

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7532224号
(P7532224)

(45)発行日 令和6年8月13日(2024.8.13)

(24)登録日 令和6年8月2日(2024.8.2)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 C	67/36 (2006.01)	C 0 7 C	67/36
C 0 7 C	69/608 (2006.01)	C 0 7 C	69/608
C 0 7 C	29/149 (2006.01)	C 0 7 C	29/149
C 0 7 C	31/27 (2006.01)	C 0 7 C	31/27
B 0 1 J	31/24 (2006.01)	B 0 1 J	31/24
		Z	
請求項の数 8 外国語出願 (全10頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2020-194198(P2020-194198)	(73)特許権者	523448406
(22)出願日	令和2年11月24日(2020.11.24)		エボニック オクセノ ゲーエムベーハー
(65)公開番号	特開2021-95390(P2021-95390A)		ウント コー. カーゲー
(43)公開日	令和3年6月24日(2021.6.24)		ドイツ連邦共和国 4 5 7 7 2 マール
審査請求日	令和5年2月28日(2023.2.28)		パウルーパウマン－シュトラ－セ 1
(31)優先権主張番号	19216884.7	(74)代理人	110002538
(32)優先日	令和1年12月17日(2019.12.17)		弁理士法人あしたば国際特許事務所
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	カイウ ドン
			中華人民共和国 2 3 6 8 0 0 ボー ジ
			ヨウ 1 1 ドン 1 ダン ユエン 1 0 0
			2 シー ホー フアン ユエン シャオ チュ
		(72)発明者	ロバート フランケ
			ドイツ連邦共和国 4 5 7 7 2 マール
			ユーアディンガー シュトラ－セ 3
		(72)発明者	ラルフ ジャックステル
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トリビニルシクロヘキサンのアルコキシカルボニル化

(57)【特許請求の範囲】

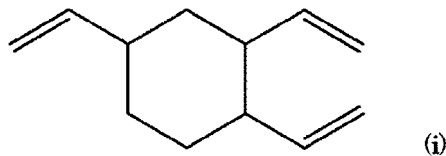
【請求項1】

トリビニルシクロヘキサンをアルコキシカルボニル化する方法であって、

以下の工程：

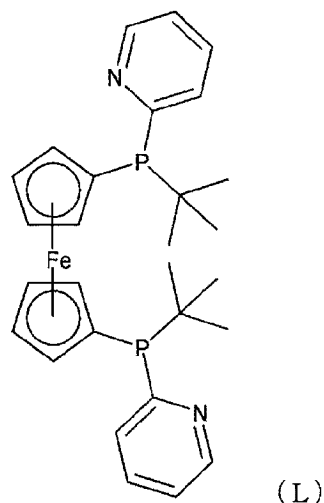
a) 化合物 (i) を導入する工程、

【化 1】



b) リガンド (L) と P d を含む化合物とを添加する工程、または P d を含む錯体と前記リガンド (L) とを添加する工程、

【化 2】



10

c) エタノールを添加する工程、
 d) COを供給する工程、
 e) a)～d)の工程を経て得られる反応混合物を加熱し、a)の化合物をトリエステルに転化する工程、
 を有する方法。

20

【請求項 2】

前記工程 d)において、前記 COは、20 バール～60 バールの範囲の圧力まで供給される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記工程 e)において、前記加熱は、90℃～130℃の範囲の温度で実施される、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

追加工程：

30

f) 前記トリエステルを精製する工程
 を有する、請求項 1～3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

追加工程：

g) 前記精製トリエステルを NaOMe および H₂ と反応させ、トリオールを得る工程
 を有する請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記工程 g)において、前記反応は、Ru-MACHO-BHで触媒される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記工程 g)において、前記反応は、30 バール～70 バールの範囲の H₂ 圧力で実施される、請求項 5 または 6 記載の方法。

40

【請求項 8】

前記工程 g)において、前記反応は、80℃～120℃の範囲の温度で実施される、請求項 5～7 いずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリビニルシクロヘキサンをアルコキシカルボニル化する方法に関する。

