

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C07H 15/04

C07H 17/04

C07H 1/00

(45) 공고일자 1992년03월12일

(11) 공고번호 92-0002139

(21) 출원번호

특 1989-0007991

(65) 공개번호

특 1990-0000379

(22) 출원일자

1989년06월10일

(43) 공개일자

1990년01월30일

(30) 우선권주장

20104 1988년06월10일 EP0(EP)

(71) 출원인

유니레버 엔. 브이. 에이치. 반 발렌

네델란드왕국 로테르담 부르게미스터 자콜플레이 1

(72) 발명자

아드리아누스요하네스 요셉 스트라트호프

네델란드왕국, 2291 지 제이 바테린겐, 로제마린 39

안토니우스 페트루스 게라르두스 키에븀

네델란드왕국, 2991 시엠 바렌드레크트, 스타티온스베그 56

헤르만 반 베쿰

네델란드왕국, 3136 에이피 브라아르딘겐 빌렘드 즈비게르라안 11

(74) 대리인

서대석

심사관 : 송재록 (책자공보 제2694호)(54) 알킬 글리코시드의 제조방법**요약**

내용 없음.

대표도**도1****형세서**

[발명의 명칭]

알킬 글리코시드의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

첨부도면은 실시예 1에 사용되는 반응공정도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 불균일계산촉매의 존재하에 단당류와 알킬알콜을 반응시키 알킬글리코시드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래, 이러한 방법은 이소프로필리덴 유도체를 형성하기 위한 아세톤과의 D-글루코오스이 초기전화 및 80°C에서 16시간동안 이온교환 수지의 존재하에 1-옥탄올과 같은 선형알콜과의 그 후속반응을 기술한 스타치/스타르케(starch/starke)39, (1987) 362-368에 발표된바 있다. 여기서는, 수지를 여과시키고 석유에테르를 부가한후 소망하는 옥틸글루코피라노시드를 서서히 결정화시켜 수집하였다. 이 방법의 단점은 첫 번째 단계인 아세톤과의 D-글루코오스의 전화가 개별단계를 필요로 하고, 수율이 고작 60%이며, 옥탄올과의 반응중에 방출되는 아세톤을 재사용하는 것이 용이하지 않다는 것이다.

본 발명에 의하면, 알킬 글리코시드는 불균일계산촉매의 존재하에 단당류와 과잉의 장쇄알콜을 가열하여 반응시키는 것에 의하여 제조되는데, 반응 혼합물이 더 이상 촉매와 접촉하지 않을 때 일정량의 비극성 용매를 반응혼합물에 부가하여 알킬 글리코시드를 결정화시키고, 모액으로부터 알킬 글리코시드 결정을 분리하고 모액으로부터 비극성 용매를 제거하며, 비극성 용매가 제거된 모액을 재순환시키며, 추가량의 단당류와 알킬 알콜을 이 시스템에 부가한다.

본 발명의 한 바람직한 실시예에서는 단당류와 알킬 알콜을 70-120°C 바람직하게 80-100°C사이의 온도로 가열하여 반응시킨다.

본 발명에 따르는 제조방법은 뱃치식 또는 반연속식(계단조식)으로 조작될 수 있으나, 연속식으로 수행하여 고상 불균일계 촉매를 재사용하고 촉매와 다시 접촉되기전에 재순화된 모액에 단당류와 알

킬 알콜을 부가하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라 수득된 알킬글리코시드는 양호한 품질을 가지지만, 경우에 따라서는 수득된 알킬글리코시드 결정을 예를 들어 물, 메탄올 또는 옥탄올과 같은 적절한 용매를 사용하여 재결정하는 것에 의하여 추가로 정제할 수도 있다.

본 발명에 적합한 출발물질은 펜토오스 및 헥소오스와 같은 단당류, 특히 글루코오스, 만노오스 및 갈락토오스와 같은 알도헥소오스이며, 또한 예를 들어 크실로오스도 사용될 수 있다. 더욱이, 반응조건 하에서 단당류로 전화될 수 있으면 특정한 이당류도 사용될 수 있다. 단당류 출발물질로 바람직한 것은 D-글루코오스이다.

본 발명에 적합한 고급알킬알콜은 C₈₋₂₂ 알콜, 바람직하게 1-옥탄올, 1-도데칸올, 1-태트라데칸올, 1-헥사데칸올 및 1-옥타데칸올과 같은 일차, 선형 C₁₂₋₁₈ 일가 알콜이다. 적합한 불균일계산 촉매는 이온교환수지, 특히 도檄스(Dowex) 및 레바리티(Lewatite)형의 이온교환 수지와 같은 슬픈화 방향족 수지이다. 실제 사용하기전에, 이들을 적절한 단계를 거쳐 건조한 자유 SO₃H 형태로 만드는 것이 바람직하다.

반응매질로부터 알킬글리코시드를 결정화시키기 위하여 적당량의 비극성 용매가 부가된다. 이러한 비극성용매는 저비점탄화수소, 에테르 및 지급에스테르로 구성되는 군에 속한다.

이 반응은 이온교환수지, 모액, 단당류 및 알콜의 재순환용 입구 및 반응된 혼합물을 수지여과장치로 안내하기 위한 출구가 장비된 교반식 플라스크, 비극성 용매를 알킬 글루코시드 결정 여과정치로 안내하는 입구를 가지는 알킬 글루코시드 결정화 탱크, 및 경우에 따라 탈색장치를 통해 교반식 플라스크로 복귀하기전의 모액으로부터 비극성 용매를 제거하기 위한 증류장치에서 수행하는 것이 바람직하다.

