(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7610054号
(P7610054)

(45)発行日　令和7年1月7日(2025.1.7)

(24)登録日　令和6年12月23日(2024.12.23)

(51)国際特許分類

		FI		
C07C	*29/149 (2006.01)*	C07C	29/149	
C07C	*31/27 (2006.01)*	C07C	31/27	
C07C	*67/38 (2006.01)*	C07C	67/38	
C07C	*69/608 (2006.01)*	C07C	69/608	
B01J	*31/24 (2006.01)*	B01J	31/24	Z

請求項の数　11　（全11頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-34883(P2024-34883)
(22)出願日　令和6年3月7日(2024.3.7)
(62)分割の表示　特願2020-194198(P2020-194198)の分割
原出願日　令和2年11月24日(2020.11.24)
(65)公開番号　特開2024-69345(P2024-69345A)
(43)公開日　令和6年5月21日(2024.5.21)
審査請求日　令和6年3月8日(2024.3.8)
(31)優先権主張番号　19216884.7
(32)優先日　令和1年12月17日(2019.12.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　523448406
エボニック オクセノ ゲーエムベーハー ウント コー．カーゲー
ドイツ連邦共和国 ４５７７２ マール パウル－バウマン－シュトラーセ １
(74)代理人　110002538
弁理士法人あしたば国際特許事務所
(72)発明者　カイウ ドン
中華人民共和国 ２３６８００ ボー ジョウ １１ ドン １ ダン ユエン １００２ シー ホー ファン 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 ４５７７２ マール ユーアディンガー シュトラーセ ３
(72)発明者　ラルフ ジャックステル
最終頁に続く

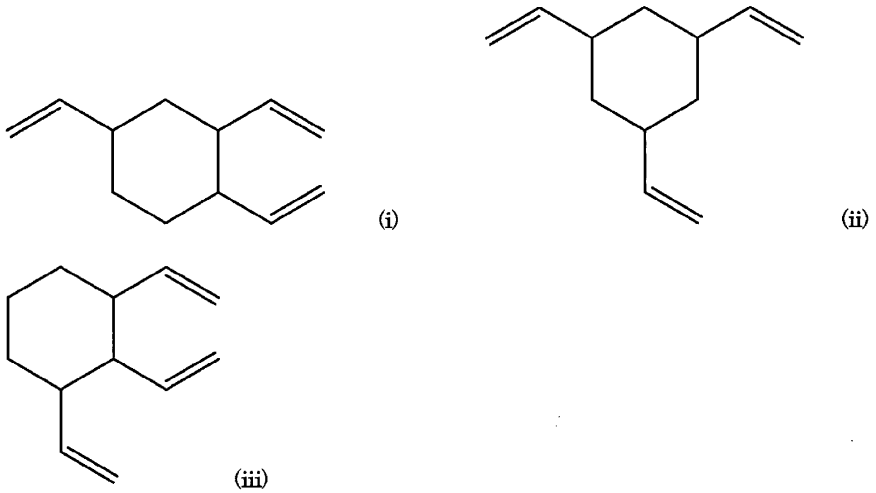
(54)【発明の名称】　トリビニルシクロヘキサンのアルコキシカルボニル化

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
トリオールを得る方法であって、
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つの混合物を導入する工程、

10

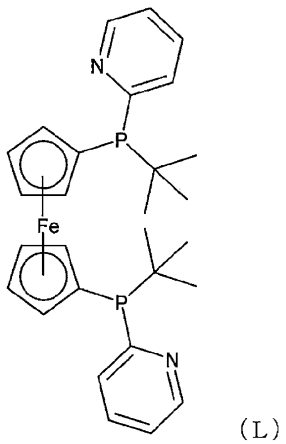
20

【化１】



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、

【化２】



（Ｌ）

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）の工程を経て得られる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、
ｆ）前記トリエステルを精製する工程、
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、を有する方法。

【請求項２】
前記工程ａ）において、前記化合物（ｉ）を導入する、請求項１記載の方法。

【請求項３】
前記工程ａ）において、前記化合物（ｉｉ）を導入する、請求項１記載の方法。

【請求項４】
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、請求項１～３いずれか１項記載の方法。

【請求項５】
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、請求項１～４いずれか１項記載の方法。

【請求項６】

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、請求項１～５いずれか１項記載の方法。

【請求項７】

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１～６いずれか１項記載の方法。

【請求項８】

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１～７いずれか１項記載の方法。

【請求項９】

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１～８いずれか１項に記載の方法。

【請求項１０】

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H_2圧力で実施される、請求項１～９いずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

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１～１０いずれか１項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

