

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6669340号
(P6669340)

(45) 発行日 令和2年3月18日 (2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年3月2日 (2020.3.2)

(51) Int.Cl.

C O 7 F 9/655 (2006.01)

F I

C O 7 F 9/655

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2018-524278 (P2018-524278)	(73) 特許権者	513180473
(86) (22) 出願日	平成28年11月11日 (2016.11.11)		エスティ ファーム カンパニー リミテッド
(65) 公表番号	特表2018-533599 (P2018-533599A)		大韓民国、キョンギード 15086、シフナーシ、ヒョムニョクロー、231
(43) 公表日	平成30年11月15日 (2018.11.15)	(74) 代理人	100107456
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/013004		弁理士 池田 成人
(87) 国際公開番号	W02017/099372	(74) 代理人	100162352
(87) 国際公開日	平成29年6月15日 (2017.6.15)		弁理士 酒巻 順一郎
審査請求日	平成30年5月10日 (2018.5.10)	(74) 代理人	100123995
(31) 優先権主張番号	10-2015-0173044		弁理士 野田 雅一
(32) 優先日	平成27年12月7日 (2015.12.7)	(72) 発明者	イム, グン ジョ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		大韓民国, ソウル 06305, カンナム-グ, ヨンジュ-ロ, 107, 206-802

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリケトン重合触媒配位子の製造方法

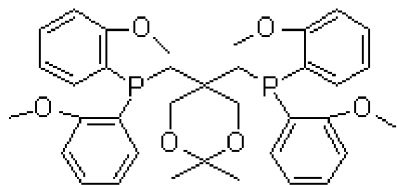
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナトリウム *tert*-ブトキシドまたはカリウム *tert*-ブトキシドの塩基存在下で、下記化学式 2 で表される化合物および下記化学式 3 で表される化合物を反応させるステップ (S1) を含む、下記化学式 1 で表される化合物の製造方法。

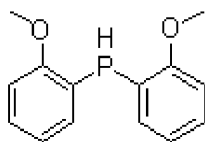
【化 1】

〔化学式 1〕



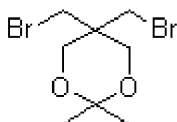
【化 2】

〔化学式 2〕



【化 3】

〔化学式 3〕



【請求項 2】

前記塩基はナトリウム *tert*-ブトキシドである、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記ステップ (S1) で得られた化学式 1 の化合物を再結晶化するステップ (S2) をさらに含む、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

再結晶化溶媒は、塩化メチレン、メタノール、水、アセトンおよびこれらの混合溶媒からなる群より選択されたものである、請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記再結晶化溶媒は、塩化メチレンおよびメタノールの混合溶媒である、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

塩化メチレンとメタノールの体積比は 1 : 3 ~ 1 : 20 である、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

再結晶化温度は 0 ~ 10 である、請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記化学式 1 の化合物のかさ密度が 0.40 g/ml 以上である、請求項 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリケトン重合触媒を構成するビスホスフィン配位子をより安全な方法で商業的な大量合成を可能にする製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一酸化炭素由来の繰り返し単位とエチレン性不飽和化合物由来の繰り返し単位が実質的に交互に連結された構造のポリケトンは、機械的性質および熱的性質に優れ、且つ、耐摩耗性、耐薬品性、ガスバリア性が高く、様々な用途として適用可能な材料である。このような完全交互共重合ポリケトンの高分子量体は、より高い機械的性質および熱的性質と共に経済性にも優れており、エンジニアリングプラスチック材として特に有用であると知られてる。例えば、耐摩耗性が高く自動車のギアなどの部品に有用であり、耐薬品性が高く化学輸送パイプのライニング材などに有用であり、ガスバリア性が高く軽量ガソリタンクなどに有用である。また、固有粘度が 2 以上の超高分子量ポリケトンを繊維に用いる場合、高配率の延伸が可能となり、延伸方向に配向された高強度および高弾性率

