



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월02일
(11) 등록번호 10-0791202
(24) 등록일자 2007년12월26일

(51) Int. Cl.

B01J 31/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7004408

(22) 출원일자 2003년03월27일

심사청구일자 2006년08월24일

번역문제출일자 2003년03월27일

(65) 공개번호 10-2003-0040501

(43) 공개일자 2003년05월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/011052

국제출원일자 2001년09월25일

(87) 국제공개번호 WO 2002/26382

국제공개일자 2002년04월04일

(30) 우선권주장

10048874.9 2000년09월29일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

EP 0 008 407

EP 0 441 446

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

바스프 악티엔게젤샤프트

독일 데-67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자

셰퍼, 마르틴

독일67269그윈스탓트카스타닌베크18

슬라니, 미하엘

독일67281키르흐하임뮐머스트라쎄12

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 장수길

심사관 : 나영민

(54) 카르보닐화를 위한 촉매계 및 카르보닐화 방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 팔라듐, (b) 포스핀 및 (c) 중합체 사슬 상에 방향족 질소 함유 라디칼을 갖는 폴리비닐 중합체를 제외한, 반응 혼합물에 가용성인 질소 함유 중합체를 포함하는, 일산화 탄소 및 친핵성 화합물에 의한 올레핀계 또는 아세틸렌계 불포화 화합물의 카르보닐화를 위한 촉매계에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그러한 하나의 촉매계 존재 하의 카르보닐화 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

젤러, 에드가

독일68165만하임조핀스트라췌10

뢰퍼, 미하엘

독일67157바헨하임페가우어스트라췌10

슐췌, 미하엘

독일67550보름스암키르췌베르크34

그림, 쿤터

독일67069루드빅샤펜기췌헤르폴랏췌71

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 콜롬비아, 에쿠아도르, 필리핀

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

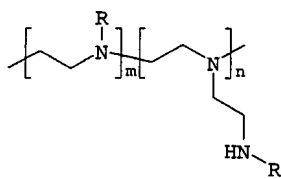
(a) 팔라듐,

(b) 포스핀 및

(c) 반응 혼합물에 균질 용해되거나 또는 적어도 콜로이드상으로 분산되고, 하기 화학식 I의 단위 또는 그의 분지된 이성체를 포함하며, 다음의 구조적 요소 (II) 또는 그의 분지된 이성체를 포함하는, 분자량이 1000 초과 내지 10^6 g/mol 이하인 아실화 폴리에틸렌이민

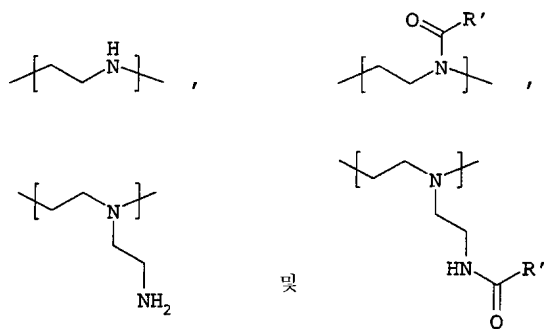
을 포함하는, 일산화탄소 및 친핵성 화합물에 의한 올레핀계 또는 아세틸렌계 불포화 화합물의 카르보닐화를 위한 촉매계.

<화학식 I>



(상기 식에서, 합계 $m + n$ 은 10 이상이고, 라디칼 R은 서로 독립적으로 수소, 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 및 아실 라디칼 또는 500 이하의 옥시알킬렌 단위를 갖는 히드록시알킬(폴리)옥시알킬렌 라디칼이다.)

<화학식 II>



(상기 식에서, 라디칼 R'는 각각 서로 독립적으로 1 내지 29개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고, 아마이드화될 수 있는 아미노기를 기준으로 아마이드화도가 1 내지 약 100%이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리에틸렌이민이 반응 혼합물의 총 질량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%의 양으로 존재하는 촉매계.

청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서, 포스핀이 두자리, 세자리 또는 네자리 포스핀인 촉매계.

청구항 6

제1항 또는 제4항의 촉매계가 사용되는, 일산화탄소 및 친핵성 화합물에 의한 올레핀계 또는 아세틸렌계 불포화 화합물의 카르보닐화 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제6항에 있어서, 카르보닐화가 50 내지 150 °C의 온도 및 0.1 내지 5 MPa abs의 압력에서 행해지는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 사용되는 올레핀계 불포화 화합물이 에텐인 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 사용되는 친핵성 화합물이 물, C₂-C₁₀-카르복실산 또는 C₁-C₁₀-알칸올, 또는 이들의 조합인 방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 사용되는 폴리에틸렌이민이, 라디칼 R이 제조될 카르복실산 유도체에 해당하는 아실기인 폴리에틸렌이민 (I)인 방법.

명세서

기술 분야

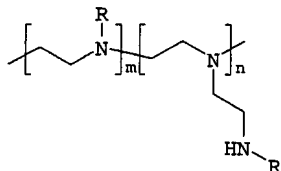
- <1> 본 발명은 (a) 팔라듐,
- <2> (b) 포스핀 및
- <3> (c) 중합체 사슬 상에 방향족 질소 함유 라디칼을 갖는 폴리비닐 중합체를 제외한, 반응 혼합물에 가용성인 질소 함유 중합체
- <4> 를 포함하는, 일산화 탄소 및 친핵성 화합물에 의한 올레핀계 또는 아세틸렌계 불포화 화합물의 카르보닐화를 위한 촉매계 및 그러한 촉매계 존재하의 카르보닐화 방법에 관한 것이다.
- <5> 팔라듐 및 포스핀을 포함하는 촉매계의 존재하에 카르복실산, 카르복실산 에스테르 및 카르복실산 무수물을 제조하기 위한, 일산화 탄소 및 친핵성 화합물, 예를 들면 물, 알코올 또는 카르복실산에 의한 올레핀계 불포화 화합물의 카르보닐화는 오랫동안 공지되어 있으며, 예를 들면 EP-A 0 055 875호에 기재되어 있다. 이 방법의 단점은 25 내지 100 bar (2.5 내지 10 MPa)의 고압의 필요성 및 느린 반응 속도이다.
- <6> EP-A 0 106 379호는 강 양성자성 산, 예를 들면 술폰산의 첨가에 의해 이루어지는 반응 속도의 상당한 증가를 개시한다. 그러나, 촉진제로서의 양성자성 산의 첨가는 그것이 반응 생성물과 함께 배출되며, 특히 반응 생성물로부터 분리되어야 하는 단점을 갖는다.
- <7> 문헌 [F. Bertoux, J. Mol. Catal. A 143 (1999), pages 23 to 30]은 염화 팔라듐, 트리스(m-술포네이트페닐) 포스핀 트리소듐 염, 염화 수소 및 폴리비닐 알코올을 물에서 배합하고 이후에 이 혼합물을 반응 조건 하에서 활성화시킴으로써 제조되는 촉매계 존재 하의 프로펜의 부티르산으로의 카르보닐화를 기재한다. 카르보닐화는 40 atm (약 4 MPa)의 CO 압력에서 수성상 및 톨루엔 함유 유기상으로 이루어진 2상계에서 행해졌다. 폴리비닐 알코올은 2상계에서 촉매계를 위한 가용화제로서 작용한다. 이 방법의 단점은 클로라이드의 존재, 약 40 atm의 고압의 필요 및 2상계이다.
- <8> EP-A 0 274 795호는 팔라듐 촉매, 유기 포스핀, 2 미만의 pK_a를 갖는 산 및 안정화제 존재하의 일산화 탄소 및 물, 알코올 또는 카르복실산에 의한 올레핀의 카르보닐화를 개시한다. 언급된 안정화제는 N-메틸피롤리돈 및 N,N-디페닐아세타미드와 같은 저분자량 카르복사미드이다.

