

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4664497号
(P4664497)

(45) 発行日 平成23年4月6日 (2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 67/303 (2006.01) C O 7 C 67/303
C O 7 C 69/75 (2006.01) C O 7 C 69/75 Z
B O 1 J 23/46 (2006.01) B O 1 J 23/46 3 O 1 Z
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-525365 (P2000-525365)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成10年12月18日 (1998.12.18)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2001-526252 (P2001-526252A)		ア
(43) 公表日	平成13年12月18日 (2001.12.18)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/008346		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W01999/032427		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成11年7月1日 (1999.7.1)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成17年9月26日 (2005.9.26)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	197 56 913.7	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成9年12月19日 (1997.12.19)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	198 32 088.4		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成10年7月16日 (1998.7.16)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 巨大細孔を有する触媒を用いてベンゼンポリカルボン酸またはその誘導体を水素化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

50 nmを上廻る孔径を有する巨大細孔を有する支持体に塗布された、活性金属としてルテニウムを単独でかまたは周期律表の遷移元素群ⅠまたはⅤⅠⅠの少なくとも1つの金属と一緒に含有する触媒の存在下に、ジ(イソノニル)フタレートまたはジ(イソデシル)フタレートまたはその2つ以上の混合物を水素含有ガスと接触させることによってジ(イソノニル)フタレートまたはジ(イソデシル)フタレートまたはその2つ以上の混合物を水素化する方法において、

支持体に塗布された前記触媒は、活性金属としてルテニウムを単独でかまたは周期律表の遷移元素群ⅠまたはⅤⅠⅠの少なくとも1つの金属と一緒に、前記触媒の全質量に対して0.01~30質量%の量で含有し、

前記支持体の細孔容積の10~50%は、50 nm~10000 nmの範囲内の孔径を有する巨大細孔によって形成され、支持体の細孔容積の50~90%は、2~50 nmの範囲内の孔径を有する中間細孔によって形成され、この場合細孔容積の総和は100%にまで達し、前記支持体は、200 m²/g~350 m²/gのBET表面積を有することを特徴とする、巨大細孔を有する触媒を用いてジ(イソノニル)フタレートまたはジ(イソデシル)フタレートまたはその2つ以上の混合物を水素化する方法。

【請求項 2】

支持体が活性炭、炭化珪素、酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛またはこれらの2つ以上の混合物からなる、請

求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

水素化を溶剤または希釈剤の存在下で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

水素化を連続的に実施する、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、1 つ以上のベンゼンポリカルボン酸またはその 1 つ以上の誘導体を巨大細孔を有する触媒の存在下に水素含有ガスと接触させることによって、ベンゼンポリカルボン酸またはその誘導体、例えばエステルおよび / または無水物を水素化するための方法に関する。

10

【0002】

更に、また、本発明は、本発明による水素化によって得られるような選択された生成物、例えば相応するシクロヘキサン化合物、殊にシクロヘキサンジカルボン酸エステルおよびシクロヘキサントリカルボン酸エステルの中で、殊にシクロヘキサンジカルボン酸エステルおよびシクロヘキサントリカルボン酸エステルに関する。更に、本発明は、プラスチック中の可塑剤としての得られたシクロヘキサンジカルボン酸エステルの使用にも関する。

【0003】

米国特許第 5 2 8 6 8 9 8 号明細書および米国特許第 5 3 1 9 1 2 9 号明細書の記載において、ジメチルテレフタレートは、1 4 0 以上の温度および 5 0 ~ 1 7 0 バールの圧力で、Ni、Pt および / または Ru で処理された裏付け Pd 触媒上で水素化され、相応するジメチルヘキサヒドロテレフタレートを生じる。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2 9 2 3 1 6 5 号明細書の記載において、芳香族カルボン酸エステルは、7 0 ~ 2 5 0 および 3 0 ~ 2 0 0 バールで裏付け Ni 触媒、裏付け Ru 触媒、裏付け Rh 触媒および / または裏付け Pd 触媒の上で水素化され、相応する脂環式カルボン酸エステルを生じる。米国特許第 3 0 2 7 3 9 8 号明細書には、ジメチルテレフタレートを裏付け Ru 触媒上で 1 1 0 ~ 1 4 0 および 3 5 ~ 1 0 5 バールで水素化することが記載されている。

20

【0004】

欧州特許出願公開第 0 6 0 3 8 2 5 号明細書の記載は、テレフタル酸を裏付けパラジウム触媒を用いて水素化することによって 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸を製造する方法に関する。この欧州特許出願公開明細書に記載された方法は、特に第 1 工程で得られるような 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸を有する溶液を蒸気と接触させ、それによって溶液中で得られるような不純物の抽出を導くことを特徴とする。しかし、この方法は、酸に適用可能であるにすぎない。それというのも、酸を誘導体、例えばエステル、無水物等を使用した場合には、加水分解の危険が存在するからである。巨大細孔を有する支持体の使用については、この欧州特許出願公開明細書には述べられていない。

30

【0005】

現在まで、例えばフランス国特許第 2 3 9 7 1 3 1 号明細書の記載から推測することができるようにプラスチック中の可塑剤としては、主にフタル酸エステル、例えばフタル酸のジブチルエステル、ジオクチルエステルまたはイソノニルエステルが使用されてきた。しかし、最近、これらの化合物は、健康の観点から有害であると見なされ、したがって例えば子供のための玩具を製造するためのプラスチック中での該化合物の使用には、批判が高まっているので、幾つかの国では、この化合物の使用は、全く禁止されている。

40

【0006】

可塑剤としての幾つかのシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸エステルの使用は、公知技術水準から公知である。記載されているのは、プラスチック中での可塑剤としてのシクロヘキサンジカルボン酸ジメチルエステルまたはシクロヘキサンジカルボン酸ジエチルエステル (ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2 8 2 3 1 6 5 号明細書)、シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸ジ (イソノニル) エステル (欧州特許出願公開第 0 7 - 0 1 1 0 7 4 号明細書) およびシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸ジ (2 - エチルヘキシル) エ

50

ステル（ドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 2 6 3 2 9 6 号明細書）の使用である。

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、ベンゼンポリカルボン酸または誘導体、殊にベンゼンジカルボン酸エステルを特殊な触媒を用いて水素化する方法を提供することであり、この方法により、相應する環状水素化誘導体、殊にシクロヘキサンジカルボン酸エステルは、極めて高い選択度および極めて高い空時収量で重大な二次反応なしに得ることができる。

【 0 0 0 8 】

本発明のもう 1 つの目的は、本発明によりベンゼンポリカルボン酸（誘導体）を水素化することによって得ることができる新規の生成物を提供することであり、この生成物は、プラスチック中での可塑剤として有利に使用可能である。

10

【 0 0 0 9 】

従って、本発明は、ジ（イソノニル）フタレートまたはジ（イソデシル）フタレートまたはその 2 つ以上の混合物を、50 nm を上回る孔径を有する巨大細孔を有する支持体に塗布された、活性金属としてルテニウムを単独でかまたは周期律表の遷移元素群 I または V I I I の少なくとも 1 つの金属と一緒に含有する触媒の存在下に、水素含有ガスと接触させることによってジ（イソノニル）フタレートまたはジ（イソデシル）フタレートまたはその 2 つ以上の混合物を水素化する方法を提供し、この方法は、

