

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 005**

51 Int. Cl.:

C07C 41/20	(2006.01)
C07C 43/196	(2006.01)
C11B 9/00	(2006.01)
B01J 21/18	(2006.01)
B01J 23/46	(2006.01)
B01J 23/44	(2006.01)
B01J 23/89	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.12.2012 PCT/JP2012/083455**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13099858**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.12.2012 E 12862276 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2799416**

54 Título: **Método para producir 1-(2-t-butil ciclohexiloxi)-2-butanol**

30 Prioridad:

26.12.2011 JP 2011284415
26.12.2011 JP 2011284422

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.08.2017

73 Titular/es:

KAO CORPORATION (100.0%)
14-10 Nihonbashi-Kayabacho 1-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8210, JP

72 Inventor/es:

ARAI, TSUBASA;
KOTACHI, SHINJI y
ATAKA, YOSHIHARU

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 630 005 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

MÉTODO PARA PRODUCIR 1-(2-t-BUTIL CICLOHEXILOXI)-2-BUTANOL

5 Ámbito Técnico

[0001]

La presente invención se refiere a un método de producción en el cual se puede obtener 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol que tiene excelentes notas de fragancia con un alto rendimiento.

10 Estado de la Técnica

[0002]

Un α -(2-alkilciclohexiloxi)- β -alcohol, especialmente 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, es un material útil para perfumes, que tiene una fragancia amaderada o ambarina y una excelente persistencia del aroma y susceptible de ser producido de modo económico. Por esa razón, se realizan investigaciones con respecto a un método de producción eficiente del mismo.

15

[0003]

Por ejemplo, LPT (Literatura de Patentes) 1 divulga (1) un método para convertir un 2-alkilciclohexanol en un alcoholato empleando una base fuerte, el cual entonces se permite reaccionar con un epóxido; y (2) un método que permite que un 2-alkil-fenol reaccione con un epóxido en presencia de un catalizador básico, formando de esta manera un α -(2-alkilfeniloxi)- β -alcohol, el cual después se hidrogena en presencia de un catalizador metálico.

20

LPT 2 divulga un método de producción hidrogenando un α -(2-alkilfeniloxi)- β -alcohol en presencia de un catalizador que contiene (a) un catalizador de paladio y (b) uno o más tipos de miembros catalizadores metálicos, seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel, con el fin de obtener un α -(2-alkilciclohexiloxi)- β -alcohol que tiene una excelente fragancia y un alto contenido de isómero trans con un alto rendimiento en un corto período de tiempo.

25

Adicionalmente, LPT 3 divulga un método para producir un alcohol etérico sometiendo un cetal cíclico a hidrogenólisis en presencia de un catalizador que contiene 50% en peso o más de paladio y menos de 50% en peso de uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, platino y níquel.

30

Listado de Referencias

Literatura de Patentes

[0004]

LPT 1: JP-A-4-217937

35

LPT 2: JP-A-4-327553

LPT 3: JP-A-6-263677

Resumen de la Invención

[0005]

40

La presente invención se refiere al siguiente [1].

[1] Un método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol que incluye una etapa de hidrogenar 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol en una condición a una presión de hidrógeno de 1 a 5 MPa en presencia de un catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba y un catalizador metálico (B) que contiene uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel.

45

Descripción de realizaciones

[0006]

5 Tal y como se describe en la LPT 1 y 2, un α -(2-alquillciclohexiloxi)- β -alcohol, especialmente 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, tiene una excelente fragancia amaderada o ambarina. Sin embargo, de acuerdo con los métodos divulgados en LPT 1 y 2, un intermedio que tiene un cetil cíclico en el anillo ciclohexano permanece en el compuesto obtenido. Dado que este intermedio de reacción se descompone fácilmente para producir un componente desagradable de bajo punto de ebullición, la fragancia de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol se ve afectada negativamente. Ahora bien, este intermedio de reacción es difícil de eliminar por medio de destilación o similares, debido a que su punto de ebullición es cercano al de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol.

10 Además, la presente etapa de hidrogenación implicó un problema tal que el rendimiento era bajo, debido a que el 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol formado causa hidrogenólisis para producir 1,2-butanodiol o 2-t-butilciclohexanol como un subproducto.

15 Por esa razón, es deseable desarrollar un método de producción de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, en el cual el remanente del intermedio de reacción se pueda disminuir, y se obtenga el compuesto deseado con un alto rendimiento.

La presente invención se refiere a un método de producción en el cual se puede obtener 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, que tiene una fragancia amaderada o ambarina como un material de perfume y excelentes notas de fragancia con una alta pureza, debido a una reducida cantidad remanente de un intermedio de reacción, y con un alto rendimiento.

20 [0007]

En cuanto a un método de producción en el cual se puede obtener 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol que tiene una reducida cantidad remanente de un intermedio de reacción y una alta pureza con un alto rendimiento, los presentes inventores han encontrado que el problema anteriormente descrito se puede resolver llevando a cabo la hidrogenación a una baja presión de hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba y un catalizador metálico especificado.

25 Específicamente, la presente invención se refiere al siguiente [1].

[1] Un método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol que incluye una etapa de hidrogenar 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol en una condición a una presión de hidrógeno de 1 a 5 MPa en presencia de un catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba y un catalizador metálico (B) que contiene uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel.

30 [0008]

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un método de producción en el cual se puede obtener 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, que tiene una fragancia amaderada o ambarina como un material de perfume y excelentes notas de fragancia con una alta pureza, debido a una reducida cantidad remanente de un intermedio de reacción y con un alto rendimiento.

35 [0009]

[Método de producción de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol]

40 El método de producción de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol de acuerdo con la presente invención incluye una etapa de hidrogenar 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol en una condición a una presión de hidrógeno de 1 a 5 MPa en presencia de un catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba y un catalizador metálico (B) que contiene uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel.

[0010]

<Catalizador de paladio (A)>

45 En la presente invención, se emplea el catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba en la etapa de hidrogenación.

En la presente invención, el catalizador de paladio (A) se refiere a la totalidad del paladio y del carbono activo derivado de turba, el cual es un soporte.

50 Ejemplos de carbono activo incluyen, además de carbono activo derivado de turba, carbonos activos derivados de carbón bituminoso, carbón de antracita, lignito, madera, cáscara de coco, o similares. El carbono activo derivado de turba que se emplea en la presente invención es especialmente preferible desde el punto de vista de poner al descubierto la actividad del catalizador de paladio.

En la presente invención, dado que la etapa de hidrogenación se lleva a cabo empleando el catalizador de paladio (A) soportado sobre este carbono activo derivado de turba a una baja presión de hidrógeno, de 1 a 5 MPa, se puede obtener 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol que tiene una fragancia amaderada o ambarina y excelentes notas de fragancia con una alta pureza, debido a una cantidad remanente reducida de un intermedio de reacción, y con un alto rendimiento. Mientras que la razón de esto todavía no se ha esclarecido, se puede considerar lo siguiente.

