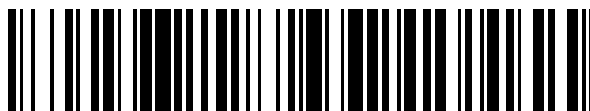


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 953**

51 Int. Cl.:

C07C 69/757 (2006.01)

C07C 67/31 (2006.01)

C07C 67/313 (2006.01)

C08G 63/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2016 PCT/JP2016/059547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16153018**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2016 E 16768921 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3275856**

54 Título: **Compuesto bifuncional que tiene cadena principal de norbornano y método de producción para el mismo**

30 Prioridad:

25.03.2015 JP 2015062203

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**mitsubishi gas chemical company, inc.
(100.0%)**

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

72 Inventor/es:

**WATANABE, TAKU;
MOTOI, TAKASHI y
YOSHIMURA, YASUAKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 768 953 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

Compuesto bifuncional que tiene cadena principal de norbornano y método de producción para el mismo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un compuesto bifuncional y un método de producción para el mismo y, en particular, a un compuesto bifuncional que tiene una cadena principal de norbornano en la molécula y a un método de producción para el mismo.

Antecedentes de la técnica

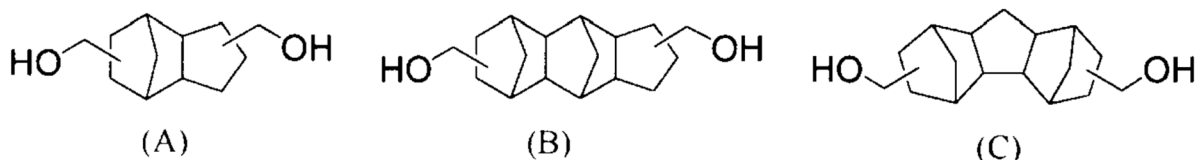
Se sabe que los compuestos bifuncionales que tienen una cadena principal de norbornano presentan características excelentes cuando se usan como adhesivos y materias primas de resina.

- 10 El tricloclodecanodimetanol y pentaciclopentadecanodimetanol se conocen como compuestos bifuncionales que tienen una cadena principal de norbornano y están descritos algunos métodos de producción (véase, por ejemplo, el documento de patente 1).

El documento de patente 2 describe un método para producir tricloclodecanodimetanol sometiendo el dicitopentadieno a una reacción de hidroformilación para formar dialdehído e hidrogenar el dialdehído.

- 15 El documento de patente 3 describe un método para producir tricloclodecanodimetanol o pentaciclopentadecanodimetanol por hidroformilación de dicitopentadieno o tricitopentadieno usando un compuesto de rodio como catalizador, añadiendo un disolvente de extracción compuesto de un polialcohol a la disolución de reacción resultante para separar el catalizador de complejo de rodio en la capa de disolvente de reacción basado en hidrocarburos y el producto de reacción tricloclodecanodicarbaldehído o pentaciclopentadecanodicarbaldehído en la
20 capa del disolvente de extracción, y sometiendo la capa de disolvente de extracción a reducción con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

- El tricloclodecanodimetanol descrito en los documentos de patente 2 y 3 es un compuesto en el que un norbornano y ciclopentano comparten mutuamente una pluralidad de átomos de la cadena principal como se muestra en la siguiente fórmula (A). El pentaciclopentadecanodimetanol descrito en el documento de patente 3 es un compuesto en el que
25 dos norbornanos y ciclopentano comparten mutuamente una pluralidad de átomos para formar la cadena principal como se muestra en la fórmula (B) o fórmula (C).



El documento JP 2007 161917 A describe compuestos bifuncionales que tienen una cadena principal de norbornano para usar como materias primas de resinas.