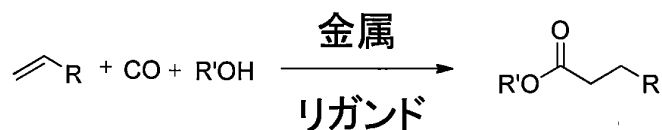
【背景技術】

50

【0002】

エチレン性不飽和化合物のアルコキシカルボニル化は、重要性を増している方法である。アルコキシカルボニル化は、オレフィンなどのエチレン性不飽和化合物を、金属または金属錯体とリガンドとの存在下で、一酸化炭素およびアルコールと反応させ、対応するエステルを得る反応と理解されている。

【化1】



10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明により対処される課題は、トリビニルシクロヘキサンをアルコキシカルボニル化する方法を提供することであつた。この方法を使用すれば、3つのビニル基すべてをエステルに転化することができる。

さらに、プラスチック、特にポリ塩化ビニル（PVC）用の速やかにゲル化する可塑剤を提供することを目的としており、これは低い処理温度を可能にする。

20

【課題を解決するための手段】

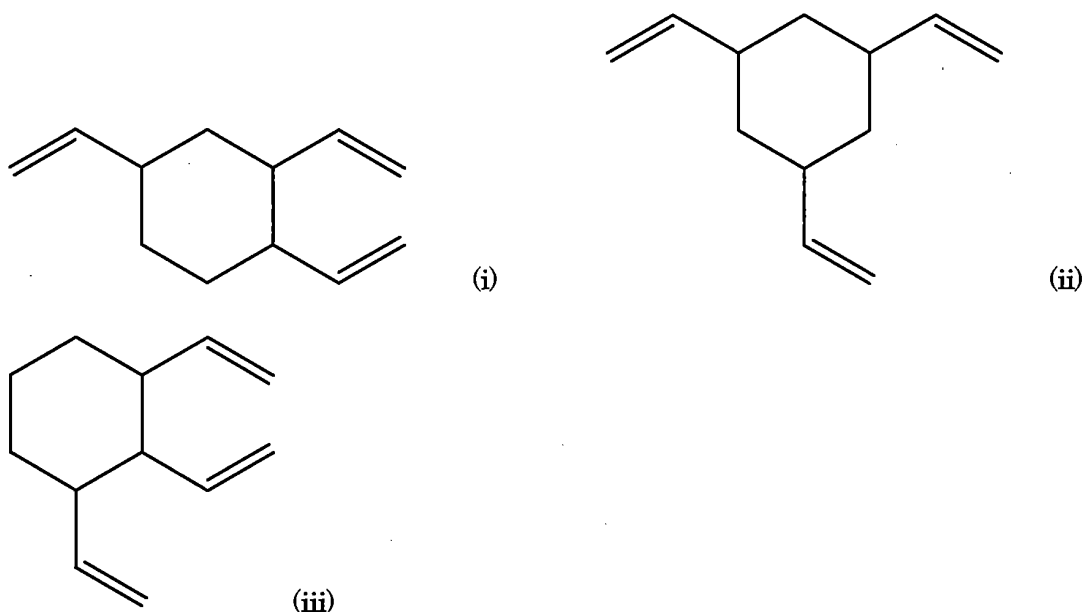
【0004】

この目的は、請求項1記載の方法により達成される。

以下の工程：

a) 化合物 (i)、(ii)、(iii) の1つ、またはこれらの化合物の少なくとも2つの混合物を最初に導入する工程、

【化2】



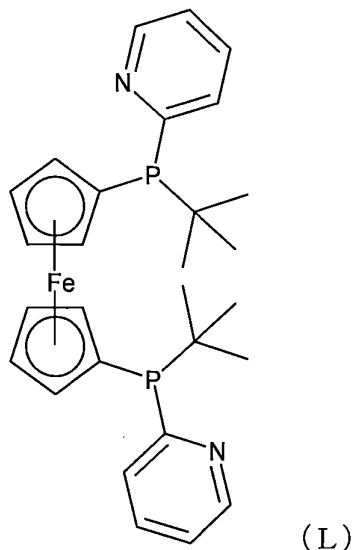
30

40

b) リガンド (L) と Pd を含む化合物とを添加する工程、または Pd を含む錯体と前記リガンド (L) とを添加する工程、

50

【化 3】



10

c) 1～12個の炭素原子を有するアルコールを添加する工程、
 d) COを供給する工程、
 e) a)～d)の反応混合物を加熱し、a)の化合物または混合物をトリエステルに転化する工程
 を有する方法。

