(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[5]
C07C 47/19

(11) 공개번호 특1991-0019947
(43) 공개일자 1991년12월19일

(21) 출원번호 특1991-0007180
(22) 출원일자 1991년05월03일

(30) 우선권주장 519,273 1990년05월04일 미국(US)
670,876 1991년03월18일 미국(US)

(71) 출원인 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크놀로지 코포레이션 티모시 엔. 비숍
미합중국 코넥티커트 06817-0001 댄버리 올드 릿지버리 로오드 39

(72) 발명자 죤 로버트 브릭스
미합중국 웨스트 버지니아 25314 챨스톤 베드포드 로오드 1522
죤 마이클 마허
미합중국 웨스트 버지니아 25302 챨스톤 하이랜드 로오드 1113
아놀드 마이런 해리슨
미합중국 웨스트 버지니아 25303 사우쓰 챨스톤 쟈네트 플레이스 1621

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사청구 : 없음

(54) 1,3- 디올 및/또는 3-하이드록시알데하이드 제조에 유용한 촉매 및 방법

요약

내용 없음

명세서

[발명의 명칭]

1,3-디올 및/또는 3-하이드록시알데하이드 제조에 유용한 촉매 및 방법

본 건은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

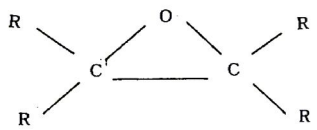
(57) 청구의 범위

청구항 1

에폭사이드, 일산화탄소 및 수소의 배합물을 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키는데 효과적이고, 음이온성 로듐-함유 착물과 친전자체를 함유하는 촉매 조성물의 존재하에, 하나 이상의 1,3-디올 및 3-하이드록시알데히드를 형성시키는데 효과적인 조건하에서 접촉시킴을 특징으로 하여, 1,3-디올 또는 3-하이드록시알데히드를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 에폭사이드가 하기 일반식인 방법.



상기식에서, R은 각각 수소, 탄소수 1내지 약 12의 일가 지방족 또는 방향족 그룹, 탄소수 4내지 약6의 이가 지방족 그룹 및 이가의 다른 R과의 결합중에서 선택된다.

청구항 3

제1항에 있어서, 에폭사이드가 에틸렌 옥사이드이고 1,3-디올이 1,3-프로판디옥이며, 3-하이드록시알데하이드가 3-하이드록시프로피온알데히드인 방법

청구항 4

제1항에 있어서, 하이드로포밀화 조건이 3-하이드록시알데히드를 형성시키는데 효과적이고, 상기 방법이1,3-디올을 형성시키는데 효과적인 조건하에서 3-하이드록시알데히드를 수소와 접촉시크는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 접촉시킨지 2시간후에 약 50%이상이 잔류하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 촉매 조성물이 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키기에 효과적인 양의 H^+이온을 추가로 함유하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 인-함유 리간드를 함유하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 인 및 산소를 함유하는 리간드를 함유하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 포스파이트 리간드를 함유하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 비스-포스파이트 리간드를 함유하는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 일산화탄소 리간드를 추가로 함유하는 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 접촉시키는 동안 존재하는 로듐에 대한 인-함유 리간드의 몰비가 약 0.1내지 약100의 범위인 방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 접촉시키는 동안 존재하는 로듐에 대한 인-함유 리간드의 몰비가 약 0.9내지 약20의 범위인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 촉매 조성물이 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키기에 효과적인 양의 음이온성 성분을 추가로 함유하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 음이온성 성분이 H^+또는 알칼리금속 양이온 이외의 양이온을 함유하고, 음이온성 로듐-함유 착물의 하이드라이드를 탈양성자화시켜 음이온성 로듐-함유 착물을 생성시키기에 충분히 염기성인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 음이온성 성분이 주기표의 Va족 또는 VIa족의 원소를 함유하는 오가노-함유 양이온을 함유하는 방법.

