

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-127361

(P2008-127361A)

(43) 公開日 平成20年6月5日(2008.6.5)

(51) Int.Cl.

C07C 69/14 (2006.01)
C07C 69/78 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
C07C 69/58 (2006.01)
C07C 69/587 (2006.01)

F 1

C07C 69/14
C07C 69/78
C07C 69/24
C07C 69/58
C07C 69/587

テーマコード(参考)

4H006
4H039

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2006-316334 (P2006-316334)

(22) 出願日

平成18年11月22日 (2006.11.22)

(71) 出願人 592135041

小倉合成工業株式会社
福岡県北九州市小倉北区東港1丁目4番8号

(71) 出願人 306002825

有限会社 ナコス研究所
東京都目黒区柿の木坂1丁目17番1号
4A

(74) 代理人 100095603

弁理士 榎本 一郎

(72) 発明者 蝶▲崎▼ 修徳
福岡県北九州市小倉北区東港1丁目4番8号 小倉合成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル化合物

(57) 【要約】

【課題】エステル化反応時間が短く省エネルギー性や生産性に優れるとともに、耐加水分解性に優れ、長期使用性及び長期保存性に優れているため、圧延油、切削油、さび止め添加剤、プレス加工油、自動車エンジンオイル基油、難燃性作動油基油、ギヤ油、金属加工油、酸化防止剤、油性向上剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、クリーム基剤、光沢剤、保湿剤、湿潤・浸透剤、乳化剤、増粘剤、軟こう基剤、抗菌剤、乳化剤、レベリング剤、たれ防止剤、ブラッシング剤、プロッキング剤、可塑剤、湿潤剤、消泡剤、乳化・分散剤等の様々な工業分野にて幅広く使用することができ汎用性にも優れるエステル化合物を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明のエステル化合物は、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ で表される7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンと有機カルボン酸から得られた構成を備える。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{C}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ で表される
7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペンタデカンと有機カルボン酸から得られたことを特徴とするエステル化合物。

【請求項 2】

前記 7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペンタデカンが、2 - オクタノールを、アルカリ性物質からなる触媒及び金属触媒の存在下で加熱還流し縮合させ反応物を得た後、前記反応物を水素化して得られたことを特徴とする請求項 1 に記載のエステル化合物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なエステル化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、エステル化合物は、繊維工業においては紡糸・紡績油剤、編立油剤、ソーピング剤、防水剤、柔軟仕上剤など、ゴム・プラスチック工業においては可塑剤、滑剤、酸化防止剤、離型剤、帯電防止剤、ゴム加工助剤、共重合モノマーなど、ポリウレタン工業においては改質剤、整泡剤、滑剤、離型剤、可塑剤など、鉄鋼・金属工業においては圧延油、切削油、さび止め添加剤、プレス加工油など、潤滑油工業においては自動車エンジンオイル基油、難燃性作動油基油、ギヤ油、金属加工油、酸化防止剤、油性向上剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤など、化粧品工業においてはクリーム基剤、光沢剤、保湿剤、湿潤・浸透剤、乳化剤、増粘剤など、医薬品工業においては座薬基剤、軟こう基剤、抗菌剤、乳化剤など、塗料・インキ・顔料工業においてはレベリング剤、たれ防止剤、ブラッシング剤、プロッキング剤、飛散防止剤、顔料表面処理剤、可塑剤、湿潤剤、消泡剤、乳化・分散剤など、土木・建築工業においてはコンクリート、ALC板、石膏ボード等の防水剤、防錆剤、はく離剤、離型剤、アスファルト乳剤など、様々な工業分野にて幅広く使用されている。

20

上記各工業分野にて使用されるエステル化合物は、例えば、鉄鋼・金属工業における圧延油や切削油、化粧品工業における乳化剤等のように、水や大気中の水分と常に接触しているため、経時的に加水分解され、エステル化合物の特性が経時に損なわれるという問題があった。

30

そこで、水分との接触によって特性が経時劣化するのを防止するため、耐加水分解性に優れたエステル化合物が要求されている。

耐加水分解性を改善した従来のエステル化合物としては、(特許文献 1) に「炭素数 13 以上の三級カルボン酸とネオペンチルグリコール等のヒンダードアルコールから得られる炭素数 13 以上の三級カルボン酸エステル化合物」が開示されている。

【特許文献 1】特開平 9 - 301919 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら上記従来の技術においては、以下のような課題を有していた。

(1) (特許文献 1) に開示のエステル化合物は、耐加水分解性に優れているが、位が 4 級炭素のヒンダードアルコールがアルコール成分として使用されていることから、エステル化が容易に進まず、目的とするエステルを得るのに長時間の反応を要し省エネルギー性に欠けるとともに生産性に欠けるという課題を有していた。

(2) また、反応を十分進めるために多量のエステル化触媒を添加しなければならないため、得られたエステル中に触媒が多く残留し、エステル本来の性質が損なわれ易いという課題を有していた。