20

【0005】

本方法の1つの変形例では、前記工程a)において、前記化合物(i)を最初に導入する。

【0006】

本方法の1つの変形例では、前記工程a)において、前記化合物(ii)を最初に導入する。

【0007】

本方法の1つの変形例では、前記工程c)において、前記アルコールは、酸素以外にさらなるヘテロ原子を含まず、かつ多重結合を有さない。

30

【0008】

本方法の1つの変形例では、前記工程c)において、前記アルコールは、メタノール、エタノール、ⁿブタノール、メチルプロパノール、ⁿペンタノール、ⁱsoペンタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール、ⁿヘキサノール、ⁱsoヘキサノール、ⁿヘプタノール、ⁱsoヘプタノール、ⁿオクタノール、ⁱsoオクタノール、2-エチルヘキサノール、ⁿノナノール、ⁱsoノナノール、ⁿデカノール、ⁱsoデカノール、2-プロピルヘプタノールから選択される。

【0009】

本方法の1つの変形例では、前記工程c)において、前記アルコールはメタノールである。

40

【0010】

本方法の1つの変形例では、前記工程d)において、前記COは、20バール～60バールの範囲の圧力まで供給される。

【0011】

本方法の1つの変形例では、前記工程d)において、前記COは、30バール～50バールの範囲の圧力まで供給される。

【0012】

本方法の1つの変形例では、前記工程e)において、前記加熱は、90℃～130℃の

50

範囲の温度で実施される。

【0013】

本方法の1つの変形例では、前記工程 e) において、前記加熱は、 $100^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で実施される。

【0014】

本方法の1つの変形例では、この方法は、追加工程：

f) 前記トリエステルを精製する工程
を有する。

【0015】

本方法の1つの変形例では、この方法は、追加工程：

g) 前記精製トリエステルを NaOMe および H_2 と反応させ、トリオールを得る工程
を有する。

【0016】

本方法の1つの変形例では、前記工程 g) において、前記反応は、 Ru-MACHO-BH で触媒される。

【0017】

本方法の1つの変形例では、前記工程 g) において、前記反応は、 $30 \text{ バール} \sim 70 \text{ バール}$ の範囲の H_2 圧力で実施される。

【0018】

本方法の1つの変形例では、前記工程 g) において、前記反応は、 $40 \text{ バール} \sim 60 \text{ バール}$ の範囲の H_2 圧力で実施される。

【0019】

本方法の1つの変形例では、前記工程 g) において、前記反応は、 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で実施される。

【0020】

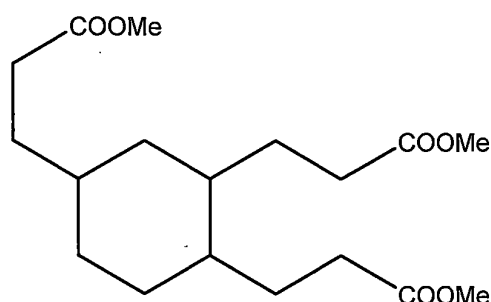
本方法の1つの変形例では、前記工程 g) において、前記反応は、 $90^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で実施される。

【0021】

この方法に加えて、化合物についても特許を請求する。

式 (1) による化合物。

【化4】



(1)

