 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0077153 (43) 공개일자 2014년06월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08B 15/06</i> (2006.01) <i>C08B 31/00</i> (2006.01) <i>C08B 37/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7006647 (22) 출원일자(국제) 2012년10월04일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년03월12일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/069614 (87) 국제공개번호 WO 2013/053630 국제공개일자 2013년04월18일 (30) 우선권주장 11185143.2 2011년10월14일 유럽특허청(EPO)(EP)	(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜 (72) 발명자 그란스프렘 마리 독일 68165 만하임 라메이슈트라쎄 24 벤델 폴커 독일 64342 제하임-유겐하임 링슈트라쎄 4아 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

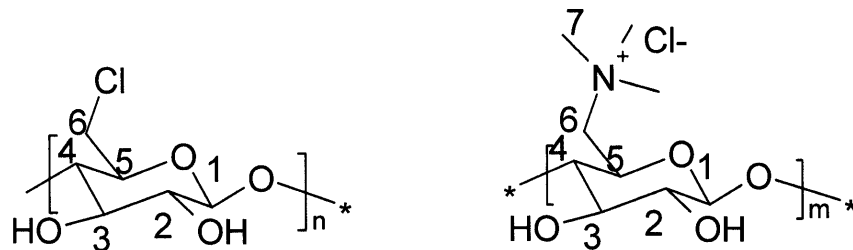
(54) 발명의 명칭 **아민기를 함유하는 올리고당류의 제조**

(57) 요약

본 발명은 아민기를 함유하는 올리고- 및 다당류에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 양이온성 셀룰로오스 올리고머의 신규 제조 방법에 관한 것이다. 상기 신규 양이온성 올리고- 또는 다당류는 여러가지 수성 조성물에서 유용한 구성요소인 것으로, 특히 개인 케어 조성물에 대한 구성요소로서 밝혀진다.

대표도 - 도1

도 1: 클로셀룰로오스 및 6-트리메틸암모늄-6-데옥시셀룰로오스 클로라이드 (A1) 의 구조



(72) 발명자

주커트 안야

독일 68161 만하임 7 엠 3

보트 클라우디아

독일 69469 바인하임 니벨룽겐슈트라쎄 5

펠마르 헬무트

독일 68165 만하임 제켄하이머 슈트라쎄 15

크납 안니

독일 67549 보름스 딜슈트라쎄 22

킨들러 알로이스

독일 67269 그윈슈타트 로젠벡 3

차야츠코브스키-피셔 마르타

독일 67141 노이호펜 오토-딜-슈트라쎄 5

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 다당류 또는 올리고당류의 아미노화 방법:

- A) 다당 또는 올리고당을 하나 이상의 이온성 액체를 포함하는 용매계에 용해시키는 단계,
- B) 다당류 또는 올리고당류를 염소화제와 반응시키는 단계,
- C) 단계 B)로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류를 아미노화제와 반응시키는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 다당 또는 올리고당이 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 또는 화학적 변성 셀룰로오스인 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 이온성 액체가 이미다졸륨염인 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 용매계가 하나 이상의 이온성 액체를 포함하는 용매 및 하나 이상의 비이온성 용매의 혼합물인 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 아미노화제가 암모니아, 암모니아-방출 화합물, 1 차 아민, 2 차 아민 및 3 차 아민에서 선택되는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 아미노화제가 n-부틸아민, 트리메틸아민, 에탄올아민, 나트륨 아지드 및 이의 혼합물에서 선택되는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 염소화 다당 또는 올리고당이 0.5 내지 3 의 치환도 DS 및 10 내지 100 의 중합도 DP 를 갖는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 C) 가 액체상 중에서 수행되는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 아민기를 함유하는 올리고- 및 다당류에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 양이온성 셀룰로오스 올리고머의 신규 제조 방법에 관한 것이다. 상기 신규 양이온성 올리고- 또는 다당류는 여러가지 수성 조성물에서 유용한 구성요소인 것으로, 특히 개인 케어 조성물에 대한 구성요소로서 밝혀진다.

배경 기술

[0002] 공지의 시판되는 셀룰로오스를 포함하는 양이온성 중합체는 예를 들어 폴리쿼터늄-4 (PQ-4), PQ-10 및 PQ-24 이다.

[0003] 이들 양이온성 물질은 비교적 고분자량을 가지며, 이들의 제조는 예를 들어 히드록시에틸셀룰로오스 (HEC) 와 같은 미리 변성된 셀룰로오스의 아미노화에 근거한다.

- [0004] 지금까지, 화장료 조성물에서 사용하기 위한 저분자량 양이온성 셀룰로오스 올리고머는 시판되고 있지 않다.
- [0005] 종래, 양이온성 다당류는 일반적으로 아민기를 함유하는 수성 알칼리 및 알킬 할라이드에 의한 다당류의 에테르화에 의해서 제조되었다 (US 1,777,970).
- [0006] Carbohydrate Polymers 18 (1992) 283-288 은 디에틸아미노에틸 전분 (DEAE 전분) 및 2-히드록시-3-트리메틸암모니오프로필 전분 (HTMAP 전분) 의 제조에 대한 개요를 제시한다. NMR 에 의해 그 구조가 연구된 양이온성 전분 유도체는 에테르화제로서 디에틸아미노에틸 클로라이드 HCl 염, 3-클로로-2-히드록시프로필트리메틸암모늄 클로라이드 및 3-클로로프로필트리메틸암모늄 클로라이드에 의한 수성 알칼리 조건하에서의 에테르화에 의해서 제조되었다.
- [0007] 6-아지도데옥시셀룰로오스 유도체 (6-토실화 셀룰로오스 유도체 또는 6-클로로데옥시셀룰로오스 유도체로부터 제조될 수 있음) 에 의하거나, 또는 6-산화 셀룰로오스 유도체를 통한 합성에 의하는 6-아미노-6-데옥시셀룰로오스 유도체의 2 가지 주요 합성 방법이 있다.
- [0008] Matsui et al. (Carbohydr Res. 2005, 340 (7), 1403-6) 에는, 3 가지 반응 단계, 즉 C-6 에서의 브롬화, 아지드 이온에 의한 브롬의 치환, 및 아지드기의 아미노기로의 환원에 의해, 셀룰로오스로부터 6-아미노-6-데옥시셀룰로오스를 67 % 총수율로 합성하는 것이 기재되어 있다. 화합물 4 의 치환도는 0.96 이었다.
- [0009] Liu and Baumann (Carbohydrate Research 340 (2005) 2229-2235) 에는, "최고의 위치선택성 및 반응의 완성도를 가지는 신규의 6-부틸아미노-6-데옥시셀룰로오스 및 6-데옥시-6-피리디늄셀룰로오스 유도체" 가 기재되어 있다. 완전한 C-6 토실화 셀룰로오스 유도체는 6-부틸아미노-6-데옥시셀룰로오스 및 6-데옥시-6-피리디늄셀룰로오스 유도체를 각각 수득하기 위해서, 부틸아민 및 피리딘에 의한 친핵성 치환을 연구하는데 이용되었다.
- [0010] 이들의 문헌인 "Adsorption Behavior of Waste Paper Gels Chemically Modified with Functional Groups of Primary Amine and Ethylenediamine for Some Metal Ions" (Solvent Extraction and Ion Exchange 25: 845-855, 2007), Kawakita et al. 에는, 먼저 페이퍼와 티오닐 클로라이드의 반응, 및 염소화 페이퍼와 암모니아 또는 에틸렌디아민의 후속 반응에 의한 페이퍼, 즉, 고분자량 셀룰로오스의 아미노화가 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 비교적 저분자량을 갖는 양이온성 셀룰로오스의 순조롭고, 경제적이며, 효과적인 제조 방법을 발견하는 것이었다. 이러한 올리고머는 고분자량 셀룰로오스가 상당히 불리한 상이한 응용 분야에서 새로운 가능성을 열어준다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 하나의 구현예는 하기 단계를 포함하는 다당류 또는 올리고당류의 아미노화 방법이다:
- [0013] A) 다당 또는 올리고당을 하나 이상의 이온성 액체를 포함하는 용매계에 용해시키는 단계,
- [0014] B) 다당류 또는 올리고당류를 염소화제와 반응시키는 단계,
- [0015] C) 단계 B)로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류를 아미노화제와 반응시키는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 단계 A) 및 B) 는, 그 내용이 본원에서 참고로 인용되는 WO 2011/086082 에 기재되어 있다.
- [0017] 단계 A)
- [0018] 상기 방법의 단계 A) 에서는, 다당 또는 올리고당을 하나 이상의 이온성 액체를 포함하는 용매계에 용해시킨다.
- [0019] 다당류 또는 올리고당류의 예는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 또한 전분, 글리코젠, 텍스트란 및 투니신을 포함한다. 또다른 예는 D-프루кто오스의 중축합물, 예를 들어 이눌린, 및 또한, 특히, 키틴, 및 알긴산이다. 다당류 또는 올리고당류, 특히 셀룰로오스는, 예를 들어 히드록실기의 에테르화 또는 에스테르화에 의해 어느 정도까지 화학적으로 변성될 수 있다.

