

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C07C 69/80	(45) 공고일자 2001년05월 15일
	(11) 등록번호 10-0290220
	(24) 등록일자 2001년02월28일
(21) 출원번호 10-1993-0004235	(65) 공개번호 특1993-0019605
(22) 출원일자 1993년03월 19일	(43) 공개일자 1993년10월 18일
(30) 우선권주장 P4210028.3 1992년03월27일 독일(DE)	
(73) 특허권자	셀라네제 슈미칼스 오이로페 게엠베하 콜파인더 크리스티안 독일연방공화국 60439 프랑크푸르트 루르기알레 14셀라네제 슈미칼스 오이로 페 게엠베하 스자마이타트 위르겐
(72) 발명자	독일연방공화국 60439 프랑크푸르트 루르기알레 14 헬무트 바르만 독일연방공화국 4236 함민켈른 로스트라세 48 볼프강 그레브 독일연방공화국 4220 딘스라켄 부켄스트라세 160 페터 하이만스 독일연방공화국 4300 에센 카울바흐스트라세 4 페터 라페 독일연방공화국 4220 딘스라켄 아이켄호프 34 위르겐 스자마이타트 독일연방공화국 4230 베셀 툴펜스트라세 15 토마스 뮐러 독일연방공화국 4220 딘스라켄 마르더베크 2 에른스트 비부스 독일연방공화국 4200 오베르하우젠 페르디난트스트라세 77 이병호
(74) 대리인	이병호

**심사관 : 박길재**

**(54) 데실 알콜 혼합물의 제조 방법 및 이에 의해 제조되는 데실 알콜 혼합물로부터 수득가능한 가소제로서의 이성체성 디데실 프탈레이트 혼합물**

**요약**

본 발명은 부타디엔을 하이드로포밀화시켜 알데하이드 혼합물을 수득하고, 이 반응으로부터 분리한 알데하이드 혼합물을 축합시켜 알돌 혼합물을 형성시킨 다음 이 알돌 혼합물을 분리 및 수소화시켜 이성체성 데실알콜의 혼합물을 수득하는 것에 관한 것이다. 프탈산을 사용하여 이성체성 데실 알콜 혼합물을 에스테르화하면 가소제로서 사용되는 이성체성 데실 프탈레이트가 수득된다.

**명세서**

[발명의 명칭]

데실 알콜 혼합물의 제조 방법 및 이에 의해 제조되는 데실 알콜 혼합물로부터 수득가능한 가소제로서의 이성체성 디데실 프탈레이트 혼합물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 이성체성 데실 알콜의 혼합물, 이의 제조방법, 이들 알콜로부터 수득되는 프탈산 에스테르 및 가소제로서의 이의 용도에 관한 것이다.

프탈산의 에스테르는 가소제, 특히 폴리비닐 클로라이드에 대한 가소제로서 대단히 광범위하게 사용된다. 주로 사용되는 알콜 성분은 탄소수 8 내지 10의 1급 알콜이며; 이중 가장 중요한 것은 현재 2-에틸헥사놀이다. 단쇄 알콜의 프탈산 에스테르로는 겔화 성능이 양호한 가소제를 생성하게 된다. 그러나, 이들의 높은 휘발성은 장쇄 화합물에 비해 단점이 된다. 한편, 장쇄 에스테르는 보다 느리게 겔화되며 내한성이 불량하다.

프탈산 에스테르 가소제의 특성은 알콜 분자의 크기 뿐만 아니라 탄소쇄의 축쇄화에 따라 영향을 받는다. 따라서, 축쇄 수가 적은 알콜이, 높은 한냉 유연성으로 인해 특히 고도로 고려되는 에스테르 가소제를 제공하게 된다. 따라서, 분자중에서 실질적으로 선형인 탄소수 8 내지 10의 알콜에 대해 알콜 성분으로서의 중요성이 증가하고 있다. 이들 용도에 대한 예비 조건은 이들이 대량으로 입수될 수 있어야 하며 가격이 합리적이어야 한다는 것이다.

