

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6908602号  
(P6908602)

(45) 発行日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(24) 登録日 令和3年7月5日(2021.7.5)

(51) Int.Cl.	F I		
<b>C07C 45/50</b> (2006.01)	C07C 45/50		
<b>C07C 47/02</b> (2006.01)	C07C 47/02		
<b>C07C 45/82</b> (2006.01)	C07C 45/82		
<b>B01J 31/24</b> (2006.01)	B01J 31/24		Z
<b>C07B 61/00</b> (2006.01)	C07B 61/00		300

請求項の数 10 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2018-519920 (P2018-519920)	(73) 特許権者	508168701
(86) (22) 出願日	平成28年10月27日 (2016.10.27)		ダウ テクノロジー インベストメンツ
(65) 公表番号	特表2018-534290 (P2018-534290A)		リミテッド ライアビリティー カンパニ
(43) 公表日	平成30年11月22日 (2018.11.22)		ー
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/058984		アメリカ合衆国, ミシガン 48674,
(87) 国際公開番号	W02017/083106		ミッドランド, ダウ センター 2020
(87) 国際公開日	平成29年5月18日 (2017.5.18)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	令和1年10月11日 (2019.10.11)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	62/253, 353	(74) 代理人	100123582
(32) 優先日	平成27年11月10日 (2015.11.10)		弁理士 三橋 真二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルデヒドの生成プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可溶化ロジウム - リン錯体の存在下でオレフィン系化合物、一酸化炭素、及び水素を反応させるアルデヒドを生成するためのプロセスであって、前記プロセスが、

( a ) 気化アルデヒド生成物ストリームをヒドロホルミル化反応器からその下流で受け取ることであって、前記気化アルデヒド生成物ストリームが、アルデヒド、リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物を含む、受け取ることと、

( b ) 前記リン配位子及び前記副生成物を凝縮させるように前記気化アルデヒド生成物ストリームを部分凝縮器に接触させることであって、前記気化ストリームの最大で10重量パーセントを凝縮させ、および前記部分凝縮器は熱交換装置を含む、接触させることと

( c ) 凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を精製カラムを使用して液体凝縮ストリームから除去することと、

( d ) 分離精製カラムからの気化アルデヒドを更に処理することと、を含む、プロセス。

【請求項 2】

工程 ( b ) からの未凝縮アルデヒド生成物ストリームを更なる処理のために移送する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

アルデヒドを生成するためのプロセスであって、前記プロセスが、

(a) 可溶化ロジウム - リン錯体、遊離リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物の存在下でオレフィン系化合物、一酸化炭素、及び水素を反応させて、液体反応溶液中でアルデヒドを生成することと、

(b) 前記液体反応溶液を気化させて、アルデヒド、リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物を含む気化アルデヒド生成物ストリームを提供することと、

(c) 前記気化生成物ストリームを部分凝縮器で部分的に凝縮させて、凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を含む液体凝縮ストリーム、ならびにアルデヒドを含むガスストリームを提供することと、前記気化生成物ストリームの最大で10重量パーセントを凝縮させ、および前記部分凝縮器は熱交換装置を含む、提供することと、

(d) 前記凝縮したリン配位子及び前記凝縮した副生成物を精製カラムを使用して前記液体凝縮ストリームから除去することと、

(e) 分離精製カラムからの気化アルデヒドを更に処理することと、を含む、プロセス。

10

【請求項4】

前記アルデヒド縮合副生成物が、前記アルデヒドの沸点よりも少なくとも30 高い沸点を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項5】

前記オレフィン系化合物が、2～8個の炭素原子を有するオレフィンである、請求項1～4のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項6】

前記気化生成物ストリームの最大で5重量パーセントが凝縮される、請求項1～5のいずれか1項に記載のプロセス。

20

【請求項7】

前記リン配位子が、トリオルガノホスフィン化合物またはトリフェニルホスフィンである、請求項1～6のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項8】

前記リン配位子が、シクロヘキシルジフェニルホスフィンを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項9】

前記凝縮したリン配位子及び前記凝縮した副生成物が、前記プロセスに戻されない、請求項1～8のいずれか1項に記載のプロセス。

30

【請求項10】

前記気化アルデヒド生成物ストリームが、アミンを更に含み、前記部分凝縮器からの前記液体凝縮ストリームが、凝縮したアミンを更に含む、請求項1～9のいずれか1項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オルガノホスフィン変性ロジウム触媒、好ましくはトリアリールホスフィンの存在下でアルファ - オレフィンを一酸化炭素及び水素でヒドロホルミル化するヒドロホルミル化プロセスによるアルデヒドの生成に関する。いくつかの実施形態では、本発明のプロセスは、2～20個の炭素原子を含有するアルファ - オレフィンのヒドロホルミル化によってアルデヒドを生成するための連続式プロセスである。

40

【背景技術】

【0002】

米国特許第3,527,809号(「'809特許」)は、高収率で低い温度及び圧力で優れた触媒安定性でアルデヒドを生成するためのアルファ - オレフィンのヒドロホルミル化において大幅な発展を開示しており、それは、アルファ - オレフィンが3個以上の炭素原子を含有する場合に、ノルマルのイソ(または分岐鎖)に対する高い異性体比を含有するアルデヒド混合物を生成する。そのプロセスは、厳選されたトリオルガノリン配位子

50

の存在下で、定義された一連の可変事物 (variable) 下で、水素及び一酸化炭素を用いるオレフィンのヒドロホルミル化に効果的に触媒作用を及ぼすための所定のロジウム錯体化合物を採用している。その可変事物には、(1)ロジウム錯体触媒、(2)オレフィン供給物、(3)トリ有機リン配位子及びその濃度、(4)比較的低い温度範囲、(5)比較的低い水素及び一酸化炭素の全圧、(6)一酸化炭素によって及ぼされる分圧の制限が含まれる。本発明の実施形態は、米国特許第3,527,809号に記載されているヒドロホルミル化プロセスの基礎を利用しつつ、そのようなヒドロホルミル化プロセス技術において大幅な進歩を提供する。

#### 【0003】

809特許に記載されている触媒の中には、一酸化炭素及びトリアリールリン配位子、具体的にはトリフェニルホスフィン(TPP)によって例示されるトリアリールホスフィン配位子と錯体複合化されたロジウムを含有する化合物がある。典型的な活性触媒種は、式  $RhH(CO)(P(C_6H_5)_3)_3$  を有するロジウムヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)である。そのようなプロセスでは、過剰のトリ有機リン配位子が使用される。

10

#### 【0004】

活性ヒドロホルミル化触媒の他の例は、米国特許第3,415,906号、同第4,567,302号、同第4,567,306号、同第4,599,206号、同第4,717,775号、同第4,835,299号、同第5,741,942号、同第5,741,944号、及び同第6,090,987号において特定されたものを含むホスファイト及びポリホスファイト系触媒が報告されている。

20

#### 【0005】

典型的なヒドロホルミル化プロセスでは、気化器(すなわち、蒸留プロセス)を使用して生成物を触媒溶液から分離する。生成物のアルデヒドは、有機リン配位子よりも揮発性であるので、一般に、分離は比較的単純である。しかしながら、アルデヒドと配位子との間の沸点の違いにもかかわらず、有機リン配位子のいくらかの痕跡が、蒸留生成物中に依然として観察される。これは、例えば、トリフェニルホスフィン(TPP)などの有機リン配位子が、典型的には高温( $>100$ )及び減圧を含む気化器条件でかなりの揮発性を有している米国特許第5,110,990号において論じられている。アルデヒド生成物ストリーム中の有機リン配位子は、下流のプロセスにおいて、特に、リン配位子が水素化触媒毒となる傾向があるため、水素化において問題を引き起こし得る。米国特許第5,110,990号はまた、重質物の形成及びより高い圧力の低下(より一層過酷な気化条件を必要とする)を促進する傾向のある複雑な同調システムまたは精巧な蒸留システムに関して気化器からの頂部蒸気ストリームに対する制限について論じている。重質物の形成及び高い圧力の低下の問題はまた、例えば、米国特許第5,053,551号において認識されており、高沸点成分を凝縮及び再循環させるために作用する気化器の一部としての還流凝縮器及び充填を教示している。551特許はアルデヒド重質物に焦点を当てている一方、配位子もまた、この手法で気化器に再循環されるであろう。しかしながら、重質物はこのスキームを介して除去されず、システムは最終的に重質物で詰まる(すなわち、重質物は最終的にシステムを不活性物で満たす)。充填及び高い逆流は、蒸留におけるより高い温度に起因して、大幅な圧力低下及びより多い重質物の形成をもたらすであろう。

30

40

#### 【0006】

米国特許第5,110,990号は、気化器の頂部において粗アルデヒドの噴霧を使用して、除去もされているアルデヒド重質物の量を実質的に減少させることなく低揮発性TPPを凝縮させることによって551特許に記載された課題を解決することを試みている。しかしながら、このプロセスは、重質物をプロセス流体に戻し、重質物でのシステムの詰まりをもたらし得る。それ故、米国特許第5,110,990号のアプローチは、TPPを保持しながら触媒溶液からアルデヒド重質物を除去するというバランスを含む。最終的な結果は、米国特許第5,110,990号で使用されるプロセスが依然として許容できないほど高レベルのリン配位子(典型的には $>20\text{ppm}$ )を残すことである。

