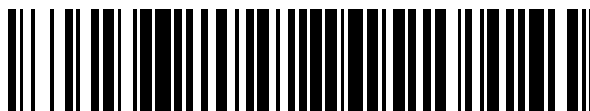


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 530**

51 Int. Cl.:

C07C 31/135 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2013 PCT/JP2013/077710**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14061570**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2013 E 13847667 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2907800**

54 Título: **Nuevo compuesto diol de tipo alicíclico y método para su producción**

30 Prioridad:

15.10.2012 JP 2012227838

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.07.2017

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)**

**5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

KITAMURA, MITSU HARU

74 Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 626 530 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevo compuesto diol de tipo alicíclico y método para su producción

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un nuevo compuesto diol alicíclico que posee un anillo de ciclohexano, y un método de fabricación del mismo.

Técnica Anterior

10 Se puede aplicar una resina de poliéster sintetizada a partir de un ácido dicarboxílico alicíclico y un diol alicíclico para su uso como materiales ópticos, materiales de información electrónica y, materiales de aparatos médicos, debido a la excelencia en su transparencia, resistencia al calor, resistencia a la intemperie, propiedades de barrera de gas, y propiedades ópticas.

15 Por ejemplo, usando ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico (1,4-CHDA) como ácido dicarboxílico alicíclico, y 1,4-ciclohexano dimetanol (1,4-CHDM) como diol alicíclico, se sintetizan una resina de poliéster excelente en biodegradabilidad (remitirse a, por ejemplo, el Documento de Patente 1), un poliéster conductor que emite una menor cantidad de gas (remitirse a, por ejemplo, el Documento de Patente 2), y un poliéster que tiene un corto tiempo de desaparición de espuma, adecuado para su uso en aplicaciones médicas (remitirse a, por ejemplo, el Documento de Patente 3) se sintetizan. Además, utilizando el ácido triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano dicarboxílico como ácido dicarboxílico alicíclico, y triciclo [3.3.1.1^{3,7}]decano diol como diol alicíclico, se sintetiza una resina de poliéster que tiene una anisotropía óptica pequeña, y es excelente en moldeabilidad (remitirse a, por ejemplo, el Documento de Patente 4).

20 El documento JP2011-521038 describe el uso de una mezcla de ciclohexanodiol para la fabricación de polímeros.

Lista de documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1

Patente japonesa abierta a consulta pública No. 2000-290356

25 Documento de patente 2

Patente japonesa abierta a consulta pública No. 2004-124022

Documento de patente 3

Patente japonesa abierta a consulta pública No. 2005-298555

Documento de patente 4

30 Patente Japonesa No. 3862538

Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

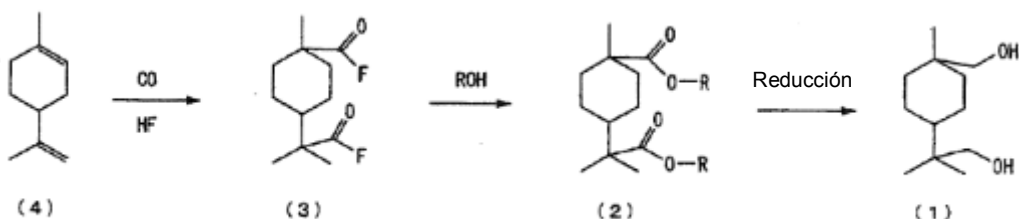
Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo compuesto diol alicíclico que tiene un anillo ciclohexano y un método de fabricación del mismo.

Medios para resolver los problemas

40 El presente inventor ha investigado un método de fabricación de un nuevo compuesto diol alicíclico representado por la siguiente fórmula (1) a partir del 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (4), y ha descubierto que el nuevo compuesto diol alicíclico representado por la siguiente fórmula (1) puede fabricarse, por ejemplo, haciendo reaccionar el 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (4) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno (de aquí en adelante también denominado "HF"), haciendo reaccionar a continuación el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico producido representado por la siguiente fórmula (3) con alcohol para producir un compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (2), y después reduciendo el compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (2).

45

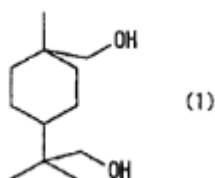
La presente invención se ha logrado así basándose en el hallazgo.



en donde cada R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Específicamente, la presente invención se describe como sigue.

- 5 [1] Un compuesto diol alicíclico representado por la siguiente fórmula (1).

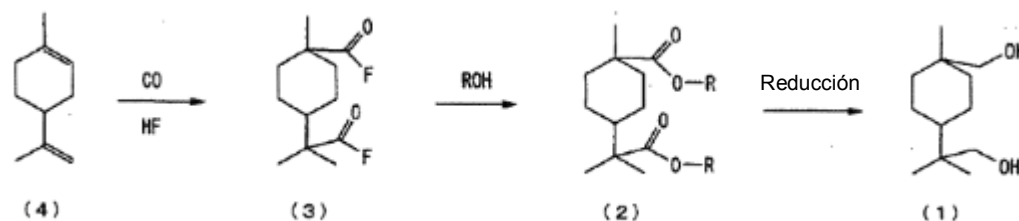


- [2] Un método de fabricación de un compuesto diol alicíclico que comprende las etapas de:

10 hacer reaccionar 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (4) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno para producir un fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (3);

hacer reaccionar el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico producido representado por la siguiente fórmula (3) con alcohol para producir un compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (2); y

reducir el compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico producido representado por la siguiente fórmula (2) para producir un nuevo compuesto diol alicíclico representado por la siguiente fórmula (1):



en donde cada R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Ventajas de la invención

20 Se puede usar el nuevo compuesto diol alicíclico representado por la fórmula (1) de la presente invención, por ejemplo, como una materia prima de resinas de poliéster. Dado que el método de fabricación de la presente invención utiliza un compuesto representado por la fórmula (4) derivado de biomasa como materia prima, se puede decir que el método de fabricación es respetuoso con el medioambiente en términos de neutralidad del carbono.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La Figura 1 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de RMN con DEPT 45° de un producto obtenido en el Ejemplo 1.

25 [Figura 2] La Figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de RMN con DEPT 90° de un producto obtenido en el Ejemplo 1.

[Figura 3] La Figura 3 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de RMN con DEPT 135° de un producto obtenido en el Ejemplo 1.