독일연방공화국 특허 제2 855 421호에 따르면, C<sub>9</sub> 알콜의 프탈레이트가 가스제로서 사용되고 있으며, 이는 C<sub>8</sub> 올레핀의 옥소반응, 반응 생성물의 수소화 및 프탈산 무수물을 이용한 C<sub>9</sub> 알콜의 에스테르화로 수득할 수 있다. 전체 올레핀 양의 3 내지 20중량%의 출발 올레핀이 각각의 분자쇄에 이소부탄 골격을 가지며, 3 중량%미만의 올레핀은 4차 탄소를 가지며 90중량% 이상은 n-옥텐, 모노메틸헥텐 및 디메틸헥센으로 존재한다. 또한, 디메틸헥센에 대한 n-옥텐 및 모노메틸헥텐의 총량 비율은 0.8 이상이다.

C<sub>10</sub> 알콜에 기초한 프탈산 에스테르는 유럽 특허원 제03 66 089호의 목적물이다. C<sub>10</sub> 알콜은 부텐 분획의 하이드로포밀화, 생성된 알데하이드 혼합물의 알돌 축합 반응 및 후속적인 수소화 반응으로 수득되는 혼합물 형태로 사용된다.

디데실 프탈레이트 혼합물을 수득하는 다른 방법은 유럽 특허원 제04 24 767호에 기술되어 있다. 에스테르의 제조는 부텐 혼합물의 이량체화, 생성된 옥텐 혼합물의 노나논 혼합물로의 하이드로포밀화 및 수소화, 노나논 혼합물의 탈수반응에 의한 노넨 혼합물 형성 및 노넨 혼합물의 하이드로포밀화 및 수소화에 의한 데카논 혼합물의 형성과 같은 다단계 방법으로 수행한다.

공지된 방법은, 출발물질이 충분한 양으로 입수용이하지 않고/않거나 적절한 가격으로 입수 용이하지 않거나 또는 출발 물질의 알콜로의 전환이 지나치게 비싼공정과 관련되어 있거나, 산업적 규모로 제조를 수행하기 위해 발생하는 경제적 및 기술적 요구 조건을 만족시키지는 못하고 있다.

본 발명의 목적은 따라서, 값싸게 구입할 수 있으며 산업적으로 단순한 방법에 의해 목적하는 알콜로 전환될 수 있는 원료물질로부터 출발하는 방법을 개발하는 것이다.

본 발명은, 부타디엔의 하이드로포밀화로 알데하이드 혼합물을 수득하고, 반응 생성물로부터 생성된 알데하이드 혼합물을 분리한 다음, 알데하이드 혼합물을 축합시켜 알돌 혼합물을 형성시키고, 알돌 혼합물을 분리하고 수소화시켜 이성체성데실 알콜 혼합물을 형성시킴으로써 수득되는 이성체성 데실 알콜의 혼합물을 포함한다.

본 발명에 따른 이성체성 데실 알콜의 혼합물을 제조하기 위한 출발물질인 부타디엔을 부탄 또는 부텐의 탈수소화로 용이하게 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 경유 또는 고급 탄화수소의 열분해에 의해 에틸렌 제조 중에 어쩔 수 없이 상당한 양으로 제조된다. 이는, 예를 들어, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸 피롤리돈과 같은 선택적인 용매를 사용하는 유체-유체 추출에 의한, 열분해 생성물의 C<sub>4</sub> 열분해 절단물로부터 분리된다.

부타디엔은 시판되는 형태로, 즉 적어도 99.5중량%의 순도로 하이드로포밀화에 사용된다. 공액 디올레핀의 하이드로포밀화는 그 자체가 공지되어 있다. 이는 코발트 촉매 및 로듐 촉매의 작용에 수행한다. 코발트 촉매 반응은 문헌[참조: Adkins and Williams, J. Org. Chem. 17, 980, 1952]에 기술되어 있다. 1:1 몰비의 n-발레르알데하이드와 i-발레르알데하이드의 혼합물은 알맞은 비율로 형성된다.

부타디엔의 하이드로포밀화를 로듐 촉매의 존재하에 수행할때 알데하이드 수율이 상당히 더 높아진다. 로듐과 3가 인 원자를 함유하는 다형거치(multidendate) 리간드와의 착물은 그 자체가 밝혀진바 있다. 이와 같은 촉매에 기초한 방법이, 예를 들어, 유럽 특허 제33 554호에 기술되어 있다.