[실시예 1]

사전에 0.5M 탄산나트륨수용액과 1.0M 염산수용액으로 세척하고 이어서 물로 세척한 후 일정중량으로 건조시킨 레바리티 SPC 108 이온교환수지 690mg(Bayer A.G.의 슬픈화 방향족 수지의 상명임) 존재하에, 1-옥탄올(Baker 제품, 159mmol)중의 무수 D-글루코오스(Merck 제품) 10mmol을 90°C에서 반응시켰다. 6시간동안 가열하여 반응시킨후에 고상 D-글루코오스 입자들이 사라졌다. (24시간 경과되어 완전한 평형에 도달된 후 옥틸 알파-D-글루코피라노시드 약45%, 옥틸 베타-D-글루코피라노시드 약 19%, D-글루코오스 약2%, 1, 6-안히드로-베타-D-글루코피라노스 약 1% 및 적어도 12종의 서로다른 올리고머 화합물 약33%를 함유하는 혼합물이 수득되었다.) 이온교환수지의 제거후에, 반응혼합물에 8부피의 석유에테르(비점40-65°C)를 가하였으며, 옥틸 알파-D-글루코피라노시드 1수화물을 이론적량의 27%의 수율로 결정화시켰다. 이 수율은 석유에테르를 증류하고, 탑저액을 반응용기로 재순환시키고, 및 분리된 옥틸글루코피라노시드의 양에 상당하는 D-글루코오스와 1-옥탄올을 부가하여 재순환된 이온교환 수지의 존재하에 반응시키는 것을 포함하는 재순환시스템을 적용하는 것에 의해 95% 이상으로 증대되었다. 이 시스템은 수율감소없이 3회 반복되었다. 즉, 제1사이클은 백색결정으로서 옥틸 글리코피라노시드 1수화물의 수율 27%를 제공하였으며 제2, 제3 및 제4사이클은 각각 거의 정량적수율을 제공하였다. HPLC는 다른 화합물이 존재 하지 않는 것을 나타냈으며, 순도가 98%이상인 것을 가리켰다. 또한 재순환전의 모액은 활성탄소로 처리하는 것에 의해 용이하게 탈색되었다.

상기 실시예를 나타낸 반응공정도(첨부도면)에서 a, b, c, d, e는 각각

a : 90°C에서 6시간 반응후의 D-글루코오스 1.8g과 1-옥탄올 25ml의 평형혼합물.

b : 이온교환수지(Lewatite SPC 108, 0.69g),

c : 세척 및 결정화용 석유에테르(200ml)

d : 세척용 석유에테르(20ml)

e : 결정화의 모액(~22g, 주로 1-옥탄올)

을 나타내며, A, B, C, D, E, F는 각각 반응기(A), 여과기(B), 결정화기(C), 여과기(D), 증류기(E), 탈색기(F)를 나타낸다.

[실시예 2]

실시예 1에 기재된 공정을 사용하여, D-글루코오스(Merck 제품) 10mmol, 1-도데칸올(Baker 제품) 200mmol, 및 도檄스 MSC-1 이온교환수지(Dow Chemical Co. 제품인 SO₃H 형의 스티렌-디비닐벤젠수지, 다공도 35%)를 90°C에서 16시간동안 반응시켰다.

그다음, 30°C로 냉각시켜 반응을 중단시키고 나서, 석유에테르를 가하고, 여과하여 이온교환수지를 제거하였으며 여과액 총계 600ml로 되게 추가로 부가된 석유에테르로이 수지를 세척하였다. 20°C에서 24시간동안 냉각하고 정치한후에 2 : 1비의 도데실-알파-및-베타-D-글루코피라노시드가 52%수율로 수득되었으며, HPLC로 측정한 결과 약 2%의 1-도데칸올과 수종의 올리고머 화합물이 함유된 것으로 밝혀졌다. 일주일후에 추가로 8%의 침전물이 수득되었다. 석유에테르 대신에 디에킬에테르를 사용할 경우에는 주로 도데실-알파-D-글루코피라노시드가 29%의 수율로 수득되었다. 이온교환수지와 함께 탑저액을 재순환하여 용매를 제거하고 등 가량의 D-글루코오스와 1-도데칸올을 반응기에 부가하였더니 HPLC로 측정한 결과 백색 결정으로서의 양호한 품질의 도데실 글루코피라노시드가 거의 정량적인 전화율로 수득되었으며, 이 백색결정은 물로 재결정하여 추가로 정제하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

불균일하게 산족매 존재하에 단당류와 알킬알콜을 반응시켜 알킬글리코시드를 제조하는 방법에 있어서, 단당류와 과잉의 알킬 알콜을 불균일계 촉매의 존재하에 가열하여 반응시키며, 반응혼합물이 촉매와 더 이상 접촉하지 않을 때 일정량의 비극성 용매를 가하여 알킬글리코시드를 결정화하고, 모액으로부터 알킬글리코시드를 분리시키며, 상기 모액으로부터 비극성 용매를 제거하며, 비극성 용매가 제거된 모액을 재순환 시키는 것을 특징으로 하는 알킬글리코시드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단당류와 알킬알콜을 70-120°C의 온도로 가열하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 방법은 (반)연속적이고, 고상 불균일계 촉매는 재사용되며, 촉매와 다시 접촉시키기전에 재순환되는 모액에 단당류와 알킬알콜을 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 수득되는 알킬글리코시드 결정이 적절한 용매로 재결정되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단당류는 알도오스, 바람직하게 알도헥소오스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단당류는 D-글루코오스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 알킬알콜은 C₈₋₂₂ 알콜, 바람직하게 일차, 선형 C₁₂₋₁₈ 일가 알콜인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 불균일계 산족매는 산 이온교환수지인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 산 이온교환수지는 술폰산기를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 비극성 용매는 저비점 탄화수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면**도면1**