

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6219834号
(P6219834)

(45) 発行日 平成29年10月25日 (2017.10.25)

(24) 登録日 平成29年10月6日 (2017.10.6)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 51/09 (2006.01)	C O 7 C 51/09
C O 7 C 57/045 (2006.01)	C O 7 C 57/045
C O 7 C 69/54 (2006.01)	C O 7 C 69/54 Z
C O 7 C 67/03 (2006.01)	C O 7 C 67/03
C O 8 G 63/08 (2006.01)	C O 8 G 63/08

請求項の数 52 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-538976 (P2014-538976)	(73) 特許権者	511046391
(86) (22) 出願日	平成24年10月25日 (2012.10.25)		ノボマー, インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2014-532650 (P2014-532650A)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02
(43) 公表日	平成26年12月8日 (2014.12.8)		114, ボストン, ボウディン スク
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/061791		エア 1, スイート 300
(87) 国際公開番号	W02013/063191	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開日	平成25年5月2日 (2013.5.2)		弁理士 山本 秀策
審査請求日	平成27年10月23日 (2015.10.23)	(74) 代理人	100113413
(31) 優先権主張番号	61/551,496		弁理士 森下 夏樹
(32) 優先日	平成23年10月26日 (2011.10.26)	(74) 代理人	100181674
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 飯田 貴敏
		(74) 代理人	100181641
			弁理士 石川 大輔
		(74) 代理人	230113332
			弁護士 山本 健策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシドからアクリレート生成のためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル酸の合成のための方法であって、

エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む原料流を提供するステップと、

前記原料流を、前記原料流が固体支持体上に支持される金属カルボニル化合物と接触させられ、前記原料流中のエチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラク톤を含むカルボニル化生成物流に変換される、第1の反応域に誘導するステップと、

前記カルボニル化生成物流を、前記カルボニル化生成物流が触媒と接触させられる、第2の反応域に誘導するステップであって、ここで、前記カルボニル化生成物流中のベータプロピオラク톤の少なくとも一部がアクリル酸を含むアクリル酸生成物流に変換され、前記カルボニル化生成物流からアクリル酸流への前記変換は、連続フロー形式で行われる、ステップと、

前記アクリル酸生成物流を前記第2の反応域から回収するステップと、

前記アクリル酸の少なくとも一部を前記アクリル酸生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

【請求項 2】

前記金属カルボニル化合物が、式 $[Q_v M_y (CO)_w]^x$ を有し、式中、

Q が、任意のリガンドであり、

v が、0 または安定な金属カルボニルを提供するような数であり、

M が、金属原子であり、

10

20

y が、1 以上 ~ 6 以下の整数であり、

w が、安定な金属カルボニルを提供するような数であり、

x が、- 3 以上 ~ + 3 以下の整数である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

x が、- 3 以上 ~ 0 以下の整数である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属カルボニル化合物が、アニオン性金属カルボニルを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記アニオン性金属カルボニル化合物が、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ 、 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ 、 $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ 、および $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ からなる群から選択される部分を含む、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記アニオン性金属カルボニル化合物が、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記アニオン性金属カルボニル化合物が、 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ を含む、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 8】

前記金属カルボニル化合物が、中性金属カルボニル化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記中性金属カルボニル化合物が、 $\text{Ti}(\text{CO})_7$ 、 $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Os}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、および $\text{Ni}(\text{CO})_4$ からなる群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記中性金属カルボニル化合物が、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記固体支持体が、無機固体を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記固体支持体が、シリカ、ガラス、ジルコニア、珪藻土、金属酸化物、金属塩、セラミック、粘土、分子篩、珪藻土 (kieselgur)、または二酸化チタンを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記固体支持体が、シリカゲルまたはガラスを含む、請求項 12 に記載の方法。

40

【請求項 14】

前記固体支持体が、セラミックを含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記固体支持体が、ポリマー支持体を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記ポリマー支持体が、ポリスチレン、ジビニルベンゼン、ポリビニルピリジン、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン、またはポリテトラフルオロエチレン、あるいはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

50

前記固体支持体が、カチオン交換樹脂またはアニオン交換樹脂を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

前記原料流中の一酸化炭素とエチレンオキシドの比が、約 1 : 1 ~ 約 100 : 1 である、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

前記原料流中の一酸化炭素とエチレンオキシドの比が、約 10 : 1 よりも大きい、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

前記原料流が、約 20 気圧 ~ 約 200 気圧の圧力で前記第 1 の反応域に提供される、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 21】

前記原料流が、約 50 ~ 約 200 の温度で前記第 1 の反応域に提供される、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

前記第 2 の反応域内の前記触媒が、酸を含む、請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

前記酸が、リン酸を含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記酸が、固体酸触媒を含む、請求項 22 または 23 に記載の方法。

20

【請求項 25】

前記第 2 の反応域中の触媒が、リン酸、五酸化リン、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、またはリン酸二ナトリウム、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 26】

前記カルボニル化生成物流が、気体流として前記第 2 の反応域に提供される、請求項 1 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

前記カルボニル化生成物流が、一酸化炭素をさらに含む、請求項 1 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 28】

前記カルボニル化生成物流が、未反応のエチレンオキシドを本質的に含まない、請求項 26 または 27 に記載の方法。

【請求項 29】

前記アクリル酸の少なくとも一部を分離するステップが、前記アクリル酸の少なくとも一部を濃縮することを含む、請求項 1 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

エチレンを酸化させて、前記エチレンオキシドを提供するステップをさらに含む、請求項 1 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 31】

エチレンを酸化させる前記ステップが、前記エチレンの少なくとも一部をエチレンオキシドに変換するのに好適な触媒の存在下、エチレン酸化反応器内でエチレンを酸素と接触させることと、エチレンオキシド流を前記エチレン酸化反応器から回収することと、前記エチレンオキシド流を一酸化炭素と混合して、前記原料流を提供することと、を含む、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

アクリレートエステル合成のための方法であって、

エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む原料流を提供するステップと、

前記原料流を、前記原料流が固体支持体上に支持される金属カルボニル化合物と接触

50

させられ、前記原料流中のエチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラクトンを含むカルボニル化生成物流に変換される、第1の反応域に誘導するステップと、

C₁₋₂₀ アルコールを、前記カルボニル化生成物流と混合するステップと、

前記カルボニル化生成物流および前記 C₁₋₂₀ アルコールを、前記カルボニル化生成物流および前記 C₁₋₂₀ アルコールが触媒と接触させられる、第2の反応域に誘導するステップであって、前記カルボニル化生成物流中のベータプロピオラクトンの少なくとも一部および前記 C₁₋₂₀ アルコールの少なくとも一部が対応するアクリル酸エステルを含むアクリル酸エステル生成物流へ変換され、アクリル酸エステル生成物流への前記変換は、連続フロー形式で行われるステップと、

前記アクリル酸エステル生成物流を前記第2の反応域から回収するステップと、

アクリレートエステルの少なくとも一部を前記アクリル酸エステル生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

【請求項33】

前記 C₁₋₂₀ アルコールが、C₁₋₈ アルコールである、請求項32に記載の方法。

【請求項34】

前記 C₁₋₈ アルコールが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、および2-エチルヘキサノールからなる群から選択される、請求項33に記載の方法。

【請求項35】

前記 C₁₋₈ アルコールが、メタノールを含む、請求項33に記載の方法。

【請求項36】

前記 C₁₋₈ アルコールが、ブタノールを含む、請求項33に記載の方法。

【請求項37】

前記固体支持体が、無機固体を含む、請求項32～36のいずれか1項に記載の方法。

【請求項38】

前記固体支持体が、シリカ、ガラス、ジルコニア、珪藻土、金属酸化物、金属塩、セラミック、粘土、分子篩、珪藻土 (kieselgur)、または二酸化チタンを含む、請求項32～36のいずれか1項に記載の方法。

【請求項39】

前記固体支持体が、シリカゲルまたはガラスを含む、請求項38に記載の方法。

【請求項40】

前記固体支持体が、セラミックを含む、請求項38に記載の方法。

【請求項41】

前記固体支持体が、ポリマー支持体を含む、請求項32～36のいずれか1項に記載の方法。

【請求項42】

前記ポリマー支持体が、ポリスチレン、ジビニルベンゼン、ポリビニルピリジン、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン、またはポリテトラフルオロエチレン、あるいはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項41に記載の方法。

【請求項43】

前記固体支持体が、カチオン交換樹脂またはアニオン交換樹脂を含む、請求項32～36のいずれか1項に記載の方法。

【請求項44】

アクリル酸の合成のための方法であって、

エチレン流を提供するステップと、

前記エチレン流を、触媒の存在下で酸素と接触させて、エチレンオキシド流を提供するステップと、

一酸化炭素を前記エチレンオキシド流に加えて、原料流を提供するステップと、

前記原料流を、前記原料流が固体支持体上に支持される金属カルボニル化合物と接触させられ、前記原料流中のエチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラクトン

10

20

30

40

50

を含むカルボニル化生成物流に変換される、第 1 の反応域に誘導するステップと、

前記カルボニル化生成物流を、前記カルボニル化生成物流が触媒と接触させられる、第 2 の反応域に誘導するステップであって、前記カルボニル化生成物流中のベータプロピオラク톤の少なくとも一部がアクリル酸を含むアクリル酸生成物流へ変換され、前記カルボニル化生成物流から前記アクリル酸生成物流への前記変換は、連続フロー形式で行われるステップと、

前記アクリル酸生成物流を前記第 2 の反応域から回収するステップと、

アクリル酸を前記アクリル酸生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

【請求項 4 5】

前記固体支持体が、無機固体を含む、請求項 4 4 に記載の方法。

10

【請求項 4 6】

前記固体支持体が、シリカ、ガラス、ジルコニア、珪藻土、金属酸化物、金属塩、セラミック、粘土、分子篩、珪藻土 (k i e s e l g u r)、または二酸化チタンを含む、請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記固体支持体が、シリカゲルまたはガラスを含む、請求項 4 6 に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記固体支持体が、セラミックを含む、請求項 4 6 に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記固体支持体が、ポリマー支持体を含む、請求項 4 4 に記載の方法。

20

【請求項 5 0】

前記ポリマー支持体が、ポリスチレン、ジビニルベンゼン、ポリビニルピリジン、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン、またはポリテトラフルオロエチレン、あるいはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記固体支持体が、カチオン交換樹脂またはアニオン交換樹脂を含む、請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記金属カルボニル化合物が、式 $[Q_v M_y (C O)_w]^x$ を有し、式中、

Q が、任意のリガンドであり、

30

v が、0 または安定な金属カルボニルを提供するような数であり、

M が、金属原子であり、

y が、1 以上 ~ 6 以下の整数であり、

w が、安定な金属カルボニルを提供するような数であり、

x が、- 3 以上 ~ + 3 以下の整数である、請求項 3 2 または 4 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、化学合成の分野に関する。より具体的には、本発明は、エポキシド原料のカルボニル化によるアクリル酸およびその誘導体の生成のための統合プロセスに関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

ベータラク톤は、大きな工業的可能性を有する化学化合物の分類である。

【0 0 0 3】

例えば、ベータラク톤類 (例えば、ベータプロピオラク톤 (B P L)) は、3 - ヒドロキシプロピオン酸およびそのエステル、プロパンジオール、アクリル酸、アクリレートエステルおよびアミド、無水コハク酸、コハク酸、ブタンジオール、ポリプロピオラクトン分解性ポリマー等を含む貴重な化学誘導体を生成する反応を受けることができる。それはまた、それ自体、医療製品を滅菌する特殊滅菌剤としていくつかの工業的用途を有する。

50

【 0 0 0 4 】

しかしながら、ベータプロピオラクトンは、選択的かつ高収率の様式で製造するのが困難であり、ヒト癌物質である可能性が高いことが見出されているため、この非常に興味深くかつ反応性である化学中間体の使用は制限されている。アクリル酸およびそのエステルの製造等の、そうでなければ経済的に魅力的なプロセスであった以前のいくつかの商業的用途は、その他の代替物を選択して徐々に廃止された。アクリル酸製造の場合、この業界は、プロピレン酸化に目を向けている。長年、プロピレンは低価格の原料であり、アクリル酸への代替経路にはあまり関心が向けられなかった。しかしながら、プロピレン生産は石油精製と密接に関係するため、その価格は原油価格によって変動する。プロピレンの有用性は、石油精製工業における他の生成物の需要によってさらに影響を受ける。結果として、プロピレンの価格は、近年急激に上昇している。この原動力が、アクリル酸に対する代替経路への興味を駆り立てている。アクリル酸の原料としてエチレンオキシド (E O) の使用は、E O が天然ガス生産から供給される安価なエチレン由来であり得るため、ますます魅力的である。E O のカルボニル化は、卓越した収率および選択性でベータプロピオラクトンを提供することができるが、この毒性化学物質の取り扱いおよび運搬の問題は、依然として残っている。

10

【 0 0 0 5 】

ベータブチロラクトンおよびその他の興味深いラクトン化学中間体を含む同様のラクトン類のほんの一例である、ベータプロピオラクトンの独特な化学特性をうまく利用するために、ベータプロピオラクトンの精製または分離が回避される統合プロセスを開発することが望ましい。

20

【 0 0 0 6 】

したがって、それらの中間体の分離をすることなく、ラクトン類のいくつかの危険物への潜在被爆を回避するために、ベータラクトンの統合生産および変換を提供しつつ、同時に、経済的に有利な生産を提供することは、本発明の広範な目的である。

【 0 0 0 7 】

商業的に、ベータプロピオラクトンは、これまで、ケテンとホルムアルデヒドとの反応によって生成されていた。ケテンの生成は、リン酸トリエチルの存在下、減圧下で、酢酸の高温 (7 0 0 ~ 7 5 0) での熱解離に基づいている。このケテンプロセスは、機械的に複雑であり、大量のエネルギーを消費し、大気への望ましくない排出物の源である。分離後、極めて反応性に富む単量体ケテンは、一般に、フリーデルクラフツ触媒とも称される塩化アルミニウム触媒の存在下でアルデヒド類と反応して、ベータラクトンを形成することができる。

30

【 0 0 0 8 】

ケテンとホルムアルデヒドの反応により、ベータプロピオラクトンを産出する。アセトアルデヒドとの反応は、ベータブチロラクトンを生成し、一方、クロトンアルデヒドとの反応は、ポリエステルを形成し、それを熱分解して、ソルビン酸を得る。塩化アルミニウムそれ自体は、無水塩化アルミニウムと水または塩基との潜在的に激しい反応を含む、その使用の多くの危険を有する。この非常に活性な触媒はまた、さらなる取り扱いの課題および労働者の被爆のさらなる機会を招く、所望のラクトン生成物から分離し、除去しなければならない多くの望ましくない副生成物の形成をもたらす。塩化アルミニウムのフリーデルクラフツ触媒の使用による一般的な問題は、多くの場合、反応において消耗されるものが、回収し、再生するのは非常に困難であり、通常、使用後、破壊されなければならないが、大量の腐食性廃棄物を生成することである。

40

【 0 0 0 9 】

したがって、ベータラクトンの生成、より具体的には、対応するエポキシド、具体的には、ベータプロピオラクトンの場合、エチレンオキシドのカルボニル化による中間体、ベータプロピオラクトンのためのより良好なプロセスに依存することは、有利である。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

50

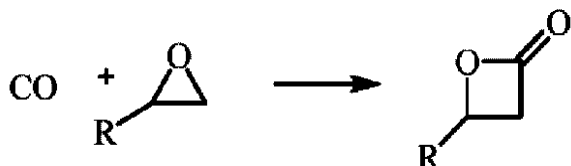
【 0 0 1 0 】

特定の実施形態において、本発明は、ベータラクトン（例えば、ベータプロピオラクトン）の誘導体の生成のための方法であって、それらの生成物を、例えば、多数の可能な貴重な誘導体の一例として、ベータプロピオラクトンからアクリル酸への変換を用いて、エチレンオキシドのカルボニル化によって統合することによる、方法を提供する。特定の実施形態において、本発明は、別々の中間生成物として、ベータプロピオラクトンを分離する必要なく、エチレンオキシドおよび一酸化炭素からアクリル酸およびそのエステルへの変換のための統合されたプロセスを提供する。