본 발명에 있어서, 바람직한 것은 이중성 2상 시스템 중에서 부타디엔을 하이드로포밀화시키는 것이다. 이는, 예를 들어, 독일연방공화국 특허 제26 27 354호에 기술되어 있다. 이 방법은 출발 올레핀 및 반응 생성물, 및 촉매가 용해되어 있는 수성 상을 함유하는 유기 상의 존재로 구별된다. 사용되는 촉매는 리간드로서의 수용성 포스핀과 수용성 로듐 착물이다. 수용성 포스핀에는 특히 트리아릴포스핀, 트리알킬포스핀 및 알킬디포스핀, 아릴디포스핀 또는 알킬아릴디포스핀이 포함되고 이의 유기 라디칼은 설포산 그룹 또는 카복실 그룹에 의해 치환된다. 이의 제조방법은, 예를 들어, 독일연방공화국 특허 제26 27 354호 및 제259 194호에 공지되어 있다. 반응을 60 내지 150°C, 바람직하게는 90 내지 120°C의 온도 및 0.4 내지 30MPa, 특히 1 내지 10MPa의 압력에서 수행한다. 로듐 농도는 수성 촉매용액을 기준으로 하여 20 내지 2000중량ppm, 바람직하게는 50 내지 500중량ppm이고, 로듐 1몰당 4 내지 100몰의 수용성 포스핀을 사용한다. 수성 상 대 유기 상의 용적비는 0.1 내지 10:1이다.

부타디엔 전환은 상 전이제(가용화제)를 수성 촉매 용액에 가할 경우 현저히 증가한다. 특히, 일반식  $[A-N(R^1R^2R^3)]^+E^-$ 의 양이온성 가용화제(여기서, A는 탄소수 6 내지 25의 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 동일하거나 상이하며 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼이고 E는 특히 설페이트, 테트라플루오로보레이트, 아세테이트, 메토설페이트, 벤젠설포네이트, 알킬벤젠설포네이트, 톨루엔설포네이트, 락테이트 또는 시트레이트이다)가 밝혀졌다.

촉매로서 로듐을 사용한 부타디엔의 하이드로포밀화로 단일상 및 2상 반응시스템 모두에서 대부분 포화된 알데하이드의 혼합물이 고수율로 수득된다. 포화알데하이드 대 불포화 알데하이드의 비는 합성 기체 중의 수소 성분을 변화시킴으로써 광범위하게 변화시킬 수 있다. 수소 부분압이 증가할수록 포화 알데하이드 생성에 유리하다.

알데하이드 혼합물은 n-발레르알데하이드를 90% 이상 함유하고 i-발레르알데하이드, 디알데하이드를 포함한 기타 알데하이드 및 기타 부산물을 부수적 양으로 함유한다 알데하이드 혼합물의 조성물은 포스핀 리간드를 선택함으로써 변화시킬 수 있다. 특히, 리간드로서 수용성 알킬포스핀, 알킬디포스핀 또는 아릴디포스핀을 함유하는 수용성 로듐 촉매를 사용하여 높은 n/i 비를 수득한다.

하이드로포밀화가 종결된 후, 알데하이드 혼합물을 촉매, 미반응 반응물 및 기타 반응 생성물로부터 분리한다. 반응이 균질상에서 일어나는 경우, 종류가 통상적인 분리 방법이다. 하이드로포밀화를 2상 시스템으로 수행하는 경우, 생성물 및 촉매를 단일상 분리에 의해 서로 분리시킬 수 있다. 이 방법을 산업적으로 수행할 경우, 열압착 공정이 없으므로 상당히 간단하고, 또한 종류에 의한 알데하이드 혼합물의 분리보다 상당히 온화하다. 부타디엔의 하이드로포밀화는 사용되는 공정과는 독립적으로 불연속적으로 또는 연속적으로 수행할 수 있다. 사용되는 부타디엔중 소량만이 알데하이드로 전환되고 나머지는 재순환되는

경우 n-발레르알데하이드를 수득하기 위한 선택도가 높아진다.