[0011]

Como el intermedio de reacción de la presente reacción de hidrogenación, se puede considerar el cetil cíclico y el alcohol etérico enólico arriba descritos, y se puede considerar que ocurre una reacción de equilibrio debido a una transposición. En tales intermedios de reacción, se puede considerar que el enol de alcohol etérico tiene alta reactividad en la hidrogenación, de modo que el compuesto deseado se obtiene mediante dicha hidrogenación. Por esa razón, se puede considerar que en la presente reacción de hidrogenación, la reacción de hidrogenación del alcohol etérico enólico se desarrolla más preferencialmente que la ocurrencia de la reacción de transposición del alcohol etérico enólico a partir del cetil cíclico, de manera que permanece el cetil cíclico.

En la presente invención, se puede considerar que llevando a cabo la reacción empleando carbono activo derivado de turba que tiene un bajo contenido de carbono y que contiene una gran cantidad de componentes tales como azufre, un metal pesado, etc. como el soporte del catalizador de paladio, en una condición a baja presión de hidrógeno, se reduce la cantidad de adsorción de hidrógeno sobre el catalizador, la reacción de hidrogenación se inhibe y el sitio activo catalítico sobre el cual no se adsorbe hidrógeno cataliza la reacción de transposición del cetil cíclico al alcohol etérico enólico, permitiendo así que la reacción se desarrolle; y por lo tanto, la cantidad remanente del cetil cíclico que es un intermedio de reacción se hace pequeña, y el 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol obtenido tiene una alta pureza, de manera que tiene una fragancia amaderada o ambarina y excelentes notas de fragancia.

Además, se puede considerar que la reacción se lleva a cabo en una condición a baja presión de hidrógeno, y por lo tanto, la hidrogenólisis de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol apenas se provoca, no se produce 1,2-butanodiol o 2-t-butilciclohexanol como un subproducto, y el 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol deseado se puede obtener con un alto rendimiento.

[0012]

(Producción de carbono activo derivado de turba)

El carbono activo derivado de turba se puede obtener, por ejemplo, carbonizando un material de carbono derivado de turba producido de la manera habitual, activando mediante un método conocido, y después sumergiendo el resultante en ácido clorhídrico diluido para eliminar un componente alcalino contenido en el carbono activo, seguido de lavado con agua y secado.

Ejemplos del método de activación del carbono activo incluyen un método de activación mediante gas, activando el carbono activo con un gas oxidante (por ejemplo, vapor de agua, dióxido de carbono, aire, gas de combustión, o similares) a 700-900 °C; y un método de activación química añadiendo o penetrando el carbono activo con una sustancia química tal como cloruro de zinc, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, ácido fosfórico, etc, y después cortar el suministro de aire para lograr la activación a de 500 a 700 °C.

De éstos, desde el punto de vista de poner al descubierto la actividad del catalizador de paladio, es preferible el carbono activo derivado de turba activado por el método de activación mediante gas.

Desde el punto de vista de la actividad catalítica, el contenido de carbono en el carbono activo derivado de turba es preferiblemente del 95 al 99,95% en masa, y más preferiblemente del 97 al 99,9% en masa.

[0013]

(Forma del carbono activo)

La forma del carbono activo no está particularmente limitada, y puede ser una forma de polvo, gránulos, fibras, pellet, panal, o similares.

Desde el punto de vista de mejorar la actividad catalítica, el diámetro medio de poro del carbono activo es preferiblemente de 8 a 100 angstroms, más preferiblemente de 8 a 60 angstroms, y aún más preferiblemente de 30 a 60 angstroms.

El volumen de poro del carbono activo (volumen de poro de los poros que tienen un diámetro de poro de menos de 1.000 angstroms) es preferiblemente de 0,1 a 2,5 ml/g, y desde el punto de vista de la actividad catalítica, el volumen de poro del carbono activo es más preferiblemente de 0,1 a 2,0 ml/g, aún más preferiblemente de 0,2 a 1,5 ml/g, todavía más preferiblemente de 0,2 a 1,0 ml/g, e incluso todavía más preferiblemente de 0,3 a 1,0 ml/g.

ES 2 630 005 T3

Además, desde el punto de vista de la actividad catalítica y del punto de vista de mejorar el rendimiento, el volumen de poro de los meso-poros del carbono activo derivado de turba (volumen de poro de los poros que tienen un diámetro de poro de 2 a 50 nm) que se emplea en la presente invención es preferiblemente de 0,21 ml/g o más, más preferiblemente de 0,24 ml/g o más, aún más preferiblemente de 0,27 ml/g o más, y todavía más preferiblemente de 0,30 ml/g o más, y preferiblemente no más de 1,0 ml/g, más preferiblemente no más de 0,75 ml/g, y aún más preferiblemente no más de 0,4 ml/g.

Desde el punto de vista de mejorar la actividad catalítica, el área de superficie específica del carbono activo es preferiblemente de 100 a 3.000 m²/g, más preferiblemente de 100 to 2.000 m²/g, y aún más preferiblemente de 150 a 1.500 m²/g.

10 El diámetro medio de poro, volumen de poro, volumen de poro de los meso-poros, y área de superficie específica del carbono activo, descritos anteriormente, se miden mediante el método de intrusión de mercurio empleando un polvo de catalizador seco.

[0014]

(Preparación del catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba)

15 Ejemplos de un método para soportar paladio sobre carbono activo derivado de turba incluyen un método de impregnación, un método de intercambio iónico, un método CVD, y similares, siendo preferibles un método de impregnación y un método de intercambio iónico, y siendo aún más preferible un método de impregnación.

20 Con el fin de soportar paladio sobre carbono activo derivado de turba, es preferible emplear una sal de paladio.

Ejemplos de la sal de paladio que se emplea para el propósito de soportar paladio sobre el mismo incluyen uno o más tipos de miembros seleccionados de Pd(OH)₂, PdCl₂, Pd(OAc)₂, Pd(NH₄)Cl₂, y [Pd(NH₃)₄]Cl₂. De estos, son preferibles uno o más tipos de miembros seleccionados de hidróxido de paladio: Pd(OH)₂, cloruro de paladio: PdCl₂, y acetato de paladio: Pd(OAc)₂, y son más preferibles uno o más tipos de miembros seleccionados de hidróxido de paladio y cloruro de paladio. Ejemplos del método de impregnación empleando una sal de paladio incluyen un método de disolver una sal de paladio en un disolvente apropiado y dispersar y contactar con el carbono activo derivado de turba, o similares.

30 La cantidad soportada de paladio sobre el carbono activo derivado de turba es preferiblemente del 0,1 al 15% en masa, más preferiblemente del 0,5 al 10% en masa, y aún más preferiblemente del 1 al 5% en masa en el catalizador de paladio (A). Cuando la cantidad soportada de paladio es de menos del 0,1% en masa, la actividad catalítica fácilmente se convierte en insuficiente, mientras que cuando es más del 15% en masa, la posibilidad de proporcionar una influencia adversa tal como la sinterización, etc. llega a ser alta en el momento de soportarlo.