【 0 0 1 1 】

エチレンオキシド等のエポキシドに適用して、カルボニル化は、エポキシド環の同時開環、およびカルボニル（ $C=O$ ）官能基の形態で炭素の添加をもたらす、一般的な反応によりベータプロピオラクトンの形成をもたらす。

【 化 1 】

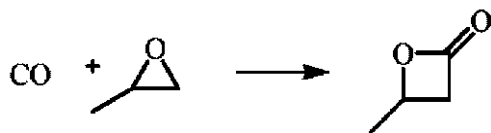


【 0 0 1 2 】

例には、

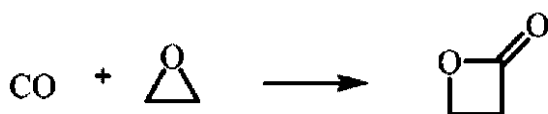
【 化 2 】

酸化プロピレン+CO → ベータブチロラクトン



【 化 3 】

エチレンオキシド+CO → ベータプロピオラクトン



が含まれる。

【 0 0 1 3 】

エポキシドのカルボニル化は、適度な温度および圧力で、金属カルボニル、最も一般的には、VIII族のカルボニル、具体的には、コバルトカルボニルによって触媒され得る。カルボニル化反応は、均一（すなわち、可溶性）触媒錯体か、または不均一（すなわち、固体支持体上で固定された活性コバルトカルボニル）触媒のいずれかを用いて、液相内で行うことができる。反応はまた、不均一の支持された形態のコバルト触媒を用いて、気相内で行うこともできる。

【 0 0 1 4 】

この目的が、アクリル酸またはアクリレートエステルの産生である場合、ベータプロピオラクトンは、それぞれ、熱分解またはアルコール分解される。一例は、ベータプロピオラクトンを、140 ~ 180 および 25 ~ 250 パールで、銅粉触媒を用いてリン酸と反応させて、アクリル酸を定量的に形成することであり、この反応は、水により触媒される場合がある。同じ反応が、アルコールの存在下で行われる場合、対応するアクリレートエステルが直接形成される。ベータプロピオラクトンの熱分解は、実際には、1957年から1974年の間で約35,000トン/年の精製されたアクリル酸およびそのエステルの Celanese Corporation の生産の基盤として使用された。その例では、ベータプロピオラクトンがまずホルムアルデヒドとケテンとの反応の生成物から分

10

20

30

40

50

離されたが、高純度の最終的なアクリル酸またはアクリレートエステル生成物の要求から、中間体ベータプロピオラク톤を高規格に精製することが必須となり、有害な中間体への労働者の被爆および環境放出の可能性があった。

【 0 0 1 5 】

本発明は、2つの反応ステップの直接連結を可能にする適切なカルボニル化および熱分解プロセスおよび条件を選択することにより、中間体ラク톤を分離することと関連する危険物質および費用の削減を可能にする。

【 0 0 1 6 】

特定の実施形態において、本発明のプロセスはまた、エチレンオキシドの形成を直接統合させて、この毒性および潜在的に暴露される中間体の分離および保存を回避することもできる。特定の実施形態において、本発明のプロセスは、第1の反応域内でエチレンオキシドに変換されるエチレンガスによって供給され、第1の域からのエチレンオキシドは、カルボニル化し、BPLを得る、第2の反応域に供給され、第2の反応域からの流出物は、BPLがアクリル酸または関連アクリレート誘導体に変換される、第3の段階に供給される。

10

【 0 0 1 7 】

特定の実施形態において、本発明は、アクリル酸の合成のための方法であって、エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、当該原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、当該エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラク톤を含むカルボニル化生成物流に変換される、第1の反応域に誘導するステップと、

20

当該カルボニル化生成物流を、それがベータプロピオラク톤からアクリル酸への変換を触媒する触媒と接触させられる、第2の反応域に誘導するステップと、

アクリル酸生成物流を当該第2の反応域から回収するステップと、

アクリル酸を当該生成物流から分離するステップと、を含む、方法を提供する。

【 0 0 1 8 】

他の実施形態において、本発明は、ポリプロピオラク톤の合成のための方法であって、

エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、

当該原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、当該エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラク톤を含む生成物流に変換される、第1の反応域に誘導するステップと、

30

ベータプロピオラク톤を含む当該生成物流を、好適な任意の溶媒および重合触媒を含有する重合反応器に誘導するステップと、

ポリプロピオラク톤生成物流を当該重合反応器から回収するステップと、

ポリプロピオラク톤を当該生成物流から分離するステップと、を含む、方法を提供する。

【 0 0 1 9 】

別の実施形態において、本発明は、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸塩の合成のための方法であって、

40

エナンチオ濃縮された酸化プロピレンおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、

当該原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、当該酸化プロピレンの少なくとも一部がベータブチロラク톤を含む生成物流に変換される、第1の反応域に誘導するステップと、

ベータブチロラク톤を含む当該生成物流を、任意の溶媒および重合触媒を含有する重合反応器に誘導するステップと、

ポリ-3-ヒドロキシ酪酸塩生成物流を当該重合反応器から回収するステップと、

ポリ-3-ヒドロキシ酪酸塩を当該生成物流から分離するステップと、を含む、方法を提供する。

50

特定の実施形態では、例えば以下が提供される：

(項目 1)

アクリル酸の合成のための方法であって、

エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、

前記原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、前記エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラク톤を含むカルボニル化生成物流に変換される、第 1 の反応域に誘導するステップと、

前記カルボニル化生成物流を、それが前記ベータプロピオラク톤からアクリル酸への変換を触媒する触媒と接触させられる、第 2 の反応域に誘導するステップと、

アクリル酸生成物流を前記第 2 の反応域から回収するステップと、

アクリル酸を前記生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

10

(項目 2)

前記カルボニル化生成物流に、それが前記第 2 の反応域に入る前に水を加えるステップをさらに含む、項目 1 に記載の方法。

(項目 3)

前記エチレンオキシドからベータプロピオラク톤への変換が、気相反応である、項目 1 に記載の方法。

(項目 4)

前記金属カルボニル化合物が、式 $[QM_y(CO)_w]^x$ を有し、式中、

Q が、任意のリガンドであるか、または 1 つを超えるリガンドであって、必ずしも存在が必要ではなく、

M が、金属原子であり、

y が、1 以上 ~ 6 以下の整数であり、

w が、前記安定な金属カルボニルを提供するような数であり、

x が、- 3 以上 ~ + 3 以下の整数である、項目 1 に記載の方法。

20

(項目 5)

前記金属カルボニル化合物が、アニオン性金属カルボニルを含む、項目 1 に記載の方法。

(項目 6)

前記アニオン性金属カルボニル化合物が、 $[Co(CO)_4]^-$ 、 $[Ti(CO)_6]^{2-}$ 、 $[V(CO)_6]^-$ 、 $[Rh(CO)_4]^-$ 、 $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Os(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ 、 $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ 、 $[Tc(CO)_5]^-$ 、 $[Re(CO)_5]^-$ 、および $[Mn(CO)_5]^-$ からなる群から選択される部分を含む、項目 5 に記載の方法。

30

(項目 7)

前記アニオン性金属カルボニル化合物が、 $[Co(CO)_4]^-$ を含む、項目 5 に記載の方法。

(項目 8)

前記アニオン性金属カルボニル化合物が、 $[Rh(CO)_4]^-$ を含む、項目 5 に記載の方法。

40

(項目 9)

前記金属カルボニル化合物が、中性金属カルボニル化合物を含む、項目 1 に記載の方法。

(項目 10)

前記中性金属カルボニル化合物が、 $Ti(CO)_7$ 、 $V_2(CO)_{12}$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Tc_2(CO)_{10}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Ru(CO)_5$ 、 $Os(CO)_5$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Os_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、および $Ni(CO)_4$ からなる群から選択される、項目 9 に記載の方法。

50

- (項目 1 1)
前記中性金属カルボニル化合物が、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を含む、項目 9 に記載の方法。
- (項目 1 2)
前記金属カルボニル化合物が、固体を含む、項目 1 に記載の方法。
- (項目 1 3)
前記金属カルボニル化合物が、固体上に支持される、項目 1 に記載の方法。
- (項目 1 4)
前記固体支持体が、無機固体およびポリマー支持体からなる群から選択される、項目 1 3 に記載の方法。
- (項目 1 5)
前記固体支持体が、シリカ、ガラス、アルミナ、ジルコニア、珪藻土、金属酸化物、金属塩、セラミック、粘土、分子篩、珪藻土 (k i e s e l g u r)、および二酸化チタンからなる群から選択される、項目 1 3 に記載の方法。 10
- (項目 1 6)
前記固体支持体が、シリカゲル、アルミナ、およびガラスからなる群から選択される、項目 1 3 に記載の方法。
- (項目 1 7)
前記原料流中の一酸化炭素とエチレンオキシドの比が、約 1 : 1 ~ 約 1 0 0 : 1 である、項目 1 に記載の方法。
- (項目 1 8)
前記原料流中の一酸化炭素とエチレンオキシドの比が、約 1 0 : 1 よりも大きい、項目 1 に記載の方法。 20
- (項目 1 9)
前記原料流が、約 2 0 ~ 約 2 0 0 気圧の圧力で前記第 1 の反応域に提供される、項目 1 に記載の方法。
- (項目 2 0)
前記原料流が、約 5 0 ~ 約 2 0 0 の温度で前記第 1 の反応域に提供される、項目 1 に記載の方法。
- (項目 2 1)
前記第 2 の反応域内の前記触媒が、酸を含む、項目 1 に記載の方法。 30
- (項目 2 2)
前記酸が、リン酸を含む、項目 2 1 に記載の方法。
- (項目 2 3)
前記酸が、固体酸触媒を含む、項目 2 1 に記載の方法。
- (項目 2 4)
前記カルボニル化生成物流が、気体流として前記第 2 の反応域に提供される、項目 1 に記載の方法。
- (項目 2 5)
前記カルボニル化生成物流が、ベータプロピオラクトンと一酸化炭素の混合物を含む、項目 2 4 に記載の方法。 40
- (項目 2 6)
前記カルボニル化生成物流が、未反応のエチレンオキシドを本質的に含まない、項目 2 4 に記載の方法。
- (項目 2 7)
前記アクリル酸を分離するステップが、前記アクリル酸を濃縮することを含む、項目 1 に記載の方法。
- (項目 2 8)
エチレングスを酸化させて、前記エチレンオキシド原料流を提供するステップをさらに含む、項目 1 に記載の方法。
- (項目 2 9) 50

エチレンガスを酸化させる前記ステップが、前記エチレンの少なくとも一部をエチレンオキシドに変換するのに好適な触媒の存在下、エチレン酸化反応器内でエチレンを酸素と接触させることと、気体エチレンオキシド流を前記エチレン酸化反応器から回収することと、前記気体エチレンオキシド流を一酸化炭素と混合して、前記原料流を提供することと、を含む、項目 28 に記載の方法。

(項目 30)

アクリレートエステルの合成のための方法であって、

エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、

前記原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、前記エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラクトンを含む生成物流に変換される、第 1 の反応域に誘導するステップと、

C₁ - 8 アルコールを、ベータプロピオラクトンを含む前記生成物流に加えるステップと、

ベータプロピオラクトンおよび前記 C₁ - 8 アルコールを含む前記生成物流を、それがベータプロピオラクトンおよび前記 C₁ - 8 アルコールから対応するアクリル酸エステルへの変換を触媒する触媒と接触させられる、第 2 の反応域に誘導するステップと、

アクリル酸エステル生成物流を前記第 2 の反応域から回収するステップと、

アクリレートエステルを前記生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

(項目 31)

前記 C₁ - 8 アルコールが、

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、および 2 - エチルヘキサノールからなる群から選択される、項目 30 に記載の方法。

(項目 32)

前記 C₁ - 8 アルコールが、メタノールを含む、項目 30 に記載の方法。

(項目 33)

前記 C₁ - 8 アルコールが、ブタノールを含む、項目 30 に記載の方法。

(項目 34)

ポリプロピオラクトンの合成のための方法であって、

エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、

前記原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、前記エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラクトンを含む生成物流に変換される、第 1 の反応域に誘導するステップと、

ベータプロピオラクトンを含む前記生成物流を、好適な溶媒および重合触媒を含有する重合反応器に誘導するステップと、

ポリプロピオラクトン生成物流を前記重合反応器から回収するステップと、

ポリプロピオラクトン生成物流を前記生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

(項目 35)

ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸塩の合成のための方法であって、

エナンチオ濃縮された酸化プロピレンおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、

前記原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、前記酸化プロピレンの少なくとも一部がベータブチロラクトンを含む生成物流に変換される、第 1 の反応域に誘導するステップと、

ベータブチロラクトンを含む前記生成物流を、溶媒および重合触媒を含有する重合反応器に誘導するステップと、

ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸塩の生成物流を前記重合反応器から回収するステップと、

ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸塩生成物流を前記生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

。

(項目 36)

10

20

30

40

50

前記金属カルボニル化合物が、固体を含む、項目 30、34、または 35 のいずれかに記載の方法。

(項目 37)

前記金属カルボニル化合物が、固体上に支持される、項目 30、34、または 35 のいずれかに記載の方法。

(項目 38)

前記固体支持体が、無機固体およびポリマー支持体からなる群から選択される、項目 30、34、または 35 のいずれかに記載の方法。

(項目 39)

前記固体支持体が、シリカ、ガラス、アルミナ、ジルコニア、珪藻土、金属酸化物、金属塩、セラミック、粘土、分子篩、珪藻土 (kieselgur)、および二酸化チタンからなる群から選択される、項目 30、34、または 35 のいずれかに記載の方法。

(項目 40)

アクリル酸の合成のための方法であって、

エチレン流を提供するステップと、

前記エチレン流を、触媒の存在下で酸素と接触させて、エチレンオキシド流を提供するステップと、

一酸化炭素を前記エチレンオキシド流に加えて、原料流を提供するステップと、

前記原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、前記エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラクトンを含むカルボニル化生成物流に変換される、第 1 の反応域に誘導するステップと、

前記カルボニル化生成物流を、それがベータプロピオラクトンからアクリル酸への変換を触媒する触媒と接触させられる、第 2 の反応域に誘導するステップと、

アクリル酸生成物流を前記第 2 の反応域から回収するステップと、

アクリル酸を前記生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

(項目 41)

前記エチレンオキシドが、前記酸化ステップと前記第 1 の反応域との間の気相内に実質的に残存する、項目 40 に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図 1】支持触媒を用いた、エポキシドからベータラクトンの生成のためのプロセスの概略図を示す。

【図 2】カルボニル化反応器の未反応の原料下流を捕捉するために提供される支持触媒を用いた、エポキシドからベータラクトンの生成のためのプロセスの概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

定義

特定の官能基および化学用語の定義は、以下により詳細に記載される。本発明の目的のために、化学元素は、CAS バージョン、Handbook of Chemistry and Physics、第 75 版の内表紙の元素周期表に従って特定され、特定の官能基は、概してそこに記載される通りに定義される。さらに、有機化学の一般的原理、ならびに特定の官能部分および反応性は、Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999、Smith and March March's Advanced Organic Chemistry, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001、Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989、Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis,

3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987に記載され、これらの各々の内容全体が、参照により本明細書に組み込まれる。

【0022】

本発明の特定の化合物は1つ以上の不斉中心を含むことができ、よって、種々の立体異性体形態、例えば、鏡像異性体および/またはジアステレオマーとして存在することができる。したがって、本発明の化合物およびその組成物は、個々の鏡像異性体、ジアステレオマー、もしくは幾何異性体の形態であってもよい、または立体異性体の混合物の形態であってもよい。特定の実施形態において、本発明の化合物は、エナンチオピュアな化合物である。特定の実施形態において、鏡像異性体またはジアステレオマーの混合物が提供される。

10

【0023】

さらに、本明細書に記載される特定の化合物は、別段の指定のない限り、Z異性体またはE異性体のいずれかとして存在することができる1つ以上の二重結合を有し得る。本発明は、実質的に他の異性体を含まない個別の異性体として、また代替として、種々の異性体の混合物、例えば、鏡像異性体のラセミ混合物としての化合物をさらに包含する。