[Figura 4] La Figura 4 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de RMN con carbono i.g. de un producto obtenido en el Ejemplo 1.

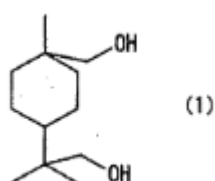
[Figura 5] La Figura 5 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de RMN INADEQUATE de un producto obtenido en el Ejemplo 1.

- 5 [Figura 6] La Figura 6 es un gráfico ampliado que muestra los resultados de la medición en una porción de 15 a 50 ppm en la Figura 5.

Modo para llevar a cabo la Invención

- 10 Las realizaciones de la presente invención (de aquí en adelante también denominadas "la presente realización") se describen en detalle a continuación. Sin embargo, se proporcionan las siguientes realizaciones para ilustrar la presente invención, y la presente invención no está limitada únicamente a ellas.

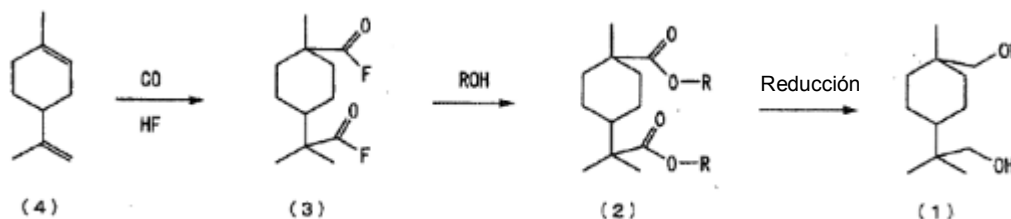
El nuevo compuesto diol alicíclico de la presente realización es un compuesto representado por la siguiente fórmula (1).



- 15 El compuesto diol alicíclico representado por la fórmula (1) se puede utilizar, por ejemplo, como una materia prima para resinas de poliéster, y se puede fabricar un material excelente en propiedades ópticas y resistencia al calor usando el compuesto diol alicíclico. Ejemplos de la aplicación del material que tiene tales propiedades incluyen, pero no se limitan particularmente, a materiales ópticos tales como lentes.

El método de fabricación del nuevo compuesto diol alicíclico de la presente realización comprende las siguientes etapas (a) a (c):

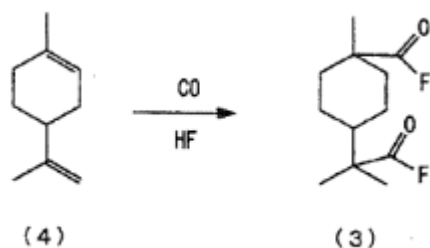
- 20 (a) Una etapa de hacer reaccionar el 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (4) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno (de aquí en adelante también denominado "HF") para producir un fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (3) (de aquí en adelante abreviada a veces como "etapa de carbonilación");
- 25 (b) Una etapa de hacer reaccionar el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico producido representado por la siguiente fórmula (3) con alcohol para producir un compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (2) (de aquí en adelante abreviada a veces como "etapa de esterificación"); y
- (c) Una etapa de reducción del compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico producido representado por la siguiente fórmula (2) para producir un compuesto diol alicíclico representado por la siguiente fórmula (1) (de aquí en adelante abreviada a veces como "etapa de reducción").



- 30 en donde cada R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

<(a) Etapa de carbonilación>

- 35 En la etapa (a), la reacción de carbonilación del 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representada por la siguiente fórmula (4) se realiza preferiblemente en presencia de HF bajo presión de monóxido de carbono. A través de la etapa (a), se produce un compuesto carbonílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (3) (de aquí en adelante también denominado "fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico"). El producto de la reacción de carbonilación en la etapa (a) puede contener diversos subproductos (que contienen otros isómeros).



[Monóxido de carbono]

El monóxido de carbono para su uso en la etapa de carbonilación puede contener un gas inerte tal como nitrógeno y metano. La etapa de carbonilación se realiza bajo una presión parcial de monóxido de carbono en el intervalo de preferiblemente 0,5 a 5 MPa, más preferiblemente de 1 a 4 MPa, además preferiblemente de 1,5 a 3 MPa. Bajo una presión parcial de monóxido de carbono superior a 0,5 MPa, la reacción de carbonilación se desarrolla suficientemente sin la concurrencia de reacciones secundarias tales como desproporción y polimerización, de manera que la sustancia diana, es decir el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico, se puede obtener con un alto rendimiento. Se prefiere una presión parcial de monóxido de carbono de 5 MPa o menos, considerando la carga en el equipo.

[Fluoruro de hidrógeno]

Dado que el HF para uso en la etapa de carbonilación funciona como un disolvente, un catalizador y una materia prima secundaria para la reacción, se prefiere el uso de HF sustancialmente anhidro. En la presente realización, el HF sustancialmente anhidro significa HF con una concentración de agua de 200 ppm o menos. En la etapa de carbonilación, la cantidad de HF para uso es preferiblemente de 4 a 30 veces por mol, más preferiblemente de 7 a 20 veces por mol, además preferiblemente de 10 a 15 veces por mol, tan grande como la cantidad de materia prima 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno. Con una cantidad de HF para uso de 4 veces por mol o más, la reacción de carbonilación prosigue de forma eficiente, con la supresión de la concurrencia de reacciones secundarias tales como desproporción y polimerización, de modo que la sustancia diana, es decir, el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico, se puede obtener con un alto rendimiento. La cantidad de HF para uso es preferiblemente 30 veces por mol o menos, más preferiblemente 15 veces por mol o menos, considerando los costes y la productividad de la materia prima.

[Condiciones de la reacción]

El tipo de reacción de carbonilación en la etapa (a) no está particularmente limitado. Puede emplearse cualquiera discontinua, de tipo semicontinuo, de tipo continuo, y similares.

La temperatura de la reacción de la reacción de carbonilación en la etapa (a) está preferiblemente en el intervalo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, además preferiblemente de -30 a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. A una temperatura de reacción de la reacción de carbonilación de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos, en particular $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos, tiende a conseguirse una selectividad mejorada. La reacción de carbonilación en la etapa (a) se realiza preferiblemente a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más, considerando la velocidad de la reacción.