【0004】

50

本発明は上記従来の課題を解決するもので、エステル化反応時間が短く省エネルギー性や生産性に優れるとともに、耐加水分解性に優れ、長期使用性及び長期保存性に優れているため、圧延油、切削油、さび止め添加剤、プレス加工油、自動車エンジンオイル基油、難燃性作動油基油、ギヤ油、金属加工油、酸化防止剤、油性向上剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、クリーム基剤、光沢剤、保湿剤、湿潤・浸透剤、乳化剤、増粘剤、軟こう基剤、抗菌剤、乳化剤、レベリング剤、たれ防止剤、ブラッシング剤、プロッキング剤、可塑剤、湿潤剤、消泡剤、乳化・分散剤等の様々な工業分野にて幅広く使用することができ汎用性にも優れるエステル化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記従来の課題を解決するために本発明のエステル化合物は、以下の構成を有している。

本発明の請求項1に記載のエステル化合物は、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ で表される7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンと有機カルボン酸から得られた構成を有している。

この構成により、以下のような作用が得られる。

(1) エステル化反応時間が短く省エネルギー性や生産性に優れるとともに、高い耐加水分解性を有することから、特性が経時劣化し難く長期保存性にも優れる。この優れた性質は、本発明者らがエステル化合物の原料となるアルコールについて鋭意検討した結果、7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンを原料として用いた場合に初めて見出したものである。このため、水や大気中の水分と接触した雰囲気下で使用される圧延油、切削油、さび止め添加剤、プレス加工油、自動車エンジンオイル基油、難燃性作動油基油、ギヤ油、金属加工油、酸化防止剤、油性向上剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、クリーム基剤、光沢剤、保湿剤、湿潤・浸透剤、乳化剤、増粘剤、軟こう基剤、抗菌剤、乳化剤、レベリング剤、たれ防止剤、ブラッシング剤、プロッキング剤、可塑剤、湿潤剤、消泡剤、乳化・分散剤等として好適に使用することができる。

【0006】

ここで、エステル化合物の原料の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ で表される7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンは、2-オクタノールのゲルベ反応により得られるゲルベアルコールである。2-オクタノールとして、ひまし油中のリシノール酸のアルカリ分解により得られるアルコールを用いると、その入手は容易であり、石油化学由来の化合物ではなく、トウゴマの種子を圧搾して得られるヒマシ油やリシノール酸からの植物由来の化合物なので省資源性に優れるとともに環境保全性に優れている。

【0007】

7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンは、2-オクタノールをアルカリ性物質からなる触媒及び金属触媒の存在下で加熱縮合させることで、2-オクタノールを二量化させ反応物を得ることで製造できる。

これにより、以下のような作用が得られる。

(1) 2-オクタノールをアルカリ性物質からなる触媒及び金属触媒の存在下で加熱縮合させると、ゲルベ反応によって2-オクタノール2分子から水が除去され1分子の二量化アルコールを含む反応物が得られるので低コストで量産が可能である。

(2) 原料の2-オクタノールは第二級アルコールにも関わらず、ゲルベ反応によって得られた二量化アルコールは一種類のみの化学構造式を有していることがわかった。このため、分離・精製の必要がなく純度の高い二量化アルコールの量産化を可能にすることができる。

【0008】

アルカリ性物質からなる触媒としては、金属ナトリウム、ナトリウムアルコラート、水酸化ナトリウム、金属カリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。

なかでも、アルカリ金属の水酸化物が好適に用いられる。取扱性に優れるからである。

10

20

30

40

50

触媒の添加量は、2-オクタノール100質量部に対して0.01~10質量部好ましくは0.02~8質量部さらに好ましくは0.03~5質量部が好適である。添加量が0.03質量部より少なくなるにつれ反応速度が低下し収率も低下する傾向がみられ、5質量部より多くなるにつれ3量化物等の高沸点副生物の生成量が増加する傾向がみられる。これらの傾向は、添加量が0.02質量部より少なくなるにつれ、また8質量部より多くなるにつれ著しくなる。特に、添加量が0.01質量部より少なくなるか10質量部より多くなると、これらの傾向が著しくなるため好ましくない。

アルカリ性物質からなる触媒は固形状のまま添加する方法あるいは水溶液にして添加する方法いずれでもかまわぬが、水溶液で添加した方が早く均一化できるので好ましい。水溶液は、できるだけ高濃度のものが好ましい。反応速度を高めることができるとともに水の除去に要するエネルギーを少なくできるからである。10

【0009】

金属触媒としては、ニッケル、クロム、銅等のラネー触媒や、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム等の第8族白金族元素等も用いることができる。また、第8族白金族元素等を担体に担持したもの等も用いることができる。担体としては、アルミナ、カーボン等を用いることができる。

金属触媒は粉末のものを添加するが、その添加量は、2-オクタノール100質量部に対して0.01~5質量部好ましくは0.05~4質量部が好適である。添加量が0.05質量部より少なくなるにつれ反応速度が低下し収率も低下する傾向がみられ、4質量部より多くなるにつれ反応速度は上がるがランニングコストが増加する傾向がみられる。特に、添加量が0.01質量部より少くなるか5質量部より多くなると、これらの傾向が著しくなるため好ましくない。20

【0010】

加熱縮合させる温度は、120~260が好適に用いられる。120より低くなると水が除去されず、ゲルベ反応が進まないので好ましくない。また、260より高くなると二量化アルコール以外の高沸点物等の副生物が多く生成されるため好ましくない。