청구항 17

제4항에 있어서, 에폭사이드를 액체 매질의 존재하에 접촉시키는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 액체 매질 및 3-하이드록시알데하이드가 서로 접촉되는 액체 매질-풍부 상 및 3-하이드록시알데하이드-풍부 상을 형성하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 액체 매질-풍부 상으로 부터 3-하이드록시알데하이드-풍부 상을 분리시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 분리된 3-하이드록시알데하이드-풍부상을 수소와의 접촉단계에 사용하는 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 액체 매질을 탄화수소 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 액체 매질을 방향족 탄화수소 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

청구항 23

액체매질, 에폭사이드,일산화탄소 및 수소의 배합물;및 에폭사이드으 하이드로포밀화를 촉진시키는데 효과적이고, 리간드-함유 음이온성 로듐-함유 착물 및 친전자체를 함유하는 촉매 조성물을 함유하는 반응 혼합물을, 에폭사이드의 하이드로포밀화속도 및 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택 도중 하나 이상을 증진시키기에 효과적인 양의 촉진제 성분의 존재하에, 하나 이상의 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드를 형성시키는데 효과적인 조건하에 접촉시킴으로 특징으로 하여 1,3-디올 또는 3-하이드록시알데하이드를 제조하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 접촉 조건에서 반응 혼합물 중에 촉진제 성분의 물 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가(equi

valent)pH가 약 1내지 약 12의 범위가 되는 농도인 방법.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 반응 조건에서 반응 혼합물중의 촉진제 성분의 물 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰 농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가pH가 약 1.6내지 약 10.7의 범위가 되는 농도인 방법.

청구항 26

제23하에 있어서 촉진제 성분이 (a) 질소-함유 화합물, (b)하이드록실 그룹-함유 화합물, (c)카복실 그룹- 함유 화합물, (d)양성자산 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 함유하는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 촉진제의 성분이 (a),(b),(C)및 (d)중 2개 이상인 성분 하나 이상을 함유하는 방법.

청구항 28

제23항에 있어서, 촉진제 성분이 에폭사이드의 하이드로포밀화 속도를 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 방법.

청구항 29

제23항에 있어서, 촉진제 성분이 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택도를 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 방법.

청구항 30

제23항에 있어서, 촉진제 성분을 트리에탄올아민, 2,6-루티딘, 벤즈이미다졸, 2-메틸아미다졸, 비페놀, 카테콜, 이소프탈산, 피콜린산, 아세트산, p-에톡시벤조산, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

청구항 31

에폭사이드, 일산화탄소 및 수소의 배합물을 함유하는 반응 혼합물을, 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키는데 효과적이고 리간드-함유 로듐-함유 착물및 착물을 음이온성으로 만들기에 충분한 염기성을 가지며 H^+이외의 양이온을 함유하는 이온성 성분을 함유하는 촉매 조성물, 및 에폭사이드의 하이드로포밀화 속도 및 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택도중 하나 이상을 증진시키에 효과적인 양의 촉진제 성분의 존재하에서 1,3-디올 및 3-하이드록시하이드 중 하나 이상을 형성시키는데 효과적인 조건에서 접촉시킴을 특징으로 하여 1,3-디올 또는 3-하이드록시알데하이드를 제조하는 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 반응 조건에서 반응 혼합물중의 촉진제 성분의 물 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰 농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가pH가 약 1내지 약 12의 범위가 되는 농도인 방법.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 반응 조건에서 반응 혼합물중의 촉진제 성분의 물 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰 농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가pH가 약 1.6내지 약 10.7의 범위가 되는 농도인 방법.

청구항 34

제31항에 있어서, 촉진제 성분이 (a)질소-함유 화합물,(b)하이드록실 그룹-함유 화합물,(c)카복실 그룹-함유 화합물,(d)양성자산 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 함유하는

방법.

청구항 35

제26항에 있어서, 촉진제의 성분이 (a),(b),(C)및 (d)중 2개 이상인 성분 하나 이상을 함유하는 방법.

청구항 36

제31항에 있어서, 촉진제 성분이 에폭사이드의 하이드로포밀화 속도를 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 방법.

청구항 37

제31항에 있어서, 촉진제 성분이 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택도를 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 방법.

청구항 38

제31항에 있어서, 촉진제 성분을 트리에탄올아민, 2,6-루티딘, 벤즈이미다졸, 2-메틸아미다졸, 비페놀, 카테콜, 이소프탈산, 피콜린산, 아세트산, p-에톡시벤조산, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

청구항 39

제31항에 있어서, 촉매 조성물이 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키기에 효과적인 양의 H^+이온을 함유하는 방법.

청구항 40

제31항에 있어서, 음이온성 성분이 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키기에 효과적인 양을 함유하는 방법.

청구항 41

제31항에 있어서, 음이온성 성분이 주기표의 Va족 또는 VIa족의 원소를 함유하는 오가노-함유 양이온을 함유하는 방법.

