

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 3 日 (03.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/000632 A1

- (51) 国際特許分類: **C07C 13/40**, C09J 11/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05863
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 12 日 (12.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-189422 2001 年 6 月 22 日 (22.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坪内 俊之 (TSUBOUCHI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 吉田 幸
- 生 (YOSHIDA, Yukio) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 井戸 元久 (IDO, Motohisa) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 2 4 番地 4 出光興産株式会社知的財産センター Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BICYCLO[2.2.1]HEPTANE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン誘導体

(57) Abstract: A specific bicyclo[2.2.1]heptane derivative which has satisfactory compatibility with various organic substances and is a compound having a low viscosity index. An example thereof is 3-methyl - 2 [(3-methylbicyclo[2.2.1]hept - 2 - yl)methyl] - 2 - [(2,3 - dimethylbicyclo [2.2.1] hept - 2 - yl)methyl]bicyclo [2.2.1] heptane.

(57) 要約:

本発明は、各種有機物との相溶性が良く、粘度指数が低い化合物を提供するものであり、3-メチル-2-〔(3-メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-2-イル)メチル〕-2-〔(2, 3-ジメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-2-イル)メチル〕ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン等の特定のビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン誘導体である。



WO 03/000632 A1

明 細 書

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン誘導体

技術分野

本発明は、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン誘導体に関し、より詳しくは、粘接着剤用タッキファイアー、ゴムや樹脂のプロセスオイル等に用いられる高粘度炭化水素基材に適したビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン誘導体に関する。

背景技術

高粘度炭化水素基材は、粘接着剤用タッキファイアー、ゴムや樹脂のプロセスオイル等に用いられている。それらの高粘度炭化水素基材として、従来からポリブテン、エチレンプロピレンオリゴマー、ポリ α -オレフィン等が使用されているが、各種有機物との相溶性が悪いため、配合する基材が制限されるという課題があった。

また、配合の作業性を考慮すると、混合時にはなるべく低粘度の方が混合し易いので、温度が高い時（混合時）には低粘度で、室温付近（使用時）では高粘度な粘度-温度特性を有することが好ましい。つまり、粘度指数が低い方が好ましいということになるが、前記の従来品は粘度指数が100以上あり、温度による粘度変化が小さいという課題があった。

本発明は、上記観点からなされたもので、各種有機物との相溶性が良く、粘度指数が低い化合物を提供することを目的とするものである。

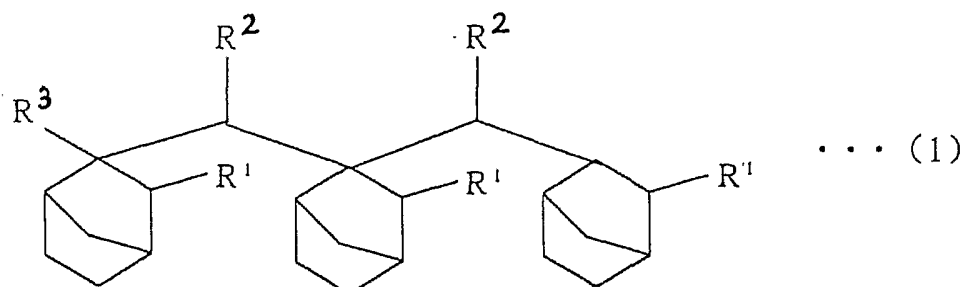
発明の開示

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定のビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン誘導体が上記発明の目的の化合物の特性を有することを見出し本発

明を完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 下記一般式(1)



(式中、 R^1 及び R^2 は水素又はメチル基を示し、 R^3 はメチル基又はエチル基を示す。)

で表されるビスクロ[2.2.1]ヘプタン誘導体。

2. ビシクロ[2.2.1]ヘプタン誘導体が、3-メチルー2-〔(3-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)メチル〕-2-〔(2,3-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)メチル〕ビスクロ[2.2.1]ヘプタンである上記1記載のビスクロ[2.2.1]ヘプタン誘導体。

