(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
B01J 31/00 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월12일
(11) 등록번호 10-0693776
(24) 등록일자 2007년03월06일

(21) 출원번호 10-2002-7012105
(22) 출원일자 2002년09월14일
심사청구일자 2006년03월13일
번역문 제출일자 2002년09월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/008181
국제출원일자 2001년03월14일

(65) 공개번호 10-2002-0080491
(43) 공개일자 2002년10월23일

(87) 국제공개번호 WO 2001/68252
국제공개일자 2001년09월20일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

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

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

(30) 우선권주장 09/526,638 2000년03월15일 미국(US)

(73) 특허권자 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크날러지 코포레이션
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 다우 센터 2030

(72) 발명자 아지로폴러스존니콜라스
미국웨스트버지니아주25560스콧트데포트마이클스트리트35

캐널제프리스콧트
미국웨스트버지니아주25526허리케인글레이드우드레인89

털친스키마이클리오

미국웨스트버지니아주25314찰스턴갤웨이써클1104

밀러데이비드제임스
미국웨스트버지니아주25314찰스턴독우드로드1522

모리슨도날드리
미국웨스트버지니아주25526허리케인버지니아애브뉴2830

폴리폴
미국웨스트버지니아주25504-1106바버스빌캠프뷰드라이브7

브라이언트데이비드로버트
미국웨스트버지니아주25309-2419사우스찰스턴쉐이디웨이1201

(74) 대리인 이병호

심사관 : 이영완

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 금속-리간드 착물 촉매된 방법

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 에스테르 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 생성물, 극성 용매 및 비극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물 및 하나 이상의 포르밀에스테르 생성물을 상 분리에 의해 분리하는 방법에 관한 것으로, 여기서 (i) 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도는 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도는 약 2.5보다 큰 값이며; (iii) 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도는 약 2.5보다 큰 값이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물, 극성 용매 및 비극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 혼합하고, 상 분리에 의해, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; 및 (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 다음 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 다음 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 다음 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법.

$$Ef1 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 생성물의 분배 계수 Kp2}}$$

$$Ef2 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물의 분배 계수 Kp3}}$$

$$Ef3 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 반응 부산물의 분배 계수 Kp4}}$$

상기 식에서,

분배 계수 Kp1은 추출 후 극성 상 중의 유기 인 리간드의 농도 대 추출 후 비극성 상 중의 유기 인 리간드의 농도 비이고,

분배 계수 Kp2는 추출 후 극성 상 중의 생성물의 농도 대 추출 후 비극성 상 중의 생성물의 농도 비이며,

분배 계수 Kp3은 추출 후 극성 상 중의 유기 인 리간드 분해 생성물의 농도 대 추출 후 비극성 상 중의 유기 인 리간드 분해 생성물의 농도 비이며,

분배 계수 Kp4는 추출 후 극성 상 중의 반응 부산물의 농도 대 추출 후 비극성 상 중의 반응 부산물의 농도 비이다.

청구항 2.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 비극성 용매와 혼합하고, 상 분리에 의해, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 제1 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; 및 (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법.

청구항 3.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 극성 용매 및 비극성 용매의 존재하에 반응시켜, 다상 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; 및 (2) 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법.

청구항 4.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매의 존재하에 반응시켜, 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; (2) 이러한 반응 생성물 유체를 비극성 용매와 혼합하여, 다상 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; 및 (3) 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법.

청구항 5.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 혼합하고, 상 분리에 의해, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물 및 하나 이상의 생성물을 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법.

청구항 6.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 제1 극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 제2 극성 용매와 혼합하고, 상 분리에 의해, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물 및 하나 이상의 생성물을 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; 및 (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법.

청구항 7.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매의 존재하에 반응시켜, 다상 반응 생성물 유체를 수득하는 단계; 및 (2) 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법.

청구항 8.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 제1 극성 용매의 존재하에 반응시켜, 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; (2) 이러한 반응 생성물 유체를 제2 극성 용매와 혼합하여, 다상 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; 및 (3) 이러한 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법.

청구항 9.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 혼합하고, 상 분리에 의해, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물 및 하나 이상의 생성물을 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; 및 (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법.

청구항 10.

(1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매의 존재하에 반응시켜, 다상 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; 및 (2) 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 포함하는 하나 이상

의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 제1항에서 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 하나 이상의 불포화 에스테르가 운데센산의 에스테르를 포함하고, 운데센산의 에스테르가 피마자유로부터 유도되는 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 극성 용매가 니트릴, 락톤, 알칸올, 사이클릭 아세탈, 피롤리돈, 포름아미드, 설폭사이드 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 비극성 용매가 알칸, 사이클로알칸, 알켄, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아민, 방향족 물질, 실란, 실리콘, 이산화탄소 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

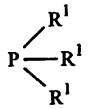
청구항 13.

제12항에 있어서, 극성 용매가 프로피오니트릴, 1,3-디옥솔란, 3-메톡시프로피오니트릴, 1-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, 2-메틸-2-옥사졸린, 아디포니트릴, 아세토니트릴, 엡실론 카프로락톤, 글루타로니트릴, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 디메틸 설폭사이드, 설폴란 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 비극성 용매가 프로판, 2,2-디메틸프로판, 부탄, 2,2-디메틸부탄, 펜탄, 이소프로필 에테르, 헥산, 트리에틸아민, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 이소부틸 이소부티레이트, 트리부틸아민, 운데칸, 2,2,4-트리메틸펜틸 아세테이트, 이소부틸 헵틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 이소부틸벤젠, n-노닐벤젠, n-옥틸벤젠, n-부틸벤젠, p-크실렌, 에틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠, m-크실렌, 톨루엔, o-크실렌, 데센, 도데센, 테트라데센, 헵타데카날 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

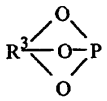
청구항 14.

제1항에 있어서, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매가, (i) 화학식 I의 트리오가노포스핀 리간드, (ii) 화학식 II의 모노오가노포스파이트, (iii) 화학식 III의 디오가노포스파이트, (iv) 화학식 V의 트리오가노포스파이트 및 (v) 화학식 VI의 둘 이상의 3급(3가) 인원자를 함유하는 오가노폴리포스파이트의 유기 인 리간드와 착화된 로듐을 포함하는 방법.

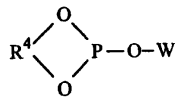
화학식 I



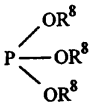
화학식 II



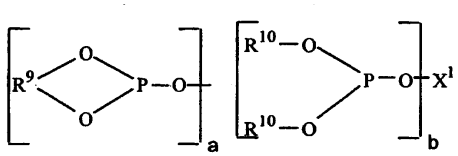
화학식 III



화학식 V



화학식 VI



위의 화학식 I 내지 III, V 및 VI에서,

R^1은 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 24 이상의 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼이고,

R^3은 탄소수 4 내지 40 이상의 치환되거나 치환되지 않은 3가 탄화수소 라디칼이고,

R^4는 탄소수 4 내지 40 이상의 치환되거나 치환되지 않은 2가 탄화수소 라디칼이고,

W는 탄소수 1 내지 18 이상의 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼이고,

R^8은 각각 동일하거나 상이하고, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼이고,

X^1은 탄소수 2 내지 40의 치환되거나 치환되지 않은 n가 탄화수소 브릿징 라디칼이고,

R^9는 각각 동일하거나 상이하고, 탄소수 4 내지 40의 2가 탄화수소 라디칼이고,

R^{10}은 각각 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 24의 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼이고,

a 및 b는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 0 내지 6이고,

단, a + b의 합은 2 내지 6이고, n은 a + b와 동일하다.

청구항 15.

(1) 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체;

(2) 임의로 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체 및

(3) 임의로 피마자유 및/또는 이의 유도체를 포함하고, 성분 (1) 대 성분 (2)와 (3)의 합의 중량비가 약 0.1을 초과하고, 성분 (3) 대 성분 (1)과 (2)의 합의 중량비가 약 0 내지 약 100인, 배취식으로 또는 연속적으로 생성된 반응 혼합물.

청구항 16.

하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 생성물을 포함하는, 제3항에 따르는 방법에 의해 제조된 반응 혼합물.

청구항 17.

제3항에 있어서, 하나 이상의 포르밀에스테르를 유도체화하는 단계를 추가로 포함하고, 이러한 유도체화 반응이 수소화, 에스테르화, 에테르화, 아민화, 알킬화, 탈수소화, 환원, 아실화, 축합, 카복실화, 카보닐화, 산화, 사이클릭화, 환원적 아민화, 실릴화, 가수분해, 중합화, 공중합화 및 이들의 허용 가능한 조합 반응을 포함하는 방법.

청구항 18.

제3항에 있어서, 하나 이상의 포르밀에스테르를 임의로 환원적 아민화 촉매의 존재하에 환원적 아민화하여, 하나 이상의 아미노에스테르를 제조하는 단계, 하나 이상의 아미노에스테르를 임의로 가수분해 촉매의 존재하에 가수분해하여, 하나 이상의 아미노산을 제조하는 단계 및 하나 이상의 아미노산을 중합시켜, 하나 이상의 폴리아미드를 제조하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19.

제3항에 있어서, 하나 이상의 포르밀에스테르를 임의로 산화 촉매의 존재하에 산화시켜, 하나 이상의 애시도에스테르를 제조하는 단계, 하나 이상의 애시도에스테르를 임의로 가수분해 촉매의 존재하에 가수분해시켜, 하나 이상의 이산을 제조하는 단계 및 하나 이상의 이산을 하나 이상의 디아민과 공중합시켜, 하나 이상의 폴리아미드를 제조하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 20.

제3항에 있어서, 하나 이상의 포르밀에스테르를 임의로 수소화 촉매의 존재하에 수소화하여, 하나 이상의 에스테르 알코올 및/또는 하나 이상의 디올을 제조하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

명세서

발명의 간단한 요약

기술분야

본 발명은 개선된 금속-유기 인 리간드 착물 촉매된 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 목적하는 생성물이 모든 유기 인 리간드 분해 생성물 및 반응 부산물과 함께, 상 분리에 의해 반응 생성물 유체로부터 선택적으로 추출 및 분리될 수 있는 금속-유기 인 리간드 착물 촉매된 방법에 관한 것이다.

배경기술

하나 이상의 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매의 존재하에 반응시킴으로써 각종 생성물을 제조할 수 있다는 것은 당해 분야에 공지되어 있다. 그러나, 이러한 촉매와 유기 인 리간드를 안정화시키는 것이 여전히 당업계의 주요 관심사이다. 어떠한 촉매를 사용하든지 간에 촉매 안정성이란 문제가 중요한 당면 과제임은 분명하다. 고가의 금속 촉매가 바람직하지 못한 반응으로 인해 촉매 활성을 상실하거나 촉매 자체가 손실되는 것은 목적하는 생성물의 생산에 손해를 끼칠 수 있다. 더우기, 촉매의 생산성이 저하되면, 당연히 생성물의 제조 단가가 증가하게 된다.

예를 들어, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매된 하이드로포르밀화 공정에서 유기 인 리간드가 분해되고 촉매가 불활성화되는 한 가지 원인은 부분적으로는, 예를 들어, 반응 생성물 혼합물로부터 알데히드 생성물의 분리 및 회수에 사용된 기화 단계시 직면한 기화기 조건으로 인한 것이다. 상기 방법의 알데히드 생성물 분리 단계를 촉진시키기 위해 기화기를 사용하는 경우에는, 하이드로포르밀화 단계시 사용된 것보다 높은 온도와 낮은 일산화탄소 부분압을 요하는 엄격한 환경이 창출되며, 유기 인 촉진된 로듐 촉매를 이러한 기화기 조건하에 두면, 이는 시간이 지남에 따라 가속 상태로 불활성화될 것이라는 사실이 밝혀졌다. 추가로, 이러한 불활성화는 불활성이거나 활성이 덜한 로듐 종류가 형성됨으로써 유발될 가능성이 있다고 여겨진다. 이러한 사실은 일산화탄소 부분압이 극히 낮거나 없을 경우에 특히 명백하게 나타난다. 또한, 로듐을 상기 기화기 조건에 장시간 노출시킬 경우에, 이는 침전되기 쉬운 것으로 관찰되었다.

예를 들어, 기화기 내에 존재하는 것과 같은 엄격한 환경 하에서는, 하이드로포르밀화 조건하에 로듐, 유기 인 리간드, 일산화탄소 및 수소의 착물을 포함하는 것으로 여겨지는 활성 촉매가, 이와 배위된 일산화탄소 중의 적어도 일부를 상실함으로써, 촉매적으로 불활성이거나 활성이 덜한 상기 로듐을 형성하게 되는 경로를 제공해준다. 따라서, 기화기 내의 엄격한 분리 조건하에서 발생되는 바와 같은 촉매의 불활성화 및 유기 인 리간드의 분해를 방지하고/하거나 저하시키는 성공적인 방법이 당업계에 매우 요망된다.

금속-유기 인 리간드 착물 촉매된 하이드로포르밀화 공정에서의 유기 인 리간드 분해와 촉매 불활성화는 기화기 조건 이외의 공정 조건하에서 일어날 수 있다. 반응 생성물 유체 내에 반응 부산물 뿐만 아니라 유기 인 리간드 분해 생성물이 축적되는 것은 당해 방법에 해로운 영향을 미칠 수 있는데, 예를 들어, 촉매 효율, 원료 전환율 및 생성물 선택도를 감소시킬 수 있다. 따라서, 반응 생성물 유체 내에 유기 인 리간드 분해 생성물과 반응 부산물이 축적되는 것을 방지하고/하거나 저하시키는 성공적인 방법이 당업계에 매우 요망된다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 이르러, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매된 방법에서, 목적하는 생성물이 모든 유기 인 리간드 분해 생성물 및 반응 부산물과 함께, 상 분리에 의해 반응 생성물 유체로부터 선택적으로 추출 및 분리될 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 본 발명을 실시함으로써, 기화 분리 단계를 사용하지 않고 또한 이와 연관된 엄격한 조건을 사용할 필요없이, 목적하는 생성물을 모든 유기 인 리간드 분해 생성물 및 반응 부산물과 함께 반응 생성물 유체로부터 분리시킬 수 있다. 본 발명은 기화 분리 단계를 수반하는 엄격한 조건하에서 발생되는 바와 같은 촉매의 불활성화 및 유기 인 리간드의 분해를 방지하고/하거나 저하시키는 매우 바람직한 분리 방법을 제공한다. 본 발명은 또한, 반응 생성물 유체 내에 유기 인 리간드 분해 생성물과 반응 부산물이 축적되는 것을 방지하고/하거나 저하시키는 매우 바람직한 분리 방법을 제공한다.

본 발명은 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물, 극성 용매 및 비극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 혼합하고, 상 분리에 의해, 상기 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 상기 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; 및 (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 다음 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 다음 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 다음 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

$$Ef1 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 생성물의 분배 계수 Kp2}}$$

$$Ef2 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물의 분배 계수 Kp3}}$$

$$Ef3 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 반응 부산물의 분배 계수 Kp4}}$$

상기 식에서,

분배 계수 Kp1은 추출 후 극성 상 중의 유기 인 리간드의 농도 대 추출 후 비극성 상 중의 유기 인 리간드의 농도 비이고,

분배 계수 Kp2는 추출 후 극성 상 중의 생성물의 농도 대 추출 후 비극성 상 중의 생성물의 농도 비이며,

분배 계수 Kp3은 추출 후 극성 상 중의 유기 인 리간드 분해 생성물의 농도 대 추출 후 비극성 상 중의 유기 인 리간드 분해 생성물의 농도 비이며,

분배 계수 Kp4는 추출 후 극성 상 중의 반응 부산물의 농도 대 추출 후 비극성 상 중의 반응 부산물의 농도 비이다.