前記化合物は、好ましくは、本明細書に記載の方法に従って調製される。

上記の方法により調製された化合物。

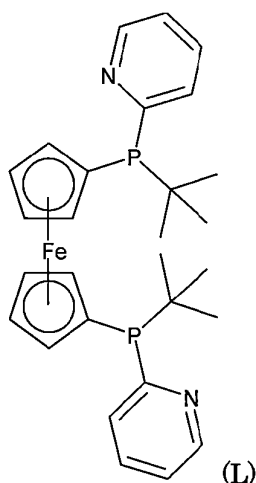
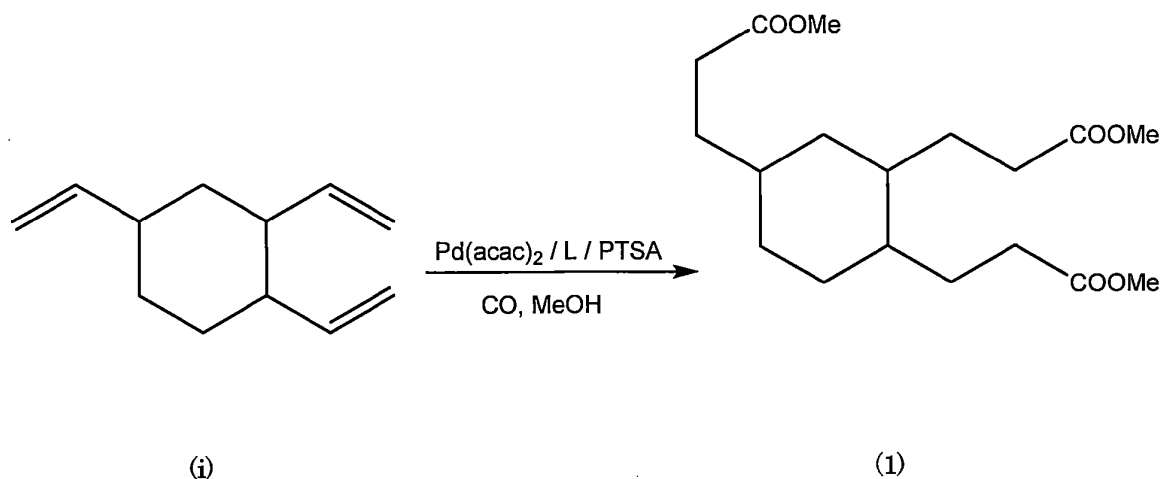
【実施例】

【0022】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

トリメチル 3, 3', 3'' - (シクロヘキサン-1, 2, 4-トリイル) トリプロピオネート (1) (「トリエステル」) の合成

【化 5】



[Pd(acac)₂] (15.2 mg、0.1 mol%)、リガンド (L) (103 mg、0.4 mol%)、およびパラトルエンスルホン酸 (PTSA、143 mg、1.5 mol%) をアルゴン雰囲気下で100 mL スチールオートクレーブに入れた。次に、MeOH (30 mL)、およびトリビニルシクロヘキサン (i) (8.1 g、50 mmol) を注入器で注入した。前記オートクレーブをCOで3回フラッシュし、次に、40 バールのCO圧力で加圧した。反応を110℃で10時間超かけて行った。続いて、前記オートクレーブを室温まで冷却し、減圧した。所望の生成物を蒸留 (165℃、10⁻³ バール) により精製し、¹H-NMR、¹³C-NMRおよびHR-MSで特性を示した (15.6 g、91%収率)。

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 3.39–3.37 (m, 9H), 2.24–1.86 (m, 7H), 1.48–0.27 (m, 14H)

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆) δ = 173.68–173.54 (m), 51.04, 40.60–40.47 (m), 38.24, 38.14, 37.51, 37.07, 36.54, 36.10, 35.52, 35.14, 33.87, 32.70, 32.55, 32.51, 32.38, 32.29, 32.23, 32.08, 31.97, 31.86, 31.76, 31.68, 31.63, 31.43, 30.98, 30.79, 30.75, 29.31, 28.52, 28.47, 28.34, 28.13, 28

. 11, 27. 13, 26. 58, 25. 12, 20. 79, 19. 74.