35 Después de soportar paladio sobre el carbono activo derivado de turba, por ejemplo, se permite que el resultante repose en una corriente de gas hidrógeno, o se le añade un agente reductor tal como formaldehído, hidracina, borohidruro de sodio, etc., y se somete a un tratamiento reductor a una temperatura de alrededor de 20 a 300 °C, y preferiblemente de 80 a 280 °C, calentando según surge la necesidad; a partir de entonces, se lleva a cabo una separación sólido-líquido; y el sólido obtenido se lava con agua y se seca, pudiéndose obtener así el catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba.

[0015]

45 El pH del catalizador de paladio (A) es preferiblemente de 7,0 a 12,0, y desde los puntos de vista de mejorar el rendimiento y convertir en favorables las notas de fragancia del 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol obtenido, el pH del catalizador de paladio (A) es preferiblemente de 7,0 a 10,0, más preferiblemente de 7,0 a 9,0, aún más preferiblemente de 7,5 a 9,0, y todavía más preferiblemente de 7,8 a 8,9, e incluso todavía más preferiblemente de 7,9 a 8,8.

Por cierto, el pH del catalizador de paladio (A) se refiere al pH de una mezcla obtenida mezclando el catalizador de paladio (A) con agua pura en una cantidad de 10 veces en masa.

50 Además, desde los puntos de vista de acelerar una reacción de isomerización para disminuir el intermedio de reacción y acelerar la isomerización para mejorar el contenido de isómero trans, es preferible que el catalizador de paladio (A) contenga un metal, nitrógeno, y azufre.

Ejemplos del metal incluyen uno o más tipos de miembros seleccionados de hierro, magnesio, manganeso, calcio, y titanio. El contenido total del metal es preferiblemente del 0,10% o más, más preferiblemente del 0,15% o más, aún más preferiblemente del 0,20% o más, y aún más preferiblemente del 0,24% o más, y preferiblemente no más del 1,0%, más preferiblemente no más del 0,80%, aún más

preferiblemente no más del 0,50%, y todavía más preferiblemente no más del 0,40% en el catalizador de paladio (A).

5 El contenido del metal descrito anteriormente es uno medido llevando a cabo una espectrometría de emisión de alta frecuencia con plasma de acoplamiento inductivo con respecto al hierro, magnesio, manganeso, calcio y titanio sobre una muestra obtenida sometiendo un polvo de catalizador seco a una descomposición por vía húmeda con ácido sulfúrico, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno.

[0016]

10 El contenido de nitrógeno es preferiblemente del 0,07 % o más, más preferiblemente del 0,08 % o más, aún más preferiblemente del 0,09 % o más, y todavía más preferiblemente del 0,10 % o más, y preferiblemente no más del 1,0%, más preferiblemente no más del 0,50 %, aún más preferiblemente no más del 0,20 %, y todavía más preferiblemente no más del 0,15 % en el catalizador de paladio (A).

El contenido de nitrógeno se mide mediante el método de quimioluminiscencia empleando un polvo de catalizador seco.

15 El contenido de azufre es preferiblemente del 0,08 % o más, más preferiblemente del 0,09 % o más, aún más preferiblemente del 0,10 % o más, y aún más preferiblemente del 0,11 % o más, y preferiblemente no más del 1,0%, más preferiblemente no más del 0,50 %, aún más preferiblemente no más del 0,20 %, y todavía más preferiblemente no más del 0,15 % en el catalizador de paladio (A).

El contenido de azufre se mide mediante cromatografía iónica de combustión empleando un polvo de catalizador seco.

20 [0017]

<Catalizador metálico (B)>

En la presente invención, el catalizador metálico (B) que contiene uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel se emplea adicionalmente al catalizador de paladio (A) descrito anteriormente.

25 Entre los componentes metálicos descritos anteriormente que se emplean para el catalizador metálico (B), desde el punto de vista de mejorar el rendimiento y el contenido de isómero trans y el punto de vista de disminuir la cantidad remanente del intermedio de reacción, son preferibles rutenio, rodio y platino, siendo más preferibles rutenio y rodio, y siendo aún más preferible rutenio.

30 El catalizador metálico (B) es preferiblemente un catalizador soportado sobre un soporte. El soporte es preferiblemente un soporte inorgánico. Los ejemplos del soporte inorgánico incluyen uno o más tipos de soportes seleccionados de carbono activo, alúmina, sílice, sílice-magnesia y zeolita. De éstos, el carbono activo es más preferible desde el punto de vista de la actividad catalítica.

35 Desde el punto de vista de prevenir la sinterización mientras se aumenta la actividad catalítica, la cantidad soportada del componente metálico es preferiblemente del 0,05 al 20% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 15% en peso, y aún más preferiblemente del 0,5 al 10% en peso de la totalidad del catalizador metálico (B).

En el caso en el que el catalizador metálico (B) es un catalizador soportado, el catalizador metálico (B) se refiere a la totalidad, incluyendo el metal y el soporte.

[0018]

40 (Preparación del catalizador metálico (B))

La preparación del catalizador metálico (B) se puede llevar a cabo mediante un método conocido. Por ejemplo, cuando se toma como ejemplo el caso en el cual se emplea rutenio como el componente metálico, en primer lugar, se añade el soporte inorgánico descrito anteriormente al, y se suspende en, un medio, tal como agua de intercambio iónico, etc.; se añade una solución que tiene un compuesto de rutenio (por ejemplo, un cloruro, nitrato, formiato, o sal de amonio de rutenio, o similares) disuelto en un disolvente acuoso tal como agua de intercambio iónico, etc., a esta suspensión; y se ajusta el resultante a una temperatura de alrededor de 20 a 95 °C mientras se agita, calentando a medida que surge la necesidad. Posteriormente, se añade un álcali (por ejemplo, agua amoniacal, un carbonato o hidróxido de un metal alcalino, tal como sodio, potasio, etc., o similares) a la suspensión resultante para ajustar el pH a alrededor de 4 a 12, consiguiendo de esta manera la hidrólisis, envejeciendo seguidamente para soportar el componente de rutenio sobre el soporte inorgánico.

45

50

Posteriormente, por ejemplo, se añade un agente reductor tal como formaldehído, hidracina, borohidruro de sodio, etc.; el resultante se somete a un tratamiento reductor bajo una corriente de gas hidrógeno a una temperatura de alrededor de 20 a 95 °C, calentando a medida que surge la necesidad; a partir de

entonces, se lleva a cabo una separación sólido-líquido; y el sólido obtenido se lava con agua y se seca, mediante lo cual se puede obtener el catalizador metálico (B).