- 30 Lista de documentos del estado de la técnica

Documento de patente

Documento de patente : Patente japonesa abierta a inspección pública nº 5-125329

Documento de patente 2: Patente UK nº 1170226

Documento de patente 3: Patente japonesa abierta a inspección pública nº 2001-10999

- 35 **Breve exposición de la invención**

Problemas que resuelve la invención

- Las aplicaciones de compuestos bifuncionales son aditivos de pinturas, adhesivos, materias primas de resinas, y similares. Se sabe en general que las propiedades de pinturas, adhesivos, resinas y similares se pueden modificar usando en estas aplicaciones compuestos bifuncionales que tienen diferentes estructuras moleculares. Por
40 consiguiente, se desea un nuevo compuesto bifuncional desde el punto de vista de la modificación, mejora de las propiedades, provisión de funciones, y similares. Es decir, uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un nuevo compuesto bifuncional que tenga una cadena principal de norbornano en la molécula y que tenga una cadena principal diferente del tricloclodecanodimetanol y pentaciclopentadecanodimetanol.

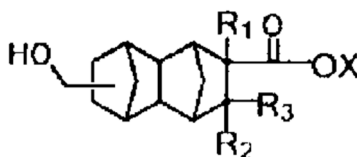
El método para producir tricloodecanodimetanol descrito en el documento de patente 2 requiere unas condiciones de alta presión de aproximadamente 20 a 25 MPa. Se requiere una instalación muy resistente a la presión para llevar a cabo el método industrialmente, y por lo tanto el método apenas se puede considerar como un método económicamente ventajoso. Además, de acuerdo con el método para producir tricloodecanodimetanol o pentaciclopentadecanodimetanol descrito en el documento de patente 3, la capa de disolvente de reacción basado en hidrocarburos que contiene un catalizador de complejo de rodio debe reciclarse con el fin de reducir el coste del catalizador de complejo de rodio, es necesario una instalación para esto, y por lo tanto este método apenas se puede considerar como un método económico. Desde dichos puntos de vista, un objeto de la presente invención también es proporcionar un método de producción que se pueda llevar a cabo industrialmente y que sea muy económico, además de proporcionar un nuevo compuesto bifuncional que tenga norbornano en la molécula.

Medios para resolver problemas

Como resultado de haber llevado a cabo una minuciosa investigación para resolver los problemas anteriores, los autores de la invención encontraron que los problemas anteriores se pueden resolver mediante la siguiente invención.

Es decir, la presente invención es como sigue.

[1] Un compuesto bifuncional representado por la siguiente fórmula (1):

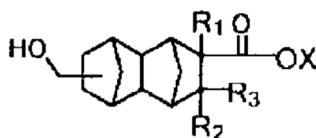


(1)

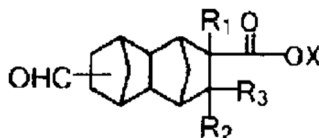
en donde R_1 es un átomo de hidrógeno, CH_3 o C_2H_5 ; R_2 y R_3 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o CH_3 ; y X es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que no tiene más de 4 átomos de carbono y que contiene opcionalmente un grupo hidroxilo.

[2] Un método para producir un compuesto bifuncional representado por la siguiente fórmula (1),

comprendiendo el método una etapa de reducir un compuesto bifuncional representado por la siguiente fórmula (2) en presencia de un catalizador que tiene capacidad de hidrogenación, e hidrógeno:



(1)

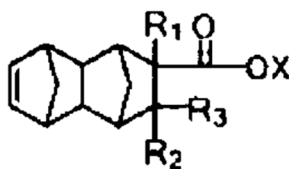


(2)

en donde R_1 es un átomo de hidrógeno, CH_3 o C_2H_5 ; R_2 y R_3 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o CH_3 ; y X es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que no tiene más de 4 átomos de carbono y que contiene opcionalmente un grupo hidroxilo.

[3] El método para producir un compuesto bifuncional según [2], en donde el catalizador que tiene capacidad de hidrogenación comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobre, cromo, hierro, cinc, aluminio, níquel, cobalto y paladio.

[4] El método para producir el compuesto bifuncional según [2] o [3], que comprende además una etapa de someter una monoolefina representada por la siguiente fórmula (3) a una reacción de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno gaseoso en presencia de un compuesto de rodio y un compuesto organofosforado para obtener el compuesto bifuncional representado por la fórmula anterior (2):



(3)

5

en donde R_1 , R_2 , R_3 y X son como se definen en las fórmulas anteriores (1) y (2).