- <9> WO 94/18154호는 팔라듐 화합물, 두자리 포스핀 리간드 및 염기성 화합물을 포함하는 촉매계의 존재 하에 공반응물로서 일산화 탄소 및 알코올 또는 아민에 의한 올레핀계 불포화 화합물의 카르보닐화를 기재한다. 언급된 염기성 화합물은 트리알킬아민 및 질소 헤테로환으로 이루어진 군에서 선택된 질소 함유 저분자량 화합물, 예를 들면 피리딘 유도체이다.
- <10> 상기 저분자량 화합물은 쉽게 휘발되기 때문에, 그것은 일반적으로 반응 생성물과 함께 반응계로부터 운반된다. 그러므로, 순수한 카르보닐화 생성물의 단리는 복잡하다.
- <11> US-A 4,127,506호는 히드로포르밀화 반응을 위한 카르보닐화 반응 매질에서 불용성인 중합체 지지된 전이 금속 촉매의 제조를 기재한다. 이 촉매는 UV 광에 의한 조사를 이용하여, 중합체 사슬 내에 또는 중합체 사슬에 결합된 아민 기를 함유하는 고상 중합성 지지체 및 출발 전이 금속 화합물을 광촉매화 반응시킴으로써 제조된다. 이러한 US 특허에 따르면, 중합체가 카르보닐화 반응 매질에 불용성이고 다공성 구조를 갖는다는 것이 중요하다.
- <12> EP-A 0 441 446호는 VIII족 금속, 포스핀, 양성자성 산 및 3차 아민의 존재하에 일산화 탄소 및 물, 알코올 또는 카르복실산에 의한 아세틸렌계 또는 올레핀계 불포화 화합물의 카르보닐화를 기재한다. 개시된 3차 아민은 헤테로환식 3차 아민 (예를 들면, 피리딘), 지방족 3차 아민 (예를 들면, 디알킬아민), 3차 아닐린 (예를 들면, N,N-디알킬아닐린) 및 가교된 폴리비닐피리딘이다. 이 방법의 단점은 50 bar (5 MPa)의 높은 총 압력이 요구된다는 것이다.
- <13> 본 발명의 목적은 상기 단점을 갖지 않고, 온화한 반응 조건 하에서도 높은 촉매적 활성을 가지며, 팔라듐 및 팔라듐 화합물의 침착에 대해 높은 안정성을 가지며, 카르복실산 및 카르복실산 유도체를 고수율로 제조할 수 있도록 하는, 일산화 탄소 및 친핵성 화합물에 의한 올레핀계 또는 아세틸렌계 불포화 화합물의 카르보닐화를 위한 촉매계를 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 그러한 촉매계를 사용하는 카르보닐화 방법을 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명자는
- <15> (a) 팔라듐,
- <16> (b) 포스핀 및
- <17> (c) 중합체 사슬 상에 방향족 질소 함유 라디칼을 갖는 폴리비닐 중합체를 제외한, 반응 혼합물에 가용성인 질소 함유 중합체
- <18> 를 포함하는, 일산화 탄소 및 친핵성 화합물에 의한 올레핀계 또는 아세틸렌계 불포화 화합물의 카르보닐화를 위한 촉매계에 의해 달성됨을 발견하였다.
- <19> 놀랍게도, 반응 혼합물에 가용성인 질소 함유 중합체는 팔라듐 및 포스핀을 포함하는 촉매 착체에 대한 우수한 안정화 효과를 가지며 따라서 팔라듐 및 팔라듐 화합물의 침착을 억제함이 밝혀졌다. 또한, 이들 중합체는 촉매 특성을 상당히 개선시킨다.
- <20> 본 발명의 촉매계에 사용될 질소 함유 중합체는 반응 혼합물에 용해될 수 있고 또한 반응 조건 하에서 용해된 형태로 존재한다. 본 발명의 목적을 위하여, 용어 "용해된"은 촉매 착체를 충분히 안정화할 수 있도록 질소 함유 중합체가 반응 혼합물 내에 아주 균질하게 분포된 것을 의미한다. 일반적으로, 질소 함유 중합체는 반응 혼합물에 균질 용해되거나 또는 적어도 콜로이드상으로 분산된다.
- <21> 본 발명의 촉매계에서는, 중합체 사슬 상에 방향족 질소 함유 라디칼을 갖는 폴리비닐 중합체를 제외한, 반응 혼합물에 용해될 수 있으며 바람직하게는 10개를 넘는 질소 원자를 함유하고 1000 g/mol을 넘는, 바람직하게는 >10000 내지 10^6 g/mol의 몰 질량을 갖는 질소 함유 중합체가 사용된다. 질소 함유 중합체는 일반적으로 질소 함유 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체이다. 적합한 중합체의 예는 폴리알킬렌아민, 특히 폴리에틸렌아민; 중합체 사슬 상에 지방족 질소 함유 라디칼을 갖는 폴리비닐아민; 폴리(메트)아크릴아미드와 같은 에틸렌계 불포화 카르복사미드의 중합체; 폴리비닐포름아미드 또는 폴리비닐카프로락탐과 같은 비환식 또는 환식 N-비닐아미드의 중합체이다. 중합체는 한 분자 내에 다른 질소 함유 단량체, 및 필요시에 질소 유리 단량체를 가질 수 있다. 질소 원자는 주쇄 또는 측쇄기에 존재할 수 있다.
- <22> 질소 함유 중합체의 극성은 중합체가 반응 조건 하에서 반응 혼합물에 용해되도록 선택된다. 일반적으로, 질소 함유 중합체는 적당한 극성을 갖도록 유도체로 전환된다. 아미노기를 함유하는 중합체의 경우, 그들은 아미노

기의 일부 또는 전부에 대해, 예를 들면 알킬, 아릴, 아실 또는 폴리옥시알킬렌 기와 같은 치환체를 갖는다. 치환체는 카르복실산, 카르복실산 유도체, 알킬화제 또는 알켄 산화물과 같은 적합한 유도체 형성 시약과의 반응에 의해, 포스포노메틸화, 슈트렉커 (Strecker) 합성 등에 의해 도입될 수 있다. 유도체를 형성하기 위한 반응은 중합체 내의 질소 원자 상에서 또는 다른 위치 상에서 일어날 수 있다. 작용기는 질소 함유 중합체의 중합체 유사 반응에 의해 또는 모단량체의 단계에서 또는 적합한 공중합성 질소 유리 단량체의 동시 사용에 의해 도입될 수 있다.

<23> 가용성인 질소 함유 중합체로서 폴리에틸렌이민을 사용하는 것이 바람직하다. 그것은 바람직하게는 하기 화학식 I의 폴리에틸렌이민 단위 또는 그의 분지된 이성체를 포함한다.

화학식 I



<24>

<25> 상기 식에서, 합계 $m + n$ 은 10 이상이고, R은 서로 독립적으로 수소, 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 및 아실 라디칼 또는 500 이하의 옥시알킬렌 단위를 갖는 히드록시알킬(폴리)옥시알킬렌 라디칼이다. $m/(m+n)$ 비는 바람직하게는 0.01 내지 1이다.

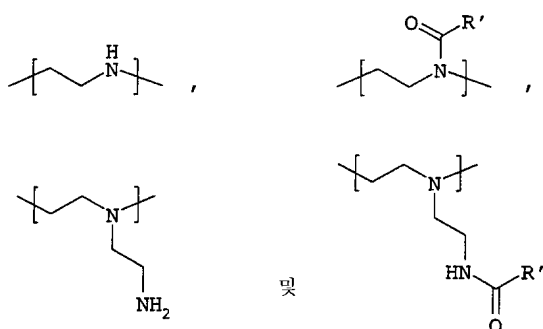
<26> 용해된 질소 함유 중합체 (I)는 바람직하게는 일차 ($-NH_2$), 이차 ($>NH$) 및 삼차 ($>N-$) 아미노기를 함유한다. 일차 : 이차 : 삼차 아미노기의 비는 일반적으로 1 : 0.1 내지 2 : 0.1 내지 2, 바람직하게는 1 : 0.8 내지 1.3 : 0.6 내지 1.1이다.

<27> 바람직한 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 및 아실 라디칼은 비분지 또는 분지된, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬, C_5 - C_{10} -시클로알킬, C_6 - C_{10} -아릴, C_7 - C_{10} -아랄킬 및 C_2 - C_{21} -아실 라디칼, 예를 들면 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필 (sec-프로필), 1-부틸, 2-부틸 (sec-부틸), 2-메틸-1-프로필 (이소부틸), 2-메틸-2-프로필 (tert-부틸), 1-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 3-메틸-2-부틸, 2-메틸-2-부틸, 1-헥실, 1-헵틸, 1-옥틸, 2-에틸-1-헥실, 1-노닐, 1-데실, 1-도데실, 1-테트라데실, 1-헥사데실, 1-옥타데실, 1-에이코실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸, 페닐, 2-메틸페닐 (2-톨릴), 3-메틸페닐 (3-톨릴), 4-메틸페닐 (4-톨릴), 2,4-디메틸페닐, 2,6-디메틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 1-나프틸, 2-나프틸 및 페닐메틸 (벤질)이다.

<28> 바람직한 옥시알킬렌 단위는 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 옥시부틸렌, 옥시펜틸렌 및 옥시헥실렌과 같은 C_2 - C_6 -옥시알킬렌 단위이다.

<29> 라디칼 R이 서로 독립적으로 수소, 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 아실 라디칼인 폴리에틸렌이민 (I) 또는 그의 분지된 이성체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 폴리에틸렌이민 (I)은 다음의 구조적 요소 (II) 또는 그의 분지된 이성체를 포함한다.

화학식 II



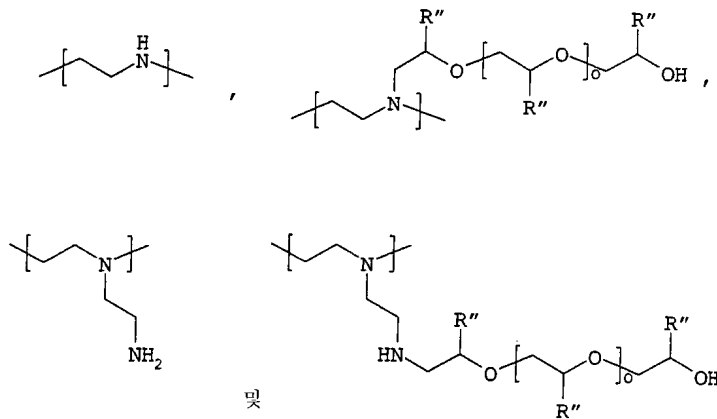
<30>

<31> 상기 식에서, R'은 각각 서로 독립적으로 1 내지 29개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다.

<32> 바람직한 알킬 라디칼 R'은 분지 또는 비분지된, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₁-알킬 라디칼, 예를 들면 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필 (sec-프로필), 1-부틸, 2-부틸 (sec-부틸), 2-메틸-1-프로필 (이소부틸), 2-메틸-2-프로필 (tert-부틸), 1-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 1-헥실, 1-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 1-옥틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 1-노닐, 2-메틸-2-옥틸, 1-데실, 1-운데실, 1-도데실, 1-트리데실, 1-테트라데실, 1-펜타데실, 1-헥사데실, 1-헵타데실, 1-옥타데실, 1-노나데실, 1-에이코실 및 1-헤니코실이다.

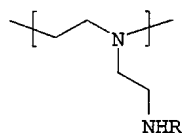
<33> 본 발명의 촉매계에 특히 바람직하게 사용되는 또다른 가용성 질소 함유 중합체는 특징적인 구조적 요소로서 하기 화학식 III의 단위 또는 그의 분지된 이성체를 포함하는 폴리에틸렌이민 (I)이다.

화학식 III



<34> <35> 상기 식에서, R"은 수소 또는 C₁-C₄-알킬이고, o는 0 내지 500일 수 있다. 이들 화합물은 알콕실화 폴리에틸렌 이민으로서 칭해지며, 예를 들면 미국 특허 5,846,453호 및 미국 특허 3,907,701호에 기재되어 있다. 특히 폴리아민의 제조에 대한, 이전의 문헌의 개시는 본원에 참고로 포함된다.