- [0020] 바람직하게는, 다당 또는 올리고당은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 및 화학적 변성 셀룰로오스에서 선택된다.
- [0021] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에 있어서, 다당으로서 셀룰로오스가 사용된다. 가장 바람직하게는, 사용되는 셀룰로오스는 변성되지 않는다.
- [0022] 상기 방법에 사용되는 바람직한 다- 또는 올리고당류, 특히 셀룰로오스는 50 이상, 보다 바람직하게는 150 이상 또는 가장 바람직하게는 300 이상의 중합도 (DP) 를 가진다. 최대 DP 는, 예를 들어 1000, 보다 바람직하게는 800 또는 최대 600 일 수 있다.
- [0023] 중합도 (DP) 는 평균 중합체 사슬내의 반복 단위의 수이다. DP 는 다음과 같이 계산할 수 있다: DP = 중합체의 총 M_w /반복 단위의 M_w . 분자량 M_w 는 중량 평균 분자량이다. DP 는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 또는 크기 배제 크로마토그래피 (SEC) 로 측정할 수 있다.
- [0024] **용매계 및 이온성 액체**
- [0025] 용매계는 하나의 용매 또는 용매들의 혼합물일 수 있다. 용매계는 이온성 액체 단독, 또는 상이한 이온성 액체들의 혼합물, 또는 이온성 액체와 기타 유기, 비이온성 용매의 혼합물일 수 있다.
- [0026] 비이온성 용매로서는, 이온성 액체와 균일하게 혼합되며, 다당의 침전을 초래하지 않는 극성 용매, 예를 들어 에테르 또는 케톤, 예컨대 디옥산, 디메틸 술폰, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 또는 술폴란을 사용할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 용매계는 디옥산을 포함한다.
- [0028] 용매계중의 이온성 액체의 함량은 바람직하게는 20 중량% 이상, 보다 바람직하게는 50 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 80 또는 90 중량% 이상이다.
- [0029] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 용매계는 하나 이상의 이온성 액체 및 하나 이상의 비이온성 용매, 바람직하게는 디옥산을 포함하는 혼합물이다. 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 용매계는 20 내지 90 중량% 의 이온성 액체를 포함한다. 나머지는 바람직하게는 비이온성 용매 또는 용매이다.
- [0030] 용매계는 바람직하게는 물 함량이 없거나, 또는 단지 5 중량% 미만의 낮은 물 함량을 가진다. 특히, 물 함량은 2 중량% 미만이다.
- [0031] 용어 이온성 액체는 대기압 (1 bar) 에서 200 °C 미만, 바람직하게는 150 °C 미만, 특히 바람직하게는 100 °C 미만 및 매우 특히 바람직하게는 80 °C 미만의 용점을 가지는 염 (양이온과 음이온으로 구성된 화합물) 을 나타낸다.
- [0032] 특히 바람직한 구현예에 있어서, 이온성 액체는 정상 조건 (1 bar, 21 °C) 하에서, 즉, 실온에서 액체이다.
- [0033] 바람직한 이온성 액체는 양이온 (유기 양이온) 으로서 유기 화합물을 포함한다. 음이온의 원자가에 따라서, 이온성 액체는 유기 양이온 이외에, 금속 양이온을 비롯한 또다른 양이온을 포함할 수 있다.
- [0034] 특히 바람직한 이온성 액체의 양이온은 오로지 유기 양이온이거나 또는, 다가 음이온의 경우, 상이한 유기 양이온들의 혼합물이다.
- [0035] 적합한 유기 양이온은 특히 질소, 황, 산소 또는 인과 같은 헤테로원자를 포함하는 유기 화합물이고; 특히 유기 양이온은 암모늄기 (암모늄 양이온), 옥소늄기 (옥소늄 양이온), 술포늄기 (술포늄 양이온) 또는 포스포늄기 (포스포늄 양이온) 를 포함하는 화합물이다.
- [0036] 특정한 구현예에 있어서, 이온성 액체의 유기 양이온은 본 목적을 위해서, 하나의 결합이 이중 결합인, 질소 원자 상에 편재 양전하를 갖는 비방향족 화합물, 예를 들어 4 가 질소를 포함하는 화합물 (4 차 암모늄 화합물) 또는 3 가 질소를 포함하는 화합물, 또는 방향족 고리계 내에 비편재 양전하 및 하나 이상의 질소 원자, 바람직하게는 1 또는 2 개의 질소 원자를 갖는 방향족 화합물인 암모늄 양이온이다.
- [0037] 바람직한 유기 양이온은 히드록실기에 의해서 임의로 치환될 수 있는, 바람직하게는 3 또는 4 개의 지방족 치환기, 특히 바람직하게는 C1-C12-알킬기를 질소 원자 상에 갖는 4 차 암모늄 양이온이다.
- [0038] 고리계의 구성성분으로서 1 또는 2 개의 질소 원자를 갖는 헤테로시클릭 고리계를 포함하는 유기 양이온이 특히 바람직하다.

[0039] 모노시클릭, 바이시클릭, 방향족 또는 비방향족 고리계가 가능하다. 예를 들어, WO 2008/043837 에 기재된 바이시클릭 계를 들 수 있다. WO 2008/043837 의 바이시클릭 계는 바람직하게는 아미디늄기를 포함하는 7-원 고리 및 6-원 고리로 구성된 디아자비시클로 유도체이며; 특히 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-에늄 양이온을 들 수 있다.

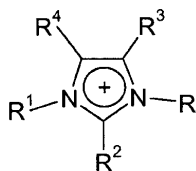
[0040] 매우 특히 바람직한 유기 양이온은 고리계의 구성성분으로서 1 또는 2 개의 질소 원자를 갖는 5- 또는 6-원 헤테로시클릭 고리계를 포함한다.

[0041] 이러한 유형의 가능한 유기 양이온은, 예를 들어 피리디늄 양이온, 피리다지늄 양이온, 피리미디늄 양이온, 피라지늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피라졸륨 양이온, 피라졸리늄 양이온, 이미다졸리늄 양이온, 티아졸륨 양이온, 트리아졸륨 양이온, 피롤리디늄 양이온 및 이미다졸리디늄 양이온이다. 이들 양이온은, 예를 들어 WO 2005/113702 에서 언급된다. 양이온의 질소 원자는 수소, 또는 일반적으로 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기, 바람직하게는 탄화수소기, 특히 C1-C16-알킬기, 특히 C1-C10-알킬기, 특히 바람직하게는 C1-C4-알킬기로 치환된다 (이러한 치환이 양전하를 가지는 것이 필요한 경우임).

[0042] 또한, 고리계의 탄소 원자는 일반적으로 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기, 바람직하게는 탄화수소기, 특히 C1-C16-알킬기, 특히 C1-C10-알킬기, 특히 바람직하게는 C1-C4-알킬기로 치환될 수 있다.

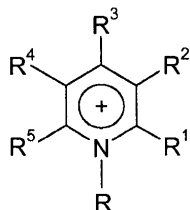
[0043] 특히 바람직한 암모늄 양이온은 4 차 암모늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리미디늄 양이온 및 피라졸륨 양이온이다.

[0044] 특히, 화학식 I 의 이미다졸륨 양이온



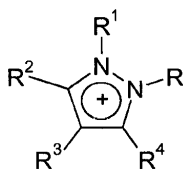
[0045]

[0046] 화학식 II 의 피리디늄 양이온



[0047]

[0048] 및 화학식 III 의 피라졸륨 양이온



[0049]

[0050] (식 중, 라디칼은 하기의 의미를 가진다:

[0051] R 은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 유기 기이고,

[0052] R¹ 내지 R⁵ 는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 유기 기이며, 이미다졸륨 (화학식 I) 및 피라졸륨 양이온 (화학식 III) 의 경우, R¹ 은 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 유기 기이다)

[0053] 이 언급된다.