[0019]

- 5 Desde el punto de vista de mejorar el rendimiento de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, el pH del catalizador metálico (B) es preferiblemente de 6,0 a 12,0, más preferiblemente de 7,0 a 9,0, y aún más preferiblemente de 7,2 a 8,0. Por cierto, el pH del catalizador metálico (B) se refiere al pH de una mezcla obtenida mezclando el catalizador metálico (B) con agua pura en una cantidad de 10 veces en masa.

[0020]

(Catalizador de paladio (A) y catalizador metálico (B))

- 10 Desde el punto de vista de la actividad catalítica, la relación en masa del catalizador de paladio (A) y el catalizador metálico (B), [(A)/(B)], es preferiblemente de 1.000/1 a 1/1, y más preferiblemente de 100/1 a 5/1.

- 15 Además, desde el punto de vista de mejorar el rendimiento y el contenido de isómero trans, la relación en masa de paladio en el catalizador de paladio (A) y el metal en el catalizador metálico (B), [{paladio en el catalizador (A)} / {metal en el catalizador (B)}], es preferiblemente de 80/20 a 99/1, más preferiblemente de 85/15 a 95/5, y aún más preferiblemente de 90/10 a 95/5.

- 20 El método de mezcla del catalizador de paladio (A) y el catalizador metálico (B) no está particularmente limitado. Ejemplos del mismo incluyen (i) un método de añadir por separado los catalizadores (A) y (B) en el momento de la reacción; (ii) un método de preparar un catalizador mixto tal como un catalizador de co-precipitación, etc. antes de la reacción; y similares. Desde el punto de vista de ajustar la relación en masa del catalizador de paladio (A) y el catalizador metálico (B), es preferible el método (i) de añadir por separado los catalizadores (A) y (B) en el momento de la reacción.

- 25 Desde los puntos de vista de mejorar el rendimiento y disminuir el intermedio de reacción, la cantidad total empleada del catalizador de paladio (A) y del catalizador metálico (B) es preferiblemente del 0,01 al 10% en masa, y más preferiblemente del 0,05 al 5% en masa en relación a 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol como la materia prima.

[0021]

<Etapa de hidrogenación>

- 30 En la etapa de hidrogenación en la presente invención, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo, por ejemplo, mezclando 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol, el catalizador de paladio (A), y el catalizador metálico (B) que contiene uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel, preferiblemente en una cantidad de uso que caiga en el intervalo descrito anteriormente, en un reactor resistente a presión, tal como un autoclave, etc., y añadiendo un disolvente orgánico arbitrario a medida que surge la necesidad, y además introduciendo hidrógeno en el reactor de tal manera que la presión de hidrógeno sea de 1 a 5 MPa.

Ejemplos del disolvente orgánico que se emplea para la reacción de hidrogenación incluyen uno o más tipos de miembros seleccionados de un alcohol y un hidrocarburo. Ejemplos del alcohol incluyen metanol, etanol, isopropanol, y similares, y ejemplos de hidrocarburo incluyen hexano, ciclohexano, y similares. De estos, es preferible un alcohol, y es más preferible isopropanol.

- 40 Desde el punto de vista de la productividad, la cantidad del disolvente orgánico preferiblemente es de no más del 50% en masa con respecto a 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol. Desde el punto de vista de obtener 1-(2-butilciclohexiloxi)-2-butanol que tiene un alto contenido de isómero trans, una fuerte fragancia amaderada o ambarina, y excelentes notas de fragancia, con un alto rendimiento, la cantidad del disolvente orgánico es más preferiblemente no más del 10% en masa, aún más preferiblemente no más del 5% en masa, todavía más preferiblemente no más del 1% en masa, incluso todavía más preferiblemente sustancialmente 0% en masa, e incluso aún todavía más preferiblemente 0% en masa. Es incluso aún más preferible que no esté contenido el disolvente orgánico. Es decir, cuando se lleva a cabo la reacción de hidrogenación en ausencia de un disolvente, mientras que la reacción de hidrogenación se desarrolla suavemente, se acelera el contacto entre el sustrato y el catalizador; la reacción de isomerización de un compuesto intermedio procede rápidamente; se disminuye la cantidad remanente del intermedio de reacción; y se obtiene una gran cantidad de isómeros trans termodinámicamente estables, y por lo tanto, esto es preferible.

[0022]

- 55 En la etapa de hidrogenación de la presente invención, haciendo que la presión de hidrógeno sea relativamente baja como de 1 a 5 MPa, la reacción de hidrogenación se desarrolla suavemente. En particular, en el caso de emplear el catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de

5 turba, como descrito anteriormente, se puede considerar que la reacción de transposición del cetal cíclico intermedio de reacción a alcohol etérico endóico procede de manera eficiente. Desde el punto de vista de obtener 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol que tiene una reducida cantidad remanente del intermedio de reacción y una alta pureza con un alto rendimiento, la presión de hidrógeno descrita anteriormente es preferiblemente de 1 a 4 MPa, más preferiblemente de 1,5 a 4,0 MPa, aún más preferiblemente de 2,0 a 4,0 MPa, aún más preferiblemente de 2,5 a 4,0 MPa, e incluso aún más preferiblemente de 3,0 hasta 4,0 MPa. Desde el punto de vista de incrementar el contenido en isómero trans, la presión de hidrógeno es preferiblemente de 0,2 a 5 MPa, más preferiblemente de 0,3 a 3 MPa, y aún más preferiblemente de 0,3 a 1,5 MPa.

10 Por cierto, la "presión de hidrógeno" como se refiere en la presente memoria significa una presión parcial de hidrógeno dentro del reactor resistente a presión en el momento de la reacción de hidrogenación.

15 Desde los puntos de vista de permitir que la reacción transcurra suavemente, disminuyendo de esta manera la cantidad remanente del intermedio de reacción e incrementando el contenido de isómero trans en el producto, la temperatura de la reacción de hidrogenación es preferiblemente de 50 a 300 °C, más preferiblemente de 100 a 250 °C, y aún más preferiblemente de 130 a 200 °C. El tiempo de reacción es preferiblemente de 1 a 30 horas, más preferiblemente de 2 a 20 horas, y aún más preferiblemente de 3 a 10 horas.

El producto obtenido en la etapa de hidrogenación se puede purificar por medio de filtración, destilación, cromatografía en columna, o similar, según surja la necesidad.

20 [0023]

[Composición de perfume]

La composición de perfume es una que contiene 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol obtenido mediante el método de producción de la presente invención descrito anteriormente.

25 Desde los puntos de vista de la fragancia y notas de fragancia, el contenido de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol en la composición de perfume es preferiblemente del 0,01 al 99% en masa, más preferiblemente del 0,1 al 15% en masa, aún más preferiblemente del 0,5 al 10% en masa, y todavía más preferiblemente del 1 al 10% en masa.

[0024]

30 Además, la composición de perfume puede contener otro componente de perfume habitualmente empleado o un perfume formulado que tiene una composición deseada.