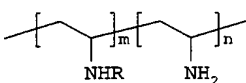
<36> 상기 화학식 I 내지 III에 나타낸 구조는 도시된 폴리에틸렌이민이 선형인 경우에 대해 이상적인 화학식이다. 반복 단위는 임의의 순서로, 예를 들면 불규칙한 순서로 존재할 수 있다. 본 발명의 촉매계에 사용될 폴리에틸렌이민 중합체는 부분적으로 분지될 수 있으며, 예를 들면 아래에 나타낸 유형의 구조적 요소를 갖는다.



<37> <38> 용어 "분지된 이성체"가 이후에 폴리에틸렌이민과 관련하여 이용된다면, 그것은 하나 이상의 NH 결합 사이에 화학식 I 내지 III에 괄호로 나타내어진 하나 이상의 반복 단위를 삽입함으로써, 나타낸 구조로부터 유래된 구조적 이성체에 관한 것이다. 그것은 3차 질소 원자를 통해 분지된다.

<39> 본 발명의 촉매계에서 성분 (c)로서 적합한 또다른 화합물은 중합체 사슬 상에 지방족 질소 함유 기를 가지며 특징적인 구조적 요소로서 하기 화학식 IV의 단위를 포함하는 폴리비닐아민의 유도체이다.

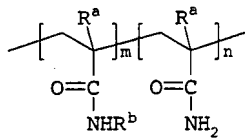
화학식 IV



<40> <41> 상기 식에서, m 및 n은 상기 정의한 바와 같고, R은 각각 서로 독립적으로 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 비분지 또는 분지된, 비치환 또는 치환된, 지방족 알킬, 시클로알킬 또는 아실 라디칼 또는 500 이하의 옥시알킬렌 단위를 가지며, 바람직하게는 옥시알킬렌 단위 당 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬(폴리)옥시알킬렌 라디칼이다.

<42> 본 발명의 촉매계에서 성분 (c)로서 적합한 또다른 화합물은 특징적인 구조적 요소로서 하기 화학식 V의 단위를 포함하는 폴리아크릴아미드의 유도체이다.

화학식 V



<43>

<44> 상기 식에서, R^a 는 수소 또는 메틸이고, R^b 는 30개 이하의 탄소 원자를 갖는, 동일하거나 또는 상이한 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 라디칼이고, m 및 n은 상기 정의한 바와 같다.

<45> 본 발명의 촉매계에 사용될 폴리아민 유도체의 분자량은 1000 g/mol 이상이고, 바람직하게는 10000 g/mol을 넘는다. 넓은 분자량 분포는 일반적으로 폴리아민의 제조 및 추가의 반응으로부터 생기므로 이들 수치는 평균 몰 질량에 관한 것이다.

<46> 일반적으로, 술폰산기가 없는 가용성 질소 함유 중합체가 바람직하다.

<47> 폴리에틸렌이민은 일반적으로 비닐 아미드, 비닐 아민, 아크릴아미드, 아크릴아민, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 및 올레핀, 예를 들면 에텐, 프로펜, 부텐 또는 부타디엔과 같은 다른 단량체 존재하에 또는 부재하에 아지리딘의 단독중합 또는 공중합에 의해 제조되며 200 내지 $2 \cdot 10^6$ g/mol의 평균 분자량을 갖는다.

<48> 특히 바람직한 아실화 폴리에틸렌이민 (II)은 일반적으로 폴리에틸렌이민과 카르복실산, 예를 들면 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 라우르산, 2-에틸헥산산 또는 천연 C_{18} -지방산을, 아미드화될 수 있는 아미노기를 기준으로 아미드화도가 1 내지 약 100%, 바람직하게는 30 내지 약 100%가 되도록 반응시킴으로써 얻어진다. 제조에 대한 상세한 것은 DE-A 37 27 704호에 기재되어 있다. 그러나, 카르보닐화 반응 조건 하에서, 예를 들면 폴리에틸렌이민과 올레핀 및 일산화 탄소를 친핵성 화합물, 팔라듐 성분 및 포스핀의 존재 하에 반응시켜 또는 폴리에틸렌이민을 카르보닐화 반응 조건 하에서 용매로서 사용된 카르복실산과 반응시켜 현장에서 아실화 폴리에틸렌이민 (II)을 제조할 수도 있다.

<49> 특히 바람직한 폴리알콕실화 폴리에틸렌이민 (III)은 일반적으로 폴리에틸렌이민을 폴리에틸렌이민의 단량체 단위 당 500 몰 이하의 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드와 반응시킴으로써 제조된다. 제조에 대한 상세한 것은 US 5,846,453호에 기재되어 있다.

<50> 본 발명의 촉매계에서는, 구조적 요소 (II) 또는 그의 분지된 이성체를 포함하는 아실화 폴리에틸렌이민 (I) (여기서, R' 은 각각 서로 독립적으로 C_2 - C_6 -알킬, 예를 들면 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필 (sec-프로필), 1-부틸, 2-부틸 (sec-부틸), 2-메틸-1-프로필 (이소부틸), 2-메틸-2-프로필 (tert-부틸), 1-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 3-메틸-2-부틸 또는 2-메틸-2-부틸이고 합계 m + n은 50 이상, 특히 100 이상임)을 제공하는 것이 특히 바람직하다.

<51> 특히, 본 발명의 촉매계는 아실 라디칼 $-CO-R'$ 이 제조될 카르복실산 유도체에 해당하는 아실기인 아실화 폴리에틸렌이민 (II) 또는 그의 분지된 이성체를 포함한다.

<52> 본 발명의 촉매계는 일반적으로 반응 혼합물의 총 질량을 기준으로, 0.5 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 7.5 중량%의 가용성 질소 함유 중합체를 함유한다.

<53> 본 발명의 촉매계에 적합한 포스핀은 예를 들면 본원에 참고로 포함된, EP-A 0 274 795, EP-A 0 282 142, EP-A 0 386 833, EP-A 0 441 446, EP-A 0 495 547, EP-A 0 495 548, EP-A 0 499 329, EP-A 0 577 204, EP-A 0 577 205, WO 94/18154, WO 96/19434, WO 96/45040 및 WO 98/42717에 기재되어 있다. 적합한 포스핀은 하기 화학식 VI에 의해 표시될 수 있다.

화학식 VI

<54> $PR^1R^2R^3$

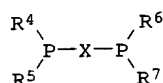
<55> 상기 식에서, 라디칼 R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 서로 독립적으로 탄소 함유 유기 라디칼이다. 라디칼 R^1 , R^2 및(또는) R^3 은 서로에게 연결될 수도 있다.

<56> 본 발명의 목적을 위하여, 탄소 함유 유기 라디칼은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 비치환 또는 치환된, 지방족, 방향족 또는 방향지방족 라디칼이다. 이 라디칼은 산소, 질소, 황 또는 인과 같은 하나 이상의 헤테로 원자를 함유할 수 있으며, 예를 들면 -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -SiR₂-, -PR- 및(또는) -PR₂이고(이거나), 예를 들면 산소, 질소, 황 및(또는) 할로젠을 포함하는 하나 이상의 관능기에 의해, 예를 들면 불소, 염소, 브롬, 요오드 및(또는) 시아노기에 의해 치환될 수 있다 (여기서 라디칼 R은 마찬가지로 탄소 함유 유기 라디칼이다). 탄소 함유 유기 라디칼이 하나 이상의 헤테로 원자를 함유한다면, 그것은 헤테로 원자를 통해 결합될 수도 있다. 따라서, 예를 들면 에테르, 티오에테르 및 3차 아미노기가 또한 포함된다. 탄소 함유 유기 라디칼은 일가 또는 다가, 예를 들면 이가 라디칼일 수 있다.

<57> 포스핀 (VI)이 정확히 하나의 인 원자를 함유한다면, 즉 라디칼 R^1 , R^2 및 R^3 이 -PR- 기 또는 -PR₂ 기의 어느 것도 함유하지 않는다면, 그것은 이후에 한자리 포스핀으로서 불리울 것이다. R^1 , R^2 및(또는) R^3 이 하나 이상의 -PR- 기 또는 -PR₂기를 함유한다면, 포스핀 (VI)은 인 원자의 수에 따라서 두자리, 세자리 등으로서 불리운다.

<58> 본 발명의 촉매계는 바람직하게는 두자리 이상의 포스핀을 포함한다. 그것은 하기 화학식 VII에 의해 표시될 수 있다.

화학식 VII



<59>

<60> 상기 식에서, 라디칼 R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 서로 독립적으로 탄소 함유 유기 라디칼이고 X는 탄소 함유 유기 다리결합 기이다. 바람직한 포스핀 (VII)은 두자리, 세자리 또는 네자리이며, 특히 두자리다.

<61> 탄소 함유 유기 라디칼이란 용어는 상기 정의된 바와 같다.

<62> 본 발명의 목적을 위하여, 탄소 함유 유기 다리결합 기는 사슬 내에 1 내지 20개의 탄소 원자 및 1 내지 10개의 원자를 갖는 비치환 또는 치환된, 지방족, 방향족 또는 방향지방족 이가 기이다. 유기 다리결합 기는 산소, 질소, 황 또는 인과 같은 하나 이상의 헤테로 원자를 함유할 수 있으며, 예를 들면 -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -SiR₂-, -PR- 및(또는) -PR₂이고(이거나), 예를 들면 산소, 질소, 황 및(또는) 할로젠을 포함하는 하나 이상의 관능기에 의해, 예를 들면 불소, 염소, 브롬, 요오드 및(또는) 시아노기에 의해 치환될 수 있다 (여기서 라디칼 R은 마찬가지로 탄소 함유 유기 라디칼이다). 유기 다리결합 기가 하나 이상의 헤테로 원자를 함유한다면, 그것은 또한 헤테로 원자를 통해 결합될 수 있다. 따라서, 예를 들면 에테르, 티오에테르 및 3차 아미노기가 또한 포함된다.