【0024】

本明細書で使用される場合、「異性体」という用語は、ありとあらゆる幾何異性体および立体異性体を含む。例えば、「異性体」は、本発明の範囲内に含まれるような、シス-およびトランス-異性体、E-およびZ-異性体、R-およびS-鏡像異性体、ジアステレオマー、(D)-異性体、(L)-異性体、それらのラセミ混合体、ならびにそれらの他の混合物を含む。例えば、立体異性体は、いくつかの実施形態において、1つ以上の対応する立体異性体を実質的に含まずに提供されてもよく、「立体化学的に濃縮された」と称されてもよい。

20

【0025】

特定の鏡像異性体が好ましい場合、いくつかの実施形態において、反対の鏡像異性体を実質的に含まずに提供されてもよく、「光学的に濃縮された」と称されてもよい。本明細書で使用される場合、「光学的に濃縮された」は、化合物が著しく高い割合の1つの鏡像異性体から構成されることを意味する。特定の実施形態において、化合物は、少なくとも約90重量%の好ましい鏡像異性体から構成される。他の実施形態において、化合物は、少なくとも約95重量%、98重量%、または99重量%の好ましい鏡像異性体から構成される。好ましい鏡像異性体は、キラル高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)ならびにキラル塩の形成および結晶化を含む当業者に既知の任意の方法によってラセミ混合物から分離され得るか、または不斉合成によって調製され得る。例えば、Jacques, et al., Enantiomers, Racemates and Resolutions (Wiley Interscience, New York, 1981)、Willem, S.H., et al., Tetrahedron 33:2725 (1977)、Elie, E.L. Stereochemistry of Carbon Compounds (McGraw-Hill, NY, 1962)、Willem, S.H. Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions p.268 (E.L. Elie, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972)を参照のこと。

30

40

【0026】

本明細書で使用される場合、「ハロ」または「ハロゲン」という用語は、フッ素(フルオロ、-F)、塩素(クロロ、-Cl)、臭素(ブロモ、-Br)、およびヨウ素(ヨード、-I)から選択される原子を指す。

【0027】

本明細書で使用される場合、「脂肪族」または「脂肪族基」という用語は、直鎖(すなわち、分岐していない)、分岐、または環状(縮合、架橋、およびスピロ縮合多環式を含

50

む)であってもよく、かつ、完全に飽和していてもよいが、または1つ以上の不飽和単位を含有してもよいが、芳香族ではない、炭化水素部分を意味する。別段の定めがない限り、脂肪族基は、1～30個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、脂肪族基は、1～12個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、脂肪族基は、1～8個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、脂肪族基は、1～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、脂肪族基は、1～5個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、脂肪族基は、1～4個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、脂肪族基は、1～3個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、脂肪族基は、1～2個の炭素原子を含有する。好適な脂肪族基としては、直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、およびアルキニル基、ならびにそれらのハイブリッド、例えば、(シクロアルキル)アルキル、(シクロアルケニル)アルキル、または(シクロアルキル)アルケニル等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0028】

本明細書で使用される場合、「不飽和」という用語は、ある部分が1つ以上の二重結合または三重結合を有することを意味する。

【0029】

単独で、またはより大きい部分の一部として用いられる「脂環式」、「炭素環」、または「炭素環式」という用語は、3～12員を有する、本明細書に記載されるような飽和または部分的に不飽和の環状脂肪族の単環式または二環式の環系を指し、該脂肪族環系は、上に定義され、本明細書に記載されるように任意に置換される。脂環式基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘプチル、シクロヘプテニル、シクロオクチル、シクロオクテニル、およびシクロオクタジエニルが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、シクロアルキルは、3～6個の炭素を有する。「脂環式」、「炭素環」、または「炭素環式」という用語はまた、ラジカルまたは結合点が脂肪族環の上にあるデカヒドロナフチルまたはテトラヒドロナフチル等の、1つ以上の芳香族環または非芳香族環に縮合された脂肪族環を含む。特定の実施形態において、「3～8員炭素環」という用語は、3～8員の飽和または部分的に不飽和の単環式炭素環式環を指す。特定の実施形態において、「3～14員炭素環」および「 C_{3-14} 炭素環」という用語は、3～8員の飽和もしくは部分的に不飽和の単環式炭素環式環、または7～14員の飽和もしくは部分的に不飽和の多環式炭素環式環を指す。特定の実施形態において、「 C_{3-20} 炭素環」という用語は、3～8員の飽和もしくは部分的に不飽和の単環式炭素環式環、または7～20員の飽和もしくは部分的に不飽和の多環式炭素環式環を指す。

20

30

【0030】

本明細書で使用される場合、「アルキル」という用語は、単一の水素原子を除去することにより、1～6個の炭素原子を含有する脂肪族部分由来の、飽和した、直鎖または分岐鎖の炭化水素ラジカルを指す。別段の定めがない限り、アルキル基は、1～12個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、アルキル基は、1～8個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、アルキル基は、1～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1～5個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1～4個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、アルキル基は、1～3個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1～2個の炭素原子を含有する。アルキルラジカルの例としては、メチル、エチル、*n*プロピル、イソプロピル、*n*ブチル、イソブチル、*sec*ブチル、*sec*ペンチル、イソペンチル、*tert*ブチル、*n*ペンチル、ネオペンチル、*n*ヘキシル、*sec*ヘキシル、*n*ヘプチル、*n*オクチル、*n*デシル、*n*ウンデシル、ドデシル等が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0031】

本明細書で使用される場合、「アルケニル」という用語は、単一の水素原子を除去することにより、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する直鎖または分岐鎖の脂肪族部

50

分由来の一価の基を意味する。別段の定めがない限り、アルケニル基は、2～12個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、アルケニル基は、2～8個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、アルケニル基は、2～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルケニル基は、2～5個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルケニル基は、2～4個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルケニル基は、2～3個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルケニル基は、2個の炭素原子を含有する。アルケニル基は、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、1-メチル-2-ブテン-1-イル等を含む。

【0032】

本明細書で使用される場合、「アルキニル」という用語は、単一の水素原子を除去することにより、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を有する直鎖または分枝鎖の脂肪族部分から誘導される一価の基を指す。別段の定めがない限り、アルキニル基は、2～12個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、アルキニル基は、2～8個の炭素原子を含有する。特定の実施形態において、アルキニル基は、2～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキニル基は、2～5個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキニル基は、2～4個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキニル基は、2～3個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキニル基は、2個の炭素原子を含有する。代表的なアルキニル基としては、エチニル、2-プロピニル(プロパルギル)、1-プロピニル等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】

単独で、または「アラルキル」、「アラルコキシ」、もしくは「アリールオキシアルキル」等のより大きい部分の一部として用いられる「アリール」という用語は、合計で5～20環員を有する単環式および多環式の環系を指し、該系内の少なくとも1つの環は芳香族であり、該系内の各々の環は3～12環員を含有する。「アリール」という用語は、「アリール環」という用語と相互交換可能に用いてもよい。本発明の特定の実施形態において、「アリール」とは、1つ以上の置換基を担持し得る、フェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラシル等が挙げられるが、これらに限定されない芳香族環系を指す。また、本明細書で使用される場合、芳香族環が1つ以上のさらなる環に縮合された基、例えば、ベンゾフラニル、インダニル、フタルイミジル、ナフチミジル(naphthimidyl)、フェナントリジニル、またはテトラヒドロナフチル等も、「アリール」という用語の範囲内に含まれる。特定の実施形態において、「6～10員アリール」および「C₆₋₁₀アリール」という用語は、フェニルまたは8～10員の多環式アリール環を指す。特定の実施形態において、「6～12員アリール」という用語は、フェニルまたは8～12員の多環式アリール環を指す。特定の実施形態において、「C₆₋₁₄アリール」という用語は、フェニルまたは8～14員の多環式アリール環を指す。

【0034】

単独で、またはより大きい部分、例えば、「ヘテロアラルキル」もしくは「ヘテロアラルコキシ」の一部として用いられる「ヘテロアリール」および「ヘテロアル-(heteroar-)」という用語は、5～14個の環原子、好ましくは5個、6個、または9個の環原子を有する基；環状のアレイにおいて共有される6個、10個、または14個の電子を有する基；および、炭素原子に加えて、1～5個のヘテロ原子を有する基を指す。「ヘテロ原子」という用語は、窒素、酸素、または硫黄を指し、窒素または硫黄の任意の酸化形態、および塩基性窒素の任意の四級化形態を含む。ヘテロアリール基としては、チエニル、フラニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、チアジアゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、インドリジニル、プリニル、ナフチリジニル、ベンゾフラニル、およびプテリジニルが挙げられるが、これらに限定されない。「ヘテロアリール」および「ヘテロアル-(heteroar-)」という用語はまた、本明細書で使用される場合、ラジカルまたは結合点が芳香族複素環

上にある、芳香族複素環が1つ以上のアリール、脂環式、またはヘテロシクリル環に縮合された基も含む。非限定的な例としては、インドリル、イソインドリル、ベンゾチエニル、ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、4H-キノリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、およびピリド[2,3-b]-1,4-オキサジン-3(4H)-オンが挙げられる。ヘテロアリール基は、単環式であっても、または二環式であってもよい。「ヘテロアリール」という用語は、「ヘテロアリール環」、「ヘテロアリール基」、または「ヒエテロ芳香族」という用語と相互交換可能に用いられてもよく、これらの用語のいずれも任意に置換される環を含む。「ヘテロアルキル」という用語は、アルキルおよびヘテロアリール部が独立して、任意に置換されるヘテロアリールによって置換されるアルキル基を指す。特定の実施形態において、「5～10員のヘテロアリール」という用語は、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する5～6員のヘテロアリール環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する8～10員の二環式ヘテロアリール環を指す。特定の実施形態において、「5～12員のヘテロアリール」という用語は、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する5～6員のヘテロアリール環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する8～12員の二環式ヘテロアリール環を指す。

【0035】

本明細書で使用される場合、「ヘテロ環」、「ヘテロシクリル」、「複素環式ラジカル」、および「複素環式環」という用語は、相互交換可能に用いられ、飽和または部分的に不飽和のいずれかであり、炭素原子に加えて、上に定義されるように1個以上の、好ましくは1～4個のヘテロ原子を有する、安定な5～7員の単環式複素環式部分または7～14員の二環式複素環式部分を指す。複素環の環原子に関連して使用される場合、「窒素」という用語は、置換された窒素を含む。一例として、酸素、硫黄、もしくは窒素から選択される0～3個のヘテロ原子を有する飽和または部分的に不飽和の環において、窒素は、N(3,4-ジヒドロ-2H-ピロリル等の場合)、NH(ピロリジニル等の場合)、または⁺NR(N-置換ピロリジニル等の場合)であってよい。いくつかの実施形態において、「3～7員の複素環」という用語は、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～2個のヘテロ原子を有する、3～7員の飽和または部分的に不飽和の単環式複素環式環を指す。いくつかの実施形態において、「3～8員の複素環」という用語は、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～2個のヘテロ原子を有する、3～8員の飽和または部分的に不飽和の単環式複素環式環を指す。いくつかの実施形態において、「3～12員の複素環」という用語は、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～2個のヘテロ原子を有する、3～8員の飽和または部分的に不飽和の単環式複素環式環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する、7～12員の飽和または部分的に不飽和の多環式複素環式環を指す。いくつかの実施形態において、「3～14員の複素環」という用語は、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～2個のヘテロ原子を有する、3～8員の飽和または部分的に不飽和の単環式複素環式環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する、7～14員の飽和または部分的に不飽和の多環式複素環式環を指す。

【0036】

複素環式環は、安定な構造を生じる任意のヘテロ原子または炭素原子においてそのペンダント基に結合されてもよく、環原子のうちのいずれかが任意に置換されてもよい。そのような飽和または部分的に不飽和の複素環式ラジカル为例としては、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチエニル、ピロリジニル、ピロリドニル、ピペリジニル、ピロリニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、デカヒドロキノリニル、オキサ

ゾリジニル、ピペラジニル、ジオキサニル、ジオキサソラニル、ジアゼピニル、オキサアゼピニル、チアアゼピニル、モルホリニル、およびキヌクリジニルが挙げられるが、これらに限定されない。「複素環」、「ヘテロシクリル」、「ヘテロシクリル環」、「複素環式基」、「複素環式部分」、および「複素環式ラジカル」という用語は、本明細書において相互交換可能に用いられ、かつヘテロシクリル環が、例えば、インドリニル、3H-インドリル、クロマニル、フェナンチリジニル、またはテトラヒドロキノリニル等の、1つ以上のアリール、ヘテロアリール、またはシクロ脂環族環に縮合された基であって、このラジカルまたは結合点がヘテロシクリル環上にある基も含む。ヘテロシクリル基は、単環式であっても、または二環式であってもよい。「ヘテロシクリルアルキル」という用語は、ヘテロシクリルによって置換されたアルキル基であって、アルキルおよびヘテロシクリル部分が独立して任意に置換されたアルキル基を指す。

10

【0037】

本明細書に使用する場合、「部分的に不飽和の」という用語は、少なくとも1つの二重結合または三重結合を含む環部分を指す。「部分的に不飽和の」という用語は、複数の不飽和部位を有する環を包含することが意図されるが、本明細書に定義されるように、アリールまたはヘテロアリール部分を含むことは意図されない。

【0038】

本明細書に記載されるような合成方法は、様々な保護基を利用することができることを、当業者は認識されよう。本明細書で使用される場合、「保護基」という用語とは、特定の官能部分、例えば、O、S、またはNが、覆われる、またはブロックされ、必要に応じて、反応が、多官能化合物において別の反応部位で選択的に行われ得ることを意味する。いくつかの実施形態において、保護基は、良好な収率で選択的に反応して、計画される反応に安定である保護基質を得、この保護基は、他の官能基を攻撃しない、容易に入手可能な、好ましくは非毒性試薬により、好ましくは選択的に除去することができ、この保護基は、分離可能な誘導体を（より好ましくは、新規の立体中心を生成することなく）形成し、この保護基は、好ましくは、さらなる反応部位を回避するために、最低限のさらなる官能性を有する。限定されない例として、ヒドロキシ保護基としては、メチル、メトキシメチル(MOM)、メチルチオメチル(MTM)、t-ブチルチオメチル、(フェニルジメチルシリル)メトキシメチル(SMOM)、ベンジルオキシメチル(BOM)、p-メトキシベンジルオキシメチル(PMBM)、(4-メトキシフェノキシ)メチル(p-AOM)、グアイアコールメチル(GUM)、t-ブトキシメチル、4-ペンテニルオキシメチル(POM)、シロキシメチル、2-メトキシエトキシメチル(MEM)、2,2,2-トリクロロエトキシメチル、ビス(2-クロロエトキシ)メチル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル(SEMOR)、テトラヒドロピラニル(THP)、3-プロモテトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル、1-メトキシシクロヘキシル、4-メトキシテトラヒドロピラニル(MTHP)、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル、4-メトキシテトラヒドロチオピラニルS、S-ジオキシド、1-[(2-クロロ-4-メチル)フェニル] - 4-メトキシピペリジン - 4-イル(CTMP)、1,4-ジオキサン - 2-イル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフラニル、2,3,3a,4,5,6,7,7a-オクタヒドロ-7,8,8-トリメチル-4,7-メタノベンゾフラン-2-イル、1-エトキシエチル、1-(2-クロロエトキシ)エチル、1-メチル-1-メトキシエチル、1-メチル-1-ベンジルオキシエチル、1-メチル-1-ベンジルオキシ-2-フルオロエチル、2,2,2-トリクロロエチル、2-トリメチルシリルエチル、2-(フェニルセレニル)エチル、t-ブチル、アリール、p-クロロフェニル、p-メトキシフェニル、2,4-ジニトロフェニル、ベンジル、p-メトキシベンジル、3,4-ジメトキシベンジル、o-ニトロベンジル、p-ニトロベンジル、p-ハロベンジル、2,6-ジクロロベンジル、p-シアノベンジル、p-フェニルベンジル、2-ピコリル、4-ピコリル、3-メチル-2-ピコリルN-オキシド、ジフェニルメチル、p,p'-ジニトロベンズヒドリル、5-ジベンゾスベリル、トリフェニルメチル、ナフチルジフェニルメチル、p-メトキシフェニルジフェニルメチル、ジ(p-メトキ