支持体に塗布された前記触媒が、活性金属としてルテニウムを単独でかまたは周期律表の遷移元素群 I または V I I の少なくとも 1 つの金属と一緒に、前記触媒の全質量に対して 0 . 0 1 ~ 3 0 質量 % の量で含有し、

20

前記支持体の細孔容積の 1 0 ~ 5 0 % が、50 nm ~ 1 0 0 0 0 nm の範囲内の孔径を有する巨大細孔によって形成され、支持体の細孔容積の 5 0 ~ 9 0 % が、2 ~ 5 0 nm の範囲内の孔径を有する中間細孔によって形成され、この場合細孔容積の総和は 1 0 0 % にまで達し、前記支持体が、 $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ の B E T 表面積を有することによって特徴付けられている。

【 0 0 1 0 】

1 つの好ましい実施態様において、本発明は、ベンゼンポリカルボン酸もしくはその誘導体またはその 2 つ以上の混合物を水素化する方法を提供し、この場合触媒は、支持体に塗布された、活性金属として周期律表の遷移元素群 V I I I の少なくとも 1 つの金属を単独でかまたは周期律表の遷移元素群 I または V I I の少なくとも 1 つの金属と一緒に含有し、この場合この支持体は、少なくとも 5 0 nm の平均孔径および最大で $30\text{ m}^2/\text{g}$ の B E T 表面積を有し、活性金属の量は、触媒（触媒 1）の全質量に対して 0 . 0 1 ~ 3 0 質量 % である。

30

【 0 0 1 1 】

更に、本発明は、触媒が、支持体に塗布された、活性金属として周期律表の遷移元素群 V I I I の少なくとも 1 つの金属を単独でかまたは周期律表の遷移元素群 I または V I I の少なくとも 1 つの金属と一緒に、触媒（触媒 2）の全質量に対して 0 . 0 1 ~ 3 0 質量 % の量で含有し、この場合この支持体の細孔容積の 1 0 ~ 5 0 % は、50 nm ~ 1 0 0 0 0 nm の範囲内の孔径を有する巨大細孔によって形成されており、支持体の細孔容積の 5 0 ~ 9 0 % は、2 ~ 5 0 nm の範囲内の孔径を有する中間細孔によって形成されており、その際に細孔容積の総和は 1 0 0 % までになるような前記種類の方法を提供する。

40

【 0 0 1 2 】

更に好ましい実施態様において、本発明は、触媒（触媒 3）が、支持体に塗布された、活性金属として周期律表の遷移元素群 V I I I の少なくとも 1 つの金属を単独でかまたは周期律表の遷移元素群 I または V I I の少なくとも 1 つの金属と一緒に、触媒の全質量に対して 0 . 0 1 ~ 3 0 質量 % の量で含有し、この場合この支持体は、少なくとも 0 . 1 nm の平均孔径および最大で $15\text{ m}^2/\text{g}$ の B E T 表面積を有するような上記に定義された 1 つの方法を提供する。使用される支持体は、原理的に巨大細孔を有する全ての支持体、即ち巨大細孔だけを有する支持体ならびに巨大細孔以外に中間細孔および / または微小細孔を有するものであることができる。

50

【 0 0 1 3 】

使用されることができる活性金属は、原理的に周期律表の遷移元素群 V I I I の全ての金属である。好ましくは、活性金属として白金、ロジウム、パラジウム、コバルト、ニッケルもしくはルテニウムまたはこれら 2 つ以上の混合物が使用され；特に好ましくは、活性金属としてルテニウムが使用される。原理的に同様に全て使用可能である周期律表の遷移元素群 I または V I I の金属、或いは遷移元素群 I および V I I の金属の中で、好ましくは、銅および / またはレニウムが使用される。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的のためには、"巨大細孔 (macropores)" および "中間細孔 (mesopores)" の用語は、Pure. Appl. Chem., 46 (1976), 79 の定義のように、即ち直径が 5 0 n m を上 10
廻る細孔 (巨大細孔) または直径が 2 n m ~ 5 0 n m である細孔 (中間細孔) として使用されている。

【 0 0 1 5 】

活性金属含量は、一般にそのつど使用される触媒の全質量に対して、約 0 . 0 1 ~ 約 3 0 質量 %、好ましくは約 0 . 0 1 ~ 約 5 質量 %、殊に約 0 . 1 ~ 約 5 質量 % であり；下記の好ましい触媒 1 ~ 3 に有利に使用される含量は、再びこれらの触媒についての論議において個別的に詳述されるであろう。

【 0 0 1 6 】

本発明の目的に使用される "ベンゼンポリカルボン酸またはその誘導体" の用度は、全てのベンゼンポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト 20
酸、トリメシン酸、ヘミメリト酸およびピロメリト酸、ならびにその誘導体、特にモノエステル、ジエステルならびに場合によってはトリエステルおよびテトラエステル、殊にアルキルエステルおよび無水物を含む。有利に使用される化合物は、下記において "本方法を実施する方法" の項目で再度簡潔に記載される。

【 0 0 1 7 】

ところで、有利に使用される触媒 1 ~ 3 は、下記において詳細に記載される。本明細書中で、ルテニウムは、実施例により活性金属として使用されるが、しかし、以下の記載も本明細書中に定義されたように使用されることができる他の活性金属に適用することができる。

【 0 0 1 8 】

触媒 1

本発明により使用される触媒 1 は、周期律表の遷移元素群 V I I I の少なくとも 1 つの金属および必要に応じて周期律表の遷移元素群 I または V I I の少なくとも 1 つの金属を適 30
当な支持体に塗布することによって工業的に製造されることができる。

【 0 0 1 9 】

金属は、金属塩水溶液中、例えばルテニウム水溶液中への支持体の浸漬、支持体上への適当な金属塩溶液の噴霧または他の適当な方法によって塗布されることができる。周期律表の遷移元素群 I、V I I または V I I I の適当な金属塩は、相応する金属の硝酸塩、ニトロシル硝酸塩、ハロゲン化物、炭酸塩、カルボン酸塩、アセチルアセトン酸塩、クロロ錯 40
体、ニトリト錯体またはアンミン錯体であり、この場合好ましくは、硝酸塩およびニトロシル硝酸塩が記載される。

【 0 0 2 0 】

周期律表の遷移元素群 V I I I の金属だけでなく、さらに支持体に活性金属として塗布された金属をも有する金属の場合には、金属塩または金属塩溶液は、同時にかまたは連続的に塗布されることができる。

【 0 0 2 1 】

金属塩溶液で塗布されたかまたは含浸された支持体は、その後、好ましくは 1 0 0 ~ 1 5 0 で乾燥され、必要に応じて、2 0 0 ~ 6 0 0、好ましくは 3 5 0 ~ 4 5 0 で焼 50
成される。含浸が別々の場合には、触媒は、乾燥され、必要に応じてそれぞれの含浸工程後に上記の記載と同様に焼成される。支持体が活性成分で含浸される程度は、重要ではな

い。

【0022】

塗布され、乾燥され、かつ必要に応じて焼成された支持体は、その後に遊離水素を有するガス流中で約30～600、好ましくは約150～約450で処理することによって活性化される。ガス流は、好ましくは H_2 50～100体積%および N_2 0～50体積%からなる。

