BE 1008019A3

KONINKRIJK BELGIE

UIT[illegible]

MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1008019A3

INDIENINGSNUMMER : 09400017

Internat. klassif. : C07C

Datum van verlening : 12 December 1995

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op 07 Januari 1994 te 10u00

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : HOOGSTRATEN Willem, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA Geleen NEDERLAND.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van de jaartaksen voor : WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN ALDEHYDE.

UITVINDER(S) : Gelling Onko Jan, Maaslaan 62, NL-6163 KL Geleen (NL);Toth Imre, Simon J.U. 1D, Veszprem (HU)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 12 December 1995
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

G. DE CUYPERE
Bestuurssecretaris

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN ALDEHYDE

De uitvinding betreft een werkwijze voor de bereiding van een aldehyde uitgaande van een onverzadigde organische verbinding door middel van hydroformyleren in aanwezigheid van waterstof, koolmonoxide, platina en een bidentaat ligand.

Een dergelijke werkwijze wordt beschreven in EP-A-220767 voor de bereiding van nonanal uitgaande van 1-octeen. Deze reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een platinaverbinding, 1,4-bis(difenylfosfino)butaan, trifluorazijnzuur in tolueen. De conversie van de reactie is 23% en de verhouding eindstandige aldehyden t.o.v. vertakte aldehyden (N/Br) is ongeveer 1,7. De werkwijze beschreven in EP-A-220767 heeft als belangrijk voordeel dat er geen tin(II)halogeniden worden toegepast zoals wel het geval is in veel andere bekende werkwijzen waarbij onverzadigde organische verbindingen worden gehydroformyleerd in aanwezigheid van platina. Het toepassen van tin(II)halogeniden heeft onder andere als nadeel dat in de regel grote hoeveelheden van deze verbinding benodigd zijn waardoor het verder verwerken van het reactiemengsel wordt bemoeilijkt.

Een nadeel van de werkwijze volgens EP-A-220767 is dat de N/Br-verhouding laag is waardoor de selectiviteit naar eindstandige aldehyden eveneens laag is.

Het doel van de uitvinding is dan ook een werkwijze waarbij onverzadigde organische verbindingen naar aldehyden kunnen worden omgezet waarbij de selectiviteit naar de gevormde eindstandige aldehyden hoog is en waarbij geen Groep IV metaalhalogeniden, zoals tin(II)halogeniden benodigd zijn.

Dit doel wordt bereikt doordat de hydroformylering wordt uitgevoerd in water en doordat het

bidentaat ligand een in water oplosbare verbinding is.

Gebleken is dat als de bereiding van eindstandige aldehyden wordt uitgevoerd met de werkwijze volgens de uitvinding het gewenste produkt met een hoge selectiviteit en een hoge conversie kan worden bereid in vergelijking met de werkwijze volgens EP-A-220767. Een verder voordeel van deze werkwijze is dat de selectiviteit naar het totaal aan aldehyden (eindstandige en vertakte aldehyden) hoog is. Vertakte aldehyden kunnen voordelig worden omgezet naar het uitgangsmateriaal d.m.v. decarbonyleren in aanwezigheid van een katalysator die een metaal uit groep VIII van het Periodiek Systeem bevat. Door het omzetten van (de ongewenste) vertakte aldehyden naar het uitgangsmateriaal gaat geen produkt verloren.

Een verder voordeel is dat volgens de werkwijze volgens de uitvinding het aantal benodigde verbindingen laag is.

Een verder voordeel is dat het bidentaat ligand en platina op een eenvoudige wijze zijn te scheiden van de gevormde aldehyden waarbij nagenoeg geen ligand en/of platina verloren gaat.

De onverzadigde verbinding volgens de uitvinding kan een eindstandig (α) of intern onverzadigde organische verbinding zijn en kan een lineaire, vertakte of cyclische structuur hebben. Dergelijke onverzadigde verbindingen kunnen 2 tot 20 koolstofatomen en bij voorkeur 3 tot 12 koolstofatomen bevatten en kunnen één of meervoudig onverzadigd zijn. De organische verbindingen kunnen functionele groepen bevatten die onder de condities van de uitvinding niet negatief de reactie beïnvloeden. Dergelijke functionele groepen zijn bijvoorbeeld carboxy-, oxycarbonyl-, oxy- (ketonen en alcoholen), formyl-, aryl-, halogeen-, cyaan-, amino- en iminogroepen. Voorbeelden van geschikte onverzadigde organische verbindingen zijn etheen, propeen, 1-buteen, 1-penteen, 1-hexeen, 1-hepteen, 1-octeen, 1-deceen, 1-dodeceen, 2-methyl-propeen, isoamyleen, 2-buteen, 2-penteen, 2-hexeen,

3-hexeen, 2-hepteen, 3-hepteen, 2-octeen, 3-octeen, 1,7-octadieen, 1,4-hexadieen, 3-fenyl-1-propeen, 2-ethylhexeen, cylcohexeen, allylalcohol, hex-1-en-4-ol, vinylacetaat, allylacetaat, 3-butenylacetaat, vinylpropionaat, methylmethacrylaat, methacrylzuur, 3-butenylacetaat, vinyl-ethylether, vinylmethylether, 3-buteennitril, 5-hexeen-amide, 3-pentenol, 2-butenol, 2-pentenal, 2-penteen-nitril, 3-penteennitril, 4-penteenzure methylester, 3-penteenzure methylester en 2-penteenzure methylester.