[0054] 화학식 I 의 이미다졸륨 양이온; 특히 R 및 R¹ 이 각각 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이고, R², R³ 및 R⁴ 가 각각 H 원자 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼인 이미다졸륨 양이온이 가장 바람

직하다.

- [0055] 화학식 I 의 이미다졸륨 양이온에 있어서, R 및 R¹ 은 각각 서로 독립적으로, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼인 것이 바람직하다. 특히, R 및 R¹ 은 각각 지방족 라디칼, 특히 또다른 헤테로원자를 갖지 않는 지방족 라디칼, 예를 들어 알킬기이다. R 및 R¹ 은 각각 서로 독립적으로, C1-C10- 또는 C1-C4-알킬기인 것이 특히 바람직하다.
- [0056] 화학식 I 의 이미다졸륨 양이온에 있어서, R², R³ 및 R⁴ 는 각각 서로 독립적으로, H 원자 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼인 것이 바람직하고; 특히 R², R³ 및 R⁴ 는 각각 H 원자 또는 지방족 라디칼이다. R², R³ 및 R⁴ 는 각각 서로 독립적으로, H 원자 또는 알킬기인 것이 특히 바람직하고; 특히 R², R³ 및 R⁴ 는 각각 서로 독립적으로, H 원자 또는 C1-C4-알킬기이다. R², R³ 및 R⁴ 는 각각 H 원자인 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0057] 이온성 액체는 무기 또는 유기 음이온을 포함할 수 있다. 이러한 음이온은, 예를 들어 상기 WO 03/029329, WO 2007/076979, WO 2006/000197 및 WO 2007/128268 에서 언급된다.
- [0058] 가능한 음이온은 특히 하기의 군에서 선택되는 음이온이다:
- [0059] 하기 화학식의 할라이드 및 할로젠-함유 화합물 군:
- [0060] F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻, AlBr₄⁻, FeCl₄⁻, BC₄⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, ZnCl₃⁻, SnCl₃⁻, CuCl₂⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₃)₂N⁻, CF₃CO₂⁻, CCl₃CO₂⁻, CN⁻, SCN⁻, OCN⁻, NO²⁻, NO³⁻, N(CN)⁻;
- [0061] 하기 화학식의 술페이트, 술파이트 및 술포네이트 군:
- [0062] SO₄²⁻, HSO₄⁻, SO₃²⁻, HSO₃⁻, R^aOSO₃⁻, R^aSO₃⁻;
- [0063] 하기 화학식의 포스페이트 군:
- [0064] PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, R^aPO₄²⁻, HR^aPO₄⁻, R^aR^bPO₄⁻;
- [0065] 하기 화학식의 포스포네이트 및 포스피네이트 군:
- [0066] R^aHPO₃⁻, R^aR^bPO₂⁻, R^aR^bPO₃⁻;
- [0067] 하기 화학식의 포스파이트 군:
- [0068] PO₃³⁻, HPO₃²⁻, H₂PO₃⁻, R^aPO₃²⁻, R^aHPO₃⁻, R^aR^bPO₃⁻;
- [0069] 하기 화학식의 포스포나이트 및 포스피나이트 군:
- [0070] R^aR^bPO₂⁻, R^aHPO₂⁻, R^aR^bPO⁻, R^aHPO⁻;
- [0071] 하기 화학식의 카르복실레이트 군:
- [0072] R^aCOO⁻;
- [0073] 하기 화학식의 보레이트 군:
- [0074] BO₃³⁻, HBO₃²⁻, H₂BO₃⁻, R^aR^bBO₃⁻, R^aHBO₃⁻, R^aBO₃²⁻, B(OR^a)(OR^b)(OR^c)(OR^d)⁻, B(HSO₄)⁻, B(R^aSO₄)⁻;
- [0075] 하기 화학식의 보로네이트 군:
- [0076] R^aBO₂²⁻, R^aR^bBO⁻;

[0077] 하기 화학식의 카보네이트 및 탄산 에스테르 군:

[0078] HCO_3^- , CO_3^{2-} , R^aCO_3^- ;

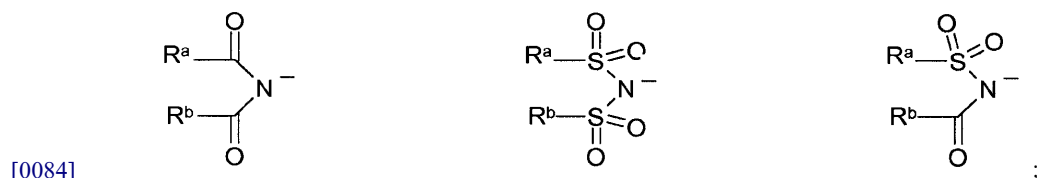
[0079] 하기 화학식의 실리케이트 및 규산 에스테르 군:

[0080] SiO_4^{4-} , HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- , $\text{R}^a\text{SiO}_4^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{R}^a\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^-$;

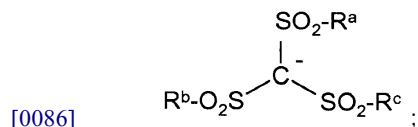
[0081] 하기 화학식의 알킬실란 및 아릴실란염 군:

[0082] $\text{R}^a\text{SiO}_3^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_3^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_2^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_3^{2-}$;

[0083] 하기 화학식의 카르복시미드, 비스(술포닐)이미드 및 술포닐이미드 군:



[0085] 하기 화학식의 메타이드 군:



[0087] 하기 화학식의 알콕시드 및 아릴옥시드 군:

[0088] R^aO^- ;

[0089] 하기 화학식의 할로메탈레이트 군:

[0090] $[\text{M}_r\text{Hal}_t]^{s-}$

[0091] (식 중, M 은 금속이고, Hal 은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이며, r 및 t 는 양의 정수이고 착물의 화학량론을 나타내며, s 는 양의 정수이고 착물의 전하를 나타낸다);

[0092] 하기 화학식의 술파이드, 황화수소, 폴리술파이드, 수소폴리술파이드 및 티올레이트 군:

[0093] S^{2-} , HS^- , $[\text{S}_v]^{2-}$, $[\text{HS}_v]^-$, $[\text{R}^a\text{S}]^-$

[0094] (식 중, v 는 2 내지 10 의 양의 정수이다); 및

[0095] $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ 와 같은 복합 금속 이온 군.

[0096] 상기 음이온에 있어서, R^a , R^b , R^c 및 R^d 는 각각 서로 독립적으로,

[0097] 수소;

[0098] C_1 - C_{30} -알킬 및 이의 아릴-, 헤테로아릴-, 시클로알킬-, 할로젠-, 히드록시-, 아미노-, 카르복시-, 포르밀-, -O-, -CO-, -CO-O- 또는 -CO-N< 치환 유도체, 예를 들어 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸, 2-메틸-1-프로필 (이소부틸), 2-메틸-2-프로필 (tert-부틸), 1-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2-메틸-1-부틸, 3-메틸-1-부틸, 2-메틸-2-부틸, 3-메틸-2-부틸, 2,2-디메틸-1-프로필, 1-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 2-메틸-1-펜틸, 3-메틸-1-펜틸, 4-메틸-1-펜틸, 2-메틸-2-펜틸, 3-메틸-2-펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 2-메틸-3-펜틸, 3-메틸-3-펜틸, 2,2-디메틸-1-부틸, 2,3-디메틸-1-부틸, 3,3-디메틸-1-부틸, 2-에틸-1-부틸, 2,3-디메틸-2-부틸, 3,3-디메틸-2-부틸, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 이코실, 헤니코실, 도코실, 트리코실, 테트라코실, 펜타코실, 헥사코실, 헵타코실, 옥타코실,

노나코실, 트리아콘틸, 페닐메틸 (벤질), 디페닐메틸, 트리페닐메틸, 2-페닐에틸, 3-페닐프로필, 시클로펜틸메틸, 2-시클로펜틸에틸, 3-시클로펜틸프로필, 시클로헥실메틸, 2-시클로헥실에틸, 3-시클로헥실프로필, 메톡시, 에톡시, 포르밀, 아세틸 또는 $C_qF_{2(q-a)+(1-b)}H_{2a+b}$ (식 중, $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ 및 $b = 0$ 또는 1) (예를 들어, CF_3 , C_2F_5 , $CH_2CH_2-C_{(q-2)}F_{2(q-2)+1}$, C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$, $C_{12}F_{25}$);