20

30

40

50

シフェニル)フェニルメチル、トリ(p-メトキシフェニル)メチル、4-(4'-プロモフェナシルオキシフェニル)ジフェニルメチル、4,4',4''-トリス(4,5-ジクロロフタルイミドフェニル)メチル、4,4',4''-トリス(レプリノイルオキシフェニル)メチル、4,4',4''-トリス(ベンゾイルオキシフェニル)メチル、3-(イミダゾール-1-イル)ビス(4',4''-ジメトキシフェニル)メチル、1,1-ビス(4-メトキシフェニル)-1'-ピレニルメチル、9-アントリル、9-(9-フェニル)キサントニル、9-(9-フェニル-10-オキソ)アントリル、1,3-ベンゾジチオラン-2-イル、ベンズイソチアゾリルS,S-ジオキシド、トリメチルシリル(TMS)、トリエチルシリル(TEs)、トリイソプロピルシリル(TIPS)、ジメチルイソプロピルシリル(IPDMS)、ジエチルイソプロピルシリル(DEIPS)、ジメチルテキシルシリル、t-ブチルジメチルシリル(TBDMS)、t-ブチルジフェニルシリル(TBDPS)、トリベンジルシリル、トリ-p-キシリルシリル、トリフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル(DPMS)、t-ブチルメトキシフェニルシリル(TBMPS)、ホルメート、ベンゾイルホルメート、アセテート、クロロアセテート、ジクロロアセテート、トリクロロアセテート、トリフルオロアセテート、メトキシアセテート、トリフェニルメトキシアセテート、フェノキシアセテート、p-クロロフェノキシアセテート、3-フェニルプロピオネート、4-オキソペンタノエート(レプリネート)、4,4-(エチレンジチオ)ペンタノエート(レプリノイルジチオアセタール)、ピバロエート、アダマントエート、クロトネート、4-メトキシクロトネート、ベンゾエート、p-フェニルベンゾエート、2,4,6-トリメチルベンゾエート(メシトエート)、アルキルメチルカーボネート、9-フルオレニルメチルカーボネート(Fmoc)、アルキルエチルカーボネート、アルキル2,2,2-トリクロロエチルカーボネート(Troc)、2-(トリメチルシリル)エチルカーボネート(TMSEC)、2-(フェニルスルホニル)エチルカーボネート(Psec)、2-(トリフェニルホスホニオ)エチルカーボネート(Peoc)、アルキルイソブチルカーボネート、アルキルビニルカーボネート、アルキルアリルカーボネート、アルキルp-ニトロフェニルカーボネート、アルキルベンジルカーボネート、アルキルp-メトキシベンジルカーボネート、アルキル3,4-ジメトキシベンジルカーボネート、アルキルo-ニトロベンジルカーボネート、アルキルp-ニトロベンジルカーボネート、アルキルS-ベンジルチオカーボネート、4-エトキシ-1-ナフトチルカーボネート、メチルジチオカーボネート、2-ヨードベンゾエート、4-アジドブチレート、4-ニトロ-4-メチルペンタノエート、o-(ジプロモメチル)ベンゾエート、2-ホルミルベンゼンスルホネート、2-(メチルチオメトキシ)エチル、4-(メチルチオメトキシ)ブチレート、2-(メチルチオメトキシメチル)ベンゾエート、2,6-ジクロロ-4-メチルフェノキシアセテート、2,6-ジクロロ-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノキシアセテート、2,4-ビス(1,1-ジメチルプロピル)フェノキシアセテート、クロロジフェニルアセテート、イソブチレート、モノスクシノエート、(E)-2-メチル-2-ブテノエート、o-(メトキシカルボニル)ベンゾエート、-ナフトエート、ニトレート、アルキルN,N,N',N'-テトラメチルホスホロジアミデート、アルキルN-フェニルカルバメート、ボレート、ジメチルホスフィノチオイル、アルキル2,4-ジニトロフェニルスルフェネート、スルフェート、メタンスルホネート(メシレート)、ベンジルスルホネート、およびトシレート(Ts)が挙げられる。例示的な保護基が本明細書に詳細されるが、本開示は、これらの保護基に限定されることを意図せずに、むしろ、様々なさらなる同等の保護基が、上記基準を使用して容易に特定でき、本開示の方法において利用できることを理解されよう。さらに、Greene and Wuts(以下)に様々な保護基が記載されている。

【0039】

本明細書に記載される場合、本発明の化合物は、「任意に置換された」部分を含有してもよい。一般的に、「任意に」という用語が前にあるうとなかろうと、「置換された」という用語は、指定された部分の1つ以上の水素が好適な置換基で置き換えられていること

10

20

30

40

50

を意味する。別段の指定のない限り、「任意に置換された」基は、その基の置換可能な各位置で好適な置換基を有してもよく、任意の所与の構造における1つを超える位置が、特定された基から選択される1つを超える置換基で置換されてもよい場合、置換基は、すべての位置で、同一であるか、または異なるかのいずれかであってよい。本発明によって想定される置換基の組み合わせは、好ましくは、安定なまたは化学的に実現可能な化合物の形成をもたらすものである。本明細書で使用される場合、「安定な」という用語は、これらの生成、検出、また特定の実施形態において、これらの回収、精製、および本明細書に開示される目的のうちの1つ以上のための使用を可能にする条件に供された場合に、実質的に変化しない化合物を指す。

【0040】

「任意に置換された」基の置換可能な炭素原子上の好適な一価の置換基は、独立して、ハロゲン； $-(CH_2)_{0-4}R$ ； $-(CH_2)_{0-4}OR$ ； $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}CH(OR)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}SR$ ； $-(CH_2)_{0-4}Ph(R^\circ$ で置換されてもよい)； $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph(R^\circ$ で置換されてもよい)； $-CH=CHPh(R^\circ$ で置換されてもよい)； $-NO_2$ ； $-CN$ ； $-N_3$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R)C(O)R$ ； $-N(R)C(S)R$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R)C(O)NR_2$ ； $-N(R)C(S)NR_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R)C(O)OR$ ； $-N(R)N(R)C(O)R$ ； $-N(R)N(R)C(O)NR_2$ ； $-N(R)N(R)C(O)OR$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)R$ ； $-C(S)R$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR_3$ ； $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R$ ； $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR$ 、 $SC(S)SR^\circ$ ； $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR_2$ ； $-C(S)NR_2$ ； $-C(S)SR^\circ$ ； $-SC(S)SR^\circ$ 、 $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR_2$ ； $-C(O)N(OR)R$ ； $-C(O)C(O)R$ ； $-C(O)CH_2C(O)R$ ； $-C(NOR)R$ ； $-(CH_2)_{0-4}SSR$ ； $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R$ ； $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR$ ； $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R$ ； $-S(O)_2NR_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}S(O)R$ ； $-N(R)S(O)_2NR_2$ ； $-N(R)S(O)_2R$ ； $-N(OR)R$ ； $-C(NH)NR_2$ ； $-P(O)_2R$ ； $-P(O)R_2$ ； $-OP(O)R_2$ ； $-OP(O)(OR)_2$ ； SiR_3 ； $-(C_{1-4}$ 直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン) $O-N(R)_2$ ；または $-(C_{1-4}$ 直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン) $C(O)O-N(R)_2$ であり、各Rは、以下に定義されるように置換されてもよく、独立して、水素、 C_{1-8} 脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する5～6員の飽和環、部分的に不飽和の環、もしくはアリール環であるか、あるいは上記定義にかかわらず、2つの独立したRの発生が、それらの介在する原子(複数可)と一緒にあって、以下に定義されるように置換され得る、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する3～12員の飽和、部分的に不飽和、もしくはアリーの単環式または多環式の環を形成する。

【0041】

R (または2つの独立したRの発生が、それらの介在する原子と一緒にすることによって形成される環)上の好適な一価の置換基は、独立して、ハロゲン、 $-(CH_2)_0R$ 、 $-(CH_2)_0R$ 、 $-(CH_2)_0OH$ 、 $-(CH_2)_0OR$ 、 $-(CH_2)_0CH(OR)_2$ ； $-O(CH_2)_0R$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-(CH_2)_0C(O)R$ 、 $-(CH_2)_0C(O)OH$ 、 $-(CH_2)_0C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_0C(O)N(R)_2$ ； $-(CH_2)_0SR$ 、 $-(CH_2)_0SH$ 、 $-(CH_2)_0NH_2$ 、 $-(CH_2)_0NHR$ 、 $-(CH_2)_0NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SiR_3$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-C(O)SR$ 、 $-(C$

10

20

30

40

50

$C_1 - 4$ 直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン) $C(O)OR$ 、または $-SSR$ であり、各 R は非置換であるか、あるいは「ハロ」が前にある場合は1つ以上のハロゲンでのみ置換され、 $C_1 - 4$ 脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する5～6員の飽和、部分的に不飽和、またはアリールの環から独立して選択される。 R° の飽和炭素原子上の好適な二価の置換基は、 $=O$ および $=S$ を含む。

【0042】

「任意に置換された」基の飽和炭素原子上の好適な二価の置換基は、 $=O$ 、 $=S$ 、 $=N$
 NR^*_2 、 $=NNHC(O)R^*$ 、 $=NNHC(O)OR^*$ 、 $=NNHS(O)_2R^*$ 、
 $=NR^*$ 、 $=NOR^*$ 、 $-O(C(R^*_2))_{2-3}O-$ 、または $-S(C(R^*_2))_{2-3}S-$ を含み、それぞれの独立した R^* の発生は、水素、以下に定義されるように置換され得る $C_1 - 6$ 脂肪族、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する非置換の5～6員の飽和、部分的に不飽和、またはアリールの環から選択される。「任意に置換された」基の近接する置換可能な炭素に結合している好適な二価の置換基は、 $-O(CR^*_2)_{2-3}O-$ を含み、それぞれの独立した R^* の発生は、水素、以下に定義されるように置換され得る $C_1 - 6$ 脂肪族、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する非置換の5～6員の飽和、部分的に不飽和、またはアリールの環から選択される。

10

【0043】

R^* の脂肪族基上の好適な置換基は、ハロゲン、 $-R$ 、 $-(ハロR)$ 、 $-OH$ 、
 OR 、 $-O(ハロR)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-NH_2$ 、
 NHR 、 $-NR_2$ 、または $-NO_2$ を含み、各 R は非置換であるか、あるいは「ハロ」が前にある場合は1つ以上のハロゲンでのみ置換され、独立して、 $C_1 - 4$ 脂肪族、
 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する5～6員の飽和、部分的に不飽和、またはアリールの環である。

20

【0044】

「任意に置換された」基の置換可能な窒素上の好適な置換基は、 $-R^\dagger$ 、 $-NR^\dagger_2$ 、
 $-C(O)R^\dagger$ 、 $-C(O)OR^\dagger$ 、 $-C(O)C(O)R^\dagger$ 、 $-C(O)CH_2C(O)R^\dagger$ 、
 $-S(O)_2R^\dagger$ 、 $-S(O)_2NR^\dagger_2$ 、 $-C(S)NR^\dagger_2$ 、 $-C(NH)NR^\dagger_2$ 、
 $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$ を含み、各 R^\dagger は、独立して、水素、以下に定義されるように置換され得る $C_1 - 6$ 脂肪族、非置換 $-OPh$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する非置換の5～6員の飽和、部分的に不飽和、またはアリールの環であるか、あるいは上記定義にかかわらず、2つの独立した R^\dagger の発生が、それらの介在原子(複数可)と一緒にあって、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する非置換の3～12員の飽和、部分的に不飽和、またはアリールの単環式または二環式の環を形成する。

30

【0045】

R^\dagger の脂肪族基上の好適な置換基は、独立して、ハロゲン、 $-R$ 、 $-(ハロR)$ 、
 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-O(ハロR)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR$ 、
 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、または $-NO_2$ であり、各 R は、非置換であるか、
 $-NO_2$ であり、各 R は、非置換であるか、あるいは「ハロ」が前にある場合は1つ以上のハロゲンでのみ置換され、独立して、 $C_1 - 4$ 脂肪族、
 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する5～6員の飽和、部分的に不飽和、またはアリールの環である。

40

【0046】

「カルボニル化」とは、一酸化炭素を有機化合物に加えて、1個の炭素原子で有機基質分子を増加させる反応を指す。さらに、得られた化合物は、 $C=O$ カルボニル官能基を含む。

(発明を実施するための形態)

50

【 0 0 4 7 】

一態様において、本発明は、エポキシドからアクリル酸誘導体およびポリエステルへの変換のための統合プロセスおよび方法を包含する。別の態様において、本発明は、エポキシドからアクリル酸誘導体およびポリエステルへの変換に影響を及ぼすのに適している系を提供する。

【 0 0 4 8 】

I . 本発明の方法

特定の実施形態において、本発明は、エポキシドからアクリレートおよび関連生成物への変換のための方法を包含する。特定の実施形態において、本方法は、

i) エポキシドおよび一酸化炭素を含む原料流を提供するステップと、

i i) 原料流を、第 1 の反応域内で金属カルボニルと接触させて、提供されたエポキシドの少なくとも一部からベータラクトンへの変換をもたらすステップと、

i i i) 第 1 の反応域からの流出物を、ベータラクトンが、それをアルファベータ不飽和酸、アルファベータ不飽和エステル、アルファベータ不飽和アミド、および任意に置換されたポリプロピオラクトンポリマーからなる群から選択される化合物に変換する条件に供される、第 2 の反応域に誘導するステップと、

i v) アルファベータ不飽和カルボン酸、アルファベータ不飽和エステル、アルファベータ不飽和アミド、またはポリプロピオラクトンを含む最終生成物を分離するステップと、を含み、

原料流の組成、金属カルボニルの識別、第 1 の反応域からの流出物の組成、第 2 の反応域内の条件の識別、および分離の様式は、本明細書で以下に、ならびに本明細書中の分類および下位分類で定義される通りである。

【 0 0 4 9 】

以下の項は、方法の各々のステップおよび各々のステップを達成するために利用される条件をより完全に記載している。

【 0 0 5 0 】

I a) 原料流

第 1 の反応段階（すなわち、エポキシド原料流によって提供される段階）はまた、本明細書では、カルボニル化段階とも称される。この段階の目的は、この段階に提供されるエポキシドをカルボニル化によってベータラクトンに変換することである。

【 0 0 5 1 】

上記のように、原料流は、エポキシドおよび一酸化炭素を含有する。特定の実施形態において、原料流は、 C_{2-20} 脂肪族または芳香族エポキシドを含む。特定の実施形態において、原料流は、 C_{2-12} 脂肪族エポキシドを含む。特定の実施形態において、原料流は、エチレンオキシド、酸化プロピレン、1 - ブチレンオキシド、2 - ブチレンオキシド、1 - ヘキセンオキシド、1 - オクテンオキシド、エピクロルヒドリン、およびこれらのうちの 2 つ以上の混合物からなる群から選択されるエポキシドを含む。特定の実施形態において、原料流は、エチレンオキシドを含む。特定の実施形態において、原料流は、酸化プロピレンを含む。

【 0 0 5 2 】

特定の実施形態において、原料流は、エポキシドおよび一酸化炭素を含有する気体混合物を含む。特定の実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドのモル比は、約 1 : 1 ~ 約 10,000 : 1 である。特定の実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドのモル比は、約 5000 : 1、約 2500 : 1、約 2000 : 1、約 1500 : 1、約 1000 : 1、約 500 : 1、約 1 : 500、約 200 : 1、約 100 : 1、約 50 : 1、約 20 : 1、約 10 : 1、約 5 : 1、または約 1 : 1 である。いくつかの実施形態において、一酸化炭素とエポキシドの比は、反応が経済的かつ時間的に実現可能な様式で進行するように、他の反応条件に基づいて選択される。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約 1 : 1 ~ 約 1000 : 1 である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約 1 : 1 ~ 約 1000

：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約１０：１～約１０００：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約１０：１～約１０，０００：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約１００：１～約１０００：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約１０：１～約１０００：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約１０：１～約５００：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約１０：１～約１００：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約１０：１～約５０：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約２０：１～約２００：１である。いくつかの実施形態において、原料流中の一酸化炭素とエポキシドの比は、約５０：１～約２００：１である。