【0023】

金属塩溶液は、それぞれ触媒の全質量に対して全活性金属含量が約0.01～約30質量%、好ましくは約0.01～約5質量%、よりいっそう好ましくは約0.01～約1質量%、殊に約0.05～約1質量%である。

10

【0024】

触媒1上の全金属表面積は、好ましくは約0.01～約10 m^2/g 触媒、よりいっそう好ましくは約0.05～約5 m^2/g 触媒、殊に約0.05～約3 m^2/g 触媒である。金属表面積は、J. Lemaitre他, "Characterization of Heterogenous Catalysts", Francis Delanney, Marcel Dekker 編, New York 1984, pp. 310-324によって記載された化学吸着法により測定される。

【0025】

本発明により使用される触媒1において、活性金属と触媒支持体の表面積の比は、好ましくは約0.05未満であり、この場合この下限は、約0.0005である。

【0026】

20

本発明により使用される触媒を製造するために使用されることができると支持材料は、巨大細孔を有し、少なくとも50nm、好ましくは少なくとも約100nm、殊に少なくとも約500nmの平均孔径を有し、BET表面積が最大で30 m^2/g 、好ましくは最大で15 m^2/g 、よりいっそう好ましくは最大で10 m^2/g 、殊に最大で5 m^2/g 、よりいっそう好ましくは最大で3 m^2/g であるものである。支持体の平均孔径は、好ましくは約100nm～約200nm、よりいっそう好ましくは約500nm～約50nmである。支持体の表面積は、好ましくは約0.2～約15 m^2/g 、よりいっそう好ましくは約0.5～約10 m^2/g 、殊に約0.5～約5 m^2/g 、よりいっそう好ましくは約0.5～約3 m^2/g である。

【0027】

30

支持体の表面積は、殊にDIN 66131によるBET法によって N_2 吸着を用いて測定される。平均孔径および粒径分布は、殊にDIN 66133によるHg多孔度測定法によって測定される。

【0028】

支持体の粒径分布は、好ましくはほぼ2モードであり、この場合孔径分布は、最大で約600nmであり、この2モード分布中の約20 μm は、本発明の1つの特殊な実施態様を表わす。

【0029】

更に、好ましくは、1.75 m^2/g の表面積および孔径の2モード分布を有する支持体が記載される。この好ましい支持体の細孔容積は、約0.53ml/gである。

40

【0030】

使用されてよい巨大細孔の支持材料は、例えば活性炭、炭化珪素、酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛またはこれらの2つ以上の混合物であり、この場合好ましくは、酸化アルミニウムおよび二酸化ジルコニウムの使用が記載される。

【0031】

更に、触媒1またはその製造についての詳細は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19624484.6号明細書に見い出すことができ、この刊行物の前記課題についての全記載内容は、参考のために本明細書中に含まれている。

【0032】

50

触媒 2

本発明により使用される触媒 2 は、本明細書中に定義されたように支持体上に活性成分として周期律表の遷移元素群 V I I I の 1 つ以上の金属を有する。好ましくは、ルテニウム、パラジウムおよび / またはロジウムを活性成分として使用することが記載される。

【 0 0 3 3 】

本発明により使用される触媒 2 は、周期律表の遷移元素群 V I I I の活性金属、好ましくはルテニウムまたはパラジウムおよび必要に応じて周期律表の遷移元素群 I または V I I の少なくとも 1 つの金属を適当な支持体に塗布することによって工業的に製造されることができる。塗布は、金属塩水溶液中、例えばルテニウム塩水溶液またはパラジウム塩水溶液中への支持体の浸漬、支持体上への適当な金属塩溶液の噴霧または他の適当な方法によって達成されることができる。金属塩溶液を製造するのに適した金属塩は、相応する金属の硝酸塩、ニトロシル硝酸塩、ハロゲン化物、炭酸塩、カルボン酸塩、アセチルアセトン酸塩、クロロ錯体、ニトリト錯体またはアンミン錯体であり、この場合好ましくは、硝酸塩およびニトロシル硝酸塩が記載される。

10

【 0 0 3 4 】

支持体に塗布された複数の活性金属を有する触媒の場合には、金属塩または金属塩溶液は、同時にかまたは連続的に塗布されることができる。

【 0 0 3 5 】

金属塩溶液で塗布されたかまたは含浸された支持体は、その後に、好ましくは 1 0 0 ~ 1 5 0 で乾燥される。必要に応じて、この支持体は、2 0 0 ~ 6 0 0 、好ましくは 3 5 0 ~ 4 5 0 で焼成されてよい。塗布された支持体は、その後に遊離水素を有するガス流中で約 3 0 ~ 6 0 0 、好ましくは約 1 0 0 ~ 約 4 5 0 、殊に 1 0 0 ~ 3 0 0 で処理することによって活性化される。ガス流は、好ましくは H_2 5 0 ~ 1 0 0 体積 % および N_2 0 ~ 5 0 体積 % からなる。

20

【 0 0 3 6 】

複数の活性金属が支持体に塗布され、塗布が連続的に実施される場合には、支持体は、1 0 0 ~ 1 5 0 で乾燥されてよく、必要に応じてそれぞれ塗布または含浸の後に 2 0 0 ~ 6 0 0 で焼成される。金属塩溶液が支持体に塗布されるかまたは支持体が金属塩溶液で含浸される程度は、重要ではない。

【 0 0 3 7 】

金属塩溶液は、触媒の全質量に対して活性金属含量が約 0 . 0 1 ~ 3 0 質量 %、好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 0 質量 %、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 質量 %、よりいっそう好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 質量 %、殊に約 0 . 3 ~ 1 質量 % であるような量で支持体に塗布される。

30

【 0 0 3 8 】

触媒上の全金属表面積は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 m^2 / g 触媒、特に好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 m^2 / g 触媒、よりいっそう好ましくは 0 . 0 5 ~ 3 m^2 / g 触媒である。金属表面積は、J. Lemaitre 他, "Characterization of Heterogenous Catalysts", Francis Delannay, Marcel Dekker 編, New York 1984, pp. 310-324 に記載された化学吸着法によって測定される。

【 0 0 3 9 】

本発明により使用される触媒 2 において、活性金属と触媒支持体の表面積の比は、約 0 . 3 未満、好ましくは約 0 . 1 未満、殊に約 0 . 0 5 またはそれ以下であり、この場合この下限は、約 0 . 0 0 0 5 である。

40

【 0 0 4 0 】

本発明により使用される触媒 2 を製造するために使用されることができる支持材料は、巨大細孔および中間細孔を有する。

【 0 0 4 1 】

本発明により使用されることができる支持体は、細孔容積の約 5 ~ 約 5 0 %、好ましくは約 1 0 ~ 約 4 5 %、よりいっそう好ましくは約 1 0 ~ 約 3 0 、殊に約 1 5 ~ 約 2 5 % が約 5 0 nm ~ 約 1 0 0 0 0 nm の範囲内の細孔直径を有する巨大細孔によって形成され、か

50

つ細孔容積の約 50 ~ 約 95 %、好ましくは約 55 ~ 約 90 %、よりいっそう好ましくは約 70 ~ 約 90、殊に約 75 ~ 約 85 %が約 2 nm ~ 約 50 nm の細孔直径を有する中間細孔によって形成される孔径分布を有し、この場合には、そのつど細孔容積の総和は、100 %に達する。