[0099] C_3-C_{12} -시클로알킬 및 이의 아릴-, 헤테로아릴-, 시클로알킬-, 할로젠-, 히드록시-, 아미노-, 카르복시-, 포르밀-, -O-, -CO- 또는 -CO-O-치환 유도체, 예를 들어 시클로펜틸, 2-메틸-1-시클로펜틸, 3-메틸-1-시클로펜틸, 시클로헥실, 2-메틸-1-시클로헥실, 3-메틸-1-시클로헥실, 4-메틸-1-시클로헥실 또는 $C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ (식 중, $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ 및 $b = 0$ 또는 1);

[0100] C_2-C_{30} -알케닐 및 이의 아릴-, 헤테로아릴-, 시클로알킬-, 할로젠-, 히드록시-, 아미노-, 카르복시-, 포르밀-, -O-, -CO- 또는 -CO-O-치환 유도체, 예를 들어 2-프로페닐, 3-부테닐, 시스-2-부테닐, 트랜스-2-부테닐 또는 $C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ (식 중, $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ 및 $b = 0$ 또는 1);

[0101] C_3-C_{12} -시클로알케닐 및 이의 아릴-, 헤테로아릴-, 시클로알킬-, 할로젠-, 히드록시-, 아미노-, 카르복시-, 포르밀-, -O-, -CO- 또는 -CO-O-치환 유도체, 예를 들어 3-시클로펜테닐, 2-시클로헥세닐, 3-시클로헥세닐, 2,5-시클로헥사디에닐 또는 $C_qF_{2(q-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ (식 중, $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ 및 $b = 0$ 또는 1);

[0102] 2 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 및 이의 알킬-, 아릴-, 헤테로아릴-, 시클로알킬-, 할로젠-, 히드록시-, 아미노-, 카르복시-, 포르밀-, -O-, -CO- 또는 -CO-O-치환 유도체, 예를 들어 페닐, 2-메틸페닐 (2-톨릴), 3-메틸페닐 (3-톨릴), 4-메틸페닐, 2-에틸페닐, 3-에틸페닐, 4-에틸페닐, 2,3-디메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,5-디메틸페닐, 2,6-디메틸페닐, 3,4-디메틸페닐, 3,5-디메틸페닐, 4-페닐페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-피롤릴, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 2-피리디닐, 3-피리디닐, 4-피리디닐 또는 $C_6F_{(5-a)}H_a$ (식 중, $0 \leq a \leq 5$)

[0103] 이거나; 또는

[0104] 2 개의 라디칼은 작용기인 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 할로젠, 헤테로원자 및/또는 헤테로사이클에 의해서 임의로 치환되고, 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자 및/또는 하나 이상의 치환 또는 비치환 이미노기가 임의로 삽입되는 불포화, 포화 또는 방향족 고리를 형성한다.

[0105] 상기 정의는 또한 단계 C) 에서 사용되며, 이하에서 추가로 더욱 상세히 설명하는 화학식 $NR^aR^bR^c$ 의 아미노화제의 유기 치환기 R^a , R^b 및 R^c 에도 적용된다.

[0106] 상기 음이온에 있어서, R^a , R^b , R^c 및 R^d 는 각각 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 C1-C12-알킬기인 것이 바람직하다.

[0107] 언급될 수 있는 음이온은, 예를 들어 클로라이드; 브로마이드; 요오다이드; 티오시아네이트; 헥사플루오로포스페이트; 트리플루오로메탄술포네이트; 메탄술포네이트; 카르복실레이트, 특히 포르메이트; 아세테이트; 만델레이트; 니트레이트; 니트라이트; 트리플루오로아세테이트; 술포레이트; 하이드로젠술포레이트; 메틸술포레이트; 에틸술포레이트; 1-프로필술포레이트; 1-부틸술포레이트; 1-헥실술포레이트; 1-옥틸술포레이트; 포스페이트; 디하이드로젠포스페이트; 하이드로젠포스페이트; C1-C4-디알킬포스페이트; 프로피오네이트; 테트라클로로알루미늄에이트; $Al_2Cl_7^-$; 클로로징케이트; 클로로페레이트; 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드; 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드; 비스(메틸술포닐)이미드; 비스(p-톨루엔술포닐)이미드; 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메타이드; 비스(펜타플루오로에틸술포닐)메타이드; p-톨루엔술포네이트; 테트라카르보닐코발테이트; 디메틸렌 글리콜 모노메틸 에테르술포레이트; 올레이트; 스테아레이트; 아크릴레이트; 메타크릴레이트; 말레이트; 하이드로젠시트레이트; 비닐포스포네이트; 비스(펜타플루오로에틸)포스피네이트; 비스[살리실레이트(2-)]보레이트, 비스[옥살레이트(2-)]보레이트, 비스[1,2-벤젠디올레이트(2-)-O,O']보레이트, 테트라시아노보레이트, 테트라플루오로보레이트와 같은 보레이트; 디시아나미드; 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트; 트리스(헵타플루오로프로필)트리플루오로포스페이트, 카테콜포스페이트 ($C_6H_4O_2$)P(O)O⁻ 와 같은 시클릭 아릴포스페이트 및 클로로코발테이트이다.

[0108] 특히 바람직한 음이온은

- [0109] 알킬술페이트
- [0110] $R^aOSO_3^-$
- [0111] (식 중, R^a 는 C1-C12-알킬기, 바람직하게는 C1-C6-알킬기이다),
- [0112] 알킬술포네이트
- [0113] $R^aSO_3^-$
- [0114] (식 중, R^a 는 C1-C12 알킬기, 바람직하게는 C1-C6-알킬기이다),
- [0115] 할라이드, 특히 클로라이드 및 브로마이드, 및
- [0116] 티오시아네이트, 디시아나미드와 같은 슈도할라이드,
- [0117] 카르복실레이트
- [0118] R^aCOO^-
- [0119] (식 중, R^a 는 C1-C20-알킬기, 바람직하게는 C1-C8-알킬기, 특히 아세테이트이다),
- [0120] 포스페이트,
- [0121] 특히 화학식 $R^aR^bPO_4^-$ (식 중, R^a 및 R^b 는 각각 서로 독립적으로, C1-C6-알킬기이고; 특히, R^a 및 R^b 는 동일한 알킬기이다) 의 디알킬포스페이트, 예를 들어 디메틸포스페이트 및 디에틸포스페이트,
- [0122] 및 화학식 $R^aR^bPO_3^-$ (식 중, R^a 및 R^b 는 각각 서로 독립적으로, C1-C6-알킬기이다) 의 포스포네이트, 특히 모노 알킬포스포산 에스테르
- [0123] 로 이루어진 군에서 선택되는 음이온이다.
- [0124] 매우 특히 바람직한 음이온은 다음과 같다:
- [0125] 클로라이드, 브로마이드, 하이드로젠술페이트, 테트라클로로알루미늄에이트, 티오시아네이트, 디시아나미드, 메틸 술페이트, 에틸술페이트, 메탄술포네이트, 포르메이트, 아세테이트, 디메틸포스페이트, 디에틸포스페이트, p-톨 루엔술포네이트, 테트라플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트, 메틸메틸포스포네이트 (메틸포스포네이트 의 메틸에스테르).
- [0126] 특히 바람직한 이온성 액체는 오로지 상기 언급한 음이온의 하나와 함께 유기 양이온으로 이루어진다.
- [0127] 가장 바람직한 것은 화학식 I 에 따른 이미다졸륨 양이온 및 상기 음이온의 하나, 특별히 특히 바람직한 음이온 의 하나, 특히 아세테이트, 클로라이드, 디메틸포스페이트 또는 디에틸포스페이트 또는 메틸메틸포스포네이트를 갖는 이미다졸륨염이다. 가장 바람직한 것은 아세테이트 또는 클로라이드이다.
- [0128] 이온성 액체의 분자량은 바람직하게는 2000 g/mol 미만, 특히 바람직하게는 1500 g/mol 미만, 특히 바람직하게 는 1000 g/mol 미만 및 매우 특히 바람직하게는 750 g/mol 미만이고; 특별한 구현예에 있어서, 분자량은 100 내 지 750 g/mol 의 범위 또는 100 내지 500 g/mol 의 범위이다.
- [0129] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드를 포함한다.
- [0130] **용액의 제조**
- [0131] 본 발명의 방법에서는, 용매계중의 다- 또는 올리고당, 바람직하게는 셀룰로오스의 용액을 제조한다. 다- 또는 올리고당의 농도는 넓은 범위에서 다양할 수 있다. 이것은 용액의 총중량에 대해서, 통상적으로 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 0.3 내지 30 중량% 및 매우 특히 바람직하 게는 0.5 내지 20 중량% 의 범위이다.
- [0132] 이 용해 절차는 실온에서 또는 가열하면서, 그러나 이온성 액체의 용점 또는 연화 온도 초과, 통상적으로 0 내 지 200 °C, 바람직하게는 20 내지 180 °C, 특히 바람직하게는 50 내지 150 °C 의 온도에서 수행할 수 있다.