10

【００５３】

特定の実施形態において、気体原料流は、エチレンオキシド（ＥＯ）および一酸化炭素（ＣＯ）を含む。特定の実施形態において、気体ＥＯ／ＣＯ流は、混合物がエチレンオキシドの露点を上回るように、温度、圧力、およびＥＯ：ＣＯのガス比で提供される。特定の実施形態において、気体ＥＯ／ＣＯ混合物は、エチレンオキシドよりも大きい分圧の一酸化炭素を含む。特定の実施形態において、ＥＯ／ＣＯ気体原料流を加熱して、エチレンオキシドが気相内で残存する温度および圧力を維持する。ＥＯ／ＣＯ原料流が気体状態にある組成物、温度、および圧力を判定することは、当業者の能力内であり、これらの混合物は、実験的に、またはエチレンオキシドの相図を参照することにより判定され得る。

20

【００５４】

特定の実施形態において、原料流は、１つ以上のさらなる構成成分をさらに含む。特定の実施形態において、さらなる構成成分は、エポキシドまたはその誘導体の化学反応に直接関与しない希釈剤を含む。特定の実施形態において、そのような希釈剤は、１つ以上の気体（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等）、または炭化水素、エーテル等の揮発性有機分子を含み得る。特定の実施形態において、原料流は、水素、工業用一酸化炭素流に一般に見出される二酸化炭素、メタン、および他の化合物の痕跡を含み得る。特定の実施形態において、原料流は、エポキシドから様々な最終生成物への変換に關与する１以上のプロセスにおいて直接または間接的な化学反応を有し得る材料をさらに含み得る。特定の実施形態において、そのような機能材料としては、揮発性金属カルボニル化合物（例えば、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ）等）、プロトン性化合物（例えば、水またはアルコール）、および安定剤（例えば、アミン塩基、リン化合物等）が挙げられ得るが、これらに限定されない。

30

【００５５】

さらなる反応物としては、一酸化炭素および別の気体の混合物を挙げることができる。いくつかの実施形態において、一酸化炭素は、水素との混合物で提供される（例えば、合成ガス）。一酸化炭素と水素の比は、１：１、１：２、１：４、１：１０、１０：１、４：１、または２：１を含むが、これらに限定されない任意の比であり得る。一酸化炭素の供給源としては、とりわけ、木ガス、発生炉ガス、石炭ガス、都市ガス（town gas）、都市ガス（manufactured gas）、ハイガス、ドーソンガス（Dowson gas）、または水性ガスが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、一酸化炭素は、大気圧を超える圧力で提供される。一酸化炭素の量は、ペーラクトンへのエポキシド出発材料の効率的な変換を達成するように提供されなければならない。

40

【００５６】

特定の実施形態において、原料流は、酸素を本質的には含まないことを特徴とする。特定の実施形態において、原料流は、水を本質的には含まないことを特徴とする。特定の実施形態において、原料流は、酸素および水を本質的には含まないことを特徴とする。

【００５７】

特定の実施形態において、上記のプロセスのステップ i) において示された原料流は、

50

エチレンオキシドを含む。特定の実施形態において、原料流中のエチレンオキシドは、エチレンの気相酸化から直接得られる。この実施形態は、毒性および爆発性がある、エチレンオキシドを分離、保存、および運搬する必要がないという点で好都合である。特定の実施形態において、エチレンオキシドは、それを液体に濃縮することなく、産生され、カルボニル化段階に送り込まれる場合、気相内に維持される。したがって、特定の実施形態において、本発明は、エチレンガスからアクリル酸またはその誘導体への変換のための方法を包含し、本プロセスは、

エチレンを、酸化段階に送り込み、エチレンオキシドを含む反応流を産生するステップ（好ましくは、銀の存在下で O_2 による酸化等の既知の商業的なプロセスを用いて）

10

、
エチレンオキシド含有流を、第2の段階で、金属カルボニル化合物の存在下で一酸化炭素と接触させてベータプロピオラク톤を含む生成物流を提供するステップと、

ベータプロピオラク톤含有生成物流を、それがアクリル酸、アクリレートエステル、アクリルアミド、およびポリプロピオラク톤からなる群から選択される最終生成物に変換する条件に供される、変換段階に誘導するステップと、を含む。

【0058】

特定の実施形態において、エチレンオキシド原料流は、まず、水を除去するために処理される。特定の実施形態において、エチレンオキシド原料流は、まず、二酸化炭素を除去するために処理される。特定の実施形態において、本方法は、一酸化炭素をエチレンオキシド流に加えるステップを含む。特定の実施形態において、この一酸化炭素の添加は、エチレンオキシド流がカルボニル化段階に入る前に行われる。

20

【0059】

I b) 触媒

上述のように、第1の反応段階は、少なくとも1つの金属カルボニル化合物を含む。典型的には、単一の金属カルボニル化合物が提供されるが、特定の実施形態において、2つ以上の金属カルボニル化合物の混合物が提供される。好ましくは、提供された金属カルボニル化合物は、エポキシドを開環し、得られた金属炭素結合への一酸化炭素の挿入を促進することができる。この反応性を有する金属カルボニル化合物は、当技術分野で公知であり、実験室での実験のため、およびヒドロホルミル化等の工業用プロセスにおいて使用される。

30

【0060】

いくつかの実施形態において、本プロセスのカルボニル化段階で、金属カルボニル化合物は、一般式 $[QM_y(CO)_w]^x$ を有する化合物であって、式中、

Qが、任意のリガンドであるか、または1つを超えるリガンドであって、必ずしも存在が必要ではなく、

Mが、金属原子であり、

yが、1以上～6以下の整数であり、

wが、安定な金属カルボニルを提供するような数であり、

xが、-3以上～+3以下の整数である、化合物を含む。

【0061】

金属カルボニル化合物が式 $[QM_y(CO)_w]^x$ を有する特定の実施形態において、Mは、Ti、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Cu、Zn、Al、Ga、およびInからなる群から選択される。特定の実施形態において、Mは、Coである。

40

【0062】

特定の実施形態において、カルボニル化段階で、金属カルボニル化合物は、第9族金属カルボニルを含む。特定の実施形態において、第9族金属カルボニル化合物は、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_4(CO)_{16}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、およびこれらのうちの2つ以上の混合物からなる群から選択される。特定の実施形態において、金属カルボニルは、コバルト化合物を含む。特定の実施形態において、第9族金属カルボニル

50

化合物は、部分 $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ を含む。

【0063】

特定の実施形態において、提供された金属カルボニル化合物は、アニオン性金属カルボニル部分（すなわち、 x が負の整数である）を含む。他の実施形態において、提供された金属カルボニル化合物は、中性金属カルボニル化合物（すなわち、 x がゼロである）を含む。特定の実施形態において、提供された金属カルボニル化合物は、金属カルボニル水素化物を含む。いくつかの実施形態において、提供された金属カルボニル化合物は、1つ以上の反応構成成分、添加剤、または固体支持体と原位置で反応する前触媒としての役割を果たして、初めに提供された化合物とは異なる活性種を提供する。そのような前触媒は、具体的には、与えられた反応で活性種が、確実性を有すると知られ得ないことが認識されるように、本発明によって包含され、原位置でこのような反応種の特定は、それ自体、本発明の精神または教示から逸脱しない。

10

【0064】

金属カルボニル化合物がアニオン性金属カルボニル種を含む特定の実施形態において、金属カルボニル種は、一般式 $[\text{QM}_y(\text{CO})_{w^*}]^{z-}$ を有し、式中、 Q 、 M 、および y は、上記ならびに本明細書に記載される分類および下位分類に定義される通りであり、安定なアニオン性金属カルボニルを提供するために、 w^* は整数であり、 z は 1 ~ 3 の整数である。

【0065】

特定の実施形態において、アニオン性金属カルボニル種には、周期表の第 5、7、または 9 族からの金属のモノアニオン性カルボニル錯体ならびに周期表の第 4 または 8 族からの金属のジアニオン性カルボニル錯体が含まれる。いくつかの実施形態において、アニオン性金属カルボニル化合物は、コバルトまたはマンガンを含む。いくつかの実施形態において、アニオン性金属カルボニル化合物は、ロジウムを含む。好適なアニオン性金属カルボニル化合物としては、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ 、 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$ 、 $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ 、および $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ が挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態において、アニオン性金属カルボニルは、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ を含む。いくつかの実施形態において、2つ以上のアニオン性金属カルボニル錯体の混合物は、カルボニル化段階中に存在し得る。

20

30

【0066】

$[\text{QM}_y(\text{CO})_{w^*}]^{z-}$ についての「安定なアニオン性金属カルボニルを提供するような」という用語は、 $[\text{QM}_y(\text{CO})_{w^*}]^{z-}$ が分析的手段、例えば、NMR、IR、X線結晶法、ラマン分光法、および/もしくは電子スピン共鳴（EPR）を特徴とすることができる種であるか、または好適なカチオンまたは原位置で形成される種の存在下、触媒形態で分離可能であることを意味するために本明細書で使用される。安定な金属カルボニル錯体を形成することができる金属が、知られている同等の容量および傾向を有して、存在し得る任意リガンド Q の数および特徴と一緒に、多核錯体を形成し、その錯体上の電荷は、調整するために一酸化炭素に利用できる部位の数、ひいては w^* の値を決定することを理解されよう。一般的には、そのような化合物は、「18電子則」に従う。そのような知識は、金属カルボニル化合物の合成および特徴付けに関連する当業者が入手できる。

40

【0067】

提供された金属カルボニル化合物がアニオン性種である実施形態において、1つ以上のカチオンはまた、必ず存在しなくてはならない。本発明は、そのようなカチオンの特別な制限を設けない。特定の実施形態において、アニオン性金属カルボニル化合物と関連するカチオンは、周期表の第 1 または 2 族からのもののような単純な金属カチオン（例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等）を含む。他の実施形態において、提供されたアニオン性金属カルボニル化合物と関連するカチオンは、遷移金属または遷移金属錯体である。

50

他の実施形態において、提供されたアニオン性金属カルボニル化合物と関連するカチオンは、有機カチオンである。特定の実施形態において、提供されたアニオン性金属カルボニル化合物と関連するカチオンは、「オニウム塩」等の大量の非求電子性カチオン（例えば、 Bu_4N^+ 、 PPN^+ 、 Ph_4P^+ 、 Ph_4As^+ 等）である。特定の実施形態において、金属カルボニルアニオンは、プロトン化した窒素化合物と関連する。いくつかの実施形態において、アニオン性金属カルボニル化合物と関連するカチオンは、カルボニル化反応域中に存在する固体を含むか、またはそれと関連する。これらの固体は、以下により十分に記載されるもの等の無機材料またはポリマー材料を含んでよい。

【0068】

特定の実施形態において、提供された金属カルボニル化合物は、中性金属カルボニルを含む。特定の実施形態において、そのような中性金属カルボニル化合物は、一般式 $\text{QM}_y(\text{CO})_w$ を有し、式中、Q、M、および y は、上記ならびに本明細書に記載される分類および下位分類において定義される通りであり、w は、安定な中性金属カルボニルを提供するような整数である。特定の実施形態において、中性金属カルボニルは、一般式 $\text{QM}(\text{CO})_w$ を有する。特定の実施形態において、中性金属カルボニルは、一般式 $\text{M}(\text{CO})_w$ を有する。特定の実施形態において、中性金属カルボニルは、一般式 $\text{QM}_2(\text{CO})_w$ を有する。特定の実施形態において、中性金属カルボニルは、一般式 $\text{M}_2(\text{CO})_w$ を有する。特定の実施形態において、中性金属カルボニルは、一般式 $\text{M}_3(\text{CO})_w$ を有する。特定の実施形態において、中性金属カルボニルは、一般式 $\text{M}_4(\text{CO})_w$ を有する。

【0069】

特定の実施形態において、中性金属カルボニルは、 $\text{Ti}(\text{CO})_7$ 、 $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ 、および $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ および $\text{Os}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、および $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ および $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、および $\text{Ni}(\text{CO})_4$ からなる群から選択される。

【0070】

特定の実施形態において、上述の金属カルボニル化合物のうちのいずれかの一酸化炭素リガンドの1つ以上は、リガンドQで置き換えられる。特定の実施形態において、リガンドQが存在し、ホスフィンリガンドを表す。特定の実施形態において、Qが存在し、シクロペンタジエニル(c p)リガンドを表す。

【0071】

特定の実施形態において、本発明の反応系および方法は、金属カルボニル水素化物（あるいは、ヒドリド金属カルボニル化合物とも称される）を含む。特定の実施形態において、そのような化合物は、金属カルボニル水素化物として提供される。他の実施形態において、金属カルボニル水素化物は、当技術分野で公知の方法を用いて、水素ガス、またはプロトン酸を用いた反応により原位置で生成される（例えば、Chem. Rev., 1972, 72(3), pp 231-281 DOI: 10.1021/cr60277a003を参照されたく、この全体は参照により本明細書に組み込まれる）。

【0072】

特定の実施形態において、金属カルボニル水素化物（提供されるか、または原位置で生成される）は、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{HCoQ}(\text{CO})_3$ 、 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 、 $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{Q}$ 、 $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Q}$ 、 $\text{HRe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{HMo}(\text{CO})_3\text{Q}$ 、 $\text{Hos}(\text{CO})_2\text{Q}$ 、 $\text{HMo}(\text{CO})_2\text{Q}_2$ 、 $\text{HFe}(\text{CO})_2\text{Q}$ 、 $\text{HW}(\text{CO})_2\text{Q}_2$ 、 HRuCOQ_2 、 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 、または $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ のうちの1つ以上を含み、各Qは、独立して、上記ならびに本明細書で分類および下位分類に定義される通りである。特定の実施形態において、金属カルボニル水素化物（提供されるか、または原位置で生成される）は、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ を含む。特定の実施形態において、金属カルボニル水素化物（提供されるか、または原位置で生成される）は、 $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ を含み、各Rは、

独立して、任意に置換されたアリール基、任意に置換された C_{1-20} 脂肪族基、 C_{1-10} アルコキシ基、および任意に置換されたフェノキシ基である。特定の実施形態において、金属カルボニル水素化物（提供されるか、または原位置で生成される）は、 $HCo(CO)_3cp$ を含み、 cp は、任意に置換されたシクロペンタジエニルリガンドを表す。特定の実施形態において、金属カルボニル水素化物（提供されるか、または原位置で生成される）は、 $HMn(CO)_5$ を含む。特定の実施形態において、金属カルボニル水素化物（提供されるか、または原位置で生成される）は、 $H_2Fe(CO)_4$ を含む。

【0073】

特定の実施形態において、上述の金属カルボニル化合物のうちのいずれかについては、 M' は、遷移金属を含む。特定の実施形態において、上述の金属カルボニル化合物のうちのいずれかについては、 M は、周期表の第5族（Ti）～第10族（Ni）から選択される。特定の実施形態において、 M は、第9族金属である。特定の実施形態において、 M は、Coである。特定の実施形態において、 M は、Rhである。特定の実施形態において、 M は、Irである。特定の実施形態において、 M は、Feである。特定の実施形態において、 M は、Mnである。

【0074】

特定の実施形態において、1つ以上のリガンドQは、提供された金属カルボニル化合物中に存在する。特定の実施形態において、Qは、ホスフィンリガンドである。特定の実施形態において、Qは、トリアリールホスフィンである。特定の実施形態において、Qは、トリアルキルホスフィンである。特定の実施形態において、Qは、亜リン酸塩リガンドである。特定の実施形態において、Qは、任意に置換されたシクロペンタジエニルリガンドである。特定の実施形態において、Qは、 cp である。特定の実施形態において、Qは、 cp^* である。