De werkwijze volgens de uitvinding is bijzonder geschikt voor de bereiding van aldehyden uitgaande van onverzadigde verbindingen die goed tot redelijk goed in water oplossen. Deze verbindingen hebben in de regel één of meer polaire functionele groepen en 2 tot 20 en bijvoorkeur 3 tot 12 koolstofatomen. Voorbeelden van verbindingen met dergelijke polaire functionele groepen zijn de onverzadigde carbonitrillen, carbonzuren, carbonzure esters, alcoholen, ketonen, amines en aldehyden.

De onverzadigde verbinding volgens de uitvinding kan echter ook een verbinding zijn die minder goed in water oplost. Gebleken is dat ook bijvoorbeeld alkenen goed met de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden omgezet naar het gewenste aldehyde. In het geval verbindingen die minder goed in water oplossen worden gehydroformyleerd met de werkwijze volgens de uitvinding kan het voordelig zijn een extra oplosmiddel naast water toe te voegen teneinde de reactiesnelheid te vergroten. Geschikte oplosmiddelen zijn organische oplosmiddelen die redelijk mengbaar zijn met water zoals bijvoorbeeld tetrahydrofuraan, dioxanen zoals bijvoorbeeld 1,4-dioxaan, alkanonen zoals bijvoorbeeld aceton, methylethylketon; ethers; esters zoals bijvoorbeeld ethylacetaten; nitrillen zoals bijvoorbeeld acetonitril.

De werkwijze volgens de uitvinding is bijzonder geschikt voor de bereiding van eindstandige aldehyden

uitgaande van eindstandig onverzadigde organische verbindingen waarbij de onverzadigde verbinding niet kan isomeriseren waarbij een intern onverzadigde verbinding kan ontstaan. Dergelijke eindstandige organische verbindingen kunnen met een hoge selectiviteit omgezet worden naar eindstandige aldehyden. Voorbeelden van dergelijke eindstandig onverzadigde verbindingen zijn etheen, propeen, acrylaten, methacrylaten, 2-methyl-propeen, styreen en methacrylzuur.

De werkwijze volgens de uitvinding is verder eveneens bijzonder geschikt voor de bereiding van eindstandige aldehyden uitgaande van intern onverzadigde organische verbindingen met 4 tot 20 koolstofatomen en bij voorkeur van 4 tot 12 koolstofatomen zoals bijvoorbeeld de hierboven genoemde intern onverzadigde verbindingen. Gebleken is dat eindstandige aldehyden met een hoge selectiviteit kunnen worden bereid uitgaande van intern onverzadigde organische verbindingen.

Mengsels van bovengenoemde verbindingen kunnen eveneens met de werkwijze volgens de uitvinding worden gehydroformyleerd. Voorbeelden van mogelijke mengsels zijn mengsels van verbindingen waarbij de plaats van de onverzadigde binding verschilt.

Het in water oplosbaar bidentaat ligand kan in de regel worden voorgesteld door de volgende algemene formule:

$$R^1R^2 - M^1 - R - M^2 - R^3R^4$$

waarbij M^1 en M^2 een fosfor-, antimoon- of een arseenatoom voorstelt, R een divalente organische bruggroep met tenminste drie atomen, welke bruggroep een "starre" verbinding vormt tussen M^1 en M^2 en waarbij R^1, R^2, R^3 en R^4 dezelfde of verschillende koolwaterstofgroepen voorstellen en waarbij aan R^1, R^2, R^3, R^4 en/of R tenminste één hydrofiele groep is gesubstitueerd. M^1 en M^2 zijn bij voorkeur een fosforatoom.

Met een "starre" verbinding wordt bedoeld een verbinding die geen of weinig beweging (weinig conformation freedom) van M^1 en M^2 ten opzichte van elkaar mogelijk maakt (vergelijkbaar met een onverzadigde verbinding welke ook weinig conformation freedom toelaat). Gebleken is dat bidentaat fosfine liganden met een bruggroep die meer beweging (conformational freedom) toelaat, minder goede resultaten leveren. De kortste afstand tussen M^1 en M^2 wordt in de regel gevormd door 3, 4 of 5 atomen en bij voorkeur door 4 atomen, waarbij de atomen naast koolstof eveneens een heteroatoom kunnen voorstellen zoals het stikstof-, zuurstof-, zwavel- en fosforatoom.