35 Ejemplos de otro componente de perfume que se puede emplear incluyen un alcohol distinto a 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, un hidrocarburo, un fenol, un éster, un carbonato, un aldehído, una cetona, un acetal, un éter, un ácido carboxílico, una lactona, un nitrilo, una base de Schiff, un aceite esencial natural, un extracto natural, y similares. De estos, son preferibles un alcohol, un éster, y una lactona, y son más preferibles un alcohol y un éster. Estos componentes de perfume se pueden emplear solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

[0025]

Con respecto a la realización anteriormente descrita, la presente invención describe los siguientes métodos de producción de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol.

40 <1> Un método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol que incluye una etapa de hidrogenar 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol en una condición a una presión de hidrógeno de 1 MPa o más y no más de 5 MPa en presencia de un catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba y un catalizador metálico (B) que contiene uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel.

45 <2> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en <1>, donde la cantidad soportada de paladio en el catalizador de paladio (A), soportado sobre carbono activo derivado de turba, es preferiblemente del 0,1% en masa o más, más preferiblemente del 0,5% en masa o más, y aún más preferiblemente del 1% en masa o más, y preferiblemente no más del 15% en masa, más preferiblemente no más del 10% en masa, y aún más preferiblemente no más del 5% en masa.

55 <3> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en <1> o <2>, donde la relación en masa de paladio en el catalizador de paladio (A) y uno o más tipos de metales seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel en el catalizador metálico (B), $\left\{ \frac{\text{paladio en el catalizador (A)}}{\text{metal en el catalizador (B)}} \right\}$, es preferiblemente de 80/20 a 99/1, más preferiblemente de 85/15 a 95/5, y aún más preferiblemente de 90/10 a 95/5.

<4> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <3>, donde la cantidad de un disolvente orgánico en la etapa de hidrogenación preferiblemente es no más del 50% en masa, más preferiblemente no más del 10% en masa, aún más preferiblemente no más del 5% en masa, todavía más preferiblemente no más del 1% en masa, incluso

5

aún más preferiblemente sustancialmente 0% en masa, e incluso aún todavía más preferiblemente 0% en masa con respecto al 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol.

<5> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en <4>, donde la cantidad de disolvente orgánico en la etapa de hidrogenación es preferiblemente del 0% en masa con respecto al 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, y más preferiblemente, el disolvente orgánico no está contenido en el reactor en la etapa de hidrogenación.

10

[0026]

<6> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <5>, donde el contenido de carbono en el carbono activo derivado de turba que se emplea para el catalizador de paladio (A) preferiblemente es del 95% en masa o más, y más preferiblemente del 97% o más, y preferiblemente no más del 99,95 % en masa, y más preferiblemente no más del 99,9 % en masa.

15

<7> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <6>, donde el diámetro de poro promedio del carbono activo derivado de turba que se emplea para el catalizador de paladio (A) preferiblemente es de 8 angstroms o más, y más preferiblemente de 30 angstroms o más, y preferiblemente no más de 100 angstroms, y más preferiblemente no más de 60 angstroms.

20

<8> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <7>, donde el volumen de poro del carbono activo derivado de turba (volumen de poro de los poros que tienen un diámetro de poro de 2 a 1.000 angstroms) que se emplea en la presente invención es preferiblemente de 0,1 ml/g o más, más preferiblemente de 0,2 ml/g o más, y aún más preferiblemente de 0,3 ml/g o más, y preferiblemente no más de 2,5 ml/g, más preferiblemente no más de 2,0 ml/g, aún más preferiblemente no más de 1,5 ml/g, y todavía más preferiblemente no más de 1,0 ml/g.

25

<9> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <8>, donde el volumen de poro de los meso-poros del carbono activo derivado de turba (volumen de poro de los poros que tienen un diámetro de poro de 2 a 50 nm) que se emplea en el catalizador de paladio (A) es preferiblemente de 0,21 ml/g o más, más preferiblemente de 0,24 ml/g o más, aún más preferiblemente de 0,27 ml/g o más, y todavía más preferiblemente de 0,30 ml/g o más, y preferiblemente no más de 1,0 ml/g, más preferiblemente no más de 0,75 ml/g, y aún más preferiblemente no más de 0,4 ml/g.

30

<10> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <9>, donde el área de superficie específica del carbono activo derivado de turba que se emplea para el catalizador de paladio (A) es preferiblemente de 100 m²/g o más, y más preferiblemente de 150 m²/g, y preferiblemente no más de 3.000 m²/g, más preferiblemente no más de 2.000 m²/g, y aún más preferiblemente no más de 1.500 m²/g.

35

<11> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <10>, donde el catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba que se emplea para el catalizador de paladio (A) es preferiblemente uno obtenido mediante un método de impregnación empleando una sal de paladio.

40

<12> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <11>, donde la sal de paladio que se emplea para el catalizador de paladio (A) es preferiblemente uno o más tipos de miembros seleccionados de Pd(OH)₂, PdCl₂, Pd(OAc)₂, Pd(NH₄)Cl₂, y [Pd(NH₃)₄]Cl₂, más preferiblemente uno o más tipos de miembros seleccionados de Pd(OH)₂, PdCl₂ y Pd(OAc)₂ y aún más preferiblemente uno o más tipos de miembros seleccionados de Pd(OH)₂ y PdCl₂.

45

[0027]

<13> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <12>, donde el catalizador de paladio (A) es uno obtenido soportando paladio sobre carbono activo derivado de turba; sometiénolo a un tratamiento reductor a una temperatura de preferiblemente 20 °C o más y no más de 300 °C, y más preferiblemente 80 °C o más y no más de 280 °C; llevando a cabo una separación sólido-líquido; y lavando con agua el sólido obtenido, seguido de secado.

55

<14> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <13>, donde el pH de la mezcla obtenida mezclando el catalizador de paladio (A)