<63> 화학식 VI에서의 일가 라디칼 R^1 , R^2 및 R^3 및 화학식 VII에서의 R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 바람직하게는 다음과 같다:

<64> - 하나 이상의 CH₂ 기가 -O- 또는 -S-와 같은 헤테로 원자에 의해 또는 -CO-, -NR- 또는 -SiR₂-와 같은 헤테로 원자 함유 기에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 수소 원자가 아릴 기와 같은 치환체에 의해 대체될 수 있는, 1 내지 20개의 지방족 탄소 원자를 갖는 비분지 또는 분지된, 비환식 또는 환식, 비치환 또는 치환된 알킬 라디칼; 또는

<65> - 하나 이상의 고리 원자가 질소와 같은 헤테로 원자에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 수소 원자가 알킬 또는 아릴 기와 같은 치환체에 의해 대체될 수 있는, 1개의 고리 또는 2개 또는 3개의 융합된 고리를 갖는 비치환 또는 치환된 방향족 라디칼.

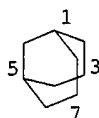
<66> 바람직한 일가 라디칼의 예는 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀-알킬, C₅-C₂₀-시클로알킬, C₆-C₂₀-아릴 및 C₃-C₂₀-헤테로아릴 라디칼, 예를 들면 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필 (sec-프로필), 1-부틸, 2-부틸 (sec-부틸), 2-메틸-1-

프로필 (이소부틸), 2-메틸-2-프로필 (tert-부틸), 1-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2-메틸-2-부틸 (tert-아밀), 1-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 2-메틸-2-펜틸, 3-메틸-3-펜틸, 2-메톡시-2-프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸, 페닐, 2-메틸페닐 (o-톨릴), 3-메틸페닐 (m-톨릴), 4-메틸페닐 (p-톨릴), 2,6-디메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 2-메톡시페닐, 3-메톡시페닐, 4-메톡시페닐, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 3-피리다지닐, 4-피리다지닐, 5-피리다지닐, 2-피리미디닐, 4-피리미디닐, 5-피리미디닐, 2-피라지닐, 2-(1,3,5-트리아진)일, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-퀴놀릴, 8-퀴놀릴, 1-이소퀴놀릴 및 8-이소퀴놀릴이다.

<67> 이가 라디칼의 경우에, 화학식 (VI)에서 R^1 과 R^2 , R^2 와 R^3 또는 R^1 과 R^3 및 화학식 (VII)에서 R^4 와 R^5 및(또는) R^6 과 R^7 은 함께 각 경우에 바람직하게는 다음과 같다:

<68> - CH_2 기가 헤테로 기, 예를 들면 $-CO-$, $-O-$, $-SiR_2-$ 또는 $-NR-$ 에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 수소 원자가 아릴 기와 같은 치환체에 의해 대체될 수 있는, 알킬렌 사슬 내에 4 내지 10개의 원자를 갖는 비분지 또는 분지된, 비환식 또는 환식, 비치환 또는 치환된 C_{20} -알킬렌 라디칼 ("이가 알킬 라디칼").

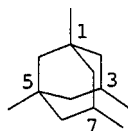
<69> 바람직한 이가 라디칼의 예는 CH_2 기가 $-O-$ 와 같은 헤테로 기에 의해 대체될 수 있는 비치환 또는 치환된 C_4 - C_{30} -알킬렌 라디칼, 예를 들면 1,4-부틸렌, 1,4-디메틸-1,4-부틸렌, 1,1,4,4-테트라메틸-1,4-부틸렌, 1,4-디메톡시-1,4-부틸렌, 1,4-디메틸-1,4-디메톡시-1,4-부틸렌, 1,5-펜틸렌, 1,5-디메틸-1,5-펜틸렌, 1,5-디메톡시-1,5-펜틸렌, 1,1,5,5-테트라메틸-1,5-펜틸렌, 1,5-디메틸-1,5-디메톡시-1,5-펜틸렌, 3-옥사-1,5-펜틸렌, 3-옥사-1,5-디메틸-1,5-펜틸렌, 3-옥사-1,5-디메톡시-1,5-펜틸렌, 3-옥사-1,1,5,5-테트라메틸-1,5-펜틸렌, 3-옥사-1,5-디메틸-1,5-디메톡시-1,5-펜틸렌, 1,4-시클로옥틸렌, 1,5-시클로옥틸렌, 1,4-디메틸-1,4-시클로옥틸렌, 1,4-디메틸-1,5-시클로옥틸렌, 1,4-디메틸-5,8-시클로옥틸렌, 1,5-디메틸-1,4-시클로옥틸렌, 1,5-디메틸-1,5-시클로옥틸렌, 1,5-디메틸-4,8-시클로옥틸렌,



<70>

<71>

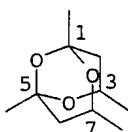
3,7-비시클로[3.3.1]노닐렌,



<72>

<73>

1,3,5,7-테트라메틸-3,7-비시클로[3.3.1]노닐렌,



<74>

<75>

1,3,5,7-테트라메틸-4,8,9-트리옥사-3,7-비시클로[3.3.1]노닐렌이다.

<76> 3가 라디칼의 경우에, R^1 과 R^2 및 R^3 은 함께 각 경우에 바람직하게는 다음과 같다:

<77> - CH_2 기가 $-CO-$, $-O-$ 또는 $-NR-$ 과 같은 헤테로 기에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 수소 원자가 아릴 기와 같은 치환체에 의해 대체될 수 있는, 사슬 내에 4 내지 20개의 탄소 원자 및 각 경우에 4 내지 10개의 원자를 갖는 비분지 또는 분지된, 비환식 또는 환식, 비치환 또는 치환된 3가 알킬 라디칼.

<78> 본 발명의 촉매계에 사용될 포스핀 (VI) 또는 (VII)에서 특히 바람직하게는

<79> - 라디칼 R^1 , R^2 및(또는) R^3 또는 R^4 , R^5 , R^6 및(또는) R^7 은 각각 서로 독립적으로 2개 이상, 바람직하게는 3개의 또다른 골격 원자가 α 탄소 원자에 결합된 비치환 또는 치환된 C_3 - C_{12} -알킬 라디칼, 또는 1, 2 또는 3개의 고리 원자가 질소에 의해 대체될 수 있는 6개의 고리 원자를 갖는 비치환 또는 치환된 방향족 라디칼이고(이거

나);

<80> - 라디칼 R^1 과 R^2 , R^2 와 R^3 또는 R^1 과 R^3 , 또는 R^4 와 R^5 및(또는) R^6 과 R^7 은 함께 각 경우에 서로 독립적으로 CH_2 기가 -O-와 같은 헤테로 기에 의해 대체될 수 있는, 최단 알킬렌 사슬 내에 4 내지 7개의 원자를 갖는 비치환 또는 치환된 C_4 - C_{30} -알킬렌 라디칼이다.

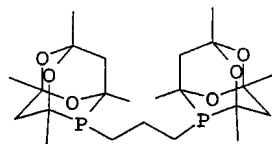
<81> 본 발명의 목적을 위하여, 골격 원자는 골격 형성 원자, 예를 들면 탄소, 산소 또는 질소이다.

<82> 특히 바람직한 일가 라디칼 R^1 , R^2 및(또는) R^3 또는 R^4 , R^5 , R^6 및(또는) R^7 의 예는 2-프로필 (sec-프로필), 2-부틸 (sec-부틸), 2-메틸-2-프로필 (tert-부틸), 2-메틸-2-부틸 (tert-아밀), 페닐, 2-메틸페닐 (o-톨릴), 3-메틸페닐 (m-톨릴), 4-메틸페닐 (p-톨릴), 2,6-디메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐 및 2-피리딜, 특히 2-메틸-2-프로필 (tert-부틸) 및 페닐이다. 특히 바람직한 이가 라디칼 R^1 과 R^2 , R^2 와 R^3 또는 R^1 과 R^3 , 및 R^4 와 R^5 및(또는) R^6 과 R^7 의 예는 1,1,4,4-테트라메틸-1,4-부틸렌, 1,4-디메틸-1,4-디메톡시-1,4-부틸렌, 1,1,5,5-테트라메틸-1,5-헨틸렌, 1,5-디메틸-1,5-디메톡시-1,5-헨틸렌, 1,5-디메틸-1,5-시클로옥틸렌, 1,3,5,7-테트라메틸-3,7-비시클로[3.3.1]노닐렌 및 1,3,5,7-테트라메틸-4,8,9-트리옥사-3,7-비시클로[3.3.1]노닐렌, 특히 1,3,5,7-테트라메틸-4,8,9-트리옥사-3,7-비시클로[3.3.1]노닐렌이다.

<83> 화학식 (VII) 내의 유기 다리결합 기 X는, 바람직하게는 하나 이상의 CH_2 기가 -O-와 같은 헤테로 원자에 의해 또는 -CO- 또는 -NR-과 같은 헤테로 원자 함유 기에 의해 대체될 수 있고(있거나) 하나 이상의 방향족 고리 원자가 헤테로 원자, 예를 들면 질소에 의해 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 수소 원자가 알킬 또는 아릴 기와 같은 치환체에 의해 대체될 수 있는, 사슬 내에 1 내지 20개의 탄소 원자 및 1 내지 8개의 원자, 바람직하게는 2 내지 4개의 원자를 갖는 비분지 또는 분지된, 비환식 또는 환식, 비치환 또는 치환된 이가 지방족, 방향족 또는 방향지방족 기이다.

<84> 바람직한 다리결합 기 X의 예는 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,4-부틸렌, 2-메틸-1,3-프로필렌, 1,5-헨틸렌, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌, 1,6-헥실렌, -O- CH_2CH_2 -O-, -O- $CH_2CH_2CH_2$ -O-, - CH_2 -O- CH_2 -, - CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -, o-페닐렌, o-크실렌 및 - CH_2 -NR- CH_2 -, 특히 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌 및 o-크실렌이다.