Geschikte "starre" bruggroepen zijn bivalente organische groepen welke minstens één cyclische groep, welke groep aromatisch kan zijn, bevatten waarbij deze cyclische groep de "starre" eigenschappen aan de bruggroep geeft en eventueel via een alkylgroep met 1-3 koolstofatomen is verbonden met M^1 en/of M^2. Een geschikte groep van bruggroepen kan worden weergegeven met de volgende algemene formule:

$$- R^{11} - Y - R^{12} -$$

waarbij Y een koolwaterstofgroep voorstelt, welke groep tenminste één cyclische structuur bevat (welke cyclische structuur de starheid aan de bruggroep geeft), waarbij de cyclische structuur eventueel gesubstitueerd kan zijn en welke koolwaterstofverbinding heteroatomen zoals zuurstof, stikstof, fosfor en zwavel kan bevatten, en waarbij R^{11} en R^{12} onafhankelijk van elkaar kunnen worden weggelaten of onafhankelijk van elkaar een C_1-C_3 alkylgroep voorstellen. De cyclische structuur zal in de regel 3 tot 20 atomen bevatten. M^1 en M^2 kunnen zowel een cis als trans configuratie ten opzichte van de starre ring Y hebben. Indien er een groep R^{11} en/of R^{12} aanwezig is kunnen deze eveneens een cis of trans configuratie ten

opzichte van de starre brug Y hebben.

Een voorbeeld van een bidentaatfosfine met een cyclische structuur in Y welke een heteroatoom bevat is het commercieel verkrijgbare 2,3-o-isopropylideen-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenylfosfino)butaan (DIOP). Afgeleide verbindingen van DIOP zijn eveneens geschikt. Een andere groep zeer geschikte cyclische structuren voor Y volgens formule III zijn cyclische alkanen zoals cyclopropaan, cyclobutaan, cyclopentaan en cyclohexaan. Gebrugde cycloalkanen zijn eveneens zeer geschikt om als cyclische groep Y in formule III toe te passen. Voorbeelden van dergelijke gebrugde cycloalkanen zijn bicyclo[1,1,2]-hexaan, bicyclo[2,2,1]heptaan en bicyclo[2,2,2]octaan.

De cyclische structuur van Y kan eventueel met één of meer aryl- of alkylgroepen en/of met andere functionele groepen zijn gesubstitueerd. De functionele groepen kunnen eventueel worden gebruikt om het bidentaatfosfine aan een drager te immobiliseren. Voorbeelden van deze functionele groepen zijn bijvoorbeeld carbonyl-, hydroxyl-, amine- en halogenidegroepen.

Eveneens geschikte "starre" bruggroepen zijn bivalente organische groepen welke groepen (minstens) 2 gekoppelde, bij voorkeur aromatische, ringsystemen bevatten. De twee ringsystemen hebben een gehinderde rotatie t.o.v. elkaar waardoor de bruggen "starre" eigenschappen heeft. Dergelijke verbindingen worden bijvoorbeeld uitgebreid beschreven in "Advanced Organic Chemistry, Reactions, mechanisms and structure", Jerry March, 4e ed. 1992, John Wiley & Sons, pagina 101. Voorbeelden van geschikte gekoppelde ringsystemen zijn bifenyl, binaftyl en bipyridyl. Een voorbeeld van een bidentaatfosfine met een "starre" bruggroep met gekoppelde ringsystemen is het, commercieel verkrijgbare, 2,2'-bis-(difenylfosfino)-1,1'-binaftyl (BINAP). De ringsystemen kunnen op dezelfde wijze als bij de hierboven beschreven cyclische structuur Y gesubstitueerd zijn.

Een geheel andere groep van geschikte "starre"

bruggroepen R met cyclische verbindingen zijn bis(η-cyclopentadienyl)-coördinatieverbindingen van metalen (z.g. metallocenen). Een zeer geschikt metalloceen is ferroceen.

R^1, R^2, R^3 en R^4 kunnen C_1-C_{15} (cyclo)alkyl- of C_5-C_{20} arylgroepen zijn. Bij voorkeur zijn deze groepen arylgroepen zoals naftyl, fenyl of een heterocyclische arylgroep bijvoorbeeld pyridyl. Deze arylgroepen kunnen eventueel gesubstitueerd zijn met één of meer hydrofiele groepen en/of met niet-hydrofiele groepen. Voorbeelden van deze laatste groep van substituenten zijn alkylgroepen bijvoorbeeld een methyl-, ethyl- en iso-butylgroep, alkoxygroepen bijvoorbeeld methoxy, ethoxy, isopropoxy, halogeniden en aminederivaten bijvoorbeeld dialkylaminegroepen.