10

20

30

40

50

を有する繊維として、ベルト、ゴムホースなどの補強材、タイヤコード、コンクリート補強材、建築材料および産業資材としての用途に非常に好適な材料となる。

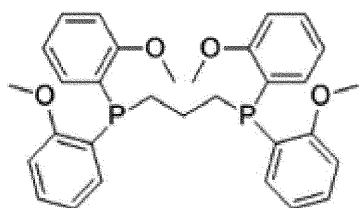
【 0 0 0 3 】

このようなポリケトン製造に用いられる重合触媒は、一般に、 $\text{Pd}(\text{II})$ / 二座ホスフィン配位子 (Bidentate Phosphine Ligand) / 酸 (Acid) のシステムで構成される。例えば、パラジウムアセテート / 1, 3 - ビス [ジ (2 - メトキシフェニル) ホスフィノ] プロパン / トリフルオロ酢酸 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - BDOMPP - TFA) システムが開発され、Shell 社が 1999 年に商業化したことがある。前記システムで用いられた配位子である BDOMPP は下記の構造を有する。

【 0 0 0 4 】

1, 3 - ビス [ジ (2 - メトキシフェニル) ホスフィノ] プロパン (BDOMPP)

【 化 1 】



【 0 0 0 5 】

その後、ポリケトンをより円滑に製造するために高活性の重合触媒を開発するための耐えざる試みがなされており、具体的には、重合触媒の三つの構成物のうちビスホスフィン配位子 (Bisphosphine Ligand) の変更 (Modification) を中心になされてきた。

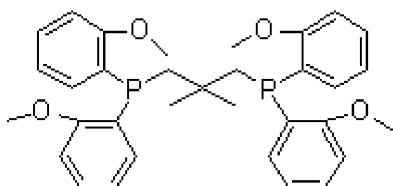
【 0 0 0 6 】

代表的には、BDOMPP の活性を凌駕する配位子として、下記構造の 2, 2 - ジメトキシ - 1, 3 - ビス [ジ (2 - メトキシフェニル) ホスフィノ] プロパン、および 3, 3 - ビス [ビス - (2 - メトキシフェニル) ホスファニルメチル] - 1, 5 - ジオキサ - スピロ [5, 5] ウンデカンなどが知られている。

【 0 0 0 7 】

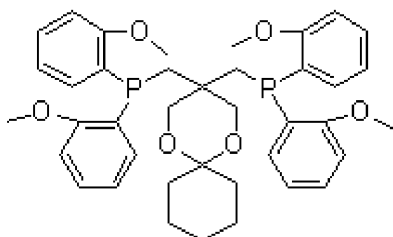
2, 2 - ジメトキシ - 1, 3 - ビス [ジ (2 - メトキシフェニル) ホスフィノ] プロパン

【 化 2 】



3, 3 - ビス [ビス - (2 - メトキシフェニル) ホスファニルメチル] - 1, 5 - ジオキサ - スピロ [5, 5] ウンデカン

【 化 3 】



【 0 0 0 8 】

10

20

30

40

50

これらは、平均的にB D O M P Pシステムに比べて2倍以上の重合活性を発現するが、商業的な合成が容易でなく高価であるという短所を有する。

【0009】

特に、活性に優れた3,3-ビス-[ビス-(2-メトキシフェニル)ホスファニルメチル]-1,5-ジオキサ-スピロ[5,5]ウンデカンに関する国際公開特許公報WO 2001/002463号に記述された合成法は、リチウムが用いられる実験室スケールにのみ可能な危険な反応であって、商業的に大量生産するには好適ではないという問題がある。

【0010】

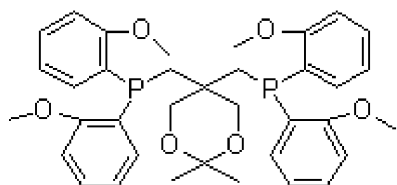
そこで、高い重合活性を発現し、且つ、経済的に容易に商業的に大量合成できる新規のポリケトン重合触媒および合成プロセスに関する開発が求められており、下記化学式1で表される((2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5,5-ジイル)ビス(メチレン))ビス(ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン)が開発されたことがある(国際公開特許公報WO 2015/009061号)。

10

【0011】

【化4】

〔化学式1〕



20

【0012】

前記新規配位子は、最高活性を示すものとして知られていた3,3-ビス-[ビス-(2-メトキシフェニル)ホスファニルメチル]-1,5-ジオキサ-スピロ[5,5]ウンデカンと同等な活性発現を示し、且つ、その構造がより単純で分子量もより低く、その製造費用および原価はさらに節減されて産業化により有利である。

