(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-502646
(P2004-502646A)
(43)公表日　平成16年1月29日(2004.1.29)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C07C 67/58	C07C 67/58		4G069
B01J 31/40	B01J 31/40	Z	4H006
B01J 38/00	B01J 38/00	301J	4H039
C07C 29/136	B01J 38/00	301L	
C07C 31/20	C07C 29/136		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 135 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2001-566802(P2001-566802)
(86)(22)出願日　平成13年3月14日(2001.3.14)
(85)翻訳文提出日　平成14年9月12日(2002.9.12)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/008181
(87)国際公開番号　WO2001/068252
(87)国際公開日　平成13年9月20日(2001.9.20)
(31)優先権主張番号　09/526,638
(32)優先日　平成12年3月15日(2000.3.15)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　591123001
ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスティックス・テクノロジー・コーポレイション
アメリカ合衆国０６８１７コネティカット州ダンバリー、オールド・リッジバリー・ロード３９
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100089901
弁理士　吉井　一男
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された金属－リガンド錯体触媒プロセス

(57)【要約】
本発明は、１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物および１種またはそれ以上のホルミルエステル生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和エステル反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物、極性溶媒および非極性溶媒を含む反応生成物流体から相分離により分離する方法において、（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての極性相の選択性は分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての極性相の選択性は分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての極性相の選択性は分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物、極性溶媒並びに非極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物および該非極性溶媒を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、次の分配係数比Ｅｆ１
【数１】

$$Ef1 = \frac{\text{有機リン・リガンドの分配係数Kp1}}{\text{１種またはそれ以上の生成物の分配係数Kp2}}$$

により表され、該分配係数Ｋｐ１は、抽出後の非極性相中の有機リン・リガンドの濃度に対する抽出後の極性相中の有機リン・リガンドの濃度の比率であり、該分配係数Ｋｐ２は、抽出後の非極性相中の生成物の濃度に対する抽出後の極性相中の生成物の濃度の比率であり、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、次の分配係数比Ｅｆ２
【数２】

$$Ef2 = \frac{\text{有機リン・リガンドの分配係数Kp1}}{\text{１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物の分配係数Kp3}}$$

により表され、該分配係数Ｋｐ１は、上記に定義されたとおりであり、該分配係数Ｋｐ３は、抽出後の非極性相中の有機リン・リガンド分解生成物の濃度に対する抽出後の極性相中の有機リン・リガンド分解生成物の濃度の比率であり、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、次の分配係数比Ｅｆ３

【数３】

$$Ef3 = \frac{\text{有機リン・リガンドの分配係数Kp1}}{\text{1種またはそれ以上の反応副生成物の分配係数Kp4}}$$

により表され、該分配係数Ｋｐ１は、上記に定義されたとおりであり、該分配係数Ｋｐ４は、抽出後の非極性相中の反応副生成物の濃度に対する抽出後の極性相中の反応副生成物の濃度の比率であり、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項２】

１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物並びに極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を非極性溶媒と混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該第１極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物および該非極性溶媒を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項３】

１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、極性溶媒および非極性溶媒の存在下で反応させて、多相反応生成物流体を形成させ、そして（２）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物および該非極性溶媒を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有

機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項４】

１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンドおよび極性溶媒の存在下で反応させて、反応生成物流体を形成させ、（２）該反応生成物流体を非極性溶媒と混合して、多相反応生成物流体を形成させ、そして（３）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物および該非極性溶媒を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項５】

１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物、第１極性溶媒並びに第２極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンド、該第１極性溶媒および該第２極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項６】

１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物並びに第１極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を第２極性溶媒と混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンド、該第１極性溶媒および該第２極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項７】

１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、第１極性溶媒および第２極性溶媒の存在下で反応させて、多相反応生成物流体を形成させ、そして（２）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンド、該第１極性溶媒および該第２極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項８】

１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンドおよび第１極性溶媒の存在下で反応させて、反応生成物流体を形成させ、（２）該反応生成物流体を第２極性溶媒と混合して、多相反応生成物流体を形成させ、そして（３）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンド、該第１極性

溶媒および該第２極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項９】

１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物並びに極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項１０】

１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンドおよび極性溶媒の存在下で反応させて、多相反応生成物流体を形成させ、そして（２）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より

大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法。

【請求項１１】

１種またはそれ以上の不飽和エステルがウンデセン酸のエステルを含み、しかも該ウンデセン酸のエステルがヒマシ油から誘導される、請求項１に記載の方法。

【請求項１２】

極性溶媒が、ニトリル、ラクトン、アルカノール、環状アセタール、ピロリドン、ホルムアミド、スルホキシドおよびそれらの混合物から選択され、そして非極性溶媒が、アルカン、シクロアルカン、アルケン、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミン、芳香族化合物、シラン、シリコーン、二酸化炭素およびそれらの混合物から選択される、請求項１に記載の方法。

【請求項１３】

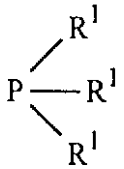
極性溶媒が、プロピオニトリル、１，３－ジオキソラン、３－メトキシプロピオニトリル、１－メチル－２－ピロリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、２－メチル－２－オキサゾリン、アジポニトリル、アセトニトリル、イプシロンカプロラクトン、グルタロニトリル、３－メチル－２－オキサゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホランおよびそれらの混合物から選択され、そして非極性溶媒が、プロパン、２，２－ジメチルプロパン、ブタン、２，２－ジメチルブタン、ペンタン、イソプロピルエーテル、ヘキサン、トリエチルアミン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、イソブチルイソブチレート、トリブチルアミン、ウンデカン、２，２，４－トリメチルペンチルアセテート、イソブチルヘプチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタン、シクロヘキサン、イソブチルベンゼン、ｎ－ノニルベンゼン、ｎ－オクチルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、ｐ－キシレン、エチルベンゼン、１，３，５－トリメチルベンゼン、ｍ－キシレン、トルエン、ｏ－キシレン、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘプタデカナールおよびそれらの混合物から選択される、請求項１２に記載の方法。

【請求項１４】

金属－有機リン・リガンド錯体触媒が、式により表される有機リン・リガンドすなわち

（ｉ）式

【化１】

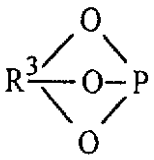


〔ここで、R^1 は、同じまたは異なりそして１個から２４個の炭素原子またはそれ以上を含有する置換または未置換一価炭化水素基を表す〕

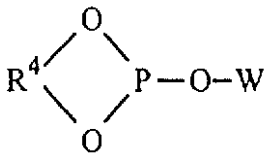
により表されるトリオルガノホスフィン・リガンド、

（ｉｉ）式

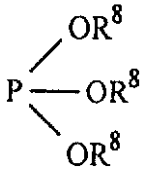
【化２】



〔ここで、Ｒ^{3}は、４から４０個の炭素原子またはそれ以上を含有する置換または未置換三価炭化水素基を表す〕
により表されるモノオルガノホスファイト、
（ｉｉｉ）式
【化３】

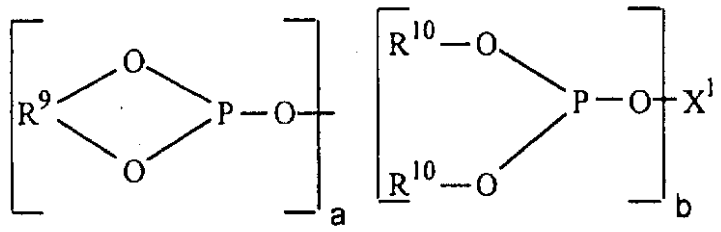


〔ここで、Ｒ^{4}は、４から４０個の炭素原子またはそれ以上を含有する置換または未置換二価炭化水素基を表し、そしてＷは、１から１８個の炭素原子またはそれ以上を含有する置換または未置換一価炭化水素基を表す〕
により表されるジオルガノホスファイト、
（ｉｖ）式
【化４】



〔ここで、各Ｒ^{8}は、同じまたは異なりそして置換または未置換一価炭化水素基を表す〕
により表されるトリオルガノホスファイト、および
（ｖ）式

【化５】



〔ここで、X^1は、２から４０個の炭素原子を含有する置換または未置換ｎ価炭化水素架橋基を表し、各R^9は、同じまたは異なりそして４から４０個の炭素原子を含有する二価炭化水素基を表し、各R^{10}は、同じまたは異なりそして１から２４個の炭素原子を含有する置換または未置換一価炭化水素基を表し、ａおよびｂは、同じまたは異なり得そして各々０ないし６の値を有し、但しａ＋ｂの和が２ないし６でありかつｎがａ＋ｂに等しいことを条件とする〕
により表されるところの、２個またはそれ以上の第３級（三価）リン原子を含有するオルガノポリホスファイト
で錯化されたロジウムを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１５】
回分的にまたは連続的に発生された反応混合物であって、（１）１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体、
（２）所望により、１種またはそれ以上の置換または未置換不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体、並びに
（３）所望により、ヒマシ油および／またはその誘導体
を含み、しかも成分（１）対成分（２）および（３）の和の重量比が約０．１より大きく、そして成分（３）対成分（１）および（２）の和の重量比が約０ないし約１００である反応混合物。
【請求項１６】
１種またはそれ以上の置換または未置換生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を含む反応混合物であって、該反応混合物が請求項３に記載の方法により製造される反応混合物。
【請求項１７】
１種またはそれ以上のホルミルエステルを誘導体化することを更に含み、しかも誘導体化反応が水素化、エステル化、エーテル化、アミノ化、アルキル化、脱水素、還元、アシル化、縮合、カルボキシル化、カルボニル化、酸化、環化、還元的アミノ化、シリル化、加水分解、重合、共重合およびそれらの許容組合わせを含む、請求項３に記載の方法。
【請求項１８】
１種またはそれ以上のホルミルエステルを所望により還元的アミノ化触媒の存在下で還元的アミノ化に付して１種またはそれ以上のアミノエステルを生成させ、該１種またはそれ以上のアミノエステルを所望により加水分解触媒の存在下で加水分解に付して１種またはそれ以上のアミノ酸を生成させ、そして該１種またはそれ以上のアミノ酸を重合に付して１種またはそれ以上のポリアミドを生成させることを更に含む、請求項３に記載の方法。
【請求項１９】
１種またはそれ以上のホルミルエステルを所望により酸化触媒の存在下で酸化に付して１種またはそれ以上のアシドエステルを生成させ、該１種またはそれ以上のアシドエステルを所望により加水分解触媒の存在下で加水分解に付して１種またはそれ以上の二酸を生成させ、そして該１種またはそれ以上の二酸を１種またはそれ以上のジアミンとの共重合に

付して１種またはそれ以上のポリアミドを生成させることを更に含む、請求項３に記載の方法。
【請求項２０】
１種またはそれ以上のホルミルエステルを所望により水素化触媒の存在下で水素化に付して１種もしくはそれ以上のエステルアルコールおよび／または１種もしくはそれ以上のジオールを生成させることを更に含む、請求項３に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
発明の概要
技術分野
本発明は、改良された金属－有機リン・リガンド錯体触媒プロセスに関する。一層特に、本発明は、金属－有機リン・リガンド錯体触媒方法であって、所望生成物が有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物と共に相分離により反応生成物流体から選択的に抽出および分離され得る方法に関する。
発明の背景
金属－有機リン・リガンド錯体触媒の存在下で１種またはそれ以上の反応剤を反応させることにより様々な生成物が生成され得ることは、当該技術において知られている。しかしながら、触媒および有機リン・リガンドの安定化は、依然として当該技術の主要関心事のままにある。明らかに、触媒安定性は、いかなる触媒の使用においても重要問題である。高価な金属触媒の望ましくない反応に因る触媒または触媒活性の損失は、所望生成物の生成に有害であり得る。更に、生成物の生産コストは明らかに、触媒の生産性が減少するとき増加する。
【０００２】
例えば、金属－有機リン・リガンド錯体触媒ヒドロホルミル化方法の有機リン・リガンド分解および触媒失活の原因は、部分的には、蒸発中に存在する蒸発器条件、例えば反応生成物混合物からのアルデヒド生成物の分離および回収において用いられる蒸発における蒸発器条件に因る。該方法のアルデヒド生成物の分離を容易にするために蒸発器を用いる場合、ヒドロホルミル化中に用いられるよりも高い温度および低い一酸化炭素分圧の過酷な環境が作られ、そして有機リン促進ロジウム触媒がかかる蒸発器条件下に置かれるとき、この触媒は時間と共に加速速度で失活するということが分かった。更に、この失活はたぶん、不活性なまたは活性の劣るロジウム種の形成により引き起こされると信じられる。かかることは、一酸化炭素分圧が非常に低いかまたは不存在である場合特に明らかである。ロジウムはかかる蒸発器条件への長期暴露下で沈殿しやすくなる、ということも観察された。
【０００３】
例えば、蒸発器中に存在するような過酷な条件下で、活性触媒（ヒドロホルミル化条件下で、ロジウム、有機リン・リガンド、一酸化炭素および水素の錯体を含むと信じられる）はその配位一酸化炭素の少なくともいくらかを失い、それによりかかる触媒的に不活性なまたは活性の劣るロジウムの形成経路をもたらすと理論化される。従って、蒸発器中の過酷な分離条件下で起こるような有機リン・リガンドの分解および触媒の失活を防ぐおよび／または減らすための成功的方法は、当該技術にとって高度に望ましい。
【０００４】
金属－有機リン・リガンド錯体触媒ヒドロホルミル化方法の有機リン・リガンド分解および触媒失活は、蒸発器条件以外のプロセス条件下で起こり得る。反応生成物流体中における有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物の蓄積は該方法に有害な影響を及ぼし得、例えば、触媒効率、原料転化度および生成物選択度を減少し得る。従って、反応生成物流体中における有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物のかかる蓄積を防ぐおよび／または減らすための成功的方法は、当該技術において高度に望ましい。
発明の開示
金属－有機リン・リガンド錯体触媒方法において、所望生成物が有機リン・リガンド分解

生成物および反応副生成物と共に相分離により反応生成物流体から選択的に抽出および分離され得る、ということが今般見出された。本発明の実施により、所望生成物を有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物と共に、蒸発分離およびそれに関連した過酷な条件を用いる必要なしに、反応生成物流体から分離することが今や可能である。本発明は、蒸発分離での過酷な条件下で起こるような有機リン・リガンドの分解および触媒の失活を防ぐおよび／または減らす高度に望ましい分離方法を提供する。本発明はまた、反応生成物流体中における有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物の蓄積を防ぐおよび／または減らす高度に望ましい分離方法を提供する。

【０００５】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物、極性溶媒並びに非極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物および該非極性溶媒を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、次の分配係数比Ｅｆ１

【０００６】

【数４】

$$Ef1 = \frac{\text{有機リン・リガンドの分配係数 Kp1}}{\text{１種またはそれ以上の生成物の分配係数 Kp2}}$$

【０００７】

により表され、該分配係数Ｋｐ１は、抽出後の非極性相中の有機リン・リガンドの濃度に対する抽出後の極性相中の有機リン・リガンドの濃度の比率であり、該分配係数Ｋｐ２は、抽出後の非極性相中の生成物の濃度に対する抽出後の極性相中の生成物の濃度の比率であり、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、次の分配係数比Ｅｆ２

【０００８】

【数５】

$$Ef2=\frac{\text{有機リン・リガンドの分配係数Kp1}}{\text{1種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物の分配係数Kp3}}$$

【０００９】
により表され、該分配係数Ｋｐ１は、上記に定義されたとおりであり、該分配係数Ｋｐ３は、抽出後の非極性相中の有機リン・リガンド分解生成物の濃度に対する抽出後の極性相中の有機リン・リガンド分解生成物の濃度の比率であり、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、次の分配係数比Ｅｆ３
【００１０】
【数６】

$$Ef3=\frac{\text{有機リン・リガンドの分配係数Kp1}}{\text{1種またはそれ以上の反応副生成物の分配係数Kp4}}$$

【００１１】
により表され、該分配係数Ｋｐ１は、上記に定義されたとおりであり、該分配係数Ｋｐ４は、抽出後の非極性相中の反応副生成物の濃度に対する抽出後の極性相中の反応副生成物の濃度の比率であり、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。
【００１２】
本発明は部分的に、１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物並びに極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を非極性溶媒と混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該第１極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物および該非極性溶媒を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、

そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。

【００１３】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、極性溶媒および非極性溶媒の存在下で反応させて、多相反応生成物流体を形成させ、そして（２）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物および該非極性溶媒を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。

【００１４】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンドおよび極性溶媒の存在下で反応させて、反応生成物流体を形成させ、（２）該反応生成物流体を非極性溶媒と混合して、多相反応生成物流体を形成させ、そして（３）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物および該非極性溶媒を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。

【００１５】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有

機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物、第１極性溶媒並びに第２極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンド、該第１極性溶媒および該第２極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。

【００１６】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物並びに第１極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を第２極性溶媒と混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンド、該第１極性溶媒および該第２極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。

【００１７】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、第１極性溶媒および第２極性溶媒の存在下で反応させて、多相反応生成物流体を形成させ、そして（２）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンド、該第１極性溶媒および該第２極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リ

ン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。

【００１８】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンドおよび第１極性溶媒の存在下で反応させて、反応生成物流体を形成させ、（２）該反応生成物流体を第２極性溶媒と混合して、多相反応生成物流体を形成させ、そして（３）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンド、該第１極性溶媒および該第２極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。

【００１９】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物、並びに１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンド、該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物、該１種またはそれ以上の生成物並びに極性溶媒を含む反応生成物流体から分離する方法において、該方法が（１）該反応生成物流体を混合して、相分離により該１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む極性相並びに該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、該１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む非極性相を得、そして（２）該非極性相を該極性相から回収することをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５

より大きい値である方法にも関する。

【００２０】

本発明は部分的に、１種またはそれ以上の生成物であって１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む生成物を生成させる方法であって、（１）１種またはそれ以上の不飽和反応体であって１種またはそれ以上の不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を含む不飽和反応体を金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンドおよび極性溶媒の存在下で反応させて、多相反応生成物流体を形成させ、そして（２）該多相反応生成物流体を分離して、１種またはそれ以上の未反応不飽和反応体、該金属－有機リン・リガンド錯体触媒、該所望により遊離有機リン・リガンドおよび該極性溶媒を含む少なくとも１つの極性相並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物および該１種またはそれ以上の生成物を含む少なくとも１つの非極性相を得ることをを含み、しかも（ｉ）該１種またはそれ以上の生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ１により表され、そして該Ｅｆ１は約２．５より大きい値であり、（ｉｉ）該１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ２により表され、そして該Ｅｆ２は約２．５より大きい値であり、そして（ｉｉｉ）該１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての該有機リン・リガンドについての該少なくとも１つの極性相の選択性は、請求項１において定義された分配係数比Ｅｆ３により表され、そして該Ｅｆ３は約２．５より大きい値である方法にも関する。

【００２１】

詳細な記載

本発明の方法は不整または非不整であり得（好ましい方法は非不整である）、またいかなる連続または半連続様式にても行われ得る。抽出および分離は本発明の決定的に重要な特徴であり、そして本明細書に記載されているように行われ得る。本発明において用いられる加工技法は、これまで慣用方法において用いられる公知の加工技法のいずれかに相当し得る。同様に、反応成分および触媒の添加の態様または順序もまた決定的には重要でなく、いかなる慣用様式にても成し遂げられ得る。本明細書において用いられる場合、用語「反応生成物流体」は、ある量の次のもののいずれか一つまたはそれ以上を含有する反応混合物（しかしそれに限定されない）を包含するよう意図されている。すなわち、（ａ）金属－有機リン・リガンド錯体触媒、（ｂ）遊離有機リン・リガンド、（ｃ）反応において形成された生成物、有機リン・リガンド分解生成物および副生成物、（ｄ）未反応反応剤、および（ｅ）溶媒。

【００２２】

本発明の実施により、１種またはそれ以上の生成物、有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物を、蒸発分離およびそれに関連した過酷な条件を用いる必要なしに、金属－有機リン・リガンド錯体触媒および未反応反応体から抽出および分離することが今や可能である。本明細書において用いられる場合、用語「有機リン・リガンド分解生成物」は、遊離有機リン・リガンドおよび金属で錯化された有機リン・リガンドの分解から生じるいかなるおよびすべての生成物、たとえばリンを含有する酸、アルデヒド酸、等を包含するよう意図されているが、しかしそれらに限定されない。本明細書において用いられる場合、用語「反応副生成物」は、１種またはそれ以上の生成物を与えるべき１種またはそれ以上の反応剤の反応から生じるいかなるおよびすべての副生成物、たとえば生成物ダイマー、生成物トリマー、異性化生成物、水素化生成物、等を包含するよう意図されているが、しかしそれらに限定されない。

ヒドロホルミル化工程または段階

ヒドロホルミル化方法は、１種またはそれ以上の置換または未置換不飽和エステル例えば１０－ウンデセン酸のエステルのようなウンデセン酸のエステルを１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステル例えば１１－ホルミルウンデカノエートのようなホル

ミルウンデカノエートに１つまたはそれ以上の工程または段階にて転化することを伴う。本明細書において用いられる場合、用語「ヒドロホルミル化」は、１種またはそれ以上の置換または未置換不飽和エステル例えばウンデセン酸のエステルを１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステル例えばホルミルウンデカノエートに転化することを伴うあらゆる許容ヒドロホルミル化方法を包含するよう意図されているが、しかしそれらに限定されない。一般に、ヒドロホルミル化工程または段階は、ヒドロホルミル化触媒の存在下で１種またはそれ以上の置換または未置換不飽和エステル例えばウンデセン酸のエステルを一酸化炭素および水素と反応させて、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステル例えばホルミルウンデカノエートを生成させることを含む。好ましい方法は、触媒液再循環ヒドロホルミル化方法を伴うものである。

【００２３】

一般に、かかる触媒液再循環ヒドロホルミル化方法は、触媒およびリガンドについての溶媒も含有する液状媒質中で金属－有機リン・リガンド錯体触媒の存在下でオレフィン不飽和化合物を一酸化炭素および水素と反応させることによるアルデヒドの生成を伴う。好ましくは、遊離有機リン・リガンドもまた、液状ヒドロホルミル化反応媒質中に存在する。再循環手順は、一般に、触媒およびアルデヒド生成物を含有する液状反応媒質の一部をヒドロホルミル化反応器（すなわち、反応ゾーン）から連続的または間欠的のどちらかにて取り去り、そしてそれからアルデヒド生成物を本発明の分離技法に従って回収することを伴う。

【００２４】

好ましい具体的態様において、本発明において用いられ得るヒドロホルミル化反応混合物は、少なくともいくらかの量の４つの異なる主成分すなわちアルデヒド生成物、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、遊離有機リン・リガンド、並びに該触媒および該遊離リガンドについての有機可溶化剤例えば極性溶媒を含有するところの、いずれかの相当するヒドロホルミル化方法から誘導されたいかなる混合物をも包含し、しかして該成分は、該ヒドロホルミル化反応混合物出発物質が誘導され得るヒドロホルミル化方法により用いられたおよび／または生成されたものに相当する。本発明において用いられ得るヒドロホルミル化反応混合物組成物は、小量の追加成分（ヒドロホルミル化方法において意図的に用いられたかまたは該方法中にその場で形成されたかのどちらかであるもののような）を含有し得そして通常含有する。やはり存在し得るかかる成分の例は、未反応のオレフィン出発物質、一酸化炭素および水素ガス、並びにその場で形成されるタイプの生成物（オレフィン出発物質に対応する飽和炭化水素および／または未反応異性化オレフィン並びに高沸点液状アルデヒド縮合副生成物のような）、並びに用いられる場合の他の不活性な補助溶媒（例えば、非極性溶媒）タイプの物質または炭化水素添加剤を包含する。

【００２５】

本発明のヒドロホルミル化方法（および他の適当な方法）において用いられ得る置換または未置換オレフィン反応体は、ウンデセン酸の光学的に活性な（プロキラルおよびキラル）および光学的に不活性な（アキラル）エステルの両方を包含する。かかるオレフィン不飽和化合物は、末端または内部不飽和であり得、また直鎖状、分岐鎖状または環状構造を有し得並びにオレフィン混合物であり得る。更に、２種またはそれ以上の異なるオレフィン不飽和化合物の混合物は、所望される場合出発物質として用いられ得る。好ましくは、ウンデセン酸のエステルはヒマシ油から、アルコールでトリグリセライドをエステル交換しそして続いて生じたリシノール酸エステルを熱分解してヘプタナールおよび１０－ウンデセン酸の所望エステルを生じせしめることにより製造される。その代わりに、ウンデセン酸のエステルはヒマシ油から、ヒマシ油をクラッキングして３当量のヘプタナールおよび１当量の三不飽和を有するトリグリセライドを得そしてこれが１０－ウンデセン酸の所望エステルにヒドロホルミル化され得ることにより製造される。例えば、Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ，Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，第４版，１９９６，Ｖｏｌ．５，ｐｐ．３０２～３２０参照。

【００２６】

好ましい不飽和反応体は、不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体を包含する。本明細書において用いられる場合、不飽和エステルの誘導体は、例えば、不飽和酸および該不飽和酸の塩を包含する。本発明は、不飽和エステルのこれらの許容誘導体により決して限定されるようには意図されていない。

【００２７】

好ましい不飽和エステルは、式

$CH_2=CH-(CH_2)_7-CH_2-C(O)-OR$

〔ここで、Ｒは、水素、当該不飽和エステルを極性溶媒に混和可能にするのにかつ当該ホルミルエステルを非極性溶媒に混和可能にするのに充分な炭素原子数を有する置換または未置換炭化水素である〕

により表されるウンデセン酸のエステルを包含する。典型的には、Ｒは、約６または７から約３０個の炭素原子を含有する。

【００２８】

適当な置換および未置換オレフィン出発物質の例示的なものは、Ｂｅｉｌｓｔｅｉｎｓ Ｈａｎｄｂｕｃｈ ｄｅｒ Ｏｒｇａｎｉｓｃｈｅｎ Ｃｈｅｍｉｅ，Ｓｐｒｉｎｇｅｒ Ｖｅｒｌａｇ ＫＧ，第４版に記載されているような許容置換および未置換不飽和エステル（ウンデセン酸のエステルを含めて）を包含し、しかしてその適切な部分は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【００２９】

本発明により包含される方法において用いられ得る例示的金属－有機リン・リガンド錯体触媒、並びにそれらの製造方法は当該技術において周知であり、そして下記に挙げられる特許に開示されたものを包含する。一般に、かかる触媒は、かかる参考文献に記載されているように予備形成またはその場で形成され得、そして有機リン・リガンドとの錯化合状態の金属から本質的に成り得る。活性種はまた、該金属に直接的に結合された一酸化炭素および／または水素を含有し得る。

【００３０】

該方法において有用な触媒は、光学的に活性または光学的に不活性であり得る金属－有機リン・リガンド錯体触媒を包含する。金属－有機リン・リガンド錯体を構成する許容金属は、ロジウム（Ｒｈ）、コバルト（Ｃｏ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、オスミウム（Ｏｓ）およびそれらの混合物から選択された８、９および１０族金属を包含し、しかして好ましい金属は、ロジウム、コバルト、イリジウムおよびルテニウム一層好ましくはロジウム、コバルトおよびルテニウム特にロジウムである。他の許容金属は、銅（Ｃｕ）、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）およびそれらの混合物から選択された１１族金属、並びにまたクロム（Ｃｒ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）およびそれらの混合物から選択された６族金属を包含する。６、８、９、１０および１１族からの金属の混合物もまた、本発明において用いられ得る。金属－有機リン・リガンド錯体を構成する許容有機リン・リガンド、並びに遊離有機リン・リガンドは、オルガノホスフィン例えばビスホスフィンおよびトリオルガノホスフィン、並びにオルガノホスファイト例えばモノ、ジ、トリおよびポリオルガノホスファイトを包含する。他の許容有機リン・リガンドは、例えば、オルガノホスホナイト、オルガノホスフィナイト、有機リンアミド、等を包含する。かかるリガンドの混合物は、金属－有機リン・リガンド錯体触媒および／または遊離リガンドにおいて所望される場合用いられ得、そしてかかる混合物は同じでも異なっていてもよい。本発明は、これらの許容有機リン・リガンドまたはそれらの混合物により決して限定されるよう意図されていない。本発明の成功的実施は、単核、二核および／または高多核性の形態にて存在し得る金属－有機リン・リガンド錯体種の正確な構造に依存せず、また基づかない、ということが留意されるべきである。実際、正確な構造は分かっていない。本明細書においていかなる理論または機械論的論考にも縛られるよう意図されないけれども、触媒種はその最も単純な形態においては、用いられる時に有機リン・リガンドおよび一酸化炭素および／または水素との錯化合状態の金属から本質的に成り得ると思える。