ES 2 630 005 T3

- con agua pura en una cantidad de 10 veces en masa es preferiblemente 7,0 o más y no más de 12,0, más preferiblemente 7,0 o más, aún más preferiblemente 7,5 o más, todavía más preferiblemente 7,8 o más, e incluso todavía más preferiblemente 7,9 o más, y más preferiblemente no más de 10,0, aún más preferiblemente no más de 9,5, todavía más preferiblemente no más de 9,0, e incluso todavía más preferiblemente no más de 8,9, e incluso aún todavía más preferiblemente no más de 8,8.
- <15> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <14>, donde el catalizador metálico (B) es preferiblemente un catalizador soportado, soportado sobre un soporte.
- [0028]
- 10 <16> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <15>, donde el componente metálico del catalizador metálico (B) es preferiblemente uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, y platino, más preferiblemente uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio y rodio, y aún más preferiblemente rutenio.
- 15 <17> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <16>, donde el soporte del catalizador metálico (B) es preferiblemente un soporte inorgánico, más preferiblemente uno o más tipos de soportes seleccionados de carbono activo, alúmina, sílice, sílice-magnesia, y zeolita, y aún más preferiblemente carbono activo.
- 20 <18> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <17>, donde la cantidad soportada del componente metálico en el catalizador metálico (B) es preferiblemente del 0,05% en masa o más y no más del 20 % en masa, más preferiblemente del 0,1% en masa o más, y aún más preferiblemente del 0,5% en masa o más, y más preferiblemente no más del 15% en masa, y aún más preferiblemente no más del 10% en masa sobre el total del catalizador metálico (B).
- 25 <19> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <18>, donde el pH del catalizador metálico (B) es preferiblemente 6,0 o más y no más de 12,0, más preferiblemente 7,0 o más, y aún más preferiblemente 7,2 o más, y más preferiblemente no más de 9,0, y aún más preferiblemente no más de 8,0.
- 30 <20> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <19>, donde la cantidad total empleada del catalizador de paladio (A) y del catalizador metálico (B) es preferiblemente del 0,01% en masa o más y no más del 10% en masa, y más preferiblemente del 0,05% en masa o más y no más del 5 % en masa con respecto a 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol como la materia prima.
- [0024]
- 35 <21> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <20>, donde el catalizador de paladio (A) contiene uno o más tipos de metales seleccionados de hierro, magnesio, manganeso, calcio, y titanio, con un contenido total preferiblemente del 0,10% o más, más preferiblemente del 0,15% o más, aún más preferiblemente del 0,20% o más, y todavía más preferiblemente del 0,24% o más, y preferiblemente no más del 1,0%, más preferiblemente no más del 0,80%, aún más preferiblemente no más del 0,50%, y todavía más preferiblemente no más del 0,40% en el catalizador de paladio (A).
- 40 <22> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <21>, donde el catalizador de paladio (A) contiene nitrógeno en una cantidad preferiblemente del 0,07 % o más, más preferiblemente del 0,08 % o más, aún más preferiblemente del 0,09 % o más, y todavía más preferiblemente del 0,10 % o más, y preferiblemente no más del 1,0%, más preferiblemente no más del 0,50 %, aún más preferiblemente no más del 0,20 %, y todavía más preferiblemente no más del 0,15 % en el catalizador de paladio (A).
- 45 <23> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <22>, donde el catalizador de paladio (A) contiene azufre en una cantidad de preferiblemente del 0,08 % o más, más preferiblemente del 0,09 % o más, aún más preferiblemente del 0,10 % o más, y todavía más preferiblemente del 0,11 % o más, y preferiblemente no más del 1,0%, más preferiblemente no más del 0,50 %, aún más preferiblemente no más del 0,20 %, y todavía más preferiblemente no más del 0,15 % en el catalizador de paladio (A).
- 50 <24> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <23>, donde el disolvente orgánico que se emplea para la reacción de hidrogenación es preferiblemente uno o más tipos de miembros seleccionados de un alcohol y un hidrocarburo, más preferiblemente un alcohol, aún más preferiblemente uno o más tipos de miembros seleccionados de metanol, etanol, e isopropanol, y todavía más preferiblemente isopropanol.
- 55

<25> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <24>, donde la presión de hidrógeno es preferiblemente 1,5 MPa o más, más preferiblemente 2,0 MPa o más, aún más preferiblemente 2,5 MPa o más, y todavía más preferiblemente 3,0 MPa o más, y preferiblemente no más de 4 MPa.

- 5 <26> El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol como se ha expuesto anteriormente en uno cualquiera de <1> a <25>, donde la temperatura de la reacción de hidrogenación es preferiblemente de 50 °C o superior, más preferiblemente de 100 °C o superior, y aún más preferiblemente de 130 °C o superior, y preferiblemente no mayor de 300 °C, más preferiblemente no mayor de 250 °C, y aún más preferiblemente no superior de 200 °C.

10 [0030]

Ejemplos

[0031]

- 15 En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, el término "%" es "% en masa" a menos que se indique lo contrario. Además, la masa del catalizador es la masa en estado seco.

[Producción de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol]

Ejemplo 1

- 20 En un autoclave de 500 ml, se añadieron 250 g de 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol, 4,75 g de un catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, marca comercial: Tipo U (U Type), un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de paladio: 2%,
empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,9, volumen de poro (volumen de poro de los poros que tienen un diámetro de poro de menos de 1.000 angstroms - - de aquí en adelante lo mismo en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos): 0,36 ml/g, área de superficie específica: 180 m²/g,
25 volumen de poro de los meso-poros (volumen de poro de los poros que tienen un diámetro de poro de 2 a 50 angstroms - - de aquí en adelante lo mismo en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos): 0,28 ml/g, contenido de metal: 0,25%, contenido de nitrógeno: 0,10 %, contenido de azufre: 0,13%), y 0,25 g de un catalizador de rutenio soportado sobre carbono activo (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de rutenio: 5 %, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,2) y se dejó reaccionar a una presión de hidrógeno de 2,0 MPa y a 190 °C
30 durante 6 horas.

- Después de la terminación de la reacción, se filtraron los catalizadores, y se llevó a cabo una destilación para obtener 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol con un rendimiento del 73%. Como resultado de analizar el producto por medio de cromatografía de gases, la cantidad remanente de un cetalo cíclico (cantidad remanente del intermedio de reacción) con respecto a 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol fue del 0% y la
35 relación (relación en masa) del isómero cis/isómero trans de 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol se determinó que era 55/45. El análisis se llevó a cabo de la misma manera en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0032]

Ejemplo 2

- 40 Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 2 se cambió la presión de hidrógeno de 2,0 MPa a 4,0 MPa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0033]

Ejemplo Comparativo 1

- 45 Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo 1 se cambió la presión de hidrógeno de 2,0 MPa a 0,5 MPa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0034]

Ejemplo Comparativo 2

- 50 Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo 2 se cambió la presión de hidrógeno de 2,0 MPa a 7,0 MPa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0035]

Ejemplo 3

5 Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 3 se cambió el catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba del Tipo U por el Tipo S (S Type) (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de paladio: 2 %, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,9, volumen de poro: 0,37 ml/g, área de superficie específica: 175 m²/g, volumen de poro de los meso-poros: 0,32 ml/g, contenido de metal: 0,29 %, contenido de nitrógeno: 0,13 %, contenido de azufre: 0,12 %). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 [0036]

Ejemplo Comparativo 3

15 Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo 3 se cambió el catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba por un catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de carbón (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, marca comercial: Tipo D (D Type), un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de paladio: 2 %, pH: 8,2, volumen de poro: 0,25 ml/g, área de superficie específica: 146 m²/g, volumen de poro de los meso-poros: 0,20 ml/g, contenido de metal: 0,07%, contenido de nitrógeno: 0,06 %, contenido de azufre: 0,07 %). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 [0037]