加熱縮合は、常圧下で行うことができる。出発原料の2-オクタノールは沸点が179と高いため、還流冷却器付きの水分離器を装着したフラスコに2-オクタノール、アルカリ性物質及び金属触媒を入れて加熱するだけで、常圧下でも2-オクタノールの沸点(179)で反応を進行させ水の脱離を促進させゲルベ反応を活性化させることができるからである。このため、加圧容器等の大掛かりな生産設備が不要で生産コストを著しく低下させることができ、また省エネルギー性にも優れる。さらに、このゲルベ反応ではアルカリ性物質からなる触媒を用いるため、高温加圧下の反応では反応容器(加圧容器)が激しく腐食され反応容器の耐久性が問題になるが、常圧下の反応でも得られるため、反応容器の腐食や耐久性をほとんど考慮する必要がない点でも優れている。30

【0011】

さらに、反応物中には二量化しているもののアルコールに転化していない化合物も存在するため、この反応物を水素化することにより、7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンの収率を高めることができる。2-オクタノールのゲルベ反応により得られる反応物は、第一級アルコールのゲルベ反応によって得られる反応物に比べ、二量化アルコールに転化していない化合物の生成量が多いので、反応物を水素化することによって二量化アルコールの生成量を増やすことができるからである。40

【0012】

ここで、反応物を水素化する方法としては、鉄、コバルト、ニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム等の周期表第8族元素、銅、レニウム、ラネー触媒、ホウ化ニッケル触媒等の水素化触媒を用いて接触水素化する方法等が用いられる。水素化触媒は、高温における活性を安定化するため、アルミナ、シリカアルミナ、ケイソウ土、シリカ、カーボン、活性炭、天然及び合成ゼオライト等の担体に担持させたものも用いることができる。50

また、亜鉛／酢酸、鉄／酢酸等の酸性還元剤、亜鉛／苛性ソーダ、ナトリウム／アルコール、ナトリウムアマルガム等のアルカリ性還元剤、アルミニウムアマルガム等の中性還元剤等を用いることもできる。

【0013】

水素化条件としては、水素圧2～5MPa、反応温度70～150 及び反応時間1～5時間で行うのが好ましい。水素圧が2MPa未満では水素化が十分に行われず、5MPaを超えると耐圧装置や安全装置等を要し生産設備の規模が増大するとともに、多品種少量生産の場合には作業の切り替え等が煩雑で生産性に欠けるからである。また、反応温度が70 未満では反応に長時間を要し生産性が低下し、150 を越えると逆反応（脱水素化）を生じさせる傾向が高まるからである。また、反応時間が1時間未満では水素化が十分に行われず、5時間を越えると生産性の低下につながるからである。

10

【0014】

なお、反応物を水素化した後、必要に応じて、カラムで分離・精製することにより7-ヒドロキシ-9-メチルペントデカンの純度をより高めることができる。

【0015】

エステル化合物の原料の有機カルボン酸としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、脂環式カルボン酸、複素環式カルボン酸のいずれでも良い。またジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸なども使用される。これら有機カルボン酸を1種以上含んだ混合物を使用しても良い。

20

【0016】

脂肪族カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプリン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペントデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ベヘニン酸等の直鎖モノカルボン酸；イソ酪酸、2-メチル酪酸、3-メチル酪酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2-エチル酪酸、3-エチル酪酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、4-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-ブチルオクタン酸、2-ヘキシリデカン酸、2-ヘプチルウンデカン酸、2-オクチルドデカン酸、2-デシルミリスチン酸等の側鎖脂肪族カルボン酸が使用される。

30

【0017】

芳香族カルボン酸としては、安息香酸、ナフト工酸、p-メチル安息香酸、m-メチル安息香酸、o-メチル安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、サリチル酸、没食子酸、メリト酸、ケイヒ酸、ベンジル酸、アントラニル酸などを例示できる。

【0018】

脂環式カルボン酸としては、シクロヘキサン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などを例示できる。

【0019】

複素環式カルボン酸としては、ニコチン酸、イソニコチン酸、2-フロ酸などを例示できる。

40

【0020】

脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ペンタジオイック酸、アジピン酸、セバシン酸などが使用される。

不飽和の有機カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコセノイック酸、エイコサペンタエン酸、ドーコサヘキサエン酸などの不飽和モノカルボン酸、フマル酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸などが使用される。

極性基を有する脂肪族カルボン酸も使用できる。グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、酒石酸、クエン酸、グリオキシル酸、ピルビン酸、アセト酢酸、リシノール酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸など、クロル酢酸等のハロゲン基含有カルボン酸、グリシン等のア

50

ミノ基含有カルボン酸などを例示できる。

【0021】

7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペントデカンと有機カルボン酸からカルボン酸エステルを合成する方法は、通常のエステル化方法が使用できる。例えば、7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペントデカンと有機カルボン酸を等当量、若しくはどちらかを過剰の状態で 150 ~ 250 程度に加熱し、生成する水を留去させて得る方法が使用される。この場合水を共沸させる溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを加えても良い。無触媒でも良いが、触媒を加えても良い。触媒としては、塩化水素、硫酸、硫酸水素カリウムなどの酸触媒、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、2 - エチルヘキサン酸スズなどの有機金属、3フッ化ホウ素エーテラート、塩化スズ、塩化アルミニウムなどの金属塩を例示することができる。10

【0022】

また、有機カルボン酸の酸無水物、酸塩化物などの有機カルボン酸の誘導体と、7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペントデカンとを直接反応させて、エステル化合物を合成することもできる。この場合、ピリジンなどの触媒を使用することができる。