그러나, 또한 격렬한 교반 또는 혼합에 의해 또는 극초단파 또는 초음파 에너지의 도입에 의해 또는 이들의 조합에 의해 용해를 촉진시키는 것도 가능하다. 이온성 액체 및 비이온성 용매를 포함하는 용매계를 사용하는 경우, 다- 또는 올리고당을 먼저 이온성 액체에 용해시킨 후, 비이온성 용매를 첨가할 수 있다.

[0133] 단계 B)

[0134] 단계 B) 에서는, 다- 또는 올리고당류, 바람직하게는 셀룰로오스를 염소화제와 반응시킨다.

[0135] 염소화제는, 예를 들어 그대로 또는 적절한 용매중의 용액 형태로, 단계 A) 후에 획득된 용액에 첨가할 수 있다.

[0136] 사용 가능한 염소화제, 예를 들어 티오닐 클로라이드, 메탄술포닐 클로라이드, 클로로디메틸이미늄 클로라이드, 포스포릴 클로라이드 또는 파라-톨루엔술포닉 클로라이드를 사용할 수 있다.

[0137] 바람직한 염소화제는 티오닐 클로라이드이다.

[0138] 염소화제는 적어도 원하는 치환도를 달성하기 위한 양으로 첨가해야 한다.

[0139] 다- 또는 올리고당류의 치환도 (DS) 는 클로라이드에 의해 치환되는 다당류 또는 올리고당류의 6-고리 단위당 히드록실기의 평균 수이다.

[0140] 주어진 염소화 셀룰로오스의 치환도 (DS) 는 무수 글루코오스 단위 (AGU) 당 치환 히드록실기의 평균 수로서 정의된다.

[0141] DS 는 원소 분석에서 검출된 염소 함량으로부터 결정된다.

[0142] 본 발명의 방법에 의해서 획득되는 염소화 다당류 또는 올리고당류는 바람직하게는 0.5 이상의 치환도 (DS) 를 가진다.

[0143] 셀룰로오스의 AGU 에는 3 개의 히드록실기가 존재하므로, 염소화 셀룰로오스의 DS 의 이론적인 최대값은 3.0 이다. 염소 원자에 의해 치환되는 셀룰로오스의 첫번째 히드록실기는 통상적으로 히드록실-메틸렌-기의 히드록실일 것이다.

[0144] 본 발명의 방법에 의해서 획득되는 염소화 셀룰로오스의 바람직한 DS 는 0.5 내지 3 이고, 0.8 내지 3 의 DS 가 보다 바람직하다. 본 발명의 방법에 의해서 획득되는 적합한 염소화 셀룰로오스는, 예를 들어 0.5 내지 1.5 또는 0.8 내지 1.5 의 DS 를 가질 수 있다.

[0145] 본 발명의 방법에 의해서, 염소화 셀룰로오스의 1.0 이상의 DS 를 용이하게 달성할 수 있다.

[0146] 염소화제는 과잉 첨가할 수 있으며, 이는 최대 DS 에 필요한 것 보다 많은 염소화제를 첨가할 수 있다는 것을 의미한다. 미반응 염소화제는 통상적인 수단에 의해서 제거할 수 있으며, 예를 들어 티오닐 클로라이드는 증발에 의해서 제거할 수 있다.

[0147] 염소화제, 특히 티오닐 클로라이드는 염소 원자에 의한 히드록실기의 치환에 영향을 줄 뿐만 아니라, 다- 또는 올리고당류, 특히 셀룰로오스의 분해도 초래한다. 이 분해는, 염소화제가 올리고- 또는 다당의 주 사슬의 반복 단위들 사이의 산소 가교 (β -1,4- 글리코시드 결합) 를 가수분해시킨다는 사실 때문에 일어난다.

[0148] 따라서, 본 발명의 방법은 또한 실제로는 다- 또는 올리고당류의 염소화 및 가수분해 방법이다.

[0149] 그러므로, 획득된 염소화 다- 또는 올리고당류, 예를 들어 염소화 셀룰로오스는 바람직하게는 비염소화 다당류 또는 올리고당류의 DP 보다 적은 DP 를 가지며, 특히 획득된 염소화 다- 또는 올리고당류의 DP 는 비염소화 출발 물질의 DP 의 90 % 미만, 바람직하게는 80 % 미만, 보다 바람직하게는 50 % 미만 및 가장 바람직하게는 20 % 미만 또는 심지어 10 % 미만일 수 있다.

[0150] 예를 들어, 50 내지 1000, 보다 바람직하게는 100 내지 800 의 DP 를 가질 수 있는 바람직한 셀룰로오스 (상기 참조) 로 출발하여, 100 미만의 DP, 예를 들어 5 내지 100, 또는 10 내지 100, 또는 10 내지 50 의 DP 를 갖는 분해 염소화 셀룰로오스를 획득할 수 있다.

[0151] 따라서, 본 발명의 방법에 의해서, 예를 들어 0.5 내지 3, 특히 0.5 내지 1.5 의 DS 및 10 내지 100, 특히 10 내지 50 의 DP 를 가질 수 있는 염소화 셀룰로오스가 획득된다. 가장 바람직한 것은 0.5 내지 1.5 의 DS 및 5 내지 100 의 DP 를 갖는 염소화 셀룰로오스 또는 0.8 내지 1.5 의 DS 및 10 내지 50 의 DP 를 갖는 염소화 셀룰로오스이다.