De hydrofiele groep kan elke groep zijn die de oplosbaarheid van het organische bidentaat ligand in water vergroot en is in de regel een ionische groep. De plaats van de hydrofiele groep in de ligand verbinding is niet kritisch. De hydrofiele groep kan zowel aan de groepen R^1-R^4 alsmede aan de bruggroep R verbonden zijn.

Voorbeelden van geschikte ionische hydrofiele groepen zijn een sulfonaatgroep, $-SO_3Z$, een fosfonaatgroep $-PO_3Z$, een carboxylaatgroep, $-COOZ$, of een fenolaat A_r-OZ, of een kationische restgroep van een ammoniumzout $-N(R^7)_3X$ is waarbij Z een kationische restgroep voorstelt, A_r een aromatische groep voorstelt, R^7 een alifatische of aromatische koolwaterstofgroep voorstelt met 1 tot 18 koolstofatomen of waterstof en X een anionische restgroep voorstelt.

Geschikte kationische restgroepen (Z) zijn de anorganische kationen van metalen met name van alkali- en aardalkalimetalen zoals natrium, kalium, calcium en barium alsook ammoniumionen of quarternaire ammoniumionen zoals tetramethylammonium, tetrapropylammonium of tetrabutylammonium.

Geschikte anionische restgroepen (X) zijn halogeniden, sulfaat- en fosfaatgroepen en de

overeenkomstige organische restzuurgroepen van deze halogeniden, sulfaat- en fosfaatgroepen zoals bijvoorbeeld $R^2-SO_3^-$, $R^2-CO_2^-$ en $R^2-PO_3^-$ waarbij R^2 een C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_{12} aryl voorstelt.

Het aantal hydrofiele groepen ligt in de regel tussen 1-6. Bij voorkeur ligt het aantal groepen tussen 1-4 per bidentaat ligand.

Voorbeelden van geschikte bidentaatfosfines, waarbij nog geen hydrofiele groepen zijn aangebracht, zijn 2,3-o-isopropylideen-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenylfosfino)butaan (DIOP) (A), bis(difenylfosfine)ferroceen (B), trans-1,2-bis(di(m-methylfenyl)fosfinomethyl)-cyclobutaan (C), trans-[(bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-diyl)bis(methyleen)]-bis[difenylfosfine] (D), trans-[(bicyclo[2.2.2]octaan-2,3-diyl)bis(methyleen)]-bis[difenylfosfine](E), trans-1,2-bis(difenylfosfinomethyl)cyclobutaan (DPMCB) (F), trans-1,2-bis[difenylfosfinomethyl]trans-3,4-bis[fenyl]cyclobutaan (G) en 2,2'-bis(difenylfosfino)-1,1'-binaftyl (BINAP) (H). (De letters tussen haakjes refereren naar het formuleblad).

Aan bovenstaande verbindingen kunnen eenvoudig de hydrofiele groepen verbonden worden. Sulfonaatgroepen kunnen bijvoorbeeld door sulfonering met behulp van SO_3 in zwavelzuur aan het ligand gebonden worden. Carboxylaatgroepen, fosfonaatgroepen en kationische restgroepen van een ammoniumzout kunnen d.m.v. algemeen bekende synthese werkwijzen worden ingebouwd.

Platina of de platinaverbinding kan in een homogeen systeem of heterogeen geïmmobiliseerd systeem worden toegepast. Bij voorkeur worden homogene systemen toegepast. Aangezien platina in situ met het bidentaat ligand een complex vormt, is de keuze van een initiële Pt-verbinding in het algemeen niet kritisch. Geschikte platinaverbindingen zijn zouten van platina met bijvoorbeeld halogeniden, salpeterzuur, sulfonzuur en carbonzuren met niet meer dan 12 koolstofatomen per molekuul. Voorbeelden van dergelijke zouten zijn $PtCl_2$,

$Pt(AcAc)_2$ (AcAc= acetylacetonaat), $CODPtCl_2$ (COD= cyclooctadieen), $Pt(BF_4)_2$ en $Pt(AcAc)BF_4$.

De temperatuur ligt in de regel tussen 50-200°C en bij voorkeur tussen 90-120°C.

De druk is niet kritisch en kan liggen tussen 4-20 MPa en zal mede afhangen van de onverzadigde organische verbinding (substraat) welke wordt gehydroformyleerd.

De molaire verhouding waterstof en koolmonoxide kan liggen tussen 1:10 en 10:1.

De molaire verhouding substraat en platina ligt in de regel tussen de 100:1 en 1000:1 en bij voorkeur tussen de 400:1 en 600:1.