【0023】

本発明の請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載のエステル化合物であって、前記 7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペントデカンが、2 - オクタノールを、アルカリ性物質からなる触媒及び金属触媒の存在下で加熱還流し縮合させ反応物を得た後、前記反応物を水素化して得られた構成を有している。20

この構成により、請求項 1 で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 出発原料の 2 - オクタノールは沸点が 179 と高いため、還流冷却器付きの水分離器を装着したフラスコに 2 - オクタノール、アルカリ性物質及び金属触媒を入れて加熱するだけで、常圧下でも 2 - オクタノールの沸点 (179) で反応を進行させ水の脱離を促進させゲルベ反応を活発化させることができるので、加圧容器等の大掛かりな生産設備が不要で生産コストを著しく低下させることができ、また省エネルギー性にも優れる。
(2) ゲルベ反応ではアルカリ性物質からなる触媒を用いるため、高温加圧下の反応では反応容器 (加圧容器) が激しく腐食され反応容器の耐久性が問題になるが、常圧下の反応でも得られるため、反応容器の腐食がほとんど問題にならず反応容器の耐久性にも優れる。30

【発明の効果】

【0024】

以上のように、本発明のエステル化合物によれば、以下のような有利な効果が得られる。30

請求項 1 に記載の発明によれば、

(1) エステル化反応時間が短く省エネルギー性や生産性に優れるとともに、耐加水分解性に優れており、長期使用性及び長期保存性に優れているため、圧延油、切削油、さび止め添加剤、プレス加工油、自動車エンジンオイル基油、難燃性作動油基油、ギヤ油、金属加工油、酸化防止剤、油性向上剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、クリーム基剤、光沢剤、保湿剤、湿潤・浸透剤、乳化剤、増粘剤、軟こう基剤、抗菌剤、乳化剤、レベリング剤、たれ防止剤、プラスシング剤、ブロックング剤、可塑剤、湿潤剤、消泡剤、乳化・分散剤等の様々な工業分野にて幅広く使用することができ汎用性にも優れたエステル化合物を提供できる。40

【0025】

請求項 2 に記載の発明によれば、請求項 1 の効果に加え、

(1) 常圧下で得られるため、加圧容器等の大掛かりな生産設備が不要で生産コストを著しく低下させることができ、省エネルギー性にも優れたエステル化合物を提供できる。
(2) 常圧下の反応で得られるため、反応容器の腐食がほとんど問題にならず反応容器の耐久性にも優れたエステル化合物を提供できる。50

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペンタデカンの調製)

実施例のエステル化合物の原料となる7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペンタデカンは、以下の方法で調製し同定した。

1リットルの三口フラスコに温度計、攪拌機、還流冷却器付き水分離器を装着し、2 - オクタノール（小倉合成工業（株）製）400gと48重量%水酸化カリウム溶液0.65gとカーボン担持パラジウム（エヌ・イーケムキャット（株）製、5重量%担持）1.6gとを加えて加熱した。2 - オクタノールの沸点（179）まで加熱し6時間還流を続けて反応を終了した。このときの反応物の温度は220であった。反応物中のカーボン担持パラジウムを濾過後、反応物を水洗した。この反応物に2gのラネーニッケル（日興リカ（株）製 スポンジニッケル触媒R - 200）を加え、4MPaの水素圧にし、110で4時間、水素添加反応を行い、水素添加後の反応混合物を蒸留した。

沸点140（ 6.0×10^{-4} MPa）の留分を採取した。収量は241gであった。

【0027】

(留分の評価)

得られた留分を以下の手段で評価した。

(1) ガスクロマトグラフィー（島津製作所製、GC - 14B）：カラムDB - 1（J & W Scientific製）を用い、カラム温度80から10/分で昇温し、300に達してから10分間その温度に保って測定した。

(2) NMR：試料を重クロロホルムに溶解しテトラメチルシランを内部標準として500MHzの核磁気共鳴装置（日本電子製、JNM-A500）を用いてプロトンNMRスペクトル及びC¹³NMRスペクトルを測定した。

(3) 高分解能マススペクトル：二重収束型ガスクロマトグラフ質量分析計（日本電子製、JMS-SX102A）を用いてFAB法により測定した。

(4) 水酸基価：JIS K0070-1992により求めた。

(5) ヨウ素価：JIS K0070-1992により求めた。

(6) 粘度：JIS K7117-2：1999に準拠し、東機産業製TV - 2型粘度計（コーンプレートタイプ）を用いて測定した。測定温度は25であった。

【0028】

この留分はガスクロマトグラフィーから2つのピークを有していた。ガスクロマトグラフィーから分析された純度は98.5%であった。また、屈折率n²⁰D = 1.4465であり、ヨウ素価は0.6であった。

この留分について、ヘキサン - 酢酸エチル（9 / 1）を展開溶媒としてカラムクロマトグラフ（カラム：シリカゲル）により、ガスクロマトグラフィー上の2つのピークの化合物をそれぞれ単品として分離した。

次に、この2つの単品の化合物について高分解能マススペクトルを測定した。高分解能マススペクトルから得られた分子量は、それぞれ225.2552及び225.2592であった。これは化学式C₁₆H₃₃の分子量の計算値225.2584とよく一致した。よって、高分解能マススペクトルが示す分子量はC₁₆H₃₃の分子量であると同定できた。但し、FAB法では分子量はM（分子量）+1として観測されるため、実際の分子量は224であると推定できる。さらに、それぞれのフラグメンテーションも同一であった。