【００３１】
本明細書においておよび請求項において用いられる場合の用語「錯体」は、独立的存在の可能な１つまたはそれ以上の電子的に富んだ分子または原子と各々がやはり独立的存在の可能な１つまたはそれ以上の電子的に乏しい分子または原子との結合により形成された配位化合物を意味する。例えば、本発明において用いられ得る有機リン・リガンドは１つまたはそれ以上のリンドナー原子を有し得、しかして各リンドナー原子は１対の利用可能なまたは非共有の電子対を有し、そして各々、独立的にまたはことによると一致して（例えば、キレート化により）金属と配位共有結合を形成することが可能である。一酸化炭素（当然リガンドとしても分類される）もまた、存在しそして金属と錯化され得る。錯体触媒の究極組成物は、追加リガンド、例えば金属の配位部位または核電荷を満たす水素または陰イオンも含有し得る。例示的追加リガンドは、例えば、ハロゲン（Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、アルキル、アリール、置換アリール、アシル、CF_3、C_2F_5、ＣＮ、$(R)_2PO$およびＲＰ（Ｏ）（ＯＨ）Ｏ（ここで、各Ｒは、同じまたは異なりそして置換または未置換炭化水素基例えばアルキルまたはアリールである）、アセテート、アセチルアセトネート、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、ピリジン、$(C_2H_5)_3N$、モノオレフィン、ジオレフィンおよびトリオレフィン、テトラヒドロフラン、等を包含する。錯体種は好ましくは、触媒を毒し得るまたは触媒性能に過度の悪影響を及ぼし得るいかなる追加的有機リガンドまたは陰イオンも含まない、ということが無論理解されるべきである。金属－有機リン・リガンド錯体触媒方法例えばヒドロホルミル化において、活性触媒は金属に直接的に結合されたハロゲンおよび硫黄を含まないことが好ましいけれども、かかることは絶対的に必要であり得ることではない。好ましい錯体は、中心金属およびその周囲のリガンドが中性の種を形成している中性金属錯体を含む。これらの中性金属錯体は、１９９７年５月１日に公表されたＷＯ　９７／１５５４３号に記載されたタイプのイオン性金属錯体から区別されるべきである。好ましい金属－リガンド錯体触媒は、ロジウム－オルガノホスフィン・リガンド錯体触媒およびロジウム－オルガノホスファイトリガンド錯体触媒を包含する。
【００３２】
かかる金属における利用可能な配位部位の数は、当該技術において周知である。かくして、触媒種は、好ましくは１分子の金属例えばロジウム当たり少なくとも１つの錯化有機リン含有分子により特徴づけられるところの、モノマー、ダイマーまたは高核性の形態の錯体触媒混合物を含み得る。例えば、ヒドロホルミル化反応に用いられる好ましい触媒の触媒種は、ヒドロホルミル化反応により用いられる一酸化炭素および水素ガスに鑑みて、有機リン・リガンドに加えて一酸化炭素および水素で錯化され得ると考えられる。
【００３３】
本発明の方法の金属－有機リン・リガンド錯体触媒のリガンドおよび／または遊離リガンドとして働き得るオルガノホスフィンおよびオルガノホスファイトは、アキラル（光学的に不活性な）またはキラル（光学的に活性な）タイプであり得、そして当該技術において周知である。「遊離リガンド」により、錯体触媒の金属例えば金属原子と錯化（連結または結合）されていないリガンドが意味される。本明細書において注目されるように、本発明の方法特にヒドロホルミル化方法は、遊離有機リン・リガンドの存在下で行われ得る。アキラルオルガノホスフィンおよびオルガノホスファイトが好ましい。
【００３４】
金属－オルガノホスフィン錯体触媒のリガンドおよび／または反応混合物出発物質の遊離オルガノホスフィン・リガンドとして働き得るオルガノホスフィンの中に、トリオルガノホスフィン、トリアルキルホスフィン、アルキルジアリールホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、ジシクロアルキルアリールホスフィン、シクロアルキルジアリールホスフィン、トリアラルキルホスフィン、トリアルカリールホスフィン、トリシクロアルキルホスフィンおよびトリアリールホスフィン、アルキルおよび／またはアリールビスホスフィンおよびビスホスフィンモノオキシド、等がある。無論、かかる第３級非イオン性オル

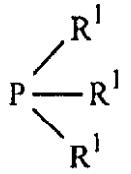
ガノホスフィンの炭化水素基のいずれも、所望される場合、ヒドロホルミル化反応の所望結果に過度に悪影響しないいかなる適当な置換基でも置換され得る。反応に用いられ得るオルガノホスフィン・リガンドおよび／またはそれらの製造方法は、当該技術において公知である。モノ置換イオン性オルガノホスフィン等のある種のイオン性オルガノホスフィンは、置換基が交換して相分離に好ましくないイオン性オルガノホスフィンの混合物を与えるスクランブリングを受ける。本発明の一つの態様においては、オルガノホスフィン・リガンドは、イオン性オルガノホスフィン以外のものであることができる。

【００３５】

例示的トリオルガノホスフィン・リガンドは、式

【００３６】

【化６】



(I)

【００３７】

〔ここで、各R^1は、同じまたは異なりそして置換または未置換一価炭化水素基例えばアルキルまたはアリール基である〕

により表され得る。適当な炭化水素基は、１から２４個の炭素原子またはそれ以上を含有し得る。アリール基上に存在し得る例示的置換基は、例えば、アルキル基、アルコキシ基、－Ｓｉ（R^2）$_3$のようなシリル基、－Ｎ（R^2）$_2$のようなアミノ基、－Ｃ（Ｏ）R^2のようなアシル基、－Ｃ（Ｏ）ＯR^2のようなカルボキシ基、－ＯＣ（Ｏ）R^2のようなアシルオキシ基、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^2）$_2$および－Ｎ（R^2）Ｃ（Ｏ）R^2のようなアミド基、－ＳＯ$_2$$R^2$のようなスルホニル基、－Ｏ$R^2$のようなエーテル基、－ＳＯ$R^2$のようなスルフィニル基、－Ｓ$R^2$のようなスルフェニル基、並びにハロゲン、ニトロ、シアノ、トリフルオロメチルおよびヒドロキシ基、等を包含し、しかしてここで、各R^2は個々に同じまたは異なる置換または未置換一価炭化水素基を表し、但し－Ｎ（R^2）$_2$のようなアミノ置換基において各R^2は一緒になって当該窒素原子と共に複素環式基を形成する二価架橋基も表し得ること並びに－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^2）$_2$および－Ｎ（R^2）Ｃ（Ｏ）R^2のようなアミド置換基においてＮに結合された各R^2はまた水素であり得ることを条件とする。例示的アルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、等を包含する。例示的アリール基は、例えば、フェニル、ナフチル、ジフェニル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ベンゾイルオキシフェニル、カルボエトキシフェニル、アセチルフェニル、エトキシフェニル、フェノキシフェニル、ヒドロキシフェニル、カルボキシフェニル、トリフルオロメチルフェニル、メトキシエチルフェニル、アセトアミドフェニル、ジメチルカルバミルフェニル、トリル、キシリル、等を包含する。

【００３８】

例示的特定オルガノホスフィンは、例えば、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス－ｐ－トリルホスフィン、トリス－ｐ－メトキシフェニルホスフィン、トリス－ｐ－フルオロフェニルホスフィン、トリス－ｐ－クロロフェニルホスフィン、トリス－ジメチルアミノフェニルホスフィン、プロピルジフェニルホスフィン、ｔ－ブチルジフェニルホスフィン、ｎ－ブチルジフェニルホスフィン、ｎ－ヘキシルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、並びに

スルホン化トリフェニルホスフィンの例えば（トリ－ｍ－スルホフェニル）ホスフィンのおよび（ｍ－スルホフェニル）ジフェニル－ホスフィンのアルカリおよびアルカリ土類金属塩、等を包含する。

【００３９】

一層特に、例示的な金属－オルガノホスフィン錯体触媒および例示的な遊離オルガノホスフィン・リガンドは、例えば、米国特許第３，５２７，８０９号、第４，１４８，８３０号、第４，２４７，４８６号、第４，２８３，５６２号、第４，４００，５４８号、第４，４８２，７４９号および第４，８６１，９１８号に開示されているものを包含し、しかしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【００４０】

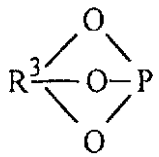
金属－オルガノホスファイト錯体触媒のリガンドおよび／または反応混合物出発物質の遊離オルガノホスファイトリガンドとして働き得るオルガノホスファイトの中に、モノオルガノホスファイト、ジオルガノホスファイト、トリオルガノホスファイトおよびオルガノポリホスファイトがある。本発明において用いられ得るオルガノホスファイトリガンドおよび／またはそれらの製造方法は、当該技術において公知である。

【００４１】

代表的モノオルガノホスファイトは、式

【００４２】

【化７】



(II)

【００４３】

〔ここで、R^3は、三価非環状および三価環状基（例えば、１，２，２－トリメチロールプロパン、等から誘導されたもののような三価アルキレン基または１，３，５－トリヒドロキシシクロヘキサン、等から誘導されたもののような三価シクロアルキレン基）のような、４から４０個の炭素原子またはそれ以上を含有する置換または未置換三価炭化水素基を表す〕

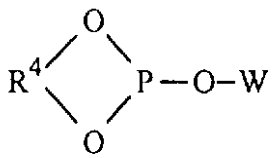
を有するものを包含し得る。かかるモノオルガノホスファイトは、例えば米国特許第４，５６７，３０６号に一層詳細に記載されていることが分かり得、しかしてその開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【００４４】

代表的ジオルガノホスファイトは、式

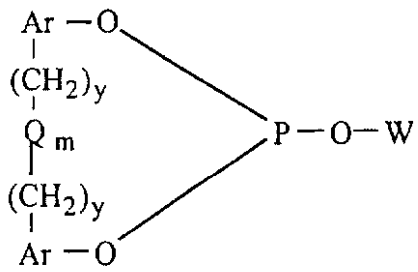
【００４５】

【化８】



(III)

【００４６】
〔ここで、R^4は、４から４０個の炭素原子またはそれ以上を含有する置換または未置換二価炭化水素基を表し、そしてＷは、１から１８個の炭素原子またはそれ以上を含有する置換または未置換一価炭化水素基を表す〕
を有するものを包含し得る。
【００４７】
上記の式（ＩＩＩ）中のＷにより表される代表的置換および未置換一価炭化水素基はアルキルおよびアリール基を包含し、一方R^4により表される代表的置換および未置換二価炭化水素基は二価非環状基および二価芳香族基を包含する。例示的二価非環状基は、例えば、アルキレン、アルキレン－オキシ－アルキレン、アルキレン－ＮＸ－アルキレン（ここで、Ｘは、水素または置換もしくは未置換一価炭化水素基である）、アルキレン－Ｓ－アルキレン、およびシクロアルキレン基、等を包含する。一層好ましい二価非環状基は、例えば米国特許第３，４１５，９０６号および第４，５６７，３０２号、等に一層充分に開示されているような二価アルキレン基であり、しかしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。例示的二価芳香族基は、例えば、アリーレン、ビスアリーレン、アリーレン－アルキレン、アリーレン－アルキレン－アリーレン、アリーレン－オキシ－アリーレン、アリーレン－ＮＸ－アリーレン（ここで、Ｘは、上記に定義されたとおりである）、アリーレン－Ｓ－アリーレン、およびアリーレン－Ｓ－アルキレン、等を包含する。一層好ましくは、R^4は、例えば米国特許第４，５９９，２０６号および第４，７１７，７７５号、等に一層充分に開示されているような二価芳香族基であり、しかしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。
【００４８】
ジオルガノホスファイトの一層好ましいクラスの代表的なものは、式
【００４９】
【化９】



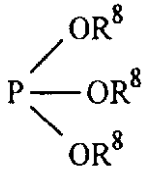
(IV)

【００５０】
〔ここで、Ｗは、上記に定義されたとおりであり、各Ａｒは、同じまたは異なりそして置換または未置換アリール基を表し、各ｙは、同じまたは異なりそして０または１の値であり、Ｑは、－Ｃ（R^5）$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮR^6－、Ｓｉ（R^7）$_2$－および－ＣＯ－（ここで、各R^5は、同じまたは異なりそして水素、１から１２個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル、トリルおよびアニシルを表し、R^6は、水素またはメチル基を表し、各R^7は、同じまたは異なりそして水素またはメチル基を表す）から選択された二価架橋基を表し、そしてｍは、０または１の値である〕
を有するものである。かかるジオルガノホスファイトは、例えば米国特許第４，５９９，２０６号、第４，７１７，７７５号および第４，８３５，２９９号に一層詳細に記載されており、しかしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。
【００５１】

代表的トリオルガノホスファイトは、式

【００５２】

【化１０】



(V)

【００５３】

〔ここで、各Ｒ^{8}は、同じまたは異なりそして置換または未置換一価炭化水素基例えばアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリールおよびアラルキル基（１から２４個の炭素原子を含有し得る）である〕

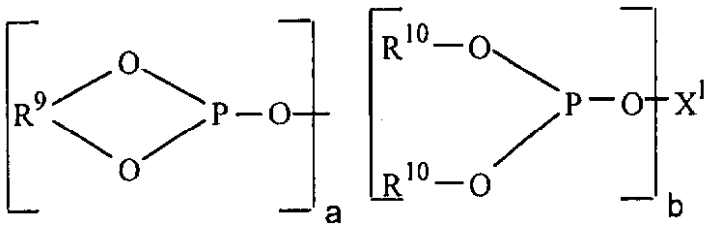
を有するものを包含し得る。適当な炭化水素基は、１から２４個の炭素原子またはそれ以上を含有し得、そして式（Ｉ）中のＲ^{1}について上記に記載されたものを包含し得る。例示的トリオルガノホスファイトは、例えば、トリアルキルホスファイト、ジアルキルアリールホスファイト、アルキルジアリールホスファイト、トリアリールホスファイト、等（例えばトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、ブチルジエチルホスファイト、トリ－ｎ－プロピルホスファイト、トリ－ｎ－ブチルホスファイト、トリ－２－エチルヘキシルホスファイト、トリ－ｎ－オクチルホスファイト、トリ－ｎ－ドデシルホスファイト、ジメチルフェニルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイト、メチルジフェニルホスファイト、エチルジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリナフチルホスファイト、ビス（３，６，８－トリ－ｔ－ブチル－２－ナフチル）メチルホスファイト、ビス（３，６，８－トリ－ｔ－ブチル－２－ナフチル）シクロヘキシルホスファイト、トリス（３，６－ジ－ｔ－ブチル－２－ナフチル）ホスファイト、ビス（３，６，８－トリ－ｔ－ブチル－２－ナフチル）（４－ビフェニル）ホスファイト、ビス（３，６，８－トリ－ｔ－ブチル－２－ナフチル）フェニルホスファイト、ビス（３，６，８－トリ－ｔ－ブチル－２－ナフチル）（４－ベンゾイルフェニル）ホスファイト、ビス（３，６，８－トリ－ｔ－ブチル－２－ナフチル）（４－スルホニルフェニル）ホスファイト、等のような）を包含する。好ましいトリオルガノホスファイトは、トリフェニルホスファイトである。かかるトリオルガノホスファイトは、例えば米国特許第３，５２７，８０９号および第５，２７７，５３２号に一層詳細に記載されており、しかしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【００５４】

代表的なオルガノポリホスファイトは、２個またはそれ以上の第３級（三価）リン原子を含有し、そして式

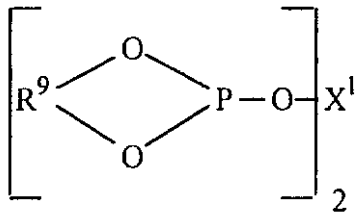
【００５５】

【化１１】

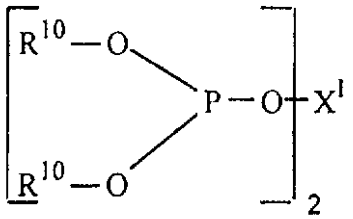


(VI)

【００５６】
〔ここで、X^1は、２から４０個の炭素原子を含有する置換または未置換ｎ価炭化水素架橋基を表し、各R^9は、同じまたは異なりそして４から４０個の炭素原子を含有する二価炭化水素基であり、各R^{10}は、同じまたは異なりそして１から２４個の炭素原子を含有する置換または未置換一価炭化水素基であり、ａおよびｂは、同じまたは異なり得そして各々０ないし６の値を有し、但しａ＋ｂの和が２ないし６でありかつｎがａ＋ｂに等しいことを条件とする〕
を有するものを包含し得る。無論、ａが２またはそれ以上の値を有するとき各R^9基は同じでも異なっていてもよいこと並びにｂが１またはそれ以上の値を有するとき各R^{10}基もまた同じでも異なっていてもよいことが、理解されるべきである。
【００５７】
上記のX^1により表される代表的ｎ価（好ましくは、二価）炭化水素架橋基並びにR^9により表される代表的二価炭化水素基は、アルキレン、アルキレン－Q_m－アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、ビスアリーレン、アリーレン－アルキレン、およびアリーレン－（CH_2）$_y$－Q_m－（CH_2）$_y$－アリーレン基、等（ここで、Ｑ、ｍおよびｙは、式（ＩＶ）について上記に定義されたとおりである）のような非環状基および芳香族基の両方を包含する。上記のX^1およびR^9により表される一層好ましい非環状基は二価アルキレン基であり、一方上記のX^1およびR^9により表される一層好ましい芳香族基は二価アリーレンおよびビスアリーレン基である（例えば米国特許第４，７６９，４９８号、第４，７７４，３６１号、第４，８８５，４０１号、第５，１７９，０５５号、第５，１１３，０２２号、第５，２０２，２９７号、第５，２３５，１１３号、第５，２６４，６１６号および第５，３６４，９５０号並びに欧州特許出願公報第６６２，４６８号、等に一層充分に開示されているような、そしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる）。上記の各R^{10}基により表される代表的一価炭化水素基は、アルキルおよび芳香族基を包含する。
【００５８】
例示的な好ましいオルガノポリホスファイトは、下記の式（ＶＩＩ）ないし（ＩＸ）
【００５９】
【化１２】

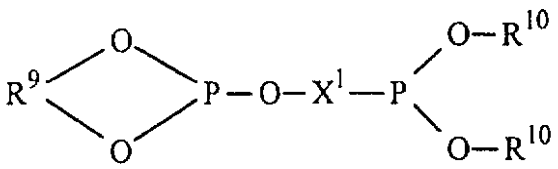


(VII)



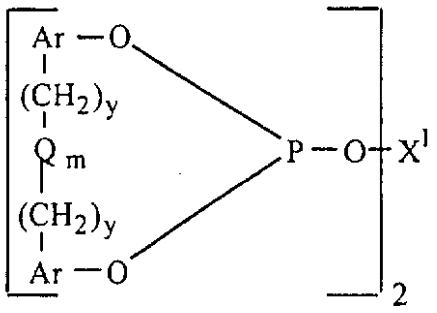
(VIII)

【００６０】
【化１３】



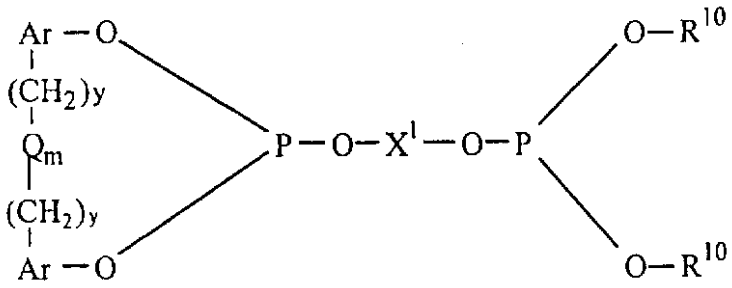
(IX)

【００６１】
〔ここで、式（ＶＩＩ）ないし（ＩＸ）の各Ｒ^{9}、Ｒ^{10}およびＸ^{1}は、式（ＶＩ）について上記に定義されたのと同じである〕
を有するもののようなビスホスファイトを包含し得る。。好ましくは、各Ｒ^{9}およびＸ^{1}はアルキレン、アリーレン、アリーレン－アルキレン－アリーレン、およびビスアリーレンから選択された二価炭化水素基を表し、一方各Ｒ^{10}はアルキルおよびアリール基から選択された一価炭化水素基を表す。かかる式（ＶＩ）ないし（ＩＸ）のオルガノホスファイトリガンドは、例えば米国特許第４，６６８，６５１号、第４，７４８，２６１号、第４，７６９，４９８号、第４，７７４，３６１号、第４，８８５，４０１号、第５，１１３，０２２号、第５，１７９，０５５号、第５，２０２，２９７号、第５，２３５，１１３号、第５，２５４，７４１号、第５，２６４，６１６号、第５，３１２，９９６号、第５，３６４，９５０号および第５，３９１，８０１号に開示されていることが分かり得、しかしてそれらのすべてのものの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。
【００６２】
オルガノビスホスファイトの一層好ましいクラスの代表的なものは、次の式（Ｘ）ないし（ＸＩＩ）
【００６３】
【化１４】

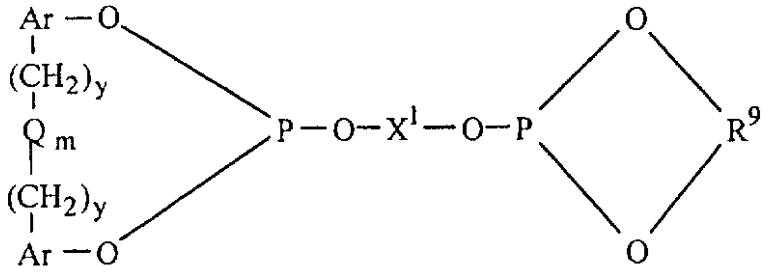


(X)

【００６４】
【化１５】



(XI)



(XII)

【００６５】
〔ここで、Ａｒ、Ｑ、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｘ^{1}、ｍおよびｙは、上記に定義されたとおりである〕
を有するものである。最も好ましくは、Ｘ^{1}は、二価アリール－（ＣＨ$_{2}$）$_{y}$－（Ｑ）$_{m}$－（ＣＨ$_{2}$）$_{y}$－アリール基〔ここで、各ｙは個々に、０または１の値を有し、ｍは、０または１の値を有し、そしてＱは、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｃ（Ｒ^{5}）$_{2}$－（ここで、各Ｒ^{5}は、同じまたは異なりそして水素またはメチル基を表す）である〕を表す。一層好ましくは、上記に定義されたＲ^{10}基の各アルキル基は１から２４個の炭素原子を含有し得そして上記の式（ＶＩ）ないし（ＸＩＩ）の上記に定義されたＡｒ、Ｘ^{1}、Ｒ^{9}およびＲ^{10}基の各アリール基は６から１８個の炭素原子を含有し得しかもそれらの基は同じでも異なっていてもよく、一方Ｘ^{1}の好ましいアルキレン基は２から１８個の炭素原子を含有

し得そしてR^{9}の好ましいアルキレン基は５から１８個の炭素原子を含有し得る。加えて、好ましくは、上記の諸式の二価Ａｒ基およびX^{1}の二価アリール基はフェニレン基あり、しかも－（ＣＨ$_{2}$）$_{y}$－（Ｑ）$_{m}$－（ＣＨ$_{2}$）$_{y}$－により表される架橋基が、該フェニレン基を当該式のリン原子に連結する当該式の酸素原子に対してオルトにある位置にて該フェニレン基に結合される。かかるフェニレン基上に存在する場合のいかなる置換基も、所与の置換フェニレン基を該リン原子に結合させる酸素原子に関して該フェニレン基のパラおよび／またはオルト位置にて結合されることも好ましい。

【００６６】

無論、上記の式（ＩＩ）ないし（ＸＩＩ）のかかるオルガノホスファイトのR^{3}、R^{4}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、X^{1}、X^{2}、Ｗ、ＱおよびＡｒ基のいずれも、所望される場合、ヒドロホルミル化反応の所望結果に過度に悪影響しないところの１から３０個の炭素原子を含有するいかなる適当な置換基でも置換され得る。該基上に存在し得る置換基は、無論アルキル、アリール、アラルキル、アルカリールおよびシクロヘキシル置換基のような相当する炭化水素基に加えて、例えば、－Ｓｉ（R^{12}）$_{3}$のようなシリル基、－Ｎ（R^{12}）$_{2}$のようなアミノ基、－アリール－Ｐ（R^{12}）$_{2}$のようなホスフィン基、－Ｃ（Ｏ）R^{12}のようなアシル基、－ＯＣ（Ｏ）R^{12}のようなアシルオキシ基、－ＣＯＮ（R^{12}）$_{2}$および－Ｎ（R^{12}）ＣＯR^{12}のようなアミド基、－ＳＯ$_{2}$R^{12}のようなスルホニル基、－ＯR^{12}のようなアルコキシ基、－ＳＯR^{12}のようなスルフィニル基、－ＳR^{12}のようなスルフェニル基、－Ｐ（Ｏ）（R^{12}）$_{2}$のようなホスホニル基、並びにハロゲン、ニトロ、シアノ、トリフルオロメチル、ヒドロキシ基、等を包含し得、しかしてここで、各R^{12}は同じまたは異なりそして１から１８個の炭素原子を有する一価炭化水素基（例えば、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリールおよびシクロヘキシル基）を表し、但し－Ｎ（R^{12}）$_{2}$のようなアミノ置換基において各R^{12}は一緒になって当該窒素原子と共に複素環式基を形成する二価架橋基も表し得ること並びに－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^{12}）$_{2}$および－Ｎ（R^{12}）ＣＯR^{12}のようなアミド置換基においてＮに結合された各R^{12}はまた水素であり得ることを条件とする。無論、特定の所与のオルガノホスファイトを構成する置換または未置換炭化水素基のいずれも同じでも異なっていてもよい、ということが理解されるべきである。

【００６７】

一層特定的には、例示的置換基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、ネオペンチル、ｎ－ヘキシル、アミル、ｓｅｃ－アミル、ｔ－アミル、イソオクチル、デシル、オクタデシル、等のような第１級、第２級および第３級アルキル基、フェニル、ナフチル、等のようなアリール基、ベンジル、フェニルエチル、トリフェニルメチル、等のようなアラルキル基、トリル、キシリル、等のようなアルカリール基、シクロペンチル、シクロヘキシル、１－メチルシクロヘキシル、シクロオクチル、シクロヘキシルエチル、等のような脂環式基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ｔ－ブトキシ、－ＯＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＯＣＨ$_{3}$、－（ＯＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$）$_{2}$ＯＣＨ$_{3}$、－（ＯＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$）$_{3}$ＯＣＨ$_{3}$、等のようなアルコキシ基、フェノキシ、等のようなアリールオキシ基、並びに－Ｓｉ（ＣＨ$_{3}$）$_{3}$、－Ｓｉ（ＯＣＨ$_{3}$）$_{3}$、－Ｓｉ（Ｃ$_{3}$Ｈ$_{7}$）$_{3}$、等のようなシリル基、－ＮＨ$_{2}$、－Ｎ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$、－ＮＨＣＨ$_{3}$、－ＮＨ（Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$）、等のようなアミノ基、－Ｐ（Ｃ$_{6}$Ｈ$_{5}$）$_{2}$、等のようなアリールホスフィン基、－Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_{3}$、－Ｃ（Ｏ）Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－Ｃ（Ｏ）Ｃ$_{6}$Ｈ$_{5}$、等のようなアシル基、－Ｃ（Ｏ）ＯＣＨ$_{3}$、等のようなカルボニルオキシ基、－Ｏ（ＣＯ）Ｃ$_{6}$Ｈ$_{5}$、等のようなオキシカルボニル基、－ＣＯＮＨ$_{2}$、－ＣＯＮ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$、－ＮＨＣ（Ｏ）ＣＨ$_{3}$、等のようなアミド基、－Ｓ（Ｏ）$_{2}$Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$、等のようなスルホニル基、－Ｓ（Ｏ）ＣＨ$_{3}$、等のようなスルフィニル基、－ＳＣＨ$_{3}$、－ＳＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－ＳＣ$_{6}$Ｈ$_{5}$、等のようなスルフェニル基、－Ｐ（Ｏ）（Ｃ$_{6}$Ｈ$_{5}$）$_{2}$、－Ｐ（Ｏ）（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$、－Ｐ（Ｏ）（Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$）$_{2}$、－Ｐ（Ｏ）（Ｃ$_{3}$Ｈ$_{7}$）$_{2}$、－Ｐ（Ｏ）（Ｃ$_{4}$Ｈ$_{9}$）$_{2}$、－Ｐ（Ｏ）（Ｃ$_{6}$Ｈ$_{13}$）$_{2}$、－Ｐ（Ｏ）ＣＨ$_{3}$（Ｃ$_{6}$Ｈ$_{5}$）、－Ｐ（Ｏ）（Ｈ）（Ｃ$_{6}$Ｈ$_{5}$）、等のようなホスホニル基を包含する。