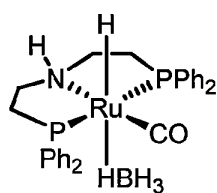
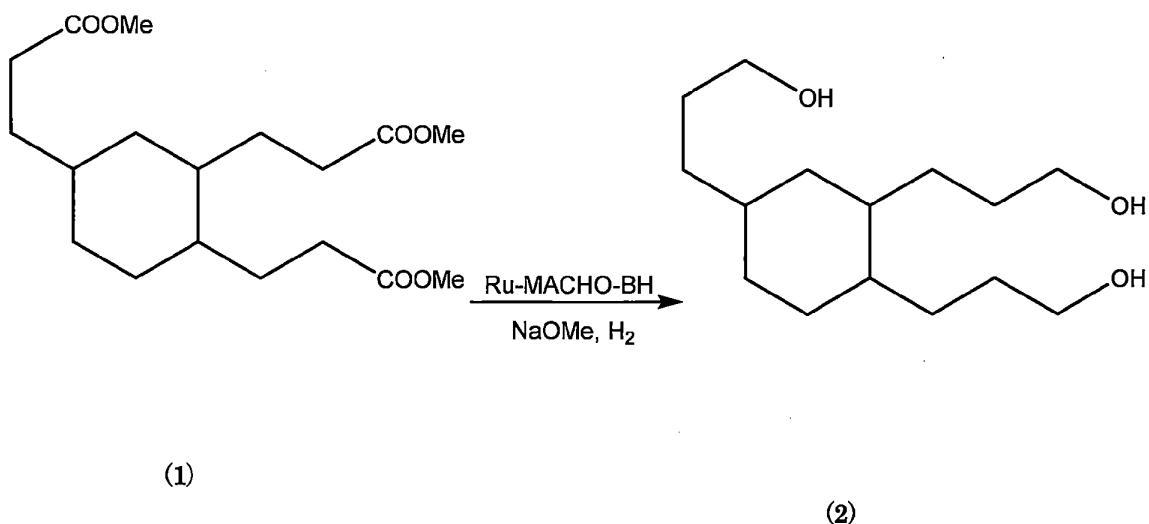
MS (EI) : 311 (13. 40), 293 (3. 65), 269 (75. 76), 237 (60. 40), 219 (25. 13), 205 (100), 191 (17. 62), 177 (14. 83), 145 (24. 59)

HR-MS (ESI) : 計算値 $C_{18}H_{30}O_6$ $[M+H]^+$: 343. 21152、実測値 : 343. 21113

【0023】

3, 3', 3'' - (シクロヘキサン-1, 2, 4-トリイル) トリス (プロパン-1-オール) (2) (「トリオール」) の合成

【化6】



Ru-MACHO-BH

Ru-MACHO-BH (59 mg、2 mol %) および NaOMe (27 mg、10 mol %) をアルゴン雰囲気下で 25 mL スチールオートクレーブに入れた。次に、MeOH (8 mL) および前記トリエステル (1) (1.93 g、5.67 mmol) を注入器で注入した。前記オートクレーブを H_2 で 3 回フラッシュし、次に 50 バールの H_2 圧力で加圧した。反応を $100^\circ C$ で 10 時間超かけて行った。次に、前記オートクレーブを室温まで冷却し、減圧した。所望の生成物をシリカゲルでのろ過により精製し、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR および HR-MS (1.4 g、96% 収率) で特性を示した。

1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ = 3.32–3.30 (m, 6H), 1.85–1.77 (m, 2H), 1.63–0.62 (m, 19H)

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ = 63.53–63.29 (m), 42.69, 42.53, 42.39, 42.31, 40.34, 40.24, 39.28, 38.89, 38.12, 38.02, 37.58, 37.27, 35.89, 34.78, 34.72, 34.53, 34.37, 33.17, 31.52, 31.50, 31.40, 31.38, 31.05, 30.60, 30.48, 30.41, 30.32, 30.24, 30.17, 28.77, 28.22, 26.61, 22.53, 21.45

MS (EI) : 222 (1.06), 194 (1.14), 181 (2.96), 163 (11.54), 135 (9.81), 121 (17.04), 107 (15.25), 93 (32.69)

HR-MS (ESI) : 計算値 $C_{15}H_{30}O_3$ $[M+H]^+$: 259.22677、実測値 : 259.2269

【0024】

プラスチゾルの作製

床材用トップコートフィルムの製造などに使用されるようなPVCプラスチゾルを作製した。プラスチゾル配合物の数値は、それぞれ質量部である。ポリマー組成物の配合を表1に示す。

【表1】

プラスチゾル配合物

	phr
PVC (Vestolit B 7021-Ultra; Vestolit 社製)	100
可塑剤	50
共安定剤としてのエポキシ化大豆油 (Drapex 39, Galata 社製)	3
Ca / Zn をベースとする熱安定剤 (試薬 CLX/759/6PF)	2

phr の数値 (phr＝樹脂 100g に対する他の材料の配合量)