50

## 【 0 0 0 7 】

気化器に続いて、汚染を除去するための粗アルデヒド生成物の再蒸留は、費用がかかり、かつ資本集約的であり得る。例えば、米国特許第 4, 7 9 2, 6 3 6 号を参照。米国特許第 5, 4 1 0, 0 9 1 号は、バッチ式蒸留器（連続式ではなくバッチ式プロセスとして稼働する蒸留システム）につながる生成物 / 触媒分離ゾーンの後には第 2 の蒸留システムを使用することを教示している。微量の有機リン配位子も除去され、アルデヒドは再循環され得る。このアプローチは、米国特許第 5, 0 5 3, 5 5 1 号に記載されているものと類似しているが、底部ストリームがヒドロホルミル化システムに直接戻されないため、重質物は米国特許第 5, 4 1 0, 0 9 1 号のスキームで除去される。それにもかかわらず、このアプローチは依然として複雑さ、圧力低下、及び重質物形成の問題を抱えている。

10

## 【 0 0 0 8 】

ヒドロホルミル化に続いて、予備蒸留工程は、アルデヒドを気相中に入れるための気相水素化プロセスと共通しているが、これは、有機リン配位子及び重質物も除去し得る。更に、水素化圧力で蒸留するためにアルデヒドを再加熱するプロセスは、追加の重質物形成をもたらす。しかしながら、水素化前のガス化が実施されない現代の液相水素化プロセス（例えば、米国特許第 5, 0 9 3, 5 3 5 号及び米国公開第 2 0 1 3 / 0 3 1 6 8 9 3 号を参照）を用いると、この汚染を除去する手段はなく、早すぎる触媒不活性化が生じ得るが、その理由は、含有する有機リン配位子が存在して経時的に触媒を不活性化するからである。

20

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、有利には、水素化工程の前にアルデヒド生成物ストリーム全体を再蒸留することなく、ヒドロホルミル化プロセスの一部としてアルデヒド生成物ストリーム中の有機リン配位子汚染を減少させるための単純で比較的安価なプロセスを提供する。本発明の実施形態はまた、有利には、ヒドロホルミル化システムからのアルデヒド重質物の除去を、構築をさけるためにそれらの形成速度で除去することを容易化し得る一方で、同時にアルデヒド生成物ストリーム中の有機リン配位子のレベルを制御する。

## 【 0 0 1 0 】

一態様では、本発明の実施形態は、可溶化ロジウム - リン錯体の存在下でオレフィン系化合物、一酸化炭素、及び水素を反応させるアルデヒドを生成するためのプロセスであって、そのプロセスが、( a ) 気化アルデヒド生成物ストリームをヒドロホルミル化反応器からその下流で受け取ることであって、気化アルデヒド生成物ストリームが、アルデヒド、リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物を含む、受け取ることと、( b ) リン配位子及び副生成物を凝縮させるように気化アルデヒド生成物ストリームを部分凝縮器に接触させることであって、気化ストリームの最大で 1 0 重量パーセントを凝縮させる、接触させることと、( c ) 凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を精製カラムを使用して液体凝縮ストリームから除去することと、( d ) 分離精製カラムからの気化アルデヒドを更に処理することと、を含む。

30

## 【 0 0 1 1 】

一態様では、本発明の実施形態は、アルデヒドを生成するためのプロセスであって、( a ) 可溶化ロジウム - リン錯体、遊離リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物の存在下でオレフィン系化合物、一酸化炭素、及び水素を反応させて、液体反応溶液中でアルデヒドを生成することと、( b ) 液体反応溶液を気化させて、アルデヒド、リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物を含む気化アルデヒド生成物ストリームを提供することと、( c ) 気化生成物ストリームを部分凝縮器で部分的に凝縮させて、凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を含む液体凝縮ストリーム、ならびにアルデヒドを含むガスストリームを提供することであって、気化生成物ストリームの最大で 1 0 重量パーセントを凝縮させる、提供することと、( d ) 凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を精製カラムを使用して液体凝縮ストリームから除去することと、( e ) 分離精製カラムからの気化アルデヒドを更に処理することと、を含む、プロセスを提供する。

40

50

## 【0012】

これらの及び他の実施形態は、詳細な説明 (Detailed Description) でより詳細に説明される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0013】

【図1】本発明の一実施形態によるプロセスを実施するためのシステムを図示するフローシートである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

本発明のプロセスは、ヒドロホルミル化プロセスに関連して実行される。一般に、本発明のプロセスは、本明細書の教示を考慮して、当業者に知られている広範な種類のヒドロホルミル化プロセスで実行され得る。当業者に知られているように、ヒドロホルミル化プロセスは、成分として遷移金属及び有機リン配位子を含む触媒の存在下で、少なくとも1種のアルデヒド生成物を形成するのに十分なヒドロホルミル化条件下で、CO、H<sub>2</sub>、及び少なくとも1種のオレフィンを接触させることを含む。

10

## 【0015】

元素の周期表及びその中の様々なグループに対する全ての言及は、CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Ed. (1991-1992) CRC Press, at page I-10. で公開されたバージョンである。

20

## 【0016】

逆に記述されていない限り、または文脈から黙示的でない限り、全ての部及び百分率は重量に基づくものであり、全ての試験方法は本出願の出願日現在のものである。米国特許実務の目的のため、参照される特許、特許出願、または公開の内容は、特に定義の開示 (本開示に具体的に提供されるあらゆる定義に反しない程度において) 及びその技術分野の一般知識に関して、それらの全体が参照により組み込まれる (またはその同等の米国版が、参照によりそのように組み込まれる)。

## 【0017】

本明細書で使用される場合、「1つの(a)」、「1つの(an)」、「その(the)」、「少なくとも1つの」、及び「1つ以上の」は互換的に使用される。「含む(comprises)」、「含む(includes)」、及びそれらの変形は、これらの用語が明細書及び特許請求の範囲に現れる場合に限定的な意味を有しない。それ故、例えば、「1つの(a)」疎水性ポリマーの粒子を含む水性組成物は、組成物が「1つ以上の」疎水性ポリマーの粒子を含むことを意味すると解釈され得る。

30

## 【0018】

また、本明細書では、端点による数値範囲の記述は、その範囲に包含される全ての数を含む (例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む)。本発明の目的のため、数値範囲は、その範囲に含まれる全ての可能性のある部分範囲を含みかつサポートすることが意図されていることは、当業者が理解するであろうことと一致して理解されるべきである。例えば、1~100の範囲は、1.01~100、1~99.99、1.01~99.99、40~60、1~55などを伝えることが意図されている。また、本明細書では、特許請求の範囲におけるそのような記述を含む数値範囲及び/または数値の記述は、「約」という用語を含むものと解釈され得る。そのような場合、「約」という用語は、本明細書で記述されたものと実質的に同じ数値範囲及び/または数値を指す。

40

## 【0019】

本明細書で使用される場合、「ppmw」という用語は、百万当たりの重量部を意味する。

## 【0020】

本発明の目的のため、「炭化水素」という用語は、少なくとも1つの水素原子及び少な

50

くとも1つの炭素原子を有する全ての許容される化合物を含むことが企図される。そのような許容される化合物はまた、1つ以上のヘテロ原子を有し得る。広範な態様では、許容される炭化水素には、置換または非置換であり得る非環式（ヘテロ原子を有するまたは有しない）及び環式、分岐状及び非分岐状、炭素環式及び複素環式、芳香族及び非芳香族の有機化合物が含まれる。

#### 【0021】

本明細書で使用される場合、「置換」という用語は、他に示されていない限り、有機化合物の全ての許容される置換基を含むことが企図される。広範な態様では、許容される置換基には、非環式及び環式、分岐状及び非分岐状、炭素環式及び複素環式、芳香族及び非芳香族の有機化合物の置換基が含まれる。例示的な置換基には、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、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル（炭素の数が1~20以上、好ましくは1~12の範囲であり得る）、ならびにヒドロキシ、ハロ、及びアミノが含まれる。許容される置換基は、適切な有機化合物について、1つ以上であり得、同じまたは異なり得る。本発明は、有機化合物の許容される置換基によってどんな手法でも限定されることは意図されていない。

10

#### 【0022】

本明細書で使用される場合、「ヒドロホルミル化」という用語は、1種以上の置換もしくは非置換オレフィン系化合物または1種以上の置換もしくは非置換オレフィン系化合物を含む反応混合物を、1種以上の置換もしくは非置換アルデヒドまたは1種以上の置換もしくは非置換アルデヒドを含む反応混合物に転化することを意味する。許容される不斉または非不斉ヒドロホルミル化プロセスを含むがこれらに限定されないことが企図される。