청구항 42

액체매질; 인 및 산소- 함유 리간드를 함유하는 음이온성 로듐-함유 착물; 음이온성 로듐-함유 착물에 공유적으로 결합된 H^+이외의 H^+및 H^+이외의 양이온을 함유하는 , 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키는 촉매활성을 갖는 조성물

청구항 43

제42항에 있어서, 조성물을 에폭사이드의 하이드로포밀화 조건에서 2시간 동안 접촉시킨 후 음이온성 로듐-함유 착물이 약50%이상이 잔류하는 조성물.

청구항 44

제42항에 있어서, 로듐에 대한 인 및 산소-함유 리간드의 몰비가 약 0.1내지 약 100의 범위인 조성몰.

청구항 45

제42항에 있어서, 로듐에 대한 인 및 산소-함유 리간드의 몰비가 약 0.9내지 약 20의 범위인 조성몰.

청구항 46

제42항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 하나 이상의 포스파이트 리간드를 함유하는 조성물.

청구항 47

제42항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 비스-포스파이트 리간드를 함유하는 조성물.

청구항 48

제42항에 있어서, 음이온성 성분이 주기표의 Va족 또는 VIa족의 원소를 함유하는 오가노-함유 양이온을 함유하는 방법.

청구항 49

액체매질; 인 및 산소- 함유 리간드를 함유하는 음이온성 로듐-함유 착물; 음이온성 로듐-함유 착물에 공유적으로 결합된 H^+이외의 H^+및 H^+이외의 양이온을 함유하는 , 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키는 촉매활성을 갖는 조성물

청구항 50

제49항에 있어서, 로듐에 대한 인 및 산소-함유 리간드의 몰비가 약 0.1내지 약 100의 범위인 조성몰.

청구항 51

제49항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 하나 이상의 포스파이트 리간드를 함유하는 조성물.

청구항 52

제49항에 있어서, H이외의 양이온이 오가노-함유 양이온인 조성물

청구항 53

액체매질;라듐 공급원;리간드 공급원;및 에폭사이드의 하이드로포밀화 조건에서, 로듐 공급원으로부터의 로듐 및 리간드 공급원으로부터의 인 및 산소-함유 리간드를 함유하는 음이온성 로듐-함유 착물의 형성을 촉진시키기에 효과적인 양의 음이온성 성분을 함유하고, 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키는 촉매적 활성을 갖는, 에폭사이드의 하이드로포밀화 촉매 조성물을 위한 전구체로서 유용한 조성물.

청구항 54

제53항에 있어서, 음이온성 성분이 음이온성 로듐-함유 착물의 하이드라이드를 에폭사이드 하이드로포밀화 조건에서 탈양성화시키기에 충분히 염기성을 지니는 조성물.

청구항 55

제53항에 있어서, 리간드 공급원이 포스파이트 리간드를 제공하는 조성물.

청구항 56

제53항에 있어서,이온성 성분이 오가노-함유 양이온을 함유하는 방법.

청구항 57

액체매질;리간드- 함유 음이온성 로듐- 함유 착물;음이온성 로듐-함유착물에 공유적으로 결합된 H^+이 외의 H^+: 및 에폭사이드의 하이드로포밀화속도 및 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택 도중 하나 이상을 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 촉진제 성분을 함유하는, 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키는 촉매적 활성을 갖는 조성물.

청구항 58

제57항에 있어서, 상기 반응 조건에서 반응 혼합물중의 촉진제 성분의 몰 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰 농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가pH가 약 1내지 약 12의 범위가 되는 농도인 조성물.

청구항 59

제57항에 있어서, 상기 반응 조건에서 반응 혼합물중의 촉진제 성분의 몰 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰 농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가pH가 약 1.6내지 약 10.7의 범위가 되는 농도인 조성물.

청구항 60

제57항에 있어서, 촉진제 성분이 (a)질소-함유 화합물,(b)하이드록실 그룹-함유 화합물,(c)카복실 그룹-함유 화합물,(d)양성자산 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 함유하는 조성물

청구항 61

제60항에 있어서, 촉진제의 성분이 (a),(b),(C)및 (d)중 2개 이상인 성분 하나 이상을 함유하는 방법.

청구항 62

제57항에 있어서, 촉진제 성분이 에폭사이드의 하이드로포밀화 속도를 촉진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 조성물.

청구항 63

제57항에 있어서, 촉진제 성분이 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택도를 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 조성물.

청구항 64

제57항에 있어서, 촉진제 성분을 트리에탄올아민, 2,6-루티딘, 벤즈이미다졸, 2-메틸아미다졸, 비페놀, 카페놀, 이소프탈산, 피콜린산, 아세트산, p-에톡시벤조산, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택하는 조성물.