본 발명은 또한 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 비극성 용매와 혼합하고, 상 분리에 의해, 상기 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 제1 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; 및 (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 극성 용매 및 비극성 용매의 존재하에 반응시켜, 다상 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; 및 (2) 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매의 존재하에 반응시켜, 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; (2) 이러한 반응 생성물 유체를 비극성 용매와 혼합하여, 다상 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; 및 (3) 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 혼합하고, 상 분리에 의해, 상기 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물 및 하나 이상의 생성물을 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 제1 극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 제2 극성 용매와 혼합하고, 상 분리에 의해, 상기 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물 및 하나 이상의 생성물을 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; 및 (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매의 존재하에 반응시켜, 다상 반응 생성물 유체를 수득하는 단계; 및 (2) 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 상기 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 제1 극성 용매의 존재하에 반응시켜, 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; (2) 이러한 반응 생성물 유체를 제2 극성 용매와 혼합하여, 다상 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; 및 (3) 이러한 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 상기 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 제1 극성 용매 및 제2 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물 및 극성 용매를 포함하는 반응 생성물 유체를 혼합하고, 상 분리에 의해, 상기 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물 및 하나 이상의 생성물을 포함하는 비극성 상을 수득하는 단계; 및 (2) 극성 상으로부터 비극성 상을 회수하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 상기 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 부분적으로는, (1) 하나 이상의 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 불포화 반응물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매의 존재하에 반응시켜, 다상 반응 생성물 유체를 형성하는 단계; 및 (2) 다상 반응 생성물 유체를 분리하여, 하나 이상의 반응되지 않은 불포화 반응물, 상기 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 하나 이상의 극성 상과, 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물, 및 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물을 포함하는 하나 이상의 비극성 상을 수득하는 단계를 포함하고, (i) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef1)로 나타낸 하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (ii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef2)로 나타낸 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값이고; (iii) 상기 정의된 분배 계수 비(Ef3)으로 나타낸 하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 하나 이상의 극성 상의 선택도가 약 2.5보다 큰 값인, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 하나 이상의 생성물의 제조방법에 관한 것이다.

상세한 설명

본 발명의 방법은 비대칭적이거나 대칭적일 수 있으며, 바람직한 방법은 대칭적이며, 이는 임의의 연속 또는 반연속 방식으로 수행할 수 있다. 추출 및 분리 단계는 본 발명의 중요한 특성이고, 이는 본원에 기재된 바와 같이 수행할 수 있다. 본 발명에 사용된 처리 기술은 지금까지 통상적인 방법에 사용되어 온 공지된 가공 기술에 상응할 수 있다. 마찬가지로, 반응 성분들과 촉매를 첨가하는 방식이나 순서는 또한 중요하지 않으며, 이는 통상적인 방식으로 수행할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "반응 생성물 유체"는 다음 성분들 중의 하나 이상을 일정량 함유하는 반응 혼합물을 포함하는 것으로 간주되지만, 이에 제한되지는 않는다: (a) 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, (b) 유리 유기 인 리간드, (c) 당해 반응에서 형성된 생성물(들), 유기 인 리간드 분해 생성물(들) 및 부산물(들), (d) 반응되지 않은 반응물(들), 예를 들어 운데센산의 에스테르 및 (e) 용매(들). 본 발명을 실행함으로써, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매 및 반응되지 않은 반응물로부터 기화 분리 단계 및 이와 관련된 엄격한 조건을 사용하지 않고, 하나 이상의 생성물, 유기 인 리간드 분해 생성물 및 반응 부산물을 추출하고 분리할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "유기 인 리간드 분해 생성물"은 유리 유기 인 리간드 및 금속과 착화된 유기 인 리간드의 분해로부터 생성되는 모든 생성물, 예를 들어, 인 함유 산, 알데히드 산 등을 포함하는 것으로 간주되지만, 이에 제한되지는 않는다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "반응 부산물"은 하나 이상의 생성물, 예를 들어, 생성물 이량체, 생성물 삼량체, 이성체화 생성물, 수소화 생성물 등을 수득하기 위해 하나 이상의 반응물로부터 생성되는 모든 부산물을 포함하는 것으로 간주되지만, 이에 제한되지는 않는다.

하이드로포르밀화 단계 또는 단식

하이드로포르밀화 공정은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 불포화 에스테르, 예를 들어 운데센산의 에스테르(예: 10-운데센산의 에스테르)를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르, 예를 들어 포르밀운데카노에이트(예: 11-포르밀운데카노에이트)로 하나 이상의 단계 또는 단식으로 전환시킴을 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "하이드로포르밀화"는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 불포화 에스테르(예: 운데센산의 에스테르)를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 포르밀운데카노에이트)로 전환시킴을 포함하는 모든 허용 가능한 하이드로포르밀화 공정을 포함하는 것으로 간주되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 일반적으로, 하이드로포르밀화 단계 또는 단식은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 불포화 에스테르(예: 운데센산의 에스테르)를 하이드로포르밀화 촉매의 존재하에 일산화탄소 및 수소와 반응시켜, 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 포르밀운데카노에이트)를 제조함을 포함한다. 바람직한 공정은 촉매 액체 재순환 하이드로포르밀화 공정을 포함하는 공정이다.

일반적으로, 이러한 촉매 액체 재순환 하이드로포르밀화 공정은 올레핀계 불포화 화합물을 금속-유기 인 리간드 착물 촉매의 존재하에 촉매 및 리간드용 용매를 또한 함유하는 액체 매질 중의 일산화탄소 및 수소와 반응시켜 알데히드를 제조함을 포함한다. 바람직하게는, 유리 유기 인 리간드는 또한 액체 하이드로포르밀화 반응 매질 중에 존재한다. 재순환 절차는 일반적으로 촉매 및 알데히드 생성물을 함유하는 액체 반응 매질의 일부를 하이드로포르밀화 반응기(즉, 반응 영역)로부터 연속적으로 또는 간헐적으로 제거하고, 본 발명의 분리 기술에 따라 이들로부터 알데히드 생성물을 회수함을 포함한다.

바람직한 양태에서, 본원에서 사용할 수 있는 하이드로포르밀화 반응 혼합물은 4개의 상이한 주성분 또는 구성 요소, 즉 알데히드 생성물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 유리 유기 인 리간드 및 유기 가용화제, 예를 들어 촉매 및 유리 리간드용 극성 용매의 일정량 이상을 함유하는 임의의 상응하는 하이드로포르밀화 공정으로부터 유도되는 혼합물을 포함하고, 상기 성분들은 하이드로포르밀화 반응 혼합물 출발 물질이 유도될 수 있는 하이드로포르밀화 반응에 의해 사용되고/되거나 제조될 수 있는 성분에 상응한다. 본원에 사용될 수 있는 하이드로포르밀화 반응 혼합물 조성물이 일반적으로 소량의 추가 성분, 예를 들어 하이드로포르밀화 공정에 신중하게 사용되거나 당해 공정 동안 동일 반응계로 형성되는 성분을 함유할 수 있고, 일반적으로 함유한다. 존재할 수도 있는 이러한 성분의 예에는 기타 불활성 공용매, 예를 들어 비극성 용매, 경우에 따라 유형 물질 또는 탄화수소 첨가제 뿐만 아니라, 반응되지 않은 올레핀 출발 물질, 일산화탄소 및 수소 기체, 및 동일 반응계로 형성된 유형의 생성물, 예를 들어 포화된 탄화수소 및/또는 올레핀 출발 물질에 상응하는 반응되지 않은 이성체화 올레핀, 및 고비등성 액체 알데히드 축합 부산물이 포함된다.

본 발명의 하이드로포르밀화 공정(및 기타 적합한 공정)에 사용될 수 있는 치환되거나 치환되지 않은 올레핀 반응물은 운데센산의 광학적으로 활성(프로키랄성 및 키랄성) 및 광학적으로 비활성(비키랄성)인 에스테르를 모두 포함한다. 이러한 올레핀계 불포화 화합물은 말단적으로 또는 내부적으로 불포화될 수 있고, 올레핀 혼합물 뿐만 아니라, 직쇄, 측쇄 또는 환형 구조물일 수 있다. 또한, 둘 이상의 상이한 올레핀계 불포화 화합물의 혼합물이 경우에 따라 출발 물질로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 운데센산의 에스테르는 트리글리세라이드와 알코올의 에스테르교환 반응에 이어, 생성되는 리시놀산 에스테르를 열분해하여 헵탄알 및 목적하는 10-운데센산의 에스테르를 수득함으로써, 피마자유로부터 제조된다. 또는, 운데센산의 에스테르는 피마자유를 균열시켜 3당량의 헵탄알, 및 목적하는 10-운데센산의 에스테르로 하이드로포르밀화될 수 있는 삼중 불포화도를 포함하는 1당량의 트리글리세라이드를 수득함으로써 피마자유로부터 제조된다[참조: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1996, Vol. 5, pp. 302-320].

바람직한 불포화 반응물은 불포화 에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같은 불포화 에스테르의 유도체는, 예를 들어 불포화 산 및 불포화 산의 염을 포함한다. 본 발명은 어떤 방식으로든 불포화 에스테르의 허용 가능한 유도체로 제한되지는 않는다.

바람직한 불포화 에스테르는 화학식 CH_2=CH-$(CH_2)_7$-CH_2-C(O)-OR의 운데센산의 에스테르(여기서, R은 수소, 또는 불포화 에스테르가 극성 용매에 혼화성이도록 하고, 포르밀 에스테르가 비극성 용매에 혼화성이도록 하기에 충분한 탄소수를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소이다)를 포함한다. 통상적으로, R의 탄소수는 약 6 또는 7 내지 약 30이다.

적합한 치환된 올레핀계 출발 물질 및 치환되지 않은 올레핀계 출발 물질의 예에는 적절한 부분이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer Verlag KG, 4th Edition]에 기재되어 있는, 운데센산의 에스테르를 포함하여 허용되는 치환된 불포화 에스테르 및 치환되지 않은 불포화 에스테르를 포함한다.

본 발명에 포함되는 방법에 사용될 수 있는 금속-유기 인 리간드 착물 촉매의 예 뿐만 아니라, 이들의 제조방법이 당해 분야에 널리 공지되어 있고, 이에는 다음에 언급된 특허 문헌에 기재된 것들이 포함된다. 일반적으로, 이러한 촉매는 상기 참조문헌에 기재된 바와 같이 동일 반응계로에서 수행되거나 형성될 수 있으며, 이는 본질적으로 유기 인 리간드와의 착물 조합물 중의 금속으로 이루어진다. 활성 종은 이러한 금속에 직접 결합된 수소 및/또는 일산화탄소를 함유할 수도 있다.

당해 방법에 유용한 촉매에는 광학적으로 활성이거나 광학적으로 비활성일 수 있는 금속-유기 인 리간드 착물 촉매가 포함된다. 금속-유기 인 리간드 착물을 구성하는데 허용되는 금속에는 로듐(Rh), 코발트(Co), 이리듐(Ir), 루테늄(Ru), 철(Fe), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 오스뮴(Os) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 8족, 9족 및 10족 금속이 포함되고, 바람직한 금속은 로듐, 코발트, 이리듐 및 루테늄이고, 더욱 바람직하게는 로듐, 코발트 및 루테늄, 특히 로듐이다. 기타 허용 가능한 금속에는 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 11족 금속, 및 또한 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 6족 금속이 포함된다. 6족, 8족, 9족, 10족 및 11족 금속의 혼합물을 또한 본 발명에 사용할 수도 있다. 금속-유기 인 리간드 착물 및 유리 유기 인 리간드를 구성하는데 허용되는 유기 인 리간드에는 오가노포스핀, 예를 들어, 비스포스핀 및 트리오가노포스핀, 및 오가노포스파이트, 예를 들어, 모노-, 디-, 트리- 및 폴리

오가노포스파이트가 포함된다. 기타 허용 가능한 유기 인 리간드에는, 예를 들어, 오가노포스포나이트, 오가노포스피나이트, 유기 인 아미드 등이 포함된다. 이러한 리간드의 혼합물을 경우에 따라 당해 금속-유기 인 리간드 착물 촉매 및/또는 유리 리간드에 사용할 수 있으며, 이러한 혼합물은 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명은 어떠한 방식으로든, 상기 허용 가능한 유기 인 리간드 또는 이들의 혼합물로 제한되지는 않는다. 본 발명의 성공적인 실시는 단핵, 이핵 및/또는 다중핵 형태로 존재할 수 있는 금속-유기 인 리간드 착물 종의 정확한 구조에 의존적이지 않고 또한 이러한 구조에 따라서 예견되지도 않는다는 것을 인지해야 한다. 실제로, 이의 정확한 구조는 공지되어 있지 않다. 어떠한 이론이나 기전적 논술에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 촉매 종은 본질적으로 사용시 유기 인 리간드 및 일산화탄소 및/또는 수소와의 착물 배합물 중의 금속으로 이루어진 이의 가장 간단한 형태일 수 있는 것으로 보인다.

본원 및 청구의 범위에 사용된 바와 같은 용어 "착물"은 각각 독립적으로 존재할 수 있는 전자적으로 부족한 하나 이상의 분자 또는 원자와 독립적으로 존재할 수 있는 전자적으로 풍부한 하나 이상의 분자 또는 원자를 연합함으로써 형성되는 배위 화합물을 의미한다. 예를 들어, 본원에 사용될 수 있는 유기 인 리간드는 하나 이상의 인 공여체 원자를 보유할 수 있는데, 이들 원자 각각은, 각각 독립적으로 또는 가능하게는 금속과 협력하여(예를 들어, 킬레이트화를 통해) 배위 공유 결합을 형성할 수 있는, 사용 가능하거나 비공유 전자쌍을 갖는다. 일산화탄소(이는 또한 리간드로서 적당히 분류된다)가 존재하여 금속과 착화될 수도 있다. 이러한 착물 촉매의 궁극적인 조성은 또한 추가 리간드, 예를 들어, 해당 금속의 핵 전하 또는 배위 상태를 충족시키는 음이온 또는 수소를 함유할 수도 있다. 추가 리간드의 예로는, 예를 들어, 할로겐(Cl, Br, I), 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실, CF_3, C_2F_5, CN, $(R)_2PO$ 및 RP(O)(OH)O(여기서, R은 각각 동일하거나 상이하고, 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소 라디칼, 예를 들어, 알킬 또는 아릴이다), 아세테이트, 아세틸아세토네이트, SO_4, PF_4, PF_6, NO_2, NO_3, CH_3O, $CH_2=CHCH_2$, $CH_3CH=CHCH_2$, C_6H_5CN, CH_3CN, NO, NH_3, 피리딘, $(C_2H_5)_3N$, 모노-올레핀, 디올레핀 및 트리올레핀, 테트라하이드로푸란 등이 있다. 물론, 상기 착물 종이 이러한 촉매에 독성을 제공하거나 촉매 성능에 과도한 역효과를 나타낼 수도 있는 임의의 추가 유기 리간드 또는 음이온을 함유하지 않는 것이 바람직하다는 것을 인지해야 한다. 당해 금속-유기 인 리간드 착물 촉매된 방법, 예를 들어, 하이드로포르밀화 방법에서는 절대적으로 필요하지 않을 수 있지만, 활성 촉매가 금속에 직접 결합된 황 및 할로겐을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 바람직한 착물은 중심 금속과 이의 주위 리간드가 중성 종을 형성하는 중성 금속 착물이다. 이러한 중성 금속 착물은 1997년 5월 1일자로 공개된 WO 제97/15543호에 기재되어 있는 유형의 이온성 철 금속 착물과 구별되어야 한다. 바람직한 금속-리간드 착물 촉매에는 로듐-유기 인 리간드 착물 촉매 및 로듐-오가노포스파이트 리간드 착물 촉매가 포함된다.