[5] El método para producir el compuesto bifuncional según [4], en donde en la reacción de hidroformilación, se usa de 0.1 a 60 micromoles del compuesto de rodio por mol de la monoolefina y el correspondiente compuesto organofosforado se usa en una cantidad de 300 a 1000 mol por mol de átomos de rodio en el compuesto de rodio.

10 Ventajas de la invención

Según la presente invención, se puede obtener un nuevo compuesto bifuncional que tiene un esqueleto de norbornano en la molécula por un método que se puede llevar a cabo industrialmente y es muy económico.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1. La figura 1 muestra los resultados de la medición de RMN-1H del producto de reacción principal obtenido en el ejemplo 1.

Figura 2. La figura 2 muestra los resultados de la medición de RMN-13C del producto de reacción principal obtenido en el ejemplo 1.

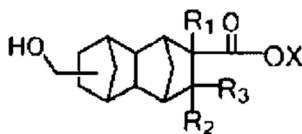
La figura 3 muestra el resultado de la medición de RMN-COSY del producto de reacción principal obtenido en el ejemplo 1.

20 Modo para llevar a cabo la invención

A continuación, se describirá ahora con detalle una realización para llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo mencionada simplemente como "la presente realización"). La siguiente realización presente es un ejemplo para describir la presente invención y no se pretende que limite la presente invención a los siguientes contenidos. La presente invención se puede llevar a cabo después de hacer modificaciones adecuadas dentro del alcance de la presente invención.

25

El compuesto bifuncional de la presente realización es un compuesto representado por la siguiente fórmula (1):



(1)

En la fórmula (1), R_1 es un átomo de hidrógeno, CH_3 o C_2H_5 ; R_2 y R_3 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o CH_3 ; y X es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que no tiene más de 4 átomos de carbono y que contiene opcionalmente un grupo hidroxilo. En la fórmula (1), R_1 preferiblemente es un átomo de hidrógeno o CH_3 . R_2 y R_3 son preferiblemente átomos de hidrógeno. Aquí, los ejemplos del grupo hidrocarbonado en la presente realización incluyen, pero no se limitan a un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo vinilo, un grupo 2-hidroxietilo y un grupo 4-hidroxibutilo.

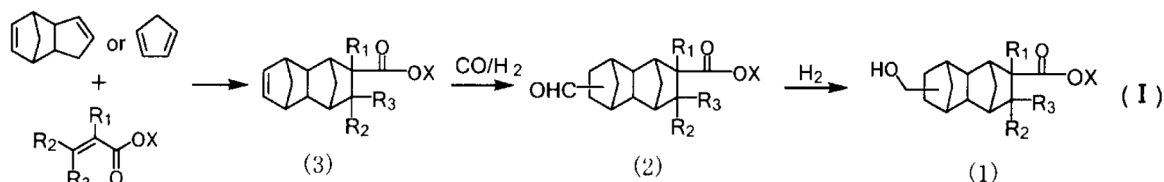
30

El compuesto bifuncional que tiene una cadena principal de norbornano representado por la fórmula (1) anterior demuestra rendimiento particularmente excelente cuando se usa como un aditivo de pintura, un adhesivo, una materia

35

prima de resina, y similares.

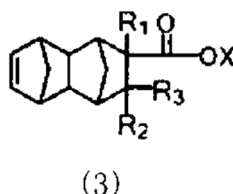
El compuesto bifuncional representado por la fórmula (1) de la presente realización se puede sintetizar, por ejemplo, por la ruta mostrada en la ecuación (I) usando dicitopentadieno o ciclopentadieno y una olefina que tiene un grupo funcional, como materias primas:



en donde R_1 , R_2 , R_3 y X son como se definen en las fórmulas anteriores (1) y (2).