- [0152] 염소화 반응 동안에, 반응 혼합물은 바람직하게는 상온 온도에서 유지시킨다; 상기 온도는 주위 압력 (1 bar) 에서, 예를 들어 30 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 80 내지 130 °C 일 수 있다.
- [0153] 일반적으로, 반응은 공기중에서 수행된다. 그러나, 또한 불활성 기체, 즉, 예를 들어 N₂, 비활성 기체 또는 이의 혼합물하에서 수행하는 것도 가능하다.
- [0154] 온도 및 반응 시간은 원하는 DS 도 및 DP 도를 달성하도록 선택할 수 있다. 분해에는, 산 또는 친핵제 (WO 2007/101811, 산의 사용에 의한 분해 또는 WO 2007/101813, 친핵제에 의한 분해 참조) 와 같은 별도의 첨가제가 필요하지 않다. 또한, 염기의 사용도 필요하지 않다. 바람직한 구현예에 있어서, 염소화는 추가의 염기 부재하에서 실행된다.
- [0155] 상기 방법의 생성물로서, 이온성 액체 및 염소화 다당류 또는 올리고당류를 포함하는 용액이 수득된다.
- [0156] 염소화 다당류 또는 올리고당류는 필요에 따라서, 통상적인 수단에 의해 상기 용액으로부터 단리할 수 있다.
- [0157] 염소화 다당류 또는 올리고당류는, 예를 들어 응집 용매 (염소화 다당류 또는 올리고당류에 대한 비용매) 또는 다른 응집제, 특히 염기 또는 염기성 염, 예를 들어 암모니아, 또는 NH₄OH 를 포함하는 용액을 첨가하고, 용매 계로부터 응집 염소화 다당류 또는 올리고당류를 분리함으로써, 용액으로부터 수득할 수 있다.
- [0158] 단리된 염소화 다당류 또는 올리고당류, 특히 염소화 셀룰로오스는 특정한 형상으로 수득할 수 있다. 원하는 경우, 염소화 다당류 또는 올리고당류를 침전시키는 특정한 조건에 따라서, 섬유, 필름 또는 진주의 형태로 수득할 수 있다.
- [0159] 단리 또는 침전된 염소화 다당류 또는 올리고당류는 건조시켜 잔류 용매를 제거할 수 있다.
- [0160] 다당류 또는 올리고당류의 용액 또는 이러한 용액으로부터 단리된 다당류 또는 올리고당류는 여러가지 기술적 용도에 유용하다. 낮은 DP (올리고머) 의 염소화 셀룰로오스는 여러가지 가능한 기술적 용도를 또한 가지는 양이온성 및 양친매성 셀룰로오스 올리고머를 제조하기 위한 중간체로서 사용될 수 있다.
- [0161] **단계 C)**
- [0162] 단계 C) 에서는, 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류를 아미노화제와 반응시킨다.
- [0163] 용어 "아미노화제" 는 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류의 염소 원자의 일부 또는 전부를 질소 함유 부분에 의해서 치환시킬 수 있는 모든 시약을 포함한다.
- [0164] 적합한 질소 함유 부분의 예는 아미노기, 디아조기 및 아지드기이다.
- [0165] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 질소 함유 부분은 1 차, 2 차 및 3 차 아미노기에서 선택된다.
- [0166] 아미노화제의 예는 화학식 $NR^aR^bR^c$ (식 중, R^a, R^b 및 R^c 는 이온성 액체의 음이온에 대해서 이전에 넓게 정의한 것과 동일한 의미를 가진다) 의 화합물이다.
- [0167] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, R^a, R^b, R^c 및 R^d 는 각각 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 C1-C12-알킬기 인 것이 바람직하다.
- [0168] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 아미노화제는 1 차 아민에서 선택된다.
- [0169] 1 차 아민의 예는 메틸 아민, 에틸 아민, n-프로필 아민, n-부틸 아민, n-아밀 아민, n-헥실 아민, 라우릴 아민, 에틸렌 디아민, 트리메틸렌 디아민, 테트라메틸렌 디아민, 펜타메틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에탄올 아민, 알릴 아민, 아닐린, 디에틸렌 트리아민, o-페닐렌 디아민, 이소포론 디아민, m-자일릴렌 디아민, 이소프로필 아민, 이소부틸 아민, 2 차-부틸 아민, 2 차-아밀 아민, 2 차-헥실 아민, n-헵틸 아민, 2-에틸 헥실 아민, 프로필렌 디아민, 테트라에틸렌 펜타민, p-3 차-아밀 아닐린, o-톨루이딘, o-클로로아닐린, 시클로헥실 아민 및 이소프로판올 아민을 포함한다.
- [0170] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 아미노화제는 2 차 아민에서 선택된다.
- [0171] 2 차 아민의 예는 디메틸 아민, 디에틸 아민, 디이소프로필 아민, n-디부틸 아민, 디이소부틸 아민, 디아밀 아민, 디옥틸 아민, 메틸 아닐린, N-모노-n-부틸 아닐린, N-모노-아밀 아닐린, 디시클로헥실 아민, 디에탄올 아민, 에틸 모노에탄올 아민, n-부틸 모노에탄올 아민 및 디이소프로판올 아민을 포함한다.

- [0172] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 아미노화제는 3 차 아민에서 선택된다.
- [0173] 3 차 아민의 예는 트리메틸 아민, 트리에틸 아민, n-트리부틸 아민, 트리아릴 아민, 디메틸 아닐린, 디에틸 아닐린, N,N-디-n-부틸 아닐린, N,N-디3 차-아릴 아민, 디에틸 벤질 아민, 트리에탄올 아민, 디에틸 에탄올 아민, n-부틸 디에탄올 아민, 디메틸 에탄올 아민, 디-n-부틸 에탄올 아민 및 트리이소프로판올 아민을 포함한다.
- [0174] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 질소 함유 부분은 아지드기 $-N=N=N^+$ 이거나 또는 상기 기를 포함한다.
- [0175] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 아미노화제는 n-부틸아민, 테트라메틸렌디아민, 트리메틸아민, 에탄올아민 및 나트륨 아지드에서 선택된다.
- [0176] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 단계 C) 는 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류를 2 종 이상의 상이한 아미노화제와 반응시키는 것을 포함한다.
- [0177] 바람직하게는, 2 종 이상의 상이한 아미노화제의 하나는 질소 함유 부분 외에도, 하나 이상의 친수성 기를 가진다.
- [0178] 예를 들어, 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류는 에탄올아민 및 n-부틸아민과 모두 반응한다.
- [0179] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류는 2 종 이상의 상이한 아미노화제와 번갈아 반응한다.
- [0180] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류는 2 종 이상의 상이한 아미노화제의 혼합물과 반응한다.
- [0181] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류는 1 종 이상의 아미노화제 및 1 종 이상의 디올과 반응한다. 이 경우, 이들은 1 종 이상의 아미노화제 및 1 종 이상의 디올과 동시에 또는 차례로 반응할 수 있다.
- [0182] 단계 C) 동안에 적용되는 반응 조건은 아미노화제의 성질에 강하게 의존한다.
- [0183] 표준 조건하에서 기체인 아미노화제의 경우, 단계 C) 는 바람직하게는 상승 압력에서 일어날 것이다.
- [0184] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 단계 C) 동안에는 10 내지 100 bar, 보다 바람직하게는 30 내지 100 bar의 압력이 적용된다.
- [0185] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 단계 C) 는 25 °C 초과 온도에서 일어난다.
- [0186] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 단계 C) 동안의 온도는 40 내지 120 °C, 보다 바람직하게는 60 내지 100 °C 이다.
- [0187] 본 발명의 하나의 구현예는, 단계 C) 의 반응이 액체상 중에서 일어나는 본 발명에 따른 방법이다. 바람직하게는, 제 1 단계에서, 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류를 포함하는 액체가 제조된다.
- [0188] 이를 위해서, 단계 B) 로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류는 상기 액체에, 바람직하게는 분산시키거나 또는 더욱 바람직하게는 용해시킨다.
- [0189] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 액체상은 액체 아미노화제를 포함하거나, 또는 액체 아미노화제로 이루어진다.
- [0190] 그러나, 바람직하게는 액체상은 부분적으로 액체 아미노화제 및 추가의 용매를 포함하거나, 또는 더욱 바람직하게는 액체 아미노화제 및 추가의 용매로 이루어진다. 이러한 추가의 용매는 바람직하게는 비양성자성 용매에서 선택된다. 바람직한 비양성자성 용매는, 예를 들어 디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸 술폰, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아세토니트릴, 또는 이러한 용매의 혼합물이다.
- [0191] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 방법의 단계 C) 는 염기의 존재하에서 수행된다.
- [0192] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 C) 동안에 존재하는 염기는 무기 염기에서 선택된다. 이러한 무기 염기는 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물 또는 탄산염, 바람직하게는 예를 들어 수산화 칼륨과 같은 알칼리 금속 수산화물, 또는 예를 들어 탄산칼륨과 같은 알칼리 금속 탄산염이다.

[0193] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 단계 C) 동안에 존재하는 염기는 유기 염기에서 선택된다. 이러한 유기 염기는, 예를 들어 예컨대 트리에탄올아민과 같은 아민에서 선택된다.

[0194] 단계 C)로부터의 질소 함유 생성물을 분리하기 위해서, 아미노화 다당류 또는 올리고당류는 바람직하게는 액체 상으로부터 침전시킨다.

[0195] 그러므로, 본 발명의 하나의 구현예는 하기 단계를 포함하는 다당류 또는 올리고당류의 아미노화 방법이다:

[0196] A) 다당 또는 올리고당을 하나 이상의 이온성 액체를 포함하는 용매계에 용해시키는 단계,

[0197] B) 다당류 또는 올리고당류를 염소화제와 반응시키는 단계,

[0198] C) 단계 B)로부터의 염소화 다당류 또는 올리고당류를 아미노화제와 반응시키는 단계,

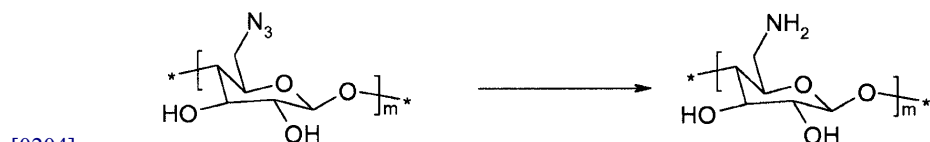
[0199] D) 단계 C)로부터의 아미노화 생성물을 침전시키는 단계.