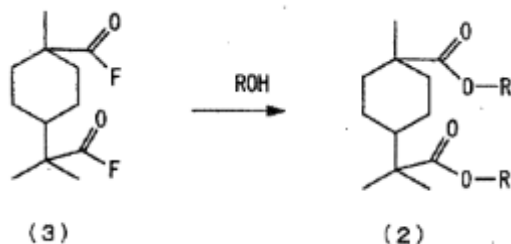
La presión de reacción de la reacción de carbonilación en la etapa (a) está preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 5,0 MPa, más preferiblemente de 1,1 a 4,0 MPa, además preferiblemente de 1,6 a 3,0 MPa.

<(B) Etapa de esterificación>

La etapa de esterificación es una etapa de hacer reaccionar el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico producido en la etapa de carbonilación con un alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono para producir un compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico. En la etapa de esterificación, el líquido de la reacción producido en la etapa de carbonilación puede ser utilizado directamente. Teniendo en cuenta la corrosividad de un aparato de reacción, en la etapa de esterificación se prefiere un método en el que se añade una cantidad predeterminada de alcohol al líquido de la reacción producido en la etapa de carbonilación. Alternativamente, una cantidad excesiva de HF se puede separar por destilar del líquido de la reacción producido en la etapa de carbonilación y después se puede añadir alcohol al líquido de la reacción para esterificación.

En lugar de usar el líquido de la reacción del fluoruro de ácido producido en la reacción de carbonilación en la etapa de esterificación: (I) después de destilar una cantidad excesiva de HF, el líquido de la reacción puede refinarse mediante un método convencional tal como la destilación, de modo que se puede usar fluoruro de ácido directamente como materia prima en la siguiente etapa de reducción; o (II) después de destilar una cantidad excesiva de HF, el líquido de la reacción puede hidrolizarse para producir un ácido carboxílico correspondiente, que se refina mediante un método convencional tal como la destilación, de manera que el ácido carboxílico puede usarse

como materia prima en la siguiente etapa de reducción.



en donde cada R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5 Ejemplos específicos del alcohol para su uso en la etapa de esterificación incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, alcohol n-butilico, alcohol isobutilico y alcohol terc-butílico, aunque no están particularmente limitados.

Entre ellos, se prefiere metanol o etanol, considerando la reactividad. En la etapa de esterificación, se puede usar un tipo de alcohol solo o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

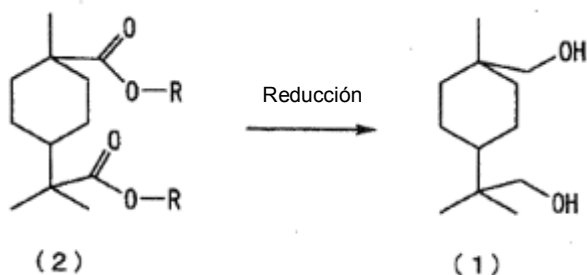
10 La cantidad de alcohol para su uso en la etapa de esterificación es preferiblemente de 1,0 a 2,5 veces por mol, más preferiblemente de 1,2 a 2,3 veces por mol, además preferiblemente de 1,5 a 2,0 veces por mol, tan grande como la cantidad de materia prima 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno en la etapa de carbonilación. Con una cantidad de alcohol parauso de 1,0 veces por mol o más, la cantidad restante de fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico sin reaccionar es pequeña, dando como resultado poca corrosión del aparato en una etapa subsiguiente, lo cual es preferible. Se prefiere una cantidad de alcohol para su uso de 2,5 veces por mol o menos, desde el punto de vista de suprimir la corrosión del aparato por el agua producida en una reacción de deshidratación intermolecular de alcohol.

15 La temperatura de la reacción en la etapa de esterificación es preferiblemente -40°C o superior y 20°C o menos, más preferiblemente de -30°C a 10°C , además preferiblemente de -30°C a 0°C , desde el punto de vista de la supresión de la descomposición del compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la fórmula (2) anterior. Con una temperatura de reacción de -40°C o más, la velocidad de esterificación puede acelerarse para mejorar el rendimiento. Con una temperatura de reacción de 20°C o menos, se puede suprimir la descomposición del éster y se puede suprimir el agua de subproducto a causa de la reacción de deshidratación del alcohol.

La etapa de esterificación se realiza preferiblemente bajo una presión normal.

<(c) Etapa de reducción>

25 En la etapa (c), el método para reducir el compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la fórmula (2) (de aquí en adelante también denominado "compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico") producido en la etapa de esterificación puede ser cualquiera de los métodos convencionales para reducir un compuesto carbonilo a alcohol, sin limitaciones particulares. El método de reducción para su uso puede ser, por ejemplo, cualquiera de reducción de hidruro, reducción usando un metal y una sal metálica, y reducción por hidrogenación catalítica, los cuales se describen en The Fifth Series of Experimental Chemistry Vol. 14 (Maruzen) págs. 11-27. Entre ellos, se prefiere la reducción por hidrogenación catalítica desde el punto de vista de la eficiencia económica.



30 en donde cada R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

[Catalizador de hidrogenación catalítica]

35 Aunque el catalizador para uso en la hidrogenación catalítica de un compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico (de aquí en adelante también denominado "catalizador de hidrogenación catalítica") no está particularmente limitado siempre que sea un catalizador convencional para uso en la hidrogenación de un compuesto carbonilo, preferiblemente el catalizador incluye al menos uno seleccionado entre los metales de los grupos 8 a 11 de la tabla

periódica.

Ejemplos específicos del catalizador de hidrogenación catalítica incluyen un catalizador de hidrogenación catalítica que contiene al menos uno seleccionado entre hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino, y oro, aunque no están particularmente limitados.

- 5 Aunque el catalizador de hidrogenación catalítica puede ser un catalizador sólido o un catalizador homogéneo, se prefiere un catalizador sólido considerando el aislamiento de los productos de reacción. Ejemplos del catalizador sólido incluyen un catalizador metálico no soportado y un catalizador metálico soportado, aunque no están particularmente.

- 10 Ejemplos preferidos del catalizador metálico no soportado incluyen un catalizador de Raney tal como níquel Raney, cobalto Raney, y cobre Raney, un óxido de platino, paladio, rodio, rutenio, o similares, y un catalizador coloidal.