【0025】

最初に液体成分、次に粉末成分を計量してPEビーカーに入れる。前記混合物を、濡れていない粉末が存在しないように、軟膏スパチュラを用いて手動で攪拌する。次に、前記混合ビーカーをディゾルバスターラーのクランプ装置にクランプする。前記スターラーのスイッチを入れた後、速度をゆっくりと約2,000rpmに上げる。その間、前記プラスチゾルを慎重に脱気し、圧力を20ミリバール未満に保つ。

前記プラスチゾルが約30℃の温度に達するとすぐに、速度を約350rpmに下げる。次いで、前記プラスチゾルを、前記速度かつ20ミリバール未満の圧力で9分間脱気する。これにより、確実に、前記プラスチゾルを規定のエネルギー投入で均質化する。その後、さらなる研究のために、前記プラスチゾルを温度管理されたキャビネット内で直ちに25.0℃に平衡化する。

【0026】

プラスチゾルのゲル化特性

ペーストのゲル化特性を、平行板分析システム (PP25) を使用した振動モードの、せん断応力制御下で動作するPhysica MCR 101で調べた。均一な熱分布と均一なサンプル温度を実現するために、追加の加熱フードを前記システムに接続した。

次のパラメータを設定した。

モード : 温度勾配

開始温度 25℃

終了温度 180℃

加熱／冷却速度 5℃／分

振動数 4-0.1Hz 対数ランプ

周期周波数 ω : 10 1/s

測定ポイント数 : 63

測定ポイントの継続時間 : 0.5分

自動ギャップ調整 F : 0N

定数測定ポイントの継続時間

ギャップ幅 0.5mm

【0027】

分析手順

分析対象のペースト数グラムを、気泡がない状態で、前記分析システムの下部プレートに塗布するのにスパチュラを使用する。そうすることで、前記分析システムを組み立てた後、一部のペーストが前記分析システムから均一に（どの方向にも6mm以下）染み出すことができる。続いて、前記加熱フードを前記サンプルの上に配置し、分析を開始する。前記ペーストの複素粘度を24時間後（Memmert社製の温度制御キャビネットに25℃で前記ペーストを保管）に温度の関数として測定する。

複素粘度のはっきりとした上昇は、ゲル化の尺度とみなされる。したがって、使用される比較値は、ペースト粘度1,000Pa・sに達したときの温度である。

それぞれ別の可塑剤が使用された3つの比較プラスチックゾルで実験を繰り返した。

【表2】

24時間後のプラスチックゾルのゲル化、ペースト粘度10³Pa・sに達したときの温度（℃）

実験	可塑剤	ゲル化温度（℃）
1*	トリメチル3,3',3''-(シクロヘキサン-1,2,4-トリイル)トリプロピオネート(1)	65
2	フタル酸ジイソノニル(DINP)、Evonik Performance Materials GmbH社製 VESTINOL 9	83
3	ジイソノニル 1,2-シクロヘキサンジカルボキシレート(DINCH)、Evonik Performance Materials GmbH社製 ELATUR CH	101
4	テレフタレートジイソペンチル(DPT)、Evonik Performance Materials GmbH社製 ELATUR DPT	70

* 本発明の化合物を使用した実験

【0028】

目標値1,000Pa・sは、65℃で本発明の化合物(1)により達成することができた。そのような低ゲル化温度は、処理手順において有利である。それらは、より低温でのプラスチックゾル処理を可能にする。

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
B 0 1 J 31/28 (2006.01) B 0 1 J 31/28 Z
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

ドイツ連邦共和国 1 8 1 0 6 ロストック ドストイエウスキーシュトラッセ 6

(72)発明者 マティアス ベラー
ドイツ連邦共和国 1 8 2 1 1 オストゼーバート ニーンハーゲン クリッフシュトラッセ 1 1

審査官 中村 政彦

(56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 1 4 9 5 2 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 3 8 3 5 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 4 8 7 2 7 (W O , A 1)
特開平 0 4 - 3 4 6 9 6 2 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 5 8 8 1 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 7 C 6 7 / 0 0
C 0 7 C 6 9 / 0 0
C 0 7 C 2 9 / 0 0
C 0 7 C 3 1 / 0 0
B 0 1 J 3 1 / 0 0
C 0 7 B 6 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)