【００６８】
有機リン・リガンドの特定の例示的例は、同時係属米国特許第５，７８６，５１７号に記載されており、しかしてその開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。
【００６９】
金属－有機リン・リガンド錯体触媒は、好ましくは均質形態にある。例えば、予備形成ロジウムヒドリド－カルボニル－有機リン・リガンド触媒は、製造されそして特定の方法の反応混合物中に導入され得る。一層好ましくは、金属－有機リン・リガンド錯体触媒はロジウム触媒前駆体から誘導され得、しかして該前駆体は、活性触媒のその場での形成のために反応媒質中に導入され得る。例えば、ロジウムジカルボニルアセチルアセトネート、Rh_2O_3、$Rh_4(CO)_{12}$、$Rh_6(CO)_{16}$、$Rh(NO_3)_3$、等のようなロジウム触媒前駆体は、活性触媒のその場での形成のために有機リン・リガンドと共に、反応混合物中に導入され得る。
【００７０】
上記に記されたように、有機リン・リガンドは、金属－有機リン・リガンド錯体触媒のリガンド並びに本発明の方法の反応媒質中に存在し得る遊離有機リン・リガンドの両方として用いられ得る。加えて、金属－有機リン・リガンド錯体触媒の有機リン・リガンドと、本発明の所与の方法において好ましくは存在する過剰の遊離有機リン・リガンドとは通常同じタイプのリガンドであるけれども、異なるタイプの有機リン・リガンド、並びに２種またはそれ以上の異なる有機リン・リガンドの混合物は、所望される場合、いかなる所与の方法においても各目的のために用いられ得る、ということが理解されるべきである。
【００７１】
本発明の所与の方法の反応媒質中に存在する金属－有機リン・リガンド錯体触媒の量は、少なくとも所望される特定方法を触媒するのに必要な触媒量の金属のための主成分を供給するところの、用いられるよう所望される所与の金属濃度をもたらすのに必要な最小量がありさえすればよい。一般に、遊離金属として計算して百万部当たり約１部から百万部当たり約１０，０００部の範囲の金属濃度、並びに約１：１またはそれ以下から約２００：１またはそれ以上の範囲の触媒溶液中のリガンド対金属のモル比が、たいていの方法にとって充分であるはずである。
【００７２】
上記に記されたように、金属－有機リン・リガンド錯体触媒に加えて、本発明の方法特にヒドロホルミル化方法は、遊離有機リン・リガンドの存在下で行われ得る。本発明の方法は所望される遊離有機リン・リガンドのいかなる過剰量にても行われ得るけれども、遊離有機リン・リガンドの使用は、絶対的に必要であり得ることではない。従って、一般に、反応媒質中に存在する１モルの金属（例えば、ロジウム）当たり約１．１モルまたはそれ以下から約２００モルまたはそれ以上（所望される場合）のリガンドの量が、たいていの目的にとって、特にロジウム触媒ヒドロホルミル化に関して適合するはずである（用いられるリガンドの該量は、存在する金属に結合（錯化）されているリガンドの量および存在する遊離（非錯化）リガンドの量の両方の和である）。無論、所望される場合、補給リガンドが該方法の反応媒質に、反応媒質中の遊離リガンドの所定のレベルを維持するために、いつでもかついかなる適当な態様にても供給され得る。
【００７３】
本発明により包含されるヒドロホルミル化方法の反応条件は、光学的に活性なおよび／または光学的に不活性なホルミルエステルを生成させるためにこれまで用いられているいかなる適当なタイプのヒドロホルミル化条件をも包含し得る。例えば、ヒドロホルミル化方法の水素、一酸化炭素およびオレフィン出発化合物の全ガス圧は、約１から約１０，０００ｐｓｉａの範囲にあり得る。しかしながら、一般に、該方法は約２０００ｐｓｉａ未満一層好ましくは約１０００ｐｓｉａ未満の、水素、一酸化炭素およびオレフィン出発化合物の全ガス圧にて操作されることが好ましい。最小全圧は、主として、所望反応速度を得るのに必要な反応体の量により制限される。一層特定的には、本発明のヒドロホルミル化方法の一酸化炭素分圧は好ましくは約１から約１０００ｐｓｉａ一層好ましくは約３から

約８００ｐｓｉａであり、一方水素分圧は好ましくは約５から約５００ｐｓｉａ一層好ましくは約１０から約３００ｐｓｉａである。一般に、気体状の水素対一酸化炭素のH_2：ＣＯモル比は約１：１０から１００：１またはそれ以上の範囲にあり得、しかして一層好ましい水素対一酸化炭素のモル比は約１：１０から約１０：１である。更に、ヒドロホルミル化方法は、約－２５℃から約２００℃の反応温度にて行われ得る。一般に、約５０℃ないし約１２０℃のヒドロホルミル化反応温度は、あらゆるタイプのオレフィン出発物質について好ましい。無論、光学的に不活性なホルミルエステル生成物が所望される場合アキラルタイプのオレフィン出発物質および有機リン・リガンドが用いられること、並びに光学的に活性なホルミルエステル生成物が所望される場合プロキラルまたはキラルタイプのオレフィン出発物質および有機リン・リガンドが用いられることが理解されるべきである。無論、用いられるヒドロホルミル化反応条件は所望されるホルミルエステル生成物のタイプにより左右されることも理解されるべきである。

【００７４】

ヒドロホルミル化方法は、所望ホルミルウンデカノエートを生成するのに充分な時間行われる。用いられる正確な反応時間は、部分的には、温度、圧力、出発物質の特質および割合、等のような因子に依存する。反応時間は、通常、約半時間から約２００時間またはそれ以上好ましくは約１時間未満から約１０時間の範囲内にある。

【００７５】

上記に指摘されたように、本発明の方法は、極性溶媒および非極性溶媒の存在下で、または極性溶媒の存在下でかつ非極性溶媒との混合を後続させて、または極性溶媒の存在下でかつ第２極性溶媒との混合を後続させて行われる。ある具体的態様において、極性溶媒は、好ましくは約８質量（重量）パーセントまでの水一層好ましくは約６質量（重量）パーセント未満の水最も好ましくは約４質量（重量）パーセント未満の水を含有するところの、水性混合物である。この具体的態様において、本発明の方法は本質的に「非水性」方法であると考えられ、すなわち、反応媒質中に存在する水は、当該特定反応または該媒質のどちらかが有機相に加えて別個の水性または水相または層を含むようにさせると考えられるのに充分な量にては存在しない。特定の所望生成物に依存して、適当な極性溶媒は、例えば、ニトリル、ラクトン、アルカノール、環状アセタール、ピロリドン、ホルムアミド、スルホキシド、等を包含する。ある具体的態様において、１種またはそれ以上の反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒および所望により遊離有機リン・リガンドは、相間移動剤または界面活性剤が必要とされないほど充分な、極性溶媒中における溶解度を示す。

【００７６】

１種またはそれ以上の異なる極性溶媒の混合物は、所望される場合用いられ得る。極性溶媒または１種もしくはそれ以上の異なる極性溶媒の混合物についてのヒルデブランド溶解パラメーターは、約１３．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$または８７３（ｋＪ／ｍ^3）$^{1/2}$より小さい好ましくは約１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$または８４１（ｋＪ／ｍ^3）$^{1/2}$より小さい一層好ましくは約１２．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$または８０９（ｋＪ／ｍ^3）$^{1/2}$より小さいべきである。用いられる極性溶媒の量は、本発明にとって決定的には重要でなく、そしていかなる所与の方法について望まれる特定の金属濃度を与えるのに充分な量でありさえすればよい。一般に、用いられる極性溶媒の量は、反応混合物の総重量を基準として約５質量（重量）パーセントから約９９質量（重量）パーセントまたはそれ以上までの範囲にあり得る。

【００７７】

本発明において有用な例示的極性溶媒は、例えば、プロピオニトリル、１，３－ジオキソラン、３－メトキシプロピオニトリル、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、２－メチル－２－オキサゾリン、アジポニトリル、アセトニトリル、イプシロンカプロラクトン、グルタロニトリル、３－メチル－２－オキサゾリジノン、水、ジメチルスルホキシドおよびスルホランを包含する。本発明の目的のために、１種またはそれ以上の生成物は、極性反応溶媒として働き得る。例示的極性溶媒の溶解パラメーターが、下記

の表に与えられている。

【００７８】

表

表－例示的極性溶媒の溶解パラメーター

極性溶媒	δ溶媒 $(cal/cm^3)^{1/2}$	δ溶媒 $(kJ/m^3)^{1/2}$
プロピオニトリル	１０．７３	６９４
１，３－ジオキソラン	１１．３３	７３３
３－メトキシプロピオニトリル	１１．３７	７３５
Ｎ－メチルピロリドン	１１．５７	７４８
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド	１１．７６	７６１
２－メチル－２－オキサゾリン	１２．００	７７６
アジポニトリル	１２．０５	７７９
アセトニトリル	１２．２１	７９０
ε－カプロラクトン	１２．６６	８１９
スルホラン	１２．８０	８２８
グルタロニトリル	１３．１０	８４７
ジメチルスルホキシド	１３．１０	８４７
３－メチル－２－オキサゾリジノン	１３．３３	８６２
水	２３．５３	１５２２

本発明の所望生成物は、非極性溶媒中での抽出および相分離により選択的に回収され得る。上記に指摘されたように、非極性溶媒は反応中極性溶媒と共に存在し得、あるいは反応生成物流体は反応後に非極性溶媒と接触され得る。所望反応生成物は、好ましくは、反応生成物流体からの１種またはそれ以上の反応体、金属－有機リン・リガンド錯体触媒および所望により遊離有機リン・リガンドのいずれの抽出も最小にされるかまたは排除されるように、適切な非極性溶媒の使用により反応生成物流体から抽出される。特定の所望生成物に依存して、適当な非極性溶媒は、たとえば、アルカン、シクロアルカン、アルケン、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミン、芳香族化合物、シラン、シリコーン、二酸化炭素、等を包含する。不適当な非極性溶媒の例は、フルオロカーボンおよびフッ素化炭化水素を包含する。これらは、それらの高いコスト、環境汚染の危険性、および多相を形成する潜在性に因り望ましくない。

【００７９】

１種またはそれ以上の異なる非極性溶媒の混合物は、所望される場合用いられ得る。用いられる非極性溶媒の量は、本発明にとって決定的には重要でなく、そして所与の方法に所望される反応生成物流体から１種またはそれ以上の生成物を抽出するのに充分な量でありさえすればよい。一般に、用いられる非極性溶媒の量は、反応生成物流体の総重量を基準として約５質量（重量）パーセントから約５０質量（重量）パーセントまたはそれ以上までの範囲にあり得る。

【００８０】

本発明において有用な例示的非極性溶媒は、例えば、プロパン、２，２－ジメチルプロパン、ブタン、２，２－ジメチルブタン、ペンタン、イソプロピルエーテル、ヘキサン、トリエチルアミン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、イソブチルイソブチレート、トリブチルアミン、ウンデカン、２，２，４－トリメチルペンチルアセテート、イソブチルヘプチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタン、シクロヘキサン、イソブチルベンゼン、ｎ－ノニルベンゼン、ｎ－オクチルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、ｐ－キシレン、エチルベンゼン、１，３，５－トリメチルベンゼン、ｍ－キシレン、トルエン、ｏ－キシレン、デセン、ドデセン、テトラデセンおよびヘプタデカナールを包含する。例示的非極性溶媒の溶解パラメーターが、下記の表に与えられている。

【００８１】

表

表－例示的非極性溶媒の溶解パラメーター

非極性溶媒	δ溶媒 $(cal/cm^3)^{1/2}$	δ溶媒 $(kJ/m^3)^{1/2}$
プロパン	５．７６	３７３
２，２－ジメチルプロパン	６．１０	３９５
ブタン	６．５８	４２６
２，２－ジメチルブタン	６．６９	４３３
ペンタン	７．０２	４５４
イソプロピルエーテル	７．０６	４５７
ヘキサン	７．２７	４７０
トリエチルアミン	７．４２	４８０
ヘプタン	７．５０	４８５
オクタン	７．５４	４８８
ノナン	７．６４	４９４
デカン	７．７２	４９９
イソブチルイソブチレート	７．７４	５０１
トリブチルアミン	７．７６	５０２
ウンデカン	７．８０	５０５
２，２，４－トリメチルペンチルアセテート	７．９３	５１３
イソブチルヘプチルケトン	７．９５	５１４
ジイソブチルケトン	８．０６	５２１
シクロペンタン	８．０８	５２３
シクロヘキサン	８．１９	５３０
ｎ－ノニルベンゼン	８．４９	５４９
ｎ－オクチルベンゼン	８．５６	５５４
ｎ－ブチルベンゼン	８．５７	５５４
ｐ－キシレン	８．８３	５７１
エチルベンゼン	８．８４	５７２
１，３，５－トリメチルベンゼン	８．８４	５７２
ｍ－キシレン	８．８８	５７４
トルエン	８．９３	５７８
ｏ－キシレン	９．０６	５８６

１種またはそれ以上の反応剤、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンドおよび極性溶媒を含む１つの相並びに１種またはそれ以上の生成物および非極性溶媒を含む少なくとも１つの他の相を得るべき抽出は、平衡過程である。この抽出操作における非極性溶媒（または抽出溶液）と極性溶媒または反応生成物流体の相対容量は、部分的には、用いられる溶媒中における１種またはそれ以上の反応剤、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、所望により遊離有機リン・リガンドおよび１種またはそれ以上の生成物の溶解度、並びに抽出されるべき所望生成物の量により決定される。例えば、所望生成物が抽出される場合、抽出されるべき所望生成物が非極性溶媒中において高い溶解度を示しかつ反応生成物流体中に比較的低い濃度にて存在するならば、反応生成物流体に対する比較的小さい容量比にて非極性溶媒を用いることにより、所望生成物を抽出することが可能である。上記に記載された極性および非極性溶媒は、抽出溶媒として用いられ得る。

【００８２】

更に、所望生成物の濃度が高くなるにつれて、反応生成物流体から所望生成物を抽出するために、反応生成物に対する非極性溶媒の比率を増加することが通常必要とされる。所望生成物が非極性溶媒中において比較的低い溶解度を示す場合、非極性溶媒または抽出溶液の相対容量は、増加されねばならない。一般に、非極性溶媒または抽出溶液対反応生成物流体の容量比は、約２０：１から約１：２０の範囲内で変えられ得る。

【００８３】
ある具体的態様において、本発明の方法により生成された生成物は、該生成物を極性溶媒と混和しないようにするのに充分な非極性を含有し得る。相分離は分離ゾーンの前で自然に起こり得、あるいは温度もしくは圧力の変化または添加剤例えば塩の添加または溶媒の蒸発またはそれらの組合わせにより誘発され得る。相分離を誘発させるべき外部非極性溶媒の添加は、本発明の或る方法については必要とされなくてよい。
【００８４】
上記に記されたようなこと以外は、抽出温度に関して、特定の方法の反応温度より高い温度を用いることに利点はなく、そしてプロセス反応温度より低い抽出温度を用いることにより、望ましい結果が得られ得る。特定の方法に依存して、抽出温度は、約－８０℃またはそれ以下から約２００℃またはそれ以上の範囲にあり得る。
【００８５】
反応生成物流体を非極性溶媒と混合する時間、すなわち相分離前の時間は、２つの相が平衡状態に達するまでの速度に依存する。一般に、かかる時間は、１分またはそれ以下内から１時間またはそれ以上の比較的長い時間にて変動され得る。
【００８６】
本発明の抽出方法は、部分的には、２つの別個の液相中に溶解された有機リン・リガンドの平衡過程である。この抽出方法の効率は、次のとおり定義される有機リン・リガンドの分配係数Ｋｐ１により測定され得る。すなわち、
【００８７】
【数７】

$$Kp1 = \frac{\text{抽出後の極性相中の有機リン・リガンドの濃度}}{\text{抽出後の非極性相中の有機リン・リガンドの濃度}}$$

【００８８】
１種またはそれ以上の所望生成物が本発明の抽出方法により極性相と非極性相の間で分配される場合、有機リン・リガンドのＫｐ１値は、抽出方法の効率に依存して約５より大きい好ましくは約７．５より大きい一層好ましくは約１０より大きいレベルに維持され得る。このＫｐ１値が高い場合、有機リン・リガンドは、優先的に非極性相中に分配する。Ｋｐ１において用いられる場合、有機リン・リガンドの濃度は、遊離有機リン・リガンドおよび金属で錯化された有機リン・リガンドの両方を含む。
【００８９】
本発明の抽出方法はまた、部分的には、２つの別個の液相中に溶解された１種またはそれ以上の生成物の平衡過程である。この抽出方法の効率は、次のとおり定義される１種またはそれ以上の生成物の分配係数Ｋｐ２により測定され得る。すなわち、
【００９０】
【数８】

$$Kp2 = \frac{\text{抽出後の極性相中の生成物の濃度}}{\text{抽出後の非極性相中の生成物の濃度}}$$

【００９１】
１種またはそれ以上の所望生成物が本発明の抽出方法により極性相と非極性相の間で分配される場合、生成物のＫｐ２値は、抽出方法の効率に依存して約２より小さい好ましくは約１．５より小さい一層好ましくは約１より小さいレベルに維持され得る。このＫｐ２値が低い場合、生成物は、優先的に極性相中に分配する。
【００９２】
本発明の抽出方法は更に、部分的には、２つの別個の液相中に溶解された１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物の平衡過程である。この抽出方法の効率は、次のとおり定義される１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物の分配係数Ｋｐ３により測定され得る。すなわち、
【００９３】
【数９】

$$Kp3 = \frac{\text{抽出後の極性相中の有機リン・リガンド分解生成物の濃度}}{\text{抽出後の非極性相中の有機リン・リガンド分解生成物の濃度}}$$

【００９４】
１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物が本発明の抽出方法により極性相と非極性相の間で分配される場合、有機リン・リガンド分解生成物のＫｐ３値は、抽出方法の効率に依存して約２より小さい好ましくは約１．５より小さい一層好ましくは約１より小さいレベルに維持され得る。このＫｐ３値が低い場合、有機リン・リガンド分解生成物は、優先的に非極性相中に分配する。
【００９５】
本発明の抽出方法はなお更に、部分的には、２つの別個の液相中に溶解された１種またはそれ以上の反応副生成物の平衡過程である。この抽出方法の効率は、次のとおり定義される１種またはそれ以上の反応副生成物の分配係数Ｋｐ４により測定され得る。すなわち、
【００９６】
【数１０】

$$Kp4 = \frac{\text{抽出後の極性相中の反応副生成物の濃度}}{\text{抽出後の非極性相中の反応副生成物の濃度}}$$

【００９７】
１種またはそれ以上の反応副生成物が本発明の抽出方法により極性相と非極性相の間で分配される場合、反応副生成物のＫｐ４値は、抽出方法の効率に依存して約２より小さい好ましくは約１．５より小さい一層好ましくは約１より小さいレベルに維持され得る。このＫｐ４値が低い場合、反応副生成物は、優先的に極性相中に分配する。
【００９８】
本発明の抽出方法は、３つの分離基準が満たされるように行われる。これらの３つの基準は、本明細書において抽出因子と称され、そして上記に定義された分配係数の比率に基づいている。抽出因子により具体化された関係は、生成物に関しての有機リン・リガンドについての非極性相の選択性、有機リン・リガンド分解生成物に関しての有機リン・リガンドについての非極性相の選択性、および反応副生成物に関しての有機リン・リガンドについての非極性相の選択性を含む。これらの３つの抽出因子は、下記に述べられる。
【００９９】
１種またはそれ以上の生成物に関しての有機リン・リガンドについての極性相の選択性を定める抽出因子は、次のような分配係数比である。すなわち、
【０１００】
【数１１】

$$Ef1 = \frac{\text{有機リン・リガンドの分配係数Kp1}}{\text{１種またはそれ以上の生成物の分配係数Ｋｐ２}}$$

【０１０１】
上記の比率についてのＥｆ１値は、抽出方法の効率に依存して約２．５より大きい好ましくは約３．０より大きい一層好ましくは約３．５より大きいレベルに維持される。このＥｆ１値が高い場合、抽出選択性は高い。
【０１０２】
１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物に関しての有機リン・リガンドについての極性相の選択性を定める抽出因子は、次のような分配係数比である。すなわち、
【０１０３】
【数１２】

有機リン・リガンドの分配係数Ｋｐ１

Ｅｆ２＝―――――――――――――――――――――――――――――――――

１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物の分配係数Ｋｐ３

【０１０４】
上記の比率についてのＥｆ２値は、抽出方法の効率に依存して約２．５より大きい好ましくは約３．０より大きい一層好ましくは約３．５より大きいレベルに維持される。このＥｆ２値が高い場合、抽出選択性は高い。
【０１０５】
１種またはそれ以上の反応副生成物に関しての有機リン・リガンドについての極性相の選択性を定める抽出因子は、次のような分配係数比である。すなわち、
【０１０６】
【数１３】

有機リン・リガンドの分配係数Ｋｐ１

Ｅｆ３＝―――――――――――――――――――――――――――――――――

１種またはそれ以上の反応副生成物の分配係数Ｋｐ４

【０１０７】
上記の比率についてのＥｆ３値は、抽出方法の効率に依存して約２．５より大きい好ましくは約３．０より大きい一層好ましくは約３．５より大きいレベルに維持される。このＥｆ３値が高い場合、抽出選択性は高い。
【０１０８】
本発明の抽出方法は、１つまたはそれ以上の段階にて行われ得る。抽出段階の正確な数は、資本経費と高い抽出効率および操作容易性の達成の間の最良の妥協点、並びに抽出条件に対する出発物質および所望反応生成物の安定性により左右される。また、本発明の抽出方法は、回分または連続様式にて行われ得る。連続的に行われる場合、抽出は並流または向流態様にて行われ得、あるいは分別向流抽出が用いられ得る。適当な分別向流抽出法は、本願と同一日付で出願された同時係属米国特許出願シリアル番号（Ｄ－１８０４０およびＤ－１８０４１）に開示されており、しかしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。ある具体的態様において、反応ゾーンから分離ゾーンに供給される反応生成物流体は、好ましくは、少なくとも５質量（重量）パーセント好ましくは少なくとも１０質量（重量）パーセントの１種またはそれ以上の生成物を含有する。
【０１０９】
本発明において用いられ得る抽出器の例示的タイプは、例えば、塔、遠心機、ミキサーセトラーおよび種々雑多の装置を包含する。利用され得る抽出器は、非撹拌塔例えばスプレー、バッフルトレーおよび充填、撹拌塔例えば脈動、回転撹拌および往復板、ミキサーセトラー例えばポンプセトラー、スタティックミキサーセトラーおよび撹拌ミキサーセトラー、遠心抽出器例えばＲｏｂａｔｅｌ、Ｌｕｗｅｓｔａ、ｄｅＬａｖａｌ、Ｄｏｒｒ Ｏｌｉｖｅｒ、ＢｉｒｄおよびＰｏｄｂｉｅｌｎｉａｋにより製造されたもの、並びに種々雑多の抽出器例えば乳濁相接触器および中空繊維膜を包含する。これらの装置の記載は、

The Handbook of Solvent Extraction, Krieger Publishing Company, フロリダ州マラバー, １９９１に見られ得、しかしてその開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。本発明において用いられる場合、これらの様々なタイプの抽出器は、所望抽出を遂行するためにいかなる組合わせにても組み合わせられ得る。

【０１１０】

抽出に続いて、本発明の所望生成物は、有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物と共に、１種またはそれ以上の生成物、有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物を含む非極性相が、極性相から分離される相分離により回収され得る。相分離技法は、これまで慣用方法において用いられるような技法に相当し得、そして抽出器においてまたは別個の液液分離装置において成し遂げられ得る。適当な液液分離装置は、コアレッサー、サイクロンおよび遠心機を包含するが、しかしそれらに限定されない。液液相分離装置用に用いられる典型的装備品は、The Handbook of Separation Process Technology, ISBN 0－４７１－８９５５８－X, John Wiley & Sons, Inc., １９８７に記載されており、しかしてその開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【０１１１】

自由エネルギーの観点から、特定の溶媒中におけるリン含有リガンドの溶解または混和性を達成するために、混合エンタルピーは、できる限り小さくあるべきである。混合エンタルピー（ΔH_m）は、ヒルデブランド方程式（１）

$$\Delta H_m = \Phi_S \Phi_L V (\delta\text{溶媒} - \delta\text{リガンド})^2 \quad (1)$$

により、溶媒の溶解パラメーター（δ溶媒）およびリガンドの溶解パラメーター（δリガンド）を用いて近似計算され得、しかしてここでVは混合物の分子容、そしてΦ_SおよびΦ_Lはそれぞれ溶媒およびリガンドの容積分率である。式（１）に基づくと、リガンドについての理想溶媒はリガンドそれ自体と同じ溶解パラメーターを有し、従って$\Delta H_m = 0$である。しかしながら、各リガンドについて、該リガンドについての溶媒であるすべての液体を含むところの、その溶解パラメーターから生じる特性範囲がある。一般に、リガンドの溶解パラメーターの２単位内にある溶解パラメーターを有する溶媒または溶媒配合物は、該リガンドを溶解する。しかしながら、この値からの比較的大きい逸脱が、特に強い水素結合相互作用がある場合、時には起こり得る。それ故、方程式（２）

$$\delta\text{溶媒} - \delta\text{リガンド} < 2.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \quad (2)$$

は、ある液体が所与のリガンドについての良溶媒であるかどうかを決定するために半定量的に用いられ得る。方程式（２）において、δ溶媒およびδリガンドは、それぞれ溶媒およびリガンドの溶解パラメーターを表す。

【０１１２】

本発明の目的のために、溶媒についての溶解パラメーターは、方程式（３）

$$\delta\text{溶媒} = (\Delta H_V - RT) d / MW \quad (3)$$

から計算され得、しかしてここでΔH_Vは蒸発熱であり、Rは気体定数であり、Tは絶対度での温度であり、dは溶媒の密度であり、そしてMWは溶媒の分子量である。広く様々な溶媒についての溶解パラメーターが、K. L. Hoy,「蒸気圧データからの溶解パラメーターの新しい値」, Journal of Paint Technology, ４２（１９７０）, ７６により報告されている。

【０１１３】

リン含有化合物についての蒸発熱は、これらの化合物の多くが比較的高い温度において分解するので、容易には測定され得ない。更に、多くのリン含有化合物は室温において固体であるので、密度の測定は好都合でない。リン含有リガンドについての$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$の単位での溶解パラメーターは、（１）K. L. Hoy,「蒸気圧データからの溶解パラメーターの新しい値」, Journal of Paint Technology, ４２（１９７０）, ７６および（２）L. Constantinou、R. Gani、J. P. O'connell,「新しい基寄与法を用いての２９８Kにおける非

中心因子および液体分子容の概算」，Ｆｌｕｉｄ Ｐｈａｓｅ Ｅｑｕｉｌｉｂｒｉａ，１０３（１９９５），１１により展開されたような基寄与理論からの方程式（４）
δリガンド＝（ΣＦ$_{T}$＋１３５．１）／（０．０１２１１＋ΣＮ$_{i}$Ｖ$_{1i}$）１０００　（４）
を用いて計算され得る。方程式（４）において、ΣＦ$_{T}$は基モル引力定数のすべての和であり、そしてΣＮ$_{i}$Ｖ$_{1i}$は一次液体分子容定数Ｖ$_{1i}$（Ｎ$_{i}$回出現する）のすべての和である。これらの方法は、Ｔ．Ｅ．Ｄａｕｂｒｅｔ、Ｒ．Ｐ．Ｄａｎｎｅｒ、Ｈ．Ｍ．ＳｉｂｕｌおよびＣ．Ｃ．Ｓｔｅｂｂｉｎｓ，「純化合物性質のＤＩＰＰＲデータ編集」，Ｐｒｏｊｅｃｔ ８０１，Ｓｐｏｎｓｏｒ Ｒｅｌｅａｓｅ，１９９５年７月，Ｄｅｓｉｇｎ Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ ｆｏｒ Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｐｒｏｐｅｒｔｙ Ｄａｔａ，ＡＩＣｈＥ，ニューヨーク州ニューヨークに見られるトリフェニルホスフィンデータから導かれた（＞Ｐ－）についての７９．４（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$／モルの基モル引力定数および０．０１２４ｍ^{3}／ｋｍｏｌの一次液体分子容定数を包含するよう拡張された。