De molaire verhouding substraat en water ligt in de regel tussen 1:20 en 1:2.

De werkwijze volgens de uitvinding kan voordelig (eventueel continu) worden uitgevoerd waarbij in een eerste stap in een reactiezone de hydroformylering plaatsvindt gevolgd door een tweede stap waar een katalysator afscheiding plaatsvindt. Voorbeelden van mogelijke reactiezones zijn één of meer continu geroerde tankreactoren of een buisreactor. Omdat het bidentaat ligand en het hiermee gecomplexeerde platina goed in de waterfase oplost is het eenvoudig om de gevormde aldehyden te scheiden van deze waterfase. Mogelijke scheidingstechnieken zijn bijvoorbeeld destillatie, kristallisatie en extractie. Bij voorkeur worden vluchtige aldehyden gescheiden door middel van destillatie. Bij voorkeur worden de minder vluchtige reactieprodukten door extractie met een organisch oplosmiddel van de waterfase gescheiden. Mogelijke organische oplosmiddelen zijn bijvoorbeeld aromatische oplosmiddelen zoals benzeen, tolueen, xyleen en ethers zoals diethylether, methyl t-butylether, esters zoals ethylacetaat, en andere oplosmiddelen zoals bijvoorbeeld dichloormethaan, 1,2-dichloorethaan, dioxaan, diglyme. De, bidentaat ligand en platina bevattende, waterfase kan na het afscheiden van de

gevormde produkten voordelig worden gerecirculeerd naar de reactiezone. Gebleken is dat er geen of bijna geen katalysator door extractie verloren gaat. Deze waterfase kan dan ook meerdere malen zonder verlies aan katalytische aktiviteit hergebruikt worden in de hydroformylering volgens de uitvinding.

De uitvinding zal aan de hand van de nu volgende niet beperkende voorbeelden nader worden toegelicht.

Voorbeeld I

In een 150 ml hastalloy C autoclaaf werd ingewogen :
37,4 mg $CODPtCl_2$ (COD = 1,5-cyclooctadieen), en 90 mg tetra gesulfoneerd trans-1,2-bis(diphenylphosphino-methyleen)cyclobutaan in 45 ml ontgast water. Na een half uur werd 4,43 g trans-3-penteennitril toegevoegd en de autoclaaf werd opgewarmd tot 100 °C onder 50 bar CO/H_2 = 1. De einddruk werd op 80 bar gezet. Na 4 uur werd het reactiemengsel afgekoeld en de waterlaag werd 3 maal met 100 ml diethyl-ether uitgeschud. Aan de etherlaag werd nu anisool als interne standaard toegevoegd. Van alle componenten werd met behulp van GC-MS de molekuul massa bepaald. Tevens werd een deel van de etherlaag ingedampt en m.b.v. ^1H en ^{13}C NMR geanalyseerd. Op deze manier werden de volgende resultaten verkregen. Conversie : 20,7%. Totale aldehyde selectiviteit: 91,4 gew.% (N/Br = 6,6; N/Br = lineair-/vertakt aldehyde). Pentaannitril: 3,7 gew.%. Hydroxy-carbonylering: 3,0 gew.%. Er werd vrijwel geen isomerisatie naar trans-2-penteennitril waargenomen.

Voorbeeld II

Voorbeeld I werd herhaald waarbij in plaats van trans-3-penteennitril , 3,40 g methacrylzuur werd ingezet. Na 4 uur was de conversie 63,0%. Totale aldehyde selectiviteit: 71 gew.% (N/Br = 31). Hydrogenering: 25% gew.

Voorbeeld III

Voorbeeld I werd herhaald waarbij echter het reactie- medium bestond uit 25 ml water en 25 ml aceton. Het substraat was 2-hexeen (4,60 g).
Na 4 uur was de conversie 16% met een 92 gew.% selectiviteit naar aldehydes (N/Br = 2,3), 1,3 gew.% naar hexaan en 6,6 gew.% naar isomeren van heptaanzuur.

Voorbeeld IV

Voorbeeld I werd herhaald met 5,3 g 3-penteenzuur. Na het afkoelen van het reactiemengsel werd de druk afgelaten. Het waterig reactiemengsel werd vervolgens geëxtraheerd met ether (3 * 50 ml) onder stikstof atmosfeer. Na deze eerste cyclus werd de etherfase met GC geanalyseerd. In tabel 1 staan de hoeveelheden produkten en uitgangsstoffen in de etherlaag vermeld. Aan de waterige fase werd vervolgens een verse hoeveelheid 3-penteenzuur toegevoegd (tabel 1, kolom 1) waarna de reactie op bovenstaande wijze werd herhaald. Deze cyclus werd nog tweemaal herhaald. Na elke cyclus werd de ether met GC geanalyseerd. Na de laatste cyclus werd eveneens de waterfase met GC geanalyseerd.
In tabel 1 staan de hoeveelheden 3-penteenzuur en de resultaten behorende bij elke cyclus. Uit deze resultaten blijkt dat de katalysator met behoud van aktiviteit op een eenvoudige wijze kan worden hergebruikt.
De totale conversie na 4 cycli bedroeg 78,8%. De selectiviteit naar valeriaanzuur bedroeg 6,2%, naar 5-formylvaleriaanzuur 62%, naar totaal formylvaleriaanzuren 80,3%, naar dicarbonzuren van 11,4%. De N/Br bedroeg 3,4.