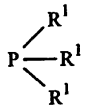
상기 금속 상의 사용 가능한 배위 위치 수는 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 따라서, 촉매 종은 이들의 단량체성, 이량체성 또는 다중핵 형태의 착물 촉매 혼합물을 포함할 수 있는데, 바람직하게는 이들은 금속(예: 로듐) 1분자당 1개 이상의 유기 인 함유 분자가 착화되는 것을 특징으로 한다. 예를 들어, 하이드로포르밀화 반응에 사용된 바람직한 촉매 종은, 일산화탄소와 수소 기체가 하이드로포르밀화 반응에 사용된다는 관점에서 보면, 유기 인 리간드 이외에도 일산화탄소 및 수소와 착화될 수 있는 것으로 간주된다.

본 발명의 방법에서 금속-유기 인 리간드 착물 촉매의 리간드 및/또는 유리 리간드로서 작용할 수 있는 오가노포스핀 및 오가노포스파이트는 비키랄성(광학적으로 불활성임) 또는 키랄성(광학적으로 활성임) 유형일 수 있고 당해 분야에 널리 공지되어 있다. "유리 리간드"란 착물 촉매의 금속(예: 금속 원자)과 착화되지(이에 결합되거나 구속되지) 않는 리간드를 의미한다. 본원에 인지된 바와 같이, 본 발명의 방법, 특히 하이드로포르밀화 공정은 유리 유기 인 리간드의 존재하에 수행할 수 있다. 비키랄성 오가노포스핀 및 오가노포스파이트가 바람직하다.

반응 혼합물 출발 물질의 금속-오가노포스핀 착물 촉매의 리간드 및/또는 유리 오가노포스핀 리간드로서 작용할 수 있는 오가노포스핀으로는 트리오가노포스핀, 트리알킬포스핀, 알킬디아릴포스핀, 디알킬아릴포스핀, 디사이클로알킬아릴포스핀, 사이클로알킬디아릴포스핀, 트리아르알킬포스핀, 트리알크아릴포스핀, 트리사이클로알킬포스핀 및 트리아릴포스핀, 알킬 및/또는 아릴 비스포스핀 및 비스포스핀 모노 옥사이드 등이 있다. 물론, 이러한 3급 비이온성 오가노포스핀의 임의의 탄화수소 라디칼도 경우에 따라, 하이드로포르밀화 반응의 목적하는 결과에 과도한 역효과를 미치지 않는 적합한 치환체로 치환될 수 있다. 상기 반응에 사용될 수 있는 오가노포스핀 리간드 및/또는 이들의 제조방법이 당해 분야에 공지되어 있다. 일치환된 이온성 오가노포스핀과 같은 특정 이온성 오가노포스핀은 치환체 교환이 상 분리용으로 바람직하지 않은 이온성 오가노포스핀의 혼합물을 생성하는 스크램블링을 경험한다. 본 발명의 한 양태에서, 오가노포스핀 리간드는 이온성 오가노포스핀 이외의 것일 수 있다.

트리오가노포스핀 리간드의 예가 다음 화학식 I로 나타낼 수 있다:

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R^1은 각각 동일하거나 상이하고, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼, 예를 들어, 알킬 또는 아릴 라디칼이다. 적합한 탄화수소 라디칼은 1 내지 24개 이상의 탄소원자를 함유할 수 있다. 아릴 라디칼 상에 존재할 수 있는 치환체 그룹의 예로는, 예를 들어, 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 실릴 라디칼, 예를 들어, $-Si(R^2)_3$; 아미노 라디칼, 예를 들어, $-N(R^2)_2$; 아실 라디칼, 예를 들어, $-C(O)R^2$; 카복시 라디칼, 예를 들어, $-C(O)OR^2$; 아실옥시 라디칼, 예를 들어, $-OC(O)R^2$; 아미도 라디칼, 예를 들어, $-C(O)N(R^2)_2$ 및 $-N(R^2)C(O)R^2$; 설포닐 라디칼, 예를 들어, $-SO_2R^2$; 에테르 라디칼, 예를 들어, $-OR^2$; 설피닐 라디칼, 예를 들어, $-SOR^2$; 설페닐 라디칼, 예를 들어, $-SR^2$; 및 할로겐, 니트로, 시아노, 트리플루오로메틸 및 하이드록시 라디칼 등이 있고, R^2는 각각 개별적으로 동일하거나 상이한, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼을 나타내는데, 단 아미노 치환체, 예를 들어, $-N(R^2)_2$에서, 각각의 R^2는 함께, 질소원자와 헤테로사이클릭 라디칼을 형성하는 2가 브릿징 그룹을 나타낼 수도 있고, 아미도 치환체, 예를 들어, $-C(O)N(R^2)_2$ 및 $-N(R^2)C(O)R^2$에서는, N에 결합된 각각의 $-R^2$가 또한 수소일 수 있다. 알킬 라디칼의 예로는, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등이 있다. 아릴 라디칼의 예로는, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 디페닐, 플루오로페닐, 디플루오로페닐, 벤조일옥시페닐, 카보에톡시페닐, 아세틸페닐, 에톡시페닐, 페녹시페닐, 하이드록시페닐, 카복시페닐, 트리플루오로메틸페닐, 메톡시에틸페닐, 아세트아미도페닐, 디메틸카바밀페닐, 톨릴, 크실릴 등이 있다.

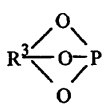
특정한 오가노포스핀의 예로는, 예를 들어 트리페닐포스핀, 트리스-p-톨릴 포스핀, 트리스-p-메톡시페닐포스핀, 트리스-p-플루오로페닐포스핀, 트리스-p-클로로페닐포스핀, 트리스-디메틸아미노페닐포스핀, 프로필디페닐포스핀, t-부틸디페닐포스핀, n-부틸디페닐포스핀, n-헥실디페닐포스핀, 사이클로헥실디페닐포스핀, 디사이클로헥실페닐포스핀, 트리사이클로헥실포스핀, 트리벤질포스핀 뿐만 아니라, 설폰화 트리페닐포스핀, 예를 들어, (트리-m-설포페닐)포스핀 및 (m-설포페닐)디페닐-포스핀의 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염 등이 있다.

보다 특히, 금속-오가노포스핀 착물 촉매 및 유리 오가노포스핀 리간드의 예로는, 예를 들어, 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제3,527,809호; 제4,148,830호; 제4,247,486호; 제4,283,562호; 제4,400,548호; 제4,482,749호 및 제4,861,918호에 기재된 것들이 있다.

반응 혼합물 출발 물질의 금속-오가노포스파이트 착물 촉매의 리간드 및/또는 유리 오가노포스파이트 리간드로서 작용할 수 있는 오가노포스파이트로는 모노오가노포스파이트, 디오가노포스파이트, 트리오가노포스파이트 및 오가노폴리포스파이트가 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 오가노포스파이트 리간드 및/또는 이들의 제조방법은 당해 분야에 공지되어 있다.

대표적인 모노오가노포스파이트에는 다음 화학식 II의 화합물이 포함될 수 있다:

화학식 II

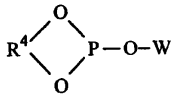


위의 화학식 II에서,

R^3은 4 내지 40개 이상의 탄소원자를 함유하는, 치환되거나 치환되지 않은 3가 탄화수소 라디칼, 예를 들어, 3가 아사이클릭 및 3가 사이클릭 라디칼, 예를 들어, 3가 알킬렌 라디칼(예: 1,2,2-트리메틸올프로판 등으로부터 유도된 것), 또는 3가 사이클로알킬렌 라디칼(예: 1,3,5-트리하이드록시사이클로헥산 등으로부터 유도된 것) 등이다. 이러한 모노오가노포스파이트는, 예를 들어, 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,567,306호에 보다 상세히 기재되어 있다.

대표적인 디오가노포스파이트에는 다음 화학식 III의 화합물이 포함될 수 있다:

화학식 III



위의 화학식 III에서,

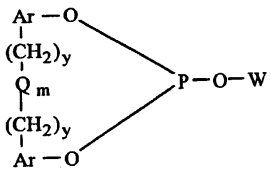
R^4는 탄소수 4 내지 40 이상의 치환되거나 치환되지 않은 2가 탄화수소 라디칼이고,

W는 탄소수 1 내지 18 이상의 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼이다.

상기 화학식 III에서 W로써 나타낸 치환된 1가 탄화수소 라디칼 및 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼의 예로는 알킬 및 아릴 라디칼이 있는 반면, R^4로써 나타낸 대표적인 치환된 2가 탄화수소 라디칼 및 치환되지 않은 2가 탄화수소 라디칼로는 2가 아사이클릭 라디칼 및 2가 방향족 라디칼이 있다. 2가 아사이클릭 라디칼의 예로는, 예를 들어, 알킬렌, 알킬렌-옥시-알킬렌, 알킬렌-NX-알킬렌(여기서, X는 수소, 또는 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼이다), 알킬렌-S-알킬렌, 및 사이클로알킬렌 라디칼 등이 있다. 보다 바람직한 2가 아사이클릭 라디칼은 예를 들어, 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제3,415,906호 및 제4,567,302호 등에 보다 상세히 기재된 바와 같은 2가 알킬렌 라디칼이다. 2가 방향족 라디칼의 예로는, 예를 들어, 아릴렌, 비스아릴렌, 아릴렌-알킬렌, 아릴렌-알킬렌-아릴렌, 아릴렌-옥시-아릴렌, 아릴렌-NX-아릴렌(여기서, X는 상기 정의한 바와 같다), 아릴렌-S-아릴렌 및 아릴렌-S-알킬렌 등이 있다. 보다 바람직하게는, R^4는 예를 들어, 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,599,206호 및 제4,717,775호 등에 기재된 바와 같은 2가 방향족 라디칼이다.

보다 바람직한 부류의 디오가노포스파이트의 대표적인 예는 다음 화학식 IV의 화합물이다:

화학식 IV



위의 화학식 IV에서,

W는 상기 정의한 바와 같고,

Ar은 각각 동일하거나 상이하고, 치환되거나 치환되지 않은 아릴 라디칼을 나타내며,

y는 각각 동일하거나 상이하고, 0 또는 1이고,

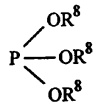
Q는 $-C(R^5)_2-$, -O-, -S-, $-NR^6-$, $-Si(R^7)_2-$ 및 -CO- 중에서 선택된 2가 브릿징 그룹(여기서, R^5는 각각 동일하거나 상이하고, 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬 라디칼, 페닐, 톨릴 및 아니실이며, R^6은 수소 또는 메틸 라디칼이고, R^7은 각각 동일하거나 상이하고, 수소 또는 메틸 라디칼이다)이고,

m은 0 또는 1이다.

이러한 디오가노포스파이트는, 예를 들어, 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,599,206호, 제4,717,775호 및 제4,835,299호에 보다 상세히 기재되어 있다.

대표적인 트리오가노포스파이트에는 다음 화학식 V의 화합물이 포함될 수 있다:

화학식 V



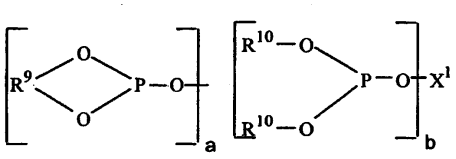
위의 화학식 V에서,

R^8은 각각 동일하거나 상이하고, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼, 예를 들어, 탄소수 1 내지 24의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알크아릴 및 아르알킬 라디칼이다.

적합한 탄화수소 라디칼은 1 내지 24개 이상의 탄소원자를 함유할 수 있고, 화학식 I에서 R^1에 대해 상기 정의한 바와 같은 것들이 포함될 수 있다. 트리오가노포스파이트의 예로는, 예를 들어, 트리알킬 포스파이트, 디알킬아릴 포스파이트, 알킬디아릴 포스파이트, 트리아릴 포스파이트 등이 있으며, 예를 들어, 트리메틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트, 부틸디에틸 포스파이트, 트리-n-프로필 포스파이트, 트리-n-부틸 포스파이트, 트리-2-에틸헥실 포스파이트, 트리-n-옥틸 포스파이트, 트리-n-도데실 포스파이트, 디메틸페닐 포스파이트, 디에틸페닐 포스파이트, 메틸디페닐 포스파이트, 에틸디페닐 포스파이트, 프리페닐 포스파이트, 트리나프틸 포스파이트, 비스(3,6,8-트리-t-부틸-2-나프틸)메틸포스파이트, 비스(3,6,8-트리-t-부틸-2-나프틸)사이클로헥실포스파이트, 트리스(3,6-디-t-부틸-2-나프틸)포스파이트, 비스(3,6,8-트리-t-부틸-2-나프틸)(4-비페닐)포스파이트, 비스(3,6,8-트리-t-부틸-2-나프틸)페닐포스파이트, 비스(3,6,8-트리-t-부틸-2-나프틸)(4-벤조일페닐)포스파이트, 비스(3,6,8-트리-t-부틸-2-나프틸)(4-설포닐페닐)포스파이트 등이 있다. 바람직한 트리오가노포스파이트는 트리페닐포스파이트이다. 이러한 트리오가노포스파이트는, 예를 들어, 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제3,527,809호 및 제5,277,532호에 보다 상세히 기재되어 있다.

대표적인 오가노폴리포스파이트는 둘 이상의 3급(3가) 인원자를 함유하고, 이에는 다음 화학식 VI의 화합물이 포함될 수 있다:

화학식 VI



위의 화학식 VI에서,

X^1은 탄소수 2 내지 40의 치환되거나 치환되지 않은 n가 탄화수소 브릿징 라디칼이고,

R^9는 각각 동일하거나 상이하고, 탄소수 4 내지 40의 2가 탄화수소 라디칼이고,

R^{10}은 각각 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 24의 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼이고,

a 및 b는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 0 내지 6이고,

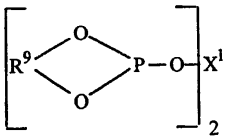
단, a + b의 합은 2 내지 6이고, n은 a + b와 동일하다.

물론, a가 2 이상인 경우에는, 각각의 R^9 라디칼이 동일하거나 상이할 수 있고, b가 1 이상인 경우에는, 각각의 R^{10} 라디칼이 또한 동일하거나 상이할 수 있음을 인지해야 한다.

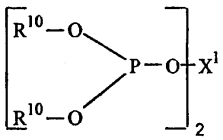
상기 X^1로써 나타낸 대표적인 n가(바람직하게는 2가) 탄화수소 브릿징 라디칼 뿐만 아니라 R^9로써 나타낸 대표적인 2가 탄화수소 라디칼에는 아사이클릭 라디칼과 방향족 라디칼 모두, 예를 들어, 알킬렌, 알킬렌-Q_m-알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 비스아릴렌, 아릴렌-알킬렌 및 아릴렌-$(CH_2)_y$-Q_m-$(CH_2)_y$-아릴렌 라디칼(여기서, Q, m 및 y는 화학식 IV에 대해 상기 정의한 바와 같다) 등이 포함된다. 상기 X^1 및 R^9로써 나타낸 보다 바람직한 아사이클릭 라디칼은 2가 알킬렌 라디칼인 반면, 상기 X^1 및 R^9로써 나타낸 보다 바람직한 방향족 라디칼은 2가 아릴렌 및 비스아릴렌 라디칼이고, 예를 들어, 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,769,498호; 제4,774,361호; 제4,885,401호; 제5,179,055호; 제5,113,022호; 제5,202,297호; 제5,235,113호; 제5,264,616호 및 제5,364,950호, 및 유럽 공개특허공보 제662,468호 등에 보다 상세히 기재된 것들이다. 상기 각각의 R^{10} 라디칼로써 나타낸 대표적인 1가 탄화수소 라디칼에는 알킬 및 방향족 라디칼이 포함된다.

바람직한 오가노폴리포스파이트의 예에는 다음 화학식 VII 내지 IX의 화합물과 같은 비스포스파이트가 포함될 수 있다:

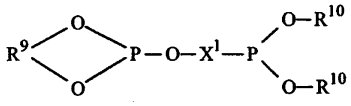
화학식 VII



화학식 VIII



화학식 IX



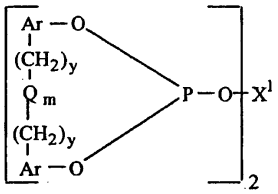
위의 화학식 VII 내지 IX에서,

R^9, R^{10} 및 X^1은 화학식 VI에 대해 상기 정의한 바와 같다.