Ejemplo 4

25 Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 4 se cambió la presión de hidrógeno de 2,0 MPa a 5,0 MPa; se cambió la cantidad del 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol a 50 g; se cambió la cantidad del catalizador de paladio soportado sobre carbono activo a 0,95 g; se cambió la cantidad del catalizador de rutenio soportado sobre carbono activo a 0,05 g; y se añadieron además 150 g de isopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0038]

Ejemplo 5

30 Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 5 se cambió la cantidad de catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, marca comercial: Tipo U, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de paladio: 2%, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,9, volumen de poro: 0,36 ml/g, área de superficie específica: 180 m²/g, volumen de poro de los meso-poros: 0,28 ml/g, contenido de metal: 0,25%, contenido de nitrógeno: 0,10 %, contenido de azufre: 0,13%) a 0,98 g; se cambió la cantidad de catalizador de rutenio soportado sobre carbono activo (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de rutenio: 5 %, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,2) a 0,02 g; se cambió la presión de hidrógeno de 2,0 MPa a 5,0 MPa; se cambió la cantidad de 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol a 50 g; y se añadieron además 150 g de isopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0039]

Ejemplo Comparativo 4

45 Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo 4 se cambió la cantidad de catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, marca comercial: Tipo U, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de paladio: 2%, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,9, volumen de poro: 0,36 ml/g, área de superficie específica: 180 m²/g, volumen de poro de los meso-poros: 0,28 ml/g, contenido de metal: 0,25%, contenido de nitrógeno: 0,10 %, contenido de azufre: 0,13 %) a 0,98 g; se cambió la cantidad del catalizador de rutenio soportado sobre carbono activo (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de rutenio: 5 %, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,2) a 0,02 g; se cambió la presión de hidrógeno de 2,0 MPa a 7,0 MPa; se cambió la cantidad de 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol a 50 g; y se añadieron además 150 g de isopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0040]

55 Ejemplo Comparativo 5

Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo 5 se cambió el catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba por 0,98 g de un catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de carbón (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, marca comercial: Tipo C (C Type), un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de paladio: 2 %, pH: 8,0, volumen de poro: 0,23 ml/g, área de superficie específica: 137 m²/g, volumen de poro de los meso-poros: 0,14 ml/g, contenido de metal: 0,09 %, contenido de nitrógeno: 0,05 %, contenido de azufre: 0,06%); se cambió la cantidad del catalizador de rutenio soportado sobre carbono activo (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de rutenio: 5 %, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,2) a 0,02 g; se cambió la presión de hidrógeno de 2,0 MPa a 7 MPa; se cambió la cantidad de 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol a 50 g; y se añadieron además 150 g de isopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0041]

Ejemplo Comparativo 6

Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo 6 se cambió la cantidad de catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, marca comercial: Tipo U, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de paladio: 2%, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,9, volumen de poro: 0,36 ml/g, área de superficie específica: 180 m²/g, volumen de poro de los meso-poros: 0,28 ml/g, contenido de metal: 0,25 %, contenido de nitrógeno: 0,10 %, contenido de azufre: 0,13 %) a 0,98 g; se cambió la cantidad del catalizador de rutenio soportado sobre carbono activo (fabricado por N.E. Chemcat Corporation, un producto hidratado al 50%, cantidad soportada de rutenio: 5 %, empleo de carbono activo activado mediante gas, pH: 7,2) a 0,02 g; se cambió la presión de hidrógeno de 2,0 MPa a 7,0 MPa; se cambió la cantidad del 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol a 50 g; y se añadieron además 2,5 g de isopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0042]

Ejemplo 6

Se obtuvo 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que en el Ejemplo 6 se cambió la cantidad de isopropanol de 150 g a 2,5 g. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0043]

Ejemplo de Ensayo

Con respecto al 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol obtenido en cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6, se evaluaron las notas de fragancia según el siguiente método. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

<Método de evaluación de notas de fragancia>

Las notas de la fragancia fueron evaluadas por múltiples panelistas expertos. La fragancia se enumeró en el orden a partir desde el que se percibió más fuerte. Con respecto a la muestra de evaluación que tiene una característica en las notas de fragancia, se añadió también su decisión. La evaluación global se clasificó de acuerdo con los siguientes criterios.

A: La muestra de evaluación es extremadamente interesante, y su valor como un material de perfume es alta.

B: La muestra de evaluación tiene un valor suficiente como un material de perfume.

C: La muestra de evaluación tiene un valor sustancialmente suficiente como material de perfume.

45 D: La muestra de evaluación tiene un valor ligeramente bajo como material de perfume.

[0044]

Tabla 1

Condición de reacción		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 3
Disolvente orgánico	Tipo *1	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	[%] *2	0	0	0	0	0	0
Catalizador (A)	Metal	Paladio	Paladio	Paladio	Paladio	Paladio	Paladio
	Soporte	Carbono activo derivado de turba (U)	Carbono activo derivado de turba (S)	Carbono activo derivado de carbón			
Catalizador (B)	Metal	Rutenio	Rutenio	Rutenio	Rutenio	Rutenio	Rutenio
	Soporte	Carbono activo	Carbono activo				
[Pd-(A)/M-(B)] *3		88,4/11,6	88,4/11,6	88,4/11,6	88,4/11,6	88,4/11,6	88,4/11,6
	Presión de hidrógeno [MPa]	2,0	4,0	0,5	7,0	2,0	2,0
Temperatura de reacción [°C]		190	190	190	190	190	190
Resultados							
Rendimiento [%]		72	83	38	71	75	61
Cantidad remanente del intermedio de reacción [%]		0	0	54	3	0	18
Evaluación							
Notas de fragancia		Fuertemente ambarina Amaderada	Ambarina Amaderada				
		Ligeramente alcanforada	Ligeramente alcanforada				
Proporción de isómero trans [%] *4		45	44	46	43	45	37
Decisión		Dulce y voluminosa	-				
Evaluación global		A	A	A	A	A	C

Tabla 1 (Continúa)

Condicción de reacción		Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo 6
Disolvente orgánico	Tipo *1	isoPrOH	isoPrOH	isoPrOH	isoPrOH	isoPrOH	isoPrOH
	[%] *2	300	300	300	300	5	5
Catalizador (A)	Metal	Paladio	Paladio	Paladio	Paladio	Paladio	Paladio
	Soporte	Carbóno activo derivado de turba (U)	Carbóno activo derivado de turba (U)	Carbóno activo derivado de turba (U)	Carbóno activo derivado de carbón	Carbóno activo derivado de turba (U)	Carbóno activo derivado de turba (U)
Catalizador (B)	Metal	Rutenio	Rutenio	Rutenio	Rutenio	Rutenio	Rutenio
	Soporte	Carbóno activo	Carbóno activo	Carbóno activo	Carbóno activo	Carbóno activo	Carbóno activo
[Pd-(A)/M-(B)] *3		88,4/11,6	95,1/4,9	95,1/4,9	95,1/4,9	95,1/4,9	95,1/4,9
Presión de hidrógeno	[MPa]	5,0	5,0	7,0	7,0	7,0	5,0
Temperatura de reacción	[°C]	190	190	190	190	190	190
Resultados							
Rendimiento	[%]	85	82	84	81	79	81
Cantidad remanente del intermedio de reacción	[%]	0	0	5	10	5	0
Evaluación							
Notas de fragancia		Fuertemente ambarina	Fuertemente ambarina	Ambarina	Ambarina	Ambarina	Fuertemente ambarina
		Amaderada	Amaderada	Amaderada	Amaderada	Amaderada	Amaderada
		Ligeramente alcanforada	Ligeramente alcanforada	Ligeramente alcanforada	Ligeramente alcanforada	Ligeramente alcanforada	Ligeramente alcanforada
Proporción de isómero trans	[%] *4	39	39	33	37	44	43
Decisión		Dulce	Dulce	-	-	Dulce y voluminosa	Dulce y voluminosa
	Evaluación global	B	B	C	C	A	A