Producción de monoolefina que tiene de 13 a 21 átomos de carbono representada por la fórmula (3)

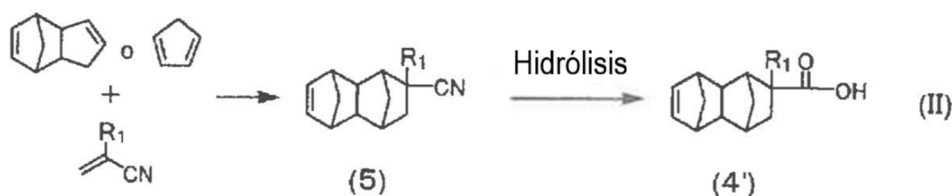
La monoolefina que tiene de 13 a 21 átomos de carbono representada por la fórmula (3) en la presente realización se puede producir, por ejemplo, llevando a cabo una reacción de Diels Alder de una olefina que tiene un grupo funcional con dicitopentadieno.



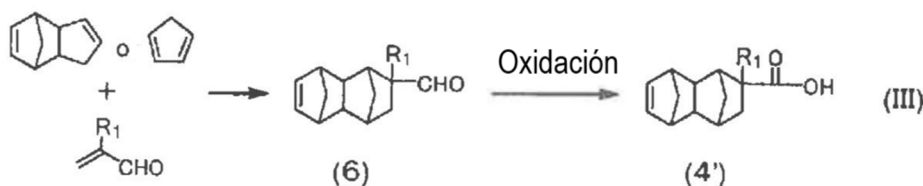
En la fórmula (3), R_1 , R_2 , R_3 y X son como se definen en las fórmulas anteriores (1) y (2).

Los ejemplos específicos de la olefina que tiene un grupo funcional usada en la reacción de Diels Alder incluyen, pero no se limitan a ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de vinilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de vinilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, ácido crotonico, crotonato de metilo, crotonato de etilo, ácido 3-metilcrotonico, 3-metilcrotonato de metilo y 3-metilcrotonato de etilo. Las olefinas preferidas son ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, ácido acrílico, acrilato de metilo y acrilato de 2-hidroxietilo, y las olefinas más preferidas son metacrilato de metilo y acrilato de metilo.

Además, los ejemplos de la olefina que tiene un grupo funcional usada en la reacción de Diels Alder también incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acroleína y metacroleína. Cuando estas olefinas se usan como materias primas, la monoolefina representada por la fórmula general (4') se puede producir, por ejemplo, por las rutas mostradas en la siguiente ecuación (II) y ecuación (III).

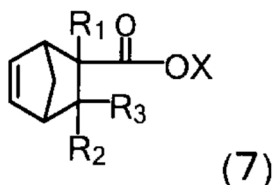


en donde R_1 es un átomo de hidrógeno o CH_3 .



en donde R_1 es un átomo de hidrógeno o CH_3 .

El dicitropentadieno usado para la reacción de Diels Alder en la presente realización preferiblemente tiene una alta pureza, y el contenido de butadieno, isopreno y similares preferiblemente es reducido. La pureza del dicitropentadieno preferiblemente es de 90% o mayor, y más preferiblemente 95% o mayor. El dicitropentadieno tiene a despolimerizar en condiciones de calentamiento y convertirse en ciclopentadieno (llamado monociclopentadieno), y por lo tanto se puede usar ciclopentadieno en lugar de dicitropentadieno. Se considera que la monoolefina que tiene de 13 a 21 átomos de carbono representada por la fórmula (3) se produce sustancialmente a través de una monoolefina que tiene de 8 a 16 átomos de carbono representada por la siguiente fórmula (7) (un producto de una primera etapa de reacción de Diels Alder), y se considera que la monoolefina producida de fórmula (7) sufre una reacción de Diels Alder (una segunda etapa de reacción de Diels Alder) con ciclopentadieno (dieno) presente en el sistema de reacción como un nuevo compuesto de dieno original (dienófilo) para producir la monoolefina que tiene de 13 a 21 átomos de carbono representada por la fórmula (3):



en donde R_1 , R_2 , R_3 y X son como se definen en las fórmulas anteriores (1) y (2).