【0042】

本発明により使用される支持体の全細孔容積は、約 $0.05 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、殊に約 $0.3 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。本発明により使用される支持体の平均細孔直径は、約 5 ~ 20 nm、好ましくは約 8 ~ 約 15 nm、殊に約 9 ~ 約 12 nm である。

【0043】

支持体の表面積は、好ましくは約 50 ~ 約 500 m^2/g 支持体、よりいっそう好ましくは約 200 ~ 約 350 m^2/g 支持体、殊に約 250 ~ 約 300 m^2/g 支持体である。

【0044】

支持体の表面積は、殊に DIN 66131 による BET 法によって N_2 吸着を用いて測定される。平均孔径および粒径分布は、殊に DIN 66133 による Hg 多孔度測定法によって測定される。

【0045】

触媒の製造において公知の全ての支持材料、即ち上記に定義された孔径分布を有するものは、原理的に使用されてよいが、好ましくは、活性炭、炭化珪素、酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛またはこれらの混合物、よりいっそう好ましくは、酸化アルミニウムおよび二酸化ジルコニウムを含有する巨大細孔の使用が記載される。

【0046】

更に、触媒 2 またはその製造についての詳細は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19624485.4 号明細書に見い出すことができ、この刊行物の前記課題についての全記載内容は、参考のために本明細書中に含まれている。

【0047】

触媒 3

本発明により使用される触媒 3 は、周期律表の遷移元素群 V I I I の活性金属および必要に応じて周期律表の遷移元素群 I または V I I の少なくとも 1 つの金属を適当な支持体に塗布することによって工業的に製造されることができる。塗布は、金属塩水溶液中、例えばルテニウム塩水溶液中への支持体の浸漬、支持体上への適当な金属塩溶液の噴霧または他の適当な方法によって達成されることができる。ルテニウム塩溶液を遷移元素群 I、V I I または V I I I の金属塩として製造するためにルテニウム塩として適している塩は、相応する金属の硝酸塩、ニトロシル硝酸塩、ハロゲン化物、炭酸塩、カルボン酸塩、アセチルアセトン酸塩、クロロ錯体、ニトリト錯体またはアンミン錯体であり；好ましくは、硝酸塩およびニトロシル硝酸塩が記載される。

【0048】

支持体に塗布された複数の金属を有する触媒の場合には、金属塩または金属塩溶液は、同時にまたは連続的に塗布されることができる。

【0049】

ルテニウム塩または金属塩溶液で塗布されたかまたは含浸された支持体は、その後、好ましくは 100 ~ 150 で乾燥され、必要に応じて、200 ~ 600 で焼成される。

【0050】

その後、塗布された支持体は、塗布された支持体を遊離水素を有するガス流中で約 30 ~ 600、好ましくは約 150 ~ 約 450 で処理することによって活性化される。ガス流は、好ましくは H_2 50 ~ 100 体積% および N_2 0 ~ 50 体積% からなる。

【0051】

周期律表の遷移元素群 V I I I の活性金属および遷移元素群 I または V I I の金属の双方を支持体に塗布し、この塗布を連続的に実施する場合には、支持体は、100 ~ 150

10

20

30

40

50

で乾燥されてよく、必要に応じて、それぞれ塗布または含浸の後に、200～600 で焼成される。金属塩溶液が塗布されるかまたは支持体がこの溶液で含浸される程度は、重要ではない。

【0052】

金属塩溶液は、触媒の全質量に対して0.01～30質量%の活性金属が支持体上に存在するような量で支持体に塗布される。この量は、好ましくは0.2～15質量%、特に好ましくは約0.5質量%である。

【0053】

触媒3上の全金属表面積は、好ましくは0.01～10 m²/g 触媒、特に好ましくは0.05～5 m²/g 触媒、殊に触媒1 g 当たり0.05～3 m²である。

10

【0054】

本発明により使用される触媒3を製造するために使用されることができる支持材料は、好ましくは巨大細孔を有し、少なくとも0.1 μm、好ましくは少なくとも0.5 μmの平均孔径および最大で15 m²/g、好ましくは最大で10 m²/g、特に好ましくは最大で5 m²/g、殊に最大で3 m²/gの表面積を有するものである。支持体の平均孔径は、好ましくは0.1～200 μm、殊に0.5～50 μmの範囲内にある。支持体の表面積は、好ましくは0.2～15 m²/g、特に好ましくは0.5～10 m²/g、殊に0.5～5 m²/g、殊に0.5～3 m²/gである。

【0055】

支持体の表面積は、殊にD I N 66131によるB E T法によってN₂吸着を用いて測定される。平均孔径および粒径分布は、殊にD I N 66133によるH g 多孔度測定法によって測定される。支持体の粒径分布は、好ましくはほぼ2モードであり、この場合孔径分布は、最大で約0.6 μmであり、この2モード分布中の約20 μmは、本発明の1つの特殊な実施態様を表わす。

20

【0056】

特に、好ましくは、約1.75 m²/gの表面積および孔径の2モード分布を有する支持体が記載される。この好ましい支持体の細孔容積は、好ましくは約0.53 ml/gである。

【0057】

使用されてよい巨大細孔の支持材料は、例えば活性炭、炭化珪素、酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛またはこれらの2つ以上の混合物を含有する巨大細孔を有する。好ましくは、酸化アルミニウムおよび二酸化ジルコニウムが記載される。

30

【0058】

更に、触媒3またはその製造についての詳細は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19604791.9号明細書に見い出すことができ、この刊行物の前記課題についての全記載内容は、参考のために本明細書中に含まれている。

【0059】

本方法を実施する方法

本発明の方法において、水素化は、一般に約50～250、好ましくは約70～220 で実施される。本明細書中で使用される圧力は、一般に10バールを上廻り、好ましくは約20～約300バールである。

40

【0060】

本発明の方法は、連続的かまたは回分的に実施されることができ、この場合好ましくは、方法を連続的に実施することが記載される。

【0061】

本方法を連続的に実施する場合には、水素化すべきベンゼンポリカルボン酸もしくはエステルまたはこれらの2つ以上の混合物の量は、好ましくは毎時触媒1リットル当たり約0.05～約3 kg、よりいっそう好ましくは毎時触媒1リットルあたり約0.1～約1 kgである。

50

【 0 0 6 2 】

水素化ガスとしては、遊離水素を有しかつ有害な量の触媒毒、例えばCOを含有しない任意のガスを使用することが可能である。例えば、リフォーマー（reformer）からの廃棄ガスが使用されてよい。好ましくは純粋な水素が水素化ガスとして記載される。

【 0 0 6 3 】

本発明の水素化は、溶剤または希釈剤の存在下または不在下で実施されることができ、即ち水素化を溶液中で実施することは、不要である。

【 0 0 6 4 】

しかし、好ましくは、溶剤または希釈剤を使用することが記載される。使用されてよい溶剤または希釈剤は、任意の適当な溶剤または希釈剤である。使用される溶剤または希釈剤が水素化すべきベンゼンポリカルボン酸またはエステルを用いて均質溶液を形成させることができる限り、選択は重要ではない。例えば、溶剤または希釈剤は、水を有していてもよい。

10

【 0 0 6 5 】

適当な溶剤または希釈剤の例は、次のものを含む：

直鎖状または環状エーテル、例えばテトラヒドロフランまたはジオキサン、ならびに脂肪族アルコール、この場合アルキル基は、好ましくは1～10個の炭素原子、殊に3～6個の炭素原子を有する。

