



등록특허 10-2145214



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월18일
(11) 등록번호 10-2145214
(24) 등록일자 2020년08월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/14 (2006.01) *B01J 31/22* (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01) *C07C 51/50* (2006.01)
C07C 53/126 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 51/14 (2013.01)
B01J 31/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0165965
- (22) 출원일자 2018년12월20일
심사청구일자 2019년01월10일
- (65) 공개번호 10-2019-0075836
- (43) 공개일자 2019년07월01일
- (30) 우선권주장
17209362.7 2017년12월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문현
US4619790 A
KR1020170012066 A
WO1997003943 A1

(73) 특허권자
에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11

(72) 발명자
상, 뤼
중국 산동 프로빈스 252000 랴오청 시티 류 위안
난 루 넘버 115 신 카이 지 투안 자 수 위안
죽미어크지크, 폐터
독일 44652 헤르네 뒤러스트라쎄 16
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 **디이소부텐의 Pd-촉매된 히드록시카르보닐화 방법: 아세트산/디이소부텐 비**

(57) 요약

디이소부텐의 Pd-촉매된 히드록시카르보닐화 방법: 아세트산/디이소부텐 비에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 31/24 (2019.01)

C07C 51/50 (2013.01)

C07C 53/126 (2013.01)

B01J 2531/0205 (2013.01)

B01J 2531/824 (2013.01)

B01J 2531/842 (2013.01)

(72) 발명자

동, 카이우

중국 236800 보 저우 혜 환 위안 샤오 촬 11 동 1

단 위안 1002 스

작스텔, 랄프

독일 10106 로스토크 도스토예브스키스트라쎄 6

벨러, 마티아스

독일 18211 오스트제에바트 닌하겐 클리프스트라쎄
11

프란케, 로베르트

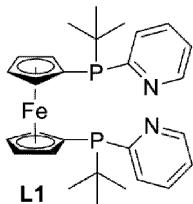
독일 45772 마를 우에르딩거 스트라쎄 3

명세서

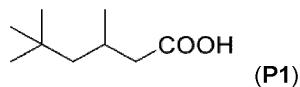
청구범위

청구항 1

- a) 디이소부텐을 첨가하는 방법 단계,
- b) 촉물을 형성할 수 있는 Pd를 포함하는 화합물을 첨가하는 방법 단계,
- c) 리간드 L1을 첨가하는 방법 단계,



- d) 아세트산을 디이소부텐의 mol 당 5 mol 내지 8 mol의 아세트산의 범위인 양으로 첨가하는 방법 단계,
- e) CO를 공급하는 방법 단계,
- f) 반응 혼합물을 가열하여 디이소부텐을 화합물 P1로 전환시키는 방법 단계



를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 방법 단계 b)에서의 화합물이 $PdCl_2$, $PdBr_2$, $Pd(acac)_2$, $Pd(dba)_2$ ($dba =$ 디벤질리덴아세톤), $PdCl_2(CH_3CN)_2$ 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 아세트산을 디이소부텐의 mol 당 6 mol 내지 7 mol의 아세트산의 범위인 양으로 첨가하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 방법 단계 f)에서, 반응 혼합물을 $80^\circ C$ 내지 $160^\circ C$ 의 범위의 온도로 가열하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 방법 단계 e)에서, 반응이 10 bar 내지 40 bar의 범위의 CO 압력하에 진행되도록 CO를 공급하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가의 방법 단계 g):

- g) 황산을 첨가하는 단계

를 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디이소부텐의 Pd-촉매된 히드록시카르보닐화 방법: 아세트산/디이소부텐 비에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프로피온산, 아디프산 및 지방산을 포함하는 카르복실산은 중합체, 약제, 용매 및 식품 첨가제의 제조에 사용된다. 카르복실산을 제조하는 방법은 일반적으로 탄화수소, 알콜 또는 알데히드의 산화, 오존첨가분해에 의한 올레핀의 산화적 분해, 트리클리세리드, 니트릴, 에스테르 또는 아미드의 가수분해, 그리나르(Grignard) 또는 유기리튬 시약의 카르복실화, 및 할로포름 반응에서의 메틸 케톤의 할로겐화 및 후속적인 가수분해를 포함한다.

[0003] 올레핀의 히드로카르복실화는, 카르복실산을 수득하기 위한, 매우 유망한 환경친화적인 방법이다. 아세트산은, 아이오딘화물의 존재하에 수행되는, 메탄올의 카르보닐화에 의해 제조된다. 코흐(Koch) 반응에서, 알켄에의 물 및 일산화탄소의 첨가는 강염기에 의해 촉매된다. 이러한 방법은 2급 및 3급 탄소 양이온을 형성하는 알켄의 경우에, 예를 들어 이소부틸렌으로부터 피발산으로의 경우에 효과적이다. 알켄/알킨에의 CO 및 H₂O의 동시 첨가시에 일어나는 히드로카르복실화는 카르복실산의 합성을 위한 직접적이며 편리한 방법을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 디이소부텐 (DIBN)의 Pd-촉매된 히드록시카르보닐화에서 우수한 전환율을 제공하는 방법을 제공하는 것이다. 이러한 반응은 일단계로 수행되어야 한다.