【0013】

しかし、国際公開特許公報WO 2015/009061号に開示された合成法は、塩基として爆発危険のある水素化ナトリウムを用いており、最終生成物の収率が非常に低いため、大量生産に好適ではないという問題点がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明が解決しようとする課題は、ポリケトン重合触媒配位子を産業化スケールにおいても安定的に且つ高収率で得ることができる製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

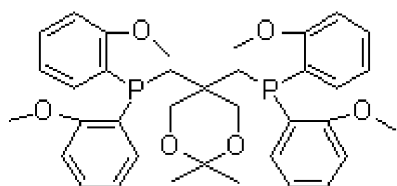
【0015】

本発明は、下記化学式1で表される配位子化合物を製造する方法を提供する。

40

【化5】

〔化学式1〕



【0016】

本発明の製造方法は、ナトリウムtert-ブトキシドまたはカリウムtert-ブ

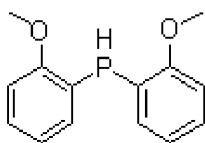
50

トキシドの塩基存在下で下記化学式 2 で表される化合物および下記化学式 3 で表される化合物を反応させるステップ (S 1) を含む。

【 0 0 1 7 】

【 化 6 】

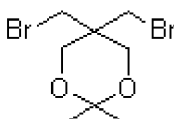
[化学式 2]



10

【 化 7 】

[化学式 3]



また、前記 (S 1) ステップで得られた化学式 1 の化合物を再結晶化するステップ (S 2) をさらに含んでもよい。

20

【 0 0 1 8 】

(S 1) ステップ：アルキル置換反応

前記 (S 1) ステップは、無機塩基、特にナトリウム *tert* - ブトキシドまたはカリウム *tert* - ブトキシドの存在下で反応を行うことができる。好ましくは、ナトリウム *tert* - ブトキシドを用いることができる。前記塩基を反応に用いることによって、従来の合成法より高収率で化学式 1 の化合物を製造することができ、工程中に爆発および火災事故の危険がある水素化ナトリウム (NaH) を用いないためクエンチング工程が必要なく、マイルドな条件で安定的に反応を行うことができる。

【 0 0 1 9 】

前記 (S 1) ステップは、アルキル置換反応において通常的に用いられる有機溶媒の存在下で反応を行うことができる。好ましくは、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF) またはジメチルホルムアセトアミド (DMAc) を用いることができる。但し、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 2 0 】

前記 (S 1) ステップの反応は、常温または室温、具体的には 20 ~ 30 °C で行われ、好ましくは 20 ~ 23 °C で行われることができる。但し、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 1 】

本発明の好ましい実施様態によれば、前記 (S 1) ステップは、結晶化ステップをさらに含むことができる。前記結晶化ステップで用いられる溶媒としてはメタノールを用いることが好ましい。

40

【 0 0 2 2 】

前記 (S 1) ステップから化学式 1 の化合物を 90 % 以上、好ましくは 95 % 以上、より好ましくは 98 % 以上の高純度で得ることができる。また、前記化学式 1 の化合物を 65 % 以上の高収率で得ることができる。

【 0 0 2 3 】

(S 2) ステップ：かさ密度の改善のための再結晶化

前記 (S 2) ステップは、ポリケトン重合産業化スケールの自動化生産設備に求められる配位子のかさ密度 (bulk density) を満たすために、前記 (S 1) ステップで得られた化学式 1 の化合物の結晶を再結晶化するステップである。

50

【 0 0 2 4 】

(S 2) ステップで用いられる再結晶化溶媒は、塩化メチレン、メタノール、水、アセトンおよびこれらの混合溶媒からなる群より選択されたものを用いることができ、好ましくは、塩化メチレンとメタノールの混合溶媒を用いることができる。また、塩化メチレンとメタノールの体積比は 1 : 3 ~ 1 : 2 0 であってもよく、好ましくは 1 : 3 ~ 1 : 1 0 であってもよく、より好ましくは 1 : 4 ~ 1 : 6 であってもよい。但し、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 5 】

前記 (S 2) ステップの再結晶化温度は 0 ~ 2 0 で行われ、好ましくは 0 ~ 1 0 で行われ、より好ましくは 0 ~ 5 で行われることができる。但し、これらに限定されるものではない。