【 0 0 6 6 】

有利に使用されるアルコールの例は、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールおよびn-ヘキサノールである。

20

【 0 0 6 7 】

前記の溶剤もしくは希釈剤または他の溶剤もしくは希釈剤の混合物は、同様に使用されてよい。

【 0 0 6 8 】

使用される溶剤または希釈剤の量は、任意の特殊な方法で制限されておらず、要件に依存して自由に選択されてよい。しかし、好ましくは、水素化すべきベンゼンポリカルボン酸またはエステルの濃度10～70質量%の溶液を生じる量が記載される。

【 0 0 6 9 】

本発明の方法において、特に好ましくは、必要に応じて他の溶剤または希釈剤以外に、水素化で形成された生成物、即ち相応するシクロヘキサン誘導体を溶剤として使用されることが記載される。任意の場合には、本方法で形成された生成物の一部は、なお水素化すべきベンゼンポリカルボン酸またはその誘導体と混合されてよい。溶液または希釈剤として混合される反応生成物の量は、好ましくは水素化すべき化合物の質量の1～30倍、特に好ましくは5～20倍、殊に5～10倍である。

30

【 0 0 7 0 】

上記したように、本発明の目的のために使用される“ベンゼンポリカルボン酸またはその誘導体”の用語は、それぞれベンゼンポリカルボン酸それ自体およびその誘導体、特にモノエステル、ジエステルまたは可能な場合にトリエステルもしくはテトラエステルならびにベンゼンポリカルボン酸の無水物の双方を含む。使用されるエステルは、アルキルエステル、シクロアルキルエステルおよびアルコキシアルキルエステルであり、この場合アルキル基、シクロアルキル基およびアルコキシアルキル基は、一般に1～30個、好ましくは2～20個、特に好ましくは3～18個の炭素原子を有し、分枝鎖状であっても線状であってもよい。

40

【 0 0 7 1 】

詳細な例は、次の通りである：

アルキルテレフタレート、例えばモノメチルテレフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジ-n-プロピルテレフタレート、ジ-n-ブチルテレフタレート、ジ-第三ブチルテレフタレート、ジイソブチルテレフタレート、テレフタル酸のモノグリコールエステル、テレフタル酸のジグリコールエステル、ジ-n-オクチルテレフ

50

タレート、ジイソオクチルテレフタレート、モノ - 2 - エチルヘキシルテレフタレート、ジ - 2 - エチルヘキシルテレフタレート、ジ - n - ノニルテレフタレート、ジイソオクチルテレフタレート、ジ - n - デシルテレフタレート、ジ - n - ウンデシルテレフタレート、ジイソデシルテレフタレート、ジイソドデシルテレフタレート、ジ - n - オクタデシルテレフタレート、ジイソオクタデシルテレフタレート、ジ - n - エイコシルテレフタレート、モノシクロヘキシルテレフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート；

アルキルフタレート、例えばモノメチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジ - n - プロピルフタレート、ジ - n - ブチルフタレート、ジ - 第三ブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、フタル酸のモノグリコールエステル、フタル酸のジグリコールエステル、ジ - n - オクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート、ジ - n - ノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジ - n - デシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ - n - ウンデシルフタレート、ジイソドデシルフタレート、ジ - n - オクタデシルフタレート、ジイソオクタデシルフタレート、ジ - n - エイコシルフタレート、モノシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート；

アルキルイソフタレート、例えばモノメチルイソフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジ - n - プロピルイソフタレート、ジ - n - ブチルイソフタレート、ジ - 第三ブチルイソフタレート、ジイソブチルイソフタレート、イソフタル酸のモノグリコールエステル、イソフタル酸のジグリコールエステル、ジ - n - オクチルイソフタレート、ジイソオクチルイソフタレート、ジ - 2 - エチルヘキシルイソフタレート、ジ - n - ノニルイソフタレート、ジイソノニルイソフタレート、ジ - n - デシルイソフタレート、ジイソデシルイソフタレート、ジ - n - ウンデシルイソフタレート、ジイソドデシルイソフタレート、ジ - n - オクタデシルイソフタレート、ジイソオクタデシルイソフタレート、ジ - n - エイコシルイソフタレート、モノシクロヘキシルイソフタレート、ジシクロヘキシルイソフタレート；

アルキルトリメリテート、例えばモノメチルトリメリテート、ジメチルトリメリテート、ジエチルトリメリテート、ジ - n - プロピルトリメリテート、ジ - n - ブチルトリメリテート、ジ - 第三ブチルトリメリテート、ジイソブチルトリメリテート、トリメリット酸のモノグリコールエステル、トリメリット酸のジグリコールエステル、ジ - n - オクチルトリメリテート、ジイソオクチルトリメリテート、ジ - 2 - エチルヘキシルトリメリテート、ジ - n - ノニルトリメリテート、ジイソノニルトリメリテート、ジ - n - デシルトリメリテート、ジイソデシルトリメリテート、ジ - n - ウンデシルトリメリテート、ジイソドデシルトリメリテート、ジ - n - オクタデシルトリメリテート、ジイソオクタデシルトリメリテート、ジ - n - エイコシルトリメリテート、モノシクロヘキシルトリメリテート、ジシクロヘキシルトリメリテートおよびトリメチルトリメリテート、トリエチルトリメリテート、トリ - n - プロピルトリメリテート、トリ - n - ブチルトリメリテート、トリ - 第三ブチルトリメリテート、トリイソブチルトリメリテート、トリメリット酸のトリグリコールエステル、トリ - n - オクチルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、トリ - 2 - エチルヘキシルトリメリテート、トリ - n - ノニルトリメリテート、トリイソドデシルトリメリテート、トリ - n - ウンデシルトリメリテート、トリイソドデシルトリメリテート、トリ - n - オクタデシルトリメリテート、トリイソオクタデシルトリメリテート、トリ - n - エイコシルトリメリテート、トリシクロヘキシルトリメリテート；

アルキルトリメザート (alkyl trimesate)、例えばモノメチルトリメザート、ジメチルトリメザート、ジエチルトリメザート、ジ - n - プロピルトリメザート、ジ - n - ブチルトリメザート、ジ - 第三ブチルトリメザート、ジイソブチルトリメザート、トリメシン酸のモノグリコールエステル、トリメシン酸のジグリコールエステル、ジ - n - オクチルトリメザート、ジイソオクチルトリメザート、ジ - 2 - エチルヘキシルトリメザート、ジ - n - ノニルトリメザート、ジイソノニルトリメザート、ジ - n - デシルトリメザート、ジイソデシルトリメザート、ジ - n - ウンデシルトリメザート、ジイソドデシルトリメザート、ジ - n - オクタデシルトリメザート、ジイソオクタデシルトリメザート、ジ - n - エ

10

20

30

40

50

イコシルトリメザート、モノシクロヘキシルトリメザート、ジシクロヘキシルトリメザートならびにトリメチルトリメザート、トリエチルトリメザート、トリ - n - プロピルトリメザート、トリ - n - ブチルトリメザート、トリ - 第三ブチルトリメザート、トリイソブチルトリメザート、トリメシンのトリグリコールエステル、トリ - n - オクチルトリメザート、トリイソオクチルトリメザート、トリ - 2 - エチル - ヘキシルトリメザート、トリ - n - ノニルトリメザート、トリイソドデシルトリメザート、トリ - n - ウンデシルトリメザート、トリイソドデシルトリメザート、トリ - n - オクタデシルトリメザート、トリイソオクタデシルトリメザート、トリ - n - エイコシルトリメザート、トリシクロヘキシルトリメザート；

