노안하이드로소르비톨 또는 알킬 글루코사이드로부터 선택되며, 특히 메틸 글루코사이드이다.
- [0076] 용어 "계면 활성제" 또는 "표면-활성제"는 물 또는 수성 매질에 용해될 때 표면 장력을 감소시키거나, 두 액체 사이, 액체와 고체 사이, 또는 액체와 기체 사이 계면 장력을 감소시키는 화합물을 의미한다. 일반적으로, 화합물의 표면-활성 성질은 탐침으로서 플래티늄 로드를 사용하는 평판법(plate method)에 의해 측정될 수 있다 (Du Nouy-Padday method, as described in *JF Padday, AR Pitt, RM Pashley, J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1, 1975, 71, 1919-1931*). Du Nouy-Padday 방법은 공기/액체 계면에서 표면 장력 또는 동적 표면 장력의 평형을 측정하기 위해 사용된다.
- [0077] 하나의 구체예에 따르면, 본 발명에 따르는 공정을 수행함으로써 획득된 혼합물 또는 사카라이드의 C4-C8 알킬 모노에터 및 사카라이드의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물은 적어도 두 개의 계면 활성제를 함유하는 조성물에, 또는 단독의 계면 활성제로서 사용될 수 있다.
- [0078] 하나의 구체예에서, 본 발명에 따르는 공정을 수행함으로써 획득된 혼합물 또는 사카라이드의 C4-C8 알킬 모노에터 및 사카라이드의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물은 세제, 유화제, 유화액 안정화제, 발포제, 발포제 안정화제, 리포솜 안정화제, 분산제 및/또는 습윤제로서 사용될 수 있다. 이러한 제제는 일반적으로 다양한 국내 및 산업 용도, 예를 들어 린넨용 세제, 식기 세제, 산업용 세제, 화장품 유화제, 잉크, 페인트 및 코팅 조성물의 유화제 및/또는 안정화제, 및 샴푸 발포제 및/또는 발포제 안정화제로서 사용된다.
- [0079] 일반적으로, 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C4-C8 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C9-C18 알킬 모노에터의 혼합물은 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C5 알킬 모노에터, 그리고 사카라이드 또는 사카라이드 유도체의 C12 알킬 모노에터의 혼합물이며, 상기 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드이고, 바람직하게 상기 사카라이드 유도체는 모노안하이드로소르비톨 또는 알킬 글루코사이드, 특히 메틸 글루코사이드이다.
- [0080] 본 발명은 또한 다음의 단계를 포함하는, 계면 활성제 또는 계면 활성제 조성물을 획득하기 위한 방법에 관한 것이다:
- [0081] a) C4-C8 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물을 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제1 단계, 여기서 상기 사카라이드 유도체는 글리코실화 및/또는 수소화 및/또는 탈수된 사카라이드임,
- [0082] b) C9-C18 지방족 알데하이드 또는 이의 아세탈을 사용하여 a)에서 수득된 사카라이드, 사카라이드 유도체 또는 이의 혼합물의 생성물의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화하는 제2 연속 또는 동시 단계,
- [0083] c) b)에서 수득된 사카라이드 아세탈의 촉매적 수소 첨가 분해 단계, 및
- [0084] d) 획득된 계면 활성제 또는 계면 활성제 조성물의 회수 단계.
- [0085] 일반적으로, 상기 계면 활성제 조성물은 세제, 유화제, 유화액 안정화제, 발포제, 발포제 안정화제, 리포솜 안정화제, 분산제 및/또는 습윤제이다.
- [0086] 별개의 의미를 가지지만, 용어 "포함하는" ("comprising", "containing"), "가지는" ("having") 및 구성되는("consisting of")이 본 발명의 명세서에서 상호교환적으로 사용되었으며, 서로 대체될 수 있다.
- [0087] 본 발명은 오직 예시로서 주어진 다음의 도면 및 실시예를 읽을 때 보다 잘 이해될 것이다.
- [0088] **실시예**
- [0089] 실시예 1: 재료 및 방법
- [0090] **표면 장력 측정을 위한 일반적인 절차**
- [0091] 표면 장력은 Kruss K100MK2 표면장력계로, 탐침으로서 플래티늄 로드를 사용하여 (25.0 ± 0.1)°C에서 측정하

였다. 전체 1.0ml의 물을 측정 용기에 첨가하였다. 표면 장력이 안정적인 경우 (0.2 mN/m의 마지막 5 회 측정의 표준 편차), 계면 활성제의 농축 용액을 사용하여 일정한 부피를 유지하면서 용해도 한계까지 수동으로 희석하였다.