- 15 Ejemplos del catalizador metálico soportado incluyen un catalizador metálico soportado compuesto de al menos uno de hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino, y oro soportado o mezclado con un vehículo tal como magnesia, zirconia, ceria, tierra de diatomeas, carbón activado, alúmina, sílice, zeolita o titania, aunque no están particularmente limitados. Entre ellos, se prefiere un catalizador de cobre soportado tal como un catalizador de cobre-cromo (catalizador de Adkins), un catalizador de cobre-zinc o de cobre-hierro, un catalizador de platino soportado tal como Pt/C y Pt/alúmina, un catalizador de paladio soportado tal como Pd/C y Pd/alúmina, un catalizador de rutenio soportado tal como Ru/C y Ru/alúmina, o un catalizador de rodio soportado tal como Rh/C y Rh/alúmina. Entre estos, es más preferido un catalizador que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobre en términos de la actividad de la reacción.

- 20 En la etapa de reducción, la cantidad de catalizador de hidrogenación catalítica para uso es preferiblemente de 1 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 3 a 30 partes en masa, además preferiblemente de 5 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la materia prima del compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico, aunque dependiendo del tipo de catalizador.

[Disolvente]

- 25 La etapa de reducción puede realizarse sin disolvente. Alternativamente, se puede usar un disolvente en la etapa.

- 30 Ejemplos del disolvente para uso en la etapa de reducción incluyen agua; ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético; compuestos aromáticos tales como benceno, o-diclorobenceno, tolueno y xileno; hidrocarburos tales como hexano, heptano y ciclohexano; alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butilico, etilenglicol y dietilenglicol; éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano y diglima; o una mezcla de los mismos; aunque sin estar particularmente limitados. Entre ellos, se emplea preferiblemente, sin disolventes; compuestos aromáticos tales como benceno, o-diclorobenceno, tolueno y xileno; hidrocarburos tales como hexano, heptano y ciclohexano; alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butilico, etilenglicol y dietilenglicol; éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano y diglima; o una mezcla de los mismos.

- 35 En la etapa de reducción, la cantidad de disolvente para uso es preferiblemente de 0 a 30 veces en masa, más preferiblemente de 0 a 20 veces en masa, además preferiblemente de 0 a 10 veces en masa, tan grande como la cantidad de compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la fórmula (2) producido en la etapa de esterificación.

[Condiciones de la reacción]

- 40 Una mayor presión de hidrógeno en la etapa de reducción es más preferida para desplazar el equilibrio de la reacción al lado del alcohol. La presión es preferiblemente de 1 a 30 MPa, más preferiblemente de 5 a 25 MPa, además preferiblemente de 10 a 20 MPa, considerando el coste del equipo.

- 45 La temperatura de la reacción en la etapa de reducción es preferiblemente 100°C o más, más preferiblemente 150°C o más, además preferiblemente 180°C o más, desde el punto de vista de obtener una velocidad de reacción suficiente. La temperatura de la reacción en la etapa de reducción es de preferiblemente de 300°C o menos, de más preferiblemente de 290°C o menos, además preferiblemente de 280°C o menos, desde el punto de vista de la supresión de la reacción de transesterificación entre un compuesto diol alicíclico representado por la fórmula (1) a ser producido, y un compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la fórmula (2).

La presión de la reacción en la etapa de reducción está en el intervalo de preferiblemente 1,5 a 30 MPa, más preferiblemente 6 a 25 MPa, además preferiblemente 10 a 20 MPa.

- 50 El tipo de etapa de reducción no está particularmente limitado. Por ejemplo, en el caso de una reducción mediante hidrogenación catalítica, el tipo de etapa de reducción no está particularmente limitado, siempre que sea factible la reacción de hidrogenación catalítica, de manera que se pueda emplear un tipo conocido comúnmente utilizado. Ejemplos del reactor en el que se lleva a cabo la etapa de reducción incluyen un reactor de lecho suspendido para llevar a cabo la reacción de hidrogenación catalítica con catalizadores fluidizados en un fluido, y un reactor de lecho

fijo relleno de catalizadores a ser fijado para llevar a cabo la reacción de hidrogenación catalítica suministrando un fluido, aunque sin estar particularmente limitado.

- 5 Durante la etapa de reducción, en algunos casos se pueden producir alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono como subproductos de la reacción. La etapa de reducción puede ser llevada a cabo permaneciendo los subproductos, o puede ser llevada a cabo eliminándose los subproductos de manera continua o intermitente durante la reacción.

<Otras etapas>

- 10 El método de fabricación de la presente realización puede comprender otras etapas distintas de las etapas (a) y (b) descritas anteriormente. Ejemplos de la otra etapa incluyen una etapa de extracción líquido-líquido, una etapa de recuperación del catalizador, una etapa de neutralización y lavado, una etapa de recuperación del agente auxiliar, y una etapa de refinado, aunque no están particularmente limitadas.

- 15 Ejemplos de la etapa de refinado incluyen: una etapa de, después de la separación por destilación de HF del líquido de la reacción que contiene un compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la fórmula (2) producida en la etapa de esterificación, el refinado del líquido de la reacción mediante un método convencional tal como la destilación; y una etapa de, después de separar el catalizador de hidrogenación de los productos que contienen el compuesto diol alicíclico representado por la fórmula (1) producido en la etapa de reducción, el refinado de los productos mediante un método convencional tal como la destilación y la recristalización; aunque no están particularmente limitados. A través de tal etapa de refinado, se puede obtener un nuevo diol alicíclico de alta pureza representado por la fórmula (1).

20 Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describirá específicamente con referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no pretende limitarse a estos ejemplos. A menos que se especifique lo contrario, "%" en adelante significa % en masa.

<Método y condiciones analíticas>

- 25 [Condiciones de análisis para la cromatografía de gases]

En la cromatografía de gases, se utilizaron un aparato para la medición GC-17A fabricado por SHIMADZU CORPORATION y una columna capilar HR-1 fabricada por ULBON {0,32 mmΦ x 25 m x 0,50 μm}. Las condiciones de aumento de la temperatura se establecieron de tal manera que la temperatura se elevó de 100°C a 300°C a una velocidad de 5 °C/min.