アルキルヘミメリテート、例えばモノメチルヘミメリテート、ジメチルヘミメリテート、ジエチルヘミメリテート、ジ - n - プロピルヘミメリテート、ジ - n - ブチルヘミメリテート、ジ - 第三ブチルヘミメリテート、ジイソブチルヘミメリテート、ヘミメリト酸のモノグリコールエステル、ヘミメリト酸のジグリコールエステル、ジ - n - オクチルヘミメリテート、ジイソオクチルヘミメリテート、ジ - 2 - エチルヘキシルヘミメリテート、ジ - n - ノニルヘミメリテート、ジイソノニルヘミメリテート、ジ - n - デシルヘミメリテート、ジイソデシルヘミメリテート、ジ - n - ウンデシルヘミメリテート、ジイソドデシルヘミメリテート、ジ - n - オクタデシルヘミメリテート、ジイソオクタデシルヘミメリテート、ジ - n - エイコシルヘミメリテート、モノシクロヘキシルヘミメリテート、ジシクロヘキシルヘミメリテートならびにトリメチルヘミメリテート、トリエチルヘミメリテート、トリ - n - プロピルヘミメリテート、トリ - n - ブチルヘミメリテート、トリ - 第三ブチルヘミメリテート、トリイソブチルヘミメリテート、ヘミメリト酸のトリグリコールエステル、トリ - n - オクチルヘミメリテート、トリイソオクチルヘミメリテート、トリ - 2 - エチルヘキシルヘミメリテート、トリ - n - ノニルヘミメリテート、トリイソドデシルヘミメリテート、トリ - n - ウンデシルヘミメリテート、トリイソドデシルヘミメリテート、トリ - n - オクタデシルヘミメリテート、トリイソオクタデシルヘミメリテート、トリ - n - エイコシルヘミメリテート、トリシクロヘキシルヘミメリテート；

アルキルピロメリテート、例えばモノメチルピロメリテート、ジメチルピロメリテート、ジエチルピロメリテート、ジ - n - プロピルピロメリテート、ジ - n - ブチルピロメリテート、ジ - 第三ブチルピロメリテート、ジイソブチルピロメリテート、ピロメリト酸のモノグリコールエステル、ピロメリト酸のジグリコールエステル、ジ - n - オクチルピロメリテート、ジイソオクチルピロメリテート、ジ - 2 - エチルヘキシルピロメリテート、ジ - n - ノニルピロメリテート、ジイソノニルピロメリテート、ジ - n - デシルピロメリテート、ジイソデシルピロメリテート、ジ - n - ウンデシルピロメリテート、ジイソドデシルピロメリテート、ジ - n - オクタデシルピロメリテート、ジイソオクタデシルピロメリテート、ジ - n - エイコシルピロメリテート、モノシクロヘキシルピロメリテート、トリメチルピロメリテート、トリエチルピロメリテート、トリ - n - プロピルピロメリテート、トリ - n - ブチルピロメリテート、トリ - 第三ブチルピロメリテート、トリイソブチルピロメリテート、ピロメリト酸のトリグリコールエステル、トリ - n - オクチルピロメリテート、トリイソオクチルピロメリテート、トリ - 2 - エチルヘキシルピロメリテート、トリ - n - ノニルピロメリテート、トリイソドデシルピロメリテート、トリ - n - ウンデシルピロメリテート、トリイソドデシルピロメリテート、トリ - n - オクタデシルピロメリテート、トリイソオクタデシルピロメリテート、トリ - n - エイコシルピロメリテート、トリシクロヘキシルピロメリテートならびにテトラメチルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート、テトラ - n - プロピルピロメリテート、テトラ - n - ブチルピロメリテート、テトラ - 第三ブチルピロメリテート、テトライソブチルピロメリテート、ピロメリト酸のテトラグリコールエステル、テトラ - n - オクチルピロメリテート、テトライソオクチルピロメリテート、テトラ - 2 - エチルヘキシルピロメリテート、テトラ - n - ノニルピロメリテート、テトライソドデシルピロメリテート、テトラ - n - ウンデシルピロメリテート、テトライソドデシルピロメリテート、テトラ - n - オクタデシルピロメリテート、テトライソオクタデシルピロメリテート、テトラ - n - エイコシルピロメリテート

10

20

30

40

50

、テトラシクロヘキシルピロメリテート；

フタル酸無水物、トリメリト酸無水物、ヘミメリト酸無水物およびピロメリト酸無水物。

【 0 0 7 2 】

勿論、前記化合物の 2 つ以上の混合物を使用することもできる。

【 0 0 7 3 】

本発明により得られるような生成物は、相応するシクロヘキサンポリカルボン酸またはシクロヘキサンポリカルボン酸誘導体である。

【 0 0 7 4 】

更に、本発明は、次の新規のシクロヘキサンポリカルボン酸またはシクロヘキサンポリカルボン酸誘導体、例えば：

ケミカルアブストラクツ登録番号（以下：CAS No.）8 4 7 7 7 - 0 6 - 0 を有するジ（イソペンチル）フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸ジ（イソペンチル）エステル；

CAS No. 7 1 8 8 8 - 8 9 - 6 を有するジ（イソヘプチル）フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸ジ（イソヘプチル）エステル；

CAS No. 6 8 5 1 5 - 4 8 - 0 を有するジ（イソノニル）フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸ジ（イソノニル）エステル；

n - ブテンを基礎とするCAS No. 2 8 5 5 3 - 1 2 - 0 を有するジ（イソノニル）フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸ジ（イソノニル）エステル；

イソブテンを基礎とするCAS No. 2 8 5 5 3 - 1 2 - 0 を有するジ（イソノニル）フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸ジ（イソノニル）エステル；

CAS No. 6 8 5 1 5 - 4 6 - 8 を有するジ（ノニル）フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサンジカルボン酸の 1 , 2 - ジ - C₉ - エステル；

CAS No. 6 8 5 1 5 - 4 9 - 1 を有するジ（イソデシル）フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸ジ（イソデシル）エステル；

CAS No. 6 8 5 1 5 - 4 2 - 4 を有する相応するフタル酸エステルを水素化することによって得ることができるシクロヘキサンジカルボン酸の 1 , 2 - ジ - C₇₋₁₁ - エステル；

次のCAS Nos.：

1 1 1 3 8 1 - 8 9 - 6、

1 1 1 3 8 1 - 9 0 - 9、

1 1 1 3 8 1 - 9 1 - 0、

6 8 5 1 5 - 4 4 - 6、

6 8 5 1 5 - 4 5 - 7 および

3 6 4 8 - 2 0 - 7

を有するジ - C₇₋₁₁ - フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサンジカルボン酸の 1 , 2 - ジ - C₇₋₁₁ - エステル；

CAS No. 9 8 5 1 5 - 4 3 - 5 を有するジ - C₉₋₁₁ - フタレートの水素化することによって得ることができるシクロヘキサンジカルボン酸の 1 , 2 - ジ - C₉₋₁₁ - エステル；