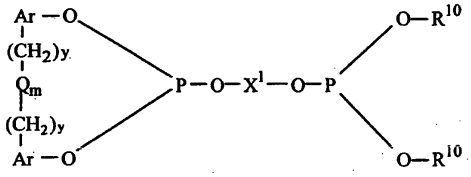
바람직하게는, 각각의 R^9 및 X^1은 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-알킬렌-아릴렌 및 비스아릴렌 중에서 선택된 2가 탄화수소 라디칼인 반면, 각각의 R^{10}은 알킬 및 아릴 라디칼 중에서 선택된 1가 탄화수소 라디칼이다. 이러한 화학식 VI 내지 IX의 오가노포스파이트 리간드는, 예를 들어, 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,668,651호; 제4,748,261호; 제4,769,498호; 제4,774,361호; 제4,885,401호; 제5,113,022호; 제5,179,055호; 제5,202,297호; 제5,235,113호; 제5,254,741호; 제5,264,616호; 제5,312,996호; 제5,364,950호 및 제5,391,801호에 기재되어 있다.

보다 바람직한 부류의 대표적인 오가노비스포스파이트는 다음 화학식 X 내지 XII의 화합물이다:

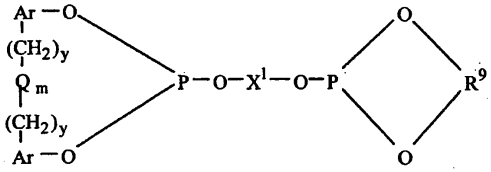
화학식 X



화학식 XI



화학식 XII



위의 화학식 X 내지 XII에서,

Ar, Q, R^9, R^{10}, X^1, m 및 y는 상기 정의한 바와 같다.

가장 바람직하게는, X^1은 2가 아릴-$(CH_2)_y$-$(Q)_m$-$(CH_2)_y$-아릴 라디칼이고, 각각의 y는 개별적으로 0 또는 1이며; m은 0 또는 1이고, Q는 -O-, -S- 또는 -$C(R^5)_2$-이며, 각각의 R^5는 동일하거나 상이하고, 수소 또는 메틸 라디칼이다. 보다 바람직하게는, 상기 정의된 R^{10} 그룹의 각각의 알킬 라디칼은 1 내지 24개의 탄소원자를 함유할 수 있고, 상기 화학식 VI 내지 XII의 상기 정의된 Ar, X^1, R^9 및 R^{10} 그룹의 각각의 아릴 라디칼은 6 내지 18개의 탄소원자를 함유할 수 있으며, 상기 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있는 반면, X^1의 바람직한 알킬렌 라디칼은 2 내지 18개의 탄소원자를 함유할 수 있고, R^9의 바람직한 알킬렌 라디칼은 5 내지 18개의 탄소원자를 함유할 수 있다. 또한, 바람직하게는, 상기 화학식의 X^1의 2가 Ar 라디칼 및 2가 아릴 라디칼은, 브릿징 그룹 -$(CH_2)_y$-$(Q)_m$-$(CH_2)_y$-가 페닐렌 라디칼을 상기 화학식의 인원자에 연결시키는 상기 화학식의 산소원자에 대해 오르토 위치의 페닐렌 라디칼에 결합된 페닐렌 라디칼이다. 모든 치환체 라디칼이, 이러한 페닐렌 라디칼 상에 존재하는 경우에, 상기 치환체 라디칼은 소정의 치환된 페닐렌 라디칼을 이의 인원자에 결합시키는 산소원자에 대해 페닐렌 라디칼의 파라 및/또는 오르토 위치로 결합되도록 하는 것이 또한 바람직하다.

물론, 상기 화학식 II 내지 XII의 오가노포스파이트의 R^3, R^4, R^8, R^9, R^{10}, X^1, X^2, W, Q 및 Ar 라디칼은 모두, 경우에 따라, 당해 하이드로포르밀화 반응의 목적하는 결과에 과도하게 악영향을 미치지 않는 탄소수 1 내지 30의 적합한 치환체로 치환될 수 있다. 물론, 상응하는 탄화수소 라디칼, 예를 들어, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 및 사이클로헥실 치환체 이외에도, 상기 라디칼 상에 존재할 수 있는 치환체에는, 예를 들어, 실릴 라디칼, 예를 들어, -$Si(R^{12})_3$; 아미노 라디칼, 예를 들어, -$N(R^{12})_2$; 포스핀 라디칼, 예를 들어, -아릴-$P(R^{12})_2$; 아실 라디칼, 예를 들어, -$C(O)R^{12}$; 아실옥시 라디칼, 예를 들어, -$OC(O)R^{12}$; 아미도 라디칼, 예를 들어, -$C(O)N(R^{12})_2$ 및 -$N(R^{12})COR^{12}$; 설포닐 라디칼, 예를 들어, -SO_2R^{12}; 알콕시 라디칼, 예를 들어, -OR^{12}; 설피닐 라디칼, 예를 들어, -SOR^{12}; 설페닐 라디칼, 예를 들어, -SR^{12}; 포스포닐 라디칼, 예를 들

어, -P(O)(R^{12})$_2$; 및 할로겐, 니트로, 시아노, 트리플루오로메틸 및 하이드록시 라디칼 등이 포함될 수 있고, R^{12}는 각각 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 18의 1가 탄화수소 라디칼(예: 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 및 사이클로헥실 라디칼)을 나타내고, 단 아미노 치환체, 예를 들어, -N(R^{12})$_2$에서, 각각의 R^{12}는 함께, 질소원자와 헤테로사이클릭 라디칼을 형성하는 2가 브릿징 그룹을 나타낼 수도 있고, 아미도 치환체, 예를 들어, -C(O)N(R^{12})$_2$ 및 -N(R^{12})COR^{12}에서는, N에 결합된 각각의 R^{12}가 또한 수소일 수 있다. 물론, 특정한 소정의 오가노포스파이트를 구성하는 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소 라디칼 그룹은 동일하거나 상이할 수 있다는 것을 인지해야 한다.

치환체의 보다 구체적인 예로는 1급, 2급 및 3급 알킬 라디칼, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 부틸, 2급 부틸, 3급 부틸, 네오-펜틸, n-헥실, 아밀, 2급 아밀, 3급 아밀, 이소-옥틸, 데실, 옥타데실 등; 아릴 라디칼, 예를 들어, 페닐, 나프틸 등; 아르알킬 라디칼, 예를 들어, 벤질, 페닐에틸, 트리페닐메틸 등; 알크아릴 라디칼, 예를 들어, 톨릴, 크실릴 등; 지환족 라디칼, 예를 들어, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 사이클로옥틸, 사이클로헥실에틸 등; 알콕시 라디칼, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3급 부톡시, -$OCH_2CH_2OCH_3$, -$(OCH_2CH_2)_2OCH_3$, -$(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ 등; 아릴옥시 라디칼, 예를 들어, 페녹시 등; 실릴 라디칼, 예를 들어, -$Si(CH_3)_3$-, -$Si(OCH_3)_3$, -$Si(C_3H_7)_3$ 등; 아미노 라디칼, 예를 들어, -NH_2, -$N(CH_3)_2$, -$NHCH_3$, -$NH(C_2H_5)$ 등; 아릴포스핀 라디칼, 예를 들어, -$P(C_6H_5)_2$ 등; 아실 라디칼, 예를 들어, -$C(O)CH_3$, -$C(O)C_2H_5$, -$C(O)C_6H_5$ 등; 카보닐옥시 라디칼, 예를 들어, -$C(O)OCH_3$ 등; 옥시카보닐 라디칼, 예를 들어, -$O(CO)C_6H_5$ 등; 아미도 라디칼, 예를 들어, -$CONH_2$, -$CON(CH_3)_2$, -$NHC(O)CH_3$ 등; 설포닐 라디칼, 예를 들어, -$S(O)_2C_2H_5$ 등; 설피닐 라디칼, 예를 들어, -$S(O)CH_3$ 등; 설페닐 라디칼, 예를 들어, -SCH_3, -SC_2H_5, -SC_6H_5 등; 포스포닐 라디칼, 예를 들어, -$P(O)(C_6H_5)_2$, -$P(O)(CH_3)_2$, -$P(O)(C_2H_5)_2$, -$P(O)(C_3H_7)_2$, -$P(O)(C_4H_9)_2$, -$P(O)(C_6H_{13})_2$, -$P(O)CH_3(C_6H_5)$, -$P(O)(H)(C_6H_5)$ 등이 있다.

유기 인 리간드의 구체적인 예가 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제5,786,517호에 기재되어 있다.

상기 금속-유기 인 리간드 착물 촉매는 바람직하게는 균질한 형태이다. 예를 들어, 예비형성된 로듐 하이드리도-카보닐-유기 인 리간드 촉매를 제조하고, 이를 특정 공정의 반응 혼합물 내로 도입할 수 있다. 보다 바람직하게는, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매는 활성 촉매를 동일 반응계로 형성하기 위한 반응 매질 내로 도입할 수 있는 로듐 촉매 전구체로부터 유도할 수 있다. 예를 들어, 로듐 촉매 전구체, 예를 들어, 로듐 디카보닐 아세틸아세토네이트, Rh_2O_3, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh(NO_3)_3$ 등을, 활성 촉매를 동일 반응계로 형성하기 위한 유기 인 리간드와 함께 반응 혼합물 내로 도입할 수 있다.

상기 인지된 바와 같이, 유기 인 리간드는 본 발명의 방법의 반응 매질에 존재할 수 있는 유리 유기 인 리간드로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 금속-유기 인 리간드 착물 촉매의 리간드로서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 소정의 방법에 바람직하게 존재하는 과량의 유리 유기 인 리간드와 금속-유기 인 리간드 착물 촉매의 유기 인 리간드는 통상적으로 동일한 유형의 리간드이긴 하지만, 상이한 유형의 유기 인 리간드 뿐만 아니라 둘 이상의 상이한 유기 인 리간드의 혼합물이 경우에 따라, 소정의 방법에서 각각의 목적에 따라 사용될 수 있다는 것을 인지해야 한다.

본 발명의 소정의 방법의 반응 매질에 존재하는 금속-유기 인 리간드 착물 촉매의 양은 사용하고자 하는 소정의 금속 농도를 제공하는데 필요한 최소량이면 충분하고, 또한 목적하는 특정 공정을 촉매하는데 필요한 금속 촉매량에 대한 최소한의 기준을 제공해줄 수 있는 양이면 충분하다. 일반적으로, 유리 금속으로서 산정된 금속 농도가 약 1ppm(part per million) 내지 약 10,000ppm 범위 내이고, 촉매 용액 중의 리간드 대 금속 몰 비가 약 1:1 이하 내지 약 200:1 이상의 범위 내이면, 대부분의 공정을 수행하는데 충분하다.

상기 인지된 바와 같이, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매 이외에도, 본 발명의 방법, 특히 하이드로포르밀화 공정은 유리 유기 인 리간드의 존재하에 수행할 수 있다. 본 발명의 방법을 목적하는 과량의 유리 유기 인 리간드로 수행할 수 있지만, 유리 유기 인 리간드를 사용하는 것이 반드시 필요한 것은 아니다. 따라서, 일반적으로, 반응 매질 중에 존재하는 금속(예: 로듐) 1몰 당 약 1.1몰 이하 내지 약 200몰, 경우에 따라, 그 이상의 리간드 양이면, 대부분의 목적, 특히 로듐 촉매된 하이드로포르밀화 공정에 대해 적합하며; 이와 같은 리간드의 사용량은 존재하는 금속에 결합된(착화된) 리간드의 양과 존재하는 유리(착화되지 않은) 리간드의 양을 합한 것이다. 물론, 경우에 따라, 구성 리간드(make-up ligand)를 언제든지 적절한 방식으로 당해 방법의 반응 매질에 공급하여, 반응 매질 중에서의 유리 리간드의 소정 수준을 유지할 수 있다.

본 발명에 포함되는 하이드로포르밀화 공정의 반응 조건은 지금까지 광학적으로 활성 및/또는 광학적으로 비활성인 포르밀에스테르를 제조하는데 사용된 적합한 유형의 하이드로포르밀화 조건을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하이드로포르밀화 공정의 수소, 일산화탄소 및 올레핀 출발 화합물의 총 기체 압력은 약 1 내지 약 10,000psia의 범위일 수 있다. 그러나, 일반적으로, 공정은 약 2000psia 미만, 더욱 바람직하게는 약 1000psia 미만의 수소, 일산화탄소 및 올레핀 출발 화합물의 총 기체 압력에서 작동되는 것이 바람직하다. 최소 총 압력은 목적하는 반응 속도를 수득하는데 필요한 반응물의 양에 의해 주로 제한된다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 하이드로포르밀화 공정의 일산화탄소 부분압은 바람직하게는 약 1 내지 약 1000psia, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 약 800psia인 반면, 수소 부분압은 바람직하게는 약 5 내지 약 500psia, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 300psia이다. 일반적으로 기상 수소 대 일산화탄소의 H_2:CO 몰 비는 약 1:10 내지 100:1 이상, 더욱 바람직한 수소 대 일산화탄소의 몰 비는 약 1:10 내지 약 10:1의 범위일 수 있다. 또한, 하이드로포르밀화 공정은 약 -25 내지 약 200℃의 반응 온도에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 약 50 내지 약 120℃의 하이드로포르밀화 반응 온도가 모든 유형의 올레핀계 출발 물질에 대해 바람직하다. 물론, 광학적으로 비활성인 포르밀에스테르 생성물이 목적시되는 경우, 비키랄성 형태의 올레핀 출발 물질 및 유기 인 리간드가 사용되고, 광학적으로 활성인 포르밀에스테르 생성물이 목적시되는 경우에는 프로키랄성 또는 키랄성 형태의 올레핀 출발 물질 및 유기 인 리간드가 사용된다는 것이 인지되어야 한다. 물론, 사용된 하이드로포르밀화 반응 조건이 목적하는 포르밀에스테르 생성물의 형태에 의해 좌우된다는 것도 또한 인지되어야 한다.

하이드로포르밀화 공정은 목적하는 포르밀운데카노에이트를 제조하기에 충분한 시간 동안 수행된다. 사용된 정확한 반응 시간은, 부분적으로는 온도, 압력, 출발 물질의 특성 및 비율 등과 같은 인자들에 따라서 결정된다. 반응 시간은 통상적으로 약 30분 내지 약 200시간 이상, 바람직하게는 약 1시간 내지 약 10시간 미만일 것이다.

상기 지시된 바와 같이, 본 발명의 방법은 극성 용매와 비극성 용매의 존재하에 수행되거나, 극성 용매의 존재하에 수행한 다음, 비극성 용매와 혼합하거나, 또는 극성 용매의 존재하에 수행한 다음, 제2의 극성 용매와 혼합함으로써 수행된다. 한 양태에서, 극성 용매는 바람직하게는 약 8중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 6중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 4중량% 미만의 물을 함유하는 수성 혼합물이다. 이러한 양태에서는, 본 발명의 방법은 본질적으로 "비-수성" 방법으로 간주되는데, 즉 반응 매질에 존재하는 물이, 특정한 반응 또는 상기 매질이 유기 상 이외의 별개의 수성 또는 수 상 또는 층을 포함하는 것으로서 간주될 수 있도록 하기에 충분한 양으로 존재하지 않는다. 특정의 목적하는 생성물에 따라서, 적합한 극성 용매로는, 예를 들어, 니트릴, 락톤, 알칸올, 사이클릭 아세탈, 피롤리돈, 포름아미드, 설폭사이드 등이 있다. 하나의 양태에서는, 하나 이상의 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매 및 임의의 유리 유기 인 리간드가 극성 용매에 대해 충분한 용해도를 나타내어 상 이동제 또는 계면활성제가 필요하지 않도록 한다.