【０１１４】
従って、例示的ホルミルエステル生成物は、たとえば、１１－ホルミルウンデカノエート、１０－ホルミルウンデカノエート、９－ホルミルウンデカノエート、等のようなホルミルウンデカノエートを包含する。好ましいホルミルエステルは、式
Ｈ－Ｃ（Ｏ）－ＣＨ$_{2}$－ＣＨ$_{2}$－（ＣＨ$_{2}$）$_{7}$－ＣＨ$_{2}$－Ｃ（Ｏ）－ＯＲ
〔ここで、Ｒは、水素、または当該ホルミルエステルを非極性溶媒に混和可能にするのに充分な炭素原子数を有する置換もしくは未置換炭化水素である〕
により表される。典型的には、Ｒは、約６または７から約３０個の炭素原子を含有する。適当な置換および未置換ホルミルエステル生成物の例示的なものは、Ｂｅｉｌｓｔｅｉｎｓ Ｈａｎｄｂｕｃｈ ｄｅｒ Ｏｒｇａｎｉｓｃｈｅｎ Ｃｈｅｍｉｅ，Ｓｐｒｉｎｇｅｒ Ｖｅｒｌａｇ ＫＧ，第４版に記載されているような許容置換および未置換ホルミルエステル化合物を包含し、しかしてその適切な部分は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【０１１５】
好ましいホルミルエステル生成物は、ホルミルウンデカノエートおよび／またはそれらの誘導体を包含する。本明細書において用いられる場合、ホルミルエステルの誘導体は、たとえば、ホルミル酸およびホルミル酸の塩を包含する。本発明は、ホルミルエステルのこれらの許容誘導体により決して限定されるようには意図されていない。

【０１１６】
別の具体的態様において、本発明は、回分的にまたは連続的に発生された反応混合物であって、
（１）１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体、
（２）所望により、１種またはそれ以上の置換または未置換不飽和エステルおよび／またはそれらの誘導体、並びに
（３）所望により、ヒマシ油および／またはその誘導体
を含み、しかも成分（１）対成分（２）および（３）の和の重量比が約０．１より大きく、そして成分（３）対成分（１）および（２）の和の重量比が約０ないし約１００である反応混合物を包含する。また、本発明は、１種またはそれ以上のホルミルエステルおよび／またはそれらの誘導体を含む反応混合物であって、該反応混合物が本明細書に記載された方法により製造される反応混合物を包含する。本発明によれば、ホルミルエステル生成物混合物は、ホルミルエステル混合物が生成される粗製反応混合物のその他の成分から、上記に記載されたような相分離により抽出および分離され得る。

【０１１７】
本発明の方法により生成されたホルミルエステルは、更なる反応を受けてそれらの所望誘導体を与え得る。かかる許容誘導体化反応は、当該技術において知られた慣用手順に従っ

て行われ得る。例示的誘導体化反応は、たとえば、水素化、エステル化、エーテル化、アミノ化、アルキル化、脱水素、還元、アシル化、縮合、カルボキシル化、カルボニル化、酸化、環化、シリル化、等をそれらの許容組合わせを含めて包含する。本発明は、ホルミルエステルのこれらの許容誘導体化反応により決して限定されるようには意図されていない。

【０１１８】

本発明のヒドロホルミル化方法を連続式態様にて行うことが、一般に好ましい。一般に、連続式ヒドロホルミル化方法は当該技術において周知であり、そして（ａ）極性溶媒、金属－有機リン・リガンド錯体触媒、遊離有機リン・リガンドおよび所望により非極性溶媒を含む液状均質反応混合物中で、オレフィン出発物質を一酸化炭素および水素でヒドロホルミル化し、（ｂ）オレフィン出発物質のヒドロホルミル化に有利な反応温度および圧力条件を維持し、（ｃ）補給量のオレフィン出発物質、一酸化炭素および水素を、これらの反応体が使い果たされるにつれて反応媒質に供給し、（ｄ）反応媒質の少なくとも一部を非極性溶媒と混合して、所望アルデヒドヒドロホルミル化生成物を反応媒質から抽出し、そして（ｅ）所望アルデヒド生成物を相分離により回収することを伴い得る。

【０１１９】

本発明の方法の終わりに（または中）、所望ホルミルエステルは、本発明の方法において用いられた反応混合物から回収され得る。たとえば、連続式液状触媒再循環法において、反応ゾーンから除去された液状反応混合物の部分（ホルミルエステル生成物、触媒、等を含有する）は分離ゾーンに送られ得、しかしてこの分離ゾーンにおいて、所望ホルミルエステル生成物は、液状反応混合物から相分離により抽出および分離されそして所望される場合更に精製され得る。残存する触媒含有液状反応混合物は、次いで、所望される場合にいかなる他の物質たとえば未反応オレフィンがなされ得るように、ホルミルエステル生成物からの分離後の液状反応混合物中に溶解された水素および一酸化炭素と一緒に、反応ゾーンに再循環されて戻され得る。抽出流体（たとえば、非極性溶媒並びに１種またはそれ以上の有機リン・リガンド分解生成物、１種またはそれ以上の反応副生成物および１種またはそれ以上のホルミルエステル）の層が残存反応生成物流体の層から分離される相分離に続いて、所望ホルミルエステルは、次いで、蒸留のような慣用方法により不所望の有機リン・リガンド分解生成物および反応副生成物から分離され得る。

水素化工程または段階

水素化方法は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルたとえば１１－ホルミルウンデカノエートを１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換エステルアルコールたとえば１２－ヒドロキシドデカノエートにまたは１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換ジオールたとえば１，１２－ドデカンジオールに１つまたはそれ以上の工程または段階にて転化することを伴う。本明細書において用いられる場合、用語「水素化」は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルたとえばホルミルウンデカノエートを１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換エステルアルコールたとえばヒドロキシドデカノエートにまたは１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換ジオールたとえばドデカンジオールに転化することを伴うあらゆる許容水素化方法を包含するよう意図されているが、しかしそれらに限定されない。一般に、水素化工程または段階は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルを水素化触媒の存在下で反応させて、１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換エステルアルコールまたは１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換ジオールを生成させることを含む。

【０１２０】

水素化方法において有用なホルミルウンデカノエートは公知物質であり、また上記に記載されたヒドロホルミル化工程によりまたは他の慣用方法により製造され得る。ホルミルウンデカノエートを含む反応混合物は、本発明において有用であり得る。水素化工程において用いられるホルミルウンデカノエートの量は狭義的には決定的に重要でなく、そしてヒドロキシドデカノエートおよび／またはドデカンジオールを好ましくは高選択度にて生成するのに充分ないかなる量でもあり得る。ホルミルウンデカノエートは、溶解してまたは

純液としてのようないかなる好都合な態様にても反応器に供給され得る。

【０１２１】

水素化方法は、１つまたはそれ以上の工程または段階にておよび工程または段階のいかなる許容順序にても行われ得る。一工程法において、ヒドロキシドデカノエートおよび／またはドデカンジオールが、反応ゾーンを去る所望生成物である。多工程または多段階法において、中間生成物は、個々の反応ゾーンを去る主生成物である。

【０１２２】

特定の水素化反応条件は狭義的には決定的に重要でなく、そしてヒドロキシドデカノエートおよび／またはドデカンジオールを生成するのに充分ないかなる有効な水素化条件でもあり得る。反応器は、撹拌タンク、管状反応器、等であり得る。正確な反応条件は、高い触媒選択性、活性、寿命および操作容易性の達成の間の最良の妥協点、並びに当該ホルミルウンデカノエートの固有反応性および反応条件に対するホルミルウンデカノエートおよび所望反応生成物の安定性により左右される。水素化方法において用いられ得る或る反応条件の例示的なものは、たとえば、Ｐ．Ｎ．Ｒｙｌａｎｄｅｒ，Ｈｙｄｒｏｇｅｎａｔｉｏｎ Ｍｅｔｈｏｄｓ，Ａｃａｄｅｍｉｃ Ｐｒｅｓｓ，ニューヨーク，１９８５，第５章に記載されており、しかしてその開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。生成物は特定の反応ゾーン後に回収されそして所望される場合精製され得るけれども、それらは精製なしに次の反応ゾーンに導入され得る。回収および精製はいかなる適切な手段によってもよく、しかして該手段は用いられる特定反応体により主として決定される。

【０１２３】

水素化反応は、約０℃から約４００℃の温度にて約１分またはそれ以下ないし約４時間またはそれ以上の時間にて（比較的長い時間は比較的低い温度にて用いられる）、好ましくは約５０℃から約３００℃にて約１分またはそれ以下ないし約２時間またはそれ以上一層好ましくは約５０℃ないし約２５０℃にて約３時間またはそれ以下にて行われ得る。温度は反応が起こるのに充分であるべきである（触媒系と共に変動し得る）が、しかしホルミルウンデカノエートの分解または重合を引き起こすほど高くあるべきでない。

【０１２４】

水素化反応は、約１０ｐｓｉｇから約４５００ｐｓｉｇに及ぶ広範囲の圧力にわたって行われ得る。水素化反応を約１００ｐｓｉｇから約２０００ｐｓｉｇの圧力にて行うことが好ましい。水素化反応は、好ましくは、液体もしくは蒸気状態またはそれらの混合状態にて遂行される。全圧は、用いられる触媒系に依存する。水素分圧は、水素化触媒の効率を最大にする並びに所望の選択度および転化度を得るよう選ばれるべきである。

【０１２５】

水素化反応工程または段階は、触媒の使用を伴う。かかる触媒は当該技術において公知であり、そして慣用量にて用いられ得る。無論、触媒の混合物もまた、所望される場合用いられ得る。用いられる触媒の量は用いられる水素化反応条件に依存し、そして該量は所望の選択度および転化度を得るのに充分であるべきである。一般に、用いられる触媒の量は、少なくとも約５パーセント好ましくは少なくとも約２０パーセント一層好ましくは少なくとも約５０パーセントのヒドロキシドデカノエートおよび／またはドデカンジオールへのホルミルウンデカノエートの転化度を可能にするのに充分であるべきである。

【０１２６】

上記に指摘されたように、水素化工程により生成された置換および未置換ヒドロキシドデカノエートおよび／またはドデカンジオールは、濾過、蒸留、抽出、沈殿、結晶化、膜分離または他の適当な手段のような慣用技法により分離され得る。たとえば、粗製反応生成物は、充填蒸留塔による大気圧または減圧における蒸留分離に付され得る。反応蒸留は、水素化反応工程を行う際に有用であり得る。

【０１２７】

本発明の水素化段階または工程により製造され得る例示的置換および未置換ヒドロキシドデカノエートは、次のものの一つまたはそれ以上、すなわちメチル１２－ヒドロキシドデカノエート、エチル１２－ヒドロキシドデカノエート、プロピル１２－ヒドロキシドデカ

ノエートおよびブチル１２－ヒドロキシドデカノエートを、これらのエステルアルコールの一つまたはそれ以上を含む混合物を含めて包含する。好ましいエステルアルコールは、式

$RO(O)C-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-OH$

〔ここで、Ｒは、水素、または約６もしくは７から約３０個の炭素原子を有する置換もしくは未置換炭化水素である〕

により表される。適当な置換および未置換エステルアルコールの例示的なものは、Ｄｉｃｔｉｏｎａｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，第６版、Ｃｈａｐｍａｎ ａｎｄ Ｈａｌｌ，ケンブリッジ，１９９６に記載されているような許容置換および未置換エステルアルコールを包含し、しかしてその適切な部分は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【０１２８】

本発明の加水分解段階または工程により製造され得る例示的置換および未置換ジオールは、次のものの一つまたはそれ以上、すなわち１，１２－ドデカンジオール、２－メチル－１，１１－ウンデカンジオール、３－メチル－１，１１－ウンデカンジオールを、これらのジオールの一つまたはそれ以上を含む混合物を含めて包含する。好ましいジオールは、式

$HO-CH_2-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-OH$

〔ここで、Ｒは、水素、または約６もしくは７から約３０個の炭素原子を有する置換もしくは未置換炭化水素である〕

により表される。適当な置換および未置換ジオールの例示的なものは、Ｄｉｃｔｉｏｎａｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，第６版、Ｃｈａｐｍａｎ ａｎｄ Ｈａｌｌ，ケンブリッジ，１９９６に記載されているような許容置換および未置換ジオールを包含し、しかしてその適切な部分は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【０１２９】

本明細書に記載されたヒドロキシドデカノエートおよびドデカンジオールは、合成繊維、プラスチック、剛毛、フィルム、被膜、合成皮革、可塑剤およびペイントビヒクル、ポリウレタン用架橋剤、等の製造のような様々な用途において有用である。ヒドロキシドデカノエートはジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、等のようなポリオールと反応されて、被膜の可撓性および耐加水分解性を改善し得るポリエステルポリオールを与え得る。ポリエステルポリオールは、ウレタンエラストマーの製造においてジイソシアネートと反応され得る。エステルアルコールの自己縮合は、低溶解パラメーターを有する熱可塑性ポリエステルに通じ得る。酸アルコールへのエステルアルコールの加水分解は、液状塗料および粉末塗料並びに接着剤用の、二元反応性を有する架橋剤に通じ得る。

還元的アミノ化工程または段階

還元的アミノ化方法は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルたとえば１１－ホルミルウンデカノエートを１種またはそれ以上の置換または未置換アミノエステルたとえば１２－アミノドデカノエートに１つまたはそれ以上の工程または段階にて転化する（水和と共に）ことを伴う。本明細書において用いられる場合、用語「還元的アミノ化」は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルたとえばホルミルウンデカノエートを１種またはそれ以上の置換または未置換アミノエステルたとえばアミノドデカノエートに転化することを伴うあらゆる許容還元的アミノ化方法を包含するよう意図されているが、しかしそれらに限定されない。一般に、還元的アミノ化工程または段階は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルを所望により還元的アミノ化触媒の存在下で反応させて、１種またはそれ以上の置換または未置換アミノエステルを生成させることを含む。

【０１３０】

還元的アミノ化方法において有用なホルミルウンデカノエートは公知物質であり、また上記に記載されたヒドロホルミル化工程によりまたは他の慣用方法により製造され得る。ホ

ルミルウンデカノエートを含む反応混合物は、本発明において有用であり得る。還元的アミノ化工程において用いられるホルミルウンデカノエートの量は狭義的には決定的に重要でなく、そしてアミノドデカノエートを好ましくは高選択度にて生成するのに充分ないかなる量でもあり得る。

【０１３１】

還元的アミノ化方法は、１つまたはそれ以上の工程または段階にておよび工程または段階のいかなる許容順序にても行われ得る。一工程法において、アミノドデカノエートが、反応ゾーンを去る所望生成物である。多工程または多段階法において、中間生成物は、個々の反応ゾーンを去る主生成物である。

【０１３２】

特定の還元的アミノ化反応条件は狭義的には決定的に重要でなく、そしてアミノドデカノエートを生成するのに充分ないかなる有効な還元的アミノ化条件でもあり得る。反応器は、撹拌タンク、管状反応器、等であり得る。正確な反応条件は、高い触媒選択性、活性、寿命および操作容易性の達成の間の最良の妥協点、並びに当該ホルミルウンデカノエートの固有反応性および反応条件に対するホルミルウンデカノエートおよび所望反応生成物の安定性により左右される。還元的アミノ化方法において用いられ得る或る反応条件の例示的なものは、たとえば、米国特許第２，７７７，８７３号、第４，７６６，２３７号、第５，０６８，３９８号および第５，７００，９３４号に記載されており、しかしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。生成物は特定の反応ゾーン後に回収されそして所望される場合精製され得るけれども、それらは精製なしに次の反応ゾーンに導入され得る。回収および精製はいかなる適切な手段によってもよく、しかして該手段は用いられる特定反応体により主として決定される。

【０１３３】

還元的アミノ化反応は、約０℃から約４００℃の温度にて約１分またはそれ以下ないし約４時間またはそれ以上の時間にて（比較的長い時間は比較的低い温度にて用いられる）、好ましくは約５０℃から約３００℃にて約１分またはそれ以下ないし約２時間またはそれ以上一層好ましくは約５０℃ないし約２５０℃にて約１分またはそれ以下ないし約２時間またはそれ以上にて行われ得る。温度は反応が起こるのに充分であるべきである（触媒系と共に変動し得る）が、しかしホルミルウンデカノエートの分解を引き起こすほど高くあるべきでない。

【０１３４】

還元的アミノ化反応は、約１０ｐｓｉｇから約４５００ｐｓｉｇに及ぶ広範囲の圧力にわたって行われ得る。還元的アミノ化反応を約１００ｐｓｉｇから約２０００ｐｓｉｇの圧力にて行うことが好ましい。還元的アミノ化反応は、好ましくは、液体もしくは蒸気状態またはそれらの混合状態にて遂行される。全圧は、用いられる触媒系に依存する。水素分圧は、アミノ化触媒の寿命を最大にする並びに所望の選択度および転化度を得るよう選ばれるべきである。

【０１３５】

好ましくはアンモニアがこれらの反応におけるアミノ化剤として慣用量にて好ましくは過剰量にて用いられ、そしてそれは液体および気体として、溶解して（たとえば、水中に）、または溶解したアンモニウム塩としてもしくはある他の適切な態様（たとえば、尿素）にてを含めて様々なやり方にて反応器に供給され得る。いかなる過剰のアンモニアも、好ましくは、還元的アミノ化が完了された後に分離除去される。ホルミルウンデカノエートは、溶液にてまたは純液としてのようないかなる好都合な態様にても反応器に供給され得る。

【０１３６】

反応工程または段階のいくつかは、触媒の使用を伴い得る。かかる触媒は当該技術において公知であり、そして慣用量にて用いられ得る。還元的アミノ化段階または工程において有用な触媒は、たとえば、ラネーニッケル、ラネーコバルト、シリカ／アルミナ上のニッケル、カーボン上のパラジウム、カーボン上の白金、アルミナ上のロジウム、等を包含す

る。無論、触媒の混合物もまた、所望される場合用いられ得る。用いられる触媒の量は用いられる還元的アミノ化反応条件に依存し、そして該量は所望の選択度および転化度を得るのに充分であるべきである。一般に、用いられる触媒の量は、少なくとも約５パーセント好ましくは少なくとも約２０パーセント一層好ましくは少なくとも約５０パーセントのアミノドデカン酸へのホルミルウンデカノエートの転化度を可能にするのに充分であるべきである。

【０１３７】

上記に指摘されたように、還元的アミノ化工程により生成された置換および未置換アミノドデカノエートは、濾過、蒸留、抽出、沈殿、結晶化、膜分離または他の適当な手段のような慣用技法により分離され得る。たとえば、粗製反応生成物は、充填蒸留塔による大気圧または減圧における蒸留分離に付され得る。反応蒸留は、還元的アミノ化反応工程を行う際に有用であり得る。

【０１３８】

本発明の方法により製造され得る例示的アミノドデカノエートは、たとえば、１２－アミノドデカノエート、メチル１２－アミノドデカノエート、エチル１２－アミノドデカノエート、プロピル１２－アミノドデカノエートおよびブチル１２－アミノドデカノエートを包含する。好ましいアミノエステルは、式

$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-C(O)-OR$

〔ここで、Ｒは、水素、または約６もしくは７から約３０個の炭素原子を有する置換もしくは未置換炭化水素である〕

により表される。適当な置換および未置換アミノドデカノエートの例示的なものは、Ｄｉｃｔｉｏｎａｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，第６版、Ｃｈａｐｍａｎ ａｎｄ Ｈａｌｌ，ケンブリッジ，１９９６に記載されているような許容置換および未置換アミノドデカノエートを包含し、しかしてその適切な部分は参照することにより本明細書に取り込まれる。

酸化段階または工程

本発明の酸化段階または工程は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルたとえば１１－ホルミルウンデカノエートを１種またはそれ以上の置換または未置換アシドエステルたとえばドデカン二酸のモノアルキルエステルに転化することを伴う。本発明の酸化段階または工程は、１つまたはそれ以上の工程または段階好ましくは一工程法にて行われ得る。

【０１３９】

本明細書において用いられる場合、用語「酸化」は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルたとえばホルミルウンデカノエートを１種またはそれ以上の置換または未置換アシドエステルたとえばドデカン二酸のモノアルキルエステルに転化することを伴うあらゆる許容酸化方法を包含するよう意図されている。一般に、酸化工程または段階は、１種またはそれ以上の置換または未置換ホルミルエステルたとえば１１－ホルミルウンデカノエートを酸素源たとえば空気、本質的に純粋な酸素または少なくとも約５０％の酸素を含有する酸素富化空気と、酸化触媒または酸化触媒および促進剤並びに所望により開始剤を所望により存在させて反応させて、１種またはそれ以上の置換または未置換アシドエステルたとえばドデカン二酸のモノアルキルエステルを生成させることを含む。

【０１４０】

酸化方法において有用なホルミルウンデカノエートは上記に記載されており、また上記に記載された方法により製造され得る。酸化工程において用いられるホルミルウンデカノエートの量は狭義的には決定的に重要でなく、そしてドデカン二酸のモノアルキルエステルを好ましくは高選択度にて生成するのに充分ないかなる量でもあり得る。

【０１４１】

酸化方法は、１つまたはそれ以上の工程または段階にておよび工程または段階のいかなる許容順序にても行われ得る。一工程法において、ドデカン二酸のモノアルキルエステルが、反応ゾーンを去る所望生成物である。多工程または多段階法において、中間生成物は、

個々の反応ゾーンを去る主生成物である。無論、個々の変換のいくらかの重なりが起こり得、従って二段階法においていくらかの変換は異なる順序にて起こり得る。

【０１４２】

特定の酸化反応条件は狭義的には決定的に重要でなく、そしてドデカン二酸のモノアルキルエステルを生成するのに充分ないかなる有効な酸化条件でもあり得る。反応器は、撹拌タンク、管状反応器、等であり得る。正確な反応条件は、高い選択性、活性、寿命および操作容易性の達成の間の最良の妥協点、並びに当該ホルミルウンデカノエートの固有反応性および反応条件に対するホルミルウンデカノエートの安定性により左右される。酸化方法において用いられ得る或る反応条件の例示的なものは、たとえば、米国特許第５，８３１，１２１号、第５，８４０，９５９号、第４，５３７，９８７号および第５，８１７，８７０号に記載されており、しかしてそれらの開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。生成物は特定の反応ゾーン後に回収されそして所望される場合精製され得るけれども、それらは精製なしに次の反応ゾーンに導入され得る。回収および精製はいかなる適切な手段によってもよく、しかして該手段は用いられる特定ホルミルウンデカノエート出発物質により主として決定される。

【０１４３】

酸化反応は、約０℃から約２００℃の温度にて約１分またはそれ以下ないし約４時間またはそれ以上の時間にて（比較的長い時間は比較的低い温度にて用いられる）、好ましくは約１０℃から約１５０℃にて約１分またはそれ以下ないし約２時間またはそれ以上一層好ましくは約２０℃ないし約１２５℃にて約１分またはそれ以下ないし約２時間またはそれ以上にて行われ得る。温度は反応が起こるのに充分であるべきである（触媒系と共に変動し得る）が、しかしホルミルウンデカノエートの分解を引き起こすほど高くあるべきでない。

【０１４４】

酸化反応は、約１０ｐｓｉｇから約２０００ｐｓｉｇに及ぶ広範囲の圧力にわたって行われ得る。酸化反応を約１０ｐｓｉｇから約２０００ｐｓｉｇの圧力にて行うことが好ましい。酸化反応は、好ましくは、液体もしくは蒸気状態またはそれらの混合状態にて遂行される。全圧は、温度および他の反応条件に依存する。

【０１４５】

酸化反応は、様々な酸化体を用いて行われ得る。例示的酸化体は、たとえば、分子状酸素、窒素のような不活性ガスと混合された分子状酸素、空気中の分子状酸素、過酸化水素、過酢酸、等を包含する。酸化体は、慣用量にて用いられ得る。

【０１４６】

酸化工程または段階は、触媒の使用を伴い得る。かかる触媒は当該技術において公知であり、そして均質または不均質であり得る。酸化段階または工程において有用な触媒は、たとえば、カーボン上に支持されたパラジウム、アルミナまたはシリカのような支持体上のパラジウム、カーボン上の白金、アルカリ金属水酸化物、酢酸コバルト、酢酸マンガン、モリブデン酸ビスマス、モリブデン－バナジウム酸化物、マンガンポルフィリン錯体、均質モリブデン錯体、等を包含する。無論、酸化触媒の混合物もまた、所望される場合用いられ得る。用いられる触媒の量は用いられる酸化反応条件に依存し、そして該量は所望の選択度および転化度を得るのに充分であるべきである。一般に、用いられる触媒の量は、少なくとも約５パーセント好ましくは少なくとも約２０パーセント一層好ましくは少なくとも約５０パーセントのドデカン二酸のモノアルキルエステルへのホルミルウンデカノエートの転化度を可能にするのに充分であるべきである。

【０１４７】

酸化方法はまた、促進剤の存在下で行われ得る。本明細書において用いられる場合、酸化に関して用いられるときの用語「促進剤」は、触媒活性たとえば速度、生成物選択度および／または触媒安定性（触媒の機械的または寸法強度）に促進効果を与えるために酸化反応混合物に添加される物質を意味する。例示的促進剤は、たとえば、アルカリ金属水酸化物、酢酸塩、ＶＩＩ族金属、希土類酸化物、アルカリ土類金属、等を包含する。促進剤は

、酸化反応混合物中に単独でまたは触媒構造中に取り込まれてのどちらかにて存在し得る。所望促進剤は、触媒の特質に依存する。用いられる促進剤の濃度は、用いられる触媒系の詳細に依存する。

【０１４８】

酸化方法はまた、開始剤の存在下で行われ得る。本明細書において用いられる場合、酸化に関して用いられるときの用語「開始剤」は、反応を開始させる（たとえばフリーラジカル連鎖反応を開始させることにより）ために酸化反応混合物に添加される物質を意味する。例示的開始剤は、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過安息香酸、第３級ブチルヒドロペルオキシド、アルキルペルオキシド、過酸、過酸エステル、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化水素／酢酸鉄のようなレドックス系、等を包含する。開始剤は、酸化反応混合物中に単独でまたは触媒に加えてのどちらかにて存在し得る。所望開始剤は、反応系の特質および反応条件に依存する。用いられる開始剤の濃度は、用いられる反応系の詳細に依存する。

【０１４９】

本発明の酸化段階または工程により製造され得るドデカン二酸の例示的置換および未置換モノアルキルエステルは、次のものの一つまたはそれ以上、すなわち１，１２－ドデカン二酸のモノアルキルエステル、１，１２－ドデカン二酸のメチルエステル、１，１２－ドデカン二酸のエチルエステル、１，１２－ドデカン二酸のプロピルエステルおよび１，１２－ドデカン二酸のブチルエステルを、ドデカン二酸のこれらのモノアルキルエステルの一つまたはそれ以上を含む混合物を含めて包含する。好ましいアシドエステルは、式

$HO(O)C-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_2-C(O)-OR$

〔ここで、Ｒは、水素、または約６もしくは７から約３０個の炭素原子を有する置換もしくは未置換炭化水素である〕

により表される。ドデカン二酸の適当な置換および未置換モノアルキルエステルの例示的なものは、Ｄｉｃｔｉｏｎａｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，第６版、Ｃｈａｐｍａｎ ａｎｄ Ｈａｌｌ，ケンブリッジ，１９９６に記載されているようなドデカン二酸の許容置換および未置換モノアルキルエステルを包含し、しかしてその適切な部分は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【０１５０】

ドデカン二酸のモノアルキルエステルの回収および精製は、いかなる適切な手段によってもよく、そして相分離、抽出、沈殿、吸収、結晶化、膜分離、誘導体形成および他の適当な手段を包含し得る。蒸留は、大気圧において分解をもたらすことになり得、それ故望ましくない。結晶化は、好ましい精製方法である。ドデカン二酸のモノアルキルエステルの引き続く誘導体化は、ドデカン二酸のモノアルキルエステルを粗製反応混合物のその他の成分から分離する必要なしに行われ得る。

【０１５１】

ある具体的態様において、本発明の酸化段階または工程は、たとえば１９９８年４月２１日に出願された同時係属米国特許出願シリアル番号０９／０６３，６７５に記載されているような、液状酸化反応器において行われ得、しかしてその開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。

加水分解工程または段階

加水分解方法は、１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アミノエステルたとえば１２－アミノドデカノエートを１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アミノ酸たとえば１２－アミノドデカン酸に１つもしくはそれ以上の工程もしくは段階にて転化すること（還元的アミノ化が用いられる場合）または１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アシドエステルたとえば１，１２－ドデカン二酸のモノアルキルエステルを１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換二酸たとえば１，１２－ドデカン二酸に１つもしくはそれ以上の工程もしくは段階にて転化すること（酸化が用いられる場合）を伴う。本明細書において用いられる場合、用語「加水分解」は、１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アミノエステルを１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アミノ酸に転化すること