本質的にジ - (2 - プロピルヘプチル) フタレートから構成されている、ジ（イソデシル）フタレートの水素化することによって得ることができる、1 , 2 - ジ（イソデシル）シクロヘキサンジカルボン酸エステル；

分枝鎖状 C₇₋₉ - アルキルエステル基および線状 C₇₋₉ - アルキルエステル基を有する相応するフタル酸エステルを水素化することによって得ることができる 1 , 2 - ジ - C₇₋₉ - シクロヘキサンジカルボン酸エステルに関し；例えば、出発物質として使用されてよいそれぞれのフタル酸エステルは、次のCAS Nos. を有している：

CAS No. 1 1 1 3 8 1 - 8 9 - 6 を有するジ - $C_{7,9}$ - アルキルフタレート ;
CAS No. 6 8 5 1 5 - 4 4 - 6 を有するジ - C_7 - アルキルフタレート ; および
CAS No. 6 8 5 1 5 - 4 5 - 7 を有するジ - C_9 - アルキルフタレート。

【 0 0 7 5 】

更に、本発明は、プラスチック中の可塑剤としてのシクロヘキサンポリカルボン酸エステル、殊に本発明による方法を用いて得られたシクロヘキサンポリカルボン酸エステルの使用をも提供する。この場合、好ましくは、一般に 3 ~ 1 8 個の炭素原子を有するアルキル基を含有するジエステルおよびトリエステルが記載され、特に好ましくは、3 ~ 1 8 個の炭素原子を有する上記の個々に挙げられたエステルが記載される。

【 0 0 7 6 】

よりいっそう好ましくは、相応するフタレートを水素化することによって得ることができるような上記に説明した 1 , 2 - シクロヘキサンジカルボン酸の新規の C 5 - エステル、C 7 - エステル、C 9 - エステル、C 1 0 - エステル、C 7 ~ 1 1 - エステル、C 9 ~ 1 1 - エステルおよび C 7 ~ 9 - エステル、さらに好ましくは商品名ジェイフレックス (Jayflex) DINP (CAS No. 68515-48-0)、ジェイフレックス (Jayflex) DIDP (CAS No. 68515-49-1)、パラチノール (Palatinol) 9-P、ヴェスチノール (Vestinol) 9 (CAS No. 28553-12-0)、TOTM-I (CAS No. 3319-31-1)、リンプラスト (Linplast) 68-TM およびパラチノール (Palatinol) N (CAS No. 28553-12-0) を有する商業的に入手可能なベンゼンポリカルボン酸エステルの水素化生成物は、プラスチック中で可塑剤として使用される。更に、これらの中で、前記化合物またはその混合物、例えば P V C、P V B ならびに P V A c をプラスチック質量中の可塑剤として使用することは、好ましい。

【 0 0 7 7 】

今まで主として可塑剤として使用されたフタレートと比較して、シクロヘキサンポリカルボン酸 (誘導体) は、本発明により使用されたように、低い密度および粘度を示し、例えば可塑剤としての相応するフタレートの使用と比較した場合に、プラスチックの低温での可撓性 (常温可撓性) の改善を導き、他面、ショアー A 硬度および生じるプラスチックの機械的性質のような性質は、フタレートの使用から生じるようなものと同一である。更に、本発明によるシクロヘキサンポリカルボン酸 (誘導体) は、乾式配合物中での改善された処理可能性およびその結果としての高い生産速度を示す。プラスチック加工において、常用のフタレートと比較した場合には、低い粘度に貢献するという利点を示す。

【 0 0 7 8 】

本発明の方法は、幾つかの例につき下記に示されている。

【 0 0 7 9 】

実施例

触媒製造の例

4 mm の押出品の形でありかつ 2 3 8 m² / g の B E T 表面積および 0 . 4 5 m l / g の細孔容積を有する中間細孔 / 巨大細孔の酸化アルミニウム支持体を、0 . 8 質量 % の濃度を有する硝酸ルテニウム (I I I) 水溶液で含浸した。支持体の細孔 0 . 1 5 m l / g (全細孔容積の約 3 3 %) は、5 0 n m ~ 1 0 0 0 0 n m の範囲内の細孔直径を有し、支持体の細孔 0 . 3 0 m l / g (全細孔容積の約 6 7 %) は、2 n m ~ 5 0 n m の範囲内の細孔直径を有していた。含浸の間に支持体によって吸収された溶液の容量は、使用された支持体の細孔容積にほぼ対応した。

【 0 0 8 0 】

その後、硝酸ルテニウム (I I I) 水溶液で含浸された支持体を 1 2 0 ° で乾燥させ、水素流中で 2 0 0 ° で活性化 (還元) した。こうして製造された触媒は、触媒の質量に対してルテニウム 0 . 0 5 質量 % を含有していた。

【 0 0 8 1 】

例 1

3 0 0 m l の圧力型反応器中で、触媒製造の例に記載されたような R u 触媒 1 0 g を触媒用バスケットインサート (catalyst basket insert) 中に置き、ジイソオクチルフタレー

10

20

30

40

50

ト 197 g (0.5 モル) を添加した。水素化を純粋な水素を用いて 80 および 200 パールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで (4 時間) 連続させた。その後に、反応器をガス抜きした。ジイソオクチルフタレートの変換率は、100%であった。ジイソオクチルヘキサヒドロフタレートの収率は、使用されたジイソオクチルフタレートの全体量に対して 99.7%であった。

【0082】

例 2

300 ml の圧力型反応器中で、Ru 触媒 10 g を触媒用バスケットインサート中に置き、ジイソノニルフタレート 194 g (0.46 モル) を添加した。水素化を純粋な水素を用いて 80 および 100 パールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで (14 時間) 連続させた。その後に、反応器をガス抜きした。ジイソノニルフタレートの変換率は、100%であった。ジイソノニルヘキサヒドロフタレートの収率は、使用されたジイソノニルフタレートの全体量に対して 99.5%であった。

10

【0083】

例 3

300 ml の圧力型反応器中で、触媒製造の例に記載されたような Ru 触媒 10 g を触媒用バスケットインサート中に置き、ジイソドデシルフタレート 195 g (0.39 モル) を添加した。水素化を純粋な水素を用いて 80 および 200 パールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで (4 時間) 連続させた。その後に、反応器をガス抜きした。ジイソドデシルフタレートの変換率は、100%であった。ジイソドデシルヘキサヒドロフタレートの収率は、使用されたジイソドデシルフタレートの全体量に対して 99.5%であった。

20

【0084】

例 4

300 ml の圧力型反応器中で、Ru 触媒 10 g を触媒用バスケットインサート中に置き、THF 100 g 中に溶解されたジメチルイソフタレート 38.4 g (0.2 モル) を添加した。水素化を純粋な水素を用いて 80 および 200 パールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。ジメチルイソフタレートの変換率は、95.3%であった。ジメチルヘキサヒドロイソフタレートの収率は、95.3%であった。

30

【0085】

例 5

300 ml の圧力型反応器中で、Ru 触媒 10 g を触媒用バスケットインサート中に置き、THF 100 g 中に溶解されたトリメチルトリメザート 25.2 g (0.1 モル) を添加した。水素化を純粋な水素を用いて 120 および 200 パールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。トリメチルトリメザートの変換率は、97%であった。トリメチルヘキサヒドロトリメザートの収率は、93%であった。