【0075】

特定の実施形態において、エポキシド/一酸化炭素流が供給される反応域は、固体金属カルボニル化合物を含む。特定の実施形態において、反応域は、固体支持された金属カルボニル化合物を含む。特定の実施形態において、固体支持された金属カルボニル化合物は、第VIII族の金属カルボニルを含む。特定の実施形態において、第VIII族の金属カルボニル化合物は、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_4(CO)_{16}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、およびこれらのうちの2つ以上の混合物からなる群から選択される。特定の実施形態において、固体支持された金属カルボニルは、コバルト化合物を含む。特定の実施形態において、固体支持された金属カルボニルは、部分 $Co(CO)_4^-$ を含む。特定の実施形態において、コバルト化合物は、 $Co_2(CO)_8$ であるか、またはそれから由来する化合物である。特定の実施形態において、固体支持された金属カルボニルは、好適な金属塩から原位置で形成される。特定の実施形態において、固体支持された金属カルボニルは、金属または塩の少なくとも一部を金属カルボニル化合物に変換する好適な条件下、固体支持体上に吸着させ、一酸化炭素で処理される、金属または金属塩の処理から生じる化合物である。特定の実施形態において、固体支持された金属カルボニルは、コバルトまたはコバルト塩の少なくとも一部をコバルトカルボニル化合物に変換する好適な条件下、固体支持体上に吸着させ、一酸化炭素で処理される、コバルト金属またはコバルト塩の処理から生じる化合物である。

【0076】

第1の反応域内の金属カルボニル濃度は、特に限定されないが、変換速度と選択性のバランスを考慮して、固体支持体体積の立方センチメートルあたり金属カルボニルの約0.005～約20ミリモルの範囲であり得る。特定の実施形態において、固体支持体の1ccあたり0.1～5ミリモルの金属カルボニルが存在する。

【0077】

特定の実施形態において、第1の反応域はまた、金属塩、酸、塩基、ルイス塩基性有機化合物、ルイス酸性有機化合物、ルイス酸性金属化合物等のその他の材料および/または添加剤も含む。特定の実施形態において、そのような添加剤は、そのような添加剤を欠い

10

20

30

40

50

ている系において行われた反応と比較してエポキシドのカルボニル化反応の速度を増加させる。特定の実施形態において、添加剤は、アルミニウム塩を含む。特定の実施形態において、添加剤は、亜鉛塩を含む。特定の実施形態において、添加剤は、遷移金属塩を含む。特定の実施形態において、添加剤は、ポルフィリン、サレン等の有機リガンドを含む金属リガンド錯体を含む。特定の実施形態において、添加剤は、高分子量アルコール、有機酸、または有機アミンを含む。特定の実施形態において、添加剤は、固体支持材料を含む。特定の実施形態において、添加剤は、固体支持された金属化合物、アルコール、有機酸もしくは有機アミン、またはオニウム塩を含む。

【0078】

特定の実施形態において、第1の反応域内の固体支持体は、無機材料を含む。多くの好適な無機支持体は、当技術分野で周知であり、当業者は、この目的に適している材料を認識するであろう。特定の実施形態において、好適な無機固体支持体としては、シリカ、ガラス、アルミナ、ジルコニア、珪藻土、金属酸化物、金属塩、セラミック、粘土、分子篩、珪藻土(kieselgur)、および二酸化チタン等が挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態において、第1の反応域内の固体支持体は、シリカゲルを含む。特定の実施形態において、第1の反応域内の固体支持体は、アルミナを含む。特定の実施形態において、第1の反応域内の固体支持体は、ガラスを含む。特定の実施形態において、第1の反応域内の固体支持体は、セラミックを含む。特定の実施形態において、第1の反応域内の固体支持体は、珪藻土を含む。

【0079】

他の実施形態において、第1の反応域内の固体支持体は、ポリマー支持体を含む。好適なポリマー支持体は、当技術分野で周知であり、当業者は、この目的に適している材料を認識するであろう。特定の実施形態において、ポリマー支持体は、ポリスチレン、ジビニルベンゼン、ポリビニルピリジン、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、およびそれらの組み合わせまたは誘導体を含み得る。特定の実施形態において、ポリマー支持体は、カチオン交換樹脂を含む。特定の実施形態において、ポリマー支持体は、アニオン交換樹脂を含む。

【0080】

カルボニル化反応の条件および操作

特定の実施形態において、第1の反応域内のカルボニル化反応は、気相内で少なくとも部分的に操作される。これらの実施形態において、エポキシドおよび一酸化炭素は、入口で気体として反応器に供給され、ベータラクトンを含む生成物流は、反応器出口から除去される。特定の実施形態において、ベータラクトン流はまた、気相内で除去される。特定の実施形態において、エポキシドおよび一酸化炭素は、気体として反応器に供給され、ベータラクトン流は、液相内で除去される。これらの実施形態において、金属カルボニル化合物は、固体または固体支持された化合物(不均一触媒)として存在し得る。

【0081】

カルボニル化反応条件は、多くの要因に基づいて選択され、エポキシドからベータラクトンへの変換をもたらす。温度、圧力、および反応時間は、反応速度および有効性に影響を及ぼす。さらに、反応物質のそれぞれおよび触媒に対する比は、反応速度および有効性に影響を及ぼす。

【0082】

特定の実施形態において、第1の反応域内でのカルボニル化は、溶液相内で操作される。これらの実施形態において、エポキシドおよび一酸化炭素は、入口で反応器に供給され、ベータラクトンを含む生成物流が、反応器出口からガス掃去または揮発によって除去される。そのような反応器は、沸騰反応器として操作することができ、そのための設計および操作パラメーターが当技術分野で利用可能である。これらの実施形態において、金属カルボニル化合物は、可溶性化合物(均一触媒)として存在し、任意に、溶媒中に溶解され得るか、または固体もしくは固体支持された化合物(不均一触媒)として存在し得る

。反応物質は、気体もしくは液体として、またはこれらの組み合わせとして供給され得る。第1の反応域が溶液相内で操作される特定の実施形態において、反応域は、ベータラクトンが反応器出口から揮散される場合、反応域内に残留する高沸点有機溶媒またはイオン液体等の高沸点反応媒体を含む。

【0083】

第1の反応域は、陽性の一酸化炭素圧下、操作される。特定の実施形態において、第1の反応域内の一酸化炭素の分圧は、約0.5気圧～約500気圧の範囲に及ぶ。特定の実施形態において、第1の反応域内の一酸化炭素の分圧は、約0.5気圧～約350気圧の範囲に及ぶ。特定の実施形態において、一酸化炭素の分圧は、約5～約100気圧の範囲に及ぶ。特定の実施形態において、一酸化炭素の分圧は、約10～約50気圧、約5～約20気圧、約1～約10気圧、または約5～約50気圧の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この圧力は、約0.5気圧～約10気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約0.5気圧～約50気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧～約10気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧～約50気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧～約100気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約10気圧～約50気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約10気圧～約100気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約50気圧～約100気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約50気圧～約200気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約100気圧～約200気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約100気圧～約250気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約200気圧～約300気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約200気圧～約500気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約250気圧～約500気圧（絶対）の範囲に及び得る。

【0084】

特定の実施形態において、第1の反応域は、1つ以上の一酸化炭素入口（すなわち、エポキシド原料流中のエポキシドに導入、混合され得る、一酸化炭素から独立している一酸化炭素源）を含み得る。特定の実施形態において、エポキシドおよび一酸化炭素は、別々の入口によって第1の反応域に導入される。いくつかの実施形態において、この反応圧力は、一酸化炭素によって全体に供給される。例えば、反応物質および触媒は、大気圧で、または真空下、反応器に装填され、一酸化炭素を反応器に加えて、圧力を反応圧力まで増加させる。いくつかの実施形態において、すべての反応物質は、反応圧力で反応器に供給される。

【0085】

特定の実施形態において、第1の反応域は、周囲温度～約400の範囲の温度である。特定の実施形態において、第1の反応域は、約50～約250の範囲の温度である。特定の実施形態において、第1の反応域内の温度は、約40～約200の範囲に及ぶ。特定の実施形態において、第1の反応域内の温度は、約50～約150の範囲に及ぶ。特定の実施形態において、第1の反応域内の温度は、約100～約220の範囲に及ぶ。特定の実施形態において、第1の反応域内の温度は、約60～約120の範囲に及ぶ。特定の実施形態において、第1の反応域内の温度は、約40～約80の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約50～100の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約50～200の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100～150の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100～200の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100～250の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約150～250の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、

この温度は、約 150 ~ 300 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 200 ~ 300 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、反応物質および触媒は、標準温度で反応器に供給され、反応器内で加熱される。いくつかの実施形態において、反応物質は、反応器に入れる前に予熱される。

【0086】

特定の実施形態において、第1の反応域内でカルボニル化は、気相内で操作される。これらの実施形態において、エポキシドおよび一酸化炭素は、気相内で供給され、反応器内で生成されたベータラク톤は、ガス掃去によって除去される。特定の実施形態において、この触媒は、固体または固体支持体である。一般に、気相反応は、反応物質または触媒に対していかなる溶媒も持っていない。特定の実施形態において、第1の反応域内の気相は、主に、一酸化炭素およびエポキシド基質を含み得るが、他の実施形態において、さらなる気体または希釈剤も存在し得る。特定の実施形態において、そのような希釈剤は、窒素、水素、炭化水素ガス等を含み得る。特定の実施形態において、第1の反応域内の大気圧は、酸素を本質的に含まない。特定の実施形態において、第1の反応域内の大気圧は、水を本質的に含まない。特定の実施形態において、第1の反応域内の大気圧は、水および酸素を本質的に含まない。

【0087】

いくつかの実施形態において、カルボニル化反応は、連続操作で行われる。反応物質は、第1の反応域に連続供給される。いくつかの実施形態において、反応器は、ガスエントレインメントインペラー (gas-entrainment impeller) を含む。反応物質は、標準の温度および圧力で反応器に供給され得、次いで、一旦反応器中に入ると、反応条件まで加熱または加圧され得る。反応器それ自体は、連続操作に資する任意の反応器であってもよく、これには、連続攪拌タンク反応器または管状反応器が挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、反応器は、断熱反応器および/または等温反応器である。いくつかの実施形態において、反応器圧力は、一定である。いくつかの実施形態において、反応器圧力は、反応の進行につれて変化する。いくつかの実施形態において、反応器の温度は、反応の進行につれて変化する。いくつかの実施形態において、反応は、パッチ操作で行われる。当業者は、温度、圧力、触媒比、反応物質、触媒、および溶媒の濃度、流速がすべて、所定の反応結果を達成するために最適化または変化され得ることを認識されよう。

【0088】

いくつかの実施形態において、反応は、反応速度論およびまたは反応条件に基づいて、エポキシドからベータラク톤への完全な、ほぼ完全な、またはできるだけ完全な反応を可能にするのに十分な期間維持される。いくつかの実施形態において、反応時間は、反応器内の残留時間として確立される。反応は、反応器の温度もしくは圧力を下げること、特定の反応物質を回収すること、または反応を停止する化合物を導入することによって停止され得る。反応は、エポキシドからベータラク톤への変換の任意のポイントまたは任意の割合で停止され得る。例えば、反応は、エポキシドの50%がベータラク톤に変換されるとき、停止され得る。

【0089】

本方法の一実施形態において、エポキシドは、エチレンオキシドを含み、これは、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト、もしくはポリマー材料からなる支持体上で、50 ~ 200 の温度および 10 ~ 200 気圧の圧力で、一酸化炭素と混合し、ジコバルトオクタカルボニル、硝酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルト、または同様の化合物等のコバルトベース触媒またはプレ触媒にわたって反応させて、ベータプロピオラク톤を生成する。過剰の一酸化炭素を用いて行われる反応は、エチレンオキシドのほぼすべての枯渇をもたらす。揮発性が少ないベータプロピオラク톤は、濃縮によって未反応の一酸化炭素の蒸気流から分離し、次いで、次のステップに直接供給することができる。別の代替案では、カルボニル化反応がエチレンオキシドの完全な枯渇に及ぶ場合、生成物ベータプロピオラク톤を含有する一酸化炭素の全流出混合物が、気相内で次のステップに直接供給

され得る。

【0090】

特定の実施形態において、一連の段階において、第1の反応域のプロセスを操作することが望ましい場合がある。1つのそのような実施形態において、第1の反応域（例えばカルボニル化）は、複数の個々の反応域に分けられ、ここで、各反応域は、原料流中のエポキシドからベータラクトンへの部分的な変換を達成する。次いで、1つの反応域を出て行く未反応のエポキシドおよび一酸化炭素が、次の反応域の入口に供給される。特定の実施形態において、1つの段階で形成されたベータラクトンは、次の段階の供給前に反応流から部分的にまたは全体的に除去される。このようにして、いくつかの条件下、より高い変換がより多くの望ましくない副生成物の形成をもたらすため、エポキシド原料流の消費とラクトン由来の副生成物の形成との間のバランスが達成され得る。特定の実施形態において、反応器内の個々の反応域は、ラクトンが濃縮され、それが次の反応域に入る前にこの反応流から分けられる、より低い温度域で分けられる。特定の実施形態において、そのような反応器中の個々の反応域は、各段階が、それが供給される前の段階を出て行く未反応のエポキシドの留分の大きさに効果的に適合するように、大きさを減少させる。特定の実施形態において、カルボニル化反応域は、2～20の個々の反応段階を含む。ラクトンが段階間で分けられる実施形態において、得られる複数のラクトン流はそれぞれ、プロセスのラクトン変換段階に供給することができるか、またはそれらを、1つの流れに合わせる

10

【0091】

カルボニル化反応生成物

上述のように、カルボニル化反応の一次反応生成物は、ベータラクトンである。さらに、生成物流は、他の反応副生成物、未反応の反応物質、ならびに触媒および溶媒を含有し得る。いくつかの実施形態において、未反応の反応物質は、エポキシドまたは一酸化炭素を含む。従って、反応は、完了するまで進行しなくてもよく、部分的反応と見なされてもよい。

20

【0092】

いくつかの実施形態において、未反応のエポキシドの量は、カルボニル化反応の副生成物の可能性がある無水コハク酸の形成を妨げるのに十分である。特定の理論によって拘束されることはないが、ベータラクトンを無水コハク酸に変換する第2の反応は、エポキシドのすべてが消費されない限り、進行しないと推測される。したがって、エポキシドの残りの部分は、反応器に供給し、これが未反応で出て行き、無水コハク酸の形成を妨げると考えられる。いくつかの実施形態において、この生成物流は、約5%未満のエポキシド、約3%未満のエポキシド、約1%未満のエポキシド、または約0.1%未満を含有する。すべての割合は、モルベース、重量ベース、または容量ベースのいずれかで適用でき、反応条件ごとに決定され得ることに留意すること。

30

【0093】

いくつかの実施形態において、副生成物の形成は、無水コハク酸の形成を含む。いくつかの実施形態において、副生成物の形成は、以下の化合物のうちの1つ以上の形成を含む：クロトンアルデヒド、アクリル酸、1,4ジオキサン、アクリル酸二量体および三量体、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,5ヘキサンジエナール、3-オキサプロラクトン、ジエチレングリコールモノアクリレート、3-ヒドロキシプロピオン酸、ジエチレングリコールジアクリレート、5-バレロラクトン、および/または2,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-4-オール。

40

【0094】

ラクトン変換

一般的

本発明のプロセスの次の段階では、カルボニル化反応域からの流出物を、ベータラクトンをアルファベータ不飽和酸、アルファベータ不飽和エステル、アルファベータ不飽和アミド、およびポリマーからなる群から選択される化合物に変換する条件に供される、第2

50

の反応域に供給される。第2の反応段階は、代替として、本明細書では、ベータラクトン変換段階とも称される。

【0095】

カルボニル化ステップから得られるベータラクトン流は、第2の反応域内でラクトン変換ステップに持ち越される。ラクトン変換ステップは、以下にさらに詳細に論じられる。ベータラクトン流は、任意に、ラクトン変換ステップ前に多くの方法で処理され得る。この処理としては、流れを加熱、冷却、または圧縮すること；流れを液体状態に濃縮すること、および液体を前に運ぶこと；重合阻害剤を流れに加えること；選択された成分を液体状態に濃縮すること、および残りの気体成分を前に運ぶこと；選択された成分を液体状態に濃縮すること、および液化した成分を前に運ぶこと；流れを純化して、不純物を除去すること；ラクトン変換反応のために反応物質／触媒を加えること；ならびにこれらのうちの2つ以上の任意の組み合わせが挙げられ得るが、これらに限定されない。