T A B E L 1

3-PA toegevoegd (g) (1)	cyclus	PA-s (g) (2)	VA (gPA) (3)	5-FVA (gPA) (4)	FVA (gPA) (5)	dicarbonzuren (gPA) (6)	rest (gPA)	totaal (gPa)	ToF (7)
5,30	1	1,16	0,25	1,85	2,51	0,34	0,04	4,30	103,3
4,84	2	0,70	0,25	2,38	3,11	0,51	0,05	4,62	103,3
4,97	3	0,76	0,26	2,72	3,52	0,52	0,10	5,17	105,0
5,97	4 (8a) (8b)	1,85 0,01	0,26 --	2,83 0,52	3,63 0,56	0,50 0,02	0,12 0,02	6,36 0,61	103,0
21,08 (9)		4,47	1,02	10,29	13,34	1,89	0,33	21,05	
resultaten na 4 cycli		conv. (%)	sel_{VA} (10)	$sel_{5\text{-}FVA}$	sel_{FVA}	$sel_{dicarbon-zuur}$	s_{rest}	mars-bol(?)	ToF
		78,8	6,1	62,0	80,3	11,4 N/Br= 1,9	2,1	99,9	104

(1): hoeveelheid 3-PA (3-penteenzuur) toegevoegd; (2): hoeveelheid penteenzuur in etherlaag; (3): hoeveelheid valeriaanzuur in etherlaag uitgedrukt in grammen 3-penteenzuur; (4): idem voor 5-formylvaleriaanzuur; (5): idem voor totaal aan isomere formylvaleriaanzuur; (6): idem voor dicarbonzuren; (7): ToF= turn over frequency= mol produkt bereid per mol platina per uur; (8a): samenstelling etherfase; (8b): samenstelling waterfase; (9): resultaten van het totaal na 4 cycli; (10): totaal selectiviteit naar valeriaanzuur, 5-formylvaleriaanzuur, etc. na 4 cycli

0940017

C L A I M S

1. Werkwijze voor de bereiding van een aldehyde uitgaande van een onverzadigde organische verbinding door middel van hydroformyleren in aanwezigheid van koolmonoxide, waterstof, platina en een bidentaat ligand, met het kenmerk, dat de hydroformylering wordt uitgevoerd in water en doordat het bidentaat ligand een in water oplosbare verbinding is.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het in water oplosbaar bidentaat ligand de volgende algemene formule heeft: $R^1R^2-M^1-R-M^2-R^3R^4$ waarbij M^1 en M^2 een fosfor-, antimoon- of arseenatoom voorstelt, R een divalente organische bruggroep met tenminste drie atomen, welke bruggroep een "starre" verbinding vormt tussen M^1 en M^2 en waarbij R^1, R^2, R^3 en R^4 dezelfde of verschillende koolwaterstofgroepen voorstellen en waarbij aan R^1, R^2, R^3, R^4 en/of R tenminste één hydrofiele groep is gesubstitueerd.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de bruggroep R minstens één, al dan niet aromatische, cyclische verbinding bevat waarbij de cyclische verbinding de starre eigenschappen veroorzaakt.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de bruggroep R de volgende algemene formule heeft:

$$-R^5-Y-R^6-$$

waarbij Y een koolwaterstofverbinding voorstelt, welke verbinding tenminste één cyclische structuur bevat, waarbij de cyclische structuur eventueel gesubstitueerd kan zijn en welke koolwaterstof-verbinding heteroatomen, gekozen uit de groep van zuurstof, stikstof, fosfor, en zwavel, kan bevatten en waarbij R^5 en R^6 onafhankelijk van elkaar kunnen worden weggelaten of onafhakelijk van elkaar een C_1-C_3 alkylgroep kunnen voorstellen.

5. Werkwijze volgens een der conclusies 2-4, met het kenmerk, dat de kortste verbinding tussen M^1 en M^2 wordt gevormd door een keten van 4 atomen.

6. Werkwijze volgens een der conclusies 2-5, met het kenmerk, dat R^1, R^2, R^3 en/of R^4 een arylgroep is welke arylgroepen waarbij tenminste één arylgroep is gesubstitueerd met een hydrofiele ionische groep.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de arylgroep een fenylgroep is.

