

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第2区分  
 【発行日】令和2年4月23日(2020.4.23)

【公開番号】特開2019-89844(P2019-89844A)  
 【公開日】令和1年6月13日(2019.6.13)  
 【年通号数】公開・登録公報2019-022  
 【出願番号】特願2019-35068(P2019-35068)  
 【国際特許分類】

C 0 7 C 67/38 (2006.01)  
 C 0 7 C 69/24 (2006.01)  
 B 0 1 J 31/22 (2006.01)  
 B 0 1 J 31/04 (2006.01)  
 C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 67/38  
 C 0 7 C 69/24  
 B 0 1 J 31/22 Z  
 B 0 1 J 31/04 Z  
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】令和2年3月13日(2020.3.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルキルエステル生成物の生成のための連続法であって、液相中でC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルカノール共反応剤の存在下で、一酸化炭素を用いてエチレンをカルボニル化して、前記アルキルエステル生成物を形成する工程を含み、前記カルボニル化が、

- a. 二座配位子、
- b. 第8族、第9族または第10族金属から選択される触媒金属またはその化合物、および
- c. 前記C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルカノールとともに酸アルキルエステルを形成することが可能なスルホン酸

を含む触媒系の存在下で行われ、

前記方法が、一段フラッシュ蒸留塔中で前記アルキルエステル生成物を蒸発させるのに有効な好適な処理によって、カルボニル化された粗生成物流れから前記形成されたアルキルエステル生成物を分離する工程を含み、前記二座配位子および触媒金属から分離された、精製されたアルキルエステル生成物流れを提供し、前記フラッシュ蒸留塔が、前記生成物をさらに分離するのに有効なさらなる分離手段を含んでなり、

前記さらなる分離手段が、前記フラッシュ蒸留塔の上部中の充填物であり、前記液相中における前記エチレンと前記一酸化炭素のモル比は10:1～1000:1である、方法。

【請求項2】

前記充填物が、規則充填物または不規則充填物である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記充填物が、分離のための0.01～5のさらなる理論段を提供する、請求項1また

は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記充填物が、前記フラッシュ蒸留塔の 5 ~ 40 % を占める、請求項 2 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ある量の還流が、前記フラッシュ蒸留塔中に導入される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記還流成分が、前記反応の前記アルキルエステル生成物の別個の流れまたはその混合物である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記アルキルエステル生成物が、存在する他の成分とともに、前記生成物およびその共沸混合物のうち少なくとも一方を蒸発させるために有効な好適な温度および圧力における前記フラッシュ蒸留塔中での有効な熱処理によって、前記粗生成物流れ中から蒸発される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記精製されたアルキルエステル生成物流れが、その後、前記精製されたアルキルエステル生成物流れから前記酸を分離し、前記精製されたアルキルエステル生成物流れ中の前記酸を中和するのに有効なスルホン酸処理工程に供される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記スルホン酸処理工程が、前記精製された生成物流れ中の前記酸を少なくとも部分的に中和するために、塩基を用いて行われるか、または蒸留などによって前記精製された流れから前記アルキルエステル生成物を優先的に蒸発させることで、前記酸およびそのエステルを重質留分として残すために有効な好適な熱および圧力処理のうち少なくとも一方によって行われる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記スルホン酸が、2.5 で、希薄水溶液中で測定した際に、6 未満の pKa を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

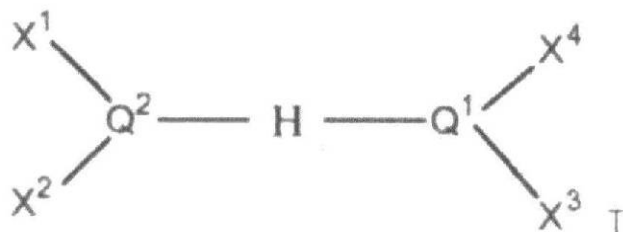
【請求項 11】

前記スルホン酸が、メタンスルホン酸、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、トルエンスルホン酸（例えば p - トルエンスルホン酸）、t - ブチルスルホン酸、2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸、C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> アルカンスルホン酸、カンファースルホン酸または 1 および 2 - アダマンタンスルホン酸からなる群から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記二座配位子が、一般式 (I)

【化 1】



(式中、H が、架橋中に 1 ~ 6 個の原子を有する二価の有機架橋基であり；

基 X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup> および X<sup>4</sup> が、独立して、前記基が Q<sup>1</sup> または Q<sup>2</sup> 原子に結合され

る少なくとも1個の第三級炭素原子を任意に有する30個以下の原子の一価の基を表し、または $X^1$ と $X^2$ の組および $X^3$ と $X^4$ の組のうち少なくとも1組と一緒に、前記基が前記 $Q^1$ 原子および $Q^2$ 原子のうち少なくとも一方に結合される少なくとも2個の第三級炭素原子を任意に有する40個以下の原子の二価の基を形成し；

$Q^1$  および  $Q^2$  がそれぞれ、リン、ヒ素またはアンチモンを表す)

の二座配位子である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記アルカノール共反応剤が、メタノール、エタノール、プロパノール、イソ-プロパノール、イソ-ブタノール、t-ブチルアルコール、フェノールまたはn-ブタノールである、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