20

#### 【0023】

「反応流体」、「反応媒体」、及び「触媒溶液」という用語は、本明細書において互換的に使用され、(a) 金属-有機リン配位子錯体触媒、(b) 遊離有機リン配位子、(c) 反応において形成されるアルデヒド生成物、(d) 未反応の反応物、(e) 前述の金属-有機リン配位子錯体触媒及び前述の遊離有機リン配位子のための溶媒、ならびに、任意に、(f) 反応において形成される1種以上のリン酸性化合物（均一または不均一であり得、これらの化合物は、プロセスの機器表面に付着したものを含む）、及び(g) 対応する酸化物などの有機リン配位子分解生成物を含み得るがこれらに限定されない。反応流体は、(a) 反応ゾーン内の流体、(b) 分離ゾーンへの途中の流体ストリーム、(c) 分離ゾーン内の流体、(d) 再循環ストリーム、(e) 反応ゾーンまたは分離ゾーンから取り出された流体、(f) 緩衝水溶液で処理されている取り出された流体、(g) 反応ゾーンまたは分離ゾーンに戻された処理された流体、(h) 外部冷却器内の流体、及び(i) 配位子分解生成物及びそれらの塩を包含し得るがこれらに限定されない。

30

#### 【0024】

「上流」は、プロセスのゾーンまたは工程が、参照ゾーンまたは工程の前に配置または実施されること、例えば、ヒドロホルミル化プロセスの反応ゾーンが、気液分離ゾーンの前または上流に配置される気化ゾーンの前または上流に配置されることを意味する。

#### 【0025】

「下流」は、プロセスのゾーンまたは工程が、参照ゾーンまたは工程の後に配置または実施されること、例えば、ヒドロホルミル化プロセスの気液分離ゾーンが、反応ゾーンの後または下流に配置される気化ゾーンの後または下流に配置されることを意味する。

40

#### 【0026】

水素及び一酸化炭素は、石油分解及び精製操作を含む任意の好適な源から得られ得る。合成ガス(syn gas)混合物は、水素及びCOの好ましい源である。

#### 【0027】

合成ガス(合成ガス(synthesis gas)から)は、様々な量のCO及びH<sub>2</sub>を含有する混合物に与えられた名前である。生成方法はよく知られている。水素及びCOは、典型的には、合成ガスの主成分であるが、合成ガスは、CO<sub>2</sub>ならびにN<sub>2</sub>及びArなどの不活性ガスを含有し得る。H<sub>2</sub>のCOに対するモル比は大きく変動し得るが、一

50

般に1 : 100 ~ 100 : 1、好ましくは1 : 10 ~ 10 : 1の範囲である。合成ガスは、商業的に入手可能であり、しばしば、燃料源として、または他の化学物質の生成のための中間体として使用される。化学生成のための最も好ましいH<sub>2</sub> : COモル比は、3 : 1 ~ 1 : 3であり、通常、ほとんどのヒドロホルミル化用途の場合は約1 : 2 ~ 2 : 1が目標とされる。

【0028】

ヒドロホルミル化プロセスにおいて採用され得る置換または非置換のオレフィン系不飽和反応物には、2 ~ 40個、好ましくは3 ~ 20個の炭素原子を含有する光学活性（プロキラル及びキラル）及び非光学活性（アキラル）オレフィン系不飽和化合物の両方を含む。これらの化合物は、US 7,863,487に詳細に記載されている。そのようなオレフィン系不飽和化合物は、末端または内部で不飽和であり得、直鎖、分枝鎖、または環式構造、及びプロペン、ブテン、イソブテンなどのオリゴマー化から得られるようなオレフィン混合物（例えば、US 4,518,809及び4,528,403に開示されているようないわゆる二量体、三量体、または四量体プロピレンなど）であり得る。

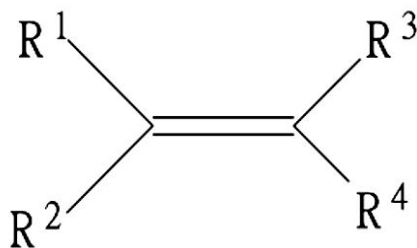
10

【0029】

エナンチオマーのアルデヒド混合物を生成するために採用され得る不斉ヒドロホルミル化に有用なプロキラル及びキラルオレフィンには、

【0030】

【化1】



20

【0031】

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、同じまたは異なり（但し、R<sup>1</sup>はR<sup>2</sup>と異なるか、またはR<sup>3</sup>はR<sup>4</sup>と異なる）、水素、アルキル、置換アルキル（前述の置換は、ジアルキルアミノ、例えばベンジルアミノ及びジベンジルアミノ、アルコキシ、例えばメトキシ及びエトキシ、アシロキシ、例えばアセトキシ、ハロ、ニトロ、ニトリル、チオ、カルボニル、カルボキサミド、カルボキシアルデヒド、カルボキシル、ならびにカルボン酸エステルから選択される）、フェニルを含むアリール、フェニルを含む置換アリール（前述の置換は、アルキル、アルキルアミノ及びジアルキルアミノ、例えばベンジルアミノ及びジベンジルアミノを含むアミノ、ヒドロキシ、アルコキシ、例えばメトキシ及びエトキシ、アシロキシ、例えばアセトキシ、ハロ、ニトリル、ニトロ、カルボキシル、カルボキシアルデヒド、カルボン酸エステル、カルボニル、ならびにチオから選択される）、アシロキシ、例えばアセトキシ、アルコキシ、例えばメトキシ及びエトキシ、アルキルアミノ及びジアルキルアミノ、例えばベンジルアミノ及びジベンジルアミノを含むアミノ、アシルアミノ及びジアシルアミノ、例えばアセチルベンジアルアミノ及びジアセチルアミノ、ニトロ、カルボニル、ニトリル、カルボキシル、カルボキサミド、カルボキシアルデヒド、カルボン酸エステル、ならびにアルキルメルカプト、例えばメチルメルカプトから選択される。）によって表されるものが含まれる。この定義のプロキラル及びキラルオレフィンにはまた、R基が結合して環化合物、例えば、3-メチル-1-シクロヘキセンなどを形成する場合の上記一般式の分子が含まれることが理解される。

30

40

【0032】

不斉ヒドロホルミル化に有用な例示的な光学活性またはプロキラルなオレフィン系化合物は、例えば、米国特許第4,329,507号、同第5,360,938号、及び同第5,491,266号に記載されている。

50

## 【 0 0 3 3 】

溶媒は、有利には、ヒドロホルミル化プロセスに採用される。ヒドロホルミル化プロセスを過度に妨害しない任意の好適な溶媒が使用され得る。实例として、ロジウムで触媒作用が及ぼされるヒドロホルミル化プロセスに好適な溶媒には、例えば、米国特許第 3, 527, 809号、同第 4, 148, 830号、同第 5, 312, 996号、及び同第 5, 929, 289号に開示されているものが含まれる。好適な溶媒の非限定的な例には、飽和炭化水素（アルカン）、芳香族炭化水素、水、エーテル、アルデヒド、ケトン、ニトリル、アルコール、エステル、及びアルデヒド縮合生成物が含まれる。溶媒の具体的な例には、テトラグライム、ペンタン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、キシレン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ブチルアルデヒド、及びベンゾニトリルが10  
含まれる。有機溶媒はまた、飽和限界までの溶解水を含有し得る。例示的な好ましい溶媒には、ケトン（例えば、アセトン及びメチルエチルケトン）、エステル（例えば、酢酸エチル、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート）、炭化水素（例えば、トルエン）、ニトロ炭化水素（例えば、ニトロベンゼン）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン（THF））、及びスルホランが含まれる。ロジウムで触媒作用が及ぼされるヒドロホルミル化プロセスでは、例えば、US 4, 148, 830及びUS 4, 247, 486に記載されているように、生成されることが所望されるアルデヒド生成物及び/または、例えば、ヒドロホルミル化20  
プロセス中にその場で生成され得る高沸点アルデヒド液体縮合副生成物に対応するアルデヒド化合物を主な溶媒として採用することが望ましい場合がある。主溶媒は、通常は最終的に、連続式プロセスの性質に起因して、アルデヒド生成物及び高沸点アルデヒド液体縮合副生成物（「重質物」）の両方を含む。溶媒の量は特に決定的ではなく、反応媒体に所望の量の遷移金属濃度を提供するのに十分であることのみ必要とされる。典型的には、溶媒の量は、反応流体の総重量を基準として、約5重量パーセント～約95重量パーセントの範囲である。溶媒の混合物が採用され得る。

## 【 0 0 3 4 】

そのようなヒドロホルミル化反応において採用可能な例示的な金属-有機リン配位子錯体には、金属-有機リン配位子錯体触媒が含まれる。これらの触媒及びそれらの生成方法は、その技術分野においてよく知られており、本明細書に記述された特許に開示されているものを含む。一般に、そのような触媒は、その場で予備形成または形成され得、有機リン配位子、一酸化炭素、及び任意に水素と錯体複合化した金属を含み得る。配位子錯体種は、単核、二核、及び/またはそれより多い核形態で存在し得る。しかしながら、触媒の正確な構造は知られていない。

## 【 0 0 3 5 】

金属-有機リン配位子錯体触媒は、光学活性または非光学活性であり得る。金属には、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）、及びそれらの混合物から選択される8、9、及び10族の金属が含まれ得、好ましい金属は、ロジウム、コバルト、イリジウム、及びルテニウムであり、より好ましくはロジウム、コバルト、及びルテニウムであり、特にロジウムである。これらの金属の混合物が使用40  
され得る。金属-有機リン配位子錯体及び遊離有機リン配位子を構成する許容される有機リン配位子には、モノ、ジ、トリ、及びそれ以上のポリ有機リン配位子が含まれる。配位子の混合物が金属-有機リン配位子錯体触媒及び/または遊離配位子に採用され得、そのような混合物は同じまたは異なり得る。