하나 이상의 상이한 극성 용매의 혼합물이 경우에 따라 사용될 수도 있다. 극성 용매 또는 하나 이상의 상이한 극성 용매의 혼합물에 대한 힐데브란트(Hildebrand) 용해도 파라미터는 약 $13.5(cal/cm^3)^{1/2}$ 또는 $873(kJ/m^3)^{1/2}$ 미만, 바람직하게는 약 $13.0(cal/cm^3)^{1/2}$ 또는 $841(kJ/m^3)^{1/2}$ 미만, 더욱 바람직하게는 약 $12.5(cal/cm^3)^{1/2}$ 또는 $809(kJ/m^3)^{1/2}$ 미만이어야 한다. 극성 용매의 사용량은 본 발명에 중요하지 않으며, 이는 소정의 방법에 대해 목적하는 특정 금속 농도를 반응 매질에 제공하기에 충분한 양이면 된다. 일반적으로, 극성 용매의 사용량은 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 약 5중량% 내지 약 99중량%의 범위일 수 있다.

본 발명에 유용한 극성 용매의 예로는, 예를 들어, 프로피오니트릴, 1,3-디옥솔란, 3-메톡시프로피오니트릴, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 2-메틸-2-옥사졸린, 아디포니트릴, 아세토니트릴, 엡실론 카프로락톤, 글루타로니트릴, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 물, 디메틸 설폭사이드 및 설폴란이 있다. 예시되는 극성 용매의 용해도 파라미터가 다음 표 1에 제시되어 있다:

[표 1]

예시적인 극성 용매의 용해도 파라미터

극성 용매	$\delta_{용매}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_{용매}$ $(kJ/m^3)^{1/2}$
프로피오니트릴	10.73	694
1,3-디옥솔란	11.33	733
3-메톡시프로피오니트릴	11.37	735

N-메틸피롤리돈	11.57	748
N,N-디메틸포름아미드	11.76	761
2-메틸-2-옥사졸린	12.00	776
아디포니트릴	12.05	779
아세토니트릴	12.21	790
ε-카프로락톤	12.66	819
설폴란	12.80	828
글루타로니트릴	13.10	847
디메틸 설폭사이드	13.10	847
3-메틸-2-옥사졸리디논	13.33	862
물	23.53	1522

본 발명의 목적하는 생성물은 비극성 용매에서의 추출 및 상 분리에 의해 선택적으로 회수될 수 있다. 상기 지시된 바와 같이, 비극성 용매는 반응 동안 극성 용매와 함께 존재할 수 있거나, 반응 생성물 유체는 반응 후에 비극성 용매와 접촉될 수 있다. 목적하는 반응 생성물은 바람직하게는, 적당한 비극성 용매를 사용하여 반응 생성물 유체로부터 추출하여, 이러한 반응 생성물 유체로부터의 하나 이상의 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매 및 임의의 유리 유기 인 리간드의 추출이 최소화되거나 제거되도록 한다. 목적하는 특정 생성물에 따라서, 적합한 비극성 용매로는, 예를 들어, 알칸, 사이클로알칸, 알켄, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아민, 방향족 물질, 실란, 실리콘, 이산화탄소 등이 있다. 적합하지 못한 비극성 용매의 예로는 플루오로카본 및 불소화 탄화수소가 있다. 이들은 고가이고, 환경 오염상의 위험이 크며, 다중 상을 형성할 가능성이 크기 때문에 바람직하지 못하다.

하나 이상의 상이한 비극성 용매의 혼합물이 경우에 따라 사용될 수도 있다. 비극성 용매의 사용량은 본 발명에 중요하지 않으며, 이는 소정의 방법에 대해 반응 생성물 유체로부터 하나 이상의 생성물을 추출하는데 충분한 양이면 된다. 일반적으로, 비극성 용매의 사용량은 반응 생성물 유체의 총 중량을 기준으로 하여 약 5중량% 내지 약 50중량%의 범위일 수 있다.

본 발명에 유용한 비극성 용매의 예로는, 예를 들어, 프로판, 2,2-디메틸프로판, 부탄, 2,2-디메틸부탄, 펜탄, 이소프로필 에테르, 헥산, 트리에틸아민, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 이소부틸 이소부티레이트, 트리부틸아민, 운데칸, 2,2,4-트리메틸펜틸 아세테이트, 이소부틸 헵틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 이소부틸벤젠, n-노닐벤젠, n-옥틸벤젠, n-부틸벤젠, p-크실렌, 에틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠, m-크실렌, 톨루엔, o-크실렌, 데센, 도데센, 테트라데센 및 헵타데카날이 있다. 예시되는 비극성 용매의 용해도 파라미터가 다음 표 2에 제시되어 있다:

[표 2]

예시적인 비극성 용매의 용해도 파라미터

비극성 용매	$\delta_{용매}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_{용매}$ $(kJ/cm^3)^{1/2}$
프로판	5.76	373
2,2-디메틸프로판	6.10	395
부탄	6.58	426
2,2-디메틸부탄	6.69	433
펜탄	7.02	454
이소프로필 에테르	7.06	457
헥산	7.27	470
트리에틸아민	7.42	480
헵탄	7.50	485
옥탄	7.54	488
노난	7.64	494
데칸	7.72	499

이소부틸 이소부티레이트	7.74	501
트리부틸아민	7.76	502
운데칸	7.80	505
2,2,4-트리메틸펜틸 아세테이트	7.93	513
이소부틸 헵틸 케톤	7.95	514
디이소부틸 케톤	8.06	521
사이클로펜탄	8.08	523
사이클로헥산	8.19	530
n-노닐벤젠	8.49	549
n-옥틸벤젠	8.56	554
n-부틸벤젠	8.57	554
p-크실렌	8.83	571
에틸벤젠	8.84	572
1,3,5-트리메틸벤젠	8.84	572
m-크실렌	8.88	574
톨루엔	8.93	578
o-크실렌	9.06	586

하나 이상의 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 극성 용매를 포함하는 하나의 상과, 하나 이상의 생성물 및 비극성 용매를 포함하는 하나 이상의 다른 상을 수득하기 위한 추출 공정은 평형 공정이다. 이러한 추출 작동에서 비극성 용매(또는 추출 용매)와 극성 용매 또는 반응 생성물 유체의 상대적인 용적은 부분적으로는, 사용된 용매 중의 하나 이상의 반응물, 금속-유기 인 리간드 착물 촉매, 임의의 유리 유기 인 리간드 및 하나 이상의 생성물의 용해도, 및 추출할 목적하는 생성물의 양에 의해 결정된다. 예를 들어, 목적하는 생성물을 추출할 때, 추출하고자 하는 목적하는 생성물이 비극성 용매에서 높은 용해도를 나타내고 반응 생성물 유체 내에 비교적 저농도로 존재하는 경우에는, 반응 생성물 유체에 대해 비교적 낮은 용적 비로 비극성 용매를 사용함으로써 목적하는 생성물을 추출할 수 있다. 상기 언급된 비극성 용매와 극성 용매를 추출 용매로서 사용할 수 있다.

추가로, 목적하는 생성물의 농도가 높아짐에 따라, 목적하는 생성물을 반응 생성물 유체로부터 추출하기 위해서는 일반적으로 비극성 용매 대 반응 생성물 유체의 비를 증가시킬 필요가 있다. 목적하는 생성물이 비극성 용매에서 비교적 낮은 용해도를 나타내면, 비극성 용매 또는 추출 용매의 상대 용적을 증가시켜야 할 것이다. 일반적으로, 비극성 용매 또는 추출 용액 대 반응 생성물 유체의 용적 비는 약 20:1 내지 약 1:20의 범위 내에서 다양할 수 있다.

한 양태에서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 생성물이 극성 용매와 비혼화성인 생성물을 제조하기에 충분한 비극성을 함유할 수 있다. 상 분리는 자발적으로 일어날 수 있거나, 온도 또는 압력을 변화시키거나, 첨가제(예: 염)를 가하거나 또는 용매를 증발시키거나 또는 이들의 조합 반응에 의해 유도될 수 있다. 상 분리를 유도하기 위해 외부 비극성 용매를 첨가하는 것은 본 발명의 특정 방법에 필요하지 않을 수 있다.

추출 온도에 관하여 상기 언급된 바에 예외적으로, 특정한 공정의 반응 온도 보다 고온을 사용할 필요는 없으며, 공정 반응 온도보다 낮은 추출 온도를 사용함으로써 목적하는 결과를 수득할 수 있다. 특정한 공정에 따라서, 추출 온도는 약 -80℃ 이하 내지 약 200℃ 이상의 범위일 수 있다.

반응 생성물 유체를 비극성 용매와 혼합하는 시간, 즉 상 분리 이전의 시간은 두 상이 평형 상태에 도달할 때까지의 속도에 좌우된다. 일반적으로, 이러한 시간은 1분 이하 내지 1시간 이상 내에서 가변적일 수 있다.

본 발명의 추출 공정은 부분적으로는 2개의 별개의 액체 상에 용해된 유기 인 리간드의 평형 공정이다. 이러한 추출 공정의 효율은 다음에 정의되는 바와 같은 유기 인 리간드의 분배 계수(Kp1)에 의해 측정될 수 있다:

$$Kp1 = \frac{\text{추출 후 극성 상 중의 유기 인 리간드의 농도}}{\text{추출 후 비극성 상 중의 유기 인 리간드의 농도}}$$

하나 이상의 목적하는 생성물이 본 발명의 추출 공정에 의해 비극성 상과 극성 상 사이에 분배된다면, 유기 인 리간드의 Kp1 값은 추출 공정의 효율에 따라서 약 5 초과, 바람직하게는 약 7.5 초과, 더욱 바람직하게는 약 10 초과의 수준으로 유지될 수 있다. 이러한 Kp1 값이 높으면, 유기 인 리간드는 우선적으로 극성 상 내에 분포될 것이다. Kp1에서 사용된 바와 같이, 유기 인 리간드의 농도는 유리 유기 인 리간드와, 금속과 착화된 유기 인 리간드 둘 다를 포함한다.

본 발명의 추출 공정은 또한 부분적으로는 2개의 별개의 액체 상에 용해된 하나 이상의 생성물의 평형 공정이다. 이러한 추출 공정의 효율은 다음에 정의되는 바와 같은 하나 이상의 생성물의 분배 계수(Kp2)에 의해 측정될 수 있다:

$$Kp2 = \frac{\text{추출 후 극성 상 중의 생성물의 농도}}{\text{추출 후 비극성 상 중의 생성물의 농도}}$$

하나 이상의 목적하는 생성물이 본 발명의 추출 공정에 의해 비극성 상과 극성 상 사이에 분배된다면, 생성물의 Kp2 값은 추출 공정의 효율에 따라서 약 2 미만, 바람직하게는 약 1.5 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 미만의 수준으로 유지될 수 있다. 이러한 Kp2 값이 낮으면, 생성물은 우선적으로 비극성 상 내에 분포될 것이다.

본 발명의 추출 공정은 추가로 부분적으로는 2개의 별개의 액체 상에 용해된 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물의 평형 공정이다. 이러한 추출 공정의 효율은 다음에 정의되는 바와 같은 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물의 분배 계수(Kp3)에 의해 측정될 수 있다:

$$Kp3 = \frac{\text{추출 후 극성 상 중의 유기 인 리간드 분해 생성물의 농도}}{\text{추출 후 비극성 상 중의 유기 인 리간드 분해 생성물의 농도}}$$

하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물이 본 발명의 추출 공정에 의해 비극성 상과 극성 상 사이에 분배된다면, 이러한 유기 인 리간드 분해 생성물의 Kp3 값은 추출 공정의 효율에 따라서 약 2 미만, 바람직하게는 약 1.5 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 미만의 수준으로 유지될 수 있다. 이러한 Kp3 값이 낮으면, 유기 인 리간드 분해 생성물은 우선적으로 비극성 상 내에 분포될 것이다.

본 발명의 추출 공정은 추가로 부분적으로는 2개의 별개의 액체 상에 용해된 하나 이상의 반응 부산물의 평형 공정이다. 이러한 추출 공정의 효율은 다음에 정의되는 바와 같은 하나 이상의 반응 부산물의 분배 계수(Kp4)에 의해 측정될 수 있다:

$$Kp4 = \frac{\text{추출 후 극성 상 중의 반응 부산물의 농도}}{\text{추출 후 비극성 상 중의 반응 부산물의 농도}}$$

하나 이상의 반응 부산물이 본 발명의 추출 공정에 의해 비극성 상과 극성 상 사이에 분배된다면, 반응 부산물의 Kp4 값은 추출 공정의 효율에 따라서 약 2 미만, 바람직하게는 약 1.5 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 미만의 수준으로 유지될 수 있다. 이러한 Kp4 값이 낮으면, 반응 부산물은 우선적으로 비극성 상 내에 분포될 것이다.

본 발명의 추출 공정은 3가지 분리 기준을 충족시키는 방식으로 수행된다. 이러한 3가지 기준은 본원에서 추출 인자로서 지칭하며, 이는 상기 정의된 분배 계수의 비를 기준으로 한 것이다. 추출 인자로 나타내는 관계는 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도, 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도 및 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도가 있다. 이러한 3가지 추출 인자들이 다음에 제시되어 있다.

하나 이상의 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도를 규정하는 추출 인자는 다음과 같은 분배 계수 비이다:

$$Ef1 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 생성물의 분배 계수 Kp2}}$$

상기 비에 대한 Ef1 값은 추출 공정의 효율에 따라서 약 2.5 초과, 바람직하게는 약 3.0 초과, 더욱 바람직하게는 약 3.5 초과의 수준으로 유지된다. 이러한 Ef1 값이 높으면, 추출 선택도는 높을 것이다.

하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도를 규정하는 추출 인자는 다음과 같은 분배 계수 비이다:

$$Ef2 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물의 분배 계수 Kp3}}$$

상기 비에 대한 Ef2 값은 추출 공정의 효율에 따라서 약 2.5 초과, 바람직하게는 약 3.0 초과, 더욱 바람직하게는 약 3.5 초과의 수준으로 유지된다. 이러한 Ef2 값이 높으면, 추출 선택도는 높을 것이다.

하나 이상의 반응 부산물을 기준으로 한 유기 인 리간드에 대한 극성 상의 선택도를 규정하는 추출 인자는 다음과 같은 분배 계수 비이다:

$$Ef3 = \frac{\text{유기 인 리간드의 분배 계수 Kp1}}{\text{하나 이상의 반응 부산물의 분배 계수 Kp4}}$$

상기 비에 대한 Ef3 값은 추출 공정의 효율에 따라서 약 2.5 초과, 바람직하게는 약 3.0 초과, 더욱 바람직하게는 약 3.5 초과의 수준으로 유지된다. 이러한 Ef3 값이 높으면, 추출 선택도는 높을 것이다.

본 발명의 추출 공정은 하나 이상의 단계로 수행될 수 있다. 정확한 추출 단계수는 추출 조건에 대한 출발 물질 및 목적하는 반응 생성물의 안정성 뿐만 아니라, 높은 추출 효율 및 작업의 용이함을 달성하는 것과 자본 비용 간의 최상의 절충에 의해 좌우될 것이다. 또한, 본 발명의 추출 공정은 배취식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 연속적으로 수행되는 경우에는, 추출 공정을 병류 또는 역류 방식으로 수행할 수 있거나, 분별 역류 추출 공정을 사용할 수도 있다. 적합한 분별 역류 추출 방법은 전문이 본원에 참조로 인용되고 본원과 동일 날짜로 출원되어 공계류중인 미국 특허원 제(D-18040 및 D-18041)호에 기재되어 있다. 한 양태에서는, 반응 생성물 유체를 분리할 경우, 반응 생성물 유체가 하나 이상의 생성물을 바람직하게는 5중량% 이상, 보다 바람직하게는 10중량% 이상 함유한다.