[0092] **분석 방법**

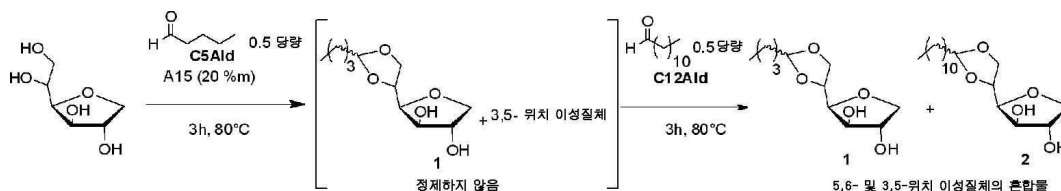
[0093] 합성에 사용되는 모든 반응물 및 용매는 상용 제품이며 (SIGMA-ALDRICH 및 ACROS ORGANICS에 의해 공급됨), 이를 추가의 정제 없이 사용하였다. 획득된 모든 새로운 화합물은 분광학 데이터에 의해 특징 분석하였다. 알루미늄 기판 상의 실리카 겔(60F254)을 사용하는 박막 크로마토그래피에 의해 반응을 모니터링하였다. 핵 자기 공명 (NMR) 측정은 Bruker DRX 300 또는 400 또는 Bruker ALS 300 분광계에 기록되었다. 화학적 이동  $^{13}\text{C}$  NMR에 대한  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  또는  $\text{CDCl}_3$  (각각 39.5 및 77.0 ppm),  $^1\text{H}$  NMR에 대한 (각각 2.50 및 7.26 ppm)의 중심 피크를 참조하여 주어진다. 커플링 상수 J는 헤르츠 (Hz)로 주어진다. 약어는 다음과 같이 해석되어야 한다: s = 단일항, d = 이중항, dd = 이중항의 이중항, t = 삼중항, q = 사중항, m = 다중항. Grace Davisil® LC60A 실리카 겔 (40-63  $\mu$ )을 사용하는 플래시 크로마토그래피에 의해 분리하였다. 고-성능 액체 크로마토그래피에 의한 분석은 MeCN - 물 (20/80) 용리액 및 굴절률 (RI)에 의한 검출을 사용하는 C18 컬럼 (SPHERISORB C18, 5  $\mu\text{m}$ , 250 mm  $\times$  20 mm)을 사용하여 컬럼상에서 수행하였다.

[0094] 질량 스펙트럼은 전자 분무 이온화 (ESI)를 사용하는 분광계 (MicroTOFQ-II, BrukerDaltonics, Bremen)를 사용하여 양이온 모드에서 수집되었다. 분무 가스의 흐름은 0.6 bar이고, 모세관 전압은 4.5 kV이다. 용액은 180  $\mu\text{L/h}$ 로 용매 혼합물 (메탄올 / 다이클로로메테인 / 물 45/40/15)에 주입되었다. 분석의 질량 범위는 50-1000 m/z 이고, 소듐 포메이트를 사용하여 교정하였다.

[0095] 모든 아세탈은 마그네슘 설페이트 ( $\text{MgSO}_4$ ) 상에서 건조하고, 수소 첨가 분해 이전에 여과하였다.

[0096] **실시예 2: 소르비탄 아세탈의 합성**

[0097] 먼저, 특허 출원 FR 3 007 031에 기재된 절차에 따라 당의 아세탈화 또는 트랜스-아세탈화에 의해 당 아세탈을 제조하였다. 당과 알데하이드의 2:1 비율을 변경하지는 않았지만, 반응물의 용해를 돕도록 긴-사슬 알킬 알데하이드 또는 이의 아세탈 0.5 당량을 짧은-사슬 알킬 알데하이드 또는 이의 아세탈 0.5 당량으로 교체하였다 (반응식 1). 원하는 생성물을 짧은-사슬 및 긴-사슬 아세탈의 혼합물의 형태로 획득하였고 긴-사슬 알킬 아세탈에 대하여 종래의 절차에 비해 개선된 수율 획득하였다.