10

【 0 0 2 6 】

前記 (S 2) ステップから前記化学式 1 の化合物を 0 . 4 0 g / m l 以上のかさ密度で得ることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明は、ポリケトン重合触媒配位子である ((2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 , 5 - ジイル) ビス (メチレン)) ビス (ビス (2 - メトキシフェニル) ホスフィン) を爆発危険のないマイルドな条件で高純度および高収率で製造するという効果を示す。したがって、本発明の製造方法は大量生産に容易に適用されることができる。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示する。但し、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものに過ぎず、下記の実施例によって本発明の内容が限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

また、以下で言及された試薬および溶媒は、特に言及がない限り S i g m a - A l d r i c h K o r e a から購入したものであり、¹ ³ P、¹ H NMR はバリアン・マーキュリー (V a r i a n M e r c u r y I n s t r u m e n t) 社製の O x f o r d N M R 3 0 0 M H z S p e c t r o m e t e r を使って測定した。

30

【 0 0 3 0 】

製造例：アルキル化反応の反応物質の製造製造例 1：ビス (2 - メトキシフェニル) ホスフィン (化学式 2) の製造

三塩化リンと 2 - プロモアニソールのグリニャール (G r i g n a r d) 反応によって合成されたビス (2 - メトキシフェニル) ホスフィンオキシド (1 k g、3 . 7 8 m o l) をアセトニトリル 2 5 L に溶かした後、内部温度 2 0 ~ 2 5 でトリエチルアミン (1 . 2 k g、1 1 . 3 5 m o l) を投入した。内部温度 4 5 以下を維持しつつ、トリクロロシラン (1 . 5 k g、1 1 . 3 5 m o l) を投入した。内部温度 6 5 ~ 7 0 で 2 時間攪拌した後に冷却させた。冷却完了後、2 5 % 水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応を終結し、層分離して有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に濃縮した。濃縮残渣を無水エタノール下で再結晶して表題化合物 (0 . 8 2 k g、8 8 . 0 %) を得た。

40

¹ H N M R (C D C l ₃) : 7 . 2 0 ~ 7 . 4 0 (m、4 H)、6 . 6 0 ~ 6 . 8 0 (m、4 H)、5 . 5 6 (s、0 . 5 H)、4 . 8 0 (s、0 . 5 H)、3 . 7 9 (s、6 H)

¹ ³ P N M R (C D C l ₃) : - 7 0

【 0 0 3 1 】

製造例 2：5 , 5 - ビス (プロモメチル) - 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキサン (化学式 3) の製造

2 , 2 - (プロモメチル) プロパン - 1 , 3 - ジオール (1 k g、3 . 8 m o l) を窒素大気下で 4 L の塩化メチレンに溶かした。2 , 2 - ジメトキシプロパン (5 9 6 g、5

50

、7 mol)を加えた後、内部温度が0～5℃になるように冷却させた。内部温度を維持しつつ、濃硫酸(7 g、18.8 mmol)を加えた後、内部温度0～5℃で5時間攪拌した。炭酸水素ナトリウム水溶液で2回および水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後に溶媒を減圧濃縮して表題化合物(1.11 kg、96.4%)を得た。

^1H NMR (CDCl₃): 3.79 (s、4H)、3.57 (s、4H)、1.41 (s、6H)

【0032】

比較例：WO2015/009061号の製造方法に応じた((2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5,5-ジイル)ビス(メチレン))ビス(ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン)の製造

窒素大気下、製造例1で製造されたビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン(1 kg、4.06 mol)とジメチルスルホキシド11 kgを反応容器に投入し、常温で水酸化ナトリウム(60%)(0.33 kg、8.12 mol)を加えた後に1時間攪拌した。

【0033】

製造例2で製造された5,5-ビス(プロモメチル)-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン(736 g、2.84 mol)とジメチルスルホキシド5.5 kg混合液を徐々に加え、2～4時間攪拌した。

【0034】

反応完了後、メタノール2 Lを徐々に投入して反応を終結させた後、トルエン10 Lと水10 Lを投入し、層分離後、有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に濃縮した。