を伴うかまたは１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アシドエステルを１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換二酸に転化することを伴うあらゆる許容加水分解方法を包含するよう意図されているが、しかしそれらに限定されない。一般に、加水分解工程または段階は、１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アミノエステルたとえばアミノドデカノエートを所望により触媒の存在下で反応させて１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アミノ酸たとえばアミノドデカン酸を生成させることまたは１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換アシドエステルたとえばドデカン二酸のモノアルキルエステルを所望により触媒の存在下で反応させて１種もしくはそれ以上の置換もしくは未置換二酸たとえばドデカン二酸を生成させることを含む。

【０１５２】

加水分解方法において有用なアミノドデカノエートは公知物質であり、また上記に記載された還元的アミノ化工程によりまたは他の慣用方法により製造され得る。アミノドデカノエートを含む反応混合物は、本発明において有用であり得る。加水分解方法において有用なドデカン二酸のモノアルキルエステルは公知物質であり、また上記に記載された酸化工程によりまたは他の慣用方法により製造され得る。ドデカン二酸のモノアルキルエステルを含む反応混合物は、本発明において有用であり得る。加水分解工程において用いられるアミノドデカノエートおよびドデカン二酸のモノアルキルエステルの量は狭義的には決定的に重要でなく、そしてアミノドデカン酸またはドデカン二酸のどちらかを好ましくは高選択度にて生成するのに充分ないかなる量でもあり得る。

【０１５３】

加水分解方法は、１つまたはそれ以上の工程または段階にておよび工程または段階のいかなる許容順序にても行われ得る。一工程法において、アミノドデカン酸またはドデカン二酸が、反応ゾーンを去る所望生成物である。多工程または多段階法において、中間生成物は、個々の反応ゾーンを去る主生成物である。

【０１５４】

特定の加水分解反応条件は狭義的には決定的に重要でなく、そしてアミノドデカン酸またはドデカン二酸のどちらかを生成するのに充分ないかなる有効な加水分解条件でもあり得る。反応器は、撹拌タンク、管状反応器、等であり得る。正確な反応条件は、高い触媒選択性、活性、寿命および操作容易性の達成の間の最良の妥協点、並びに当該アミノドデカノエートまたはドデカン二酸のモノアルキルエステルの固有反応性および反応条件に対するアミノドデカノエートまたはドデカン二酸のモノアルキルエステルおよび所望反応生成物の安定性により左右される。加水分解方法において用いられ得る或る反応条件の例示的なものは、たとえば、米国特許第４，９５０，４２９号に記載されており、しかしてその開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。生成物は特定の反応ゾーン後に回収されそして所望される場合精製され得るけれども、それらは精製なしに次の反応ゾーンに導入され得る。回収および精製はいかなる適切な手段によってもよく、しかして該手段は用いられる特定反応体により主として決定される。

【０１５５】

加水分解反応は、約０℃から約４００℃の温度にて約１分またはそれ以下ないし約４時間またはそれ以上の時間にて（比較的長い時間は比較的低い温度にて用いられる）、好ましくは約５０℃から約３００℃にて約１分またはそれ以下ないし約２時間またはそれ以上一層好ましくは約５０℃ないし約２５０℃にて約１分またはそれ以下ないし約２時間またはそれ以上にて行われ得る。温度は反応が起こるのに充分であるべきである（触媒系と共に変動し得る）が、しかしアミノドデカノエートまたはドデカン二酸のモノアルキルエステルの分解を引き起こすほど高くあるべきでない。

【０１５６】

加水分解反応は、約１０ｐｓｉｇから約４５００ｐｓｉｇに及ぶ広範囲の圧力にわたって行われ得る。加水分解反応を約１０ｐｓｉｇから約２０００ｐｓｉｇの圧力にて行うことが好ましい。加水分解反応は、好ましくは、液体もしくは蒸気状態またはそれらの混合状態にて遂行される。全圧は、用いられる触媒系に依存する。

【０１５７】
反応工程または段階のいくつかは、触媒の使用を伴い得る。かかる触媒は当該技術において公知であり、そして均質または不均質であり得る。加水分解段階または工程において有用な触媒は公知物質であり、そしてたとえば、ＩＶＢ族金属酸化物、環状構造を有していても有していなくてもよい金属ホスフェート、縮合構造を有していても有していなくてもよい金属ポリホスフェート、ＶＩＢ族金属含有物質、等を包含する。典型的エステル加水分解触媒は、酸および酸性樹脂を包含する。たとえば、上記の米国特許第４，９５０，４２９号参照。無論、加水分解触媒の混合物もまた、所望される場合用いられ得る。用いられる触媒の量は用いられる加水分解反応条件に依存し、そして該量は所望の選択度および転化度を得るのに充分であるべきである。一般に、用いられる触媒の量は、少なくとも約５パーセント好ましくは少なくとも約２０パーセント一層好ましくは少なくとも約５０パーセントのアミノドデカン酸またはドデカン二酸への転化度を可能にするのに充分であるべきである。

【０１５８】
上記に指摘されたように、加水分解工程により生成された置換および未置換アミノドデカン酸またはドデカン二酸は、蒸留、抽出、沈殿、結晶化、膜分離または他の適当な手段のような慣用技法により分離され得る。たとえば、粗製反応生成物は、充填蒸留塔による大気圧または減圧における蒸留分離に付され得る。反応蒸留は、加水分解反応工程を行う際に有用であり得る。本発明の方法により製造され得る例示的イプシロンカプロラクタムは、上記に記載されている。

【０１５９】
本発明の加水分解段階または工程により製造され得る例示的置換および未置換アミノドデカン酸は、次のものの一つまたはそれ以上、すなわち１２－アミノドデカン二酸、１１－アミノ－１０－メチルウンデカン二酸を、これらのアミノ酸の一つまたはそれ以上を含む混合物を含めて包含する。好ましいアミノ酸は、式　ＨＯ（Ｏ）Ｃ－CH_2－CH_2－（CH_2）$_7$－CH_2－CH_2－NH_2
〔ここで、Ｒは、水素、または約６もしくは７から約３０個の炭素原子を有する置換もしくは未置換炭化水素である〕
により表される。適当な置換および未置換アミノ酸の例示的なものは、Ｄｉｃｔｉｏｎａｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，第６版、Ｃｈａｐｍａｎ ａｎｄ Ｈａｌｌ，ケンブリッジ，１９９６に記載されているような許容置換および未置換アミノ酸を包含し、しかしてその適切な部分は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【０１６０】
本発明の加水分解段階または工程により製造され得る例示的置換および未置換ドデカン二酸は、次のものの一つまたはそれ以上、すなわち１，１２－ドデカン二酸、２－メチル－１，１１－ウンデカン二酸を、これらの二酸の一つまたはそれ以上を含む混合物を含めて包含する。好ましい二酸は、式
ＨＯ（Ｏ）Ｃ－CH_2－CH_2－（CH_2）$_7$－CH_2－Ｃ（Ｏ）－ＯＨ
〔ここで、Ｒは、水素、または約６もしくは７から約３０個の炭素原子を有する置換もしくは未置換炭化水素である〕
により表される。適当な置換および未置換二酸の例示的なものは、Ｄｉｃｔｉｏｎａｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，第６版、Ｃｈａｐｍａｎ ａｎｄ Ｈａｌｌ，ケンブリッジ，１９９６に記載されているような許容置換および未置換二酸を包含し、しかしてその適切な部分は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【０１６１】
本明細書に記載されたアミノドデカン酸およびドデカン二酸は、合成繊維の製造（特に、１２－アミノドデカン酸の重合からのナイロン１２および　からのナイロン６，１２　のような様々な用途において有用である。

【０１６２】
本発明の方法は回分または連続様式にて行われ得、しかして必要とされる場合、未消費出

発物質の再循環が伴われる。反応は直列または並列の複数の反応ゾーンにおいて行われ得、あるいはそれは細長い管状ゾーンまたは一連のかかるゾーンにおいて回分的にまたは連続的に行われ得る。例えば、逆混合反応器が多段反応器と直列にて用いられ得、しかして逆混合反応器が最初である。用いられる構造材料は反応中出発物質に対して不活性であるべきであり、また装置の構造は反応の温度および圧力に耐えることができるべきである。反応の間じゅう反応ゾーン中に回分的にまたは連続的に導入される出発物質または成分の量を導入および／または調節する手段は、特に出発物質の所望モル比を維持するために、該方法において好都合に利用され得る。諸反応工程は、出発物質の一方の他方への増分添加により遂行され得る。また、諸反応工程は、出発物質の合同添加により一緒にされ得る。完全転化が所望されないかまたは得られ得ない場合、出発物質は相分離により生成物から所望により分離され得、そしてこれらの出発物質は次いで反応ゾーン中に再循環されて戻され得る。

【０１６３】

該方法は、ガラス内張りステンレス鋼または同様なタイプのどちらかの反応装置において行われ得る。反応ゾーンは、過度の温度変動を制御するためにまたはいかなるあり得る「暴走」反応温度を防止するために、１基またはそれ以上の内部および／または外部熱交換器を備え得る。

【０１６４】

本発明の方法は、１つまたはそれ以上の反応工程および１つより多い反応性段階にて行われ得る。反応工程および反応性段階の正確な数は、資本経費と高い触媒選択性、活性、寿命および操作容易性の達成の間の最良の妥協点、並びに当該出発物質の固有反応性および反応条件に対する出発物質および所望反応生成物の安定性により左右される。

【０１６５】

本発明の目的のために、用語「炭化水素」は、少なくとも１個の水素および１個の炭素原子を有するあらゆる許容化合物を包含するよう意図されている。かかる許容化合物はまた、１個またはそれ以上のヘテロ原子を有し得る。広い観点において、許容炭化水素は、非環状（ヘテロ原子を有するまたは有さない）および環状、分岐状および非分岐状、炭素環式および複素環式、芳香族および非芳香族有機化合物（置換され得または未置換であり得る）を包含する。

【０１６６】

本明細書において用いられる場合、用語「置換」は、別段指摘されていなければ、有機化合物のあらゆる許容置換基を包含するよう意図されている。広い観点において、許容置換基は、有機化合物の非環状および環状、分岐状および非分岐状、炭素環式および複素環式、芳香族および非芳香族置換基を包含する。例示的置換基は、例えば、アルキル、アルキルオキシ、アリール、アリールオキシ、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アミノ、アミノアルキル、ハロゲン、等（炭素の数は、１から約２０個またはそれ以上好ましくは１から約１２個の範囲にあり得る）を包含する。許容置換基は、適切な有機化合物について１個またはそれ以上および同じまたは異なり得る。本発明は、有機化合物のこれらの許容置換基により決して限定されるようには意図されていない。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
20 September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/68252 A2

(51) International Patent Classification⁷: B01J 31/40

(21) International Application Number: PCT/US01/08181

(22) International Filing Date: 14 March 2001 (14.03.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/526,638 15 March 2000 (15.03.2000) US

(71) Applicant: UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION [US/US]; 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817-0001 (US).

(72) Inventors: ARGYROPOULOS, John, Nicholas; 35 Michael Street, Scott Depot, WV 25560 (US). KANEL, Jeffrey, Scott; 89 Glidewood Lane, Hurricane, WV 25526 (US). TULCHINSKY, Michael, Leo; 1104 Galway Circle, Charleston, WV 25314 (US). MILLER, David, James; 1522 Dogwood Road, Charleston, WV 25314 (US). MORRISON, Donald, Lee; 2830 Virginia Avenue, Hurricane, WV 25526 (US). FOLEY, Paul; 7 Camp View Drive, Barboursville, WV 25504 (US). BRYANT, David, Robert; 1201 Shady Way, South Charleston, WV 25309-2419 (US).

(74) Agent: PACCIONE, Stanley, Jr.; Union Carbide Chemicals & Plastics, Technology Corporation, 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817-0001 (US).

(81) Designated States (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/68252 A2

(54) Title: IMPROVED METAL-LIGAND COMPLEX CATALYZED PROCESSES

(57) Abstract: This invention relates to a process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more formylester products from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated ester reactants, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products, a polar solvent and a nonpolar solvent by phase separation wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by a partition coefficient ratio Ef1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by a partition coefficient ratio Ef2 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by a partition coefficient ration Ef3 which is a value greater than about 2.5.

IMPROVED METAL-LIGAND COMPLEX CATALYZED PROCESSES

Brief Summary of the Invention

Technical Field

This invention relates to improved metal-organophosphorus ligand complex catalyzed processes. More particularly this invention relates to metal-organophosphorus ligand complex catalyzed processes in which the desired product, along with any organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts, can be selectively extracted and separated from the reaction product fluid by phase separation.

Background of the Invention

It is known in the art that various products may be produced by reacting one or more reactants in the presence of an metal-organophosphorus ligand complex catalyst. However, stabilization of the catalyst and organophosphorus ligand remains a primary concern of the art. Obviously catalyst stability is a key issue in the employment of any catalyst. Loss of catalyst or catalytic activity due to undesirable reactions of the highly expensive metal catalysts can be detrimental to the production of the desired product. Moreover, production costs of the product obviously increase when productivity of the catalyst decreases.

For instance, a cause of organophosphorus ligand degradation and catalyst deactivation of metal-organophosphorus ligand complex catalyzed hydroformylation processes is due in part to vaporizer conditions present during, for example, in the vaporization employed in the separation and recovery of the aldehyde product from the reaction product mixture. When using a vaporizer to facilitate

separation of the aldehyde product of the process, a harsh environment of a high temperature and a low carbon monoxide partial pressure than employed during hydroformylation is created, and it has been found that when a organophosphorus promoted rhodium catalyst is placed under such vaporizer conditions, it will deactivate at an accelerated pace with time. It is further believed that this deactivation is likely caused by the formation of an inactive or less active rhodium species. Such is especially evident when the carbon monoxide partial pressure is very low or absent. It has also been observed that the rhodium becomes susceptible to precipitation under prolonged exposure to such vaporizer conditions.

For instance, it is theorized that under harsh conditions such as exist in a vaporizer, the active catalyst, which under hydroformylation conditions is believed to comprise a complex of rhodium, organophosphorus ligand, carbon monoxide and hydrogen, loses at least some of its coordinated carbon monoxide, thereby providing a route for the formation of such a catalytically inactive or less active rhodium. Accordingly, a successful method for preventing and/or lessening such degradation of the organophosphorus ligand and deactivation of the catalyst as occur under harsh separation conditions in a vaporizer would be highly desirable to the art.

Organophosphorus ligand degradation and catalyst deactivation of metal-organophosphorus ligand complex catalyzed hydroformylation processes can occur under process conditions other than vaporizer conditions. The buildup of organophosphorus ligand degradation products as well as reaction byproducts in the reaction product fluid can have a detrimental effect on the process, e.g., decreases catalyst efficiency, raw material conversion and product selectivity. Accordingly, a successful method for preventing and/or lessening such buildup of organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts in the reaction product fluid would be highly desirable in the art.

Disclosure of the Invention

It has now been discovered that in metal-organophosphorus ligand complex catalyzed processes, the desired product, along with any organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts, can be selectively extracted and separated from the reaction product fluid by phase separation. By the practice of this invention, it is now possible to separate the desired product, along with any organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts, from the reaction product fluid without the need to use vaporization separation and the harsh conditions associated therewith. This invention provides a highly desirable separation method which prevents and/or lessens degradation of the organophosphorus ligand and deactivation of the catalyst as occur under harsh conditions with vaporization separation. This invention also provides a highly desirable separation method which prevents and/or lessens the buildup of organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts in the reaction product fluid.

This invention relates in part to a process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products, a polar solvent and a nonpolar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted

unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and said nonpolar solvent, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the following partition coefficient ratio Ef1:

$$Ef1 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp2 of one or more products}}$$

in which said partition coefficient Kp1 is the ratio of the concentration of organophosphorus ligand in the polar phase after extraction to the concentration of organophosphorus ligand in the nonpolar phase after extraction, said partition coefficient Kp2 is the ratio of the concentration of products in the polar phase after extraction to the concentration of products in the nonpolar phase after extraction, and said Ef1 is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the following partition coefficient ratio Ef2:

$$Ef2 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp3 of one or more organophosphorus ligand degradation products}}$$

in which said partition coefficient Kp1 is as defined above, said partition coefficient Kp3 is the ratio of the concentration of organophosphorus ligand degradation products in the polar phase after extraction to the concentration of organophosphorus ligand degradation products in the nonpolar phase after extraction, and said Ef2 is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the following partition coefficient ratio Ef3:

$$Ef3 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp4 of one or more reaction byproducts}}$$

in which said partition coefficient Kp1 is as defined above, said partition coefficient Kp4 is the ratio of the concentration of reaction byproducts in the polar phase after extraction to the concentration of reaction byproducts in the nonpolar phase after extraction, and said Ef3 is a value greater than about 2.5.

This invention also relates in part to a process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and a polar solvent, wherein said process comprises (1)

mixing said reaction product fluid with a nonpolar solvent to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said first polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and said nonpolar solvent, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

This invention further relates in part to a process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, a polar solvent and a nonpolar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (2) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand

degradation products, one or more reaction byproducts, said one or more products and said nonpolar solvent; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

This invention yet further relates in part to a process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand and a polar solvent to form a reaction product fluid; (2) mixing said reaction product fluid with a nonpolar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (3) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts, said one or more products and said nonpolar solvent; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about

2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

This invention relates in part to a process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products, a first polar solvent and a second polar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand, said first polar solvent and said second polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts and said one or more products, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more

organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

This invention also relates in part to a process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and a first polar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid with a second polar solvent to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand, said first polar solvent and said second polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts and said one or more products, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater

than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

This invention further relates in part to a process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, a first polar solvent and a second polar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (2) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand, said first polar solvent and said second polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and said one or more products; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

This invention yet further relates in part to a process for producing one or more products, said products comprising one or more

formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand and a first polar solvent to form a reaction product fluid; (2) mixing said reaction product fluid with a second polar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (3) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand, said first polar solvent and said second polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and said one or more products; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

This invention relates in part to a process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-

organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and a polar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts and said one or more products, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

This invention also relates in part to a process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand and a polar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (2) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-

organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and said one or more products; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined above which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined above which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined above which is a value greater than about 2.5.

Detailed Description

The processes of this invention may be asymmetric or non-asymmetric, the preferred processes being non-asymmetric, and may be conducted in any continuous or semi-continuous fashion. The extraction and separation are critical features of this invention and may be conducted as described herein. The processing techniques used in this invention may correspond to any of the known processing techniques heretofore employed in conventional processes. Likewise, the manner or order of addition of the reaction ingredients and catalyst are also not critical and may be accomplished in any conventional fashion. As used herein, the term "reaction product fluid" is contemplated to include, but not limited to, a reaction mixture containing an amount of any one or more of the following: (a) a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, (b) free organophosphorus ligand, (c) product(s), organophosphorus ligand degradation product(s) and byproduct(s) formed in the reaction, (d) unreacted reactant(s), e.g.,

esters of undecenoic acid, and (e) solvent(s). By the practice of this invention, it is now possible to extract and separate the one or more products, organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts from the metal-organophosphorus ligand complex catalyst and unreacted reactants without the need to use vaporization separation and the harsh conditions associated therewith. As used herein, the term "organophosphorus ligand degradation products" is contemplated to include, but not limited to, any and all products resulting from the degradation of free organophosphorus ligand and organophosphorus ligand complexed with metal, e.g., phosphorus-containing acids, aldehyde acids, and the like. As used herein, the term "reaction byproducts" is contemplated to include, but not limited to, any and all byproducts resulting from the reaction of one or more reactants to give one or more products, e.g., product dimers, product trimers, isomerization products, hydrogenation products, and the like.

Hydroformylation Step or Stage

The hydroformylation process involves converting one or more substituted or unsubstituted unsaturated esters, e.g., esters of undecenoic acid such as esters of 10-undecenoic acid, to one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., formylundecanoates such as 11-formylundecanoate, in one or more steps or stages. As used herein, the term "hydroformylation" is contemplated to include, but is not limited to, all permissible hydroformylation processes which involve converting one or more substituted or unsubstituted unsaturated esters, e.g., esters of undecenoic acid, to one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., formylundecanoates. In general, the hydroformylation step or stage comprises reacting one or more substituted or unsubstituted unsaturated esters, e.g., esters of undecenoic acid, with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a hydroformylation catalyst to produce one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., formylundecanoates. Preferred

processes are those involving catalyst liquid recycle hydroformylation processes.

In general, such catalyst liquid recycle hydroformylation processes involve the production of aldehydes by reacting an olefinic unsaturated compound with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst in a liquid medium that also contains a solvent for the catalyst and ligand. Preferably free organophosphorus ligand is also present in the liquid hydroformylation reaction medium. The recycle procedure generally involves withdrawing a portion of the liquid reaction medium containing the catalyst and aldehyde product from the hydroformylation reactor (i.e., reaction zone), either continuously or intermittently, and recovering the aldehyde product therefrom in accordance with the separation techniques of this invention.

In a preferred embodiment, the hydroformylation reaction mixtures employable herein includes any mixture derived from any corresponding hydroformylation process that contains at least some amount of four different main ingredients or components, i.e., the aldehyde product, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, free organophosphorus ligand and an organic solubilizing agent, e.g., polar solvent, for said catalyst and said free ligand, said ingredients corresponding to those employed and/or produced by the hydroformylation process from whence the hydroformylation reaction mixture starting material may be derived. It is to be understood that the hydroformylation reaction mixture compositions employable herein can and normally will contain minor amounts of additional ingredients such as those which have either been deliberately employed in the hydroformylation process or formed in situ during said process. Examples of such ingredients that can also be present include unreacted olefin starting material, carbon monoxide and hydrogen gases, and in situ formed type products, such as saturated hydrocarbons and/or unreacted isomerized olefins corresponding to the

olefin starting materials, and high boiling liquid aldehyde condensation byproducts, as well as other inert co-solvent, e.g., nonpolar solvent, type materials or hydrocarbon additives, if employed.

The substituted or unsubstituted olefin reactants that may be employed in the hydroformylation processes (and other suitable processes) of this invention include both optically active (prochiral and chiral) and non-optically active (achiral) esters of undecenoic acid. Such olefinic unsaturated compounds can be terminally or internally unsaturated and be of straight-chain, branched chain or cyclic structures, as well as olefin mixtures. Moreover, mixtures of two or more different olefinic unsaturated compounds may be employed as the starting material if desired. Preferably, the esters of undecenoic acid are prepared from castor oil by transesterification of the triglyceride with an alcohol, followed by pyrolysis of the resulting ricinolic acid ester to give heptanal and the desired ester of 10-undecenoic acid. Alternatively, the esters of undecenoic acid are prepared from castor oil by cracking castor oil to obtain 3 equivalents of heptanal and 1 equivalent of a triglyceride with triple unsaturation which can be hydroformylated to the desired ester of 10-undecenoic acid. See, for example, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Edition, 1996, Vol. 5, pp. 302-320.

Preferred unsaturated reactants include unsaturated esters and/or derivatives thereof. As used herein, derivatives of unsaturated esters include, for example, unsaturated acids and salts of the unsaturated acids. This invention is not intended to be limited in any manner by the permissible derivatives of unsaturated esters.

Preferred unsaturated esters include esters of undecenoic acid represented by the formula

$$CH_2=CH-(CH_2)_7-CH_2-C(O)-OR$$

wherein R is hydrogen a substituted or unsubstituted hydrocarbon having a carbon atom number sufficient to render said unsaturated ester miscible in a polar solvent and to render said formyl ester miscible in a nonpolar solvent. Typically, R contains from about 6 or 7 to about 30 carbon atoms.

Illustrative of suitable substituted and unsubstituted olefinic starting materials include those permissible substituted and unsubstituted unsaturated esters, including esters of undecenoic acid, described in Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer Verlag KG, 4th Edition, the pertinent portions of which are incorporated herein by reference.

Illustrative metal-organophosphorus ligand complex catalysts employable in the processes encompassed by this invention as well as methods for their preparation are well known in the art and include those disclosed in the below mentioned patents. In general such catalysts may be preformed or formed in situ as described in such references and consist essentially of metal in complex combination with an organophosphorus ligand. The active species may also contain carbon monoxide and/or hydrogen directly bonded to the metal.

The catalyst useful in the processes includes a metal-organophosphorus ligand complex catalyst which can be optically active or non-optically active. The permissible metals which make up the metal-organophosphorus ligand complexes include Group 8, 9 and 10 metals selected from rhodium (Rh), cobalt (Co), iridium (Ir), ruthenium (Ru), iron (Fe), nickel (Ni), palladium (Pd), platinum (Pt), osmium (Os) and mixtures thereof, with the preferred metals being rhodium, cobalt, iridium and ruthenium, more preferably rhodium, cobalt and ruthenium, especially rhodium. Other permissible metals include Group 11 metals selected from copper (Cu), silver (Ag), gold (Au) and mixtures thereof, and also Group 6 metals selected from chromium (Cr), molybdenum (Mo), tungsten (W) and mixtures thereof. Mixtures of metals from Groups 6, 8, 9, 10 and 11 may also be used in

this invention. The permissible organophosphorus ligands which make up the metal-organophosphorus ligand complexes and free organophosphorus ligand include organophosphines, e.g., bisphosphines and triorganophosphines, and organophosphites, e.g., mono-, di-, tri- and polyorganophosphites. Other permissible organophosphorus ligands include, for example, organophosphonites, organophosphinites, organophosphorus amides and the like. Mixtures of such ligands may be employed if desired in the metal-organophosphorus ligand complex catalyst and/or free ligand and such mixtures may be the same or different. This invention is not intended to be limited in any manner by the permissible organophosphorus ligands or mixtures thereof. It is to be noted that the successful practice of this invention does not depend and is not predicated on the exact structure of the metal-organophosphorus ligand complex species, which may be present in their mononuclear, dinuclear and/or higher nuclearity forms. Indeed, the exact structure is not known. Although it is not intended herein to be bound to any theory or mechanistic discourse, it appears that the catalytic species may in its simplest form consist essentially of the metal in complex combination with the organophosphorus ligand and carbon monoxide and/or hydrogen when used.

The term "complex" as used herein and in the claims means a coordination compound formed by the union of one or more electronically rich molecules or atoms capable of independent existence with one or more electronically poor molecules or atoms, each of which is also capable of independent existence. For example, the organophosphorus ligands employable herein may possess one or more phosphorus donor atoms, each having one available or unshared pair of electrons which are each capable of forming a coordinate covalent bond independently or possibly in concert (e.g., via chelation) with the metal. Carbon monoxide (which is also properly classified as a ligand) can also be present and complexed with the metal. The ultimate composition of

the complex catalyst may also contain an additional ligand, e.g., hydrogen or an anion satisfying the coordination sites or nuclear charge of the metal. Illustrative additional ligands include, for example, halogen (Cl, Br, I), alkyl, aryl, substituted aryl, acyl, CF_3, C_2F_5, CN, $(R)_2PO$ and $RP(O)(OH)O$ (wherein each R is the same or different and is a substituted or unsubstituted hydrocarbon radical, e.g., the alkyl or aryl), acetate, acetylacetonate, 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, pyridine, $(C_2H_5)_3N$, mono-olefins, diolefins and triolefins, tetrahydrofuran, and the like. It is of course to be understood that the complex species are preferably free of any additional organic ligand or anion that might poison the catalyst or have an undue adverse effect on catalyst performance. It is preferred in the metal-organophosphorus ligand complex catalyzed processes, e.g., hydroformylation, that the active catalysts be free of halogen and sulfur directly bonded to the metal, although such may not be absolutely necessary. Preferred complexes include neutral metal complexes in which the central metal and its surrounding ligands form a neutral species. These neutral metal complexes should be distinguished from ionic metal complexes of the type described in WO 97/15543, published May 1, 1997. Preferred metal-ligand complex catalysts include rhodium-organophosphine ligand complex catalysts and rhodium-organophosphite ligand complex catalysts.

The number of available coordination sites on such metals is well known in the art. Thus the catalytic species may comprise a complex catalyst mixture, in their monomeric, dimeric or higher nuclearity forms, which are preferably characterized by at least one organophosphorus-containing molecule complexed per one molecule of metal, e.g., rhodium. For instance, it is considered that the catalytic species of the preferred catalyst employed in a hydroformylation reaction may be complexed with carbon monoxide and hydrogen in addition to the organophosphorus ligands in view of the carbon

monoxide and hydrogen gas employed by the hydroformylation reaction.

The organophosphines and organophosphites that may serve as the ligand of the metal-organophosphorus ligand complex catalyst and/or free ligand of the processes of this invention may be of the achiral (optically inactive) or chiral (optically active) type and are well known in the art. By "free ligand" is meant ligand that is not complexed with (tied to or bound to) the metal, e.g., metal atom, of the complex catalyst. As noted herein, the processes of this invention and especially the hydroformylation process may be carried out in the presence of free organophosphorus ligand. Achiral organophosphines and organophosphites are preferred.