次に、この留分の水酸基価は225（理論値231）であった。また、この留分をトリメチルシリル（TMS）化した後のガスクロマトグラフィーにTMS化されていないピークが存在しなかった。よって、この留分の化合物は水酸基を有していることが確認された。

以上のことから、高分解能マススペクトルから得られた分子量224は、マススペクト

10

20

30

40

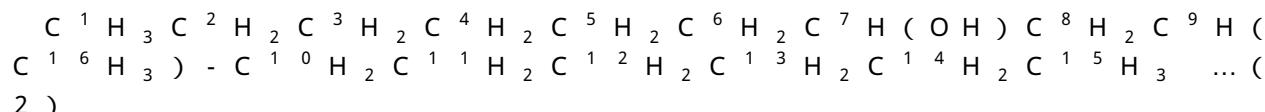
50

ルの測定中に脱水された化合物の分子量であると決定できた。即ち、ガスクロマトグラフの2つのピークは分子量242（分子量224にH₂Oの分子量18を加えた値）であり、化学式C₁₆H₃₄Oの二量化アルコールであることが判明した。

ガスクロマトグラフの2つのピーク（以下、第1のピーク及び第2のピークと称する）のそれぞれ単離された化合物についてNMRスペクトルを測定した。第1のピークの化合物のC¹³NMRスペクトルを図1に、第2のピークの化合物のC¹³NMRスペクトルを図2にそれぞれ示した。

【0029】

測定結果はC¹³NMR及びプロトンNMRとの二次元NMRの結果から、各位の炭素のC¹³NMRの吸収位置は（表1）のように帰属できる。なお、各位の炭素は式（2）で表される。



【0030】

【表1】

| | 第1ピーク | 第2ピーク |
|-----------------|--------|--------|
| C ¹ | 14.107 | 14.115 |
| C ² | 22.694 | 22.703 |
| C ³ | 31.956 | 31.956 |
| C ⁴ | 29.694 | 29.645 |
| C ⁵ | 25.540 | 25.689 |
| C ⁶ | 37.846 | 38.446 |
| C ⁷ | 70.098 | 69.728 |
| C ⁸ | 45.348 | 45.109 |
| C ⁹ | 29.670 | 29.283 |
| C ¹⁰ | 36.686 | 37.978 |
| C ¹¹ | 26.840 | 26.972 |
| C ¹² | 29.415 | 29.406 |
| C ¹³ | 31.891 | 31.891 |
| C ¹⁴ | 22.645 | 22.645 |
| C ¹⁵ | 14.090 | 14.090 |
| C ¹⁶ | 20.441 | 19.347 |

10

20

30

40

（単位はppm）

【0031】

以上の結果より、上記の留分の2つのピークを示す化合物とも7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンであることが確定した。二つのピークはジアステレオマーの関係にある。

なお、この留分（二つのピークを有する化合物）の粘度は31mPa·sであった。

以上のようにして、7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンの同定と調製を行うことができた。

【0032】

50

(2 - ヘキシリルデカノールの調製)

比較例のエステル化合物の原料となる 2 - ヘキシリルデカノール (7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペンタデカンと同じ炭素数の直鎖アルコール) は、以下の方法で調製した。

1リットルの三口フラスコに温度計、攪拌機、還流冷却器付き水分離器を装着し、n - オクタノール (林純薬工業(株)製、試薬1級) 400gと、48重量%水酸化カリウム溶液0.65gと、カーボン担持パラジウム (エヌ・イーケムキャット(株)製、5重量%担持) 1.6gとを加えて加熱した。n - オクタノールの沸点 (195) まで加熱し6時間還流を続けて反応を終了した。このときの反応物の温度は235であった。反応物中のカーボン担持パラジウムを濾過後、反応物を水洗した。この反応物に2gのラネニッケル (日興リカ(株)製 スポンジニッケル触媒R - 200) を加え、4MPaの水素圧にし、110で4時間、水素添加反応を行い、水素添加後の反応混合物を蒸留し、留分を採取した。収量は239gであった。沸点は155 ~ 156 (9.3 × 10⁻⁴ MPa) であった。

ガスクロマトグラフィーによる分析結果及び沸点から、留分は2 - ヘキシリルデカノールであることが確認された。

【0033】

(実施例1)

1リットルの三口フラスコに温度計、攪拌機、還流冷却器付き水分離器を装着し、安息香酸 (林純薬工業(株)製、試薬1級) 122gと、7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペンタデカン 290.4gと、触媒の2 - エチルヘキサン酸スズ ((株)エーピーアイコーポレーション製) 0.21gと、を加えて200まで加熱した。生成する水を留去しながら約16時間反応を行った。得られた反応物から過剰の7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペンタデカンを減圧下留去した後、脱色剤 (協和化学(株)製、キヨーワードSH500) を反応物の1wt%加え、105で1時間加熱攪拌させ脱色した。これを濾過して、実施例1のエステル化合物を得た。収量は339gであった。

【0034】

(比較例1)

三口フラスコに安息香酸 122g、n - オクタノール 156g、触媒の2 - エチルヘキサン酸スズ 0.14gを加えて加熱した以外は実施例1と同様にして、比較例1のエステル化合物を得た。収量は211gであった。