## 【 0 0 3 6 】

金属-有機リン配位子錯体触媒及び/または遊離配位子の配位子として作用し得る有機リン化合物は、アキラル（光学的に不活性）またはキラル（光学的に活性）タイプのものでよく、その技術においてよく知られている。アキラルな有機リン配位子が好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

有機ホスフィン配位子は、本開示のプロセスにおいて採用可能な好ましい有機リン化合

10

20

30

40

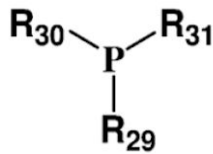
50



物であり、3つのアルキル、アリール、もしくはアリールアルキル基、またはそれらの組み合わせに共有結合した1つのリン原子を含む任意の有機化合物を含む。有機ホスフィン配位子の混合物が採用され得る。代表的な有機モノホスフィンには、式：

【0038】

【化2】



(I)

10

【0039】

(式中、各 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、及び $R^{31}$ は、同じまたは異なり得、1~30個もしくはそれ以上の炭素原子を含有する置換または非置換アルキル基、または4~40個もしくはそれ以上の炭素原子を含有するアリール基を表す。)を有するものが含まれる。典型的なトリアリールホスフィンには、例えば、US 3,527,809において見出され得、より詳細に記載されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれる。例示的な有機ホスフィン配位子は、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリナフチルフィン、トリトリルホスフィン、トリ(p-ビフェニル)ホスフィン、トリ(p-メトキシフェニル)ホスフィン、トリ(m-シクロフェニル)-ホスフィン、p-N,N-ジメチルアミノフェニルビス-フェニルホスフィンなどである。トリフェニルホスフィン、すなわち、式IIの化合物であって、各 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、及び $R^{31}$ がフェニルであるものが、好ましい有機モノホスフィン配位子である。先に指摘したように、反応は、過剰の遊離トリアリールホスフィンを含有する液体中で行われる。

20

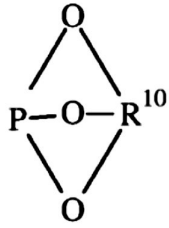
【0040】

ヒドロホルミル化プロセスの間、トリアリールホスフィンには、US 4,605,780に記載されている分解プロセスに起因してアルキルジアリールホスフィンを発生させ得ることも知られている。それ故、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、及び $R^{31}$ の少なくとも1つまたは2つは、ヒドロホルミル化プロセスに使用されているオレフィンに由来し得る。これらの種は、元のトリアリールホスフィンよりも触媒活性に対してより毒性があり、しばしばより揮発性があり、それ故、下流の水素化触媒の問題がより多くなる傾向にあり、それ故、それらを生成物アルデヒドから除去することが望ましい。

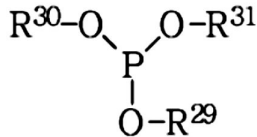
30

【0041】

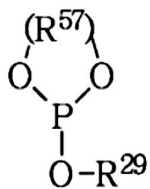
## 【化3】



(II)



(III)



(IV)

## 【0042】

式(II)、(III)、及び(IV)に示されるようなホスファイト及びホスホラミ  
 ダイトはまた、本発明で採用され得る有機リン配位子である。R<sup>10</sup>は、3価の非環式及  
 び3価の環式基などの4~40個またはそれ以上の炭素原子を含有する置換または非置換  
 の三価炭化水素基、例えば、1,2,2-トリメチロールプロパンなどに由来するものなど  
 の三価のアルキレン基、または1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどに由来す  
 るものなどの三価のシクロアルキレン基を表す。そのようなモノオルガノホスファイトは  
 、例えば、US4,567,306において見出され、より詳細に記載されている。R<sup>57</sup>  
 は、4~40個の炭素原子を含有する二価の有機基を表し、アルキル、アリール、また  
 は置換炭化水素であり得る。これらのジオルガノホスファイトの例は、US3,415,  
 906及びUS4,567,302、US4,599,206、US4,717,775  
 、US4,835,299に記載されている。

## 【0043】

本発明の好ましい触媒は、一酸化炭素及びトリアリールホスフィン配位子と錯体化した  
 ロジウムを含む。最も望ましい触媒は、前述の液体に可溶性でありかつ反応の条件下で安  
 定である触媒を生成ために、金属に結合した塩素などのハロゲンを含まず、ロジウム金属  
 と錯体化した水素、一酸化炭素、及びトリアリールホスフィンを含有する。

## 【0044】

ロジウムは、好ましくは、予備形成された触媒、例えば、安定な結晶性固体、ロジウム  
 ヒドリドカルボニル-トリス(トリフェニルホスフィン)、RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>として液体に導入される。ロジウムは、その場で触媒に転化される前駆体形態として液体  
 に導入され得る。そのような前駆体形態の例は、ロジウムカルボニルトリフェニルホス  
 フィンアセチルアセトネート、Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>、  
 及びロジウムジカルボニルアセチルアセトネートである。反応媒体中に活性種を提供する  
 触媒化合物及びそれらの調製の両方は、その技術分野で知られており、Brown et  
 al., Journal of the Chemical Society, 197  
 0, pp. 2753-2764を参照。

## 【0045】

究極的な条件では、液体中のロジウム濃度は、遊離金属として計算して約25ppm~  
 約1200ppmのロジウムの範囲であり得、トリアリールホスフィン、総反応混合物

10

20

30

40

50

の重量を基準として、約 0.5 パーセント～約 30 重量パーセントの範囲でかつロジウム 1 モル当たり少なくとも 10 モルの遊離トリアリールホスフィンを提供するのに十分な量で存在する。

【 0 0 4 6 】

一般に、最適な触媒濃度は、プロピレンなどのアルファ - オレフィンの濃度に依存する。例えば、プロピレン濃度が高いほど、所与のサイズの反応器においてアルデヒド生成物への所与の転化率を達成するために使用され得る触媒濃度は通常はより低くなる。分圧及び濃度が関連していることを認識すると、より高いプロピレン分圧の使用は、液体からの「オフガス」中のプロピレンの割合の増加につながる。存在し得るプロパンの一部を除去するために、液体への再循環の前に生成物回収ゾーンからガストリームの一部をパーズすることが必要であり得るため、「オフガス」のプロピレン含有量が高いほど、プロパンパーズストリーム中で失われるプロピレンが多くなる。それ故、より低い触媒濃度に関連する資本節約に対するプロパンパーズストリーム中で失われるプロピレンの経済的価値のバランスをとることが必要である。

10

【 0 0 4 7 】

金属 - 有機リン配位子錯体触媒は、均一または不均一形態であり得る。例えば、予備形成されたロジウムヒドリド - カルボニル - 有機リン配位子触媒が調製され、ヒドロホルミル化反応混合物に導入され得る。より好ましくは、ロジウム - 有機リン配位子錯体触媒は、活性触媒のその場での形成のために反応媒体中に導入され得るロジウム触媒前駆体由来し得る。例えば、ロジウムジカルボニルアセチルアセトネート、 $Rh_2O_3$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Rh(NO_3)_3$ などのロジウム触媒前駆体が、活性触媒のその場での形成のために、有機リン配位子と共に反応混合物に導入され得る。好ましい実施形態では、ロジウム前駆体としてロジウムジカルボニルアセチルアセトネートが採用され、溶媒の存在下で有機リン配位子と反応して、活性触媒のその場での形成のために過剰の（遊離）有機リン配位子と共に反応器に導入される触媒のロジウム - 有機リン配位子錯体前駆体を形成する。いずれにしても、一酸化炭素、水素、及び有機リン配位子は全て、金属と錯体化することが可能な配位子であり、活性金属 - 有機リン配位子触媒は、ヒドロホルミル化反応において使用される条件下で反応混合物中に存在することが十分である。カルボニル及び有機リン配位子は、ヒドロホルミル化プロセスの前またはヒドロホルミル化プロセスの間にその場でロジウムに対して錯体化され得る。

20

30

【 0 0 4 8 】

実例として、好ましい触媒前駆体組成物は、本質的に、可溶化ロジウムカルボニル有機ホスフィン配位子錯体前駆体、溶媒、及び、任意に、遊離有機ホスフィン配位子からなる。好ましい触媒前駆体組成物は、ロジウムジカルボニルアセチルアセトネート、有機溶媒、及び有機ホスフィン配位子の溶液を形成することによって調製され得る。有機リン配位子は、一酸化炭素ガスの放出によって目の当たりにされるように、ロジウムアセチルアセトネート錯体前駆体のカルボニル配位子の 1 つを容易に置換する。

【 0 0 4 9 】

したがって、金属 - 有機リン配位子錯体触媒は、有利には、一酸化炭素及び有機リン配位子と錯体化した金属を含み、前述の配位子は、キレート化及び/または非キレート化様式でその金属に結合（錯体化）されている。