8. Werkwijze volgens een der conclusies 2-7, met het kenmerk, dat de hydrofiele groep een sulfonaatgroep, $-SO_3Z$, een fosfonaatgroep, $-PO_3Z$, een carboxylaatgroep, -COOZ, of een kationische restgroep van een ammoniumzout $-N(R^7)_3X$ is waarbij Z een kationische restgroep voorstelt, R^7 een alifatische koolwaterstofgroep voorstelt met 1 tot 18 koolstofatomen en X een anionische restgroep voorstelt.

9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de onverzadigde verbinding één of meer polaire functionele groepen bevat.

10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat de onverzadigde organische verbinding een eindstandig onverzadigde verbinding met 2 tot 20 koolstofatomen is waarbij de onverzadigde binding niet kan isomeriseren waarbij een intern onverzadigde verbinding zou ontstaan.

11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat de onverzadigde organische verbinding een intern onverzadigde verbinding met 4 tot 20 koolstofatomen is.

12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat de temperatuur ligt tussen 50 en 200°C.

13. Werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat de molaire verhouding waterstof en koolmonoxide ligt tussen 1:10 en 10:1.

14. Werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat de molaire verhouding onverzadigde organische verbinding en platina ligt tussen 100:1 en 1000:1.

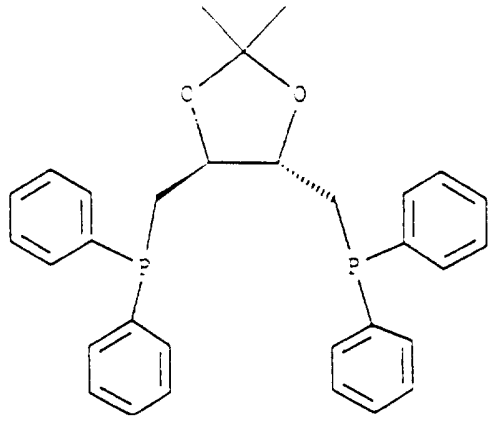
15. Werkwijze volgens een der conclusies 1-14, met het kenmerk, dat de molaire verhouding onverzadigde organische verbinding en water ligt tussen 1:20 en 1:2.

16. Werkwijze voor de bereiding van een aldehyde, met het kenmerk, dat de volgende stappen woren uitgevoerd:
a) bereiding van het aldehyde in een reactie zone met een werkwijze volgens een der conclusies 1-15,
b) afscheiden van het aldehyde uit het bidentaat ligand en platina bevattend waterige mengsel dat de reactie zone verlaat door extractie,
c) terugvoeren van het waterig mengsel naar de reactiezone.

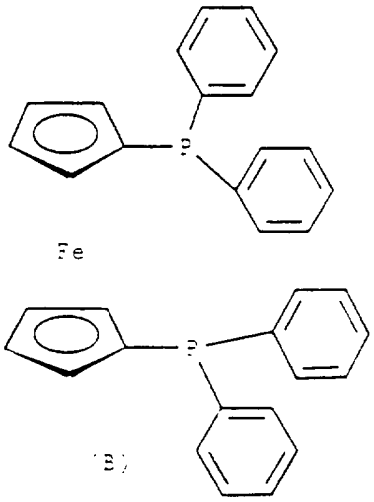
17. Werkwijze zoals in hoofdzaak is beschreven in de beschrijving en de voorbeelden.

09400017

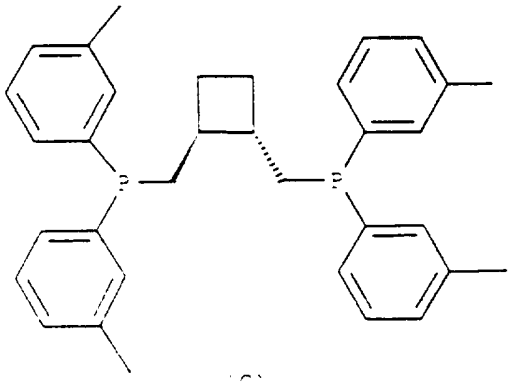
FORMULEBLAD



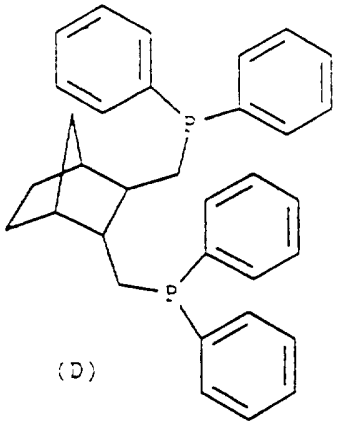
(A)