【0086】

例 6

300 ml の圧力型反応器中で、Ru 触媒 10 g を触媒用バスケットインサート中に置き、THF 100 g 中に溶解されたトリメチルトリメリテート 25.2 g (0.1 モル) を添加した。水素化を純粋な水素を用いて 120 および 200 パールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。トリメチルトリメリテートの変換率は、35%であった。トリメチルヘキサヒドロトリメリテートの収率は、33%であった。

40

【0087】

例 7

300 ml の圧力型反応器中で、Ru 触媒 10 g を触媒用バスケットインサート中に置き、THF 100 g 中に溶解されたテトラメチルピロメリテート 10.0 g (0.03 モル)

50

）を添加した。水素化を純粋な水素を用いて 80 および 200 バールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。テトラメチルピロメリテートの変換率は、45%であった。テトラメチルヘキサヒドロピロメリテートの収率は、44%であった。

【0088】

例 8

1.2 1の圧力型反応器中で、裏付けRu触媒53gを触媒用バスケットインサート中に置き、ジェイフレックス(Jayflex) DINP 800g(1.9モル)(CAS No. 68515-48-0)を添加した。水素化を純粋な水素を用いて80 および200バールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで(6時間)連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。ジェイフレックスDINPの変換率は、100%であった。相応するシクロヘキサンジカルボン酸エステルの収率は、添加されたジェイフレックスDINPの全体量に対して99.5%であった。

10

【0089】

例 9

0.3 1の圧力型反応器中で、裏付けRu触媒10gを触媒用バスケットインサート中に置き、パラチノ(Palatino) 9-P 150g(0.35モル)を添加した。水素化を純粋な水素を用いて120 および200バールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで(2時間)連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。パラチノ9-P(1,2-ジ(ノニル、線状および分枝鎖状)ベンゼンジカルボン酸エステル)の変換率は、100%であった。相応するシクロヘキサンジカルボン酸エステルの収率は、使用されたパラチノ9-Pの全体量に対して99.4%であった。

20

【0090】

例 10

1.2 1の圧力型反応器中で、裏付けRu触媒53gを触媒用バスケットインサート中に置き、ヴェスチノール(Vestinol) 9 780g(1.87モル)(CAS No. 28553-12-0)を添加した。水素化を純粋な水素を用いて120 および200バールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで(4時間)連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。相応するシクロヘキサンジカルボン酸エステルの変換率は、使用されたヴェスチノール9の全体量に対して99.4%であった。

30

【0091】

例 11

1.2 1の圧力型反応器中で、裏付けRu触媒53gを触媒用バスケットインサート中に置き、ジェイフレックス(Jayflex) DIDP 760g(1.7モル)(CAS No. 68515-49-1)を添加した。水素化を純粋な水素を用いて80 および200バールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで(10時間)連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。ジェイフレックスDIDPの変換率は、100%であった。相応するシクロヘキサンジカルボン酸エステルの収率は、使用されたジェイフレックスDIDPの全体量に対して99.5%であった。

【0092】

40

例 12

1.2 1の圧力型反応器中で、裏付けRu触媒53gを触媒用バスケットインサート中に置き、TOTM-I 800g(1.56モル)(1,2,4-トリ(2-エチルヘキシル)ベンゼントリカルボン酸エステル)を添加した。水素化を純粋な水素を用いて100 および200バールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで(20時間)連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。TOTM-Iの変換率は、95%であった。相応するシクロヘキサンジカルボン酸エステルの収率は、使用されたTOTM-Iの全体量に対して94%であった。

【0093】

例 13

50

300 ml の圧力型反応器中で、裏付け Ru 触媒 10 g を触媒用バスケットインサート中に置き、リンプラスト (Linplast) 68-TM 150 g (0.32 モル) (1, 2, 4 - トリ (線状 C_{6-8} - アルキル) ベンゾールトリカルボン酸エステル) を添加した。水素化を純粋な水素を用いて 120 および 200 バールの一定の圧力で実施した。水素化を水素がもはや吸収されなくなるまで (11 時間) 連続させ、その後に、反応器をガス抜きした。リンプラスト 68-TM の変換率は、100 % であった。相応するシクロヘキサンジカルボン酸エステルの収率は、使用されたリンプラスト 68-TM の全体量に対して 99.2 % であった。

【0094】

例 14

30 mm の内径および 2.2 m の長さを有する鋼製の垂直型高圧管を裏付け Ru 触媒 1.4 l で充填した。スラリー法で、パラチノール (Palatinol) N 0.45 kg/h (CAS No. 28553-12-0) を純粋な水素と一緒に底部から上面へ反応器を通して 125 の平均温度および 200 バールの圧力で圧送した。高圧反応器からの退去後、反応生成物の一部を新しいパラチノール N と一緒に反応器中に再装入し、一方で残留反応生成物を容器中でガス抜きした。ガス消費量を制御しながら、水素化を理論的に必要とされる水素の 20 % 過剰量を用いて実施した。反応生成物のガスクロマトグラフィー分析により、パラチノール N は、99.5 % の程度反応したことを示した。相応するシクロヘキサンジカルボン酸エステルを 99.2 % の選択率で得た。残留するパラチノール 0.5 % を反応生成物から除去するために、このパラチノールを反応器を通して底部から上面へ 1 kg/h の量で圧送し、生成物を容器中でガス抜きした。水素の添加を上記の記載と同様に連続させた。その後、パラチノール N は生成物中で見出さなかった。第 2 の水素化後の相応するシクロヘキサンジカルボン酸エステルに関連する選択率は、99 % であった。副成分として、低沸点成分約 1 % (シクロヘキサンジカルボン酸エステルと比較してより低い沸点を有する成分) が見い出された。これらの成分を蒸発蒸留により 170 および 50 ミリバールの圧力で還元した。生成物は、後処理後にシクロヘキサンジカルボン酸エステル 99.7 % から構成されていた。

10

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 メラニー ブルンナー
ドイツ連邦共和国 シッファーシュタット アントン - ブルックナー - シュトラーセ 10
- (72)発明者 アルント ベトヒャー
ドイツ連邦共和国 フランケンタール カロリーネンシュトラーセ 24
- (72)発明者 ボリス ブライトシャイデル
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ トリフェルスリング 61アー
- (72)発明者 クラウス ハルブリッター
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ライスベルク 32
- (72)発明者 ヨッヘム ヘンケルマン
ドイツ連邦共和国 マンハイム パッサーマンシュトラーセ 25
- (72)発明者 リュシアン ティル
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ ルーヴェルシュトラーセ 1
- (72)発明者 ロルフ ピンコス
ドイツ連邦共和国 パート デュルクハイム ビルケンタール 3アー

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開昭54-163554(JP,A)
特開平08-325201(JP,A)
特開昭58-198439(JP,A)
特表平07-507041(JP,A)
特開平06-321852(JP,A)
特表平08-511775(JP,A)
特表平08-511531(JP,A)
特開平06-184041(JP,A)
米国特許第03334149(US,A)
国際公開第97/010202(WO,A1)
特開昭49-108002(JP,A)
特開平02-265647(JP,A)
特開平07-011074(JP,A)
特開平06-306252(JP,A)
米国特許第02070770(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 67/303
C07C 69/75