40

【 0 0 5 0 】

触媒及び配位子の混合物が採用され得る。反応流体中に存在する金属 - 有機リン配位子錯体触媒の量は、採用されることが所望される所与の金属濃度を提供するのに必要な最小限の量のみを必要とし、例えば、少なくとも、上記の特許に開示されているような関与する特定のヒドロホルミル化プロセスに触媒作用を及ぼすために必要な金属の触媒量への基準を与えることのみを必要とする。一般に、反応媒体中の遊離金属として計算して、10 ppmw ~ 1000 ppmw の範囲の触媒金属、例えば、ロジウムの濃度が、ほとんどのプロセスにとって十分であるべきである一方で、10 ~ 500 ppmw の金属、より好ましくは 25 ~ 350 ppmw の金属を採用することが一般に好ましい。

50

## 【 0 0 5 1 】

金属 - 有機リン配位子錯体触媒に加えて、遊離有機リン配位子（すなわち、金属と錯体化していない配位子）も反応媒体中に存在し得る。遊離配位子の重要性は、US 3, 527, 809、GB 1, 338, 225、及び Brown et al., supra., 2759 及び 2761 頁で教示されている。遊離有機リン配位子は、上記で論じた上記で定義された有機リン配位子のいずれかに対応し得る。遊離有機リン配位子は、採用される金属 - 有機リン配位子錯体触媒の有機リン配位子と同じであることが好ましい。しかしながら、そのような配位子は、任意の所与のプロセスにおいて同じである必要はない。本発明のヒドロホルミル化プロセスは、反応媒体中の金属 1 モル当たり 0.1 モル以下 ~ 100 モル以上の遊離有機リン配位子を含み得る。好ましくは、ヒドロホルミル化プロセスは、反応媒体中に存在する金属 1 モル当たり 1 ~ 80 モルの有機リン配位子の存在下で行われる。より好ましくは、トリアリールホスフィンの場合、金属 1 モル当たり 3 ~ 70 モルのトリアリールホスフィン配位子が採用される。有機リン配位子の前述の量は、存在する金属に結合（錯体化）される有機リン配位子の量及び存在する遊離有機リン配位子の量の両方の合計である。所望の場合、例えば、反応媒体中の遊離配位子の予め決められたレベルを維持するために、追加の有機リン配位子が、任意の好適な手法で任意の時間にヒドロホルミル化プロセスの反応媒体に供給され得る。

10

## 【 0 0 5 2 】

ホスフィン配位子促進金属触媒が、気化器 - 分離器を介したアルデヒドの回収のような過酷な条件を含むプロセスで採用される場合、ヒドロホルミル化触媒活性のゆっくりとした損失が観察された。驚くべきことに、有機窒素化合物は、ヒドロホルミル化反応流体に添加された場合、触媒活性の損失を減少させることが見出された。

20

## 【 0 0 5 3 】

正確な理論または機械論に束縛されることを望むものではなく、トリアリールホスフィン促進金属ヒドロホルミル化触媒の触媒活性の遭遇するゆっくりとした損失は、少なくとも部分的には、その反応生成物流体からのアルデヒド生成物の分離及び回収において採用されるような過酷な条件に起因すると考えられる。例えば、トリアリールホスフィン促進ロジウム触媒を、気化器内で生じるような高温及び低い一酸化炭素分圧などの過酷な条件下に置いた場合、そのような条件への長い曝露下で堆積の影響も受けやすい場合がある、不活性またはより活性の低いロジウム種の形成が最も可能性のある原因で、触媒が時間と共に加速した速度で不活性化することが見出された。そのような証拠はまた、ヒドロホルミル化条件下で、ロジウム、トリアリールホスフィン、一酸化炭素、及び水素の錯体を含むと考えられる活性触媒が、上記で論じたそのような触媒的に不活性またはより活性の低いロジウム種の形成経路を提供する分離、例えば、気化の間に存在するような過酷な条件の間にその配位した一酸化炭素配位子の少なくとも一部を失うという見解と一致する。そのような触媒不活性化及び/または堆積を防止または最小限にするための手段は、分離、例えば、気化などの過酷な条件を含むヒドロホルミル化プロセスの一部、すなわち、WO 2014/149915（その開示は参照により本明細書に組み込まれる）に開示されているように 1 種以上の遊離複素環式窒素化合物の存在下でヒドロホルミル化プロセスの手順を行うことを含む。

30

40

## 【 0 0 5 4 】

例示的な具体的な例には、イミダゾール及び置換イミダゾール、例えば、1 - メチルイミダゾール、1 - エチルイミダゾール、1 - n - プロピルイミダゾール、1 - イソプロピルイミダゾール、1 - ブチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - n - プロピルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、2 - n - ブチルイミダゾール、2 - n - ヘキシルイミダゾール、2 - n - ヘプチルイミダゾールなどが含まれる。

## 【 0 0 5 5 】

ベンズイミダゾール類が特に好ましく、例示的な具体的な例には、ベンズイミダゾール及び置換ベンズイミダゾール類、例えば、1 - メチルベンズイミダゾール、1 - エチルベ

50

ンズイミダゾール、1-n-プロピルベンズイミダゾール、1-イソプロピルベンズイミダゾール、1-ブチルベンズイミダゾール、1-ベンジルベンズイミダゾール、2-ベンジルベンズイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾール、2-エチルベンズイミダゾールなどが含まれる。全てのうちで最も好ましい複素環式窒素化合物は、ベンズイミダゾールである。

【0056】

これらの任意のアミンの使用はまた、得られるアルデヒド生成物中にそれらが存在することを防止するという課題を提示する。本発明のいくつかの実施形態の別の利点は、有機リン配位子の場合と同じメカニズムによってこれらの成分が減少することである。

【0057】

ヒドロホルミル化プロセス及びその操作のための条件はよく知られている。ヒドロホルミル化プロセスは、不斉または非不斉であり得、好ましいプロセスは非不斉であり、任意のバッチ式、連続式、または半連続式様式で実施してよく、所望される任意の触媒液体及び/またはガス再循環操作を含み得る。

【0058】

それ故、そのようなアルデヒドをオレフィン系不飽和化合物から生成するための特定のヒドロホルミル化プロセス、ならびにヒドロホルミル化プロセスの反応条件及び原料は、本発明の決定的な特徴ではないことは明らかであるはずである。

【0059】

液体再循環手順は、一般に、ヒドロホルミル化反応器、すなわち、反応ゾーンからの触媒及びアルデヒド生成物を含有する液体反応媒体の一部を連続的または間欠的に取り出すことと、それらからアルデヒド生成物を、それを蒸留する従来の及び好ましい方法、すなわち、1つ以上の段階で、通常圧、減圧、または昇圧下での気化分離によって回収することと、を含み、必要に応じて、例えば、US 5,288,918に開示されているように、分離蒸留ゾーンにおいて、蒸発していない金属触媒を含有する残渣を反応ゾーンに再循環させる。蒸発した材料の凝縮、及び、例えば、更なる蒸留による分離及びその更なる回収は、任意の従来の手法で行われ得、所望の場合、粗アルデヒド生成物は、更なる精製及び異性体分離のために送られ得、任意の回収された反応物、例えば、オレフィン系出発材料及び合成ガスは、任意の所望の手法でヒドロホルミル化ゾーン（反応器）に再循環され得る。そのような膜分離の回収された金属触媒含有ラフィネートまたはそのような気化分離の回収された蒸発していない金属触媒含有残渣は、任意の所望の従来の手法でヒドロホルミル化ゾーン（反応器）に再循環され得る。

【0060】

米国特許第4,247,486号に記載されているようなガス再循環プロセスでは、反応ゾーン及び気化ゾーンが組み合わされて、大流量のガスを使用して生成物をヒドロホルミル化反応からストリッピングする。次いで、蒸発したストリームを凝縮して生成物を回収し、非凝縮ガスをストリッピングガスとして反応器に再循環させる（典型的にはコンプレッサを用いて）。そのような多量のストリッピングガス流はまた、重質物を蒸発させるが、有機リン配位子も蒸発させ得る。本発明のいくつかの実施形態はまた、得られる生成物中に存在するこれらの有機リン配位子の量を有利に減少させ得る。

【0061】

好ましい実施形態では、ヒドロホルミル化反応流体は、少なくともいくつかの量の4種の異なる主原料または成分、すなわち、アルデヒド生成物、金属-有機リン配位子錯体触媒、遊離有機リン配位子、ならびに前述の触媒及び前述の遊離配位子のための溶媒を含有する、任意の対応するヒドロホルミル化プロセスに由来する任意の流体を含む。ヒドロホルミル化反応混合物組成物は、ヒドロホルミル化プロセスにおいて意図的に採用されたもの、または前述のプロセス中にその場で形成されたものなどの追加の原料を含有し得、通常は含有する。そのような追加の原料の例には、未反応のオレフィン出発材料、一酸化炭素及び水素ガス、及びオレフィン出発材料に対応する飽和炭化水素及び/または未反応の異性体化オレフィンなどのその場で形成された副生成物、配位子分解化合物、及び高沸点