- 30 [Rendimiento y relación de isómeros del compuesto éster de ácido dicarboxílico]

Mediante un análisis por cromatografía de gases se obtuvieron las relaciones de área (%GC) de varios tipos de compuestos éster de ácido dicarboxílico isoméricos como productos, y se calcularon el rendimiento y la relación de isómeros de los compuestos éster de ácido dicarboxílico mediante un método de referencia interno usando la siguiente expresión.

- 35
$$\{\text{Rendimiento del compuesto éster de ácido dicarboxílico (\% molar)}\} = \{\text{Masa total de adquisición del compuesto éster de ácido dicarboxílico}/256,3\} / \{\text{Masa de suministro de materia prima}/136,2\} \times 100$$

$$\{\text{Relación de isómeros (\%)}\} = \text{carboxilato de \{metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano (GC\%)\}} / \{\text{Total de compuestos éster de ácido dicarboxílico (GC\%)}\} \times 100$$

- 40 El isómero en la descripción significa un isómero estructural que tiene un grupo carbonilo en una posición de inserción diferente.

[Rendimiento de compuestos diol alicíclicos]

Mediante un análisis por cromatografía de gases, se obtuvieron las relaciones de área (%GC) de varios tipos de compuestos dioles isoméricos como productos, y se calculó el rendimiento de 2-(4-(hidroximetil)-4-metilciclohexil)-2-metilpropan-1-ol mediante un método de referencia interno.

- 45 [GC-MS]

Como aparato de medición GC-MS, se utilizó un espectrómetro GC-MS POLARIS Q fabricado por Thermo ELECTRON Corporation.

[RMN]

La RMN se midió en las siguientes condiciones.

Aparato: Bruker Avance 600II (RMN de 600 MHz)

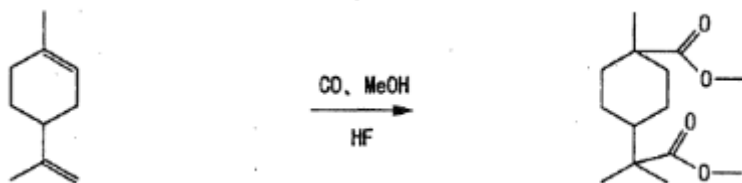
Modo: Protón, Carbono, DEPT 45°, 90°, y 135°, Carbono i.g., e INADEQUATE

5 Disolvente: CDCl₃ (cloroformo deuterado)

Sustancia de referencia interna: tetrametilsilano

<Ejemplo 1>

Fabricación de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano ((a) Etapa de carbonilación y (b) Etapa de esterificación)



10

4-isopropenil-1-metil- →

carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)

1-ciclohexeno

-1-metilciclohexano

[Etapa de carbonilación]

15

Utilizando un autoclave de acero inoxidable con un volumen interno de 500 mL que incluye un agitador con accionamiento de tipo Nack y tres boquillas de entrada en la parte superior y una boquilla de extracción en la parte inferior, con una camisa para el control interno de la temperatura, se llevó a cabo la etapa de carbonilación como sigue.

20

En primer lugar, la atmósfera en el autoclave se sustituyó por monóxido de carbono. Posteriormente, se introdujeron 230 g (11,5 mol) de fluoruro de hidrógeno anhidro en el autoclave, y la temperatura del líquido en el autoclave se ajustó a -27°C. El interior del autoclave se presurizó a continuación a 2 MPa con monóxido de carbono.

25

En el autoclave manteniendo la temperatura de reacción a -27 °C, y manteniendo la presión de la reacción a 2 MPa, se suministraron 104,4 g (0,77 mol) de 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno desde la parte superior del autoclave, de manera que se realizó la reacción de carbonilación. Después de completarse el suministro, manteniendo la agitación del líquido de la reacción durante aproximadamente 10 minutos hasta que no se observó la absorción de monóxido de carbono, se obtuvo un fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico.

[Etapa de esterificación]

Posteriormente, en el autoclave manteniendo la temperatura de la reacción a -27°C, se suministraron 49,1 g (1,53 moles) de metanol desde la parte superior de la autoclave, de manera que se realizó la esterificación del fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico con el líquido de la reacción siendo agitado durante 1 hora.

30

El líquido de la reacción se extrajo del fondo del autoclave en agua helada, de modo que se separaron una fase oleosa y una fase acuosa. Posteriormente, la fase oleosa se lavó dos veces con 100 mL de disolución acuosa de sosa cáustica al 2 % y dos veces con 100 mL de agua destilada, y se deshidrató con 10 g de sulfato sódico anhidro. Después de la deshidratación, el líquido producido se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, el rendimiento del compuesto éster de ácido dicarboxílico fue de 26,6 % en moles (sobre una base de 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno), y el rendimiento de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano fue de 21,1 % en moles (sobre una base de 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno, relación de isómeros: 79,2 %).

35

[Aislamiento y refinado del producto de la reacción de esterificación]

40

Mediante la destilación a presión reducida del líquido producido en la etapa de esterificación con un evaporador, las sustancias de punto de ebullición bajo se separaron del líquido. Posteriormente, se rectificó el líquido retirado de la sustancia de bajo punto de ebullición usando una columna de rectificación con un número de placa teórico de 20 (temperatura de destilación: 177°C, grado de vacío: 2666 Pa (20 torr)).

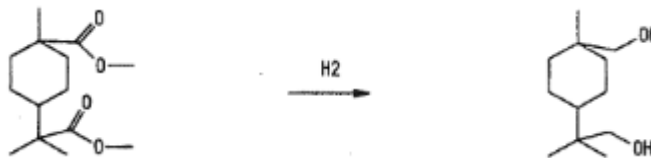
A través de la rectificación, se obtuvieron 42,0 g de un producto como fracción principal que tiene una relación de

isómeros de 92,0 % por análisis de cromatografía de gases (rendimiento destilado: 93,2 % en moles, sobre una base de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano).

[Etapa de reducción]

Fabricación de 2-(4-(hidroximetil)-4-metilciclohexil)-2-metilpropan-1-ol

5



Carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano

2-(4-(hidroximetil)-4-metilciclohexil)-2-metilpropan-1-ol

10

En un autoclave de acero inoxidable, se añadieron 3,0 g de un catalizador de cobre-zinc soportado sobre alúmina (fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd.) y 30,0 g del producto producido como fracción principal en el aislamiento y refinado (que contenía carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano con una relación de isómeros de 92,0 % y otros isómeros en una cantidad de 8,0 %), y la mezcla se agitó durante 15 horas a 280°C, bajo una presión de hidrógeno de 15 MPa, en un estado libre de disolvente con paso de hidrógeno. La reacción de reducción del carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano se realizó así.