【0035】

(実施例2)

パーク油脂脂肪酸 (ACIDCHEM社製、ステアリン酸及びC16以下の脂肪酸7.5%、オレイン酸79.2%、リノール酸12.6%、その他脂肪酸0.7%、酸価202.8) 150g、7 - ヒドロキシ - 9 - メチルペンタデカン 156.3g、触媒のチタニウムテトライソプロポキシド (関東化学(株)製試薬) 0.15gを用いた以外は実施例1と同様にして、実施例2のエステル化合物を得た。収量は243gであった。

【0036】

(比較例2)

パーク油脂脂肪酸 150g、n - オクタノール 84g、触媒のチタニウムテトライソプロポキシド 0.15gを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例2のエステル化合物を得た。収量は201gであった。

(比較例3)

パーク油脂脂肪酸 150g、2 - ヘキシリルデカノール 156.3g、触媒のチタニウムテトライソプロポキシド 0.15gを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例3のエステル化合物を得た。収量は240gであった。

(比較例4)

パーク油脂脂肪酸 150g、2 - オクタノール 84g、触媒のチタニウムテトライソプロポキシド 0.15gを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例4のエステル化合物を得た。収量は195gであった。

10

20

30

40

50

【0037】

(実施例3)

2-エチルヘキサン酸144g、7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカン290.4g、触媒の2-エチルヘキサン酸スズ0.22gを用いた以外は実施例1と同様にして、実施例3のエステル化合物を得た。収量は360gであった。

(比較例5)

2-エチルヘキサン酸144g、n-オクタノール156g、触媒の2-エチルヘキサン酸スズ0.15gを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例5のエステル化合物を得た。収量は231gであった。

【0038】

(実施例4)

セバシン酸(小倉合成工業(株)製)101g、7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカン290.4g、触媒の2-エチルヘキサン酸スズ0.20gを用いた以外は実施例1と同様にして、実施例4のエステル化合物を得た。収量は315gであった。

(比較例6)

セバシン酸101g、n-オクタノール156g、触媒の2-エチルヘキサン酸スズ0.13gを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例6のエステル化合物を得た。収量は210gであった。

(比較例7)

市販試薬のセバシン酸ジ2-エチルヘキシリ(東京化成工業(株)製)を、そのまま比較例7のエステル化合物とした。

【0039】

(実施例5)

フタル酸ジクロリド(林純薬工業(株)製試薬)25g、7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカン71.4g、トルエン70mL、ピリジン21gを300mLの四つ口フラスコに加え、窒素通気をしながら60にて2時間反応させた。この反応物を濾過、水洗、乾燥した後、蒸留によりトルエン、ピリジン及び未反応の7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンを除去して、反応物の1wt%の脱色剤(キヨーワードSH500)を加え105で1時間加熱攪拌し脱色した。これを濾過して実施例5のエステル化合物を得た。収量は65gであった。

(比較例8)

市販試薬のフタル酸ジ2-エチルヘキシリ(東京純薬工業(株)製)を、そのまま比較例8のエステル化合物とした。

【0040】

(実施例6)

無水酢酸139.1g、7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカン300g、ピリジン5gを1Lの四つ口フラスコに加え、窒素通気をしながら100にて5時間反応させた。反応後のエステル化合物を減圧蒸留して、実施例6のエステル化合物を得た。沸点193(4.0×10^{-4} MPa)、収量は291gであった。

(比較例9)

市販試薬の酢酸ブチル(東京純薬工業(株)製)を、そのまま比較例9のエステル化合物とした。

【0041】

(酸価及び加水分解率の測定)

以上の実施例と比較例のエステル化合物の酸価(加水分解率試験前のエステル化合物の初期酸価)及び加水分解率とを以下の方法で測定した。

・ 酸価の測定

JIS K 0070-1992により求めた(中和滴定法)。

(2) 加水分解率の測定

20mLのガラスアンプルに水5gと各エステル化合物5gを加えて溶封し、150

10

20

30

40

50

のオープン中で 168 時間（7 日間）静置した後、アンプルを開封し、油層（エステル化合物）の酸価を測定し、下記の計算式により加水分解率を求めた。

加水分解率（%）= ((168 時間後のエステルの酸価 - 試験前のエステルの初期酸価) / 全て加水分解された場合の有機カルボン酸の酸価) × 100

【0042】

実施例と比較例のエステル化合物の酸価及び加水分解率を（表2）にまとめて示す。

【0043】

【表2】

| | カルボン酸 | 酸価 | 加水分解率（%） |
|------|----------------|------|----------|
| 実施例1 | 安息香酸 | 0.04 | 1.3 |
| 比較例1 | | 0.04 | 7.5 |
| 実施例2 | パーム油 脂肪酸 | 0.04 | 5.5 |
| 比較例2 | | 0.08 | 24.7 |
| 比較例3 | | 0.08 | 22.3 |
| 比較例4 | | 0.06 | 28.4 |
| 実施例3 | 2-エチル ヘキサン酸 | 1.0 | 0.02 |
| 比較例5 | | 0.08 | 1.8 |
| 実施例4 | セバシン酸 | 0.06 | 16.5 |
| 比較例6 | | 0.07 | 29.4 |
| 比較例7 | | 0.03 | 21.5 |
| 実施例7 | フタル酸 | 0.04 | 0.9 |
| 比較例8 | | 0.04 | 20.8 |
| 実施例8 | 酢酸 | 0.09 | 3.2 |
| 比較例9 | | 0.12 | 62.8 |