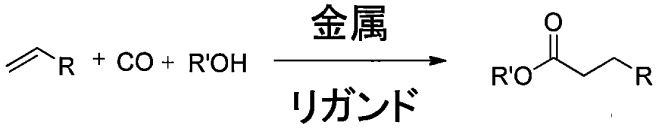
本発明は、トリビニルシクロヘキサンをアルコキシカルボニル化する方法に関する。

【背景技術】

【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】



【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

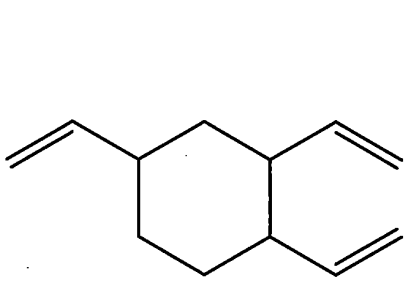
本発明により対処される課題は、トリビニルシクロヘキサンをアルコキシカルボニル化する方法を提供することであった。この方法を使用すれば、３つのビニル基すべてをエステルに転化することができる。

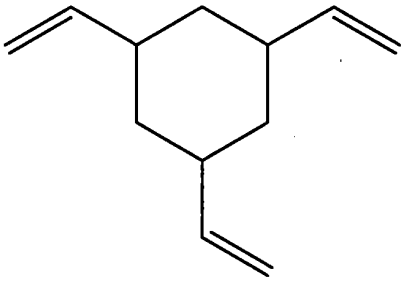
さらに、プラスチック、特にポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）用の速やかにゲル化する可塑剤を提供することを目的としており、これは低い処理温度を可能にする。

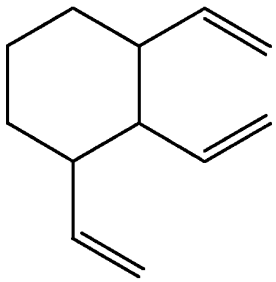
【課題を解決するための手段】

【０００４】

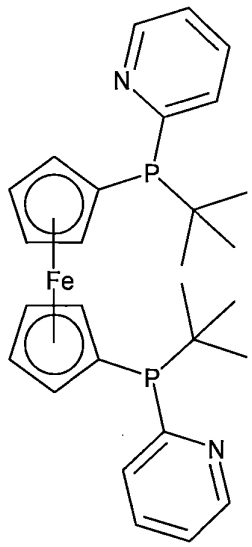
この目的は、請求項１記載の方法により達成される。
以下の工程：
ａ）化合物（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）の１つ、またはこれらの化合物の少なくとも２つの混合物を最初に導入する工程、
【化２】


(i)


(ii)


(iii)

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、
【化３】



（Ｌ）

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。
【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。
【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。
【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℃～１２０℃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バール～７０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バール～６０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℃～１２０℃の範囲の温度で実施される。
【００２０】

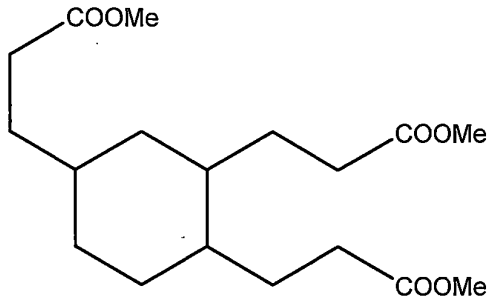
本方法の１つの変形例では、前記工程ｇ）において、前記反応は、９０℃～１１０℃の範囲の温度で実施される。

【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。

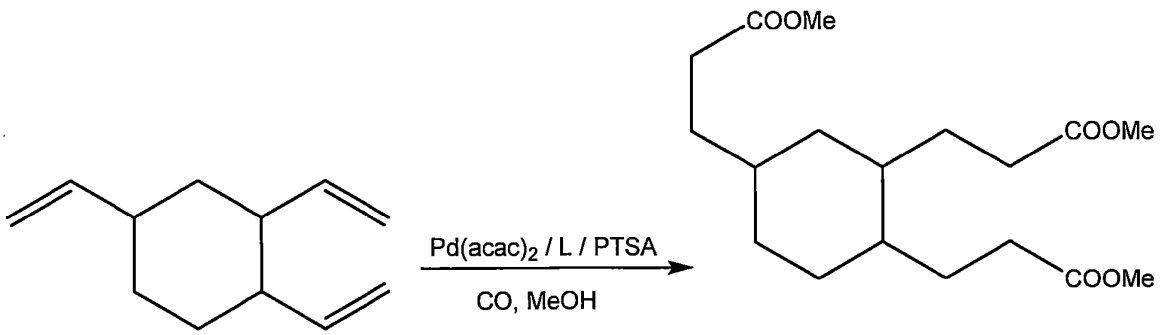
【実施例】

【００２２】

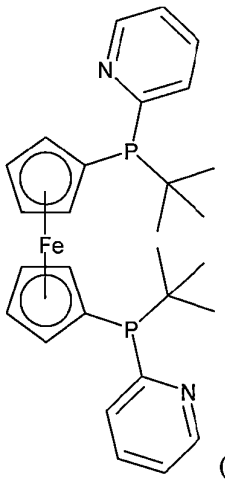
以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