[0098]

[0099] **반응식 1: 소르비탄 아세탈 혼합물의 합성**

[0100] 더 나은 수율로 소르비탄 도데실리텐을 합성하기 위해, 산 촉매로서 20 중량%의 AMBERLYST® 15 (A15)의 존재 하에 소르비탄을 발레 알데하이드 (0.5 당량)과 반응시켰다. 용매로서 안하이드로 테트라하이드로퓨란 (1 M) 또는 사이클로펜틸 메틸 에터 (1 M)를 사용하여 또는 용매를 사용하지 않는 조건으로 반응을 수행하였다. 게다가, 아세탈화 반응 동안 형성되는 물을 포획하기 위해 탈수제로서 소듐 설페이트 (1.5 당량)를 또한 첨가하여 소르비탄 전환율을 증가시켰다. 유리하게 소듐 설페이트는 분자체 또는 물의 공비 제거로 대체될 수 있다. 용매가 없는 조건에서 수행되는 반응에서는 교반이 어렵기 때문에 소듐 설페이트가 첨가되지 않았다는 점을 유의해야 한다. 반응 혼합물을 3 시간 동안 80 °C에서 가열한 다음 0.5 당량의 도데카날을 첨가하고 반응 혼합물을 추가 적으로 3 시간 동안 80 °C에서 교반하였다.

[0101] 표 1에 결과가 나타나며 도데카날 단독으로 획득된 결과와 비교하였다.

| 항목 | 알데하이드  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(당량) | 용매   | C5A1d<br>전환률 <sup>b</sup> (%) | C12A1d<br>전환률 <sup>c</sup> (%) | (1+2)<br>단리 수율 | C5:C12<br>비율 <sup>e</sup> | 수율 2            |
|----|--------|-----------------------------------------|------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|---------------------------|-----------------|
| 1  | C12    | 1.5                                     | THF  | 검출되지 않음                       | 0.20                           | -              | -                         | 39 <sup>d</sup> |
| 2  | C5/12  | 1.5                                     | THF  | 94                            | 86                             | 69             | 31:69                     | 81 <sup>e</sup> |
| 3  | C5/12  | 1.5                                     | CPME | 76                            | 76                             | 62             | 46:54                     | 58 <sup>e</sup> |
| 4  | C12    | 0                                       | 미첨가  | 검출되지 않음                       | 60 (15 시간)                     | -              | -                         | 36 <sup>d</sup> |
| 5  | C5/C12 | 0                                       | 미첨가  | 96                            | 94 (3 시간)                      | 0.20           | 38:62                     | 82 <sup>e</sup> |

[0102]

[0103] 표 1. 짧은-사슬 및 긴-사슬 알데하이드 혼합물을 사용한 소르비탄의 아세탈화:

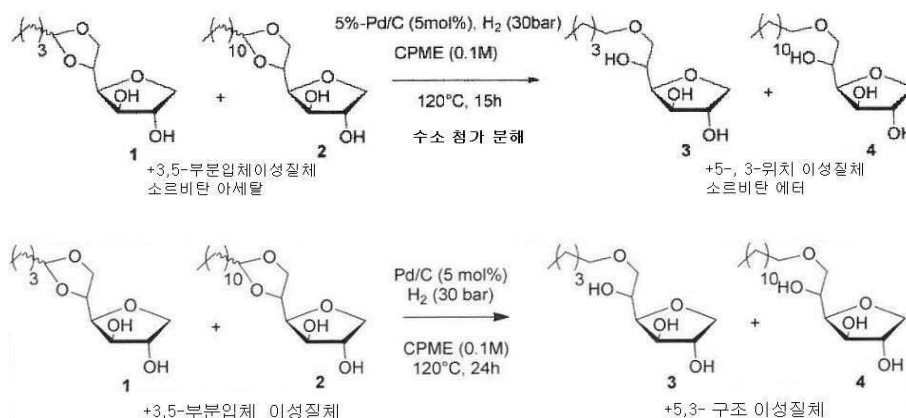
[0104] <sup>a</sup> 실험 조건: 소르비탄 (20 g, 122 mmol), 발레 알데하이드 (3.2 mL, 31 mmol), AMBERLYST® A15 (0.5 g, 20 중량%), 80 °C, 3 시간, 이후 도데카날 (6.9 mL, 31 mmol), 80 °C, 3 h. <sup>b</sup> 전환율은 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로부터 결정됨. <sup>c</sup> 전환율은 HPLC에 의해 결정됨. <sup>d</sup> 단리 수율. <sup>e</sup> 수율은 회수된 전체 질량 및 HPLC에 의해 획득된 C5 / 12 비율로부터 계산됨.