図面の簡単な説明

図1は、三量体水素化物のマスクロマトグラムである。

図2は、三量体水素化物のマススペクトログラムである。

図3は、三量体水素化物の ^1H -NMRスペクトログラムである。

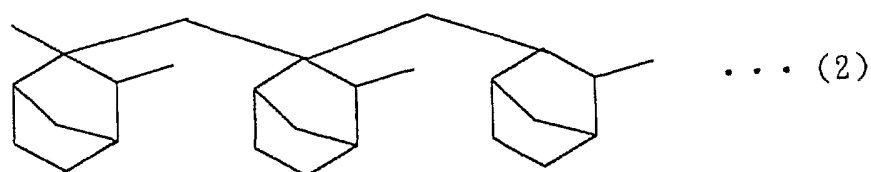
図4は、三量体水素化物の ^{13}C -NMRスペクトログラムである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明のビスクロ[2.2.1]ヘプタン誘導体は前記一般式(1)で表される。具体的には、3-メチルー2-〔(3-メチルビスクロ[2.

2, 1] ヘプトー2-イル) メチル} - 2 - { (2, 3-ジメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-イル) メチル} ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2 - { (ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-イル) メチル} - 2 - { (2-メチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-イル) メチル} ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2 - { (ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-イル) エチル} - 2 - { (2-エチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-イル) エチル} ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタンなどを挙げる ことができる。なかでも、化合物の有する効果の点で3-メチル-2- { (3-メチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-イル) メチル} - 2 - { (2, 3-ジメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-イル) メチル } ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタンが好ましい。化学構造式では、下記式 (2) で表される。



本発明のビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン誘導体の好ましい製造方法としては、原料オレフィンを三量化、水素化、蒸留の順に処理を行えばよい。

上記の原料オレフィンとして、メチル基およびメチレン基を有するビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、メチレン基を有するビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、エチリデン基を有するビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、メチル基を有するビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-エン、エチル基を有するビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-エンなどを挙げる ことができる。好ましくは、生成化合物の有する効果の点から、2, 3-ジメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2-エン、3-メチル-2-メチレンビシクロ [2, 2, 1] ヘプタンを挙げる ことができる。

なお、前記の三量化とは、同種のオレフィンの三量化のみならず、異種の複数のオレフィンの共三量化をも意味する。

上述のオレフィンの三量化は、通常触媒の存在下で必要に応じて溶媒を添加して行う。

この三量化に用いる触媒としては、通常、酸性触媒が使用される。具体的には、ゼオライト、活性白土、モンモリナイト、イオン交換樹脂等の固体酸、フッ化水素酸、ポリリン酸等の鉱酸類、トリフリック酸等の有機酸、塩化アルミニウム、塩化第二チタン、塩化第二鉄、塩化第二スズ、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素錯体、三臭化ホウ素、臭化アルミニウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム等のルイス酸、トリエチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物などを挙げることができる。好ましくは、なるべく低い温度で三量化することが好ましい点で、ポリリン酸、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素錯体、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウムなどを挙げることができる。

これらの触媒の使用量は、特に制限されないが、通常は原料オレフィンに対して0.1～100質量%の範囲である。

この三量化にあたっては、溶媒は必ずしも必要としないが、反応時の原料オレフィンや触媒の取り扱い上あるいは反応の進行を調節する上で用いることもできる。このような溶媒としては、各種ペンタン、各種ヘキサン、各種オクタン、各種ノナン、各種デカン等の飽和炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、塩化メチレン、ジクロロエタン等のハロゲン含有化合物、ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物などを挙げることができる。

これら触媒等の存在下で三量化反応を行うが、その反応温度としては、一般に200℃以下である。好ましくは、異性化を抑えるために、100

℃以下で行った方がよい。なお、経済性との兼ね合いで、 -70°C 以上が好ましく、さらに好ましくは -30°C 以上である。

また、その温度範囲で触媒の種類や添加剤等により適当な条件が設定されるが、反応圧力は通常常圧であり、反応時間については、通常0.5～1.0時間である。

次に、このようにして得られた原料オレフィンの三量体を水素化し、目的とする三量体の水素化物とする。

この水素化反応も、通常は触媒の存在下行うが、その触媒としては、ケイソウ土、シリカーアルミナ、活性炭等の担体に担持されたニッケル、ルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム等の水素化用触媒やラネーニッケルを挙げることができる。なかでも、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／シリカーアルミナ等の担持型ニッケル系触媒が好ましい。触媒の使用量は、通常上記三量化生成物に対して0.1～100質量%の範囲である。

また、この水素化反応は、前記三量化反応と同様に、無溶媒下でも進行するが、溶媒を用いることもでき、その場合、溶媒としては、各種ペンタン、各種ヘキサン、各種オクタン、各種ノナン、各種デカン等の飽和炭化水素やシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素などを挙げることができる。