10

20

30

40

50

液体アルデヒド縮合副生成物、ならびに他の不活性共溶媒型材料または炭化水素添加剤（採用される場合）が含まれる。

【0062】

ヒドロホルミル化プロセスの反応条件は、光学活性及び/または非光学活性のアルデヒドを生成するためにこれまで採用されている任意の好適なタイプのヒドロホルミル化条件を含み得る。採用されるヒドロホルミル化反応条件は、所望されるアルデヒド生成物のタイプによって支配される。例えば、ヒドロホルミル化プロセスの水素、一酸化炭素、及びオレフィン出発化合物の全ガス圧は、1 ~ 69, 000 kPaの範囲であり得る。しかしながら、一般に、14, 000 kPa未満、より好ましくは3, 400 kPa未満の水素、一酸化炭素、及びオレフィン出発化合物の全ガス圧でプロセスを操作することが好ましい。最小全圧は、主として、所望の反応速度を得るために必要な反応物の量によって制限される。より具体的には、ヒドロホルミル化プロセスの一酸化炭素分圧は、好ましくは1 ~ 6, 900 kPa、より好ましくは21 ~ 5, 500 kPaである一方で、水素分圧は好ましくは34 ~ 3, 400 kPa、より好ましくは69 ~ 2, 100 kPaである。一般に、ガスのH<sub>2</sub> : COのモル比は1 : 10 ~ 100 : 1またはそれ以上の範囲であり得、より好ましいモル比は1 : 10 ~ 10 : 1である。

10

【0063】

一般に、ヒドロホルミル化プロセスは、任意の操作可能な反応温度で行われ得る。有利には、ヒドロホルミル化プロセスは、-25 ~ 200、好ましくは50 ~ 120の反応温度で行われる。

20

【0064】

ヒドロホルミル化プロセスは、例えば、固定床反応器、流動床反応器、連続攪拌タンク反応器（CSTR）、またはスラリー反応器などの1つ以上の好適な反応器を使用して行われ得る。触媒の最適なサイズ及び形状は、使用される反応器のタイプに依存する。採用される反応ゾーンは、単一の容器であり得、または2つ以上の別個の容器を含み得る。採用される分離ゾーンは、単一の容器であり得、または2つ以上の別個の容器を含み得る。本明細書で採用される反応ゾーン（複数可）及び分離ゾーン（複数可）は、同じ容器内または異なる容器内に存在し得る。例えば、反応性蒸留などの反応性分離技術、及び反応性膜分離が反応ゾーン（複数可）内で生じ得る。

【0065】

ヒドロホルミル化プロセスは、所望の場合、消費されていない出発材料の再循環を伴って行われ得る。反応は、単一の反応ゾーンまたは複数の反応ゾーンにおいて、直列または並列で行われ得る。反応工程は、出発材料の一方を他方に漸増的に添加することによって行われ得る。また、反応工程は、出発材料の共同添加によって組み合わせられ得る。完全な転化が所望でないかまたは得られない場合、出発材料を例えば蒸留によって生成物から分離し、次いで出発材料を反応ゾーンに戻して再循環させ得る。

30

【0066】

ヒドロホルミル化プロセスは、ガラスライニングされたステンレス鋼または類似のタイプの反応機器のいずれかで行われ得る。過度な温度変動を制御するために、または可能性のある「暴走」反応温度を防止するために、反応ゾーンには1つ以上の内部及び/または外部熱交換器が取り付けられ得る。

40

【0067】

本発明のヒドロホルミル化プロセスは、1つ以上の工程または段階で行われ得る。反応工程または段階の正確な数は、資本コストと、高い触媒選択性、活性、寿命、及び操作性の容易さを達成することとの間の最も良好な妥協策、ならびに対象となる出発材料の内因的反応性及び出発材料及び所望の反応生成物の反応条件に対する安定性によって支配される。

【0068】

一実施形態では、本発明に有用なヒドロホルミル化プロセスは、例えば、US 5, 728, 893に記載されているような多段階反応器において行われ得る。そのような多段階

50

反応器は、容器1つ当たり1つを超える理論的反應段階を作り出す内部の物理的障壁を用いて設計され得る。

【0069】

ヒドロホルミル化プロセスを連続式手法で行うことが一般に好ましい。連続式ヒドロホルミル化プロセスはその技術分野においてよく知られている。連続式プロセスは、単回通過様式で行われ得る。すなわち、未反応のオレフィン系出発材料（複数可）及び気化アルデヒド生成物を含む蒸気混合物をアルデヒド生成物が回収される液体反応混合物から除去し、構成（make-up）オレフィン系出発材料（複数可）、一酸化炭素、及び水素を、未反応のオレフィン系出発材料（複数可）を再循環させることなく、次の単回通過のために液体反応媒体に供給する。そのようなタイプの再循環手順は、その技術分野においてよく知られており、例えば、US4,148,830に開示されているような、所望のアルデヒド反応生成物（複数可）から分離された金属-有機リン錯体触媒流体の液体再循環、または、例えば、US4,247,486に開示されているようなガス再循環手順、ならびに所望の場合には液体及びガス両方の再循環手順の組み合わせを含み得る。最も好ましいヒドロホルミル化プロセスは、連続式液体触媒再循環プロセスを含む。好適な液体触媒再循環手順は、例えば、米国特許第4,668,651号、同第4,774,361号、同第5,102,505号、及び同第5,110,990号に開示されている。

10

【0070】

上記で示したように、所望のアルデヒドは反応混合物から回収され得る。例えば、米国特許第4,148,830号及び同第4,247,486号に開示されている回収技術が使用され得る。例えば、連続式液体触媒再循環プロセスでは、反応ゾーンから除去された液体反応混合物（アルデヒド生成物、触媒などを含有する）、すなわち、反応流体の一部は、触媒-生成物分離ゾーン、例えば、気化器/分離器に送られ得、そこで、所望のアルデヒド生成物は、1つ以上の段階で、通常圧、減圧、または昇圧下で、蒸留を介して液体反応流体から分離され、生成物受け取り器において凝縮及び回収され、所望の場合には更に精製され得る。液体反応混合物を含有する残りの蒸発していない触媒は、次いで、所望の場合には、例えば、任意の従来手法で蒸留によって、凝縮したアルデヒド生成物からそれらを分離した後に、液体反応に溶解した任意の水素及び一酸化炭素と共に、任意の他の揮発性材料、例えば、未反応のオレフィンを反応器に戻して再循環され得る。一般に、有機リン配位子及び反応生成物の起こり得る分解を避けるために、減圧下及び低温で、触媒含有反応混合物から所望のアルデヒドを分離することが好ましい。

20

30

【0071】

より具体的には、反応流体を含有する金属-有機リン錯体触媒からの所望のアルデヒド生成物の蒸留及び分離は、所望の任意の好適な温度で行われ得る。一般に、そのような蒸留は、比較的低い温度、例えば、150未満、より好ましくは50~140の範囲の温度で行われることが好ましい。そのようなアルデヒドの蒸留は、減圧下、例えば、低沸点アルデヒド（例えば、 $C_3 \sim C_5$ ）が含まれる場合にはヒドロホルミル化中に採用される全ガス圧よりも実質的に低い全ガス圧下で、または高沸点アルデヒド（例えば、 $C_7$ 以上）が含まれる場合には真空下で行われることも一般に好ましい。例えば、一般的な実施は、所望のアルデヒド生成物が蒸留される蒸留ゾーン、例えば、気化器または分離器への反応媒体中に存在するよりもはるかに低い合成ガス濃度を今や含有する液体媒体中に溶解した未反応のガスの相当な部分を蒸発させるように、ヒドロホルミル化反応器から除去された液体反応生成物媒体を圧力減少に供することである。一般に、真空圧から最大で340kPaの全ガス圧の範囲の蒸留圧がほとんどの目的に十分であるべきである。

40

【0072】

あるいは、再循環ガスは、PCT公開WO2010/003073に記載されているように、ストリップングガス気化器において使用され得る。

【0073】

本発明の実施形態は、従来のヒドロホルミル化プロセスを改善させる。本発明の実施形態は、一般に、本明細書に更に記載されるような後続の処理の前に気化生成物の部分凝縮

50

を含む。

【0074】

本発明の一実施形態では、可溶化ロジウム - リン錯体の存在下でオレフィン系化合物、一酸化炭素、及び水素を反応させるアルデヒドを生成するためのプロセスにおいて、そのプロセスが、(a) 気化アルデヒド生成物ストリームをヒドロホルミル化反応器からその下流で受け取ることと、(b) 気化アルデヒド生成物ストリームが、アルデヒド、リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物を含む、受け取ることと、(c) リン配位子及び副生成物を凝縮させるように気化アルデヒド生成物ストリームを部分凝縮器に接触させることと、(d) 凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を精製カラムを使用して液体凝縮ストリームから除去することと、(e) 分離精製カラムからの気化アルデヒドを更に処理することと、を含む。いくつかの実施形態では、工程(b)からの未凝縮アルデヒド生成物ストリームは更なる処理のために移送される。

10

【0075】

別の実施形態では、本発明のアルデヒドを生成するためのプロセスは、(a) 可溶化ロジウム - リン錯体、遊離リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物の存在下でオレフィン系化合物、一酸化炭素、及び水素を反応させて、液体反応溶液中でアルデヒドを生成することと、(b) 液体反応溶液を気化させて、アルデヒド、リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物を含む気化アルデヒド生成物ストリームを提供することと、(c) 気化生成物ストリームを部分凝縮器で部分的に凝縮させて、凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を含む液体凝縮ストリーム、ならびにアルデヒドを含むガストリームを提供することと、(d) 凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を精製カラムを使用して液体凝縮ストリームから除去することと、(e) 分離精製カラムからの気化アルデヒドを更に処理することと、を含む。