[0105] 반응 후, 미정제 혼합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 C5 / C12 아세탈의 혼합물을 획득하였다. 이후 C5 및 C12 소르비탄 아세탈의 비율을 HPLC에 의해 측정하였다. 상기 데이터로부터 소르비탄 도데실리덴 아세탈 (2)의 중량 및 수율을 계산하였다. 3,5- 및 5,6-*O*-도데실리덴-1,4-소르비탄 (2)의 혼합물을 용매의 존재하에 표면-활성 아세탈 중간체가 없는 39%의 단리 수율로 수득하였다 (항목 1). 그러나, 계면 활성제로서 3,5- 및 5,6-펜틸리덴-1,4-소르비탄 (1) 혼합물의 합성에서, 바람직한 -사슬 알킬 소르비탄 아세탈 (2)은 THF에서 81% (항목 2) 및 CPME에서 58% (항목 3)으로 분리되었다. 또한, 획득된 펜틸리덴 및 도데실리덴 아세탈의 단리 수율은 THF에서 69%의 CPME에서 62%의 단리 수율이었다. 용매가 없으면 이러한 효과가 더 커진다. 이러한 경우, 마그네틱 교반을 가능하기 위해 소듐 실페이트를 첨가하지 않았다. 실제로, 펜틸리덴 소르비탄의 표면-활성 특성으로 인해 소르비탄 도데실리덴 아세탈의 단리 수율은 36%로부터 82%로 증가하였다 (항목 4-5). 보다 정확하게는, 펜틸리덴소르비탄 아세탈 (1)을 인 시투로 사용하여, 도데카날의 전환율이 60%로부터 94%로 증가하였고 반응 시간도 짧아졌다. 이러한 결과는 소르비탄 펜틸리덴이 매질에 긴 소수성 알킬 사슬을 용해하도록 하고, "용매-계면 활성제(solvo-surfactant)" 성질을 나타냄을 보여준다. 중간체 계면 활성제를 사용하면 극성과 비극성 상 사이의 표면 장력을 낮춤으로써 반응물이 더 잘 용해하도록 기여한다. 이에 따라 바람직한 APG가 획득된다. 실제로, 뷰탄올은 *O*-뷰틸 글루코사이드를 형성하는데 용매 및 반응물 모두로서 역할을 하며, 이는 후속의 트랜스글리코실화(transglycosidation) 반응 동안 FOH와 함께 혼화될 것이다. 또한, 이러한 방법은 하나의 동일한 매질, 즉 단일 반응기에서 올리고사카라이드 상에서 수행될 수 있다.

[0106] 실시예 3 C5 / C12 아세탈의 수소 첨가 분해

[0107] 본 발명자들에 의해 프랑스 특허 출원 14/01346에 이미 기재된 조건을 사용하여 3,5- 및 5,6-펜틸리덴 (1) 및 도데실리덴 (2)의 소르비탄 아세탈 혼합물의 수소 첨가 분해를 수행하였다. 당 아세탈로부터 획득된 3, 5 및 6 위치의 소르비탄 모노에터의 합성에, 최적화된 수소 첨가 분해 조건 [5 mol%의 Pd / C (5%), 120 °C, H<sub>2</sub> 30 bar, CPME (0.1 M), 기계적 교반 속도 800 rev/분]을 사용하였다(반응식 2).

[0108]



[0109]

[0110] 표 2. 소르비탄 아세탈의 수소 첨가 분해<sup>a</sup>:

| 항목 | 당 아세탈  | (1+2)<br>전환률 <sup>b</sup> (%) | (3+4)<br>단리 수율 <sup>d</sup> | C5: C12<br>비율 <sup>c</sup> | 수율 4            | 선택성 (%) |
|----|--------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|---------|
| 1  | C12    | 97                            | -                           | -                          | 55 <sup>d</sup> | 57      |
| 2* | C5/12  | 65                            | 18                          | 36:64                      | 17 <sup>e</sup> | 26      |
| 3  | C5/C12 | >98                           | 89                          | 48:52                      | 68 <sup>e</sup> | 69      |

[0111]

[0112] <sup>a</sup> 실험 조건: 소르비탄 (20 mmol), Pd / C (5 mol%, 5% Pd), 120 °C, 30 bar H<sub>2</sub>, 교반 속도 = 800 rpm \* 자기 교반, 15 h. <sup>b</sup> 전환율은 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼으로부터 결정됨. <sup>d</sup> 단리 수율. <sup>e</sup> 수율은 C5 / 12 비율로 계산된다.