反応温度としては、通常 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $160\sim 280^{\circ}\text{C}$ である。 100°C より低いと、水素化が十分起こらないことがあり、 300°C より高いと、分解反応により収率が低下する。反応圧力については、常圧から20MPa・Gの範囲、好ましくは常圧から10MPaの範囲で行うことができる。反応時間は、通常1～10時間である。

生成した水素化物は、蒸留によって精製すればよい。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

〔実施例1〕

2リットルのステンレス製オートクレーブに、クロトンアルデヒド561 g (8モル) 及びジシクロペンタジエン352 g (2.67モル) を仕込み、170℃で3時間攪拌して反応させた。反応溶液を室温まで冷却した後、ラネーニッケル触媒 (川研ファインケミカル社製、M-300T) 18 g を加え、水素圧0.88 MPa・G、反応温度150℃で4時間水素化を行った。冷却後、触媒をろ別した後、ろ液を減圧蒸留し、105℃/2.67 kPa 留分565 g を得た。この留分をマススペクトル、核磁気共鳴スペクトルで分析した結果、この留分は2-ヒドロキシメチル-3-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプタンであることを確認した。

次いで、外径20 mm、長さ500 mmの石英ガラス製流通式常圧反応管に、 γ -アルミナ (日揮化学社製、N612) 20 g を入れ、反応温度285℃、重量空間速度 (WHSV) 1.1 h r^{-1} で脱水反応を行い、2-メチレン-3-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプタン及び2,3-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エンを含有する2-ヒドロキシメチル-3-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプタンの脱水反応生成物490 g を得た。

(三量体水素化物の調製)

500ミリリットルの四つ口フラスコに三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体4.0 g 及び上記で得たオレフィン化合物200 g を入れ、メカニカルスタラーを用いて攪拌しながら、20℃で6時間攪拌してオリゴマー化反応を行った。この反応混合物を希苛性ソーダ水溶液と飽和食塩水で洗浄した後、1リットルオートクレーブに水素化用ニッケル/ケイソウ土触媒 (日揮化学社製、N-113) 6 g を加え、水素圧2.94 MPa・G、反応温度250℃、反応時間5時間の条件で水素化反応を行った。反応終了後、ろ過により触媒を除き、ろ液を減圧で蒸留することにより、沸点240~250℃/1.33 kPa 留分の三量体水素化物30 g を得た。こ

の三量体水素化物は、マスキロマトグラフィー、マススペクトログラフィー及び核磁気共鳴スペクトログラフィーにより 3-メチル-2-〔(3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)メチル〕-2-〔(2,3-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)メチル〕ビシクロ[2.2.1]ヘプタンであることを確認した。その化合物のマスキロマトグラムを図1に、マススペクトログラムを図2に、 ^1H -NMRスペクトログラムを図3に、 ^{13}C -NMRスペクトログラムを図4に示し、性状を第1表に示す。

〔比較例1〕

ポリブテン（出光石油化学社製、100H）の性状を第1表に示す。

〔比較例2〕

エチレンプロピレンオリゴマー（三井化学社製、ルーカントHC600）の性状を第1表に示す。

〔比較例3〕

ポリ α -オレフィン（アモコ社製、Durasyn180）の性状を第1表に示す。

第1表

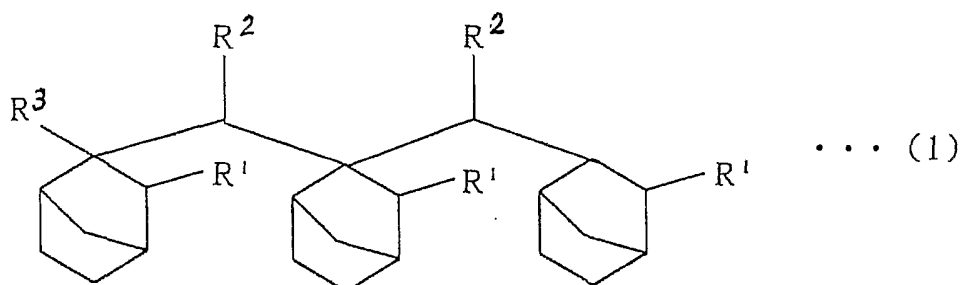
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
動粘度 (@40°C) mm^2/s	11,000	6,800	9,850	1,250
動粘度 (@100 °C) mm^2/s	51	210	600	100
粘度指数	-500	124	240	168
アニリン点、°C	83	160	170	155