20

【0076】

いくつかの実施形態では、アルデヒド縮合副生成物は、アルデヒドの沸点よりも少なくとも30 高い沸点を有する。

【0077】

いくつかの実施形態では、気化生成物ストリームの最大で5 重量パーセントが部分凝縮器で凝縮される。いくつかの実施形態では、気化生成物ストリームの最大で4 重量パーセントが部分凝縮器で凝縮される。

30

【0078】

いくつかの実施形態では、凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物はプロセスに戻されない。

【0079】

いくつかの実施形態では、オレフィン系化合物は、2 ~ 8 個の炭素原子を有するオレフィンである。

【0080】

いくつかの実施形態では、リン配位子はトリオルガノホスフィン化合物である。いくつかの実施形態では、リン配位子はトリフェニルホスフィンを含む。リン配位子は、いくつかの実施形態では、シクロヘキシルジフェニルホスフィンを含む。

40

【0081】

いくつかの実施形態では、気化アルデヒド生成物ストリームは、アミンを更に含み、部分凝縮器からの液体凝縮ストリームは、凝縮アミンを更に含む。

【0082】

図1は、本発明の一実施形態によるプロセスを行うために使用され得るシステムを示している。

【0083】

図1に示されるように、上述のように、気化器(2)及び任意のデミスター(4)を出

50



る気化生成物ストリーム(3b)は部分凝縮器(5)に導入され、そこで蒸気のごく一部のみが凝縮される。気化生成物ストリームは、好ましくは、触媒-生成物分離ゾーン(例えば、気化器(2))からの気化生成物であるが、ロックアウトポット通気口、圧力制御通気口、高圧及び低圧気化器通気口、及び/またはアルデヒド精製通気口からのストリームも含み得る。次いで、凝縮した材料(7)を精製カラム(8)において精製し、(米国特許第5,110,990号とは対照的に)重質物をヒドロホルミル化プロセスに戻すことなく、アルデヒド生成物を回収し、有機リン配位子及び重質物をライン(10)を介して除去する。ストリーム(6)中の残りの蒸気は、更なる処理(例えば、液体への凝縮または蒸留システムへの供給)に進む。

#### 【0084】

図1に示されるフローシート全体に焦点を当てると、ヒドロホルミル化反応器からの触媒及びアルデヒド生成物(アルデヒド)を含む触媒溶液(1)は、気化器(2)に導入され、粗アルデヒド生成物及び他の揮発性物質は、ストリーム(3)を介して任意のデミスター(4)を通過して部分凝縮器(5)に向かう。部分凝縮器(5)において、気化生成物の大部分がライン(6)を介して更なる処理のために進み続けるが、凝縮した材料の小さなストリームはライン(7)を介して精製カラム(8)に向かい、そこで追加のアルデヒドがライン(9)を介して回収され、重質物(例えば、アルデヒド縮合副生成物、アミン(存在する場合))及び有機リン配位子がライン(10)を介して離れる。気化器(2)からの蒸発していない材料は、ライン(11)を介して底部を出て、反応器に戻る前にヒドロホルミル化反応器システムまたは他の触媒溶液処理に戻される。任意に、ストリーム(12)は、米国特許第5,110,990号に記載されているように、気化器の頂部に粗アルデヒド噴霧システムとして導入される。ストリーム(9)は、部分凝縮器(5)の前または後のいずれかで、蒸気ストリームに戻され得、または更なる処理(例えば、異性体分離カラム)のために別に送られ得る。

#### 【0085】

ストリーム(3)の流れのごく一部のみが部分凝縮器(5)において凝縮される。ストリーム(6)とストリーム(7)の合計に対する流れ(7)の質量比は、10重量%以下、好ましくは5重量%未満、最も好ましくは4重量%未満であるべきである。本発明の実施形態が大幅な資本及び蒸気の節約を提供し得るように、全生成物流のごく一部のみが迂回されるので、精製カラム(8)のサイズは、生成物流全体を再蒸留することと比較してかなり低減される。

#### 【0086】

ストリームの液相及び気相が熱力学的に互いに平衡であり、かつ所望の流れの液体ストリームを作り出すために十分に冷却されるように冷却器を出る部分的に凝縮したプロセスストリームが処理される限り、部分凝縮器(5)は、任意の適切な熱交換装置であり得、その設計は本発明にとって決定的ではない。例えば、熱交換装置は、シェル内の複数のチューブからなり得、そこではプロセスストリームがシェルを通過して流れ、冷却水または他の冷却流体などの冷却媒体がチューブを通過する。あるいは、プロセスはチューブを通過し得、冷却媒体はシェルを通過し得る。あるいは、熱交換装置は、好ましい性能を達成するその技術分野においてよく知られている任意の設計のものであり得る。交換器のサイズ、シェル及びチューブの具体的な設計、互いに対するそれらの配置、それらの向き、ならびにシェル及びチューブを通る流路は、本発明にとって決定的ではなく、その技術分野においてよく知られており、かつ必要とされる部分凝縮の程度を達成する任意の設計であり得る。部分凝縮の量を制御し得るように冷却の量を制御することが好ましい。これは、交換器を通過して流れる冷却媒体の温度及び/または流れを変化させることによって達成され得る。プロセスストリームは、交換器におけるその流れに対してほとんど抵抗を受けないことが望ましく、これにより、部分的に凝縮されたプロセス流体の出口圧力は、その入口圧力と非常に近い(27kPa未満、好ましくは14kPa未満の圧力低下が好ましいが、この場合も本発明にとって決定的ではない)。

#### 【0087】

熱交換装置または部分凝縮器には、部分的に凝縮された液体が残りの蒸気から分離されるプロセス工程が続くべきである。この工程は、その技術分野でよく知られているような単純な容器であり得、この容器は、熱交換装置に接続されていてもよく、または熱交換装置から分離していてもよい。気液分離は、所望の除去度が気相から得られるように十分であるべきである。分離容器の設計は、本発明にとって決定的ではなく、その技術分野でよく知られている任意のそのような容器であり得る。例えば、図1において、部分凝縮器(5)は、1つの容器内に熱交換装置及び気/液分離工程を包含するものとして図示されている。

【0088】

重質物及び有機リン配位子からアルデヒドを蒸留するためのカラム(8)の操作は、上記の触媒-生成物分離ゾーンの操作について説明したものと類似しているが、不活化される存在する触媒は無いようにすべきであるためより活発であり得、重質物パーズで任意の配位子分解生成物が除去される。一般的に言えば、これらの条件はその技術分野においてよく知られており、アルデヒド重質物の形成を最小限にするために過度に高い蒸留温度を含むべきではない。全生成物流のごく一部のみが関与するため、重質物形成の全量は、アルデヒド生産物の実質的に全ての蒸留を含む従来技術の設計と比較してはるかに減少する(すなわち、ストリーム(7)の当量に対する凝縮したストリーム(3)の比は、本発明における10%以下と対比的に、従来の設計では実質的に100重量%である)。好ましい実施形態では、精製カラム(8)内の圧力は、カラムのベース温度を最小限にするために可能な限り低い一方で、カラムの頂部からの蒸気流出物を圧縮、ポンプなどを必要とすることなく部分凝縮器(5)に直接戻すことができるほど十分に高い。

【0089】

ストリーム(10)は更に処理され得、有機リン配位子(複数可)は、所望の場合、例えば、別個の蒸留システムにおいてアルデヒド重質物から分離され再循環され得る。ライン(13)は、デミスター(4)からの戻りラインであり、別個のユニットではなく気化器に一体化され得る。

【0090】

本発明の実施形態を使用して作製され得る例示的な非光学活性アルデヒド生成物には、例えば、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-バレールアルデヒド、2-メチル1-ブチルアルデヒド、3-メチル-1-ブチルアルデヒド、ヘキサナール、ヒドロキシヘキサナール、2-メチル1-ヘプタナール、ノナナール、2-メチル-1-オクタナール、デカナール、アジブアルデヒド、2-メチルグルタルアルデヒド、2-メチルアジブアルデヒド、3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド、6-ヒドロキシヘキサナール、アルケナール、例えば、2-、3-、及び4-ペンタナール、アルキル5-ホルミルバレレート、2-メチル-1-ノナナール、2-メチル1-デカナール、3-プロピル-1-ウンデカナール、ペンタデカナール、3-プロピル-1-ヘキサデカナール、エイコサナール、2-メチル-1-トリコサナール、ペンタコサナール、2-メチル-1-テトラコサナール、ノナコサナール、2-メチル-1-オクタコサナール、ヘントリアコンタナール、及び2-メチル-1-トリアコンタナールが含まれる。

【0091】

本発明の実施形態を使用して作製され得る例示的な光学活性アルデヒド生成物は、(エナンチオマーの)アルデヒド化合物、例えば、S-2-(p-イソブチルフェニル)-プロピオンアルデヒド、S-2-(6-メトキシ-2-ナフチル)プロピオンアルデヒド、S-2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピオンアルデヒド、S-2-(3-フルオロ-4-フェニル)フェニルプロピオンアルデヒド、及びS-2-(2-メチルアセトアルデヒド)-5-ベンゾイルチオフェンが含まれる。