*1: isoPrOH: Alcohol isopropílico

*2: Cantidad de disolvente orgánico con respecto a 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol

*3: Proporción en peso de {paladio en el catalizador de paladio (A)}/{metal en el catalizador metálico (B)}

*4: Proporción de isómero trans de 1-(2-t-butildiciclohexiloxi)-2-butanol

[0045]

Ejemplo de Formulación

5 A 920 partes en masa de un perfume formulado con una nota oriental floral que tiene la siguiente composición, se añadieron 80 partes en masa de la composición de perfume obtenida en el Ejemplo 1. Como resultado, se fortaleció la dulzura de aroma a talco.

<Composición de perfume formulado con nota oriental floral>

	Aceite de bergamota:	80 partes en masa
	Dihidromircenol:	25 partes en masa
10	Alil-2-pentiloxiglicolato:	5 partes en masa
	Acetato de metil-fenil-carbinol:	10 partes en masa
	Fondo de ylang-ylang:	50 partes en masa
	Fondo de rosa:	50 partes en masa
	Fondo de jazmín:	100 partes en masa
15	Metil dihidrojasmonato:	130 partes en masa
	Gama-metil ionona:	150 partes en masa
	SANDALMYSORE CORE *1	50 partes en masa
	TONALIDE 2:	100 partes en masa
	Salicilato de bencilo:	50 partes en masa
20	Cumarina:	50 partes en masa
	Vanilina:	20 partes en masa
	<u>Fondo de ámbar:</u>	<u>50 partes en masa</u>
		920 partes en masa

(Nota)

25 *1: 2-Metil-4-(2,3,3-trimetil-3-ciclopentil-1-il)-2-buten-1-ol, fabricado por Kao Corporation

*2: 7-Acetil-1,1,3,4,4,6-hexametil-tetrahidronaftaleno, fabricado por PFW Aroma Chemicals B.V.

Aplicabilidad Industrial:

[0046]

30 De acuerdo con el método de producción de la presente invención, se puede obtener 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol, que tiene una fragancia amaderada o ambarina, como un material de perfume y excelentes notas de fragancia con una alta pureza, debido a una reducida cantidad remanente de un intermedio de reacción, y con un alto rendimiento. El 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol producido se puede emplear como un material de perfume para un componente aromatizante de, por ejemplo, jabones, champús, acondicionadores, detergentes, artículos de tocador, productos en aerosol, aromáticos, perfumería, sales de baño, etc.

35

REIVINDICACIONES

[Reivindicación 1]

5 Un método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol que incluye una etapa de hidrogenar 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol en una condición a una presión de hidrógeno de 1 a 5 MPa en la presencia de un catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba y un catalizador metálico (B) que contiene uno o más tipos de miembros seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel.

[Reivindicación 2]

10 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según la reivindicación 1, donde la cantidad soportada de paladio en el catalizador de paladio (A) soportado sobre carbono activo derivado de turba es del 0,1 al 15% en masa.

[Reivindicación 3]

15 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según la reivindicación 1 o 2, donde la relación en masa de paladio en el catalizador de paladio (A) y uno o más tipos de metales seleccionados de rutenio, rodio, platino, y níquel en el catalizador metálico (B), $\left\{ \frac{\text{paladio en el catalizador (A)}}{\text{metal en el catalizador (B)}} \right\}$, es de 80/20 a 99/1.

[Reivindicación 4]

El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la cantidad de un disolvente orgánico en la etapa de hidrogenación es no más del 10% en masa con respecto al 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol.

20 [Reivindicación 5]

El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según la reivindicación 4, donde la cantidad del disolvente orgánico en la etapa de hidrogenación es del 0 % en masa con respecto al 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol.

[Reivindicación 6]

25 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el catalizador de paladio soportado sobre carbono activo derivado de turba que se emplea para el catalizador de paladio (A) es uno obtenido mediante un método de impregnación empleando una sal de paladio.

[Reivindicación 7]

30 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según la reivindicación 6, donde la sal de paladio que se emplea para el catalizador de paladio (A) es uno o más tipos de miembros seleccionados de $\text{Pd}(\text{OH})_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2$, y $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

[Reivindicación 8]

35 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el pH de una mezcla obtenida mezclando el catalizador de paladio (A) con agua pura en una cantidad de 10 veces en masa es de 7,0 a 12,0.

[Reivindicación 9]

40 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la cantidad total empleada del catalizador de paladio (A) y el catalizador metálico (B) es del 0,01 al 10% en masa con respecto al 1-(2-t-butilfeniloxi)-2-butanol como la materia prima.

[Reivindicación 10]

El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el catalizador de paladio (A) contiene un metal seleccionado de hierro, magnesio, manganeso, calcio, y titanio en una cantidad del 0,10% o más y no más del 1,0% en el catalizador de paladio (A).

45 [Reivindicación 11]

El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el catalizador de paladio (A) contiene nitrógeno en una cantidad del 0,07 % o más y no más del 1,0 % en el catalizador de paladio (A).

[Reivindicación 12]

ES 2 630 005 T3

El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el catalizador de paladio (A) contiene azufre en una cantidad del 0,08 % o más y no más del 1,0 % en el catalizador de paladio (A).

[Reivindicación 13]

- 5 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el disolvente orgánico que se emplea para la reacción de hidrogenación es uno o más tipos de miembros seleccionados de un alcohol y un hidrocarburo.

[Reivindicación 14]

- 10 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la temperatura de la reacción de hidrogenación es de 50 a 300 °C.

[Reivindicación 15]

- 15 El método para producir 1-(2-t-butilciclohexiloxi)-2-butanol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el catalizador de paladio (A) es uno obtenido soportando paladio sobre carbono activo derivado de turba; sometiéndolo a un tratamiento reductor a una temperatura de 20 °C o más y no mayor de 300 °C; llevando a cabo una separación sólido-líquido; y lavando con agua el sólido obtenido, seguido de secado.