産業上の利用分野

本発明のビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体は、各種有機物との相溶性が良く、粘度指数が低い化合物で、高粘度炭化水素基材として、粘接着剤用タッキファイアー、ゴムや樹脂のプロセスオイル等に用いられる。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)



(式中、 R^1 及び R^2 は水素又はメチル基を示し、 R^3 はメチル基又はエチル基を示す。)

で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体。

2. ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が、3-メチル-2-〔(3-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) メチル〕-2-〔(2, 3-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) メチル〕ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンである請求項1記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体。

☒ 1

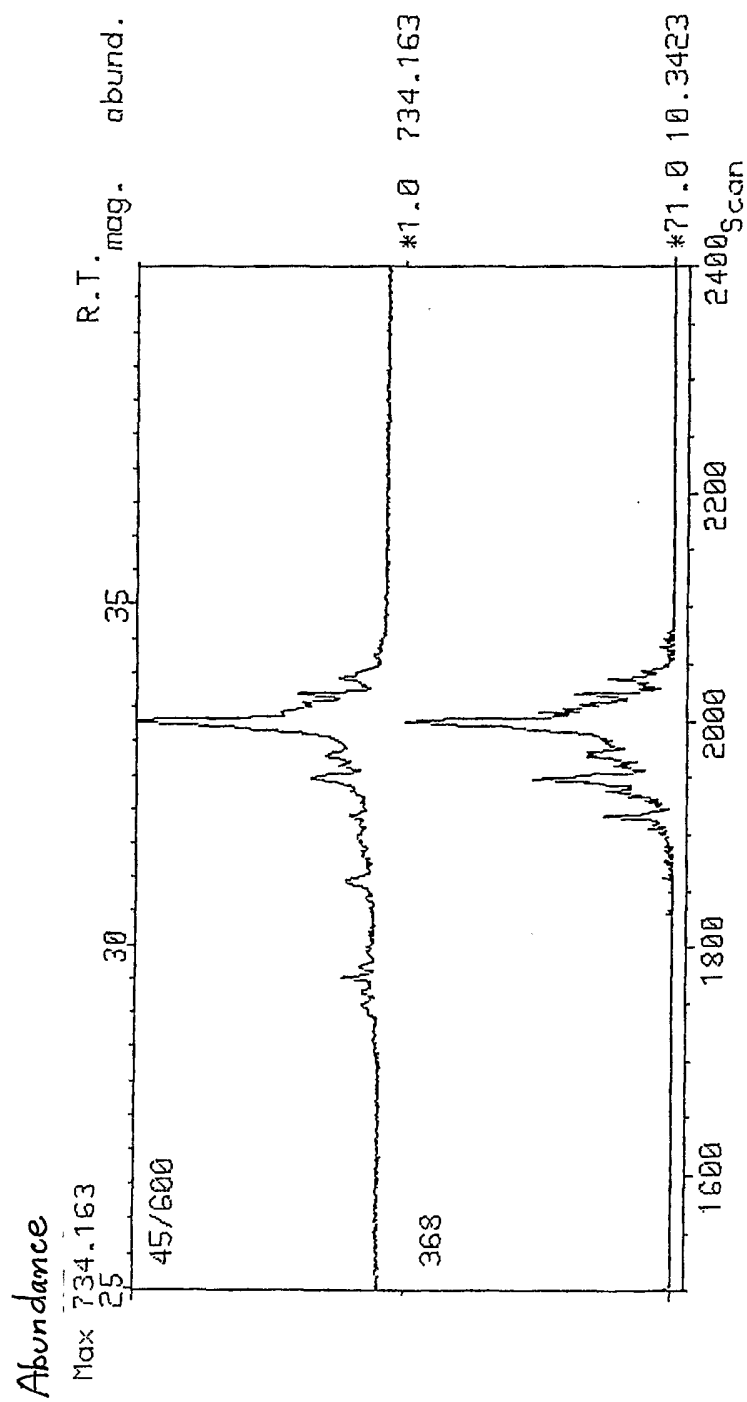
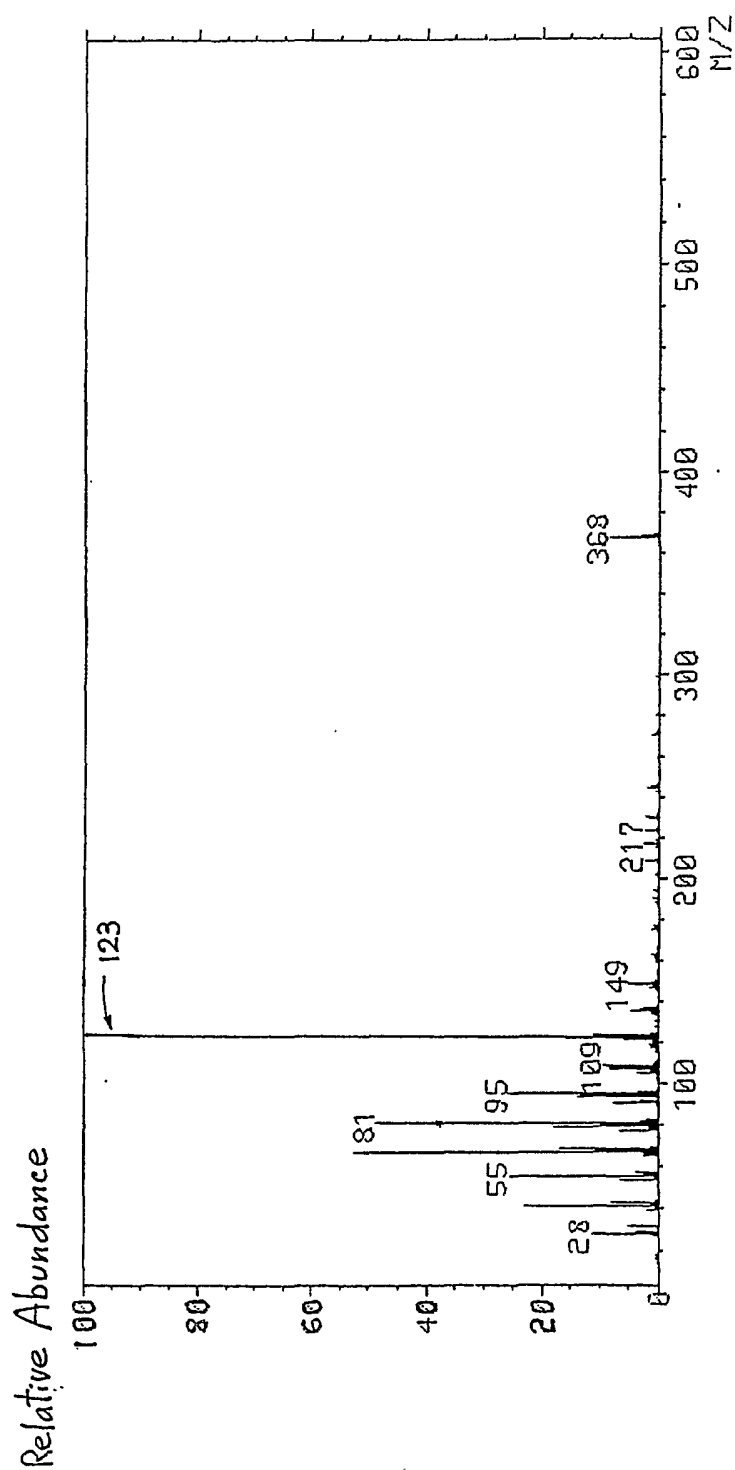