Among the organophosphines that may serve as the ligand of the metal-organophosphine complex catalyst and/or free organophosphine ligand of the reaction mixture starting materials are triorganophosphines, trialkylphosphines, alkyldiarylphosphines, dialkylarylphosphines, dicycloalkylarylphosphines, cycloalkyldiarylphosphines, triaralkylphosphines, trialkarylphosphines, tricycloalkylphosphines, and triarylphosphines, alkyl and/or aryl bisphosphines and bisphosphine mono oxides, and the like. Of course any of the hydrocarbon radicals of such tertiary non-ionic organophosphines may be substituted if desired, with any suitable substituent that does not unduly adversely affect the desired result of the hydroformylation reaction. The organophosphine ligands employable in the reactions and/or methods for their preparation are known in the art. Certain ionic organophosphines such as monosubstituted ionic organophosphines undergo scrambling in which substituents exchange resulting in a mixture of ionic organophosphines undesirable for phase separation. In an embodiment of this invention, the organophosphine ligand may be other than an ionic organophosphine ligand.

Illustrative triorganophosphine ligands may be represented by the formula:



(I)

wherein each R^1 is the same or different and is a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical, e.g., an alkyl or aryl radical. Suitable hydrocarbon radicals may contain from 1 to 24 carbon atoms or greater. Illustrative substituent groups that may be present on the aryl radicals include, for example, alkyl radicals, alkoxy radicals, silyl radicals such as —$Si(R^2)_3$; amino radicals such as —$N(R^2)_2$; acyl radicals such as —$C(O)R^2$; carboxy radicals such as —$C(O)OR^2$; acyloxy radicals such as —$OC(O)R^2$; amido radicals such as —$C(O)N(R^2)_2$ and —$N(R^2)C(O)R^2$; sulfonyl radicals such as —SO_2R^2; ether radicals such as —OR^2; sulfinyl radicals such as —SOR^2; sulfenyl radicals such as —SR^2 as well as halogen, nitro, cyano, trifluoromethyl and hydroxy radicals, and the like, wherein each R^2 individually represents the same or different substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical, with the proviso that in amino substituents such as —$N(R^2)_2$, each R^2 taken together can also represent a divalent bridging group that forms a heterocyclic radical with the nitrogen atom and in amido substituents such as $C(O)N(R^2)_2$ and —$N(R^2)C(O)R^2$ each —R^2 bonded to N can also be hydrogen. Illustrative alkyl radicals include, for example, methyl, ethyl, propyl, butyl and the like. Illustrative aryl radicals include, for example, phenyl, naphthyl, diphenyl, fluorophenyl, difluorophenyl, benzoyloxyphenyl, carboethoxyphenyl, acetylphenyl, ethoxyphenyl,

phenoxyphenyl, hydroxyphenyl; carboxyphenyl, trifluoromethylphenyl, methoxyethylphenyl, acetamidophenyl, dimethylcarbamylphenyl, tolyl, xylyl, and the like.

Illustrative specific organophosphines include, for example, triphenylphosphine, tris-p-tolyl phosphine, tris-p-methoxyphenylphosphine, tris-p-fluorophenylphosphine, tris-p-chlorophenylphosphine, tris-dimethylaminophenylphosphine, propyldiphenylphosphine, t-butyldiphenylphosphine, n-butyldiphenylphosphine, n-hexyldiphenylphosphine, cyclohexyldiphenylphosphine, dicyclohexylphenylphosphine, tricyclohexylphosphine, tribenzylphosphine as well as the alkali and alkaline earth metal salts of sulfonated triphenylphosphines, for example, of (tri-m-sulfophenyl)phosphine and of (m-sulfophenyl)diphenyl-phosphine and the like.

More particularly, illustrative metal-organophosphine complex catalysts and illustrative free organophosphine ligands include, for example, those disclosed in U.S. Patent Nos. 3,527,809; 4,148,830; 4,247,486; 4,283,562; 4,400,548; 4,482,749 and 4,861,918, the disclosures of which are incorporated herein by reference.

Among the organophosphites that may serve as the ligand of the metal-organophosphite complex catalyst and/or free organophosphite ligand of the reaction mixture starting materials are monoorganophosphites, diorganophosphites, triorganophosphites and organopolyphosphites. The organophosphite ligands employable in this invention and/or methods for their preparation are known in the art.

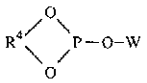
Representative monoorganophosphites may include those having the formula:



(II)

wherein R^3 represents a substituted or unsubstituted trivalent hydrocarbon radical containing from 4 to 40 carbon atoms or greater, such as trivalent acyclic and trivalent cyclic radicals, e.g., trivalent alkylene radicals such as those derived from 1,2,2-trimethylolpropane and the like, or trivalent cycloalkylene radicals such as those derived from 1,3,5-trihydroxycyclohexane, and the like. Such monoorganophosphites may be found described in greater detail, for example, in U.S. Patent No. 4,567,306, the disclosure of which is incorporated herein by reference.

Representative diorganophosphites may include those having the formula:



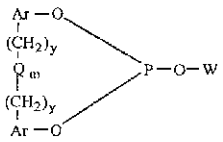
(III)

wherein R^4 represents a substituted or unsubstituted divalent hydrocarbon radical containing from 4 to 40 carbon atoms or greater and W represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical containing from 1 to 18 carbon atoms or greater.

Representative substituted and unsubstituted monovalent hydrocarbon radicals represented by W in the above formula (III) include alkyl and aryl radicals, while representative substituted and unsubstituted divalent hydrocarbon radicals represented by R^4 include

divalent acyclic radicals and divalent aromatic radicals. Illustrative divalent acyclic radicals include, for example, alkylene, alkylene-oxy-alkylene, alkylene-NX-alkylene wherein X is hydrogen or a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical, alkylene-S-alkylene, and cycloalkylene radicals, and the like. The more preferred divalent acyclic radicals are the divalent alkylene radicals such as disclosed more fully, for example, in U.S. Patent Nos. 3,415,906 and 4,567,302 and the like, the disclosures of which are incorporated herein by reference. Illustrative divalent aromatic radicals include, for example, arylene, bisarylene, arylene-alkylene, arylene-alkylene-arylene, arylene-oxy-arylene, arylene-NX-arylene wherein X is as defined above, arylene-S-arylene, and arylene-S-alkylene, and the like. More preferably R^4 is a divalent aromatic radical such as disclosed more fully, for example, in U.S. Patent Nos. 4,599,206 and 4,717,775, and the like, the disclosures of which are incorporated herein by reference.

Representative of a more preferred class of diorganophosphites are those of the formula:



(IV)

wherein W is as defined above, each Ar is the same or different and represents a substituted or unsubstituted aryl radical, each y is the same or different and is a value of 0 or 1, Q represents a divalent bridging group selected from $-C(R^5)_2-$, -O-, -S-, $-NR^6-$, $Si(R^7)_2-$ and -CO-, wherein each R^5 is the same or different and represents hydrogen, alkyl radicals having from 1 to 12 carbon atoms, phenyl,

tolyl, and anisyl, R^6 represents hydrogen or a methyl radical, each R^7 is the same or different and represents hydrogen or a methyl radical, and m is a value of 0 or 1. Such diorganophosphites are described in greater detail, for example, in U.S. Patent Nos. 4,599,206, 4,717,775 and 4,835,299, the disclosures of which are incorporated herein by reference.

Representative triorganophosphites may include those having the formula:

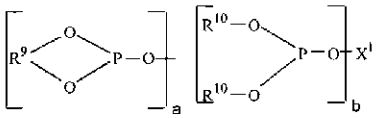


(V)

wherein each R^8 is the same or different and is a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical e.g., an alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl and aralkyl radicals which may contain from 1 to 24 carbon atoms. Suitable hydrocarbon radicals may contain from 1 to 24 carbon atoms or greater and may include those described above for R^1 in formula (I). Illustrative triorganophosphites include, for example, trialkyl phosphites, dialkylaryl phosphites, alkyldiaryl phosphites, triaryl phosphites, and the like, such as, for example, trimethyl phosphite, triethyl phosphite, butyldiethyl phosphite, tri-n-propyl phosphite, tri-n-butyl phosphite, tri-2-ethylhexyl phosphite, tri-n-octyl phosphite, tri-n-dodecyl phosphite, dimethylphenyl phosphite, diethylphenyl phosphite, methyldiphenyl phosphite, ethyldiphenyl phosphite, triphenyl phosphite, trinaphthyl phosphite, bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)methylphosphite, bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)cyclohexylphosphite, tris(3,6-di-t-butyl-2-naphthyl)phosphite, bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)(4-biphenyl)phosphite, bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)phenylphosphite, bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)(4-

benzoylphenyl)phosphite, bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)(4-sulfonylphenyl)phosphite, and the like. A preferred triorganophosphite is triphenylphosphite. Such triorganophosphites are described in greater detail, for example, in U.S. Patent Nos. 3,527,809 and 5,277,532, the disclosures of which are incorporated herein by reference.

Representative organopolyphosphites contain two or more tertiary (trivalent) phosphorus atoms and may include those having the formula:



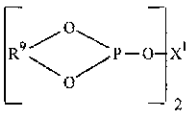
(VI)

wherein X^1 represents a substituted or unsubstituted n-valent hydrocarbon bridging radical containing from 2 to 40 carbon atoms, each R^9 is the same or different and is a divalent hydrocarbon radical containing from 4 to 40 carbon atoms, each R^{10} is the same or different and is a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical containing from 1 to 24 carbon atoms, a and b can be the same or different and each have a value of 0 to 6, with the proviso that the sum of a + b is 2 to 6 and n equals a + b. Of course it is to be understood that when a has a value of 2 or more, each R^9 radical may be the same or different, and when b has a value of 1 or more, each R^{10} radical may also be the same or different.

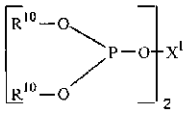
Representative n-valent (preferably divalent) hydrocarbon bridging radicals represented by X^1, as well as representative divalent hydrocarbon radicals represented by R^9 above, include both acyclic radicals and aromatic radicals, such as alkylene, alkylene-Q_m-

alkylene, cycloalkylene, arylene, bisarylene, arylene-alkylene, and arylene-$(CH_2)_y$-Q_m-$(CH_2)_y$-arylene radicals, and the like, wherein Q, m and y are as defined above for formula (IV). The more preferred acyclic radicals represented by X^1 and R^9 above are divalent alkylene radicals, while the more preferred aromatic radicals represented by X^1 and R^9 above are divalent arylene and bisarylene radicals, such as disclosed more fully, for example, in U.S. Patent Nos. 4,769,498; 4,774,361; 4,885,401; 5,179,055; 5,113,022; 5,202,297; 5,235,113; 5,264,616 and 5,364,950, and European Patent Application Publication No. 662,468, and the like, the disclosures of which are incorporated herein by reference. Representative monovalent hydrocarbon radicals represented by each R^{10} radical above include alkyl and aromatic radicals.

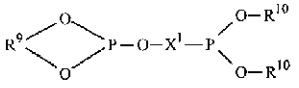
Illustrative preferred organopolyphosphites may include bisphosphites such as those of formulas (VII) to (IX) below:



(VII)



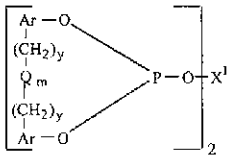
(VIII)



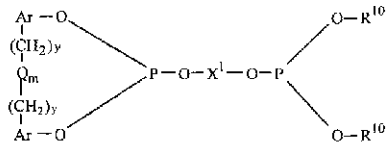
(IX)

wherein each R^9, R^{10} and X^1 of formulas (VII) to (IX) are the same as defined above for formula (VI). Preferably, each R^9 and X^1 represents a divalent hydrocarbon radical selected from alkylene, arylene, arylene-alkylene-arylene, and bisarylene, while each R^{10} represents a monovalent hydrocarbon radical selected from alkyl and aryl radicals. Organophosphite ligands of such Formulas (VI) to (IX) may be found disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 4,668,651; 4,748,261; 4,769,498; 4,774,361; 4,885,401; 5,113,022; 5,179,055; 5,202,297; 5,235,113; 5,254,741; 5,264,616; 5,312,996; 5,364,950; and 5,391,801; the disclosures of all of which are incorporated herein by reference.

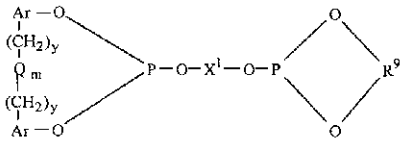
Representative of more preferred classes of organobisphosphites are those of the following formulas (X) to (XII):



(X)



(XI)



(XII)

wherein Ar, Q , R^9, R^{10}, X^1, m and y are as defined above. Most preferably X^1 represents a divalent aryl-$(CH_2)_y$-$(Q)_m$-$(CH_2)_y$-aryl radical wherein each y individually has a value of 0 or 1; m has a value of 0 or 1 and Q is -O-, -S- or-$C(R^5)_2$- wherein each R^5 is the same or different and represents a hydrogen or methyl radical. More preferably each alkyl radical of the above defined R^{10} groups may contain from 1 to 24 carbon atoms and each aryl radical of the above-defined Ar, X^1, R^9 and R^{10} groups of the above formulas (VI) to (XII) may contain from 6 to 18 carbon atoms and said radicals may be the same or different, while the preferred alkylene radicals of X^1 may contain from 2 to 18 carbon atoms and the preferred alkylene radicals of R^9 may contain from 5 to 18 carbon atoms. In addition, preferably the divalent Ar radicals and divalent aryl radicals of X^1 of the above formulas are phenylene radicals in which the bridging group

represented by $-(CH_2)_y-(Q)_m-(CH_2)_y-$ is bonded to said phenylene radicals in positions that are ortho to the oxygen atoms of the formulas that connect the phenylene radicals to their phosphorus atom of the formulae. It is also preferred that any substituent radical when present on such phenylene radicals be bonded in the para and/or ortho position of the phenylene radicals in relation to the oxygen atom that bonds the given substituted phenylene radical to its phosphorus atom.

Of course any of the R^3, R^4, R^8, R^9, R^{10}, X^1, X^2, W, Q and Ar radicals of such organophosphites of formulas (II) to (XII) above may be substituted if desired, with any suitable substituent containing from 1 to 30 carbon atoms that does not unduly adversely affect the desired result of the hydroformylation reaction. Substituents that may be on said radicals in addition of course to corresponding hydrocarbon radicals such as alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl and cyclohexyl substituents, may include for example silyl radicals such as $-Si(R^{12})_3$; amino radicals such as $-N(R^{12})_2$; phosphine radicals such as -aryl-$P(R^{12})_2$; acyl radicals such as $-C(O)R^{12}$; acyloxy radicals such as $-OC(O)R^{12}$; amido radicals such as $-CON(R^{12})_2$ and $-N(R^{12})COR^{12}$; sulfonyl radicals such as $-SO_2R^{12}$; alkoxy radicals such as $-OR^{12}$; sulfinyl radicals such as $-SOR^{12}$; sulfenyl radicals such as $-SR^{12}$; phosphonyl radicals such as $-P(O)(R^{12})_2$; as well as, halogen, nitro, cyano, trifluoromethyl, hydroxy radicals, and the like, wherein each R^{12} radical is the same or different and represents a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 18 carbon atoms (e.g., alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl and cyclohexyl radicals), with the proviso that in amino substituents such as $-N(R^{12})_2$ each R^{12} taken together can also represent a divalent bridging group that forms a heterocyclic radical with the nitrogen atom, and in amido substituents such as $-C(O)N(R^{12})_2$ and $-N(R^{12})COR^{12}$ each R^{12} bonded to N can also be hydrogen. Of course it is to be understood that any of the substituted

or unsubstituted hydrocarbon radicals groups that make up a particular given organophosphite may be the same or different.

More specifically illustrative substituents include primary, secondary and tertiary alkyl radicals such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, butyl, sec-butyl, t-butyl, neo-pentyl, n-hexyl, amyl, sec-amyl, t-amyl, iso-octyl, decyl, octadecyl, and the like; aryl radicals such as phenyl, naphthyl and the like; aralkyl radicals such as benzyl, phenylethyl, triphenylmethyl, and the like; alkaryl radicals such as tolyl, xylyl, and the like; alicyclic radicals such as cyclopentyl, cyclohexyl, 1-methylcyclohexyl, cyclooctyl, cyclohexylethyl, and the like; alkoxy radicals such as methoxy, ethoxy, propoxy, t-butoxy, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-(OCH_2CH_2)_2OCH_3$, $-(OCH_2CH_2)_3OCH_3$, and the like; aryloxy radicals such as phenoxy and the like; as well as silyl radicals such as $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$, $-Si(C_3H_7)_3$, and the like; amino radicals such as $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-NH(C_2H_5)$, and the like; arylphosphine radicals such as $-P(C_6H_5)_2$, and the like; acyl radicals such as $-C(O)CH_3$, $-C(O)C_2H_5$, $-C(O)C_6H_5$, and the like; carbonyloxy radicals such as $-C(O)OCH_3$ and the like; oxycarbonyl radicals such as $-O(CO)C_6H_5$, and the like; amido radicals such as $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$, $-NHC(O)CH_3$, and the like; sulfonyl radicals such as $-S(O)_2C_2H_5$ and the like; sulfinyl radicals such as $-S(O)CH_3$ and the like; sulfenyl radicals such as $-SCH_3$, $-SC_2H_5$, $-SC_6H_5$, and the like; phosphonyl radicals such as $-P(O)(C_6H_5)_2$, $-P(O)(CH_3)_2$, $-P(O)(C_2H_5)_2$, $-P(O)(C_3H_7)_2$, $-P(O)(C_4H_9)_2$, $-P(O)(C_6H_{13})_2$, $-P(O)CH_3(C_6H_5)$, $-P(O)(H)(C_6H_5)$, and the like.

Specific illustrative examples of organophosphorus ligands are described in U.S. Patent No. 5,786,517, the disclosure of which is incorporated herein by reference.

The metal-organophosphorus ligand complex catalysts are preferably in homogeneous form. For instance, preformed rhodium hydrido-carbonyl-organophosphorus ligand catalysts may be prepared

and introduced into the reaction mixture of a particular process. More preferably, the metal-organophosphorus ligand complex catalysts can be derived from a rhodium catalyst precursor which may be introduced into the reaction medium for in situ formation of the active catalyst. For example, rhodium catalyst precursors such as rhodium dicarbonyl acetylacetonate, Rh_2O_3, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh(NO_3)_3$ and the like may be introduced into the reaction mixture along with the organophosphorus ligand for the in situ formation of the active catalyst.

As noted above, the organophosphorus ligands can be employed as both the ligand of the metal-organophosphorus ligand complex catalyst, as well as, the free organophosphorus ligand that can be present in the reaction medium of the processes of this invention. In addition, it is to be understood that while the organophosphorus ligand of the metal-organophosphorus ligand complex catalyst and any excess free organophosphorus ligand preferably present in a given process of this invention are normally the same type of ligand, different types of organophosphorus ligands, as well as, mixtures of two or more different organophosphorus ligands may be employed for each purpose in any given process, if desired.

The amount of metal-organophosphorus ligand complex catalyst present in the reaction medium of a given process of this invention need only be that minimum amount necessary to provide the given metal concentration desired to be employed and which will furnish the basis for at least that catalytic amount of metal necessary to catalyze the particular process desired. In general, metal concentrations in the range of from about 1 part per million to about 10,000 parts per million, calculated as free metal, and ligand to metal mole ratios in the catalyst solution ranging from about 1:1 or less to about 200:1 or greater, should be sufficient for most processes.

As noted above, in addition to the metal-organophosphorus ligand complex catalysts, the processes of this

invention and especially the hydroformylation process can be carried out in the presence of free organophosphorus ligand. While the processes of this invention may be carried out in any excess amount of free organophosphorus ligand desired, the employment of free organophosphorus ligand may not be absolutely necessary. Accordingly, in general, amounts of ligand of from about 1.1 or less to about 200, or higher if desired, moles per mole of metal (e.g., rhodium) present in the reaction medium should be suitable for most purposes, particularly with regard to rhodium catalyzed hydroformylation; said amounts of ligand employed being the sum of both the amount of ligand that is bound (complexed) to the metal present and the amount of free (non-complexed) ligand present. Of course, if desired, make-up ligand can be supplied to the reaction medium of the process, at any time and in any suitable manner, to maintain a predetermined level of free ligand in the reaction medium.

The reaction conditions of the hydroformylation processes encompassed by this invention may include any suitable type hydroformylation conditions heretofore employed for producing optically active and/or non-optically active formylesters. For instance, the total gas pressure of hydrogen, carbon monoxide and olefin starting compound of the hydroformylation process may range from about 1 to about 10,000 psia. In general, however, it is preferred that the process be operated at a total gas pressure of hydrogen, carbon monoxide and olefin starting compound of less than about 2000 psia and more preferably less than about 1000 psia. The minimum total pressure is limited predominately by the amount of reactants necessary to obtain a desired rate of reaction. More specifically the carbon monoxide partial pressure of the hydroformylation process of this invention is preferable from about 1 to about 1000 psia, and more preferably from about 3 to about 800 psia, while the hydrogen partial pressure is preferably about 5 to about 500 psia and more preferably from about 10 to about 300 psia. In general H_2:CO molar ratio of gaseous hydrogen to carbon

monoxide may range from about 1:10 to 100:1 or higher, the more preferred hydrogen to carbon monoxide molar ratio being from about 1:10 to about 10:1. Further, the hydroformylation process may be conducted at a reaction temperature from about –25°C to about 200°C. In general hydroformylation reaction temperatures of about 50°C to about 120°C are preferred for all types of olefinic starting materials. Of course it is to be understood that when non-optically active formylester products are desired, achiral type olefin starting materials and organophosphorus ligands are employed and when optically active formylester products are desired prochiral or chiral type olefin starting materials and organophosphorus ligands are employed. Of course, it is to be also understood that the hydroformylation reaction conditions employed will be governed by the type of formylester product desired.

The hydroformylation processes are conducted for a period of time sufficient to produce the desired formylundecanoates. The exact reaction time employed is dependent, in part, upon factors such as temperature, pressure, nature and proportion of starting materials, and the like. The reaction time will normally be within the range of from about one-half to about 200 hours or more, and preferably from less than about one to about 10 hours.

As indicated above, the processes of this invention are conducted in the presence of a polar solvent and a nonpolar solvent, or in the presence of a polar solvent followed by mixing with a nonpolar solvent, or in the presence of a polar solvent followed by mixing with a second polar solvent. In an embodiment, the polar solvent is an aqueous mixture preferably containing up to about 8 weight percent water, more preferably less than about 6 weight percent water, and most preferably less than about 4 weight percent water. In this embodiment, the processes of this invention are considered to be essentially "non-aqueous" processes, which is to say, any water present in the reaction mediums is not present in an amount sufficient to cause either the particular reaction or said medium to be considered as

encompassing a separate aqueous or water phase or layer in addition to the organic phases. Depending on the particular desired products, suitable polar solvents include, for example, nitriles, lactones, alkanols, cyclic acetals, pyrrolidones, formamides, sulfoxides and the like. In an embodiment, the one or more reactants, metal-organophosphorus ligand complex catalyst, and optionally free organophosphorus ligand exhibit sufficient solubility in the polar solvent such that phase transfer agents or surfactants are not required.

Mixtures of one or more different polar solvents may be employed if desired. The Hildebrand solubility parameter for the polar solvent or mixtures of one or more different polar solvents should be less than about 13.5 $(cal/cm^3)^{1/2}$ or 873 $(kJ/m^3)^{1/2}$, preferably less than about 13.0 $(cal/cm^3)^{1/2}$ or 841 $(kJ/m^3)^{1/2}$, and more preferably less than about 12.5 $(cal/cm^3)^{1/2}$ or 809 $(kJ/m^3)^{1/2}$. The amount of polar solvent employed is not critical to the subject invention and need only be that amount sufficient to provide the reaction medium with the particular metal concentration desired for a given process. In general, the amount of polar solvent employed may range from about 5 percent by weight up to about 99 percent by weight or more based on the total weight of the reaction mixture.

Illustrative polar solvents useful in this invention include, for example, propionitrile, 1,3-dioxolane, 3-methoxypropionitrile, N-methylpyrrolidone, N,N-dimethylformamide, 2-methyl-2-oxazoline, adiponitrile, acetonitrile, epsilon caprolactone, glutaronitrile, 3-methyl-2-oxazolidinone, water, dimethyl sulfoxide and sulfolane. The solubility parameters of illustrative polar solvents are given in the Table below.

Table - Solubility Parameters of Illustrative Polar Solvents

Polar Solvent	$\delta_{Solvent}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_{Solvent}$ $(kJ/m^3)^{1/2}$
Propionitrile	10.73	694
1,3-Dioxolane	11.33	733
3-Methoxypropionitrile	11.37	735
N-Methylpyrrolidone	11.57	748
N,N-Dimethylformamide	11.76	761
2-Methyl-2-Oxazoline	12.00	776
Adiponitrile	12.05	779
Acetonitrile	12.21	790
E-Caprolactone	12.66	819
Sulfolane	12.80	828
Glutaronitrile	13.10	847
Dimethyl Sulfoxide	13.10	847
3-Methyl-2-Oxazolidinone	13.33	862
Water	23.53	1522

The desired products of this invention can be selectively recovered by extraction and phase separation in a nonpolar solvent. As indicated above, the nonpolar solvent can be present with the polar solvent during the reaction or the reaction product fluid can be contacted with a nonpolar solvent after the reaction. The desired reaction product is preferably extracted from the reaction product fluid through the use of an appropriate nonpolar solvent such that any extraction of the one or more reactants, metal-organophosphorus ligand complex catalyst, and optionally free organophosphorus ligand from the reaction product fluid is minimized or eliminated. Depending on the particular desired products, suitable nonpolar solvents include, for example, alkanes, cycloalkanes, alkenes, aldehydes, ketones, ethers, esters, amines, aromatics, silanes, silicones, carbon dioxide, and the like. Examples of unsuitable nonpolar solvents include fluorocarbons and fluorinated hydrocarbons. These are undesirable due to their high cost, risk of environmental pollution, and the potential of forming multiphases.

Mixtures of one or more different nonpolar solvents may be employed if desired. The amount of nonpolar solvent employed is not critical to the subject invention and need only be that amount sufficient to extract the one or more products from the reaction product fluid for any given process. In general, the amount of nonpolar solvent employed may range from about 5 percent by weight up to about 50 percent by weight or more based on the total weight of the reaction product fluid.

Illustrative nonpolar solvents useful in this invention include, for example, propane, 2,2-dimethylpropane, butane, 2,2-dimethylbutane, pentane, isopropyl ether, hexane, triethylamine, heptane, octane, nonane, decane, isobutyl isobutyrate, tributylamine, undecane, 2,2,4-trimethylpentyl acetate, isobutyl heptyl ketone, diisobutyl ketone, cyclopentane, cyclohexane, isobutylbenzene, n-nonylbenzene, n-octylbenzene, n-butylbenzene, p-xylene, ethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, m-xylene, toluene, o-xylene, decene, dodecene, tetradecene, and heptadecanal. The solubility parameters of illustrative nonpolar solvents are given in the Table below.

Table - Solubility Parameters of Illustrative Non-Polar Solvents

Non-Polar Solvent	$\delta_{Solvent}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_{Solvent}$ $(kJ/m^3)^{1/2}$
Propane	5.76	373
2,2-Dimethylpropane	6.10	395
Butane	6.58	426
2,2-Dimethylbutane	6.69	433
Pentane	7.02	454
Isopropyl Ether	7.06	457
Hexane	7.27	470
Triethylamine	7.42	480
Heptane	7.50	485
Octane	7.54	488
Nonane	7.64	494

Decane	7.72	499
Isobutyl Isobutyrate	7.74	501
Tributylamine	7.76	502
Undecane	7.80	505
2,2,4-Trimethylpentyl Acetate	7.93	513
Isobutyl Heptyl Ketone	7.95	514
Diisobutyl Ketone	8.06	521
Cyclopentane	8.08	523
Cyclohexane	8.19	530
n-Nonylbenzene	8.49	549
n-Octylbenzene	8.56	554
n-Butylbenzene	8.57	554
p-Xylene	8.83	571
Ethylbenzene	8.84	572
1,3,5-Trimethylbenzene	8.84	572
m-Xylene	8.88	574
Toluene	8.93	578
o-Xylene	9.06	586

Extraction to obtain one phase comprising the one or more reactants, metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand and polar solvent and at least one other phase comprising one or more products and nonpolar solvent is an equilibrium process. The relative volumes of the nonpolar solvent (or extraction solution) and the polar solvent or reaction product fluid in this extraction operation are determined in part by the solubility of the one or more reactants, metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand and one or more products in the solvents used, and the amount of desired product to be extracted. For example, when the desired product is extracted, if the desired product to be extracted shows high solubility in the nonpolar solvent and is present at a relatively low concentration in the reaction product fluid, it is possible to extract the desired product by using the nonpolar solvent in a relatively small volume ratio to the

reaction product fluid. The polar and nonpolar solvents described above may be used as extraction solvents.