[0200] 이러한 침전은 당업자에게 공지된 임의의 수단에 의해서 실시할 수 있다.

[0201] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 D) 는 예를 들어 물 또는 메탄올과 같은 양성자성 용매를 단계 C)로부터의 액체상에 첨가하는 것을 포함한다.

[0202] 바람직하게는, 수득되는 아미노화 생성물은, 예를 들어 아세톤, 알코올 또는 알코올/물 혼합물과 같은 적절한 용매로 세정한다.

[0203] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 아지도 치환 다- 또는 올리고당의 N₃ 기의 일부 또는 전부를 아미노기로 환원시킨다.



[0205] 이러한 환원은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 Scriven and Turnbull in Chem. Rev. 1988, 88, 297-368 또는 Matsui et al. (Carbohydr Res. 2005, 340 (7), 1403-6), Experimental 1.4 에 기재되어 있다.

[0206] 실험

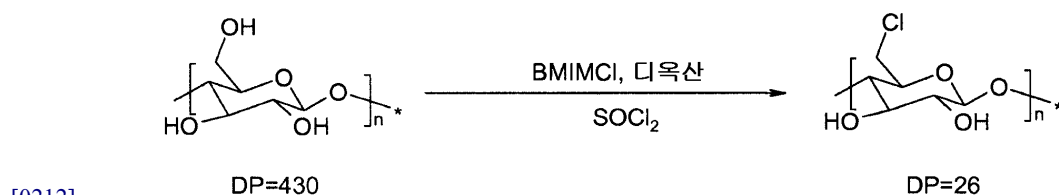
[0207] 셀룰로오스의 염소화

[0208] 일반 절차

[0209] 셀룰로오스 (미정질 셀룰로오스 (Avicel[®], DP = 430)) 를 이온성 액체인 1부틸-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드 (BMIMCl) 에, 100 °C 에서 2 시간 동안 가열하여 용해시켰다. 디옥산을 조용매로서 첨가하였다. 반응액을 60 °C 까지 냉각시키고, 티오닐 클로라이드 (5 eq.) 를 첨가하였다. 혼합물을 60 °C 에서 2 시간 동안 교반한 후, 과량의 티오닐 클로라이드를 진공하에서 제거하였다. 그 후, 혼합물을 5 °C 까지 냉각시키고, NH₄OH 를 첨가하였다. 침전물을 여과 제거하고, 온수로 세정하고, 65 °C 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0210] 중합도 DP 는 26 이었으며, 치환도 DS 는 1.02 였다. 건조 생성물의 불용성 때문에, 분석은 CP-MAS NMR (고체 상태 NMR), IR, SEC 및 원소 분석에 의해서 실시하였다.

[0211] 반응식:



[0213] 또다른 실험 (실시예 2 및 3) 에서는, 셀룰로오스의 양을 변화시키고, 온도 (60 °C), 시간 (2h) 및 티오닐 클로라이드의 양 (5 eq.) 은 일정하게 유지하였다. 모든 실시예의 결과를 표 1 에 나타낸다:

표 1

실시예	셀룰로오스 (g)	수율 (g)	수율 (%)	DS	DP
1	4.36*	2.8	58	1.02	26
2	8.72	8.9	91	0.8	26
3	8.72	10	100	1.13	24

클로로셀룰로오스의 분석

클로로셀룰로오스 올리고머는 용액 상태 NMR 에 이용하기 어렵다. IR 분광법은 1428 cm^{-1} 에서 전형적인 $\text{CH}_2\text{-Cl}$ 진동 및 751 cm^{-1} 에서 C-Cl 밴드를 나타냈다.

 ^{13}C CP-MAS NMR 분광법

C-6 염소화는 ^{13}C CP-MAS NMR 스펙트럼에서 C-6 탄소에 대한 화학적 이동에서의 고 자장 이동으로서 나타날 수 있다. C6-Cl 신호는 40 ppm 에서 관찰되는 반면, 비치환 C-6 (C6-OH) 은 60 ppm 정도에서 화학적 이동을 가진다. 이염소화 (C-6 및 C-1) 는 104 ppm 에서 97 ppm 으로의 C-1 의 이동된 화학적 신호 (C-1 염소화) 및 40 ppm 에서의 C-6 염소화로서 나타났다.

아미노화 다당류 및 올리고당류

본 발명의 대표적인 비제한적 예로서, 염소화 셀룰로오스로부터 출발하는 하기의 질소 함유 부분을 갖는 셀룰로오스의 합성을 이하에 기재한다.

A1) 6-트리메틸암모늄-6-데옥시셀룰로오스 클로라이드

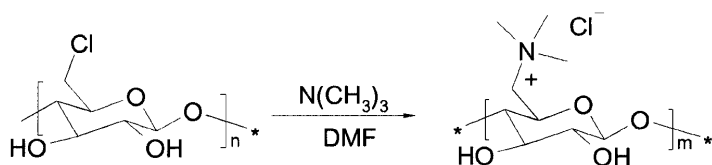
A2) 6-n-부틸아미노-6-데옥시셀룰로오스

A3) 6-(2-히드록시에틸아미노)-6-데옥시셀룰로오스

A4) 6-(2-히드록시에틸아미노)-6-데옥시셀룰로오스-코-6-(2-히드록시에틸)-셀룰로오스

A5) 6-아지도-6-데옥시셀룰로오스

A1) 6-트리메틸암모늄-6-데옥시셀룰로오스 클로라이드



수득되는 생성물에 대한 반응 시간, 클로로셀룰로오스 올리고머 (C1-셀) 의 중합도 (DP) 및 트리메틸아민의 양의 영향을 관찰하기 위해서, 트리메틸아민 (TMA) 을 이용한 몇가지 아미노화 반응을 수행하였다.

클로로셀룰로오스 (5 g) 를 오토클레이브에서 질소 분위기하에 건조 DMF (100 mL) 에 용해시켰다. 트리메틸아민 (8.6 g) 을 첨가하고, 반응액을 약 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 특정한 시간 동안 가열 및 교반 (500 rpm) 하고, 질소로 특정한 압력 (하기 표 2 참조) 까지 압축시켰다. 압력 변화를 기록하였다. 생성물을 아세톤으로 세정하고, 진공하에서 건조시키고, CP-MAS NMR, IR 및 원소 분석에 의해서 분석하였다.

21 내지 115 의 상이한 DP 를 갖는 클로로셀룰로오스를 출발 물질로서 사용하였다.

표 2

DMF 중에서 클로로셀룰로오스 (C1-셀) 와 트리메틸아민 (TMA) 의 반응으로부터의 생성물

C1-셀 DP	C1-셀 C1 %	TMA (g)	시간 (h)	압력 (bar) ^a	생성물 N % ^b	생성물 C1 % ^b	수율 %	DS ^c	생성물 DP
22	22	8.6	3	4-30-27	7.4	14	-	-	-

21	27.3	17.5	1	8-30-25	4.4	18.5	75	0.8	14
21	27.3	9.3	3	5-30-27	3.6	21.2	80	0.6	16
21	27.3	9	0.5	6-30-28	4	21	57	0.7	20
115	17.6	8.4	3	4-30-27	2.4	15.3	89	0.4	112
82	20.3	25	3	7-25-26	4.1	15.1	68	0.2	86

[0232] ^a 출발 압력-압축 압력-반응후 (20 분후) 압력

[0233] ^b DS = 1 인 경우의 구성성분의 이론적인 중량-%: Cl 14.8 %, C 45.1 %, O 26.7 %, N 5.8 % 및 H 7.6 %

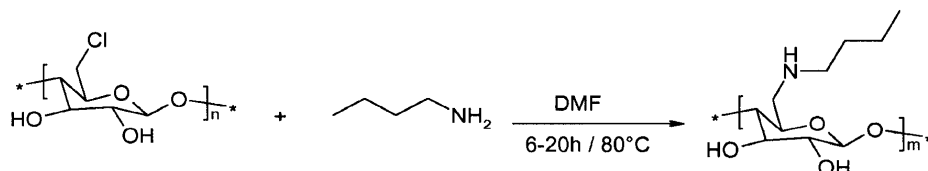
[0234] ^c TMA 에 의해 치환되는 셀룰로오스-C-6 에 대한 치환도 (DS)

[0235] 도 2 는 염소화 출발 물질 및 아미노화 결과 물질 모두의 ¹³C CP-MAS NMR 스펙트럼을 나타낸다.