Con el fin de permitir que la reacción de Diels Alder de la segunda etapa proceda de forma eficiente, es importante que el ciclopentadieno esté presente en el sistema de reacción y por lo tanto, la temperatura de reacción preferiblemente es de 100°C o mayor, más preferiblemente 120°C o mayor, e incluso más preferiblemente 130°C o mayor. Por otra parte, con el fin de suprimir la generación de sustancias de alto punto de ebullición, se prefiere llevar a cabo la reacción a una temperatura de 250°C o menor. También se pueden usar hidrocarburos, alcoholes, ésteres y similares como disolventes de reacción, y son preferidos los hidrocarburos alifáticos que tienen 6 o más átomos de carbono, ciclohexano, tolueno, xileno, etilbenceno, mesitileno, propanol, butanol, y similares. Se puede añadir un catalizador conocido tal como AlCl_3 .

Como modo de reacción de la reacción de Diels Alder de la presente realización, se pueden adaptar diferentes modos de reacción, tal como un modo discontinuo mediante un reactor de tanque o similar, un modo semicontinuo donde se suministra un sustrato o una disolución del sustrato a un reactor de tanque en las condiciones de reacción, y un modo de flujo continuo donde se deja que un sustrato o similar fluya a través de un reactor tubular en las condiciones de reacción.

El producto de reacción obtenido en la reacción de Diels Alder de la presente realización también se puede usar como está como una materia prima para la siguiente reacción de hidroformilación, y también se puede someter a la siguiente etapa después de purificación por destilación, extracción, cristalización o un método similar.

Producción del compuesto bifuncional que tiene de 14 a 22 átomos de carbono representado por la fórmula (2)

El compuesto bifuncional que tiene de 14 a 22 átomos de carbono representado por la fórmula (2) en la ecuación (I) anterior de la presente realización, se puede producir, por ejemplo, sometiendo la monoolefina que tiene de 13 a 21 átomos de carbono representada por la fórmula (3), monóxido de carbono e hidrógeno gaseoso a una reacción de hidroformilación en presencia de un compuesto de rodio y un compuesto organofosforado.

El compuesto de rodio usado en la reacción de hidroformilación de la presente realización puede ser un compuesto que forma un complejo con un compuesto organofosforado y presenta actividad de hidroformilación en presencia de monóxido de carbono e hidrógeno, y la forma de su precursor no está particularmente limitada. Por ejemplo, una sustancia precursora de catalizador tal como acetilacetatodicarbonilo de rodio (en lo sucesivo mencionado como $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ o $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, se puede introducir en una mezcla de reacción junto con un compuesto organofosforado para formar un complejo de hidruro de metal rodio-carbonilo-fósforo que tiene actividad catalítica, en un recipiente de reacción, o se puede preparar un complejo de hidruro de metal rodio-carbonilo-fósforo previamente e introducirlo en un reactor. Un ejemplo específico preferido en la presente realización es un método en el que el $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ se hace reaccionar con un compuesto organofosforado en presencia de un disolvente y después se introduce en un reactor junto con un exceso del compuesto organofosforado para formar un complejo de rodio-organofósforo que tiene actividad catalítica.

Lo que era sorprendente para los autores de la presente invención era que el producto de la reacción de Diels Alder de dos etapas que contenía una olefina interna que tenía un peso molecular relativamente grande como se representa por la fórmula (3) se hidroformilaba con una cantidad extremadamente pequeña de un catalizador de rodio. La cantidad