15

El catalizador se eliminó filtrando el líquido de la reacción, de manera que se fabricaron 19,1 g de un producto (mezcla), que contenía 0,8 % de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano, 9,6 % de producto perhidrogenado, 89,0 % de 2-(4-(hidroximetil)-4-metilciclohexil)-2-metilpropan-1-ol, y 0,6 % de otros isómeros. El rendimiento de 2-(4-(hidroximetil)-4-metilciclohexil)-2-metilpropan-1-ol fue de 78,9 % en moles (sobre una base de carboxilato de metil-4-(1-metoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-1-metilciclohexano).

20

[Refinado de recristalización del producto de la reacción de reducción]

El producto obtenido en la etapa de reducción se disolvió en metanol. Posteriormente, se vertieron lentamente 40 g de n-hexano en la disolución producida, y los cristales precipitados se separaron por filtración. El producto obtenido era un sólido blanco con una pureza del 100 % (12,6 g, rendimiento de cristalización: 65,7 % en moles, sobre la base de 2-(4-(hidroximetil)-4-metilciclohexil)-2-metilpropan-1-ol).

25

<Identificación del producto>

Como resultado del análisis de GC-MS, el producto obtenido en el refinado de recristalización en el Ejemplo 1 tenía un peso molecular de 200.

30

Usando el aparato de RMN, se realizaron la medición de RMN de ^1H , la medición de RMN de ^{13}C , la medición de RMN con DEPT de 45°, 90° y 135°, la medición de RMN de carbono i.g., y la medición de RMN INADEQUATE. Los resultados de la medición de RMN de ^1H y de la medición de RMN de ^{13}C son mostrados como sigue, y los resultados de la medición de RMN con DEPT 45°, 90° y 135°, la medición de RMN de carbono i.g., y la medición de RMN INADEQUATE son mostrados en la Figura 1 a la Figura 6.

[Resultados de la medición de RMN del producto obtenido en el Ejemplo 1]

35

RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0,700 a 0,955 (m, 9H), 1,113 a 1,231 (m, 6H), 1,473 a 1,560 (m, 2H), 1,638 a 1,726 (m, 2H), 3,281 a 3,457 (m, 4H), 4,907 (m, 1H)

RMN de ^{13}C (600 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 22,27, 23,29, 28,22, 35,07, 36,02, 37,86, 43,94, 49,01, 66,64, 70,60

40

La Figura 1 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de RMN con DEPT 45°. A partir de la Figura 1, se encontró que faltaban el cuarto y sexto picos de los átomos de carbono cuaternario. La Figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de la RMN con DEPT 90°. A partir de la Figura 2, se encontró que el séptimo pico para un átomo de carbono terciario se detectó fuertemente. La Figura 3 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de RMN con DEPT 135°. Los picos segundo, quinto, octavo y noveno para los átomos de carbono secundarios se detectaron en la dirección descendente. La Figura 4 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de la RMN de carbono i.g. A partir de la Figura 4, se confirmó el número de átomos de carbono. La Figura 5 y la Figura 6 son gráficos que muestran los resultados de la medición de RMN INADEQUATE (la Figura 6 es un gráfico ampliado que muestra los resultados de la medición en una porción de 15 a 50 ppm en la Figura 5.). A partir de la Figura 5 y la Figura 6, se dilucidaron las correlaciones de unión directa entre los átomos de carbono.

45

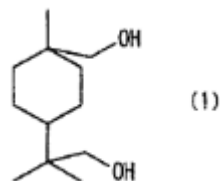
Basándose en la determinación completa a partir de los resultados de la medición, se identificó que el componente principal del producto obtenido en el Ejemplo 1 era 2-(4-(hidroximetil)-4-metilciclohexil)-2-metilpropan-1-ol.

Aplicabilidad industrial

- 5 El nuevo compuesto diol alicíclico obtenido en la presente invención es útil como diversas materias primas químicas industriales y materias primas para la fabricación de materiales ópticos funcionales y de materiales electrónicos funcionales.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto diol alicíclico representado por la siguiente fórmula (1).



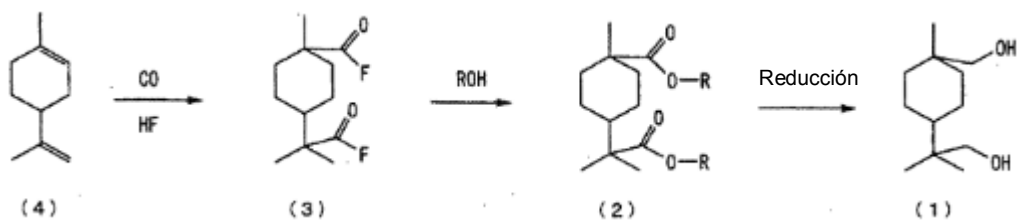
2. Un método de fabricación de un compuesto diol alicíclico que comprende las etapas de:

- 5 hacer reaccionar 4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno representado por la siguiente fórmula (4) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno para producir un fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (3);

hacer reaccionar el fluoruro de ácido dicarboxílico alicíclico producido representado por la siguiente fórmula (3) con alcohol para producir un compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico representado por la siguiente fórmula (2);