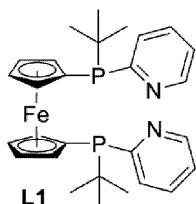
과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적은 청구항 제1항에 따른 방법에 의해 달성된다.

[0006] a) 디이소부텐을 첨가하는 방법 단계,

[0007] b) 착물을 형성할 수 있는 Pd를 포함하는 화합물을 첨가하는 방법 단계,

[0008] c) 리간드 L1을 첨가하는 방법 단계,

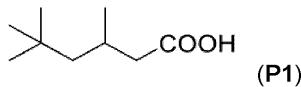


[0009]

[0010] d) 아세트산을 디이소부텐의 mol 당 5 mol 내지 8 mol의 아세트산의 범위인 양으로 첨가하는 방법 단계,

[0011] e) CO를 공급하는 방법 단계,

[0012] f) 반응 혼합물을 가열하여 디이소부텐을 화합물 P1로 전환시키는 방법 단계



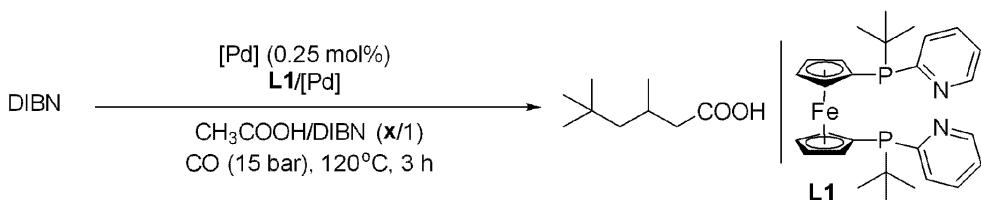
[0013]

를 포함하는 방법.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 방법의 한 변형양태에서, 방법 단계 b)에서의 화합물은 PdCl₂, PdBr₂, Pd(acac)₂, Pd(dba)₂ (dba = 디벤질리덴아세톤), PdCl₂(CH₃CN)₂ 중에서 선택된다.

- [0016] 방법의 한 변형양태에서, 방법 단계 b)에서의 화합물은 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 이다.
- [0017] 방법의 한 변형양태에서, 아세트산을 디이소부텐의 mol 당 6 mol 내지 7 mol의 아세트산의 범위인 양으로 첨가한다.
- [0018] 방법의 한 변형양태에서, 방법 단계 f)에서, 반응 혼합물을 80°C 내지 160°C 의 범위의 온도, 바람직하게는 100°C 내지 140°C 의 범위의 온도로 가열한다.
- [0019] 방법의 한 변형양태에서, 방법 단계 e)에서, 반응이 10 bar 내지 40 bar의 범위, 바람직하게는 10 bar 내지 30 bar의 범위의 CO 압력하에 진행되도록 CO를 공급한다.
- [0020] 방법의 한 변형양태에서, 이러한 방법은, 추가의 방법 단계 g):
- [0021] g) 황산을 첨가하는 단계
- [0022] 를 포함한다.
- [0023] 본 발명은 하기에서 실시예를 참조함으로써 더 상세하게 설명된다.



- [0024]
- [0025] $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ (1.94 mg, 0.25 mol%), L1 (4.92 mg, 0.375 mol%), H_2SO_4 (1.3 mg, 0.52 mol%) 및 오븐에서 건조된 교반기 막대를 4 ml 바이알에 충전하였다. 이어서 바이알을 셉타(septa) (PTFE-코팅된 스티렌-부타디엔 고무) 및 페놀 수지 캡으로 밀봉하였다. 바이알을 비우고 아르곤으로 다시 채우는 것을 세 번 수행하였다. H_2O (0.23 ml), 아세트산 (0.87 ml) 및 디이소부텐 (DIBN) (2.5 mmol)을 주사기를 사용하여 바이알에 첨가하였다. 바이알을 합금판에 놓고 이것을 아르곤 분위기에서 퍼르 인스트루먼츠(Parr Instruments)로부터의 4560 시리즈의 오토클레이브 (300 ml)로 옮겼다. 오토클레이브를 CO로 세 번 플러싱한 후에, CO 압력을 실온에서 15 bar로 상승시키고, 후속적으로 N_2 를 사용하여 25 bar의 압력으로 상승시켰다. 반응을 120°C 에서 3시간 동안 수행하였다. 반응이 종결되었을 때, 오토클레이브를 실온으로 냉각시키고 조심스럽게 감압시켰다. 이어서 이소옥탄 ($100 \mu\text{l}$)을 내부 표준물로서 첨가하였다. 전환율을 GC 분석을 통해 측정하였다.
- [0026] 상기에 기술된 실험을 $\text{CH}_3\text{COOH/DIBN}$ 비를 다양하게 하여 반복하였다. 다른 모든 매개변수들을 그대로 유지하였다.
- [0027] 결과는 하기 표에 기록되어 있다.

번호	$\text{CH}_3\text{COOH/DIBN (mmol/mmol)}$	전환율 (%)
1	4/1	75
2*	5/1	80
3*	6/1	83
4*	7/1	83
5*	8/1	81
6	9/1	78

- [0028]
- [0029] * 본 발명에 따른 방법
- [0030] 실험 결과가 보여주는 바와 같이, 상기 목적은 본 발명에 따른 방법에 의해 달성된다.