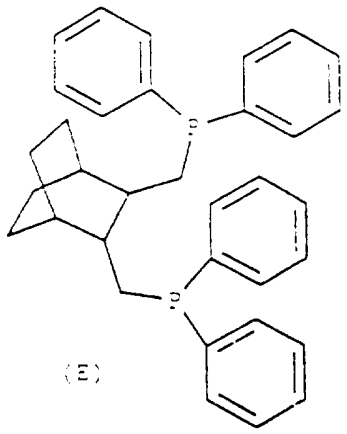
(B)



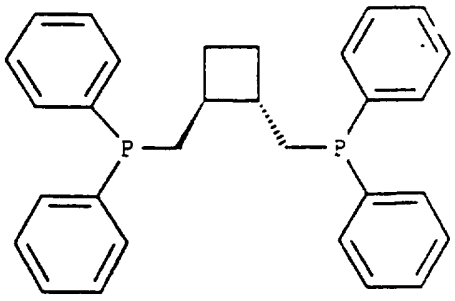
(C)



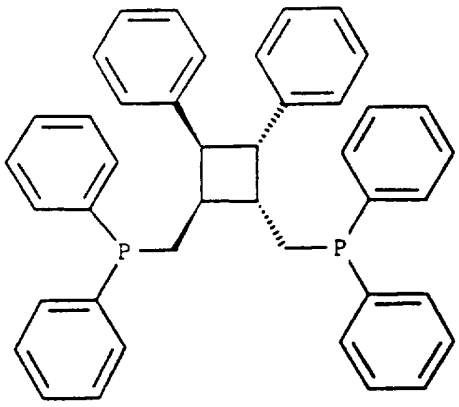
(D)



(E)



(F)



(G)

U I T T R E K S E L

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN ALDEHYDE

De uitvinding betreft een verbeterde werkwijze voor de bereiding van een aldehyde uitgaande van een onverzadigde organische verbinding door middel van hydroformyleren in aanwezigheid van koolmonoxide, waterstof, platina en een bidentaat ligand, waarbij de hydroformylering wordt uitgevoerd in water en waarbij het bidentaat ligand een in water oplosbare verbinding is.

De uitvinding betreft eveneens een werkwijze voor de bereiding van een aldehyde, waarbij de volgende stappen woren uitgevoerd:

a) bereiding van het aldehyde in een reactie zone met een werkwijze zoals hierboven beschreven,

b) afscheiden van het aldehyde uit het bidentaat ligand en platina bevattend waterige mengsel dat de reactie zone verlaat door extractie,

c) terugvoeren van het waterig mengsel naar de reactiezone.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE
	8057BE
Belgische nationale aanvraag nr. 9400017	Datum van indiening 7 januari 1994
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 10 mei 1994	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 23557 BE

I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)

Volgens de internationale octrooiclassificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB

Int. Cl.^{5}: C 07 C 45/50, C 07 C 47/02, C 07 C 51/373, C 07 C 59/147, C 07 C 253/30

II. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie

Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl.^{5}	C 07 C

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

III. ☐ MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)

IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9400017

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 5 C07C45/50 C07C47/02 C07C51/373 C07C59/147 C07C253/30 C07C255/17

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 5 C07C

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	EP,A,0 220 767 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 6 Mei 1987 in de aanvraag genoemd zie het gehele document	1-17
A	FR,A,2 419 268 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND INDUSTRY) 5 Oktober 1979 zie het gehele document	1-17
A	US,A,4 542 119 (C HSU ET AL) 17 September 1985 zie het gehele document	1-17
A	FR,A,2 314 910 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 14 Januari 1977 zie bladzijde 10, alinea 4; conclusies	1-17

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvrage, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

1

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
1 September 1994	
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	De bevoegde ambtenaar Heywood, C

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9400017

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)		Datum van publicatie
EP-A-0220767	06-05-87	JP-A-	62106038	16-05-87
		US-A-	4731487	15-03-88
FR-A-2419268	05-10-79	JP-C-	1154666	15-07-83
		JP-A-	54119407	17-09-79
		JP-B-	57061335	23-12-82
		DE-A-	2909041	04-10-79
		US-A-	4229381	21-10-80
		US-A-	4370258	25-01-83
US-A-4542119	17-09-85	CA-A-	1236077	03-05-88
		US-A-	4564711	14-01-86
FR-A-2314910	14-01-77	BE-A-	843177	20-12-76
		CA-A-	1074337	25-03-80
		CA-B-	1152105	16-08-83
		DE-A,B,C	2627354	23-12-76
		GB-A-	1540242	07-02-79
		JP-A-	57167937	16-10-82
		JP-C-	1280528	13-09-85
		JP-A-	52012110	29-01-77
		JP-B-	59012091	21-03-84
		NL-A-	7606634	22-12-76
		US-E-	RE31812	22-01-85
		US-A-	4248802	03-02-81