- del compuesto de rodio usado en la reacción de hidroformilación en la presente realización preferiblemente es de 0.1 a 60 micromoles, más preferiblemente de 0.1 a 30 micromoles, incluso más preferiblemente de 0.2 a 20 micromoles, y en particular preferiblemente de 0.5 a 10 micromoles por mol de la monoolefina que tiene de 13 a 21 átomos de carbono representada por la fórmula (3), que es el sustrato de la reacción de hidroformilación. Una cantidad del compuesto de rodio usada de menos de 60 micromoles por mol de monoolefina que tiene de 13 a 21 átomos de carbono se puede evaluar como que está en un nivel en el que prácticamente no es necesario proporcionar una instalación de recuperación/recirculación para el complejo de rodio. Por lo tanto, de acuerdo con la presente realización, se puede reducir la carga económica que se refiere a la instalación de recuperación/recirculación y se puede reducir suficientemente el coste del catalizador de rodio.
- En la reacción de hidroformilación en la presente realización, el compuesto organofosforado que forma un catalizador para la reacción de hidroformilación junto con el compuesto de rodio no está particularmente limitado, y los ejemplos incluyen fosfinas representadas por la fórmula general $P(-R_a)(-R_b)(-R_c)$ o fosfitos representados por $P(-OR_a)(-OR_b)(-OR_c)$. Los ejemplos específicos de R_a , R_b y R_c incluyen, pero no se limitan a grupos arilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y grupo alquilo alicíclicos que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y se usan adecuadamente trifenilfosfina y trifenilfosfito. La cantidad del compuesto organofosforado usada preferiblemente es de 300 mol a 10 000 mol, más preferiblemente de 500 mol a 10 000 mol, incluso más preferiblemente de 700 mol a 5000 mol, y en particular preferiblemente de 900 mol a 2000 mol por mol de átomos de rodio en el compuesto de rodio. Cuando la cantidad del compuesto organofosforado usada es de 300 mol o más por mol de átomos de rodio, se tiende a que la estabilidad del complejo de hidruro de metal rodio-carbonilo-fósforo, que es el material activo del catalizador, se pueda asegurar suficientemente, y como resultado, se tiende a asegurar una buena reactividad. Se prefiere una cantidad del compuesto organofosforado usado de 10 000 mol o menos por mol de átomos de rodio desde el punto de vista de reducir suficientemente el coste del compuesto organofosforado.
- Aunque la reacción de hidroformilación en la presente realización también se puede llevar a cabo sin usar un disolvente, el uso de un disolvente que es inerte para la reacción permite llevar a cabo de forma más adecuada la reacción. El disolvente que se puede usar en la reacción de hidroformilación no está particularmente limitado siempre que disuelva la monoolefina que tiene de 13 a 21 átomos de carbono representada por la fórmula (3), dicitopentadieno o ciclopentadieno, el compuesto de rodio anterior y el compuesto organofosforado anterior. Los ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a hidrocarburos tales como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos; ésteres tales como ésteres alifáticos, ésteres alicíclicos y ésteres aromáticos; alcoholes tales como alcoholes alifáticos y alcoholes alicíclicos; y haluros aromáticos y disolventes similares. Entre estos, se usan adecuadamente hidrocarburos, y en particular se usan más adecuadamente, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos.
- La temperatura cuando se lleva a cabo la reacción de hidroformilación en la presente realización preferiblemente es de 40°C a 160°C, y más preferiblemente de 80°C a 140°C. Cuando la temperatura de reacción es 40°C o mayor, tiende a obtenerse una velocidad de reacción suficiente, y tienden a eliminarse más los restos de la monoolefina materia prima. Cuando la temperatura de reacción es 160°C o menor, se tiende a la eliminación de la generación de subproductos derivados de la monoolefina materia prima y el producto de reacción, y se puede prevenir eficazmente el deterioro de los resultados de la reacción.
- Cuando se lleva a cabo la reacción de hidroformilación en la presente realización, la reacción se lleva a cabo preferiblemente bajo una mayor presión de monóxido de carbono (en lo sucesivo mencionad como "CO") e hidrógeno (en lo sucesivo mencionado como "H₂") gaseosos. En ese momento, el CO e H₂ gaseosos se pueden introducir cada uno independientemente en el sistema de reacción y también se pueden introducir en el sistema de reacción como un gas mezclado preparado previamente. La relación molar (= CO/H₂) de CO e H₂ gaseosos introducida en el sistema de reacción preferiblemente es de 0.2 a 5, más preferiblemente de 0.5 a 2, e incluso más preferiblemente de 0.8 a 1.2. Cuando la relación molar de CO e H₂ gaseosos se ajusta al intervalo anterior, la actividad de reacción de la reacción de hidroformilación y la selectividad para el aldehído previsto tienden a ser buenas. El CO e H₂ gaseosos introducidos en el sistema de reacción disminuyen a medida que la reacción avanza, y por lo tanto, la reacción se puede controlar fácilmente mediante el uso de una mezcla de gases de CO e H₂ preparada previamente.
- La presión de reacción de la reacción de hidroformilación en la presente realización preferiblemente es de 1 a 12 MPa, más preferiblemente de 1.2 a 8 MPa, e incluso más preferiblemente de 1.5 a 5 MPa. Siendo la presión de reacción de 1 MPa o mayor, tiende a obtenerse una velocidad de reacción suficiente, y hay una tendencia a que puedan eliminarse suficientemente los restos de monoolefina materia prima. Una presión de reacción de 12 MPa o menor hace que no sea necesaria una instalación cara que tenga excelente resistencia a la presión, y por lo tanto es económicamente ventajosa. En particular, cuando la reacción se lleva a cabo en un modo discontinuo o semicontinuo, es necesario descargar el CO e H₂ gaseosos o reducir la presión después de terminar la reacción, y una presión menor da como resultado una pérdida menor de CO e H₂ gaseosos y por lo tanto es económicamente ventajosa.
- Como un modo de reacción cuando se lleva a cabo la reacción de hidroformilación en la presente realización, son adecuadas una reacción discontinua y una reacción semicontinua. Se puede llevar a cabo una reacción semicontinua añadiendo un compuesto de rodio, un compuesto organofosforado y el disolvente anterior a un reactor, ajustando las condiciones de reacción descritas aumentando la presión mediante el CO/H₂ gaseosos, elevando la temperatura, o