[0236] ¹³C 스펙트럼은 38.066 ppm 으로 설정한 아다만탄의 저 자장 공명에 대해서 검량하였다.

[0237] 셀룰로오스 탄소 C-6 의 아미노화는 ¹³C CP-MAS NMR 에 의해서 아미노화 셀룰로오스의 C-6 탄소의 다운필드 이동으로서 검출된다. C6-Cl 의 공명은 ~44 ppm 에서 검출되는 반면, C6-NR₃ 의 공명은 ~54 ppm 에서 검출된다. TMA 의 메틸기에 대한 화학적 이동은 고 강도의 신호로서 31 ppm 에서 검출된다.

[0238] A2) 6-n-부틸아미노-6-데옥시셀룰로오스



[0239]

[0240] 오토클레이브 반응

[0241] 클로로셀룰로오스 (10 g) 및 n-부틸아민 (30 g) 을 건조 DMF (100 mL) 에 용해시키고, K₂CO₃ (33.1 g) 를 오토클레이브에 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 80 °C 로 가열하고, 질소로 약 30 bar 까지 압축시키고, 5 시간 동안 교반 (500 rpm) 하였다. 압력 변화를 기록하였다. 생성물을 침전시키고, 물로 세정하고, 진공하에서 건조시켰다. 이어서, 생성물을 CP-MAS NMR, IR 및 원소 분석에 의해서 분석하였다.

[0242] 플라스크 반응

[0243] 클로로셀룰로오스 (20 g) 를 DMF (400 mL) 에 용해시키고, K₂CO₃ (53.72 g) 를 첨가하고, 혼합물을 주위 온도에 서 15 분간 교반하였다. 교반 동안에, n-부틸아민 (48.64 g) 을 서서히 첨가하였다. 반응액을 80 °C 에 서 15 시간 동안 유지시킨 후, 여과하여 K₂CO₃ 를 제거하였다. 여과액에 물 (200 mL) 을 첨가하여 생성물을 침전시켰다. 이어서, 침전물을 여과하고, 물로 세정하고, 진공하에서 건조시켰다. 생성물을 CP-MAS NMR, IR 및 원소 분석에 의해서 분석하였다.

표 3

[0244] n-부틸아민 (Bu-NH₂) 에 의한 클로로셀룰로오스 (Cl-셀) 의 아미노화의 결과

Cl-셀 DP	Cl-셀 Cl % ^a	BuNH ₂ (g)	K ₂ CO ₃ (g)	시간 (h)	생성물 N % ^b	생성물 Cl % ^b	수율 %	DS	생성물 DP
54	23.9	48.64	53.72	15	3.4	13.3	31	0.52	26
82	20.3	48.64	53.72	22	1.6	10.7	60	0.47	55
36	19.6	48.64	53.72	15	0.38	14.4	35	0.06	35
25	25.4	48.64	53.72	15	2.1	17.9	61.5	0.33	25
44a	15.8	30	33.1	5	2.0	7.9	72	0.23	16

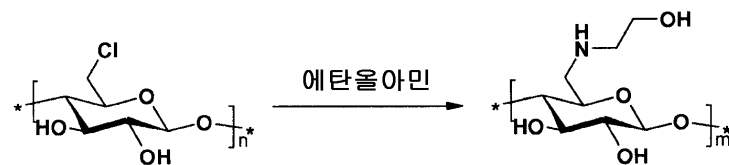
44a	15.8	30	33.1	10	2.6	5.5	69	0.32	18
-----	------	----	------	----	-----	-----	----	------	----

^a 오토클레이브 반응으로부터의 생성물

* 셀룰로오스 시료의 염소 및 질소 함량은 원소 분석에 의해서 중량-% 로 측정하였다.

^b DS = 1 에 대한 이론적인 값: C 55.3 중량%, O 29.5 중량%, N 6.5 중량% 및 H 8.8 중량%

A3) 6-(2-히드록시에틸아미노)-6-데옥시셀룰로오스



6-데옥시클로로셀룰로오스 (50 g) 를 1000 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 에탄올아민 (500 g) 을 첨가하였다. 수득된 현탁액을 약 80 °C 로 가열하고, 약 72 시간 동안 교반하였다. 이 시간 동안에, 6-데옥시클로로셀룰로오스는 완전히 용해되었다.

실온까지 냉각시킨 후, 아세톤 (2200 mL) 을 첨가하고, 수득된 침전물을 여과 제거하고, 메탄올/물 95:5 (150 mL) 로 세정하고, 진공하에 약 70 °C 에서 하룻밤 건조시켰다.

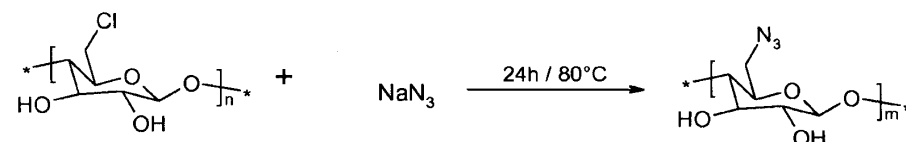
표 4

클로로셀룰로오스와 에탄올아민 (EA) 의 반응의 생성물

반응 번호	EA 양	용매	염기	온도 [°C]	시간 [h]	전환율 [%] ¹	수율 [%]
1	3 eq	DMF	TEA, 3 eq	80	24	< 20	< 10
2	30 eq	-	K ₂ CO ₃ , 3 eq	80	66	~50	< 50
3	30 eq	-	TEA, 3 eq	80	66	~70	~70
4	30 eq	-	TEA, 3 eq	50	66	~60	~50
5	30 eq	-	TEA, 3 eq	80	90	~95	~90
6	30 eq	-	-	80	72	~95	~95
7	30 eq	-	-	100	24	> 95	~65
8	30 eq	-	-	80	120	> 95	~80

¹ 원소 분석 및 ¹³C-CP-MAS NMR 로부터임.

A5) 6-아지도-6-데옥시셀룰로오스



클로로셀룰로오스 (5 g) 를 500 mL 4-목 플라스크에서 질소 분위기하에 100 mL DMSO 에 용해시켰다. 이어서, NaN₃ (9 g) 를 서서히 첨가하고, 온도를 80 °C 로 서서히 상승시켰다. 반응 혼합물을 80 °C 에서 약 24 시간 동안 교반한 후, 실온까지 냉각시켰다. 그 후, 물 200 mL 를 첨가하였다. 수득된 미세 침전물을 여과 제거하고, 에탄올로 세정하고, 진공하에서 건조시켰다.

생성물의 ¹³C CP-MAS NMR 및 IR 분광법은 N₃-치환 셀룰로오스의 전형적인 공명 및 진동을 나타냈다.

표 5

[0258]

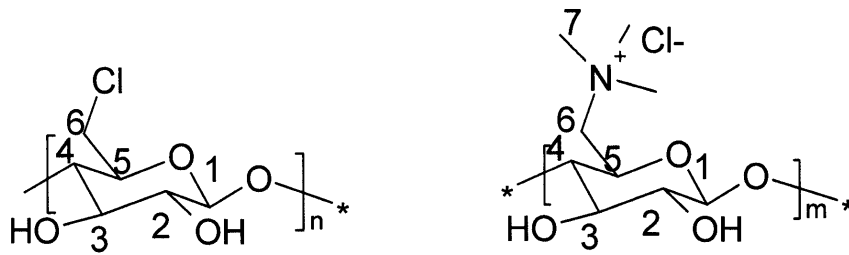
원소 분석의 결과

	아지도-셀룰로오스	Cl-셀룰로오스	이론
Cl:	5.7 %	18.0 %	0.0 %
C:	34.9 %	35.5 %	38.5 %
O:	34.0 %	38.6 %	34.2 %
N:	13.3 %	< 0.5 %	22.5 %
H:	5.1 %	5.1 %	4.9 %

도면

도면1

도 1: 클로로셀룰로오스 및 6-트리메틸암모늄-6-데옥시셀룰로오스 클로라이드 (A1) 의 구조



도면2

도 2: 클로로셀룰로오스 및 이의 트리메틸아민과의 반응 생성물의 ^{13}C CP-MAS NMR 스펙트럼