<85> 특히 바람직한 한자리 포스핀은 트리페닐포스핀이다. 특히 바람직한 두자리 포스핀의 예는 다음과 같다: 1,2-비스(디-tert-부틸포스피노)에탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,2-P,P'-디(2-포스파-1,3,5,7-테트라메틸-6,9,10-트리옥사트리시클로[3.3.1.1{3.7}]데실)에탄 (간단하게는 "dpa-2"), 1,3-비스(디-tert-부틸포스피노)프로판, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,3-P,P'-디(2-포스파-1,3,5,7-테트라메틸-6,9,10-트리옥사트리시클로[3.3.1.1{3.7}]데실)프로판 (간단하게는 "dpa-3"), 1,4-비스(디-tert-부틸포스피노)부탄, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,4-P,P'-디(2-포스파-1,3,5,7-테트라메틸-6,9,10-트리옥사트리시클로[3.3.1.1{3.7}]데실)부탄 (간단하게는 "dpa-4"), α , α' -비스(디-tert-부틸포스피노)-o-크실렌, α , α' -비스(디페닐포스피노)-o-크실렌 및 α , α' -P,P'-디(2-포스파-1,3,5,7-테트라메틸-6,9,10-트리옥사트리시클로[3.3.1.1{3.7}]데실)-o-크실렌, 특히 1,3-비스(디-tert-부틸포스피노)프로판, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판 및



<86>

<87> 1,3-P,P'-디(2-포스파-1,3,5,7-테트라메틸-6,9,10-트리옥사트리시클로[3.3.1.1{3.7}]데실)프로판 ("dpa-3").

<88> 한자리 포스핀 리간드를 사용할 때, 본 발명의 촉매계는 일반적으로 반응 혼합물 1 당 50 내지 500 mmol, 바람직하게는 100 내지 250 mmol의 포스핀을 포함하며, 두자리 포스핀 리간드를 사용할 때, 그것은 일반적으로 반응 혼합물 1 당 1 내지 50 mmol, 바람직하게는 2 내지 25 mmol의 포스핀을 포함한다.

<89> 본 발명의 촉매계에 대한 팔라듐 공급원으로서, 팔라듐의 무기 및 유기 염, 질소-, 인- 및(또는) 산소-함유 공여체 리간드를 가진 팔라듐 화합물 및 지지체에 도포된 팔라듐 또는 지지된 팔라듐 화합물을 사용할 수 있다. 할로젠이 없는 팔라듐 원이 바람직하다.

<90> 팔라듐의 적합한 무기 및 유기 염의 예는 질산 팔라듐 (II), 황산 팔라듐 (II), 카르복실산 팔라듐 (II) (예를

들면, 아세트산 팔라듐 (II) 또는 프로피온산 팔라듐 (II)), 술폰산 팔라듐 (II) 및 아세틸아세톤산 팔라듐 (II)이다.

<91> 질소-, 인- 및(또는) 산소-함유 공여체 리간드를 가진 적합한 팔라듐 화합물의 예는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 디벤질리덴아세톤 팔라듐 (0) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) 또는 $[\text{Pd}(\text{dpa}-3)(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{A}]_2$, (여기서, A는 약하게 배위된 음이온임), 예를 들면 클로레이트, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트 또는 p-톨루엔술포네이트이고, "dpa-3"은 상기 정의한 바와 같다.

<92> 지지체에 도포된 팔라듐의 적합한 예는 활성화 탄소 상의 팔라듐이다. 이러한 유형의 팔라듐 원은 바람직하게는 반응 혼합물에 현탁될 수 있는 입자로서 사용된다. 안정한 현탁액을 얻기 위하여, 지지체 재료는 본질적으로 친수성인 것이 바람직하며, 필요시에 활성화 탄소의 부분 표면 산화와 같은 별개의 수단에 의해 친수성으로 만들어진다.

<93> 한자리 포스핀 리간드를 사용할 때, 본 발명의 촉매계는 일반적으로 반응 혼합물 1 당 5 내지 20 mmol, 바람직하게는 5 내지 10 mmol의 팔라듐을 포함하며, 두자리 포스핀 리간드를 사용할 때, 그것은 일반적으로 반응 혼합물 1 당 0.5 내지 5 mmol, 바람직하게는 1 내지 3 mmol의 포스핀을 포함한다.

<94> 본 발명의 촉매계는 유리하게는 시스템을 활성화하기 위해 추가의 성분으로서 양성자성 산 (브뢴스테드산)을 더 포함한다. 이것은 일산화 탄소 및 물에 의한 불포화 화합물의 카르보닐화에서 형성된 것에 해당하는 카르복실산일 수 있거나 또는 또다른 유기 또는 무기 양성자성 산일 수 있다.

<95> 일산화 탄소 및 물에 의한 카르보닐화에서 (현장내) 형성될 수 있는 적합한 카르복실산은 예를 들면 프로피온산 (에텐으로부터), 부티르산 (프로펜으로부터) 또는 메타크릴산 (프로핀으로부터)이다. 카르복실산, 예를 들면 아세트산 또는 프로피온산은 또한 천연적으로 촉매계에 첨가될 수도 있다 (현장외). 촉매계가 카르복실산의 제조에 사용된다면, 현장내에서 형성된 카르복실산은 촉매계의 활성화에 따라서 활성화시키는데 주로 충분하다. 이러한 변화의 이점은 촉매계에 추가의 성분이 존재하지 않는다는 것이다.

<96> 그러나, 많은 경우에 추가의 유기 또는 무기 양성자성 산을 본 발명의 촉매계에 첨가하는 것이 유리하다. 즉, 예를 들면 카르복실산이 존재하지 않거나 또는 카르보닐화 중에 (예를 들면, 카르복실산 에스테르를 제조할 때) 현장내 형성되거나 또는 현장내 형성된 카르복실산에 의해 얻어질 수 있는 것 보다 큰 활성 증가 효과가 이루어져야 하는 경우가 그러한 것이다. 추가의 양성자성 산을 사용할 때, ≤ 3 , 특히 ≤ 2 의 pK_a 를 갖는 양성자성 산이 바람직하다. 적합한 양성자성 산은 예를 들면 본원에 참고로 포함된 EP-A 0 106 379호 및 EP-A 0 279 477호에 기재되어 있다. ≤ 2 의 pK_a 를 갖는 바람직한 양성자성 산은 예를 들면 인산 또는 술폰산, 예를 들면 p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산 또는 트리플루오로메탄술폰산이다. 제조될 카르복실산 유도체에 해당하지 않는 양성자성 산이 첨가된다면, 사용되는 팔라듐에 대한 그의 몰비는 일반적으로 1 내지 20이다.

<97> 본 발명의 촉매계는 일반적으로 상기 성분 (a), (b), (c) 및 임의의 추가의 양성자성 산을 임의의 순서로 용매 중에서 배합함으로써 팔라듐-포스핀 착체와 같은 중간체를 형성시키며 얻어질 수 있다. 용매는 바람직하게는 원하는 카르보닐화 생성물에 해당하는 것이다.

<98> 또한, 본 발명자는 상기한 바와 같은 본 발명의 촉매계가 사용되는, 일산화 탄소 및 친핵성 화합물에 의한 올레핀계 또는 아세틸렌계 불포화 화합물의 카르보닐화 방법을 발견하였다.

<99> 촉매계의 개개의 성분 및 그들의 비는 위에 상기되어 있다.

<100> 본 발명의 방법은 일반적으로 50 내지 150 °C, 바람직하게는 80 내지 150 °C, 특히 바람직하게는 90 내지 130 °C에서 행해진다. 본 발명의 방법에서의 압력은 일반적으로 0.1 내지 5 MPa abs, 바람직하게는 0.1 내지 3 MPa abs, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1.5 MPa abs이다.

<101> 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 올레핀계 불포화 화합물은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합(들)을 갖는 비치환 또는 치환된 알켄이다. 가능한 치환체의 예는 아릴기, 헤테로아릴기, 할라이드 또는 관능기, 예를 들면 -COOH, -COOR, -CONR₂, -CN 또는 -OR이다. 일반적으로, 올레핀계 불포화 화합물은 2 내지 30개의 탄소 원자 및 1 또는 2개의 탄소-탄소 이중 결합(들)을 갖는다. 바람직한 화합물은 다음과 같다:

<102> - 비치환된 C₂-C₂₀-알켄, 예를 들면 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-헥센, 1-헵텐, 3-헵텐, 1-옥텐, 3-메틸-2-헵텐, 3-메틸-3-헵텐, 1-데센, 시클로펜텐, 시클로헥센 또는 시클로옥텐;