[0113]

결과가 표 2에 요약된다. (3,5 + 5,6)- 도데실리덴 소르비탄으로부터 출발하여(항목 1), 아세탈 (2)은 완전히 전환되었다. 그러나, 이러한 경우에, (6 + 5 + 3 -) - 도데실 소르비탄의 단리 수율 (4)은 55%에 불과했다. 그러나, 이전의 소르비탄의 C5 / C12 아세탈 혼합물 (항목 2)로부터 출발하여, 전환율이 더 낮다(65%). 실제로, 기계적 교반으로, 전환은 완전하며 선택성은 펜틸리덴 소르비탄 아세탈을 사용하지 않고 57%인 대신 69%에 이르며, 68% 수율로 원하는 생성물을 획득한다.

[0114]

이러한 결과를 기반으로, 본 발명자들은 긴-사슬 알킬 알데하이드를 사용하는 아세탈화의 제한 단계가 중간체로서 소르비탄의 짧은-사슬 알킬 아세탈을 사용함으로써 개선될 수 있고, 극성 매질에 소수성 반응물의 분산에 의한 "용매-계면 활성제"의 역할을 하는 것을 보여주었다. 또한, 이러한 연구는 긴-사슬 알킬 소르비탄 에터가 C5 / C12 혼합물로부터 출발하여 더욱 우수한 수율로 합성될 수 있음을 보여주었다.

[0115]

#### 실시예 4: 합성된 계면 활성제의 물리화학적 성질

[0116]

#### 표면-활성 성질

[0117]

계면 활성제의 성질을 연구하기 위해 여러 종류의 접근법을 사용할 수 있다. 먼저, 알킬 사슬의 길이 및 극성 머리의 함수로서 성질의 변화를 결정하기 위해 표면 장력 시험을 공기와 물 사이에서 수행하였다.

[0118]

본 연구에서, 계면 활성제의 일반적인 특성은 물 중의 25 °C에서 앞서 획득된 혼합물 (3 + 4)의 포화 표면 장력 (g<sub>sat</sub>) 및 임계 미셀 농도 (CMC)의 감소를 측정함으로써 평가하였다. 표면-활성 성질은 순수 화합물의 성질과 비교하였다.

[0119]

#### 수용액의 표면 장력

[0120]

화합물 각각의 증가하는 농도를 포함하는 수용액의 표면 장력은 탐침으로서 플래티늄 로드를 사용하는 Du Nouy-Padday 방법에 의해 측정하였다(J.F. Padday, A.R. Pitt, R.M. Pashley, J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1, 1975, 71, 1919-1931에 기재된 방법). 데이터는 도 1에 그래프로 주어지며, 소르비탄 에터 유도체 (C5EthSorb (검정색 다이아몬드), C12EthSorb (검정색 마름모), C5 / C12EthSorb (검정색 삼각형)) 농도의 함수로서 표면 장력 분석을 보여준다. 임계 미셀 농도 (CMC)의 값은 C5EthSorb에 대하여 작은 화살표로 나타난다.

[0121]

모든 화합물에 있어서, 물의 표면 장력 감소가 관찰되고, 매우 낮은 농도에서 포화값에 도달한다. 곡선에 따라, 임계 미셀 농도 (CMC) 및 포화 표면 장력은 표 3에 주어진다.

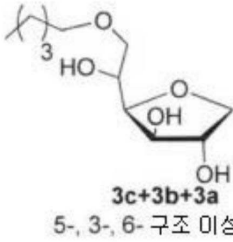
| 생성물                                                                                                                              | (3c:3b:3a)/(4c:4b:4a) 비율 <sup>a</sup> | CMC (mg/L) | $\gamma_{\text{sat}}$ (mN/m) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------------|
| <br>3c+3b+3a<br>5-, 3-, 6- 구조 이성질체<br>C5EthSorb | 26:33:41                              | 1779       | 32                           |
| C12EthSorb                                                                                                                       | 27:33:40                              | 30.2       | 31                           |
| C5/C12EthSorb (48/52)                                                                                                            | 37:16:47/52:38:10                     | 29.8       | 30                           |

표 3. 최저 가용화 농도 (MHC) 또는 임계 미셀 농도 (CMC) 및 물의 표면 장력 ( $\gamma_{\text{sat}}$ ).

