(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 51/285

(11) 공개번호 특1996-0010605
(43) 공개일자 1996년04월20일

(21) 출원번호 특1995-0030256
(22) 출원일자 1995년09월15일

(30) 우선권주장 9411050 1994년09월16일 프랑스(FR)
(71) 출원인 롱-쁠랑 쉬미 까뜨린느 와뜨레메
프랑스공화국 92408 꾸르브브와 세덱스 께 뽈 두메 25
(72) 발명자 엠마뉘엘 도 쌍또
프랑스공화국 69320 페이쟁 뤼 졸리오 뀌리 8
빠스깔 메띠비에
프랑스공화국 69110 쌩뜨 포이 레 리용 알레 데 프렌느 29
(74) 대리인 윤여범, 박해선

심사청구 : 없음

(54) 불포화 지방산 및/또는 그의 유도체로부터의 모노- 및 디카르복실산의 제조 방법

요약

본 발명은 불포화 지방산 및/또는 그의 유도체로부터의 카르복실산의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법은 하기의 단계 :

-산화 금속 또는 카르복실산의 존재하에서, 또는 산화 금속 또는 푸테늄-ㄱ재 촉매와 혼합되어 사용되는 카르복실산의 존재하에서, 산 또는 에스테르. 또는 산화 에스테르의 혼합물의 형태인 불포화 지방산을 과산화수소를 사용하여 산화시키는 것으로 구성되는 단계, -공촉매와 조합하여 사용될 수 있는, 바나듐-기재 촉매의 존재하에서 선행 공정으로부터 유래된 반응 혼합물을 진산과 반응시키는 것으로 구성되는 단계, -모노-및 디카르복실산의 회수 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 불포화 지방산, 그의 유도체 또는 그의 혼합물로부터의 모노-또는 디카르복실산의 회수 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

이는 올레산과 같은 불포화 지방산, 또는 오일 및 지방으로부터 수득된 포화 모노- 및 디카르복실산의 제조에 특히 더 적합할 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

불포화 지방산 및/또는 그의 유도체로부터의 모노-및 디카르복실산의 제조방법

본 내용은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 단계 :

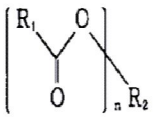
-산화 금속 또는 카르복실산의 존재하에서, 또는 산화 금속 또는 루테늄-기재 촉매와 혼합되어 사용되는 카르복실산이 존재하에서, 산 또는 에스테르, 또는 에스테르의 혼합물의 형태인 불포화 지방산을 과산화수소를 사용하여 산화시키는 것으로 구성되는 단계, -공촉매와 조합하여 사용될 수 있는, 바나듐-기재 촉매의 존재하에서 선행 공정으로부터 유래된 반응 혼합물을 진산과 반응시키는 것으로 구성되는 단계,-모노-및 디카르복실산의 회수 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 불포화 지방산, 그의 유도체 또는 그의 혼합물로부터의 모노-또는 디카르복실산의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 출발 물질이 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 하나 이상의 지방산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 불포화 지방산이 하기 식(Ⅰ)에 해당하는 것을 특징으로 하는 방법 :



(I)

[식중, n은 1,2 또는 3의 수이고 : $-R_1$은 4~40개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 측쇄 알테닐 또는 알카디에닐 라디칼을 나타내고; $-R_2$는 : n=1인 경우, R2는 수소 원자, 또는 1~6개의 탄소 원자를 함유하며, 하나 이상의 히드록실기를 수반할 수 있는 알킬 라디칼을 나타내고, n=2인 경우, R_2는 1~6개의 탄소 원자를 함유하며, 하나 이상의 히드록실기를 수반할 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌 라디칼을 나타내고, n=3인 경우, R_2는 3개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 라디칼을 나타낸다.]

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 불포화지방산이 식중, R_1이 6~22개의 탄소 원자를 함유하고, 1~5의 이중 결합을 함유하는 알케닐 라디칼을 나타내고, R_2는 ; n=1인 경우, 수소원자, 또는 1~4개의 탄소원자를 함유하고 1~2개의 히드록실기를 수반할 수 있는 알킬라디칼을 나타내는, n=2인 경우, 히드록실기를 수반할 수 있는 디에틸렌 또는 프로필렌 라디칼을 나타내고, n=3인 경우,,1,2,3-프로판트리일 라디칼을 나타내는, 식(Ⅰ)에 해당하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 출발 물질이 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:

-린더산, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 페트로셀렌산, 도에글산, 가돌레산 및 에루크산으로부터 선택된, 단 하나의 이중 결합을 함유하는 불포화 지방산: 리놀레산처럼 2개의 이중 결합을 함유하는 불포화 지방산: 리놀렌산처럼 3개의 이중 결합을 함유하는 불포화 지방산: 이산산, 스테아로돈산, 아라키돈산 및 카파노돈산으로부터 선택된, 4개 이상의 이중 결합을 함유하는 불포화 지방산; 및 리키놀레산처럼 히드록실기를 수반하는 불포화 지방산; 및 그의 혼합물, -향유 고래 기름, 돌고래 기름, 고래 기름, 바다 표범 기름, 정어리 기름, 청어 기름, 돔ㅂㄹ 상어 기름 및 대구 간 기름, 우각유 및 소, 돼지, 말 및 양 지방(수지)으로부터 선택된 동물성오일 및 지방, -평지씨유, 해바라기유, 땅콩유, 올리브유, 견과유, 옥수수유, 콩기름, 아마씨유, 대마유, 포도씨유, 코프라유, 팜유, 면실유, 바바수유, 조조바유, 참기름 및 피마자유로부터 선택된 식물성 오일, -상기 언급된 지방산에 해당하는 에스테르.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 출발 물질이 팔미톨레산, 올레산, 페트로셀렌산, 에푸크산, 리놀레산, 리놀렌산, 리키놀레산, 평지씨유, 해바라기유, 콩기름, 아마씨유, 및 피마지유인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 사용된 과산화수소의 양이 하학양론적으로 동일한 양이거나, 또는 1~50%의 범위의 약간 초과량인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 과산화수소를 카르복실산과 조합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 카르복실산이 일반식(Ⅱ)에 해당하는 것을 특징으로 하는 방법 :

R_2-COOH[식중, R_3은 1~22개의 탄소 원자를 함유하는 탄소 수소 라디칼을 나타내며, 이는 직쇄 또는 측쇄인, 포화된 비고리 지방족 라디칼 또는 모노시클릭 또느 ㄴ폴리시클릭 포화된 고리지방족 라디칼을 나타낸다.]

청구항 10

제8항에 있어서, 카르복실산이 포화 지방족 카르복실산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 사용된 카르복실산의 양이 카르복실산에 대한 과산화수소의 몰비가 10~500%로 다양하다는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 루테늄-기재 촉매를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 루테늄-기재 촉매의 염화루테늄(III), 염화루테늄(IV), 오불소화 루테늄, 산화 루테늄(II), 산화 루테늄(IV),암모늄화 산화염 루테늄$Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 5H_2O$ 및 아세트산 루테늄으로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제12항 내지 제13항 중의 어느 한 한에 있어서, 루테늄-기재 촉매의 양이, 촉매에 대한 과산화수소의 중량비로 표현하여, 1~35%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 과산화수소가 원소의 주기율표에서 VIa족 금속인, 예를 들어 몰리브덴, 텅스텐 또는 그의 혼합물-기재 촉매와 환합되어 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 촉매를 텅스텐산, 인텅스텐산, 몰리부덴산, 인몰리브덴산, 또는 그의 전구체들로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중의 어느 한항에 있어서, 사용된 텅스텐, 몰릴브덴,또는 텅스텐 및 몰리브덴의 혼합물-기재의 촉매의 양은, 촉매에 대한 과산화수소의 중량비로 표현하여, 1~35%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 강산을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 일차 산화 단계의 온도가 30~100℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 이차 단계에서 사용된 질산의 양이 출발 물질 중량의 2~50배를 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 이산화질소 NO_2,삼산화질소 N_2O_3,과산화 질소N_2O_4, 산화질소NO, 아질산, 니트로실술페이트 또는 니트로실황산, 질산염으로부터 선택되는, NO^+의 원재료를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 바나듐-기재 촉매를 하기로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 방법.:

-바나듐 트리--,테트라-또는 펜타플루오라이드, 바나듐 디-, 트리-또는 테트라클로라이드, 또는 바나듐 트리브로마이드로부터 선택된 바나듐 하라이드, -바나듐 옥사이드, 바나듐 이옥사이드, 바나듐 세스퀴옥사이드 또는 바나듐 펜타옥사이드로부터 선택된 바나듐 옥사이드, -바나듐 옥시디-또는 트리클로라이드, 바나듐 옥시모노-,디-또는 트리클로라이드 및 바나듐 옥시모노-, 디- 또는 트리브로마이드로부터 선택된 바나듐 옥시할라이드, -바나듐 술페이트,-바나딜 술페이트, -오르토, 메타 또는 피로 형태인 알칼리금속 또는 바나데이트, -바나딜 아세틸아세토네이트.

청구항 23

제20항에 있어서, 사용된 바나듐-기재 촉매의 양은, 질산에 대한 HVO_3로 표현되는 촉매의 중량비로 표현하여, 0.001~1%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제20항에 있어서, 주기율표의 VIIa족 및 VIII족의 금속을 기재로 하는 공촉매를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제20항에 있어서, 질산 산화 단계가 산소 또는 그를 함유하는 기체의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 산소의 양은, 출발 물질이 불포화지방산인 경우 화학양롬적인 양의 1~2배이고, 원재료물질이 오일 또는 지방인 경우 화학양론적 양의 5~8배임을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제20항에 있어서, 이차 단계에서의 반응 온도가 40℃~100℃에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 포화 디카르복실 지방산, 질산, 촉매 및 공촉매를 포함하는 수성산, 및 반응 단계에서 형성되며 초기에 존재할 수 있는 포화 모노카르복실 지방산, 뿐만 아니라 반응하지 않는 불포화 지방산을 필수적으로 포함하는 유기상인 2-상 혼합물을 수득하고, 수득한 포화 모노- 및 디카르복실 지방산이 분별되는 것을 특징으로 하는 방법.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.