【0035】

残留物をメタノール下で結晶化して、((2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5,5-ジイル)ビス(メチレン))ビス(ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン)(0.42 kg、32.9%、98.0%以上(^{13}P -NMR純度))を得た。

^1H NMR (CDCl₃): 7.26～7.16 (m、8H)、6.87～6.75 (m、8H)、3.92 (s、4H)、3.70 (s、12H)、2.51 (d、4H)、1.44 (s、6H)

^{13}P NMR (CDCl₃): -46.04

【0036】

実施例：本発明の製造方法に応じた((2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5,5-ジイル)ビス(メチレン))ビス(ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン)の製造

実施例1：ナトリウムtert-ブトキシドを用いたアルキル化反応

窒素大気下、製造例1で製造されたビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン(1 kg、4.06 mol)とジメチルスルホキシド11 kgを反応容器に投入し、常温でナトリウムtert-ブトキシド(0.47 kg、4.87 mol)を加えた後に1時間攪拌した。

【0037】

製造例2で製造された5,5-ビス(プロモメチル)-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン(736 g、2.84 mol)とジメチルスルホキシド5.5 kg混合液を徐々に加え、2～4時間攪拌した。

【0038】

反応完了後、トルエン10 Lと水10 Lを投入し、層分離後、有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に濃縮した。

【0039】

残留物をメタノール下で結晶化して((2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5,5-ジイル)ビス(メチレン))ビス(ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン)(1.08 kg、84.0%、98.0%以上(^{13}P -NMR純度))を得た。

^1H NMR (CDCl₃)および ^{13}P NMR (CDCl₃): 比較例と同一。

【0040】

実施例2：カリウムtert-ブトキシドを用いたアルキル化反応

窒素大気下、製造例1で製造されたビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン(1kg、4.06mol)とジメチルスルホキシド11kgを反応容器に投入し、常温でカリウムtert-ブトキシド(0.55kg、4.87mol)を加えた後に1時間攪拌した。

【0041】

製造例2で製造された5,5-ビス(プロモメチル)-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン(736g、2.84mol)とジメチルスルホキシド5.5kg混合液を徐々に加え、2~4時間攪拌した。

10

【0042】

反応完了後、トルエン10Lと水10Lを投入し、層分離後、有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に濃縮した。

【0043】

残留物をメタノール下で結晶化して((2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5,5-ジイル)ビス(メチレン))ビス(ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン){0.89kg、69.5%、98.0%以上(^1H -NMR純度)}を得た。

^1H -NMR(CDCl_3)および ^{31}P -NMR(CDCl_3):比較例と同一。

【0044】

実施例3：かさ密度の改善のための再結晶化

20

実施例1で製造された((2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5,5-ジイル)ビス(メチレン))ビス(ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン)結晶1kgを塩化メチレン1.5Lに完全に溶解させた後、内部温度0~5℃を維持しつつメタノール7Lを投入した。内部温度0~5℃を維持しつつ1時間攪拌した後に濾過し、かさ密度0.40g/ml以上の((2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5,5-ジイル)ビス(メチレン))ビス(ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィン)(0.9kg、90.0%、0.55g/ml)を得た。

フロントページの続き

- (72)発明者 チャン, スン ギ
大韓民国, キョンギ - ド 15825, クンポ - シ, グワンジェオン - ロ, 119, 7
21 - 1702
- (72)発明者 ペク, ヒョヌ
大韓民国, キョンギ - ド 15503, アンサン - シ, サンロク - グ, ヨンハゴンウォン
- ロ, 7, 401 - 1503
- (72)発明者 オ, ジュン ヒョン
大韓民国, キョンギ - ド 15488, アンサン - シ, サンロク - グ, ソンホ - ロ, 8
- 10, 303
- (72)発明者 キム, ヨン フン
大韓民国, キョンギ - ド 15459, アンサン - シ, ダンウォン - グ, ダリガン 2 -
ギル, 16 - 4

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 国際公開第2015/009061(WO, A1)
特表2003-504172(JP, A)
Inorganic Chemistry, 2011年, Vol.50, No.20, p.10213-10224
Macromolecules, 1999年, Vol.32, No.13, p.4183-4193

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07F 9/00 - 9/94
CAplus(STN)
CASREACT(STN)
REGISTRY(STN)