<sup>a</sup> HPLC에 의해 획득된 측정 비율

이러한 결과로부터 모든 화합물에 있어서, 물의 표면 장력 감소가 관찰되고, 매우 낮은 농도에서 포화값에 도달한다는 결론을 지을 수 있다. 게다가, 48:52 비율의 C5 / C12 혼합물은 순수한 소르비탄 도데실 에터의 표면-활성 성질과 유사한 성질을 부여함을 알 수 있다(CMC에 의해, C5 / C12의 경우 29.8 mg/L 및 C12의 경우 30.2 mg/L). 이러한 결과는 C5 / C12 혼합물의 시너지를 입증한다. 이에 따라, 펜틸 소르비탄 (3) 혼합물의 용해도를 증가시키면서 순수한 도데실 소르비탄 (4)의 표면-활성 특성과 유사한 특성을 획득하도록 할 수 있다. 실제로, 도데실 소르비탄은 계면 활성제 혼합물의 낮은 농도에서도 물의 표면 장력을 감소시켰다. 소르비탄 펜틸 에터의 경우, 표면 장력을 31 mN/m로 낮추기 위해서 1179 mg/L의 농도가 필요한 반면에, 48%의 펜틸 소르비탄을 가지는 C5 / C12 혼합물의 농도 29.8 mg/L는 이러한 동일한 표면 장력에 도달하기에 충분하다.

#### 실시예 5: 메틸 글루코피라노사이드의 C5 / C12 아세탈의 합성

4,6-O-도데실리덴- $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드는, 산 촉매로서 20 중량%의 AMBERLYST® 15 (A15)의 존재하에 발레 알데하이드 (0.5 당량)를 사용하는 실시예와 같이 합성하였다(반응식 3 참조). 상기 언급된 바와 같이, 용매로서 안하이드로 테트라하이드로퓨란 (1 M) 또는 사이클로펜틸 메틸 에터 (1 M)를 사용하여 또는 용매를 사용하지 않는 조건으로 반응을 수행하였다. 또한, 탈수제로서 소듐 설페이트 (1.5 당량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 3 시간 동안 80 °C에서 가열한 다음 도데카날(0.5 당량)을 첨가하고 반응 혼합물을 추가적으로 3 시간 동안 80 °C에서 교반하였다.

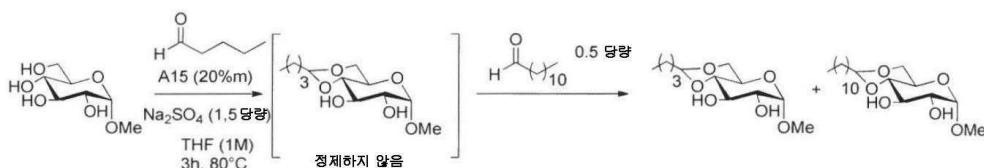


표 4에 결과가 나타나며 도데카날 단독으로 획득된 결과와 비교하였다.

| 항목 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (당량) | 알데하이드  | C5A1d 전환률 <sup>a</sup> | C12A1d 전환률 <sup>b</sup> | 단리 수율 | C5:C12 비율 <sup>b</sup> | C12 수율 |
|----|--------------------------------------|--------|------------------------|-------------------------|-------|------------------------|--------|
| 1  | 1.5                                  | C12    | -                      | 76                      | -     |                        | 28     |
| 2  | 0.75<br>+0.7<br>5                    | C5/C12 | 64                     | 72                      | 41    | 45:55                  | 39     |

표 4. 짧은-사슬 및 긴-사슬 알데하이드의 혼합물을 사용한 메틸 글루코사이드의 아세탈화

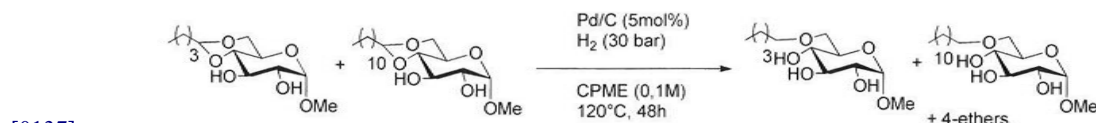
[0132] <sup>a</sup> 전환율은 HPLC에 의해 결정됨. <sup>b</sup> 비율은 HPLC에 의해 결정됨

[0133] 반응 후, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 미정제 혼합물을 정제하여 메틸 글루코사이드의 C5 / C12 아세탈의 혼합물을 획득하였다. 메틸 글루코사이드의 C5 및 C12 아세탈의 비율은 HPLC에 의해 결정되었다. 메틸 글루코사이드의 아세탈 도데실리덴의 중량 및 수율은 이러한 데이터로부터 계산하였다.