10

20

30

40

50

【0044】

（表2）において、同じカルボン酸から得られたエステル化合物である実施例1と比較例1、実施例2と比較例2, 3, 4、実施例3と比較例5、実施例4と比較例6, 7、実施例5と比較例8、実施例6と比較例9をそれぞれ比較すると、いずれも、実施例のエステル化合物の加水分解率が比較例よりも低いことが明らかである。

以上のことから、本実施例のエステル化合物は、高い耐加水分解性を有しており、特性が経時劣化し難く長期保存性にも優れることができた。7-ヒドロキシ-9-メチルペンタデカンから得られる実施例のエステル化合物の加水分解率が低いのは、アルコール成分中の酸素と結合している2級炭素には2つの長鎖アルキル基が結合しているので、加水分解に対して立体障害として作用するためではないかと推察している。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明は、新規なエステル化合物に関し、エステル化反応時間が短く省エネルギー性や生産性に優れるとともに、耐加水分解性に優れ、長期使用性及び長期保存性に優れているため、圧延油、切削油、さび止め添加剤、プレス加工油、自動車エンジンオイル基油、難燃性作動油基油、ギヤ油、金属加工油、酸化防止剤、油性向上剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、クリーム基剤、光沢剤、保湿剤、湿潤・浸透剤、乳化剤、増粘剤、軟こう基剤、抗菌剤、乳化剤、レベリング剤、たれ防止剤、プラッシング剤、プロッキング剤、可塑剤、湿潤剤、消泡剤、乳化・分散剤等の様々な工業分野にて幅広く使用することができ汎用性にも優れたエステル化合物を提供できる。