- <103> - 누적, 공액 또는 분리 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 비치환된 C_3 - C_{20} -알카디엔, 예를 들면 프로파디엔 (알렌), 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,5-헥사디엔 또는 디시클로펜타디엔; 및
- <104> - 치환된 C_3 - C_{20} -알켄 및 알카디엔, 예를 들면 스티렌, 1-메톡시-2-부텐, 3-메톡시-1-부텐, 1-부톡시-2-부텐, 3-부톡시-1-부텐, 2-, 3- 또는 4-펜텐산의 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 에스테르 또는 2-, 3- 또는 4-펜텐니트릴.
- <105> 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 아세틸렌계 불포화 화합물은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합(들)을 갖는 비치환 또는 치환된 알킨이다. 일반적으로, 그들은 2 내지 30개의 탄소 원자 및 1개의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는다. 가능한 치환체는 올레핀계 불포화 화합물에 대해 언급된 것이다. 바람직한 화합물은 다음과 같다:
- <106> - 비치환된 C_2 - C_{20} -알킨, 예를 들면 에틴 또는 프로핀; 및
- <107> - 치환된 C_3 - C_{20} -알킨, 예를 들면 에티닐벤젠 (페닐아세틸렌).
- <108> 특히 바람직한 불포화 화합물은 올레핀계 불포화 화합물, 아주 특히 바람직하게는 비치환된 C_2 - C_6 -알켄, 특히 에텐이다.
- <109> 본 발명의 방법에서의 불포화 화합물에 대한 일산화 탄소의 몰비는 일반적으로 이중 또는 삼중 결합 당 1 내지 3, 바람직하게는 1 내지 1.5이다.
- <110> 본 발명의 방법에 사용되는 친핵성 화합물은 일반적으로 하나 이상의 이동성수소 원자를 갖는 화합물이다. 적합한 친핵성 화합물은 예를 들면 물, 알코올 및(또는) 카르복실산이다. 바람직한 알코올은 C_1 - C_{10} -알칸올, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 (이소프로판올), 1-부탄올, 2-부탄올 (sec-부탄올), 2-메틸-1-프로판올 (이소부탄올), 2-메틸-2-프로판올 (tert-부탄올), 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올 (이소아밀 알코올), 2-메틸-2-부탄올 (tert-아밀 알코올), 1-헥산올, 2-헥산올, 4-메틸-2-펜탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 1-노난올, 1-데칸올, 1,2-에틸렌 글리콜 및 1,3-프로필렌 글리콜이다. 바람직한 카르복실산은 C_2 - C_{20} -카르복실산, 특히 바람직하게는 C_2 - C_{10} -카르복실산, 예를 들면 아세트산, 프로피온산, 부티르산 및 메타크릴산, 특히 불포화 화합물과 일산화 탄소 및 물의 반응으로부터 생긴 카르보닐화 생성물로서 형성된 카르복실산이다.
- <111> 본 발명의 방법에서, 카르복실산은 친핵성 화합물로서 물을 사용할 때 형성되며, 카르복실산 에스테르는 알코올을 사용할 때 형성되며 카르복실산 무수물은 카르복실산을 사용할 때 형성된다 (물의 사용에 의해 현장내 제조될 수도 있음).
- <112> 본 발명의 방법에서 친핵성 화합물로서 물 및(또는) C_1 - C_{10} -알칸올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- <113> 친핵성 화합물에 대한 불포화 화합물의 몰비는 본 발명의 방법에서 아주 넓은 범위내에서 변화될 수 있다. 그것은 일반적으로 0.001 내지 1000, 바람직하게는 0.01 내지 1이다.
- <114> 본 발명의 방법에 의해 제조될 카르복실산 유도체로서는, 프로피온산, 프로피온산 무수물, 메틸 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트 및 메틸 메타크릴레이트, 특히 프로피온산이 바람직하다.
- <115> 본 발명의 방법에 사용되는 가용성 질소 함유 중합체는 특히 바람직하게는 라디칼 R이 제조될 카르복실산 유도체에 해당하는 아실기인 폴리에틸렌이민 (I)이다. 에텐의 특히 바람직한 카르보닐화에서, 프로피온산으로 아미드화된 폴리에틸렌이민 (I)이 바람직하게 사용된다.
- <116> 본 발명의 방법은 주로 액상으로 행해진다. 촉매계는 일반적으로 반응 혼합물에 아주 균질하게 용해된다. 일반적으로, 액체 카르보닐화 생성물 및 친핵성 화합물 및 그의 혼합물은 용매로서 기능한다. 그러나, 바람직하게는 불활성 용매 중에서 카르보닐화를 행할 수도 있다. 적합한 용매의 예는 방향족 또는 지방족 탄화수소, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 또는 데칼린, 또는 극성, 비양성자성 용매, 예를 들면 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, N-메틸피롤리돈, N-메틸피페리돈, 디메틸술폭시드, 글리콜 에테르 (예를 들면, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르 또는 비스(2-부톡시에틸)에테르), 디메틸포름아미드, 디메틸포름아닐리드, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 케톤 (예를 들면, 아세톤 또는 디에틸 케톤) 또는 그의 혼합물이다. 그 방법은 시스템에 더 이상의 외부 성분이 도입되지 않으므로 카르보닐화 생성물에 해당하는 용매에서 행해지는 것이 바람직하다.

- <117> 본 발명의 방법은 회분식으로, 반연속적으로 또는 연속적으로 행해질 수 있다.
- <118> 촉매계 또는 그의 전구체를 제조하는 일반적인 방법에서, 성분들 (a) 팔라듐 원, (b) 포스핀, (c) 반응 혼합물에 가용성인 질소 함유 중합체 및 사용될 임의의 양성자성 산은 용매에서 임의의 순서로 배합된다. 용매는 목적하는 카르보닐화 생성물에 해당하는 것이 바람직하다.
- <119> 회분식으로 카르보닐화 방법을 행하는 일반적인 방법에서, 촉매계 또는 그의 전구체는 적합한 반응 장치 (예를 들면, 오토클레이브)에서 출발 물질인 불포화 화합물, 친핵성 화합물 및 일산화 탄소와 혼합되며 시스템은 반응 조건 (압력, 온도) 하에서 유지된다. 반응이 완결된 후, 반응 장치는 냉각되고, 환기되며 반응 혼합물은 예를 들면 증류에 의해 통상적인 방법으로 워크-업된다.
- <120> 반연속적으로 카르보닐화를 행하는 일반적인 방법에서, 촉매계 또는 그의 전구체는 실시양태에 따라서 적합한 반응 장치 (예를 들면, 오토클레이브)에서 출발 성분과 혼합되지 않거나, 또는 출발 성분(들) 중의 하나, 둘 또는 셋 모두와 혼합되며 시스템은 반응 조건 (온도, 압력)으로 된다. 압력을 정하기 위해, 가스상 출발 물질인 일산화 탄소 및(또는) 불포화 화합물 (가스상이라면)이 도입된다. 필요한 출발 물질은 반응 경로 중에 연속적으로 또는 주기적으로 순차적으로 공급된다. 반응이 완결된 후에, 반응 장치는 냉각되고, 벤팅되며 반응 혼합물은 예를 들면 증류에 의해 통상적인 방법으로 워크-업된다.
- <121> 연속적으로 카르보닐화를 행하는 일반적인 방법에서, 촉매계 또는 그의 전구체는 실시양태에 따라서 적합한 반응 장치 (예를 들면, 오토클레이브)에서 출발 성분과 혼합되지 않거나, 또는 출발 성분 중의 하나, 둘 또는 셋 모두와 혼합되며 시스템은 반응 조건 (온도, 압력)으로 된다. 압력을 정하기 위해, 가스상 출발 물질인 일산화 탄소 및(또는) 불포화 화합물 (가스상이라면)이 도입된다. 세가지 출발 물질은 그들이 소비되고 반응 혼합물의 해당 부분이 워크-업을 위해 반응 장치로부터 연속적으로 배출되는 것에 상응하는 속도로 연속적으로 순차적으로 공급된다.
- <122> 프로피온산의 연속적인 제조의 바람직한 실시양태에서, 아세트산 팔라듐 (II), 두자리 포스핀 리간드 "dpa-3" 및 프로피온산으로 아미드화된 폴리에틸렌이민 중합체는 프로피온산에 용해되고 적합한 반응 장치, 예를 들면 기포탑에서 일산화 탄소의 도입에 의해 원하는 반응 온도 및 원하는 반응 압력으로 된다. 세가지 출발 물질인 에텐, 일산화 탄소 및 물의 연속적인 도입은 순차적으로 시작된다. 그후에, 형성된 프로피온산은 예를 들면 적합한 가스 흐름 (예를 들면, 에텐/일산화 탄소 혼합물)으로 스트립핑함으로써 반응 장치로부터 연속적으로 제거될 수 있다.
- <123> 본 발명의 촉매계는 팔라듐 및 팔라듐 화합물의 침착에 대해 높은 촉매적 활성 및 높은 안정성을 갖는다. 본 발명의 촉매계를 사용하는 본 발명의 방법은 카르복실산 유도체를 고수율로 얻게 하는 온화한 반응 조건 하에서 올레핀계 또는 아세틸렌계 불포화 화합물이 일산화 탄소 및 친핵성 화합물에 의해 카르보닐화될 수 있도록 한다. 질소 함유 중합체의 사용은 또한 기술적으로 간단한 방법으로 반응 혼합물로부터 카르보닐화 생성물을 분리할 수 있도록 하며, 이것이 결정적인 이점이다.

실시예

- <124> 이 문서에 언급된 파라미터는 달리 명시하지 않으면 아래에 정의된 바와 같고, PAc는 프로피온산이고 PAn은 프로피온산 무수물이다.
- <125> 선택성 (PAc):
- <126>
$$S(\text{PAc}) = \frac{\text{생성된 PAc [mol]}}{\{\text{생성된 PAc [mol]} + \text{생성된 에탄 [mol]} + \text{생성된 디에틸 케톤 [mol]} + \text{생성된 프로피온알데히드 [mol]}\}}$$
- <127>
- <128> 공간-시간 수율 (PAc):
- <129>
$$\text{STY}(\text{PAc}) = \frac{\text{생성된 PAc [g]}}{\{\text{반응 용적 [l]} \times \text{시간 [h]}\}}$$
- <130> 공간-시간 수율 (PAn):
- <131>
$$\text{STY}(\text{PAn}) = \frac{\text{생성된 PAn [g]}}{\{\text{반응 용적 [l]} \times \text{시간 [h]}\}}$$
- <132> 전이 주파수:
- <133>
$$\text{TOF} = \{\text{생성된 PAc [mol]} / \text{생성된 PAn [mol]}\} /$$