similares, y después suministrando la monoolefina materia prima o una disolución de la misma al reactor.

El producto de reacción obtenido en la reacción de hidroformilación también se puede usar como está como una materia prima para la siguiente reacción de reducción, y también se puede someter a la siguiente etapa después de purificación, por ejemplo, por destilación, extracción o cristalización.

- 5 Producción de compuesto bifuncional que tiene de 14 a 22 átomos de carbono representado por la fórmula (1)

El compuesto bifuncional que tiene de 14 a 22 átomos de carbono representado por la fórmula (1) en la ecuación (I) anterior de la presente realización se puede producir por reducción del compuesto bifuncional que tiene de 14 a 22 átomos de carbono representado por la fórmula (2) en presencia de un catalizador que tiene capacidad de hidrogenación, e hidrógeno.

- 10 En la reacción de reducción en la presente realización, se prefiere usar un catalizador que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobre, cromo, hierro, cinc, aluminio, níquel, cobalto y paladio como el catalizador que tiene capacidad de hidrogenación. Los catalizadores más preferidos son un catalizador de Cu-Cr, un catalizador de Cu-Zn, un catalizador de Cu-Zn-Al, un catalizador de Ni-Raney, un catalizador de Co-Raney, y similares. Son catalizadores incluso más preferidos un catalizador de Cu-Cr y un catalizador de Co-Raney.

- 15 La cantidad del catalizador de hidrogenación usada preferiblemente es de 1 a 100% en masa, preferiblemente de 2 a 50% en masa e incluso más preferiblemente de 5 a 30% en masa con respecto al compuesto bifuncional sustrato que tiene de 14 a 22 átomos de carbono representado por la fórmula (2). Con la cantidad del catalizador usado que está en estos intervalos, la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo de forma adecuada. Cuando la cantidad del catalizador usada es 1% en masa o más, la reacción avanza suficientemente, y como resultado se tiende a poder asegurar un rendimiento suficiente. Cuando la cantidad del catalizador usado es 100% en masa o menos, el equilibrio entre la cantidad del catalizador sometido a la reacción y el efecto de mejorar la velocidad de la reacción tiende a ser bueno.