[0134] 중간체 계면 활성제를 사용하지 않고, 4,6-*O*-도데카닐리덴- $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드를 28%의 단리 수율로 획득하였다(항목 1). 그러나, 4,6-*O*-펜틸리덴- $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드의 합성 동안, 메틸  $\alpha$ -D-글루코피라노사이드의 원하는 긴-사슬 알킬 아세탈은 약 39%의 개선된 수율로 THF에서 단리되었다(항목 2). 이러한 결과는 4,6-*O*-펜틸리덴  $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드가 소수성 긴-사슬 알킬의 용해를 가능하게 함을 입증한다.

[0135] 실시예 6: 메틸 글루코피라노사이드의 C5 / C12 에터의 수소 첨가 분해

[0136] 4,6-*O*-도데실리덴- $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드 혼합물의 수소 첨가 분해는 실시예 3에 이미 기재된 조건을 사용하여 수행하였다(반응식 4 참조).



[0138] 반응식 4. C5 / C12 EthMeGlu의 합성

| 항목 | C5:C12 <sup>b</sup><br>아세탈의<br>비율 | 변환율 <sup>c</sup> | C5/C12<br>단리 수율 <sup>d</sup> | C5:C12<br>에터의<br>비율 <sup>b</sup> | C12<br>계산된 수율 <sup>e</sup> |
|----|-----------------------------------|------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 1  | -                                 | 59               | -                            | -                                | 51                         |
| 2  | 45:55                             | 68               | 28                           | 46:54                            | 28                         |

[0139]

[0140] 표 5. 메틸 글루코사이드의 아세탈의 수소 첨가 분해<sup>a</sup>:

[0141] <sup>a</sup> 실험 조건: 메틸 글루코사이드의 아세탈 (20 mmol), Pd / C (5 mol%, 5% Pd), CPME (200 mL), 120 °C, H<sub>2</sub> 30 bar, 교반 속도는 800 rpm, 15 시간. <sup>b</sup> 비율은 HPLC에 의해 결정됨. <sup>c</sup> 전환율은 HPLC에 의해 결정됨. <sup>d</sup> 단리 수율. <sup>e</sup> 수율은 C5 / 12 비율로 계산됨.

[0142] 결과가 표 5에 요약된다. (4,6)-*O*-도데실리덴- $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드로부터 출발하여(항목 1), 당 아세탈은 59%로 전환되었다. 그러나, 이러한 경우에, (6 + 4) - *O*-도데실- $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드의 계산된 수율은 51%에 불과했다. 그러나, 이전의 메틸 글루코사이드의 C5 / C12 아세탈의 혼합물로부터 출발하면(항목 2), 전환율이 더 높다(68%). 실제로, 도데실- $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드는 계산된 수율의 29%만이 획득되었다. 짧은 알킬 사슬을 가지는 글루코사이드 아세탈의 사용은 긴-사슬 알킬 글루코사이드 에터의 수율을 증가시키지 않는다.

[0143] 실시예 7: 합성된 계면 활성제의 물리화학적 성질

[0144] 표면-활성 성질

[0145] 계면 활성제의 일반적인 특성은 실시예 4에서와 같이, 물 중의 25 °C에서 앞서 획득된 혼합물(C5 / C12 MeGlu)의 포화 표면 장력(g<sub>sat</sub>) 및 임계 미셀 농도(CMC)의 감소를 측정함으로써 평가하였다. 표면-활성 성질은 순수 화합물과 비교하였다.