Further, as the concentration of the desired product becomes high, it is usually required to increase the ratio of the nonpolar solvent to the reaction product fluid for extracting the desired product from the reaction product fluid. When the desired product shows relatively low solubility in the nonpolar solvent, the relative volume of the nonpolar solvent or extraction solution will have to be increased. Generally, the volume ratio of the nonpolar solvent or extraction solution to the reaction product fluid may be changed within a range of from about 20:1 to about 1:20.

In an embodiment, the products produced by the processes of this invention may contain sufficient non-polarity to make the products immiscible with the polar solvent. Phase separation may occur spontaneously or may be induced by a change in temperature or pressure or the addition of an additive, e.g., salt, or the evaporation of a solvent or combinations thereof. The addition of an external non-polar solvent to induce phase separation may not be required for certain processes of this invention.

Except as noted above, with respect to the extraction temperature, there is no merit in employing a temperature higher than the reaction temperature of the particular process, and desirable results can be obtained by employing an extraction temperature lower than the process reaction temperature. Depending on the particular process, extraction temperatures may range from about -80°C or less to about 200°C or greater.

The time for mixing the reaction product fluid with the nonpolar solvent, i.e. the time before the phase separation, depends on the rate until the two-phases reach the equilibrium condition. Generally, such a time maybe varied from within one minute or less to a longer period of one hour or more.

The extraction process of this invention is in part an equilibrium process of an organophosphorus ligand dissolved in two separate liquid phases. The efficiency of this extraction process can be measured by a partition coefficient Kp1 of the organophosphorus ligand which is defined as follows:

$$Kp1 = \frac{\text{Concentration of organophosphorus ligand in the polar phase after extraction}}{\text{Concentration of organophosphorus ligand in the nonpolar phase after extraction}}$$

When the one or more desired products are partitioned between the nonpolar phase and the polar phase by the extraction process of this invention, the Kp1 value of the organophosphorus ligand can be maintained at a level greater than about 5, preferably greater than about 7.5, and more preferably greater than about 10, depending on the efficiency of the extraction process. If this Kp1 value is high, the organophosphorus ligand will preferentially distribute into the polar phase. As used in Kp1, the concentration of organophosphorus ligand includes both free organophosphorus ligand and organophosphorus ligand complexed with the metal.

The extraction process of this invention is also in part an equilibrium process of one or more products dissolved in two separate liquid phases. The efficiency of this extraction process can be measured by a partition coefficient Kp2 of the one or more products which is defined as follows:

$$Kp2 = \frac{\text{Concentration of products in the polar phase after extraction}}{\text{Concentration of products in the nonpolar phase after extraction}}$$

When the one or more desired products are partitioned between the nonpolar phase and the polar phase by the extraction process of this invention, the Kp2 value of the products can be maintained at a level less than about 2, preferably less than about 1.5, and more preferably less than about 1, depending on the efficiency of the extraction process. If this Kp2 value is low, the products will preferentially distribute into the nonpolar phase.

The extraction process of this invention is further in part an equilibrium process of one or more organophosphorus ligand degradation products dissolved in two separate liquid phases. The efficiency of this extraction process can be measured by a partition coefficient Kp3 of the one or more organophosphorus ligand degradation products which is defined as follows:

$$Kp3 = \frac{\text{Concentration of organophosphorus ligand degradation products in the polar phase after extraction}}{\text{Concentration of organophosphorus ligand degradation products in the nonpolar phase after extraction}}$$

When the one or more organophosphorus ligand degradation products are partitioned between the nonpolar phase the polar phase by the extraction process of this invention, the Kp3 value of the organophosphorus ligand degradation products can be maintained at a level less than about 2, preferably less than about 1.5, and more preferably less than about 1, depending on the efficiency of the extraction process. If this Kp3 value is low, the organophosphorus ligand degradation products will preferentially distribute into the nonpolar phase.

The extraction process of this invention is yet further in part an equilibrium process of one or more reaction byproducts dissolved in two separate liquid phases. The efficiency of this

extraction process can be measured by a partition coefficient Kp4 of the one or more reaction byproducts which is defined as follows:

$$Kp4 = \frac{\text{Concentration of reaction byproducts in the polar phase after extraction}}{\text{Concentration of reaction byproducts in the nonpolar phase after extraction}}$$

When the one or more reaction byproducts are partitioned between the nonpolar phase and the polar phase by the extraction process of this invention, the Kp4 value of the reaction byproducts can be maintained at a level less than about 2, preferably less than about 1.5, and more preferably less than about 1, depending on the efficiency of the extraction process. If this Kp4 value is low, the reaction byproducts will preferentially distribute into the nonpolar phase.

The extraction process of this invention is conducted in a manner such that three separation criteria are satisfied. The three criteria are referred to herein as extraction factors and are based on ratios of the partition coefficients defined above. The relationships embodied by the extraction factors include selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the product, selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the organophosphorus ligand degradation products, and selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the reaction byproducts. The three extraction factors are set out below.

The extraction factor defining selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is a partition coefficient ratio as follows:

$$Ef1 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{}$$

$$Ef1 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp2 of one or more products}}$$

The Ef1 value for the above ratio is maintained at a level greater than about 2.5, preferably greater than about 3.0, and more preferably greater than about 3.5, depending on the efficiency of the extraction process. If this Ef1 value is high, the extraction selectivity will be high.

The extraction factor defining selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is a partition coefficient ratio as follows:

$$Ef2 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp3 of one or more organophosphorus ligand degradation products}}$$

The Ef2 value for the above ratio is maintained at a level greater than about 2.5, preferably greater than about 3.0, and more preferably greater than about 3.5, depending on the efficiency of the extraction process. If this Ef2 value is high, the extraction selectivity will be high.

The extraction factor defining selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is a partition coefficient ratio as follows:

$$Ef3 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp4 of one or more reaction}}$$

byproducts

The Ef3 value for the above ratio is maintained at a level greater than about 2.5, preferably greater than about 3.0, and more preferably greater than about 3.5, depending on the efficiency of the extraction process. If this Ef3 value is high, the extraction selectivity will be high.

The extraction process of this invention may be conducted in one or more stages. The exact number of extraction stages will be governed by the best compromise between capital costs and achieving high extraction efficiency and ease of operability, as well as the stability of the starting materials and the desired reaction product to the extraction conditions. Also, the extraction process of this invention may be conducted in a batch or continuous fashion. When conducted continuously, the extraction may be conducted in a cocurrent or countercurrent manner or fractional countercurrent extraction may be used. Suitable fractional countercurrent extraction methods are disclosed in copending U.S. Patent Application Serial Nos. (D-18040 and D-18041), filed on an even date herewith, the disclosures of which are incorporated herein by reference. In an embodiment, when separating the reaction product fluid, the reaction product fluid preferably contains at least 5 weight percent, preferably at least 10 weight percent, of one or more products.

Illustrative types of extractors that may be employed in this invention include, for example, columns, centrifuges, mixer-settlers, and miscellaneous devices. Extractors that could be utilized include unagitated columns , e.g., spray, baffle tray and packed, agitated columns, e.g., pulsed, rotary agitated and reciprocating plate, mixer-settlers, e.g., pump-settler, static mixer-settler and agitated mixer-settler, centrifugal extractors, e.g., those produced by Robatel, Luwesta, deLaval, Dorr Oliver, Bird and Podbielniak, and miscellaneous extractors, e.g., the emulsion phase contactor and

hollow-fiber membrane. A description of these devices can be found in the Handbook of Solvent Extraction, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991, the disclosure of which is incorporated herein by reference. As used in this invention, the various types of extractors may be combined in any combination to effect the desired extraction.

Following the extraction, the desired products, along with any organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts, may be recovered by phase separation in which the nonpolar phase comprising one or more products, organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts, is separated from the polar phase. The phase separation techniques may correspond to those techniques heretofore employed in conventional processes, and can be accomplished in the extractor or in a separated liquid-liquid separation device. Suitable liquid-liquid separation devices include, but are not limited to, coalescers, cyclones and centrifuges. Typical equipment used for liquid-liquid phase separation devices are described in the Handbook of Separation process Technology, ISBN 0-471-89558-X, John Wiley & Sons, Inc., 1987, the disclosure of which is incorporated herein be reference.

From a free energy standpoint, to attain dissolution or miscibility of a phosphorous containing ligand in a particular solvent, the enthalpy of mixing should be as small as possible. The enthalpy of mixing (ΔH_m) can be approximated by the Hildebrand equation (1)

$$\Delta H_m = \Phi_S \Phi_L V(\delta_{Solvent} - \delta_{Ligand})^2 \qquad (1)$$

using the solubility parameters of the solvent ($\delta_{Solvent}$) and ligand (δ_{Ligand}), where V is the molar volume of the mixture, and Φ_S and Φ_L are the volume fractions of the solvent and ligand, respectively. Based on equation (1), the ideal solvent for a ligand would have the same solubility parameter as the ligand itself, so that $\Delta H_m = 0$. However,

for each ligand there is a characteristic range originating from its solubility parameter which encloses all liquids that are solvents for the ligand. In general, a solvent or a solvent blend having a solubility parameter that is within two units of the solubility parameter of the ligand will dissolve the ligand; however, relatively large deviations from this value can sometimes occur, especially if there are strong hydrogen bonding interactions. Therefore, equation (2)

$$\delta_{Solvent} - \delta_{Ligand} < 2.0 \ (cal/cm^3)^{1/2} \qquad (2)$$

can be used semi-quantitatively to determine whether a liquid is a good solvent for a given ligand. In equation (2), $\delta_{Solvent}$ and δ_{Ligand} represent the solubility parameters of the solvent and ligand respectively.

For purposes of this invention, the solubility parameters for solvents can be calculated from equation (3)

$$\delta_{Solvent} = (\Delta H_V - RT)d / MW \qquad (3)$$

in which ΔH_v is the heat of vaporization, R is a gas constant, T is temperature in degrees absolute, d is the density of the solvent, and MW is molecular weight of the solvent. The solubility parameters for a wide variety of solvents have been reported by K. L. Hoy, "New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data," Journal of Paint Technology, 42, (1970), 76.

The heat of vaporization for phosphorous containing compounds cannot be easily measured since many of these compounds decompose at higher temperatures. Furthermore, since many phosphorous containing compounds are solids at room temperature, measurements of density are not convenient. The solubility

parameters, in units of $(cal/cm^3)^{1/2}$, for phosphorus containing ligands can be calculated using equation (4)

$$\delta_{Ligand} = (\Sigma F_T + 135.1) / (0.01211 + \Sigma N_i V_{li})1000 \qquad (4)$$

from group contribution theory as developed by (1) K. L. Hoy, "New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data," Journal of Paint Technology, 42, (1970), 76, and (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. In equation (4), ΣF_T is the sum of all the group molar attraction constants, and $\Sigma N_i V_{li}$ is the sum of all the first order liquid molar volume constants V_{li}, which occur N_i times. These methods have been expanded to include the group molar attraction constant of 79.4 $(cal/cm^3)^{1/2}$/mole and first order liquid molar volume constant of 0.0124 m^3/kmol for (>P-) derived from triphenylphosphine data found in T. E. Daubret, R. P. Danner, H. M. Sibul, and C. C. Stebbins, "DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties," Project 801, Sponsor Release, July 1995, Design Institute for Physical Property Data, AIChE, New York, NY.

Accordingly illustrative formylester products include, for example, formylundecanoates such as 11-formylundecanoate, 10-formylundecanoate, 9-formylundecanoate and the like. Preferred formylesters are represented by the formula

$$H\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}OR$$

wherein R is hydrogen or a substituted or unsubstituted hydrocarbon having a carbon atom number sufficient to render said formylester miscible in a nonpolar solvent. Typically, R contains from about 6 or 7 to about 30 carbon atoms. Illustrative of suitable substituted and unsubstituted formylester products include those permissible substituted and unsubstituted formylester compounds described in

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer Verlag KG, 4th Edition, the pertinent portions of which are incorporated herein by reference.

Preferred formylester products include formylundecanoates and/or derivatives thereof. As used herein, derivatives of formylesters include, for example, formylacids and salts of formylacids. This invention is not intended to be limited in any manner by the permissible derivatives of formylesters.

In another embodiment, this invention includes batchwise or continuously generated reaction mixtures comprising:

(1) one or more substituted or unsubstituted formylesters and/or derivatives thereof;

(2) optionally one or more substituted or unsubstituted unsaturated esters and/or derivatives thereof; and

(3) optionally castor oil and/or derivatives thereof;

wherein the weight ratio of component (1) to the sum of components (2) and (3) is greater than about 0.1; and the weight ratio of component (3) to the sum of components (1) and (2) is about 0 to about 100. Also, this invention includes reaction mixtures comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof in which the reaction mixtures are prepared by the processes described herein. In accordance with this invention, the formylester product mixtures may be extracted and separated from the other components of the crude reaction mixtures in which the formylester mixtures are produced by phase separation as described above.

The formylesters produced by the processes of this invention can undergo further reaction(s) to afford desired derivatives thereof. Such permissible derivatization reactions can be carried out in accordance with conventional procedures known in the art. Illustrative derivatization reactions include, for example, hydrogenation, esterification, etherification, amination, alkylation, dehydrogenation, reduction, acylation, condensation, carboxylation,

carbonylation, oxidation, cyclization, silylation and the like, including permissible combinations thereof. This invention is not intended to be limited in any manner by the permissible derivatization reactions of formylesters.

It is generally preferred to carry out the hydroformylation processes of this invention in a continuous manner. In general, continuous hydroformylation processes are well known in the art and may involve: (a) hydroformylating the olefinic starting material(s) with carbon monoxide and hydrogen in a liquid homogeneous reaction mixture comprising a polar solvent, the metal-organophosphorus ligand complex catalyst, free organophosphorus ligand, and optionally a nonpolar solvent; (b) maintaining reaction temperature and pressure conditions favorable to the hydroformylation of the olefinic starting material(s); (c) supplying make-up quantities of the olefinic starting material(s), carbon monoxide and hydrogen to the reaction medium as those reactants are used up; (d) mixing at least a portion of the reaction medium with a nonpolar solvent to extract the desired aldehyde hydroformylation product(s) from the reaction medium; and (e) recovering the desired aldehyde product(s) by phase separation.

At the conclusion of (or during) the process of this invention, the desired formylesters may be recovered from the reaction mixtures used in the process of this invention. For instance, in a continuous liquid catalyst recycle process the portion of the liquid reaction mixture (containing formylester product, catalyst, etc.) removed from the reaction zone can be passed to a separation zone wherein the desired formylester product can be extracted and separated via phase separation from the liquid reaction mixture, and further purified if desired. The remaining catalyst containing liquid reaction mixture may then be recycled back to the reaction zone as may if desired any other materials, e.g., unreacted olefin, together with any hydrogen and carbon monoxide dissolved in the liquid reaction after separation thereof from the formylester product. Following phase

separation in which a layer of the extraction fluid, e.g., nonpolar solvent and one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more formylesters, is separated from a layer of the remaining reaction product fluid, the desired formylesters can then be separated from the undesired organophosphorus ligand degradation products and reaction byproducts by conventional methods such as distillation.

Hydrogenation Step or Stage

The hydrogenation processes involve converting one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., 11-formylundecanoate, to one or more substituted or unsubstituted ester alcohols, e.g., 12-hydroxydodecanoate, or to one or more substituted or unsubstituted diols, e.g., 1,12-dodecanediols, in one or more steps or stages. As used herein, the term "hydrogenation" is contemplated to include, but is not limited to, all permissible hydrogenation processes which involve converting one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., formylundecanoates, to one or more substituted or unsubstituted esteralcohols, e.g., hydroxydodecanoates, or to one or more substituted or unsubstituted diols, e.g., dodecanediols. In general, the hydrogenation step or stage comprises reacting one or more substituted or unsubstituted formylesters in the presence of a hydrogenation catalyst to produce one or more substituted or unsubstituted ester alcohols or one or more substituted or unsubstituted diols.

Formylundecanoates useful in the hydrogenation processes are known materials and can be prepared by the hydroformylation steps described above or by other conventional processes. Reaction mixtures comprising formylundecanoates may be useful herein. The amounts of formylundecanoates employed in the hydrogenation step is not narrowly critical and can be any amount sufficient to produce hydroxydodecanoates and/or dodecanediols.

preferably in high selectivities. The formylundecanoates may be fed to the reactor in any convenient manner, such as in solution, or as a neat liquid.

The hydrogenation process may be carried out in one or more steps or stages and in any permissible sequence of steps or stages. In a one step process, hydroxydodecanoates and/or dodecanediols are the desired products leaving the reaction zone. In a multistep or multistage process, intermediate products are the major products leaving the individual reaction zones.

The particular hydrogenation reaction conditions are not narrowly critical and can be any effective hydrogenation conditions sufficient to produce the hydroxydodecanoates and/or dodecanediols. The reactors may be stirred tanks, tubular reactors and the like. The exact reaction conditions will be governed by the best compromise between achieving high catalyst selectivity, activity, lifetime and ease of operability, as well as the intrinsic reactivity of the formylundecanoates in question and the stability of the formylundecanoates and the desired reaction product to the reaction conditions. Illustrative of certain reaction conditions that may be employed in the hydrogenation processes are described, for example, in P. N. Rylander, Hydrogenation Methods, Academic Press, New York, 1985, Chapter 5, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Products may be recovered after a particular reaction zone and purified if desired although they may be introduced to the next reaction zone without purification. Recovery and purification may be by any appropriate means, which will largely be determined by the particular reactants employed.

The hydrogenation reaction can be conducted at a temperature of from about 0°C to about 400°C for a period of about 1 minute or less to about 4 hours or longer with the longer time being used at the lower temperature, preferably from about 50°C to about 300°C for about 1 minute or less to about 2 hours or longer, and more

preferably at about 50°C to about 250°C for about 3 hours or less. The temperature should be sufficient for reaction to occur (which may vary with catalyst system) but not so high as to cause formylundecanoate decomposition or polymerization.

The hydrogenation reaction can be conducted over a wide range of pressures ranging from about 10 psig to about 4500 psig. It is preferable to conduct the hydrogenation reaction at pressures of from about 100 psig to about 2000 psig. The hydrogenation reaction is preferably effected in the liquid or vapor states or mixtures thereof. The total pressure will depend on the catalyst system used. The hydrogen partial pressure should be chosen to maximize the efficiency of the hydrogenation catalyst and obtain the desired selectivity and degree of conversion.

The hydrogenation reaction step or stage involve the use of a catalyst. Such catalysts are known in the art and can be used in conventional amounts. Of course mixtures of catalysts can also be employed if desired. The amount of catalyst employed will be dependent on the hydrogenation reaction conditions employed and the amount should be sufficient to obtain the desired selectivity and degree of conversion. In general, the amount of catalyst employed should be sufficient to enable a conversion of formylundecanoates to hydroxydodecanoates and/or dodecanediols of at least about 5 percent, preferably at least about 20 percent, and more preferably at least about 50 percent.

As indicated above, the substituted and unsubstituted hydroxydodecanoates and/or dodecanediols produced by the hydrogenation step can be separated by conventional techniques such as filtration, distillation, extraction, precipitation, crystallization, membrane separation or other suitable means. For example, a crude reaction product can be subjected to a distillation-separation at atmospheric or reduced pressure through a packed distillation column.

Reactive distillation may be useful in conducting the hydrogenation reaction step.

Illustrative substituted and unsubstituted hydroxydodecanoates that can be prepared by the hydrogenation stage or step of this invention include one or more of the following: methyl 12-hydroxydodecanoate, ethyl 12-hydroxydodecanoate, propyl 12-hydroxydodecanoate, and butyl 12-hydroxydodecanoate, including mixtures comprising one or more of the above ester alcohols. Preferred ester alcohols are represented by the formula

$$RO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

wherein R is hydrogen or a substituted or unsubstituted hydrocarbon having from about 6 or 7 to about 30 carbon atoms. Illustrative of suitable substituted and unsubstituted ester alcohols include those permissible substituted and unsubstituted ester alcohols which are described in Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, the pertinent portions of which are incorporated herein by reference.

Illustrative substituted and unsubstituted diols that can be prepared by the hydrolysis stage or step of this invention include one or more of the following: 1,12-dodecanediol, 2-methyl-1,11-undecanediol, 3-methyl-1,11-undecanediol, including mixtures comprising one or more of the above diols. Preferred diols are represented by the formula

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

wherein R is hydrogen or a substituted or unsubstituted hydrocarbon having from about 6 or 7 to about 30 carbon atoms. Illustrative of suitable substituted and unsubstituted diols include those permissible substituted and unsubstituted diols which are described in Dictionary

of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, the pertinent portions of which are incorporated herein by reference.

The hydroxydodecanoates and dodecanediols described herein are useful in a variety of applications, such as the manufacture of synthetic fibers, plastics, bristles, film, coatings, synthetic leather, plasticizers and paint vehicles, crosslinking agent for polyurethanes, and the like. The hydroxydodecanoates can be reacted with polyols, such as diethylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, trimethylolpropane, and the like, to give polyester polyols which can improve the flexibility and the hydrolytic resistance of coatings. The polyester polyols can be reacted with diisocyanates in the preparation of urethane elastomers. Self condensation of the ester alcohol can lead to a thermoplastic polyester with a low solubility parameter. Hydrolysis of the ester alcohol to the acid alcohol can lead to a crosslinker having dual reactivity for liquid coatings and powder coatings as well as adhesives.

Reductive Amination Step or Stage

The reductive amination processes involve converting (in conjunction with hydration) one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., 11-formylundecanoate, to one or more substituted or unsubstituted aminoesters, e.g., 12-aminododecanoate, in one or more steps or stages. As used herein, the term "reductive amination" is contemplated to include, but is not limited to, all permissible reductive amination processes which involve converting one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., formylundecanoates, to one or more substituted or unsubstituted aminoesters, e.g., aminododecanoates. In general, the reductive amination step or stage comprises reacting one or more substituted or unsubstituted formylesters optionally in the presence of a reductive amination catalyst to produce one or more substituted or unsubstituted aminoesters.

Formylundecanoates useful in the reductive amination processes are known materials and can be prepared by the hydroformylation steps described above or by other conventional processes. Reaction mixtures comprising formylundecanoates may be useful herein. The amounts of formylundecanoates employed in the reductive amination step is not narrowly critical and can be any amount sufficient to produce aminododecanoates, preferably in high selectivities.

The reductive amination process may be carried out in one or more steps or stages and in any permissible sequence of steps or stages. In a one step process, aminododecanoate is the desired product leaving the reaction zone. In a multistep or multistage process, intermediate products are the major products leaving the individual reaction zones.

The particular reductive amination reaction conditions are not narrowly critical and can be any effective reductive amination conditions sufficient to produce the aminododecanoates. The reactors may be stirred tanks, tubular reactors and the like. The exact reaction conditions will be governed by the best compromise between achieving high catalyst selectivity, activity, lifetime and ease of operability, as well as the intrinsic reactivity of the formylundecanoates in question and the stability of the formylundecanoates and the desired reaction product to the reaction conditions. Illustrative of certain reaction conditions that may be employed in the reductive amination processes are described, for example, in U.S. Patent Nos. 2,777,873, 4,766,237, 5,068,398 and 5,700,934,, the disclosures of which are incorporated herein by reference. Products may be recovered after a particular reaction zone and purified if desired although they may be introduced to the next reaction zone without purification. Recovery and purification may be by any appropriate means, which will largely be determined by the particular reactants employed.

The reductive amination reaction can be conducted at a temperature of from about 0°C to about 400°C for a period of about 1 minute or less to about 4 hours or longer with the longer time being used at the lower temperature, preferably from about 50°C to about 300°C for about 1 minute or less to about 2 hours or longer, and more preferably at about 50°C to about 250°C for about 1 minute or less to about 2 hours or longer. The temperature should be sufficient for reaction to occur (which may vary with catalyst system) but not so high as to cause formylundecanoate decomposition.

The reductive amination reaction can be conducted over a wide range of pressures ranging from about 10 psig to about 4500 psig. It is preferable to conduct the reductive amination reaction at pressures of from about 100 psig to about 2000 psig. The reductive amination reaction is preferably effected in the liquid or vapor states or mixtures thereof. The total pressure will depend on the catalyst system used. The hydrogen partial pressure should be chosen to maximize the lifetime of the amination catalyst and obtain the desired selectivity and degree of conversion.

Ammonia is preferably employed as the aminating agent in these reactions in conventional amounts, preferably in excess amounts, and it may be fed to the reactor in a variety of ways, including as a liquid, and a gas, in solution in for example water, or as ammonium salts in solution or in some other appropriate manner, e.g., urea. Any excess ammonia is preferably separated off after reductive amination is completed. The formylundecanoates may be fed to the reactor in any convenient manner, such as in solution, or as a neat liquid.

Some of the reaction steps or stages may involve the use of a catalyst. Such catalysts are known in the art and can be used in conventional amounts. Catalysts useful in the reductive amination stage or step include, for example, Raney nickel, Raney cobalt, nickel on silica/alumina, palladium on carbon, platinum on carbon, rhodium

on alumina, and the like. Of course mixtures of catalysts can also be employed if desired. The amount of catalyst employed will be dependent on the reductive amination reaction conditions employed and the amount should be sufficient to obtain the desired selectivity and degree of conversion. In general, the amount of catalyst employed should be sufficient to enable a conversion of formylundecanoates to aminododecanoic acids of at least about 5 percent, preferably at least about 20 percent, and more preferably at least about 50 percent.

As indicated above, the substituted and unsubstituted aminododecanoates produced by the reductive amination step can be separated by conventional techniques such as filtration, distillation, extraction, precipitation, crystallization, membrane separation or other suitable means. For example, a crude reaction product can be subjected to a distillation-separation at atmospheric or reduced pressure through a packed distillation column. Reactive distillation may be useful in conducting the reductive amination reaction step.

Illustrative aminododecanoates that can be prepared by the processes of this invention include, for example, 12-aminododecanoate, methyl 12-aminododecanoate, ethyl 12-aminododecanoate, propyl 12-aminododecanoate, and butyl 12-aminododecanoate. Preferred aminoesters are represented by the formula

$$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}OR$$

wherein R is hydrogen or a substituted or unsubstituted hydrocarbon having from about 6 or 7 to about 30 carbon atoms. Illustrative of suitable substituted and unsubstituted aminododecanoates include those permissible substituted and unsubstituted aminododecanoates which are described in Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, the pertinent portions of which are incorporated herein by reference.

Oxidation Stage or Step

The oxidation stage or step of this invention involves converting one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., 11-formylundecanoate, to one or more substituted or unsubstituted acidoesters, e.g., monoalkyl ester of dodecanedioic acid. The oxidation stage or step of this invention may be conducted in one or more steps or stages, preferably a one step process.

As used herein, the term "oxidation" is contemplated to include all permissible oxidation processes which involve converting one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., formylundecanoates, to one or more substituted or unsubstituted acidoesters, e.g., monoalkyl esters of dodecanedioic acid. In general, the oxidation step or stage comprises reacting one or more substituted or unsubstituted formylesters, e.g., 11-formylundecanoate, with an oxygen source, e.g., air, essentially pure oxygen or oxygen-enriched air containing at least about 50% oxygen, optionally in the presence of an oxidation catalyst or an oxidation catalyst and a promoter, and optionally an initiator, to produce one or more substituted or unsubstituted acidoesters, e.g., monoalkyl esters of dodecanedioic acid.

Formylundecanoates useful in the oxidation process are described above and can be prepared by the methods described above. The amount of formylundecanoates employed in the oxidation step is not narrowly critical and can be any amount sufficient to produce monoalkyl esters of dodecanedioic acid, preferably in high selectivities.

The oxidation process may be carried out in one or more steps or stages and in any permissible sequence of steps or stages. In a one step process, monoalkyl esters of dodecanedioic acid are the desired products leaving the reaction zone. In a multistep or multistage process, intermediate products are the major products leaving the individual reaction zones. Of course some overlap of individual transformations may occur, so that in a two stage process, some transformations may occur in different order.

The particular oxidation reaction conditions are not narrowly critical and can be any effective oxidation conditions sufficient to produce monoalkyl esters of dodecanedioic acid. The reactors may be stirred tanks, tubular reactors and the like. The exact reaction conditions will be governed by the best compromise between achieving high selectivity, activity, lifetime and ease of operability, as well as the intrinsic reactivity of the formylundecanoates in question and the stability of the formylundecanoates to the reaction conditions. Illustrative of certain reaction conditions that may be employed in the oxidation processes are described, for example, in U.S. Patent Nos. 5,831,121, 5,840,959, 4,537,987 and 5,817,870, the disclosures of which are incorporated herein by reference. Products may be recovered after a particular reaction zone and purified if desired although they may be introduced to the next reaction zone without purification. Recovery and purification may be by any appropriate means, which will largely be determined by the particular formylundecanoate starting material employed.