- <134> {팔라듐의 양 [mol] x 시간 [h]}
- <135> 성분 A (아미드화된 폴리에틸렌이민)의 제조
- <136> 폴리민® (Polymine) WF (BASF Aktiengesellschaft사 제품) 500 g을 반응 용기에 놓았다. 폴리민® WF는 약 25,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가진 폴리에틸렌이민 중합체이다. 500 g은 에틸렌이민 단위의 약 11.6 mol에 해당한다. 존재하는 질소 원자의 약 75%는 원칙적으로 카르복실산에 의해 아미드화될 수 있으며, 남은 25%는 3차 아민기이다.
- <137> 130 °C에서, 프로피온산 646 g (8.72 mol)을 부드러운 질소 스트림 하에서 2시간에 걸쳐 적가하였다. 이후에, 온도를 160 °C로 증가시키고 반응수를 증발 제거하였으며, 이때 첨가된 프로피온산 약 34 g (0.46 mol)은 물과 동반되었다. 4시간 후에, 이러한 양의 프로피온산을 다시 첨가하고 반응 혼합물을 180 °C에서 15시간 동안 가열하였다. 냉각시킨 후, 프로피온산에 의해 아미드화된 폴리에틸렌이민 964 g을 황적색 고체로서 얻고, 이것을 이후에 "폴리민-PS"로서 칭하였다.
- <138> 성분 B (디포스핀 리간드 dpa-3)의 제조
- <139> 문헌 [R.W. Alder et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1998, pages 1643 to 1655]에 기재된 방법에 의해 1,3-디브로모프로판을 트리에틸 포스파이트와 반응시켜 1,3-비스(디에톡시포스피닐)프로판을 형성하고 이후에 단리된 중간체를 수소화 리튬 알루미늄에 의해 환원시켜 출발 물질 1,3-디포스피노프로판을 얻었다.
- <140> 디포스핀 리간드의 제조
- <141> 이후에 "dpa-3"으로서 칭해지는 디포스핀 리간드 1,3-P,P'-디(2-포스파-1,3,5,7-테트라메틸-6,9,10-트리옥사트리시클로[3.3.1.1.1]{3.7})데실)프로판의 제조를 WO 98/42717의 실시예 1과 유사한 방법을 이용하여 행하였다. 1,3-디포스피노프로판 4.63 mmol을 5M 수성 염산 20 ml 중의 2,4-펜탄디온 27.8 mmol의 용액에 첨가하고 혼합물을 교반시켰다. 약 1시간 후에, 백색 고체의 침전이 시작되었다. 추가로 24시간 후에, 휘발성 성분을 제거하고 백색 생성물을 물 (6 x 20 ml)로 세척하고, 디클로로메탄 20 ml에 용해시키고 황산 마그네슘 상에서 건조시켰다. 건조시킨 후, 건조제를 여과 제거하고 용액을 감압 하에 약 1 ml로 될 때까지 증발시켰다. 무수 펜탄 10 ml를 첨가한 결과 분리되고 남은 용매가 제거된 "dpa-3"의 백색 침전물이 재형성되었다.
- <142> 실험 절차 1
- <143> 촉매계의 출발 성분 (팔라듐 화합물, 포스핀, 사용된다면 가용성 질소 함유 중합체 및 사용된 임의의 활성화제)을 아르곤 분위기 하에서 탈가스된 수성 프로피온산에 용해시키고 아르곤 분위기 하에서 오토클레이브로 옮겼다. 오토클레이브를 밀폐시키고 1:1의 물비를 갖는 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물에 의해 0.6 MPa abs의 압력을 맞추었다. 이후에, 반응 혼합물을 원하는 반응 온도로 가열하고 추가의 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물 (물비 1:1)을 주입하여 1.1 MPa abs의 압력을 맞추었다. 추가의 가스 혼합물을 주입하여 총 시험 기간에 걸쳐 압력을 일정하게 유지하였다. 1시간 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 오토클레이브를 벤팅시키고 반응 혼합물을 아르곤 분위기 하에서 배출시켰다. 반응 혼합물 및 가스상의 조성을 각각 크로마토그래피에 의해 또한 습윤 화학적 방법에 의해 확인하였다.
- <144> 실시예 1 (촉매계의 안정성)
- <145> 98% 강도 수성 프로피온산 97 ml 중의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.87 g, 트리페닐포스핀 (PPh_3) 1.97 g 및 "폴리민-PS" (성분 A) 3 g의 용액을 아르곤 분위기 하에서 오토클레이브로 옮기고 0.6 MPa abs의 일산화 탄소 분위기 하에 110 °C에서 12일 동안 교반시켰다. 용액의 팔라듐 함량을 확인하기 위해, 샘플을 실험 도중에 취하고 원자 흡수 분광기 (AAS)에 의해 분석하였다.
- <146> 그 결과를 도 1에 그래프로 나타내었다. 실험 도중에 팔라듐의 침착이 관찰되지 않았다. 사용된 팔라듐의 98%는 288시간 후 실험이 끝난 후에 용액에서 여전히 발견되었다.
- <147> 실시예 2 (본 발명에 따른, 에텐의 카르보닐화)
- <148> 실시예 1에 기재된 바와 같이 일산화 탄소로 미리 열처리된 반응 용액 55 g을 물 4 g 및 트리페닐포스핀 (PPh_3) 1.5 g과 혼합하고, 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물로 가압하고 실험 절차 1에 기재된 바와 같이 처리하였다. 반응 온도는 110 °C였다. 프로피온산을 87 g/l·h의 공간-시간 수율 및 99% 이상의 선택성으로 형성하였다. 계

산된 TOF는 170 h^{-1} 이었다.

<149> 실시예 3 (본 발명에 따른, 에텐의 카르보닐화)

<150> 대조 실험에서, 90% 강도 수성 프로피온산 97 ml 중의 아세트산 팔라듐 0.17 g, 트리페닐포스핀 (PPh_3) 1.97 g 및 "폴리민-PS" (성분 A) 3 g의 반응 용액을 새로 제조하고 일산화 탄소로 미리 처리하지 않았다. 그후에, 이것을 실험 절차 1에 기재된 조건 하에 110°C 에서 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물로 처리하여 $80 \text{ g/l} \cdot \text{h}$ 의 공간-시간 수율 및 99% 이상의 선택성으로 프로피온산을 형성하였다. 계산된 TOF는 145 h^{-1} 이었다.

<151> 실시예 2와 실시예 3의 비교는 고온에서 환원 일산화 탄소 분위기에 대한 12일 동안의 노출 및 트리페닐포스핀의 추가의 첨가 후에 가용성 질소 함유 중합체 "폴리민-PS"로 안정화된 촉매계가 일산화 탄소로 미리 처리되지 않은 새롭게 제조된 촉매계에 비해 여전히 높은 활성 및 선택성을 가짐을 입증한다.

<152> 실시예 4 (촉매계의 안정성)

<153> 98% 강도 수성 프로피온산 200 ml 중의 아세트산 팔라듐 0.34 g 및 트리페닐포스핀 (PPh_3) 3.81 g의 용액을 아르곤 분위기 하에서 오토클레이브로 옮기고 0.6 MPa abs의 일산화 탄소 분위기 하에 110°C 에서 8일 동안 교반시켰다. 용액의 팔라듐 함량을 실시예 1에서와 같이 AAS에 의해 확인하였다.

<154> 그 결과를 도 1에 그래프로 나타내었다. 120h 후에, 원소 팔라듐의 침착이 관찰되었다. 사용된 팔라듐의 약 60% 만이 192시간 후 실험이 끝난 후에 용액에서 발견되었다.

<155> 실시예 1은 "폴리민-PS"의 존재 하에 촉매계가 매우 효율적으로 안정되며, 원소 팔라듐의 침착이 일어나지 않으며 용액의 팔라듐 함량이 몇일 후에도 실제로 완전히 유지됨을 나타낸다. 대조적으로, 가용성 질소 함유 중합체 "폴리민-PS"의 부재 하에서는 원소 팔라듐의 침착 및 용액의 팔라듐 함량의 상당한 감소가 단 5일 후에 관찰되었다.

<156> 실시예 5 (촉매계의 안정성)

<157> 촉매계의 출발 화합물 $[\text{Pd}(\text{dpa-3})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTs}]_2$ 를 실온에서 아세토니트릴 중에서의 아세트산 팔라듐과 "dpa-3" (성분 B) 및 p-톨루엔술포산 (TsOH)의 점차적인 반응에 의해 제조하였다. 98% 강도 수성 프로피온산 68 ml 중의 $[\text{Pd}(\text{dpa-3})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTs}]_2$ 0.8 g (0.8 mmol) 및 "폴리민-PS" (성분 A) 2.1 g의 용액을 아르곤 분위기 하에서 오토클레이브로 옮기고 0.6 MPa abs의 일산화 탄소 분위기 하에 110°C 에서 5일 동안 교반시켰다. 용액의 팔라듐 함량을 실시예 1에서와 같이 AAS에 의해 확인하였다.

<158> 그 결과를 도 2에 그래프로 나타내었다. 96시간 후에, 원소 팔라듐의 침착이 관찰되었다. 사용된 팔라듐의 약 75%가 120시간 후 실험이 끝난 후에 용액에서 발견되었다.

<159> 실시예 6 (촉매계의 안정성)

<160> 실시예 5와 동일한 조건이지만, "폴리민-PS"를 첨가하지 않고 실시예 6을 행하였다.

<161> 그 결과를 도 2에 그래프로 나타내었다. 96시간 후에, 원소 팔라듐의 침착이 관찰되었다. 사용된 팔라듐의 약 40% 만이 120시간 후 실험이 끝난 후에 용액에서 발견되었다.

<162> 실시예 7 (촉매계의 안정성)

<163> 실시예 5와 동일한 조건이지만, "dpa-3" (1.4 mmol, 성분 B) 0.67 g를 추가로 첨가하여 실시예 7을 행하였다.

<164> 실험 도중에 팔라듐의 침착이 관찰되지 않았다. 사용된 팔라듐의 95% 이상이 120 시간 후 실험이 끝난 후에 용액에서 발견되었다.

<165> 실시예 5 및 6의 비교는 가용성 질소 함유 중합체 ("폴리민-PS")의 존재가 촉매계의 안정성을 상당히 증가시키고 원소 팔라듐의 침착을 억제함을 입증한다. "dpa-3"/팔라듐 비를 실시예 5에서의 1.0에서 실시예 7에서의 2.75로 증가시키는 것은, "폴리민-PS"의 존재하에 원소 팔라듐의 침착이 5일 후에도 관찰되지 않으며 사용된 팔라듐의 95% 이상이 이 시간 후에 용액에서 발견될 수 있는 매우 안정한 촉매계의 형성을 유도한다.