청구항 65

리간드-함유 로듐-함유착물; 상기 착물을 음이온성을 만들기에 충분한 염기성을 갖고 있는 H^+이외의 양이온을 함유하는 이온성 성분 :및 에폭사이드의 하이드로포밀화속도 및 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택 도중 하나 이상을 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 촉진제 성분을 함유하는, 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키는 촉매적 활성을 갖는 조성물.

청구항 66

제65항에 있어서, 상기 접촉 조건에서 반응 혼합물중의 촉진제 성분의 몰 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰 농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가pH가 약 1내지 약 12의 범위가 되는 농도인 조성물.

청구항 67

제65항에 있어서, 상기 접촉 조건에서 반응 혼합물중의 촉진제 성분의 몰 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰 농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가pH가 약 1.6내지 약 10.7의 범위가 되는 농도인 조성물.

청구항 68

제65항에 있어서, 촉진제 성분이 (a)질소-함유 화합물,(b)하이드록실 그룹-함유 화합물,(c)카복실 그룹-함유 화합물,(d)양성자산 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 함유하는 조성물

청구항 69

제68항에 있어서, 촉진제의 성분이 (a),(b),(C)및 (d)중 2개 이상인 성분 하나 이상을 함유하는 방법.

청구항 70

제65항에 있어서, 촉진제 성분이 에틸렌 옥사이드의 하이드로포밀화 속도를 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 조성물.

청구항 71

제65항에 있어서, 촉진제 성분이 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택도를 증진시키기에 효과적인 양으로 존재하는 조성물.

청구항 72

제57항에 있어서, 촉진제 성분을 트리에탄올아민, 2,6-루티딘, 벤즈이미다졸, 2-메틸아미다졸, 비페놀, 카페놀, 이소프탈산, 피콜린산, 아세트산, p-에톡시벤조산, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택하는 조성물.

청구항 73

제65항에 있어서, H이외의 양이온이 오가노-함유 양이온인 조성물

청구항 74

액체매질;라듐 공급원;리간드 공급원;및 이온성 성분을, 인 및 산소를 함유하는 하나이상의 리간드를 함유하고 에폭사이드의 하이드로포밀화를 촉진시키는데 환성을 갖는, 음이온성 로듐-함유착물을 생성시키는데 효과적인 조건에서 접촉시킴을 특징으로 하여 로듐-함유 조성물을 제조하는 방법.

청구항 75

제74항에 있어서, 음이온성 로듐-함유 착물이 에폭사이드 하이드로포밀화 조건에서 2시간후에 약 50%이상 잔류하는 방법.

청구항 76

제74항에 있어서,음이온성 성분이 에폭사이드 하이드로포밀화 조건에서 음이온성 로듐-함유 착물의 하이드라이드를 탈양성화시키기에 충분한 염기성을 지닌 음이온을 함유하는 방법.

청구항 77

제74항에 있어서, 에폭사이드의 하이드로포밀화 속도 및 에폭사이드의 1,3-디올 및 3-하이드록시알데하이드에 대한 선택도중 하나 이상을 증진시키기에 효과적인 양의 촉진제 성분의 존재하에 접촉시키는 방법.

청구항 78

제77항에 있어서, 상기 반응 조건에서 반응 혼합물중의 촉진제 성분의 몰 농도가, 단지 촉진제 성분의 동몰 농도만을 함유하는 22℃의 액형 수의 등가pH가 약 1내지 약 12의 범위가 되는 농도인 방법.

청구항 79

제77항에 있어서, 촉진제 성분이 (a)질소-함유 화합물,(b)하이드록실 그룹-함유 화합물,(c)카복실 그룹-함유 화합물,(d)양성자산 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 함유하는 방법.

청구항 80

제77항에 있어서, 촉진제 성분을 트리에탄올아민, 2,6-루티딘, 벤즈이미다졸, 2-메틸아미다졸, 비페놀, 카페놀, 이소프탈산, 피콜린산, 아세트산, p-에톡시벤조산, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택하는 방법.

청구항 81

제74항에 있어서, 일산화탄소 및 수소 중 하나 이상의 존재하에서 접촉시키는 방법.

청구항 82

제74항에 있어서, 리간드 공급원이 포스파이트 리간드를 제공하는 조성물.

청구항 83

제74항에 있어서,음이온성 성분이 주기표의 Va 족 또는 VIa족의 원소를 함유하는 오가노-함유 양이온을 함유하는 방법.

※참고사항: 최초출원 내용에 의하여 공개되는 것임.