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】



(i) (1)



(L)

［Ｐｄ（ａｃａｃ）$_2$］（１５．２ｍｇ、０．１ｍｏｌ％）、リガンド（Ｌ）（１０３ｍｇ、０．４ｍｏｌ％）、およびパラトルエンスルホン酸（ＰＴＳＡ、１４３ｍｇ、１．５ｍｏｌ％）をアルゴン雰囲気下で１００ｍＬスチールオートクレーブに入れた。次に、ＭｅＯＨ（３０ｍＬ）、およびトリビニルシクロヘキサン（ｉ）（８．１ｇ、５０ｍｍｏｌ）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、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲおよびＨＲ－ＭＳで特性を示した（１５．６ｇ、９１％収率）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，C_6D_6）δ＝３．３９－３．３７（ｍ，９Ｈ），２．２４－１．８６（ｍ，７Ｈ），１．４８－０．２７（ｍ，１４Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（７５ＭＨｚ，C_6D_6）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．

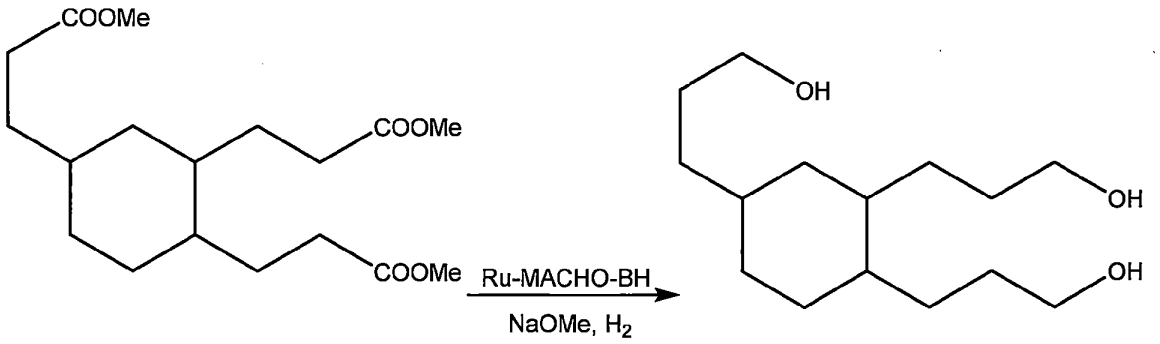
ＭＳ（ＥＩ）：３１１（１３．４０），２９３（３．６５），２６９（７５．７６），２３７（６０．４０），２１９（２５．１３），２０５（１００），１９１（１７．６２），１７７（１４．８３），１４５（２４．５９）

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

【００２３】

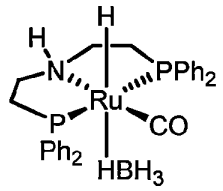
３，３’，３’’－（シクロヘキサン－１，２，４－トリイル）トリス（プロパン－１－オール）（２）（「トリオール」）の合成

【化６】



(1)

(2)



Ru-MACHO-BH

Ｒｕ－ＭＡＣＨＯ－ＢＨ（５９ｍｇ、２ｍｏｌ％）およびＮａＯＭｅ（２７ｍｇ、１０ｍｏｌ％）をアルゴン雰囲気下で２５ｍＬスチールオートクレーブに入れた。次に、ＭｅＯＨ（８ｍＬ）および前記トリエステル（１）（１．９３ｇ、５．６７ｍｍｏｌ）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℃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、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲおよびＨＲ－ＭＳ（１．４ｇ、９６％収率）で特性を示した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，CD_3OD）δ＝３．３２－３．３０（ｍ，６Ｈ），１．８５－１．７７（ｍ，２Ｈ），１．６３－０．６２（ｍ，１９Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，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撹拌する。次に、前記混合ビーカーをディゾルバー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つの比較プラスチゾルで実験を繰り返した。
【表２】

24 時間後のプラスチゾルのゲル化、ペースト粘度10^3Ｐａ・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''ー（シクロヘキサンー1,2,4ートリイル）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
Ｃ０７Ｂ　61/00　(2006.01)

ＦＩ
Ｃ０７Ｂ　61/00　３００

ドイツ連邦共和国 １８１０６ ロストック ドストイエウスキーシュトラーセ ６
(72)発明者　マティアス ベラー
ドイツ連邦共和国 １８２１１ オストゼーバート ニーンハーゲン クリッフシュトラーセ １１

審査官　堀 洋樹

(56)参考文献　特開平０４－３４６９６２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－０５８８１８（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５３８３５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ
Ｂ０１Ｊ　３１／２４
Ｃ０７Ｂ　６１／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ／ＣＡＳＲＥＡＣＴ（ＳＴＮ）