본 발명에 사용될 수 있는 추출기 유형의 예로는, 예를 들어, 칼럼, 원심분리기, 믹서-세틀러 및 각종 장치가 있다. 사용될 수 있는 추출기로는 비교반식 칼럼, 예를 들어, 스프레이, 배플 트레이 및 패킹, 교반식 칼럼, 예를 들어, 펄스식, 회전 교반식 및 왕복 판, 믹서-세틀러, 예를 들어, 펌프-세틀러, 정적 믹서-세틀러 및 교반식 믹서-세틀러, 원심분리형 추출기, 예를 들어, 로바텔(Robatel), 루베스타(Luwesta), 드라발(deLaval), 도르 올리버(Dorr Oliver), 버드(Bird) 및 포드빌니악(Podbielniak)에 의해 제조된 것들, 및 각종 추출기, 예를 들어, 에멀젼 상 접촉기 및 중공-섬유 막이 있다. 이들 장치에 대해서는 전문이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: the Handbook of Solvent Extraction, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991]에 보고되었다. 본 발명에 사용된 바와 같이, 각종 유형의 추출기를 특정 조합으로 조합하여 목적하는 추출을 수행할 수 있다.

추출 후, 목적 생성물을, 임의의 유기 인 리간드 분해 생성물 및 반응 부산물과 함께, 하나 이상의 생성물, 유기 인 리간드 분해 생성물 및 반응 부산물을 포함하는 비극성 상을 극성 상으로부터 분리시키는 상 분리 공정에 의해 회수할 수 있다. 이러한 상 분리 기술은 지금까지 통상적인 공정에서 사용되어 온 기술에 상응할 수 있고, 추출기 또는 분리된 액체-액체 분리 장치에서 수행할 수 있다. 적합한 액체-액체 분리 장치에는 병합기, 사이클론 및 원심분리기가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 액체-액체 상 분리 장치에 사용된 전형적인 장비가 전문이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: the Handbook of Separation process Technology, ISBN 0-471-89558-X, John Wiley & Sons, Inc., 1987]에 기재되어 있다.

유리 에너지 관점에서 보면, 특정한 용매 중에서의 인 함유 리간드의 용해 또는 혼화성을 수득하기 위해서는, 혼합 엔탈피가 가능한 한 작아야 한다. 이러한 혼합 엔탈피($\triangle H_m$)는 용매의 용해도 파라미터($\delta_{용매}$)와 리간드의 용해도 파라미터($\delta_{리간드}$)를 사용하여 다음 힐데브란트 수학식 1에 의해 계산할 수 있다:

수학식 1

$$\triangle H_m = \phi_S \phi_L V(\delta_{용매} - \delta_{리간드})^2$$

위의 수학식 1에서,

V는 혼합물의 몰 용적이고,

ϕ_S 및 ϕ_L은 각각 용매와 리간드의 용적 분획이다.

상기 수학식 1을 근거로 하면, 리간드에 대한 이상적인 용매는 리간드 그 자체와 동일한 용해도를 지닐 것이므로, $\triangle H_m$은 0이다. 그러나, 각각의 리간드에 대해서는, 이러한 리간드용 용매인 모든 액체를 포함하는 이의 용해도 파라미터로부터 발생되는 독특한 범위가 존재한다. 일반적으로, 특정 리간드의 용해도 파라미터 2단위 내에 존재하는 용해도 파라미터를 갖는 용매 블렌드 또는 용매는 리간드를 용해시키지만, 특히 강력한 수소 결합 상호작용이 존재하는 경우에는, 이 값으로부터 비교적 큰 편차가 때로 발생할 수 있다. 따라서, 다음 수학식 2를 반-정량적으로 사용하여 액체가 소정의 리간드에 대해 우수한 용매인지를 결정할 수 있다:

수학식 2

$$\delta_{용매} - \delta_{리간드} < 2.0(cal/cm^3)^{1/2}$$

위의 수학식 2에서,

$\delta_{용매}$ 및 $\delta_{리간드}$는 각각 용매와 리간드의 용해도 파라미터이다.

본 발명의 목적상, 용매에 대한 용해도 파라미터는 다음 수학식 3으로부터 계산할 수 있다:

수학식 3

$$\delta_{용매} = (\triangle H_v - RT)_d / MW$$

위의 수학식 3에서,

$\triangle H_v$는 기화열이고,

R은 기체 상수이며,

T는 절대 온도이고,

d는 용매의 밀도이며,

MW는 용매의 분자량이다.

광범위한 용매에 대한 용해도 파라미터가 문헌[참조: K.L.Hoy, "New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data," Journal of Paint Technology, 42, (1970), 76]에 보고되었다.

인 함유 화합물에 대한 기화열은 용이하게 측정할 수 없는데, 이는 이들 화합물 중의 다수가 고온에서 분해되기 때문이다. 더우기, 다수의 인 함유 화합물은 실온에서 고체이기 때문에, 밀도 측정이 쉽지 않다. 인 함유 리간드에 대한 용해도 파라미터[$(cal/cm^3)^{1/2}$]는 문헌[참조: (1) K.L.Hoy, "New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data," Journal of Paint Technology, 42, (1970), 76, 및 (2) L. Constantinou, R.Gani, J.P.O'Connell, "Estimation of the

Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using a New Group Contribution Method," Fluid Phase Equilibria, 103, (1995), 11]에 의해 전개된 바와 같은 그룹 공헌 이론으로부터 다음 수학식 4를 사용하여 계산할 수 있다:

수학식 4

$$\delta_{\text{리간드}} = (\sum F_T + 135.1)/(0.01211 + \sum N_i V_{1i})1000$$

위의 수학식 4에서,

$\sum F_T$는 모든 그룹 몰 친화도 상수의 합이고,

$\sum N_i V_{1i}$는 N_i 회수에 일어나는, 모든 1차 액체 몰 용적 상수 V_{1i}의 합이다.

이들 방법은 문헌[참조: T.E. Daubret, R.P. Danner, H.M. Sibul, and C.C Stebbins, "DIPPR Data Complication of Pure Compound Properties", Project 801, Sponsor Release, July 1995, Design Institute for Physical Property Data, AIChE, New York, NY]에 기재된 트리페닐포스핀 데이터로부터 유도된 것(>P-)에 대한 그룹 몰 친화도 상수 79.4 $(cal/㎤)^{1/2}$/mol 및 1차 액체 몰 용적 상수 0.0124㎥/kmol을 포함하도록 확장되었다.

따라서, 예시적인 포르밀에스테르 생성물은, 예를 들어 11-포르밀운데카노에이트, 10-포르밀운데카노에이트, 9-포르밀운데카노에이트 등의 포르밀운데카노에이트를 포함한다. 바람직한 포르밀에스테르는 화학식 H-C(O)-CH_2-CH_2-$(CH_2)_7$-CH_2-C(O)-OR(여기서, R은 수소, 또는 포르밀에스테르가 비극성 용매에 혼화성이도록 하기에 충분한 탄소원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소이다)에 상응한다. 통상적으로, R은 약 6 또는 7 내지 약 30개의 탄소원자를 함유한다. 적합한 치환된 포르밀에스테르 생성물 및 치환되지 않은 포르밀에스테르 생성물의 예에는 적절한 부분이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer Verlag KG, 4^{th} Edition]에 기재되어 있는 허용되는 치환된 포르밀에스테르 화합물 및 치환되지 않은 포르밀에스테르 화합물이 포함된다.

바람직한 포르밀에스테르 생성물은 포르밀운데카노에이트 및/또는 이의 유도체를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같은 포르밀에스테르의 유도체는, 예를 들어 포르밀산 및 포르밀산의 염을 포함한다. 본 발명은 어떤 방식으로든 허용되는 포르밀에스테르의 유도체로 제한되지는 않는다.

또 다른 양태에서, 본 발명은

(1) 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체;

(2) 임의로, 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 불포화 에스테르 및/또는 이의 에스테르 및

(3) 임의로 피마자유 및/또는 이의 유도체를 포함하고, 성분 (1) 대 성분 (2)와 (3)의 합의 중량비가 약 0.1을 초과하고, 성분 (3) 대 성분 (1)과 (2)의 합의 중량비가 약 0 내지 약 100인, 배취식으로 또는 연속적으로 생성된 반응 혼합물을 포함한다. 또한, 본 발명은 상기한 방법에 의해 제조되는, 하나 이상의 포르밀에스테르 및/또는 이의 유도체를 포함하는 반응 혼합물을 포함한다. 본 발명에 따라서, 포르밀에스테르 생성물 혼합물은, 포르밀에스테르 혼합물이 상기한 바와 같이 상 분리에 의해 제조되는 조 반응 생성물의 기타 성분으로부터 추출되어 분리될 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 포르밀에스테르는 추가의 반응(들)을 경험하여 목적하는 이의 유도체를 수득할 수 있다. 이러한 허용되는 유도체화 반응은 당해 기술 분야에 공지된 통상적인 절차에 따라 수행될 수 있다. 유도체화 반응의 예에는, 예를 들어 수소화, 에스테르화, 에테르화, 아민화, 알킬화, 탈수소화, 환원, 아실화, 축합, 카복실화, 카보닐화, 산화, 사이클릭화, 실릴화 등 및 허용되는 이들의 조합된 상태가 포함된다. 본 발명은 어떤 방식으로든 포르밀에스테르의 허용되는 유도체화 반응으로 제한되는 것은 아니다.

일반적으로, 본 발명의 하이드로포르밀화 공정을 연속적으로 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 연속 하이드로포르밀화 공정은 당해 기술 분야에 익히 공지되어 있고, (a) 올레핀계 출발 물질(들)을 극성 용매, 금속-유기 인 리간드 착물 촉

매, 유리 유기 인 리간드 및 임의의 비극성 용매를 포함하는 액체 균질성 반응 혼합물 중에서 일산화탄소 및 수소와 하이드로포르밀화하는 단계; (b) 반응 온도 및 압력 조건을 올레핀계 출발 물질(들)의 하이드로포르밀화에 유리하도록 유지시키는 단계; (c) 올레핀계 출발 물질(들), 일산화탄소 및 수소의 구성량을 이들 반응물이 다 소모될 때 반응 매질에 공급하는 단계; (d) 적어도 반응 매질의 일부를 비극성 용매와 혼합하여 반응 매질로부터 목적하는 알데히드 하이드로포르밀화 생성물(들)을 추출하는 단계; 및 (e) 목적하는 알데히드 생성물(들)을 상 분리시켜 회수하는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명의 방법의 마지막 공정 단계에서(또는 공정 단계 동안), 목적하는 포르밀에스테르는 본 발명의 방법에 사용된 반응 혼합물로부터 회수할 수 있다. 예를 들어, 연속식 액체 촉매 재순환 공정에서는, 반응 영역으로부터 제거된 액체 반응 혼합물(포르밀에스테르 생성물, 촉매 등을 함유함)의 일부를 분리 영역으로 통과시켜, 여기서 액체 반응 혼합물로부터 상 분리를 통해 목적하는 포르밀에스테르 생성물을 추출 및 분리시킬 수 있으며, 경우에 따라 추가로 정제시킬 수 있다. 이어서, 경우에 따라 기타 재료, 예를 들어, 반응되지 않은 올레핀일 수 있는 잔류 촉매 함유 액체 반응 혼합물을, 포르밀에스테르 생성물로부터 이의 분리 후에 액체 반응물에 용해된 모든 수소 및 일산화탄소와도 함께, 반응 영역으로 다시 재순환시킬 수 있다. 추출 유체, 예를 들어, 비극성 용매 및 하나 이상의 유기 인 리간드 분해 생성물, 하나 이상의 반응 부산물 및 하나 이상의 포르밀에스테르의 층을 잔류하는 반응 생성물 유체 층으로부터 분리시키는 상 분리 후, 목적하는 포르밀에스테르를 증류와 같은 통상적인 방법에 의해 목적하지 않은 유기 인 리간드 분해 생성물 및 반응 부산물로부터 분리할 수 있다.

수소화 단계 또는 단식

수소화 공정은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 11-포르밀운데카노에이트)를 하나 이상의 단계 또는 단식으로 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 에스테르 알코올(예: 12-하이드록시도데카노에이트) 또는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 디올(예: 1,12-도데칸디올)로 전환시킴을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "수소화"는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 포르밀운데카노에이트)를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 에스테르알코올(예: 하이드록시도데카노에이트) 또는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 디올(예: 도데칸디올)로 전환시킴을 포함하는 모든 허용되는 수소화 공정을 포함하는 것으로 간주되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 일반적으로, 수소화 단계 또는 단식은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르를 수소화 촉매의 존재하에 반응시켜 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 에스테르 알코올 또는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 디올을 제조함을 포함한다.

수소화 공정에 유용한 포르밀운데카노에이트는 공지된 물질로서, 상기한 하이드로포르밀화 단계에 의해 또는 기타 통상적인 공정에 의해 제조될 수 있다. 포르밀운데카노에이트를 포함하는 반응 혼합물이 본원에 유용할 수 있다. 수소화 단계에 사용되는 포르밀운데카노에이트의 양은 면밀히는 중요하지 않고, 바람직하게는 고 선택도로 하이드록시도데카노에이트 및/또는 도데칸디올을 제조하기에 충분한 양일 수 있다. 포르밀운데카노에이트는 통상적인 방식으로, 예를 들어 용액으로 또는 순수한 액체로서 반응기에 공급될 수 있다.

수소화 공정은 하나 이상의 단계 또는 단식으로 및 허용되는 단계 또는 단식 순으로 수행될 수 있다. 1단계 공정에서, 하이드록시도데카노에이트 및/또는 도데칸디올은 반응 영역을 출발하는 목적하는 생성물이다. 다단계 또는 다단식 공정에서, 중간체 생성물은 개별 반응 영역을 출발하는 주요 생성물이다.

특별한 수소화 반응 조건은 면밀히는 중요하지 않고, 하이드록시데카노에이트 및/또는 도데칸디올을 제조하기에 충분한 임의의 효과적인 수소화 조건일 수 있다. 반응기는 교반 탱크, 관형 반응기 등일 수 있다. 정확한 반응 조건은 당해 포르밀운데카노에이트의 고유 반응성 및 반응 조건에 대한 포르밀운데카노에이트 및 목적하는 반응 생성물의 안정성 뿐만 아니라, 고촉매 선택도, 활성, 유효수명 및 용이한 작업성을 달성하기 위한 최선의 절충에 의해 좌우된다. 수소화 공정에 사용될 수 있는 특정 반응 조건의 예는, 예를 들어 전문이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: P. N. Rylander, Hydrogenation Methods, Academic Press, New York, 1985, Chapter 5]에 기재되어 있다. 생성물은, 경우에 따라 정제하지 않고 다음 반응 영역에 도입되지만, 특별 반응 영역 후에 회수되어 정제될 수 있다. 회수 및 정제는 사용되는 특정 반응물에 의해 주로 결정될 수 있는 적합한 수단에 의해 수행될 수 있다.

수소화 반응은 약 0 내지 약 400℃의 온도에서 약 1분 내지 약 4시간 이상 동안 수행될 수 있고, 보다 장시간은 저온에서 사용되며, 바람직하게는 약 50 내지 약 300℃에서 약 1분 내지 약 2시간 이상 동안, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 250℃에서 약 3시간 이하 동안 수행될 수 있다. 온도는 반응을 일으키기기에 충분해야 하지만(이는 촉매 시스템에 따라 변할 수 있고), 포르밀운데카노에이트가 분해되거나 중합될 정도로 높아서는 안된다.

수소화 반응은 약 10 내지 약 4500psig의 광범위한 압력 범위에서 수행될 수 있다. 약 100 내지 약 2000psig의 압력에서 수소화 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 수소화 반응은 바람직하게는 액체 또는 증기 상태 또는 이의 혼합물로 수행된다. 총 압력은 사용되는 촉매 시스템에 따른다. 수소 부분압은 수소화 촉매의 효율을 최대화하고 목적하는 선택도 및 전환도를 수득할 수 있도록 선택되어야 한다.