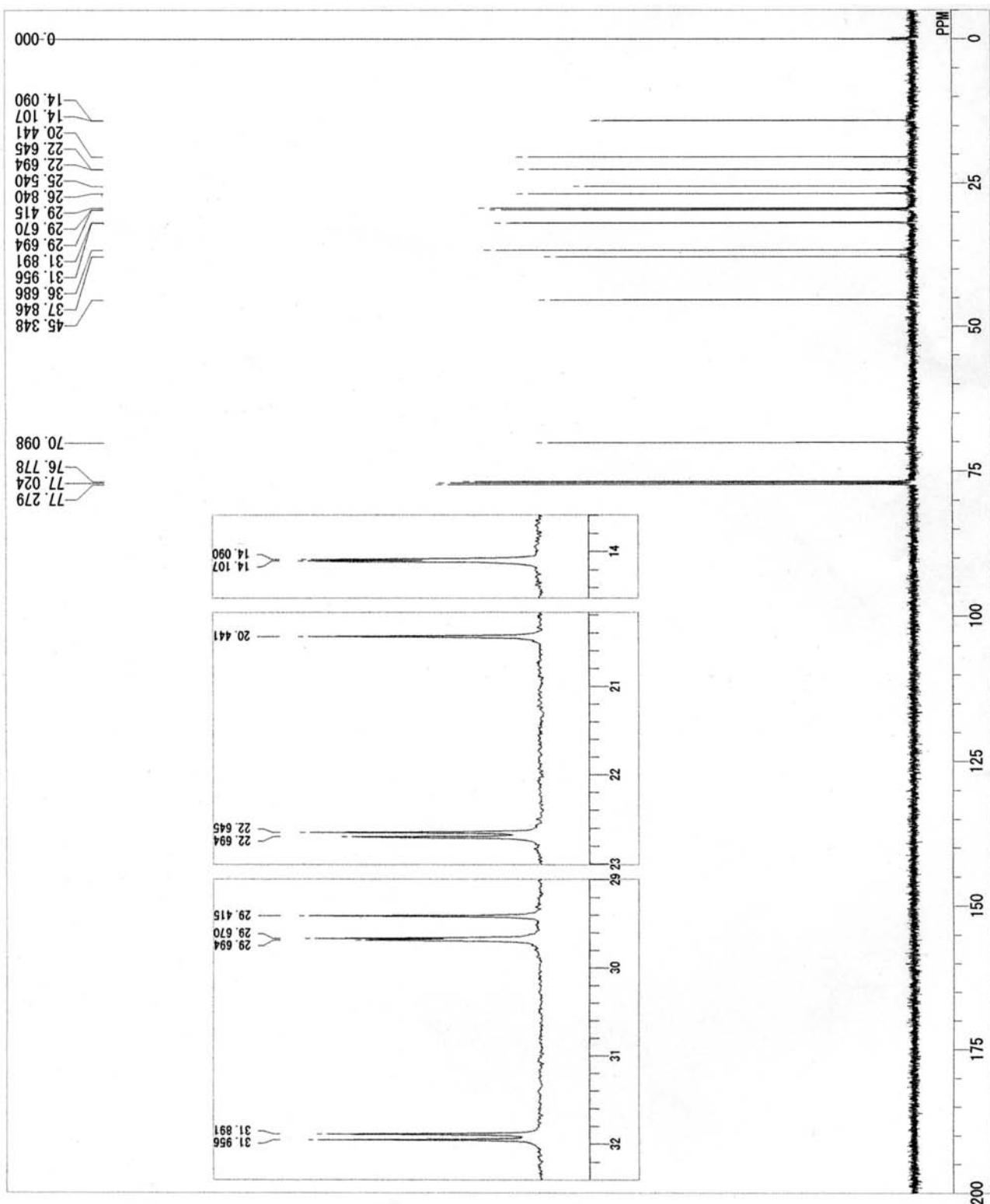
【図面の簡単な説明】

【0 0 4 6】

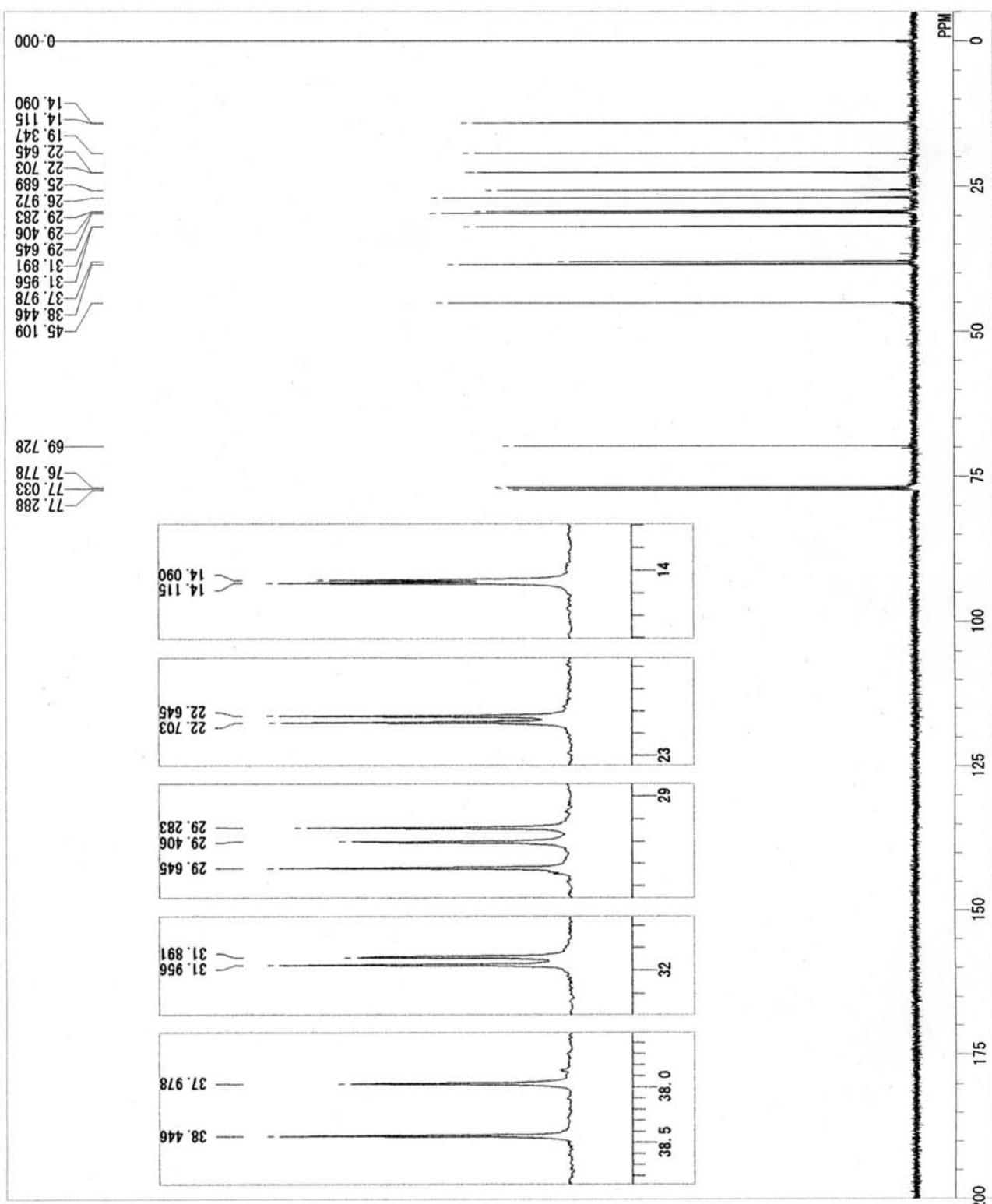
【図1】第1のピークの化合物の C^{1-3} NMRスペクトル

【図2】第2のピークの化合物の C^{1-3} NMRスペクトル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I | テーマコード(参考) |
|---------------|-----------|------------------|
| C 07 C 69/50 | (2006.01) | C 07 C 69/50 |
| C 07 C 69/80 | (2006.01) | C 07 C 69/80 A |
| C 07 B 61/00 | (2006.01) | C 07 B 61/00 300 |
| C 07 C 31/125 | (2006.01) | C 07 C 31/125 |
| C 07 C 29/34 | (2006.01) | C 07 C 29/34 |

(72)発明者 正寶 裕

福岡県北九州市小倉北区東港1丁目4番8号 小倉合成工業株式会社内

(72)発明者 下里 康之

東京都目黒区柿の木坂1丁目17番1号4A 有限会社ナコス研究所内

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB68 AB84 AC25 BA25 BA55 BJ50 FE11 KA06
KA14
4H039 CA10 CD10 CD30