10

【0096】

特定の実施形態において、ベータラクトンは、まず、それを液体に濃縮することによって、第1の反応域を出て行く生成物流中のより揮発性のある成分から分けられる。これは、生成物流を冷却すること、および／または圧力を増加させることによって容易に達成される。他の実施形態において、カルボニル化段階の全流出物は、いかなる分離段階も必要とせず、第2の反応段階に運ばれる。この実施形態は、具体的には、エポキシドのすべてが消費される場合、適用可能であり、この場合、カルボニル化段階を出て行く生成物流は、本質的には、ベータラクトンおよび一酸化炭素（任意に、それらが供給時に存在するまたは原位置で生成される場合、他の気体または揮発性化合物と混合される）を含む。

20

【0097】

次に、ラクトン変換ステップを見ると、上記で考察されたベータラクトン流が、そこに含まれるベータラクトンを以下にさらに詳細に記載されるいくつかの最終生成物のうちのいずれかに変換するために、前方の第2の反応域へと運ばれる。上述のように、いくつかの実施形態において、ベータラクトン流は、カルボニル化ステップ間にさらなる処理ステップを受けてもよく、このプロセスのラクトン変換段階に気体としてまたは液体として、入れてもよい。ラクトン変換ステップそれ自体は、気相または液相のいずれかで行われてもよく、そのままで行われても、担体の気体、溶媒、または他の希釈剤の存在下で行われてもよい。

30

【0098】

特定の実施形態において、ラクトン変換ステップは、連続フロー形式で行われる。特定の実施形態において、ラクトン変換ステップは、気相内で、連続フロー形式で行われる。特定の実施形態において、ラクトン変換ステップは、液相内で、連続フロー形式で行われる。特定の実施形態において、ラクトン変換ステップは、液相内で、バッチまたは半バッチ形式で行われる。ラクトン変換ステップは、様々な条件下で行われてもよい。特定の実施形態において、反応は、ベータラクトンから最終生成物への変換における1つ以上のステップを容易にする1つ以上の触媒の存在下で、行われ得る。

【0099】

特定の実施形態において、ベータラクトン変換段階は、（ベータラクトンと比較して）5パーセント未満のエポキシドを含有する供給流で供給される。特定の実施形態において、ベータラクトン変換段階は、2パーセント未満のエポキシドを含有する供給流で供給される。特定の実施形態において、ベータラクトン変換段階は、1パーセント未満のエポキシド、0.5パーセント未満のエポキシド、0.25パーセント未満のエポキシド、0.1パーセント未満のエポキシド、または0.05パーセント未満のエポキシドを含有する供給流で供給される。特定の実施形態において、ベータラクトン変換段階は、未反応のエポキシドを本質的に含まない供給流で供給される。すべての割合は、モルベース、重量ベース、または容量ベースのいずれかで適用でき、反応条件ごとに決定され得ることに留意すること。

40

【0100】

50

特定の実施形態において、ベータラクトン変換ステップは、固体触媒を含み、この変換は、気体段階で少なくとも部分的に行われる。特定の実施形態において、ベータラクトン変換段階における固体触媒は、固体酸触媒を含む。特定の実施形態において、ベータラクトンは、液体として導入され、固体触媒と接触させられ、カルボン酸（例えばアクリル酸）または酸誘導体（例えばアクリル酸誘導体）が、気体流として除去される。他の実施形態において、ベータラクトンが気体として導入され、固体触媒と接触させられ、アクリル酸またはアクリル酸誘導体が、気体流として除去される。特定の実施形態において、ベータプロピオラクトンと水の混合物は、固体酸触媒と接触させられ、気体アクリル酸が、この反応域から回収される。特定の実施形態において、ベータプロピオラクトンと低級アルコールの混合物は、固体酸触媒と接触させられ、気体アクリレートエステルが、この反応域から回収される。

10

【0101】

特定の実施形態において、上記のプロセスは、プロセスにおけるそれぞれの後の段階が、前の段階からの流出物のすべてを実質的に利用することができるように、供給速度、反応速度、および反応器の大きさが見積られることを特徴とする。特定の実施形態において、本方法は、エチレンおよび酸素の供給速度および／もしくは比、エチレン酸化域の反応温度、一酸化炭素の供給速度、カルボニル化段階の温度、カルボニル化段階の反応圧力、ラクトン変換段階に入る１つ以上の反応物質の供給速度、ラクトン変換段階の温度および／もしくは圧力、ならびにこれらのパラメーターのうちのいずれか２つ以上の組み合わせからなる群から選択される１つ以上のシステムパラメーターを調節する１つ以上のステップを含む。特定の実施形態において、このシステムパラメーターの調節は、前の段階の流出物がその後の段階を供給するために直接使用され得るように、それぞれの段階の単位時間あたりの変換速度が前の段階のものと一致するように行われる。特定の実施形態において、本方法は、１つ以上の段階からの流出物を分析して、その内容物を評価する１つ以上のステップを含む。特定の実施形態において、そのような分析ステップは、分光法（例えば、赤外線分光法、核磁気共鳴分析法、紫外線もしくは可視光線分光法等）、クロマトグラフィー（例えば、ガスもしくは液体クロマトグラフィー）を行うことを含む。特定の実施形態において、そのような分析は、流出物の化学組成においてリアルタイムデータを提供するフロースルーまたはストップスルーモードで行われる。特定の実施形態において、そのようなデータを使用して、上記のシステムパラメーターのうちの１つ以上を調節するプロンプトを提供する。

20

30

【0102】

カルボン酸生成

特定の実施形態において、ベータラクトン変換段階の生成物は、アルファベータ不飽和カルボン酸またはエステルである。ベータラクトンがそれぞれ、カルボン酸（例えばアクリル酸）またはエステル（例えばアクリレートエステル）に対して熱分解またはアルコール分解を受けることができる方法を可能にする多くの選択肢がある。一実施形態において、ベータプロピオラクトンは、任意に、銅金属、銅塩、または他の触媒を含む、加熱されたリン酸を含む反応器に直接供給させて、連続的に除去して、望ましくない副生成物の形成を避けるアクリル酸蒸気を生成する。アクリル酸の形成は、大気圧、超大気圧、または準大気圧で、300の温度で行うことができる。次いで、生成されたアクリル酸は、当業者に知られている方法のいずれかによって濃縮され、精製される。ベータラクトンをカルボン酸に変換するのに有用なさらなる化合物としては、硫酸、塩化亜鉛、重硫酸ナトリウム、ホウ酸、無水ホウ素、五酸化リン、ならびに酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン等の金属触媒が挙げられるが、これらに限定されない。さらに、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ホウ砂、リン酸ナトリウム等を含む塩基性触媒を使用してもよい。

40

【0103】

特定の実施形態において、触媒としての役割を果たす水をこのプロセスに加えてもよい。理論により拘束されるものではない、または本発明の範囲を限定するものではないが、水は、ベータラクトンを開環させて、ベータヒドロキシ酸中間体を形成し、次いで、脱水

50

して、所望のアルファベータ不飽和酸を提供し、水を再生することによって、この変換を促すことができると考えられる。水は、第2の反応域に入る前にベータラクトン流に加えられ得るか、または第2の反応域中に存在し得る（またはそれに独立して加えられ得る）。特定の実施形態において、ベータプロピオラクトンからアクリル酸への変換は、米国特許第3,176,042号、第2,485,510号、第2,623,067号、第2,361,036号（これらの各々が参照により本明細書に組み込まれる）において開示されるもの等の方法を用いて行われる。他の実施形態において、アクリレート生成は、塩基触媒され得る、例えば、*Journal of Organic Chemistry*, 57(1), 389-91(1992)およびその中の参考文献（その全体が参照により本明細書に組み込まれる）を参照のこと。

10

【0104】

当技術分野で知られている多くの触媒が、このステップのために使用され得るか、または適用され得る。いくつかの実施形態において、条件は、米国特許第2,352,641号、第2,376,704号、第2,449,995号、第2,510,423号、第2,623,067号、第3,176,042号、および英国特許第GB994,091号（これらの各々の全体が参照により本明細書に組み込まれる）に記載されるように、硫酸、リン酸、またはそのエステル等の脱水剤との反応を含む。

【0105】

他の実施形態において、ラクトンは、ハロゲン化合物と反応されて、ベータハロ酸、ベータハロエステル、またはベータハロ酸ハライドを生じ得、これが次に脱ハロゲン化水素および/または加溶媒分解を受けて、対応するアクリル酸またはアクリル酸エステルを生じ得る。特定の実施形態において、米国特許第2,422,728号（参照により本明細書に組み込まれる）に開示される条件が、このプロセスに使用される。

20

【0106】

同様に、いくつかの方法を利用して、ベータラクトンをアルファベータ不飽和エステルに変換することができる。例えば、ほとんどの方法は、ベータラクトン変換段階でアルコールを使用して（または、それがこの段階に供給される前にベータラクトン流に加えられ）、ベータラクトンからベータヒドロキシエステルもしくはベータアルコキシ酸（これらの両方は、アルファベータ不飽和エステルに変換することができる）への開環を促進する。特定の実施形態において、ラクトン変換ステップは、アルコールの存在下で行われる。特定の実施形態において、ラクトン変換ステップは、 C_{1-20} アルコールの存在下で行われる。特定の実施形態において、ラクトン変換ステップは、 C_{1-8} アルコールの存在下で行われる。特定の実施形態において、ラクトン変換ステップは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、および2-エチル-ヘキサノールからなる群から選択されるアルコールの存在下で行われる。いくつかの実施形態において、使用されるアルコールは、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、*n*-デシルアルコール、*n*-ウンデシルアルコール、セチルアルコール、*n*-コデシル(*codecyl*)アルコール、*n*-テトラデシルアルコール、およびその他の第一級アルコールである。さらに、例えば、上述のような、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、アリルアルコール、ベータエトキシ-エチルアルコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノール、フルフリルアルコールベンジルアルコール、およびエチレングリコール等の他のアルコールを、ベータプロピオラクトン変換ステップに使用することができる。

30

40

【0107】

ベータラクトン変換は、一般に、触媒の存在下で行われる。例えば、いくつかの実施形態において、ベータラクトンは、脱水触媒の存在下で、アルコールと反応する。例示的な脱水触媒としては、金属酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化チタン）、ゼオライト、シリカ、およびアルミノシリケート等が挙げられるが、これらに限定されない。一般的には、そのような変換は、液相内で行われ、生成物エステルは、蒸留によって分離される。

【0108】

50

いくつかの実施形態において、ベータラクトン変換は、触媒として活性炭を用いて行い、アルファベータ不飽和エステルを生成することができる。いくつかの実施形態において、ベータラクトンは、気相内でおよび活性炭触媒上でアルコールと反応して、エステルを生成する。活性炭は、あらゆる形態で、例えば、他の成分（例えば、ヨウ素、銀、金属カチオン等）を用いて、粉末、粒状、成形、ビーズ、含浸された形態で供給され得る。

【0109】

いくつかの実施形態において、反応は、ポリマーの形成を防ぐために、重合組成剤を含んでもよい。例示的な重合阻害剤には、銅、銅塩、ヒドロキノン、マンガン、マンガン塩、クロム、およびクロム塩が含まれる。

【0110】

上述のように、ベータラクトン変換ステップは、アルファベータ不飽和カルボン酸またはエステルが所望の生成物であるとき、様々な温度および圧力の範囲内で操作され得る。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 約300 の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 50 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 100 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 200 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約50 ~ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約50 ~ 200 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100 ~ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100 ~ 200 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100 ~ 250 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約150 ~ 250 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約150 ~ 300 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約200 ~ 300 の範囲に及ぶ。

【0111】

いくつかの実施形態において、この圧力は、約0.01気圧~約500気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約0.01気圧~約10気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約0.01気圧~約50気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧~約10気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧~約50気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧~約100気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約10気圧~約50気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約10気圧~約100気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約50気圧~約100気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約100気圧~約200気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約100気圧~約250気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約200気圧~約300気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約200気圧~約500気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約250気圧~約500気圧（絶対）の範囲に及び得る。

【0112】

出願者は、米国特許第2,466,501号、第2,376,704号（これらの各々は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる）が、ベータラクトンからアルファベータ不飽和エステルを生成する方法を記載していることに留意する。

【0113】

不飽和アミド

代替として、アンモニアまたは有機アミンは、アルファベータ不飽和アミドに変換され

10

20

30

40

50

得るベータヒドロキシアミドへのベータラク톤の開環を促進するために、この段階で存在し得る。特定の実施形態において、ラク톤変換は、アンモニアの存在下で行われ、アクリルアミドを生成する。特定の実施形態において、ラク톤変換は、 C_{1-20} アミンの存在下で行われ、N置換アクリルアミド誘導体を生成する。例示的なアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、およびジアルキルアミンが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、アミンおよびベータラク톤はともに、水溶性である。

【0114】

上述のように、ベータラク톤変換ステップは、アルファベータ不飽和アミドが所望の生成物であるとき、様々な温度および圧力の範囲内で操作され得る。反応のいくつかは、発熱があり、したがって、より低い温度、ならびに反応温度を制御するのに十分な熱伝導が有用であり得る。上述のように、ベータラク톤変換ステップは、アルファベータ不飽和アミドが所望の生成物であるとき、様々な温度および圧力の範囲内で操作され得る。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 約300 の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 50 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 100 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 200 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約50 ~ 100 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約50 ~ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約50 ~ 200 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100 ~ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100 ~ 200 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約100 ~ 250 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約150 ~ 250 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約150 ~ 300 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約200 ~ 300 の範囲に及ぶ。

【0115】

いくつかの実施形態において、この圧力は、約0.01気圧~約500気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約0.01気圧~約10気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約0.01気圧~約50気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧~約10気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧~約50気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約1気圧~約100気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約10気圧~約50気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約10気圧~約100気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約50気圧~約100気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約50気圧~約200気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約100気圧~約200気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約100気圧~約250気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約200気圧~約300気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約200気圧~約500気圧(絶対)の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約250気圧~約500気圧(絶対)の範囲に及び得る。

【0116】

出願者は、米国特許第2,548,155号(これは、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる)が、ベータラク톤からアルファベータ不飽和アミドを生成する方法を記載していることに留意する。

【0117】

重合

本発明の別の実施形態において、カルボニル化ステップからベータラクトンが、重合触媒を含むその後の段階に供給される。これは、ベータラクトン进行处理し、運搬する必要なく、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸塩)(P-3HB)、およびポリ(プロピオラクトン)等の生分解性ポリエステルを生成する機会を提供する。ラクトン(カプロラクトンおよびベータラクトン等)の開環重合については、多くの触媒が、知られている。任意のそのような触媒は、本プロセスに採用することができる。

【0118】

本明細書で開示される方法の開環重合ステップに適している触媒は、例えば、*Journal of the American Chemical Society* (2002), 124(51), 15239-15248 Macromolecules, vol. 24, No. 20, pp. 5732-5733、*Journal of Polymer Science*, Part A-1, vol. 9, No. 10, pp. 2775-2787、Inoue, S., Y. Tomoi, T. Tsuruta & J. Furukawa, Macromolecules, vol. 26, No. 20, pp. 5533-5534、Macromolecules, vol. 23, No. 13, pp. 3206-3212、Polymer Preprints (1999), 40(1), 508-509、Macromolecules, vol. 21, No. 9, pp. 2657-2668、および *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 341, No. 1-3, pp. 83-9、ならびに米国特許第3,678,069号、第3,169,945号、第6,133,402号、第5,648,452号、第6,316,590号、第6,538,101号、および第6,608,170号において開示されている。これらの各々の全体は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0119】

ベータラクトン変換ステップがベータラクトンを重合することを含む特定の実施形態において、このステップには、任意に、1つ以上の溶媒の存在下でベータラクトンを重合触媒と接触させるステップが含まれる。好適な溶媒としては、炭化水素、エーテル、エステル、ケトン、ニトリル、アミド、スルホン、ハロゲン化炭化水素等が挙げられ得るが、これらに限定されない。特定の実施形態において、形成されたポリマーが反応媒体中で可溶であるような溶媒が、選択される。

【0120】

特定の実施形態において、ベータラクトン変換ステップは、ベータラクトンを重合して、ポリエステルを形成することを含み、このステップは、連続重合を含む。そのような連続重合は、ポリマーまたはポリマー溶液が実質的にはそれが形成されるのと同じ速度で回収されるように、連続撹拌槽型反応器または栓流反応器中で行われ得る。ラクトンからポリエステルへの重合は、アルコール、アミン、ポリオール、ポリアミン、およびジオール等が挙げられるが、これらに限定されない、多くの重合開始剤を用いて行われ得る。さらに、金属(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、チタニウム、コバルト等) 金属酸化物、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩、様々な金属の、ホウ酸塩、ケイ酸塩が挙げられるが、これらに限定されない、様々な触媒は、重合反応に使用され得る。