수소화 반응 단계 또는 단식은 촉매의 사용을 포함한다. 이러한 촉매는 당해 기술 분야에 공지되었고, 통상적인 양으로 사용될 수 있다. 물론, 촉매의 혼합물이 경우에 따라 사용될 수도 있다. 촉매 사용량은 사용되는 수소화 반응 조건에 좌우되고, 양은 목적하는 선택도 및 전환도를 수득하기에 충분해야 한다. 일반적으로, 촉매 사용량은 포르밀운데카노에이트를 약 5% 이상, 바람직하게는 약 20% 이상, 더욱 바람직하게는 약 50% 이상의 하이드록시도데카노에이트 및/또는 도데칸디올로 전환시킬 수 있도록 충분해야 한다.

상기한 바와 같이, 수소화 단계에 의해 제조된 치환된 하이드록시도데카노에이트 및/또는 도데칸디올 및 치환되지 않은 하이드록시도데카노에이트 및/또는 도데칸디올은 여과, 증류, 추출, 침전, 결정화, 막 분리 또는 기타 적합한 수단과 같은 통상적인 기술에 의해 분리할 수 있다. 예를 들어, 조 반응 생성물은 패킹된 증류 컬럼을 통해 대기압 또는 감압하에 증류 분리시킬 수 있다. 반응성 증류가 수소화 반응 단계를 수행하는데 유용할 수 있다.

본 발명의 수소화 단계 또는 단식에 의해 제조될 수 있는 치환된 하이드록시도데카노에이트 및 치환되지 않은 하이드록시도데카노에이트의 예에는 다음 중의 하나 이상이 포함된다: 하기 에스테르 알코올 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함하여, 메틸 12-하이드록시도데카노에이트, 에틸 12-하이드록시도데카노에이트, 프로필 12-하이드록시도데카노에이트 및 부틸 12-하이드록시도데카노에이트. 바람직한 에스테르 알코올은 화학식 $RO(O)C-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-OH$(여기서, R은 수소, 또는 탄소수 약 6 또는 7 내지 약 30의 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소이다)에 상응한다. 적합한 치환된 에스테르 알코올 및 치환되지 않은 에스테르 알코올의 예에는 적절한 부분이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996]에 기재되어 있는 허용되는 치환된 에스테르 알코올 및 치환되지 않은 에스테르 알코올이 포함된다.

본 발명의 가수분해 단계 또는 단식에 의해 제조될 수 있는 치환된 디올 및 치환되지 않은 디올의 예에는 다음 중의 하나 이상이 포함된다: 하기한 디올 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함하여, 1,12-도데칸디올, 2-메틸-1,11-운데칸디올 및 3-메틸-1,11-운데칸디올. 바람직한 디올은 화학식 $HO-CH_2-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-OH$(여기서, R은 수소, 또는 탄소수 약 6 또는 7 내지 약 30의 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소이다)에 상응한다. 적합한 치환된 디올 및 치환되지 않은 디올의 예에는 적절한 부분이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996]에 기재되어 있는 허용되는 치환된 디올 및 치환되지 않은 디올이 포함된다.

본원에 기술된 하이드록시도데카노에이트 및 도데칸디올은 각종 용도, 예를 들어 합성 섬유, 플라스틱, 강모(剛毛), 필름, 피복물, 합성 피혁, 가소제 및 페인트 비히클, 폴리우레탄용 가교결합제 등을 제조하는데 유용하다. 하이드록시도데카노에이트는 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 트리메틸올프로판 등과 같은 폴리올과 반응하여, 피복물의 가요성 및 가수분해 내성을 향상시킬 수 있는 폴리에스테르 폴리올을 수득할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 우레탄 엘라스토머 제조시 디이소시아네이트와 반응할 수 있다. 에스테르 알코올의 자가 축합은 낮은 용해도 파라미터를 갖는 열가소성 폴리에스테르를 유도할 수 있다. 에스테르 알코올의 산 알코올로의 가수분해는 접착제 뿐만 아니라 액체 피복물 및 분말 피복물에 대한 이중 반응성을 갖는 가교결합제를 유도할 수 있다.

환원적 아민화 단계 또는 단식

환원적 아민화 공정은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 11-포르밀운데카노에이트)를 하나 이상의 단계 또는 단식으로 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노에스테르(예: 12-아미노도데카노에이트)로 전환시킴(수화와 함께)을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "환원적 아민화"는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 포르밀운데카노에이트)를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노에스테르(예: 아미노도데카노에이트)로 전환시킴을 포함하는 모든 허용되는 환원적 아민화 공정을 포함하는 것으로 간주되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 일반적으로, 환원적 아민화 단계 또는 단식은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르를 임의로 환원적 아민화 촉매의 존재하에 반응시켜 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노에스테르를 제조함을 포함한다.

환원적 아민화 공정에 유용한 포르밀운데카노에이트는 공지된 물질이고, 상기한 하이드로포르밀화 단계 또는 기타 통상적인 공정에 의해 제조될 수 있다. 포르밀화운데카노에이트를 포함하는 반응 혼합물이 본원에 유용할 수 있다. 환원적 아민화 단계에서의 포르밀운데카노에이트의 사용량은 면밀히는 중요하지 않고, 바람직하게는 고 선택도로 아미노도데카노에이트를 제조하기에 충분한 양일 수 있다.

환원적 아민화 공정은 하나 이상의 단계 또는 단식으로 및 허용되는 단계 또는 단식 순으로 수행될 수 있다. 1단계 공정에서, 아미노도데카노에이트는 반응 영역을 출발하는 목적하는 생성물이다. 다단계 또는 다단식 공정에서, 중간체 생성물은 개별 반응 영역을 출발하는 주요 생성물이다.

특별한 환원적 아민화 반응 조건은 면밀히는 중요하지 않고, 아미노도데카노에이트를 제조하기에 충분한 임의의 효과적인 환원적 아민화 조건일 수 있다. 반응기는 교반 탱크, 관형 반응기 등일 수 있다. 추출 반응 조건은 당해 포르밀운데카노에이트의 고유 반응성 및 반응 조건에 대한 포르밀운데카노에이트 및 목적하는 반응 생성물의 안정성 뿐만 아니라 높은 촉매 선택도, 활성, 유효 수명 및 작업 용이성을 달성하는데 대한 최선의 절충에 의해 좌우된다. 환원적 아민화 공정에 사용될 수 있는 특정 반응 조건의 예는, 예를 들어 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제2,777,873호, 제4,766,237호, 제5,068,398호 및 제5,700,934호에 기재되어 있다. 생성물은, 경우에 따라 정제하지 않고 다음 반응 영역에 도입될 수 있지만, 특정 반응 영역 후 회수되어 정제될 수 있다. 회수 및 정제는 사용되는 특정 반응물에 의해 주로 결정되는 적합한 수단에 의해 수행될 수 있다.

환원적 아민화 반응은 약 0 내지 약 400℃의 온도에서 약 1분 내지 약 4시간 이상 동안 수행될 수 있고, 보다 장시간은 저온에서 사용되며, 바람직하게는 약 50 내지 약 300℃에서 약 1분 내지 약 2시간 이상 동안, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 250℃에서 약 1분 내지 약 2시간 이상 동안 수행될 수 있다. 온도는 반응을 일으키기기에 충분해야 하지만(이는 촉매 시스템에 따라 변할 수 있고), 포르밀운데카노에이트가 분해될 정도로 높아서는 안된다.

환원적 아민화 반응은 약 10 내지 약 4500psig의 광범위한 압력 범위에서 수행될 수 있다. 약 100 내지 약 2000psig의 압력에서 환원적 아민화 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 환원적 아민화 반응은 바람직하게는 액체 또는 증기 상태 또는 이의 혼합물로 수행된다. 총 압력은 사용되는 촉매 시스템에 따른다. 수소 부분압은 아민화 촉매의 유효 수명을 최대화하고 목적하는 선택도 및 전환도를 수득할 수 있도록 선택되어야 한다.

암모니아는 바람직하게는 이러한 반응에 아민화제로서 통상적인 양, 바람직하게는 과량으로 사용되고, 이는 액체로서 및 기체로서, 예를 들어 물 중의 용액으로 또는 용액 중의 암모늄 염으로서 또는 몇몇 기타 적합한 방식, 예를 들어 우레아로서의 각종 방식으로 반응기에 공급될 수 있다. 과량의 암모니아는 바람직하게는 환원적 아민화가 완료된 후 분리된다. 포르밀운데카노에이트는 통상적인 방식, 예를 들어 용액으로서 또는 순수한 액체로서 반응기에 공급될 수 있다.

몇몇 반응 단계 또는 단식은 촉매의 사용을 포함한다. 이러한 촉매는 당해 기술 분야에 공지되었고, 통상적인 양으로 사용될 수 있다. 환원적 아민화 단계 또는 단식에 유용한 촉매에는, 예를 들어 라니 니켈, 라니 코발트, 실리카/알루미나 상의 니켈, 탄소상 팔라듐, 탄소상 백금, 알루미나상 로듐 등이 포함된다. 물론, 촉매의 혼합물이 경우에 따라 사용될 수도 있다. 촉매 사용량은 사용되는 환원적 아민화 반응 조건에 좌우되고, 양은 목적하는 선택도 및 전환도를 수득하기에 충분해야 한다. 일반적으로, 촉매 사용량은 포르밀운데카노에이트를 약 5% 이상, 바람직하게는 약 20% 이상, 더욱 바람직하게는 약 50% 이상의 아미노도데칸산으로 전환시킬 수 있도록 충분해야 한다.

상기한 바와 같이, 환원적 아민화 단계에 의해 제조된 치환된 아미노도데카노에이트 및 치환되지 않은 아미노도데카노에이트는 여과, 증류, 추출, 침전, 결정화, 막 분리 또는 기타 적합한 수단과 같은 통상적인 기술에 의해 분리될 수 있다. 예를 들어, 조 반응 생성물은 패킹된 증류 컬럼을 통해 대기압 또는 감압하에 증류 분리시킬 수 있다. 반응성 증류가 환원적 아민화 반응 단계를 수행하는데 유용할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 아미노도데카노에이트의 예에는, 예를 들어 12-아미노도데카노에트, 메틸 12-아미노도데카노에이트, 에틸 12-아미노도데카노에이트, 프로필 12-아미노도데카노에이트 및 부틸 12-아미노도데카노에이트가 포함된다. 바람직한 아미노에스테르는 화학식 $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-C(O)-OR$(여기서, R은 수소, 또는 탄소수 약 6 또는 7 내지 약 30의 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소이다)에 상응한다. 적합한 치환된 아미노도데카노에이트 및 치환되지 않은 아미노도데카노에이트의 예에는 적절한 부분이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996]에 기재되어 있는 허용되는 치환된 아미노도데카노에이트 및 치환되지 않은 아미노도데카노에이트가 포함된다.

산화 단계 또는 단식

본 발명의 산화 단계 또는 단식은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 11-포르밀운데카노에이트)를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 애시도에스테르(예: 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르)로 전환시킴을 포함한다. 본 발명의 산화 단계 또는 단식은 하나 이상의 단계 또는 단식으로, 바람직하게는 1단계 공정으로 수행될 수 있다.

본원에 사용된 바와 같은 용어 "산화"는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 포르밀운데카노에이트)를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 애시도에스테르(예: 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르)로 전환시킴을 포함하는 모든 허용되는 산화 공정을 포함하는 것으로 간주된다. 일반적으로, 산화 단계 또는 단식은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 포르밀에스테르(예: 11-포르밀운데카노에이트)를 임의로 산화 촉매 또는 산화 촉매와 촉진제, 및 임의로 개시제의 존재하에 산소 공급원, 예를 들어 공기, 본질적으로 순수한 산소 또는 약 50% 이상의 산소를 함유하는 산소 풍부 공기와 반응시켜, 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 애시도에스테르(예: 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르)를 제조함을 포함한다.

산화 공정에 유용한 포르밀운데카노에이트는 상기 기술되고, 상기한 방법에 의해 제조될 수 있다. 산화 단계에서의 포르밀운데카노에이트의 사용량은 면밀히는 중요하지 않고, 바람직하게는 고 선택도로 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르를 제조하기에 충분한 양일 수 있다.

산화 공정은 하나 이상의 단계 또는 단식으로 및 허용되는 단계 또는 단식 순으로 수행될 수 있다. 1단계 공정에서, 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르는 반응 영역을 출발하는 목적하는 생성물이다. 다단계 또는 다단식 공정에서, 중간체 생성물은 개별 반응 영역을 출발하는 주요 생성물이다. 물론, 개별 전환의 일부 중첩이 발생하여 2단계 공정에서 몇몇 전환이 상이한 순서로 발생할 수 있다.

특별한 산화 반응 조건은 면밀히는 중요하지 않고, 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르를 제조하기에 충분한 임의의 효과적인 산화 조건일 수 있다. 반응기는 교반 탱크, 관형 반응기 등일 수 있다. 정확한 반응 조건은 당해 포르밀운데카노에이트의 고유 반응성 및 반응 조건에 대한 포르밀운데카노에이트의 안정성 뿐만 아니라 높은 선택도, 활성, 유효 수명 및 작업 용이성을 달성하는데 대한 최선의 절충에 의해 좌우된다. 산화 공정에 사용될 수 있는 특정 반응 조건의 예는, 예를 들어 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제5,831,121호, 제5,840,959호, 제4,537,987호 및 제5,817,870호에 기재되어 있다. 생성물은, 경우에 따라 정제하지 않고 다음 반응 영역에 도입될 수 있지만, 특정 반응 영역 후 회수되어 정제될 수 있다. 회수 및 정제는 사용되는 특정 포르밀운데카노에이트 출발 물질에 의해 주로 결정되는 적합한 수단에 의해 수행될 수 있다.

산화 반응은 약 0 내지 약 200℃의 온도에서 약 1분 내지 약 4시간 이상 동안 수행될 수 있고, 보다 장시간은 저온에서 사용되며, 바람직하게는 약 10 내지 약 150℃에서 약 1분 내지 약 2시간 이상 동안, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 125℃에서 약 1분 내지 약 2시간 이상 동안 수행될 수 있다. 온도는 반응을 일으키기기에 충분해야 하지만(이는 촉매 시스템에 따라 변할 수 있고), 포르밀운데카노에이트가 분해될 정도로 높아서는 안된다.

산화 반응은 약 10 내지 약 2000psig의 광범위한 압력 범위에서 수행될 수 있다. 약 10 내지 약 1000psig의 압력에서 산화 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 산화 반응은 바람직하게는 액체 또는 증기 상태 또는 이의 혼합물로 수행된다. 총 압력은 온도 및 기타 반응 조건에 따른다.

산화 반응은 각종 산화제를 사용하여 수행될 수 있다. 산화제의 예에는, 예를 들어 분자 산소, 질소와 같은 불활성 기체와 혼합된 분자 산소, 공기 중의 분자 산소, 과산화수소, 과아세트산 등이 포함된다. 산화제는 통상적인 양으로 사용된다.

산화 단계 또는 단식은 촉매의 사용을 포함할 수 있다. 이러한 촉매는 당해 기술 분야에 공지되었고, 균질하거나 이질적일 수 있다. 산화 단계 또는 단식에 유용한 촉매에는, 예를 들어 탄소상에 지지된 팔라듐, 알루미나 또는 실리카와 같은 지지체 상의 팔라듐, 탄소상 백금, 알칼리 금속 수산화물, 코발트 아세테이트, 망간 아세테이트, 비스무스 몰리브데이트, 몰리브덴-바나듐 산화물, 망간 포피린 착물, 균질한 몰리브덴 착물 등이 포함된다. 물론, 산화 촉매의 혼합물이 경우에 따라 사용될 수도 있다. 촉매 사용량은 사용되는 산화 반응 조건에 좌우되고, 양은 목적하는 선택도 및 전환도를 수득하기에 충분해야 한다. 일반적으로, 촉매 사용량은 포르밀운데카노에이트를 약 5% 이상, 바람직하게는 약 20% 이상, 더욱 바람직하게는 약 50% 이상의 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르로 전환시킬 수 있도록 충분해야 한다.