[0146] 수용액의 표면 장력

[0147] 화합물 각각의 증가하는 농도를 포함하는 수용액의 표면 장력은 탐침으로서 플래티늄 로드를 사용하는 평판법에

의해 측정하였다 (Du Nouy-Padday 방법, JF Padday, AR Pitt, RM Pashley, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1*, **1975**, 71, 1919-1931에 기재됨). 데이터는 도 3에 나타나며, 메틸 글루코사이드의 에터 유도체(C5EthMeGlu (검정색 별), C12EthMeGlu (검정색 다이아몬드), C5 / C12EthMeGlu (검정색 X표))의 농도로부터 표면 장력의 분석을 나타낸다.

모든 화합물에 있어서, 물의 표면 장력 감소가 관찰되고, 매우 낮은 농도에서 포화값에 도달한다. 곡선에 따라, 임계 미셀 농도 (CMC) 및 포화 표면 장력은 표 6에 주어진다.

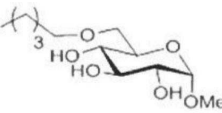
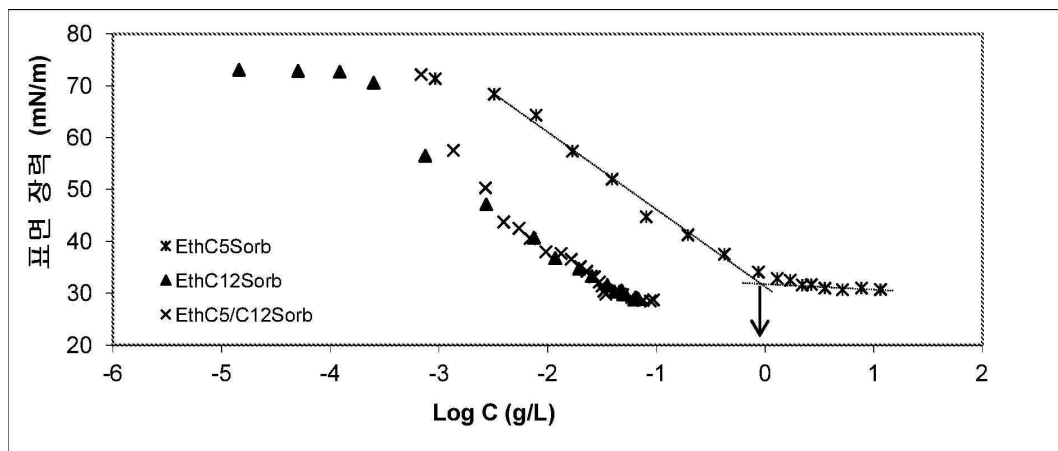
| 생성물                                                                                             | CMC (mg/L) | $\gamma_{\text{sat}}$ (mN/m) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------------------|
| <br>C5EthMeGlu | 8199       | 32                           |
| C12EthMeGlu                                                                                     | 4.5        | 28                           |
| C5/C12EthMeGlu<br>(46/54)                                                                       | 18.9       | 30                           |

표 6. 최저 가용화 농도 (MHC) 또는 임계 미셀 농도 (CMC) 및 물의 표면 장력 ( $\gamma_{\text{sat}}$ ).

이러한 결과에 기반하고 소르비탄 에터에 대해 상기 언급된 바와 같이, 이러한 결과로부터 모든 화합물에 있어서, 물의 표면 장력 감소가 관찰되고, 매우 낮은 농도에서 포화값에 도달한다는 결론을 지을 수 있다. 게다가, 46:54 비율의 C5 / C12 혼합물과 순수한  $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드의 도데실 사이에서 유사한 표면-활성 성질이 또한 관찰된다 (C5 / C12 혼합물에 대한 CMC 18.9 mg/L, 및 C12에 대한 4.5 mg/L). 이전에 실시예 4에서 소르비탄 에터에 대해 관찰된 바와 같이, 이러한 결과는 C5 / C12 혼합물의 시너지를 확인한다. 실제로, 펜틸  $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드는 혼합물, 더욱 구체적으로 도데실  $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드의 용해도를 개선함으로써, "용매-계면 활성제"의 역할을 수행한다. 게다가, 낮은 농도에서, 도데실  $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드는 물의 표면 장력을 낮춘다. 펜틸  $\alpha$ -D-메틸 글루코피라노사이드의 경우, 표면 장력을 32 mN/m으로 낮추기 위해 8199 mg/L의 농도가 필요한 반면에, C5 / C12 혼합물은 30 mN/m의 표면 장력에 도달하기 위해 오직 18.9 mg/L가 필요하다.

## 도면

### 도면1



도면2