【0121】

上述のように、ベータラクトン変換ステップは、ポリエステルが所望の生成物であるとき、様々な温度および圧力の範囲内で操作され得る。上述のように、ベータラクトン変換ステップは、アルファベータ不飽和カルボン酸またはエステルが所望の生成物であるとき、様々な温度および圧力の範囲内で操作され得る。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 約300 の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 50 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 100 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約0 ~ 200 の範囲に及ぶ。

いくつかの実施形態において、この温度は、約 50 ～ 100 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 50 ～ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 50 ～ 200 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 100 ～ 150 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 100 ～ 200 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 100 ～ 250 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 150 ～ 250 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 150 ～ 300 の範囲に及ぶ。いくつかの実施形態において、この温度は、約 200 ～ 300 の範囲に及ぶ。

【0122】

いくつかの実施形態において、この圧力は、約 0.01 気圧～約 500 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 0.01 気圧～約 10 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 0.01 気圧～約 50 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 1 気圧～約 10 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 1 気圧～約 50 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 1 気圧～約 100 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 10 気圧～約 50 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 10 気圧～約 100 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 50 気圧～約 100 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 50 気圧～約 200 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 100 気圧～約 200 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 100 気圧～約 250 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 200 気圧～約 300 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 200 気圧～約 500 気圧（絶対）の範囲に及び得る。いくつかの実施形態において、この圧力は、約 250 気圧～約 500 気圧（絶対）の範囲に及び得る。

【0123】

出願者は、米国特許第 3,169,945 号および第 3,678,069 号（これらの各々は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる）が、ベータラクトンからポリエステルを生成する方法を記載していることに留意する。

【0124】

特定の統合された実施形態

上述の概念および詳細を組み合わせ、本発明は、以下の方法を包含する。

アクリル酸の合成のための方法であって、

- 1) エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、
- 2) 当該原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、当該エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラクトンを含む生成物流に変換される、第 1 の反応域に誘導するステップと、
- 3) 任意に、水を、ベータプロピオラクトンを含む生成物流に加えるステップと、
- 4) ベータプロピオラクトンを含む生成物流を、それがベータプロピオラクトンからアクリル酸への変換を触媒する触媒と接触させられる、第 2 の反応域に誘導するステップと、
- 5) アクリル酸生成物流を当該第 2 の反応域から回収するステップと、
- 6) アクリル酸を当該生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

【0125】

アクリレートエステルの合成のための方法であって、

- 1) エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、
- 2) 当該原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、当該エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラクトンを含む生成物流に変換される、第 1 の

反応域に誘導するステップと、

3) C_{1-8} アルコールを、ベータプロピオラクトンを含む当該生成物流に加えるステップと、

4) ベータプロピオラクトンおよび当該 C_{1-8} アルコールを含む当該生成物流を、それがベータプロピオラクトンおよび当該 C_{1-8} アルコールから対応するアクリル酸エステルへの変換を触媒する触媒と接触させられる、第2の反応域に誘導するステップと、

5) アクリル酸エステル生成物流を当該第2の反応域から回収するステップと、

6) アクリル酸エステルを当該生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

【0126】

ポリプロピオラクトンの合成のための方法であって、

1) エチレンオキシドおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、

2) 当該原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、当該エチレンオキシドの少なくとも一部がベータプロピオラクトンを含む生成物流に変換される、第1の反応域に誘導するステップと、

3) ベータプロピオラクトンを含む当該生成物流を、好適な溶媒および重合触媒を含有する重合反応器に誘導するステップと、

4) ポリプロピオラクトン生成物流を当該重合反応器から回収するステップと、

5) ポリプロピオラクトンを含む当該生成物流から分離するステップと、を含む、方法

。

【0127】

特定の実施形態において、アクリル酸、アクリレートエステル、またはポリプロピオラクトンの合成のための上記の方法は、ステップ(1)前に、エチレンを酸化させて、エチレンオキシドを提供するさらなるステップを含む。特定の実施形態において、そのようなステップは、当該エチレンの少なくとも一部をエチレンオキシドに変換するのに好適な触媒の存在下、エチレン酸化反応器内でエチレンを酸素と接触させることと、気体エチレンオキシド流を当該エチレン酸化反応器から回収することと、当該気体エチレンオキシド流を一酸化炭素と混合して、当該原料流を提供することと、からなるサブステップを含む。

【0128】

特定の実施形態において、アクリル酸、アクリレートエステル、またはポリプロピオラクトンの合成のための上記の方法では、ベータプロピオラクトンを含む当該生成物流を、次の反応ステップに誘導するステップは、気体として当該ベータプロピオラクトンを供給することを含む。特定の実施形態において、ベータプロピオラクトンを含む当該生成物流を、次の反応ステップ誘導するステップは、液体として当該ベータプロピオラクトンを供給することを含む。

【0129】

ポリ-3-ヒドロキシ酪酸塩の合成のための方法であって、

1) 酸化プロピレンおよび一酸化炭素を含む気体原料流を提供するステップと、

2) 当該原料流を、それが金属カルボニル化合物と接触させられ、当該酸化プロピレンの少なくとも一部がベータブチロラクトンを含む生成物流に変換される、第1の反応域に誘導するステップと、

3) ベータブチロラクトンを含む当該生成物流を、好適な溶媒および重合触媒を含有する重合反応器に誘導するステップと、

4) ポリ-3-ヒドロキシ酪酸塩生成物流を当該重合反応器から回収するステップと、

5) ポリ-3-ヒドロキシ酪酸塩を含む当該生成物流から分離するステップと、を含む、方法。

【0130】

特定の実施形態において、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸塩の合成のための上記の方法において提供される原料流は、エナンチオ濃縮された酸化プロピレンを含む。

【 0 1 3 1 】

特定の実施形態において、アクリル酸、アクリレートエステル、ポリプロピオラクトン、またはポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸塩の合成のための上記の方法では、第 1 の反応域内の金属カルボニル化合物は、コバルトカルボニル化合物を含む。特定の実施形態において、第 1 の反応域内の金属カルボニル化合物は、ロジウムカルボニル化合物を含む。

【 0 1 3 2 】

I I) 本発明の系

別の態様において、本発明は、アクリル酸またはアクリル酸誘導体の合成のための系を提供する。特定の実施形態において、本系は、

エポキシド源および一酸化炭素源によって供給される入口と、1つ以上の金属カルボニル化合物を含む触媒床と、ベータラクトンを含む出口流を提供する反応器出口と、を備える、第 1 の反応器、ならびに

第 1 の反応域の出口流によって供給される入口と、水およびベータラクトンが反応して、アルファベータ不飽和酸を提供する酸触媒を含む触媒床と、アルファベータ不飽和酸を含む生成物流を提供する反応器出口と、を備える、第 2 の反応器、を備える。

【 0 1 3 3 】

特定の実施形態において、上記の系中の第 2 の反応器はさらに、水入口を備える。特定の実施形態において、上記の系はさらに、第 2 の反応器の生成物流によって供給される入口と、液体アルファベータ不飽和酸生成物が回収される出口と、を有する、冷却器を備える。

【 0 1 3 4 】

別の実施形態において、本発明は、アクリル酸エステルの合成のための系を提供する。特定の実施形態において、本系は、

エポキシド源および一酸化炭素源によって供給される入口と、1つ以上の金属カルボニル化合物を含む触媒床と、ベータラクトンを含む出口流を提供する反応器出口と、を備える、第 1 の反応器、ならびに

第 1 の反応域の出口流によって供給される第 1 の入口と、 C_{1-8} アルコールによって供給される第 2 の入口と、アルコールおよびベータラクトンが反応して、アルファベータ不飽和エステルを提供する触媒を含む触媒床と、アルファベータ不飽和エステルを含む生成物流を提供する反応器出口と、を備える、第 2 の反応器、を備える。

【 0 1 3 5 】

別の実施形態において、本発明は、ポリエステル合成のための系を提供する。特定の実施形態において、本系は、

エポキシド源および一酸化炭素源によって供給される入口と、1つ以上の金属カルボニル化合物を含む触媒床と、ベータラクトンを含む出口流を提供する反応器出口と、を備える、第 1 の反応器、ならびに

第 1 の反応域の出口流によって供給される第 1 の入口と、重合触媒および溶媒を含む触媒溶液と、アルコールおよびベータラクトンが反応して、アルファベータ不飽和エステルを提供する触媒を含む触媒床と、ポリエステルポリマーの溶液を含む生成物流を提供する反応器出口と、を備える、第 2 の反応器、を備える。

【 0 1 3 6 】

任意であるが、上述のプロセスの限定されない構造のいくつかを図 1 および 2 に示す。

【 0 1 3 7 】

図 1 では、一酸化炭素 (1) およびエポキシド (例えばエチレンオキシド (2)) を混合して、支持触媒 (例えばコバルト触媒) を含有するカルボニル化反応器 (3) に供給される。反応器の構造は、等業者が認識するように、含有する管の内部にある触媒床または触媒が充填された管を含む、様々な形態を取ることができる。熱伝導、温度、および圧力制御等の提供の詳細は含まれていないが、当業者は認識するであろうように、あらゆる反応器系設計に必要な不可欠な部分である。

【 0 1 3 8 】

生成物ガス（４）は、未反応の一酸化炭素および生成物ベータラクトン（例えばベータプロピオラクトン）を含有する。特定の操作様式において、反応は、大量の過剰な一酸化炭素で行われ、流出ガス（４）は、残留する未反応のエポキシドを含まない（または少量の）残留する未反応のエポキシドのみを含む。

【０１３９】

次いで、流出ガス（４）は、ベータラクトン（例えばベータプロピオラクトン）からカルボン酸（例えばアクリル酸）への変換のために好適な触媒を含む熱分解反応器（５）に直接供給される。例えば、熱分解反応器は、アクリル酸が生成される好適な温度および圧力で、加熱リン酸／触媒溶液を含む管であり得る。酸が形成されると、それは蒸気生成物として除去され、これは続いて、周知の方法によって、主に未反応の一酸化炭素（９）を含む気体流、および当業者に公知の方法によって必要とされる仕様にさらなる精製を受ける粗カルボン酸生成物（１０）に分離される。代替として、熱分解反応器は、固体支持された酸等の不均一触媒を含み得、ベータラクトン（例えばベータプロピオラクトン）からカルボン酸（例えばアクリル酸）への変換は、実質的には気相内のラクトンおよびカルボン酸を用いて行われ得る。

【０１４０】

熱分解反応器から取り出されたパージ流（８）は、重副生成物および使用済み触媒の蓄積を防ぐ方法を提供する。作製触媒（図１に示さず）を、定期的に加えて、反応媒体を補給し得る。

【０１４１】

図２は、図１と類似するが、当業者に公知の処理装置を用いた濃縮ステップ（５）によって、カルボニル化反応器（３）と熱分解反応器（８）との間で、未反応の一酸化炭素およびエポキシド（例えばエチレンオキシド）（６）を分離するための提供を含む、別の構造を示す。この場合、カルボニル化反応器（３）内の一酸化炭素（１）とエチレンオキシド（２）の反応は、必ずしもエチレンオキシドの完全な反応を行わない。濃縮ベータラクトン（例えばベータプロピオラクトン）（７）は、１の構造で説明されたものと類似する様式で、アクリル酸への変換のために、熱分解反応器（８）に直接供給される。そのようなプロセスに特有であるように、依然として、軽気体生成物（１２）のパージ、要求仕様へのさらなる精製のために粗アクリル酸（１３）の分離、ならびに重副生成物および使用済み触媒（１１）のパージが提供されよう。

【０１４２】

図１および２は、単に例示的なものであり、本発明の可能な構造の記述を限定するものではない。

【０１４３】

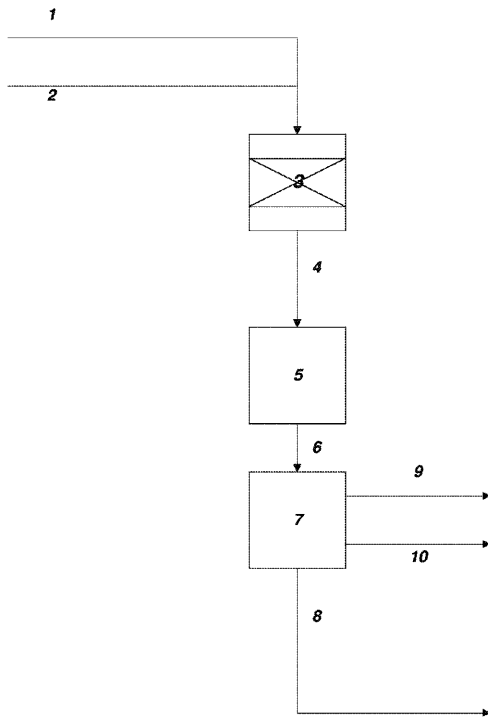
本発明の利益は、アクリル酸およびアクリル酸エステル等の貴重な工業生成物を、前述の取り組みと関連する個人的または環境的な害の可能性のない、この全体的な経路を利用するのに効率的な様式で、天然ガス、油、石炭、バイオマス、または廃棄物を含むかなり多数の原料由来であり得る反応物質である一酸化炭素から生成する能力を含む。その他の実施形態

【０１４４】

上記は、本発明の特定の非限定的な実施形態の説明である。したがって、本明細書に記載される本発明の実施形態は、本発明の原理の応用の例示に過ぎないことを理解されたい。本明細書において例示される実施形態の細部への言及は、それ自体が本発明に必要不可欠であると見なされる特徴を列挙する特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。

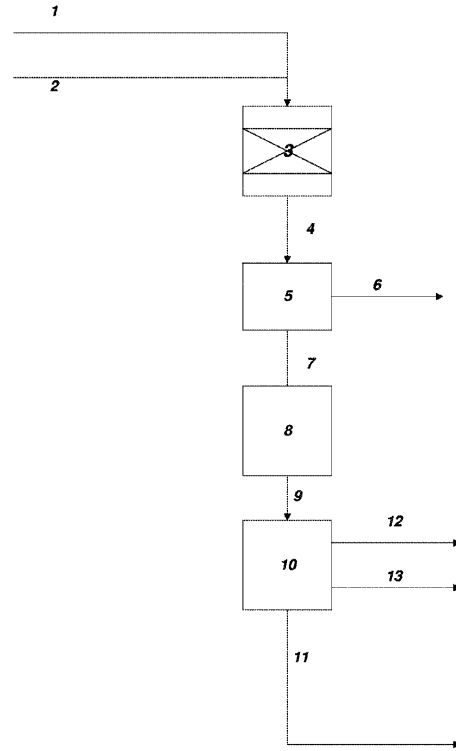
【図 1】

【図 1】



【図 2】

【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 63/06 (2006.01) C 0 8 G 63/06

- (72)発明者 ファーマー, ジェイ ジェイ.
アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 8 5 0, イサカ, ダンビー ロード 9 5 0, スイート 1 9 8, ノボマー, インコーポレイテッド 気付
- (72)発明者 ポルセリ, リチャード ブイ.
アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 8 5 0, イサカ, ダンビー ロード 9 5 0, スイート 1 9 8, ノボマー, インコーポレイテッド 気付
- (72)発明者 ラポイント, ロバート イー.
アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 8 5 0, イサカ, ダンビー ロード 9 5 0, スイート 1 9 8, ノボマー, インコーポレイテッド 気付

審査官 水野 浩之

- (56)参考文献 国際公開第2010/118128(WO, A1)
特表2006-500339(JP, A)
特開平02-104579(JP, A)
特表2012-523421(JP, A)
米国特許第03176042(US, A)
米国特許出願公開第2005/0256320(US, A1)
特開平06-065223(JP, A)
米国特許第05310948(US, A)
米国特許出願公開第2011/0319849(US, A1)
特表2005-511753(JP, A)
米国特許出願公開第2003/0162961(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C
C 0 8 G
C A p l u s / R E G I S T R Y / C A S R E A C T (S T N)