산화 공정은 또한 촉진제의 존재하에 수행될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "촉진제"는 산화와 관련하여 사용될 경우, 산화 반응 혼합물에 첨가되어 촉매 활성, 예를 들어 속도, 생성물 선택도 및/또는 촉매 안정성(촉매의 기계적 또는 치수적 강도)에 촉진 효과를 부여하는 물질을 의미한다. 촉진제의 예에는, 예를 들어 알칼리 금속 수산화물, 아세테이트 염, VII족 금속, 희토류 산화물, 알칼리 토금속 등이 포함된다. 촉진제는 산화 반응 혼합물에 단독으로 존재하거나 촉매 구조물 속에 도입될 수 있다. 목적하는 촉진제는 촉매의 특성에 좌우된다. 촉진제의 사용 농도는 사용되는 촉매 시스템의 세부 구조에 좌우된다.

산화 공정은 또한 개시제의 존재하에 수행될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "개시제"는, 산화와 관련하여 사용될 경우, 산화 반응 혼합물에 첨가되어 출발 반응, 예를 들어 유리 라디칼 쇄 반응을 개시하는 물질을 의미한다. 개시제의 예에는, 예를 들어 과황산나트륨, 과황산암모늄, 벤조일 퍼옥사이드, 과벤조산, 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드, 알킬 퍼옥사이드, 과산, 과에스테르, 아조비스이소부티로니트릴, 산화 환원 시스템, 예를 들어 과산화수소/철 아세테이트 등이 포함된다. 개시제는 산화 반응 혼합물에 단독으로 또는 촉매와 함께 존재할 수 있다. 목적하는 개시제는 반응 시스템의 특성 및 반응 조건에 좌우된다. 개시제의 사용 농도는 사용되는 반응 시스템의 세부 구조에 좌우된다.

본 발명의 산화 단계 또는 단식에 의해 제조될 수 있는 치환된 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르 및 치환되지 않은 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르의 예에는 다음 중의 하나 이상이 포함된다: 하기한 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르를 하나 이상 포함하는 혼합물을 포함하여, 1,12-도데칸디오산의 모노알킬 에스테르, 1,12-도데칸디오산의 메틸 에스테르, 1,12-도데칸디오산의 에틸 에스테르, 1,12-도데칸디오산의 프로필 에스테르 및 1,12-도데칸디오산의 부틸 에스테르. 바람직한 애시도에스테르는 화학식 $HO(O)C-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-C(O)-OR$(여기서, R은 수소, 또는 탄소수 약 6 또는 7 내지 약 30의 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소이다)에 상응한다. 적합한 치환된 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르 및 치환되지 않은 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르의 예에는 적절한 부분이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996]에 기재되어 있는 허용되는 치환된 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르 및 치환되지 않은 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르가 포함된다.

도데칸디오산의 모노알킬 에스테르의 회수 및 정제는 적합한 수단에 의해 수행될 수 있고, 이는 상 분리, 추출, 침전, 흡수, 결정화, 막 분리, 유도체 형성 및 기타 적합한 수단을 포함할 수 있다. 증류는 대기압에서 분해를 유도할 수 있고, 따라서 바람직하지 않다. 결정화가 바람직한 정제 방법이다. 후속적인 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르의 유도체화를 조 반응 혼합물의 기타 성분으로부터 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르를 분리할 필요없이 수행할 수 있다.

한 양태에서, 본 발명의 산화 단계 또는 단식은 전문이 본원에 참조로 인용된, 1998년 4월 21일자로 출원되어 공계류중인 미국 특허원 제09/063,675호에 기재되어 있는 바와 같은 액체 산화 반응기에서 수행될 수 있다.

<u>가수분해 단계 또는 단식</u>

가수분해 공정은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노에스테르(예: 12-아미노도데카노에이트)를 하나 이상의 단계 또는 단식으로 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노산(예: 12-아미노도데칸산)으로 전환시키거나(환원적 아민화가 사용될 경우), 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 애시도에스테르(예: 1,12-도데칸디오산의 모노알킬 에스테르)를 하나 이상의 단계 또는 단식으로 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 이산(예: 1,12-도데칸디오산)으로 전환시킴(산화가 사용될 경우)을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "가수분해"는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노에스테르를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노산으로 전환시키거나 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 애시도에스테르를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 이산으로 전환시킴을 포함하는 모든 허용되는 가수분해 공정을 포함하는 것으로 간주되지만, 이에 제한되지는 않는다. 일반적으로, 가수분해 단계 또는 단식은 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노에스테르(예: 아미노도데카노에이트)를 임의로 촉매의 존재하에 반응시켜 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 아미노산(예: 아미노도데칸산)를 제조하거나, 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 애시도에스테르(예: 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르)를 임의로 촉매의 존재하에 반응시켜 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 이산(예: 도데칸디오산)을 제조함을 포함한다.

가수분해 공정에 유용한 아미노도데카노에이트는 공지된 물질이고, 상기한 환원적 아민화 단계 또는 기타 통상적인 공정에 의해 제조될 수 있다. 아미노도데카노에이트를 포함하는 반응 혼합물이 본원에 유용할 수 있다. 가수분해 공정에 유용한 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르는 공지된 물질이고, 상기한 산화 단계 또는 기타 통상적인 공정에 의해 제조될 수

있다. 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르를 포함하는 반응 혼합물이 본원에 유용할 수 있다. 가수분해 단계에서의 아미노도데카노에이트 및 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르의 사용량은 면밀히는 중요하지 않고, 바람직하게는 고 선택도로 아미노도데칸산 또는 도데칸디오산을 제조하기에 충분한 양일 수 있다.

가수분해 공정은 하나 이상의 단계 또는 단식으로 및 허용되는 단계 또는 단식 순으로 수행될 수 있다. 1단계 공정에서, 아미노도데칸산 또는 도데칸디오산은 반응 영역을 출발하는 목적하는 생성물이다. 다단계 또는 다단식 공정에서, 중간체 생성물은 개별 반응 영역을 출발하는 주요 생성물이다.

특별한 가수분해 반응 조건은 면밀히는 중요하지 않고, 아미노도데칸산 또는 도데칸디오산을 제조하기에 충분한 임의의 효과적인 가수분해 조건일 수 있다. 반응기는 교반 탱크, 관형 반응기 등일 수 있다. 정확한 반응 조건은 당해 아미노도데카노에이트 또는 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르의 고유 반응성 및 반응 조건에 대한 아미노도데카노에이트 또는 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르 및 목적하는 반응 생성물의 안정성 뿐만 아니라 높은 촉매 선택도, 활성, 유효 수명 및 작업 용이성을 달성하는데 대한 최선의 절충에 의해 좌우된다. 가수분해 공정에 사용될 수 있는 특정 반응 조건의 예는, 예를 들어 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,950,429호에 기재되어 있다. 생성물은, 경우에 따라 정제하지 않고 다음 반응 영역에 도입될 수 있지만, 특정 반응 영역 후 회수되어 정제될 수 있다. 회수 및 정제는 사용되는 특정 반응물에 의해 주로 결정되는 적합한 수단에 의해 수행될 수 있다.

가수분해 반응은 약 0 내지 약 400℃의 온도에서 약 1분 내지 약 4시간 이상 동안 수행될 수 있고, 보다 장시간은 저온에서 사용되며, 바람직하게는 약 50 내지 약 300℃에서 약 1분 내지 약 2시간 이상 동안, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 250℃에서 약 1분 내지 약 2시간 이상 동안 수행될 수 있다. 온도는 반응을 일으키기에 충분해야 하지만(이는 촉매 시스템에 따라 변할 수 있고), 아미노도데카노에이트 또는 도데칸디오산의 모노알킬 에스테르가 분해될 정도로 높아서는 안된다.

가수분해 반응은 약 10 내지 약 4500psig의 광범위한 압력 범위에서 수행될 수 있다. 약 10 내지 약 2000psig의 압력에서 가수분해 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 가수분해 반응은 바람직하게는 액체 또는 증기 상태 또는 이의 혼합물로 수행된다. 총 압력은 사용되는 촉매 시스템에 따른다.

일부 반응 단계 또는 단식은 촉매의 사용을 포함할 수 있다. 이러한 촉매는 당해 기술 분야에 공지되었고, 균질하거나 이질적일 수 있다. 가수분해 단계 또는 단식에 유용한 촉매는 공지된 물질이고, 이에는 예를 들어 IVB족 금속 산화물, 환식 구조를 갖거나 가질 수 없는 금속성 포스페이트, 축합 구조를 갖거나 가질 수 없는 금속성 폴리포스페이트, VIB족 금속 함유 물질 등이 포함된다. 통상적인 에스테르 가수분해 촉매에는 산 및 산 수지가 포함된다[참조: 상기한 미국 특허 제4,950,429호]. 물론, 가수분해 촉매의 혼합물이 경우에 따라 사용될 수도 있다. 촉매 사용량은 사용되는 가수분해 반응 조건에 좌우되고, 당해 양은 목적하는 선택도 및 전환도를 수득하기에 충분해야 한다. 일반적으로, 촉매 사용량은 약 5% 이상, 바람직하게는 약 20% 이상, 더욱 바람직하게는 약 50% 이상의 아미노도데칸산 또는 도데칸디오산으로 전환시킬 수 있도록 충분해야 한다.

상기한 바와 같이, 가수분해 단계에 의해 제조된 치환된 아미노도데칸산 또는 도데칸디오산 및 치환되지 않은 아미노도데칸산 또는 도데칸디오산은 통상적인 기술, 예를 들어 증류, 추출, 침전, 결정화, 막 분리 또는 기타 적합한 수단에 의해 분리될 수 있다. 예를 들어, 조 반응 생성물은 패킹된 증류 컬럼을 통해 대기압 또는 감압에서 증류 분리시킬 수 있다. 반응성 증류가 가수분해 반응 단계를 수행하는데 유용할 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 엡실론 카프로락탐의 예는 상기한 바와 같다.

본 발명의 가수분해 단계 또는 단식에 의해 제조될 수 있는 치환된 아미노도데칸산 및 치환되지 않은 아미노도데칸산의 예에는 하기한 아미노산 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함하여, 12-아미노도데칸디오산, 11-아미노-10-메틸운데칸디오산 중의 하나 이상이 포함된다. 바람직한 아미노산은 화학식 $HO(O)C-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-NH_2$(여기서, R은 수소, 또는 탄소수 약 6 또는 7 내지 약 30의 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소이다)에 상응한다. 적합한 치환된 아미노산 및 치환되지 않은 아미노산의 예에는 적절한 부분이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996]에 기재되어 있는 허용되는 치환된 아미노산 및 치환되지 않은 아미노산이 포함된다.

본 발명의 가수분해 단계 또는 단식에 의해 제조될 수 있는 치환된 도데칸디오산 및 치환되지 않은 도데칸디오산의 예에는 하기한 이산 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함하여, 1,12-도데칸디오산, 2-메틸-1,11-운데칸디오산 중의 하나 이상이 포함된다. 바람직한 이산은 화학식 $HO(O)C-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-C(O)-OH$(여기서, R은 수소, 또는 탄소수 약 6

또는 7 내지 약 30의 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소이다)에 상응한다. 적합한 치환된 이산 및 치환되지 않은 이산의 예에는 적절한 부분이 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996]에 기재되어 있는 허용되는 치환된 이산 및 치환되지 않은 이산이 포함된다.

본원에 기술된 아미노도데칸산 및 도데칸디오산은 각종 용도, 예를 들어 합성 섬유(특히 12-아미노도데칸산의 중합으로부터 나일론 12 및 1,12-도데칸디오산 및 헥사메틸렌디아민의 공중합으로부터 나일론 6,12), 플라스틱, 강모, 필름, 피복물, 합성 피혁, 가소제 및 페인트 비히클, 폴리우레탄용 가교결합제 등을 제조하는데 유용하다. 폴리아미드의 제조가 바람직한 용도이다.

본 발명의 방법은 경우에 따라 소모되지 않은 출발 물질을 재순환시키면서, 배취식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 당해 반응은 다수의 반응 영역에서 연속하여 또는 병렬식으로 수행할 수 있거나, 또는 연장된 관형 영역 또는 이러한 영역 시리즈에서 배취식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 역혼합식 반응기를 다단식 반응기와 연속하여 사용할 수 있는데, 역혼합식 반응기를 먼저 사용한다. 사용된 제작 재료는 반응 동안 출발 물질에 대해 불활성이어야 하고, 장비 구성은 반응 온도와 압력에 내성이어야 한다. 반응 과정 동안에 반응 영역 내로 배취식 또는 연속식으로 도입된 출발 물질이나 성분의 양을 도입하고/하거나 조정하기 위한 수단을 당해 방법에 편리하게 사용하여, 특히 출발 물질의 목적하는 몰 비를 유지시킬 수 있다. 반응 단계는 출발 물질 중의 하나를 다른 것에 증량 첨가함으로써 수행할 수 있다. 또한, 반응 단계는 출발 물질을 함께 첨가함으로써 조합할 수 있다. 완전한 전환을 목적으로 하지 않거나 이러한 전환을 달성할 수 없을 경우에는, 출발 물질을 생성물로부터 분리시킨 다음, 출발 물질을 반응 영역 내로 다시 재순환시킬 수 있다.

당해 방법은 유리 라이닝, 스테인레스 스틸 또는 유사한 유형의 반응 장비에서 수행할 수 있다. 반응 영역에 하나 이상의 내부 및/또는 외부 열 교환기(들)를 장착시켜, 과도한 온도 변화를 제어하거나 가능한 "런어웨이(runaway)" 반응 온도를 방지할 수 있다.

본 발명의 방법은 하나 이상의 반응 단계 및 하나 이상의 반응성 단식으로 수행할 수 있다. 정확한 반응 단계 및 반응성 단식 수는 당해 출발 물질의 고유 반응성, 및 반응 조건에 대한 출발 물질 및 목적하는 반응 생성물의 안정성 뿐만 아니라, 높은 촉매 선택도, 활성, 유효 수명 및 작업의 용이성과 자본 비용 간의 최상의 절충에 의해 좌우된다.

본 발명의 목적상, 용어 "탄화수소"는 하나 이상의 수소와 1개의 탄소원자를 갖는 모든 허용 가능한 화합물을 포함하는 것으로 간주된다. 이러한 허용 가능한 화합물은 또한, 하나 이상의 헤테로 원자를 가질 수 있다. 광범위한 국면에서는, 허용 가능한 탄화수소에는 치환되거나 치환되지 않을 수 있는, 아사이클릭(헤테로 원자를 갖거나 갖지 않음) 및 사이클릭, 분지된 및 분지되지 않은, 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭, 방향족 및 비방향족 유기 화합물이 포함된다.

본원에 사용된 바와 같은 용어 "치환된"은 달리 언급되지 않는 한, 유기 화합물의 허용 가능한 모든 치환체를 포함하는 것으로 간주된다. 광범위한 국면에서는, 허용 가능한 치환체에는 유기 화합물의 아사이클릭 및 사이클릭, 분지된 및 분지되지 않은, 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭, 방향족 및 비방향족 치환체가 포함된다. 치환체의 예로는, 예를 들어, 탄소수가 1 내지 약 20 이상, 바람직하게는 1 내지 약 12일 수 있는 알킬, 알킬옥시, 아릴, 아릴옥시, 하이드록시, 하이드록시알킬, 아미노, 아미노알킬, 할로겐 등이 있다. 허용 가능한 치환체는 하나 이상일 수 있고, 적당한 유기 화합물에 대해 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명은 어떠한 방식으로든, 상기 유기 화합물의 허용 가능한 치환체로 제한되지는 않는다.