【0092】

以下の実施例における全ての部及び百分率は、他に示されていない限り重量による。他に示されていない限り、圧力は絶対圧力として示されている。生成物ストリーム中の有機リン配位子及びアルデヒド重質物は、ガスクロマトグラフィ及び/または質量分析計と組

10

20

30

40

50

み合わせたガスクロマトグラフィによって測定される。

【0093】

本発明のいくつかの実施形態を、これより以下の実施例において詳細に説明する。

【実施例】

【0094】

プロセスは、IHS Inc. から入手可能な Process Economics Program Report 21D, OXO ALCOHOLS (December 1999) の図 4.6 に図示される 2 つの同一の CSTR 反応器を有する従来のオキシ反応システムと本質的に同じである。触媒は、米国特許第 4,148,830 号の実施例 13 に記載されているような典型的な Rh-TPP 触媒であり、反応条件は、第 1 反応器の初期目標ロジウム濃度が 250 ~ 300 ppm の Rh であることを除き、本質的にプロピレン用の実施例 13 のものである。触媒システムは、米国特許第 4,605,780 号及び PCT 公開番号 WO 2014/149915 に記載されているように作動する典型的な Rh-TPP 触媒であり、典型的には、最大で 3% のプロピルジフェニルホスフィン (PDPF) の安定状態濃度を有する反応流体中に 10 ~ 12 重量% の TPP を含む。

10

【0095】

この実施例の説明を補助するために、図 1 における機器 / ストリームに対する参照番号を使用して、この実施例に記載される対応する機器 / ストリームを特定する。

【0096】

選択されたプロセス条件及び未精製のアルデヒド生成速度は、32,200 kg / 時のプロピレン (90 ~ 95% の純度) のオレフィン供給速度に基づいて表 1 に示されている。

20

【0097】

【表 1】

表 1

	温度 (°C)	圧力 (mPa)
LP 気化器キャッチポット (2)	142 (ガス) 111 (液体)	0.203
部分凝縮器 (5)	85	0.193
TPP ストリッピングカラム (8)	92 (頂部) 112 (底部)	0.196

30

【0098】

液体反応溶液の一部は、反応器 2 から一連の 2 つの気化器に連続的に圧送される。すなわち、凝縮不可ガス (例えば、合成ガス、アルゴン、窒素) を排出するための 1 つ目に高圧で圧送され、次いで、アルデヒド生成物を除去するための 2 つ目のより低い温度の気化器に圧送される。第 2 の気化器からの流出物ストリームは、気化器の底部に配置された気-液分離器に送られ、そこで気化アルデヒド生成物は、液体反応溶液の不揮発性成分から分離される。気化アルデヒド生成物ストリームは、デミスター (4) 及び次いで部分凝縮器 (5) 通って送られ、そこで一部が凝縮され、TPP 精製カラム (8) に送られる。残りの気化アルデヒドは、生成物受け取り器において凝縮及び回収される。

40

【0099】

気液分離器 (2) からの再循環されるべき触媒を含む不揮発性成分は、再循環ライン (11) を介して反応器 1 (図示せず) に圧送される。ストリーム (12) のフローは 540 kg / 時である。ストリーム (9) は、部分凝縮器 (5) の前にプロセスに戻される。

【0100】

51,000 kg / 時の触媒生成物溶液 (図 1 におけるストリーム (1) に対応する)

50

を第2の気化器キャッチポット(図1における(2)に対応する)に供給するプロセスに基づいて、部分凝縮器(5)及びT P Pストリップングカラム(8)における条件を表1に示す。凝縮器(5)における条件は、ストリーム(7)の流速が1,100kg/時(気化ストリームの3.4%)であるようなものである。得られるストリーム(6)中の有機リン配位子レベルは、典型的には10ppm未満であり、重質物は10ppm未満である。本発明がなければ(部分凝縮器を迂回すれば)、粗生成物中のT P P濃度は100ppmより高く、プロピルジフェニルホスフィン(P D P P)は150ppmより高く、重質物は2000ppmを超えるであろう。重質物パージストリーム(10)は、2.6%のT P P、4.5%のP D P P、及び50%の重質物から構成される。ストリーム(10)の流速は130kg/hrまたは供給ストリーム(1)の0.4重量%であるので、非

10

(態様)

(態様1)

可溶化ロジウム-リン錯体の存在下でオレフィン系化合物、一酸化炭素、及び水素を反応させるアルデヒドを生成するためのプロセスであって、前記プロセスが、

(a)気化アルデヒド生成物ストリームをヒドロホルミル化反応器からその下流で受け取ることであって、前記気化アルデヒド生成物ストリームが、アルデヒド、リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物を含む、受け取ることと、

20

(b)前記リン配位子及び前記副生成物を凝縮させるように前記気化アルデヒド生成物ストリームを部分凝縮器に接触させることであって、前記気化ストリームの最大で10重量パーセントを凝縮させる、接触させることと、

(c)凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を精製カラムを使用して液体凝縮ストリームから除去することと、

(d)分離精製カラムからの気化アルデヒドを更に処理することと、を含む、プロセス

。

(態様2)

工程(b)からの未凝縮アルデヒド生成物ストリームを更なる処理のために移送する、態様1に記載のプロセス。

30

(態様3)

アルデヒドを生成するためのプロセスであって、前記プロセスが、

(a)可溶化ロジウム-リン錯体、遊離リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物の存在下でオレフィン系化合物、一酸化炭素、及び水素を反応させて、液体反応溶液中でアルデヒドを生成することと、

(b)前記液体反応溶液を気化させて、アルデヒド、リン配位子、及びアルデヒド縮合副生成物を含む気化アルデヒド生成物ストリームを提供することと、

(c)前記気化生成物ストリームを部分凝縮器で部分的に凝縮させて、凝縮したリン配位子及び凝縮した副生成物を含む液体凝縮ストリーム、ならびにアルデヒドを含むガスストリームを提供することであって、前記気化生成物ストリームの最大で10重量パーセントを凝縮させる、提供することと、

40

(d)前記凝縮したリン配位子及び前記凝縮した副生成物を精製カラムを使用して前記液体凝縮ストリームから除去することと、

(e)分離精製カラムからの気化アルデヒドを更に処理することと、を含む、プロセス

。

(態様4)

前記アルデヒド縮合副生成物が、前記アルデヒドの沸点よりも少なくとも30 高い沸点を有する、先行する態様のいずれか1項に記載のプロセス。

(態様5)

前記オレフィン系化合物が、2~8個の炭素原子を有するオレフィンである、先行する

50

態様のいずれか 1 項に記載のプロセス。

( 態様 6 )

前記気化生成物ストリームの最大で 5 重量パーセントが凝縮される、先行する態様のいずれか 1 項に記載のプロセス。

( 態様 7 )

前記気化生成物ストリームの最大で 4 重量パーセントが凝縮される、先行する態様のいずれか 1 項に記載のプロセス。

( 態様 8 )

前記リン配位子が、トリオルガノホスフィン化合物である、先行する態様のいずれか 1 項に記載のプロセス。

( 態様 9 )

前記リン配位子が、トリフェニルホスフィンを含む、先行する態様のいずれか 1 項に記載のプロセス。

( 態様 10 )

前記リン配位子が、シクロヘキシルジフェニルホスフィンを含む、先行する態様のいずれか 1 項に記載のプロセス。

( 態様 11 )

前記凝縮したリン配位子及び前記凝縮した副生成物が、前記プロセスに戻されない、先行する態様のいずれか 1 項に記載のプロセス。

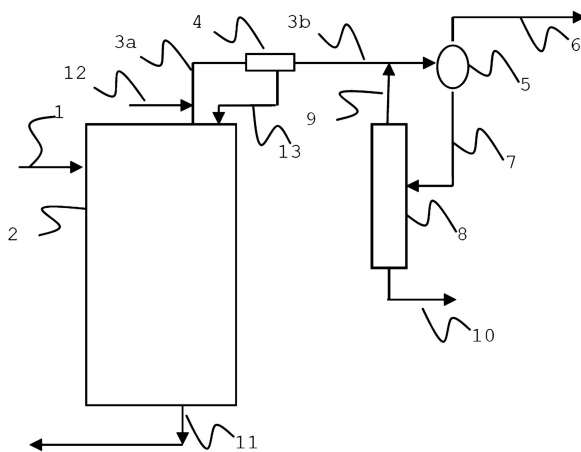
( 態様 12 )

前記気化アルデヒド生成物ストリームが、アミンを更に含み、前記部分凝縮器からの前記液体凝縮ストリームが、凝縮したアミンを更に含む、先行する態様のいずれか 1 項に記載のプロセス。

10

20

【 図 1 】



## フロントページの続き

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 ジェラルド・エル・スミス

アメリカ合衆国 テキサス州 77539 ディキンソン フォレスト・コーヴ・ドライブ 58  
20

(72)発明者 キャサリン・シン普森

アメリカ合衆国 ウェスト・バージニア州 25243 ガンデウビル ドック・ハーパー・ロー  
ド 166

審査官 布川 莉奈

(56)参考文献 特開昭60-218350(JP,A)

国際公開第2014/149915(WO,A1)

特表2004-534044(JP,A)

特表2011-527287(JP,A)

特表2004-501883(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07C