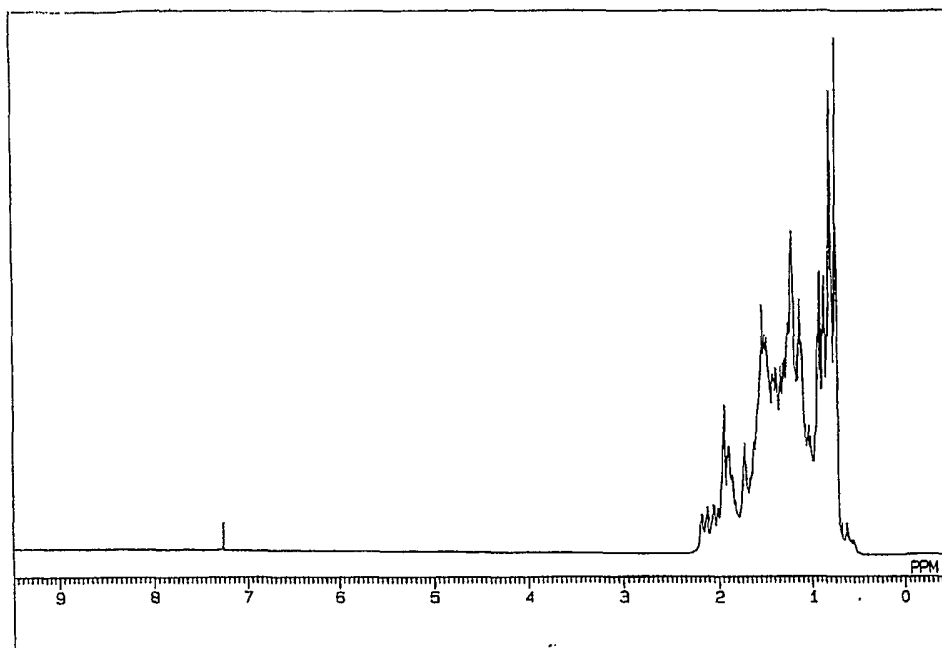
図 2



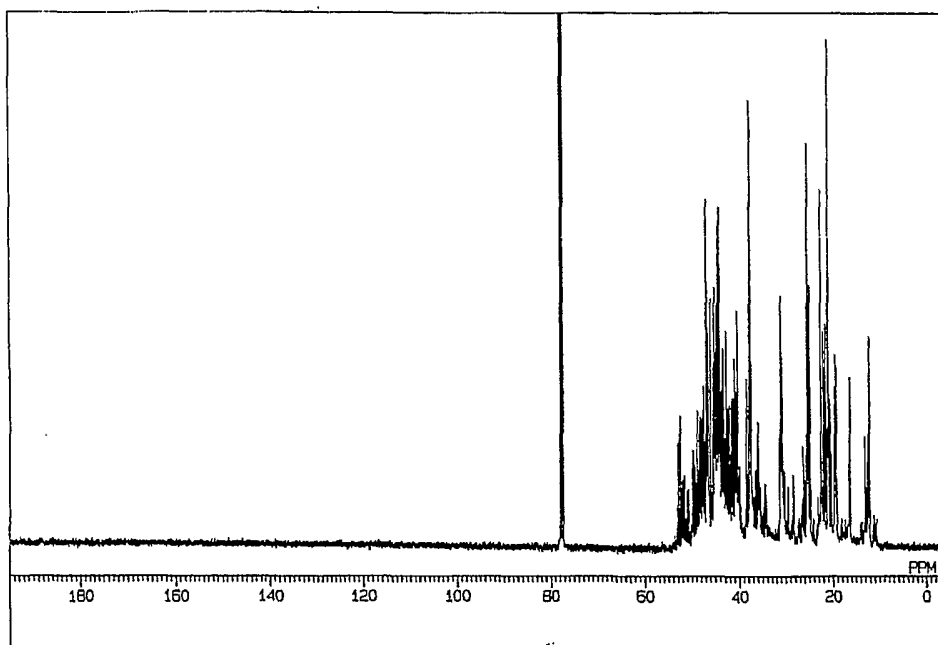
2/3

差替え用紙 (規則26)

3



4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/05863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C13/40, C09J11/06

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)

Int.Cl⁷ C07C13/40, C09J11/06

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 practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 968987 A1 (Idemitsu Kosan Co.), 05 January, 2000 (05.01.00), & JP 2000-17280 A & US 6319879 B1	1, 2
A	EP 161112 A2 (Mitsui Petrochemical Industries), 13 November, 1985 (13.11.85), & JP 61-137829 A & US 4570024 A	1, 2
A	Edited by The Adhesion Society of Japan, "Secchaku Handbook Dai 2 Han", The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., 1980, pages 423 to 424	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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
10 October, 2002 (10.10.02)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C13/40, C09J11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C13/40, C09J11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 968987 A1(Idemitsu Kosan Co.)2000.01.05 & JP 2000-17280 A & US 6319879 B1	1, 2
A	EP 161112 A2(Mitsui Petrochemical Industries)1985.11.13 & JP 61-137829 A & US 4570024 A	1, 2
A	日本接着協会編「接着ハンドブック 第2版」日刊工業新聞社、 1980年、第423-424頁	1, 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.10.02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443