The oxidation reaction can be conducted at a temperature of from about 0°C to about 200°C for a period of about 1 minute or less to about 4 hours or longer with the longer time being used at the lower temperature, preferably from about 10°C to about 150°C for about 1 minute or less to about 2 hours or longer, and more preferably at about 20°C to about 125°C for about 1 minute or less to about 2 hours or longer. The temperature should be sufficient for reaction to occur (which may vary with catalyst system) but not so high as to cause formylundecanoate decomposition.

The oxidation reaction can be conducted over a wide range of pressures ranging from about 10 psig to about 2000 psig. It is preferable to conduct the oxidation reaction at pressures of from about 10 psig to about 1000 psig. The oxidation reaction is preferably effected in the liquid or vapor states or mixtures thereof. The total pressure will depend on the temperature and other reaction conditions.

The oxidation reaction can be conducted using a variety of oxidants. Illustrative oxidants include, for example, molecular oxygen, molecular oxygen mixed with an inert gas such as nitrogen, molecular oxygen in air, hydrogen peroxide, peracetic acid and the like. The oxidant can be employed in conventional amounts.

The oxidation step or stage may involve the use of a catalyst. Such catalysts are known in the art and can be homogeneous or heterogeneous. Catalysts useful in the oxidation stage or step include, for example, palladium supported on carbon, palladium on supports such as alumina or silica, platinum on carbon, alkali metal hydroxide, cobalt acetate, manganese acetate, bismuth molybdates, molybdenum-vanadium oxides, manganese porphyrin complexes, homogeneous molybdenum complexes, and the like. Of course mixtures of oxidation catalysts can also be employed if desired. The amount of catalyst employed will be dependent on the oxidation reaction conditions employed and the amount should be sufficient to obtain the desired selectivity and degree of conversion. In general, the amount of catalyst employed should be sufficient to enable a conversion of formylundecanoate to monoalkyl ester of dodecanedioic acid of at least about 5 percent, preferably at least about 20 percent, and more preferably at least about 50 percent.

The oxidation process may also be conducted in the presence of a promoter. As used herein, the term "promoter", when used in the context of oxidation, means a material added to the oxidation reaction mixture to impart a promotion effect to catalytic activity, e.g., rate, product selectivity, and/or catalyst stability (mechanical or dimensional strength of the catalyst). Illustrative promoters include, for example, alkali metal hydroxide, acetate salts, Group VII metals, rare earth oxides, alkaline earth metals, and the like. The promoter may be present in the oxidation reaction mixture either alone or incorporated into the catalyst structure. The desired promoter will depend on the nature of the catalysts. The concentration

of the promoter employed will depend upon the details of the catalyst system employed.

The oxidation process may also be conducted in the presence of an initiator. As used herein, the term "initiator", when used in the context of oxidation, means a material added to the oxidation reaction mixture to initiate the reaction by starting, for example, a free radical chain reaction. Illustrative initiators include, for example, sodium persulfate, ammonium persulfate, benzoyl peroxide, perbenzoic acid, tertiary-butyl hydroperoxide, alkyl peroxide, peracids, peresters, azobisisobutyronitrile, redox systems such as hydrogen peroxide/iron acetate, and the like. The initiator may be present in the oxidation reaction mixture either alone or in addition to a catalyst. The desired initiator will depend on the nature of the reaction system and reaction conditions. The concentration of the initiator employed will depend upon the details of the reaction system employed.

Illustrative substituted and unsubstituted monoalkyl esters of dodecanedioic acid that can be prepared by the oxidation stage or step of this invention include one or more of the following: monoalkyl ester of 1,12-dodecanedioic acid, methyl ester of 1,12-dodecanedioic acid, ethyl ester of 1,12-dodecanedioic acid, propyl ester of 1,12-dodecanedioic acid, and butyl ester of 1,12-dodecanedioic acid, including mixtures comprising one or more of the above monoalkyl esters of dodecanedioic acid. Preferred acidoesters are represented by the formula

$$HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}OR$$

wherein R is hydrogen or a substituted or unsubstituted hydrocarbon having from about 6 or 7 to about 30 carbon atoms. Illustrative of suitable substituted and unsubstituted monoalkyl esters of dodecanedioic acid include those permissible substituted and

unsubstituted monoalkyl esters of dodecanedioic acid which are described in Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, the pertinent portions of which are incorporated herein by reference.

Recovery and purification of monoalkyl esters of dodecanedioic acid may be by any appropriate means, and may include phase separation, extraction, precipitation, absorption, crystallization, membrane separation, derivative formation and other suitable means. Distillation may result in decomposition at atmospheric pressure and is therefore undesirable. Crystallization is a preferred purification method. The subsequent derivatization of the monoalkyl ester of dodecanedioic acid may be conducted without the need to separate the monoalkyl ester of dodecanedioic acid from the other components of the crude reaction mixtures.

In an embodiment, the oxidation stage or step of this invention may be carried out in a liquid oxidation reactor such as described, for example, in copending U.S. Patent Application Serial No.09/063,675, filed on April 21, 1998, the disclosure of which is incorporated herein by reference.

Hydrolysis Step or Stage

The hydrolysis process involves converting (when reductive amination is employed) one or more substituted or unsubstituted aminoesters, e.g., 12-aminododecanoate, to one or more substituted or unsubstituted aminoacids, e.g., 12-aminododecanoic acid, in one or more steps or stages, or converting (when oxidation is employed) one or more substituted or unsubstituted acidoesters, e.g., monoalkyl ester of 1,12-dodecanedioic acid, to one or more substituted or unsubstituted diacids, e.g., 1,12-dodecanedioic acid, in one or more steps or stages. As used herein, the term "hydrolysis" is contemplated to include, but is not limited to, all permissible hydrolysis processes which involve converting one or more substituted or unsubstituted

aminoesters to one or more substituted or unsubstituted aminoacids or which involve converting one or more substituted or unsubstituted acidoesters to one or more substituted or unsubstituted diacids. In general, the hydrolysis step or stage comprises reacting one or more substituted or unsubstituted aminoesters, e.g., aminododecanoates, optionally in the presence of a catalyst to produce one or more substituted or unsubstituted aminoacids, e.g., aminododecanoic acids, or reacting one or more substituted or unsubstituted acidoesters, e.g., monoalkyl esters of dodecanedioic acid, optionally in the presence of a catalyst to produce one or more substituted or unsubstituted diacids, e.g., dodecanedioic acids.

Aminododecanoates useful in the hydrolysis process are known materials and can be prepared by the reductive amination step described above or by other conventional processes. Reaction mixtures comprising aminododecanoates may be useful herein. Monoalkyl esters of dodecanedioic acid useful in the hydrolysis process are known materials and can be prepared by the oxidation step described above or by other conventional processes. Reaction mixtures comprising monoalkyl esters of dodecanedioic acid may be useful herein. The amounts of aminododecanoates and monoalkyl esters of dodecanedioic acid employed in the hydrolysis step are not narrowly critical and can be any amounts sufficient to produce either aminododecanoic acids or dodecanedioic acids, preferably in high selectivities.

The hydrolysis process may be carried out in one or more steps or stages and in any permissible sequence of steps or stages. In a one step process, aminododecanoic acids or dodecanedioic acids are the desired products leaving the reaction zone. In a multistep or multistage process, intermediate products are the major products leaving the individual reaction zones.

The particular hydrolysis reaction conditions are not narrowly critical and can be any effective hydrolysis conditions sufficient to produce either aminododecanoic acids or dodecanedioic

acids. The reactors may be stirred tanks, tubular reactors and the like. The exact reaction conditions will be governed by the best compromise between achieving high catalyst selectivity, activity, lifetime and ease of operability, as well as the intrinsic reactivity of the aminododecanoates or monoalkyl esters of dodecanedioic acid in question and the stability of the aminododecanoates or monoalkyl esters of dodecanedioic acid and the desired reaction product to the reaction conditions. Illustrative of certain reaction conditions that may be employed in the hydrolysis process are described, for example, in U.S. Patent No. 4,950,429, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Products may be recovered after a particular reaction zone and purified if desired although they may be introduced to the next reaction zone without purification. Recovery and purification may be by any appropriate means, which will largely be determined by the particular reactants employed.

The hydrolysis reaction can be conducted at a temperature of from about 0°C to about 400°C for a period of about 1 minute or less to about 4 hours or longer with the longer time being used at the lower temperature, preferably from about 50°C to about 300°C for about 1 minute or less to about 2 hours or longer, and more preferably at about 50°C to about 250°C for about 1 minute or less to about 2 hours or longer. The temperature should be sufficient for reaction to occur (which may vary with catalyst system) but not so high as to cause aminododecanoate or monoalkyl ester of dodecanedioic acid decomposition.

The hydrolysis reaction can be conducted over a wide range of pressures ranging from about 10 psig to about 4500 psig. It is preferable to conduct the hydrolysis reaction at pressures of from about 10 psig to about 2000 psig. The hydrolysis reaction is preferably effected in the liquid or vapor states or mixtures thereof. The total pressure will depend on the catalyst system used.

Some of the reaction steps or stages may involve the use of a catalyst. Such catalysts are known in the art and can be homogeneous or heterogeneous. Catalysts useful in the hydrolysis stage or step are known materials and include, for example, Group IVB metal oxides, metallic phosphates which may or may not have a cyclic structure, metallic polyphosphates which may or may not have a condensed structure, Group VIB metal containing substances, and the like. Typical ester hydrolysis catalysts include acids and acid resins. See, for example, in U.S. Patent No. 4,950,429, supra. Of course mixtures of hydrolysis catalysts can also be employed if desired. The amount of catalyst employed will be dependent on the hydrolysis reaction conditions employed and the amount should be sufficient to obtain the desired selectivity and degree of conversion. In general, the amount of catalyst employed should be sufficient to enable a conversion to aminododecanoic acid or dodecanedioic acid of at least about 5 percent, preferably at least about 20 percent, and more preferably at least about 50 percent.

As indicated above, the substituted and unsubstituted aminododecanoic acids or dodecanedioic acids produced by the hydrolysis step can be separated by conventional techniques such as distillation, extraction, precipitation, crystallization, membrane separation or other suitable means. For example, a crude reaction product can be subjected to a distillation-separation at atmospheric or reduced pressure through a packed distillation column. Reactive distillation may be useful in conducting the hydrolysis reaction step. Illustrative epsilon caprolactams that can be prepared by the processes of this invention are described above.

Illustrative substituted and unsubstituted aminododecanoic acids that can be prepared by the hydrolysis stage or step of this invention include one or more of the following: 12-aminododecanedioic acid, 11-amino-10-methylundecanedioic acid,

including mixtures comprising one or more of the above aminoacids. Preferred aminoacids are represented by the formula

$$HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

wherein R is hydrogen or a substituted or unsubstituted hydrocarbon having from about 6 or 7 to about 30 carbon atoms. Illustrative of suitable substituted and unsubstituted aminoacids include those permissible substituted and unsubstituted aminoacids which are described in Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, the pertinent portions of which are incorporated herein by reference.

Illustrative substituted and unsubstituted dodecanedioic acids that can be prepared by the hydrolysis stage or step of this invention include one or more of the following: 1,12-dodecanedioic acid, 2-methyl-1,11-undecanedioic acid, including mixtures comprising one or more of the above diacids. Preferred diacids are represented by the formula

$$HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}OH$$

wherein R is hydrogen or a substituted or unsubstituted hydrocarbon having from about 6 or 7 to about 30 carbon atoms. Illustrative of suitable substituted and unsubstituted diacids include those permissible substituted and unsubstituted diacids which are described in Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, the pertinent portions of which are incorporated herein by reference.

The aminododecanoic acids and dodecanedioic acids described herein are useful in a variety of applications, such as the manufacture of synthetic fibers (especially nylon 12 from polymerization of 12-aminododecanoic acid and nylon 6,12 from

copolymerization of 1,12-dodecanedioic acid and hexamethylenediamine), plastics, bristles, film, coatings, synthetic leather, plasticizers and paint vehicles, crosslinking agent for polyurethanes, and the like. The manufacture of polyamides is a preferred application.

The processes of this invention can be conducted in a batch or continuous fashion, with recycle of unconsumed starting materials if required. The reaction can be conducted in a plurality of reaction zones, in series or in parallel or it may be conducted batchwise or continuously in an elongated tubular zone or series of such zones. For example, a backmixed reactor may be employed in series with a multistaged reactor with the backmixed reactor being first. The materials of construction employed should be inert to the starting materials during the reaction and the fabrication of the equipment should be able to withstand the reaction temperatures and pressures. Means to introduce and/or adjust the quantity of starting materials or ingredients introduced batchwise or continuously into the reaction zone during the course of the reaction can be conveniently utilized in the processes especially to maintain the desired molar ratio of the starting materials. The reaction steps may be effected by the incremental addition of one of the starting materials to the other. Also, the reaction steps can be combined by the joint addition of the starting materials. When complete conversion is not desired or not obtainable, the starting materials can be separated from the product, and the starting materials then recycled back into the reaction zone.

The processes may be conducted in either glass lined, stainless steel or similar type reaction equipment. The reaction zone may be fitted with one or more internal and/or external heat exchanger(s) in order to control undue temperature fluctuations, or to prevent any possible "runaway" reaction temperatures.

The processes of this invention may be conducted in one or more reaction steps and more than one reactive stages. The exact

number of reaction steps and reactive stages will be governed by the best compromise between capital costs and achieving high catalyst selectivity, activity, lifetime and ease of operability, as well as the intrinsic reactivity of the starting materials in question and the stability of the starting materials and the desired reaction product to the reaction conditions.

For purposes of this invention, the term "hydrocarbon" is contemplated to include all permissible compounds having at least one hydrogen and one carbon atom. Such permissible compounds may also have one or more heteroatoms. In a broad aspect, the permissible hydrocarbons include acyclic (with or without heteroatoms) and cyclic, branched and unbranched, carbocyclic and heterocyclic, aromatic and nonaromatic organic compounds which can be substituted or unsubstituted.

As used herein, the term "substituted" is contemplated to include all permissible substituents of organic compounds unless otherwise indicated. In a broad aspect, the permissible substituents include acyclic and cyclic, branched and unbranched, carbocyclic and heterocyclic, aromatic and nonaromatic substituents of organic compounds. Illustrative substituents include, for example, alkyl, alkyloxy, aryl, aryloxy, hydroxy, hydroxyalkyl, amino, aminoalkyl, halogen and the like in which the number of carbons can range from 1 to about 20 or more, preferably from 1 to about 12. The permissible substituents can be one or more and the same or different for appropriate organic compounds. This invention is not intended to be limited in any manner by the permissible substituents of organic compounds.

Claims

1. A process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products, a polar solvent and a nonpolar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and said nonpolar solvent, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the following partition coefficient ratio Ef1:

$$Ef1 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp2 of one or more products}}$$

in which said partition coefficient Kp1 is the ratio of the concentration of organophosphorus ligand in the polar phase after extraction to the concentration of organophosphorus ligand in the nonpolar phase after

extraction, said partition coefficient Kp2 is the ratio of the concentration of products in the polar phase after extraction to the concentration of products in the nonpolar phase after extraction, and said Ef1 is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the following partition coefficient ratio Ef2:

$$Ef2 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp3 of one or more organophosphorus ligand degradation products}}$$

in which said partition coefficient Kp1 is as defined above, said partition coefficient Kp3 is the ratio of the concentration of organophosphorus ligand degradation products in the polar phase after extraction to the concentration of organophosphorus ligand degradation products in the nonpolar phase after extraction, and said Ef2 is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the following partition coefficient ratio Ef3:

$$Ef3 = \frac{\text{Partition coefficient Kp1 of organophosphorus ligand}}{\text{Partition coefficient Kp4 of one or more reaction byproducts}}$$

in which said partition coefficient Kp1 is as defined above, said partition coefficient Kp4 is the ratio of the concentration of reaction

byproducts in the polar phase after extraction to the concentration of reaction byproducts in the nonpolar phase after extraction, and said Ef3 is a value greater than about 2.5.

2. A process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and a polar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid with a nonpolar solvent to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said first polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and said nonpolar solvent, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more

reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

3. A process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, a polar solvent and a nonpolar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (2) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts, said one or more products and said nonpolar solvent; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

4. A process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives

thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand and a polar solvent to form a reaction product fluid; (2) mixing said reaction product fluid with a nonpolar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (3) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts, said one or more products and said nonpolar solvent; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

5. A process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters

and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products, a first polar solvent and a second polar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand, said first polar solvent and said second polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts and said one or more products, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

6. A process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex

catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and a first polar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid with a second polar solvent to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand, said first polar solvent and said second polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts and said one or more products, and (2) recovering said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

7. A process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, a first polar solvent and a second polar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (2) separating

said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand, said first polar solvent and said second polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and said one or more products; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

8. A process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand and a first polar solvent to form a reaction product fluid; (2) mixing said reaction product fluid with a second polar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (3) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand, said first polar solvent and said second polar

solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and said one or more products; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

9. A process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products and a polar solvent, wherein said process comprises (1) mixing said reaction product fluid to obtain by phase separation a polar phase comprising said one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and a nonpolar phase comprising said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts and said one or more products, and (2) recovering

said nonpolar phase from said polar phase; wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

10. A process for producing one or more products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, comprising: (1) reacting one or more unsaturated reactants, said unsaturated reactants comprising one or more unsaturated esters and/or derivatives thereof, in the presence of a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand and a polar solvent to form a multiphase reaction product fluid; and (2) separating said multiphase reaction product fluid to obtain at least one polar phase comprising one or more unreacted unsaturated reactants, said metal-organophosphorus ligand complex catalyst, said optionally free organophosphorus ligand and said polar solvent and at least one nonpolar phase comprising one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and said one or more products; wherein (i) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by the partition coefficient ratio Ef1 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more

organophosphorus ligand degradation products is expressed by the partition coefficient ratio Ef2 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the at least one polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by the partition coefficient ratio Ef3 defined in claim 1 which is a value greater than about 2.5.

11. The process of claim 1 wherein the one or more unsaturated esters comprise esters of undecenoic acid and the esters of undecenoic acid are derived from castor oil.

12. The process of claim 1 wherein said polar solvent is selected from nitriles, lactones, alkanols, cyclic acetals, pyrrolidones, formamides, sulfoxides, and mixtures thereof, and said nonpolar solvent is selected from alkanes, cycloalkanes, alkenes, aldehydes, ketones, ethers, esters, amines, aromatics, silanes, silicones, carbon dioxide, and mixtures thereof.

13. The process of claim 12 wherein said polar solvent is selected from propionitrile, 1,3-dioxolane, 3-methoxypropionitrile, 1-methyl-2-pyrrolidinone, N,N-dimethylformamide, 2-methyl-2-oxazoline, adiponitrile, acetonitrile, epsilon caprolactone, glutaronitrile, 3-methyl-2-oxazolidinone, dimethyl sulfoxide, sulfolane, and mixtures thereof, and said nonpolar solvent is selected from propane, 2,2-dimethylpropane, butane, 2,2-dimethylbutane, pentane, isopropyl ether, hexane, triethylamine, heptane, octane, nonane, decane, isobutyl isobutyrate, tributylamine, undecane, 2,2,4-trimethylpentyl acetate, isobutyl heptyl ketone, diisobutyl ketone, cyclopentane, cyclohexane, isobutylbenzene, n-nonylbenzene, n-octylbenzene, n-butylbenzene, p-xylene, ethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, m-xylene, toluene, o-xylene, decene, dodecene, tetradecene, heptadecanal, and mixtures thereof.

14. The process of claim 1 wherein said metal-organophosphorus ligand complex catalyst comprises rhodium complexed with an organophosphorus ligand represented by the formula:

(i) a triorganophosphine ligand represented by the formula:



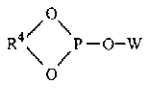
wherein R^1 is the same or different and represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical containing from 1 to 24 carbon atoms or greater;

(ii) a monoorganophosphite represented by the formula:



wherein R^3 represents a substituted or unsubstituted trivalent hydrocarbon radical containing from 4 to 40 carbon atoms or greater;

(iii) a diorganophosphite represented by the formula:



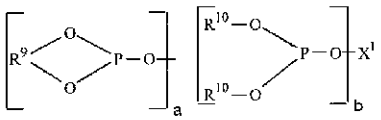
wherein R^4 represents a substituted or unsubstituted divalent hydrocarbon radical containing from 4 to 40 carbon atoms or greater and W represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical containing from 1 to 18 carbon atoms or greater;

(iv) a triorganophosphite represented by the formula:



wherein each R^8 is the same or different and represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical; and

(v) an organopolyphosphite containing two or more tertiary (trivalent) phosphorus atoms represented by the formula:



wherein X^1 represents a substituted or unsubstituted n-valent hydrocarbon bridging radical containing from 2 to 40 carbon atoms, each R^9 is the same or different and represents a divalent hydrocarbon

radical containing from 4 to 40 carbon atoms, each R^{10} is the same or different and represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon radical containing from 1 to 24 carbon atoms, a and b can be the same or different and each have a value of 0 to 6, with the proviso that the sum of a + b is 2 to 6 and n equals a + b.

15. A batchwise or continuously generated reaction mixture comprising:

(1) one or more substituted or unsubstituted formylesters and/or derivatives thereof;

(2) optionally one or more substituted or unsubstituted unsaturated esters and/or derivatives thereof; and

(3) optionally castor oil and/or derivatives thereof;

wherein the weight ratio of component (1) to the sum of components (2) and (3) is greater than about 0.1; and the weight ratio of component (3) to the sum of components (1) and (2) is about 0 to about 100.

16. A reaction mixture comprising one or more substituted or unsubstituted products, said products comprising one or more formylesters and/or derivatives thereof, in which said reaction mixture is prepared by the process of claim 3.

17. The process of claim 3 further comprising derivatizing the one or more formylesters in which the derivatizing reaction comprises hydrogenation, esterification, etherification, amination, alkylation, dehydrogenation, reduction, acylation, condensation, carboxylation, carbonylation, oxidation, cyclization, reductive amination, silylation, hydrolysis, polymerization, copolymerization and permissible combinations thereof.

18. The process of claim 3 further comprising subjecting said one or more formylesters to reductive amination optionally in the presence of a reductive amination catalyst to produce one or more aminoesters, subjecting said one or more aminoesters to hydrolysis optionally in the presence of a hydrolysis catalyst to produce one or more aminoacids, and subjecting said one or more aminoacids to polymerization to produce one or more polyamides.

19. The process of claim 3 further comprising subjecting said one or more formylesters to oxidation optionally in the presence of an oxidation catalyst to produce one or more acidoesters, subjecting said one or more acidoesters to hydrolysis optionally in the presence of a hydrolysis catalyst to produce one or more diacids, and subjecting said one or more diacids to copolymerization with one or more diamines to produce one or more polyamides.

20. The process of claim 3 further comprising subjecting said one or more formylesters to hydrogenation optionally in the presence of a hydrogenation catalyst to produce one or more ester alcohols and/or one or more diols.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
20 September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/068252 A3

(51) International Patent Classification⁷: C07B 63/00, C07C 45/50

(21) International Application Number: PCT/US01/06181

(22) International Filing Date: 14 March 2001 (14.03.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/526,638 15 March 2000 (15.03.2000) US

(71) Applicant: UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION [US/US]; 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817-0001 (US).

(72) Inventors: ARGYROPOULOS, John, Nicholas; 35 Michael Street, Scott Depot, WV 25560 (US). KANEL, Jeffrey, Scott; 89 Gladewood Lane, Hurricane, WV 25526 (US). TULCHINSKY, Michael, Leo; 7101 Galway Circle, Charleston, WV 25314 (US). MILLER, David, James; 1522 Dogwood Road, Charleston, WV 25314 (US). MORRISON, Donald, Lee; 2830 Virginia Avenue, Hurricane, WV 25526 (US). FOLEY, Paul; 7 Camp View Drive, Barboursville, WV 25504-1106 (US). BRYANT, David, Robert; 1201 Shady Way, South Charleston, WV 25309-2419 (US).

(74) Agents: DRAKE, James, J. et al.; The Dow Chemical Company, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
4 September 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/068252 A3

(54) Title: IMPROVED METAL-LIGAND COMPLEX CATALYZED PROCESSES

(57) Abstract: This invention relates to a process for separating one or more organophosphorus ligand degradation products, one or more reaction byproducts and one or more formylester products from a reaction product fluid comprising one or more unreacted unsaturated ester reactants, a metal-organophosphorus ligand complex catalyst, optionally free organophosphorus ligand, said one or more organophosphorus ligand degradation products, said one or more reaction byproducts, said one or more products, a polar solvent and a nonpolar solvent by phase separation wherein (i) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more products is expressed by a partition coefficient ratio L1 which is a value greater than about 2.5, (ii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more organophosphorus ligand degradation products is expressed by a partition coefficient ratio L2 which is a value greater than about 2.5, and (iii) the selectivity of the polar phase for the organophosphorus ligand with respect to the one or more reaction byproducts is expressed by a partition coefficient ratio L3 which is a value greater than about 2.5.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 01/08181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07B63/00 C07C45/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07B C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08 337550 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 24 December 1996 (1996-12-24) abstract -& DATABASE WPI Week 199710 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-103666 XP002207942 & JP 08 337550 A (MITSUBISHI CHEM CORP) abstract	1-20
A	US 5 180 854 A (ABATJOGLOU ANTHONY G ET AL) 19 January 1993 (1993-01-19) the whole document	1-10,15,16
A	US 5 648 554 A (MORI TOMOYUKI ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15) the whole document	1-10,15,16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 July 2002	16/08/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Diederen, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 01/08181

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 08337550	A	24-12-1996	US 5648554	A	15-07-1997
US 5180854	A	19-01-1993	AU 617835	B2	05-12-1991
			AU 3806889	A	18-01-1990
			BR 8903476	A	06-03-1990
			CA 1328281	A1	05-04-1994
			CN 1046731	A ,B	07-11-1990
			CN 1087620	A	08-06-1994
			CN 1087619	A	08-06-1994
			DE 68918355	D1	27-10-1994
			DE 68918355	T2	23-03-1995
			EP 0350922	A2	17-01-1990
			ES 2059651	T3	16-11-1994
			KR 9500635	B1	26-01-1995
			PT 91162	A ,B	08-02-1990
			SU 1836319	A3	23-08-1993
			ZA 8905347	A	25-07-1990
			KR 9501679	B1	28-02-1995
US 5648554	A	15-07-1997	JP 8337550	A	24-12-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
Ｃ０７Ｃ 67/31	Ｃ０７Ｃ 31/20	Ｚ	
Ｃ０７Ｃ 67/313	Ｃ０７Ｃ 67/31		
Ｃ０７Ｃ 69/675	Ｃ０７Ｃ 67/313		
Ｃ０７Ｃ 69/716	Ｃ０７Ｃ 69/675		
Ｃ０７Ｃ 227/02	Ｃ０７Ｃ 69/716		
Ｃ０７Ｃ 227/08	Ｃ０７Ｃ 69/716	Ｚ	
Ｃ０７Ｃ 229/08	Ｃ０７Ｃ 227/02		
// Ｃ０７Ｂ 61/00	Ｃ０７Ｃ 227/08		
	Ｃ０７Ｃ 229/08		
	Ｃ０７Ｂ 61/00	３００	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 アージロポウロス，ジョン ニコラス
アメリカ合衆国，ウエストバージニア ２５５６０，スコット デポット，マイケル ストリート ３５
(72)発明者 ケーネル，ジェフリー スコット
アメリカ合衆国，ウエストバージニア ２５５２６，ハリケーン，グレードウッド レーン ８９
(72)発明者 トゥルチンスキー，マイケル レオ
アメリカ合衆国，ウエストバージニア ２５３１４，チャールストン，ガルウェイ サークル １１０４
(72)発明者 ミラー，デイビッド ジェームス
アメリカ合衆国，ウエストバージニア ２５３１４，チャールストン，ドッグウッド ロード １５２２
(72)発明者 モリソン，ドナルド リー
アメリカ合衆国，ウエストバージニア ２５５２６，ハリケーン，バージニア アベニュ ２８３０
(72)発明者 フォリー，ポール
アメリカ合衆国，ウエストバージニア ２５５０４－１１０６，バーバーズビル，キャンプ ビュー ドライブ ７
(72)発明者 ブライアント，デイビッド ロバート
アメリカ合衆国，ウエストバージニア ２５３０９－２４１９，サウス チャールストン，シャディー ウェイ １２０１

Ｆターム(参考) 4G069 AA06 BA27A BA27B BC71B BE26A BE26B CB02 CB07 CB21 CB77 DA02
4H006 AA02 AC41 AC44 AC46 AC52 BA18 BA22 BA48 BE20 BE40 BQ10 BS10 BU32 FE11 FG29 KA31
4H039 CA62 CF10