前記アルカノール共反応剤はメタノールである、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記二座配位子が、1,2-ビス-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)ベンゼン；1,2-ビス-(ジ-tert-ペンチルホスフィノメチル)ベンゼン；1,2-ビス-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)ナフタレン；1,2-ビス(ジアダマンチルホスフィノメチル)ベンゼン；1,2-ビス(ジ-3,5-ジメチルアダマンチルホスフィノメチル)ベンゼン；1,2-ビス(ジ-5-tert-ブチルアダマンチルホスフィノメチル)ベンゼン；1,2-ビス(1-アダマンチル-tert-ブチル-ホスフィノメチル)ベンゼン；1,2-ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン)-o-キシレン；1,2-ビス-(2-(ホスファ-アダマンチル))-o-キシレン；1-(ジアダマンチルホスフィノメチル)-2-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)ベンゼン；1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(ジコングレシルホスフィノメチル)ベンゼン；1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-2-(ホスファ-アダマンチル)o-キシレン；1-(ジアダマンチルホスフィノ)-2-(ホスファ-アダマンチル)o-キシレン；1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-2-(P-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン)o-キシレン；1-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン)-2-(ホスファ-アダマンチル)o-キシレン；1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ベンゼン；1-(ホスファ-アダマンチル)-2-(ホスファ-アダマンチル)メチルベンゼン；1-(ジアダマンチルホスフィノメチル)-2-(ジアダマンチルホスフィノ)ベンゼン；1-(2-(P-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン))-ベンジル)-2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン；1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(ホスファ-アダマンチル)ベンゼン；1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(ジアダマンチルホスフィノ)ベンゼン；1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(P-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン)ベンゼン；1-(tert-ブチル,アダマンチルホスフィノメチル)-2-(ジ-アダマンチルホスフィノメチル)ベンゼン；1-[ (P-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン)メチル) ] -2-(ホスファ-アダマンチル)ベンゼン；1,2-ビス-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)フェロセン；1,2,3-トリス-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)フェロセン；1,2-ビス(1,3,5,7-テトラメチル-6,9,10-トリオキサ-2-ホスファ-アダマンチルメチル)フェロセン；1,2-ビス-( , -(P-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン))ジメチルフェロセン；1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(P-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン))フェロセン；1,2-ビス(1,3,5,7-テトラメチル-6,9,10-トリオキサ-2-ホスファ-アダマンチルメチル)ベンゼン；シス-1,2-ビス(ジ-t-ブチルホスフィノメチル)-4,5-ジメチルシクロヘキサン；シス-1,2-ビス(ジ-t





, 9, 10 - トリオキサ - アダマンチル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロヘキサン; シス - 1 - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサ - アダマンチル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロペンタン; シス - 1 - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサ - アダマンチル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロブタン; シス - 1 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロヘキサン; シス - 1 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロペンタン; シス - 1 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロブタン; シス - 1, 2 - ビス (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) シクロヘキサン; シス - 1, 2 - ビス (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) シクロペンタン; シス - 1, 2 - ビス (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) シクロブタン; シス - 1 - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) - 2 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) シクロヘキサン; シス - 1 - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) - 2 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) シクロペンタン; シス - 1 - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) - 2 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) シクロブタン; シス - 1 - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロヘキサン; シス - 1 - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロペンタン; シス - 1 - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5 - トリメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - {3.3.1.1 [3.7]} デシル) - 2 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) シクロブタン; シス - 1, 2 - ビス - ペルフルオロ (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ {3.3.1.1 [3.7]} - デシル) シクロヘキサン; シス - 1, 2 - ビス - ペルフルオロ (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ {3.3.1.1 [3.7]} デシル) シクロペンタン; シス - 1, 2 - ビス - ペルフルオロ (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ {3.3.1.1 [3.7]} デシル) シクロブタン; シス - 1, 2 - ビス - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラ (トリフルオロ - メチル) - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ {3.3.1.1 [3.7]} デシル) シクロヘキサン; シス - 1, 2 - ビス - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラ (トリフルオロ - メチル) - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ {3.3.1.1 [3.7]} デシル) シクロペンタン; および シス - 1, 2 - ビス - (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラ (トリフルオロ - メチル) - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ {3.3.1.1 [3.7]} デシル) シクロブタン; (2 - エキソ, 3 - エキソ) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2, 3 - ビス (ジ - tert - ブチルホスフィノメチル) および (2 - エンド, 3 - エンド) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2, 3 - ビス (ジ - tert - ブチルホスフィノメチル); 1, 2 - ビス (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 4, 5 - ジフェニルベンゼン; 1, 2 - ビス (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 4 - フェニルベンゼン; 1, 2 - ビス (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 4, 5 - ビス - (トリメチルシリル) ベンゼン; 1, 2 - ビス (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 4 - (トリメチルシリル) ベンゼン; 1, 2 - ビス (2 - ホスフィノメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサ - アダマンチル) - 4,

















. 7 ] } デシル) - 4 , 5 - ( ジ - t - プチル ) フェロセン ; 1 , 2 - ビス - ( 2 - ホス  
フィノメチル - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラ ( トリフルオロ - メチル ) - 6 , 9 , 10 - トリ  
オキサトリシクロ { 3 . 3 . 1 . 1 [ 3 . 7 ] } デシル) - 4 - ( または 1 ' ) t - プチ  
ルフェロセンから選択され、

ここで、「ホスファ - アダマンチル」が、2 - ホスファ - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラメチ  
ル - 6 , 9 , 10 - トリオキサアダマンチル ; 2 - ホスファ - 1 , 3 , 5 - トリメチル -  
6 , 9 , 10 - トリオキサアダマンチル ; 2 - ホスファ - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラ ( トリ  
フルオロメチル ) - 6 , 9 , 10 - トリオキサアダマンチル ; または 2 - ホスファ - 1 ,  
3 , 5 - トリ ( トリフルオロメチル ) - 6 , 9 , 10 - トリオキサアダマンチル - から選  
択される、請求項 12 に記載の方法。