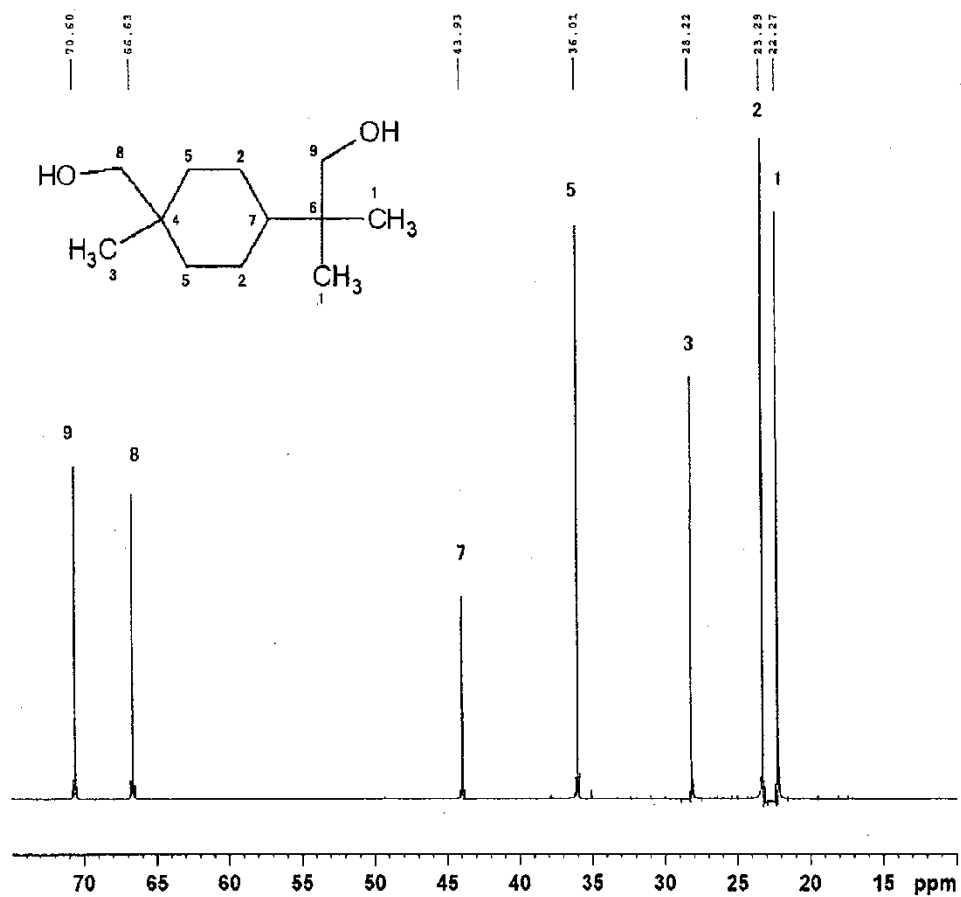
10 y

reducir el compuesto éster de ácido dicarboxílico alicíclico producido representado por la siguiente fórmula (2) para producir un compuesto diol alicíclico representado por la siguiente fórmula (1):

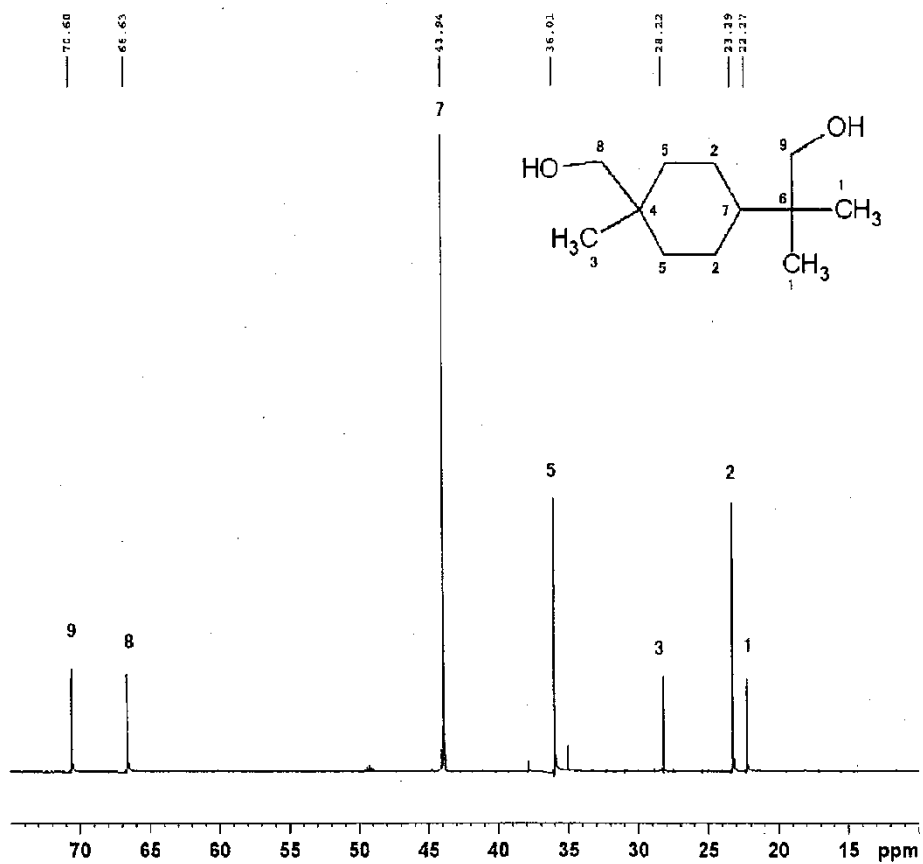


en donde cada R representa de modo independiente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

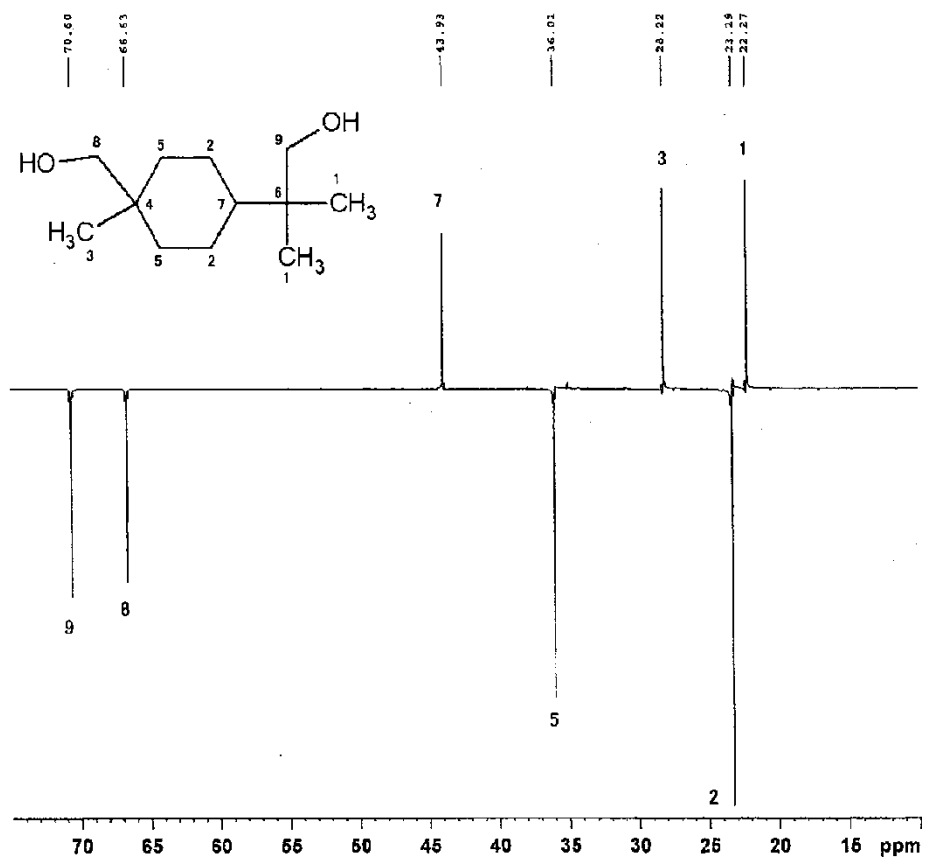
[Fig. 1]