<166> 실시예 8 (본 발명에 따른, 에텐의 카르보닐화)

- <167> 아세트산 팔라듐 0.17 g, 트리페닐포스핀 (PPh₃) 1.97 g 및 "폴리민-PS" (성분 A) 3 g을 아르곤 분위기 하에서 탈가스된 98% 강도 수성 프로피온산 95 mL에 용해시켰다. 각 경우에 총 리간드 반응 혼합물을 기준으로 한, "폴리민-PS"의 비율은 3 중량%이고 물의 비율은 2 중량%였다. 이후에, 용액을 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물로 가압하고 실험 절차 1에 기재된 바와 같이 처리하였다. 반응 온도는 130 °C였다.
- <168> 생성물의 함수량은 총 액체 반응 생성물 기준으로 0.0 중량%였다. STY (Pac)는 58 g/l · h이고 STY (PAn)은 160 g/l · h이었다. 이는 260 h⁻¹의 TOF에 해당한다.
- <169> 실시예 9 (에텐의 카르보닐화, 비교 실시예)
- <170> 실시예 8과 동일한 조건이지만, "폴리민-PS"를 첨가하지 않고 실시예 9를 행하였다.
- <171> 생성물의 함수량은 총 액체 반응 생성물 기준으로 0.2 중량%였다. STY (Pac)는 42 g/l · h이고 STY (PAn)은 90 g/l · h이었다. 이는 170 h⁻¹의 TOF에 해당한다.
- <172> 실시예 8은 프로피온산 및 프로피온산 무수물의 상당히 더 높은 STY가 가용성 질소 함유 중합체를 첨가하지 않은 실시예 9에서 보다 가용성 질소 함유 중합체 "폴리민-PS"의 존재 하에 얻어짐을 입증한다.
- <173> 실시예 10 (본 발명에 따른, 에텐의 카르보닐화)
- <174> 아세트산 팔라듐 0.17 g, 트리페닐포스핀 (PPh₃) 1.97 g 및 "폴리민-PS" (성분 A) 3 g 및 활성화제로서 인산 2.2 g을 아르곤 분위기 하에서 탈가스된 97.5% 강도 수성 프로피온산 93 mL에 용해시켰다. 각 경우에 총 액체 반응 혼합물을 기준으로 한, "폴리민-PS"의 비율은 3 중량%이고, 물의 비율은 2 중량%이고 인산의 비율은 2.3 중량%였다. 이후에, 용액을 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물로 가압하고 실험 절차 1에 기재된 바와 같이 처리하였다. 반응 온도는 130 °C였다.
- <175> 생성물의 함수량은 총 액체 반응 생성물 기준으로 0.0 중량%였다. STY (PAn)은 260 g/l · h이었다. 프로피온산 무수물로의 빠른 반응 속도로 인해 출발 물질로서 존재하는 프로피온산의 약 7.8%가 추가로 소비되므로, STY (Pac)는 계산되지 않았다. 계산된 TOF는 410 h⁻¹이었다.
- <176> 실시예 11 (에텐의 카르보닐화, 비교 실시예)
- <177> 실시예 10과 동일한 조건이지만, "폴리민-PS"를 첨가하지 않고 실시예 11을 행하였다.
- <178> 생성물의 함수량은 총 액체 반응 생성물 기준으로 0.1 중량%였다. STY (Pac)는 98 g/l · h이었다. 계산된 TOF는 170 h⁻¹이었다.
- <179> 실시예 10은 가용성 질소 함유 중합체 "폴리민-PS" 및 활성화제로서의 강산이 존재함으로써 일반적인 반응 조건 하에서, 형성되고 또한 초기에 존재하는 프로피온산의 프로피온산 무수물로의 추가의 반응을 유도하는 매우 빠른 반응 속도를 얻게 됨을 입증한다.
- <180> 실시예 8 내지 11은 가용성 질소 함유 중합체의 첨가 및 활성화제로서의 강산의 첨가 둘다는 반응 속도 및 목적하는 생성물의 수율에 대해 결정적인 영향을 나타냄을 입증한다. 단연 최상의 결과는 두 첨가제 (가용성 질소 함유 중합체 및 활성화제로서 강산)의 존재 하에 얻어졌다.
- <181> 실시예 12 (에텐의 카르보닐화, 비교 실시예)
- <182> 아세트산 팔라듐 22 mg (0.1 mmol) 및 "dpa-3" 57 mg (0.12 mmol, 성분 B)을 아르곤 분위기 하에서 탈가스된 90% 강도 수성 프로피온산 100 mL에 용해시켰다. 이후에, 용액을 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물로 가압하고 실험 절차 1에 기재된 바와 같이 처리하였다. 반응 온도는 100 °C였다. 반응은 110 g/l · h의 STY (Pac) 및 99% 이상의 선택성으로 프로피온산을 생성시켰다. 계산된 TOF는 1600 h⁻¹이었다.
- <183> 실시예 13 (본 발명에 따른, 에텐의 카르보닐화)
- <184> 아세트산 팔라듐 22 mg (0.1 mmol), "dpa-3" (0.3 mmol, 성분 B) 142 mg 및 "폴리민-PS" (성분 A) 7.5 g을 아르곤 분위기 하에서 탈가스된 85% 강도 수성 프로피온산 87.5 mL에 용해시켰다. 이후에, 용액을 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물로 가압하고 실험 절차 1에 기재된 바와 같이 처리하였다. 반응 온도는 100 °C였다. 반응은

345 g/l · h의 STY (PAC) 및 99% 이상의 선택성으로 프로피온산을 생성시켰다. 계산된 TOF는 4800 h⁻¹이었다.

<185> 실시예 14 (본 발명에 따른, 에텐의 카르보닐화)

<186> 아세트산 팔라듐을 22 mg (0.1 mmol) 사용하지만, "dpa-3" (0.12 mmol, 성분 B)을 57 mg으로 사용하고 "폴리민-PS" (성분 A)를 3 g으로 사용하여 실시예 13과 유사한 방법으로 실시예 14를 행하였다. 반응은 340 g/l · h의 STY (PAC) 및 99% 이상의 선택성으로 프로피온산을 생성시켰다. 계산된 TOF는 4800 h⁻¹이었다.

<187> 실시예 13 및 14는 프로피온산의 300 g/l · h 이상의 매우 높은 공간-시간 수율은 두자리 포스핀 리간드 "dpa-3" 및 가용성 질소 함유 중합체 "폴리민-PS"의 존재 하에 얻어짐을 입증한다.

<188> 실시예 15 (에텐의 카르보닐화, 비교 실시예)

<189> 활성화 탄소 상의 Pd 5 중량%를 포함하는 지지된 촉매 2 g 및 "dpa-3" 57 mg (0.12 mmol, 성분 B)을 아르곤 분위기 하에서 85% 강도 수성 프로피온산 100 ml에 현탁 및(또는) 용해시켰다. 이후에, 혼합물을 일산화 탄소/에텐 가스 혼합물로 가압하고 실험 절차 1에 기재된 바와 같이 처리하였다. 반응 온도는 110 °C였다. 반응은 26 g/l · h 만의 STY (PAC) 및 95%의 선택성으로 프로피온산을 생성시켰다.

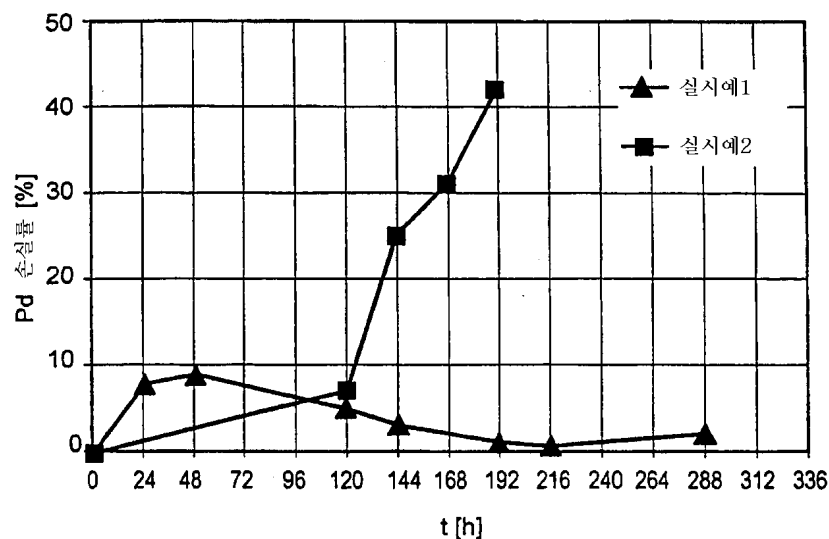
<190> 실시예 16 (본 발명에 따른, 에텐의 카르보닐화)

<191> 활성화 탄소 상의 Pd 5 중량%를 포함하는 지지된 촉매 2 g 및 "dpa-3" 57 mg (0.12 mmol, 성분 B)을 사용하지만, "폴리민-PS" (성분 A) 5 g을 추가로 사용하는 실시예 15와 유사한 방법으로 실시예 16을 행하였다. 반응은 460 g/l · h의 STY (PAC) 및 99% 이상의 선택성으로 프로피온산을 생성시켰다.

<192> 실시예 16은 사용된 팔라듐 성분이 또한 불균일 지지체 상에 고정될 수도 있음을 나타낸다. 실시예 15와 비교한 결과 가용성 질소 함유 중합체의 상당한 효과가 분명해진다. 실시예 16에서의 "폴리민-PS"의 존재하에, 프로피온산의 공간-시간 수율은 실시예 15에서 보다 18배 더 높았다.

도면

도면1



도면2