혼합물로서 존재하는 알데하이드의 알돌 축합은 염기성 촉매를 작용시켜 통상적인 방법으로 수행한다. 예를 들면, 특별한 정제와 같은 알데하이드의 전처리는 필요하지 않다. 사용되는 촉매는 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 금속 수산화물, 특히 나트륨 또는 칼륨 화합물 및 아민, 바람직하게는 3급 아민(예 : 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민 및 트리-n-부틸아민)이다. 60 내지 160°C, 특히 80 내지 130°C의 온도 및 대기압 또는 약 1MPa 이하의 증압이 사용된다. 반응 시간은 수분 내지 수시간이고, 특히 촉매의 종류 및 반응 온도에 좌우된다. n-발레르알데하이드는 반응 속도가 높기 때문에 자신과 이량체화되거나 이성체성 발레르알데하이드와 이량체화되어 데세날이 생성되는 반면; 촉매 C<sub>5</sub> 알데하이드 사이의 축합은 완전히 사라진다.

이어서, 축합에 의해 수득된 알데하이드 혼합물을 수소화하여 데실 알콜 혼합물을 수득한다. 수소는 촉매의 존재하에 공지된 방법으로 가한다. 적합한 촉매는, 예를 들어, 니켈계, 크롬계 또는 구리계 수소화 촉매이다. 수소화 온도는 통상적으로 100 내지 180°C이고 압력은 1 내지 10MPa이다. 데실 알콜 혼합물을 증류시켜 정제한다. 이는 가소제로서 사용되는 프탈산 에스테르 중의 알콜 성분으로서 특히 적합하다. 프탈산 에스테르의 제조방법은 공지되어 있다[참조: Ullmann, Encyclopadie der Technischen Chemie[Encyclopedia of Industrial Chemistry](1979), volume 18, page 536 ff]. 프탈산 무수물을 편리하게는 1단계로 데실 알콜 혼합물과 1:2의 몰비로 반응시킨다. 반응 속도는 촉매 및/또는 반응 온도의 상승에 의해 증가될 수 있다. 에스테르 생성 방향의 평형을 바꾸기 위해, 생성된 물을 반응 혼합물로부터 제거할 필요가 있다.

본 발명에 따라 데실 알콜 혼합물로부터 수득된 프탈레이트는 가소제로서 우수한 냉각 특성이 두드러진다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

부타디엔의 하이드로포밀화를, 리간드로서 설펜화 아릴디포스핀, 알킬디포스핀 또는 알킬아릴디포스핀을 함유하는 촉매로서의 수용성 로듐 착물 화합물 및 물의 존재하에 수행함을 특징으로 하여, 부타디엔을 하이드로포밀화시켜 알데하이드 혼합물을 형성시키고, 반응 생성물로부터 생성된 알데하이드 혼합물을 분리한 다음, 알데하이드 혼합물을 축합시켜 알돌 혼합물을 형성시키고, 알돌 혼합물을 분리하고 수소화시켜 이성체성 데실 알콜 혼합물을 형성시킴으로써 수득되는 이성체성 데실 알콜 혼합물의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 부타디엔의 하이드로포밀화를, 촉매로서의 수용성 로듐-디포스핀 착물 화합물 및 물의 존재하에 60 내지 150°C의 온도 및 0.4 내지 30MPa의 압력에서, 수성 상 대 유기 상의 용적비를 0.1 내지 10:1로 하고, 수성 촉매 용액 중의 로듐 농도를 20 내지 2000ppm으로 하고, 로듐 1몰당 4 내지 100몰의 포스핀을 사용하여 수행함을 특징으로 하는 이성체성 데실 알콜 혼합물의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 촉매 용액이 상 전이 시약을 함유함을 특징으로 하는 이성체성 데실 알콜 혼합물의 제조 방법.

#### 청구항 4

프탈산 또는 프탈산 무수물을 제1항에 따른 이성체성 데실 알콜 혼합물로 에스테르화시켜 수득되는 이성체성 디데실 프탈레이트 혼합물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 가소제로서 유용한 이성체성 디데실 프탈레이트 혼합물.