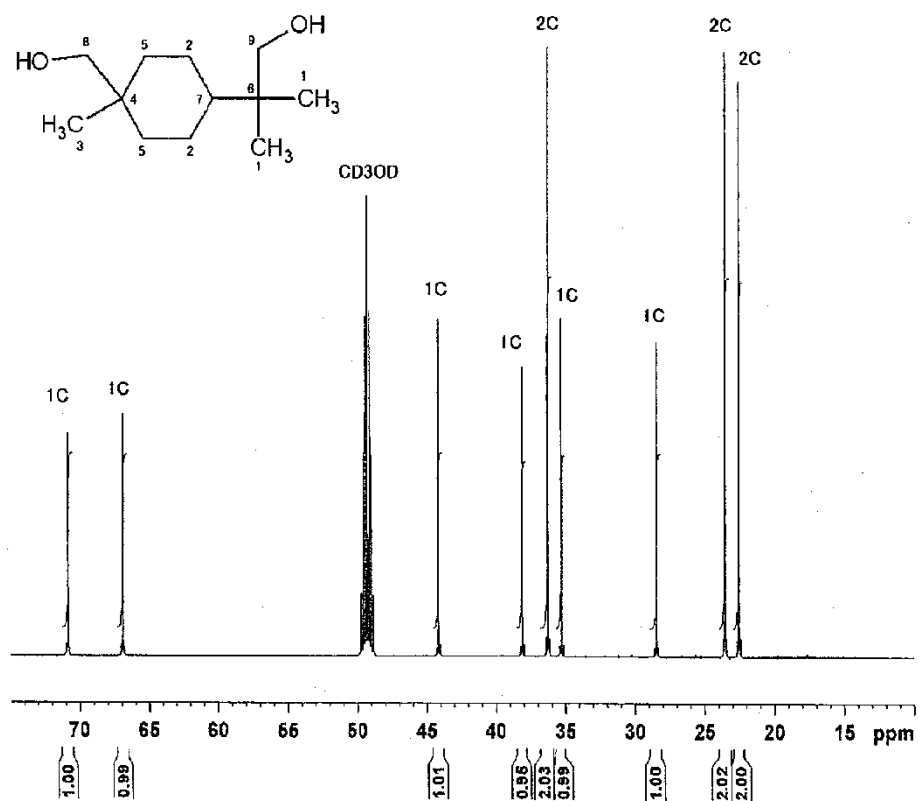
[Fig. 2]



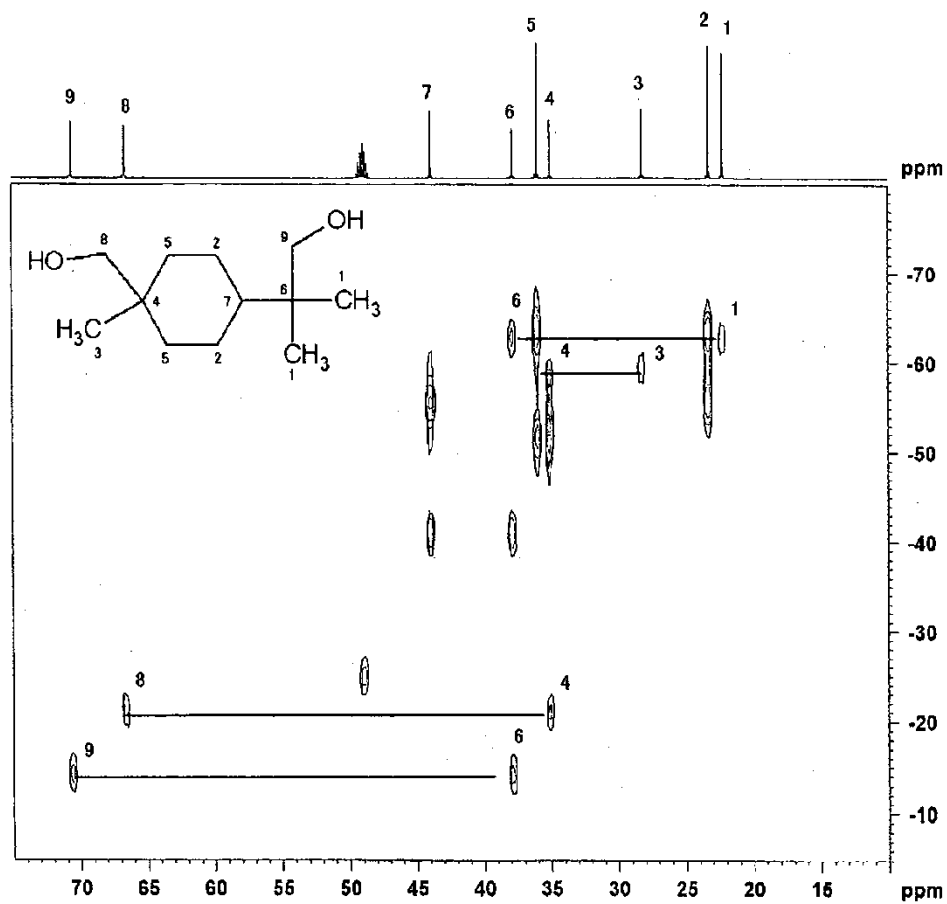
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