- 20 La temperatura de la reacción de la reacción de reducción en la presente realización es preferiblemente de 60 a 200°C, y más preferiblemente de 80 a 150°C. Con la temperatura de reacción de 200°C o menor, se eliminan las reacciones de degradación, y el producto previsto tiende a obtenerse con rendimiento alto. Con la temperatura de reacción de 60°C o mayor, la reacción se puede completar en un tiempo adecuado, y se tiende a poder evitar una disminución en productividad y una disminución en el rendimiento del producto previsto.

- 25 La presión de reacción de la reacción de reducción en la presente realización preferiblemente es de 0.5 a 10 MPa y más preferiblemente de 1 a 5 MPa como presión parcial de hidrógeno. Con la presión parcial de hidrógeno de 10 MPa o menor, se eliminan las reacciones secundarias y reacciones de degradación, y el producto previsto tiende a obtenerse con alto rendimiento. Con la presión parcial de hidrógeno de 0.5 MPa o mayor, la reacción se puede completar en un tiempo adecuado, y se tiende a poder evitar una disminución en la productividad y una disminución en el rendimiento del producto previsto. También se puede permitir que esté presente simultáneamente un gas que es inerte para la reacción de reducción (tal como nitrógeno o argón).

- 30 En la reacción de reducción en la presente realización, se puede usar un disolvente. Los ejemplos del disolvente usado en la reacción de reducción incluyen hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos aromáticos y alcoholes, y, en particular, son adecuados hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos aromáticos y alcoholes. Los ejemplos específicos incluyen ciclohexano, tolueno, xileno, metanol, etanol y 1-propanol.

- 35 Como un modo de reacción de la reacción de reducción en la presente realización, se pueden adaptar varios modos de reacción, tal como un modo discontinuo mediante un reactor de tanque o similar, un modo semicontinuo donde se suministra un sustrato o una disolución de sustrato a un reactor de tanque en las condiciones de reacción y un modo de flujo continuo donde un sustrato o una disolución de sustrato se deja que fluya a través de un reactor tubular cargado con un catalizador configurado en las condiciones de reacción.

- 40 El producto de reacción obtenido en la reacción de reducción en la presente realización se puede purificar por, por ejemplo, destilación, extracción o cristalización.

Ejemplos

A continuación, ahora se describirá la presente realización con más detalle mediante ejemplos, pero la presente realización no está limitada por estos ejemplos.

Métodos analíticos

- 50 1) Condiciones de medición de la cromatografía de gases

- Analizador: Cromatógrafo de gases capilar GC-2010 Plus fabricado por Shimadzu Corporation
- Columna analítica: InertCap 1 fabricada por GL Sciences Inc. (30 m, 0.32 mm D.I., espesor de película 0.25 μm)

- Temperatura del horno 60°C (durante 0.5 min) - 15°C/min - 280°C (durante 4 min)
- Detector: FID, temperatura 280°C

2) Condiciones de medición de GC-MS

- - Analizador: GCMS-QP2010 Plus fabricado por Shimadzu Corporation
- 5 • - Voltaje de ionización: 70 eV
- - Columna analítica: DB-1 fabricada por Agilent Technologies (30 m, 0.32 mm D.I., espesor de película 1.00 μm)
- - Temperatura del horno: 60°C (durante 0.5 min) - 15°C/min - 280°C (durante 4 min)

3) Condiciones de medición de RMN

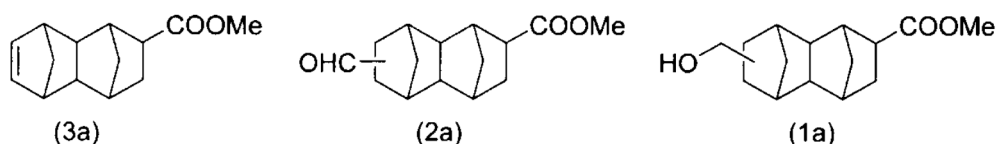
- 10 • - Aparato: JNM-ECA500 (500 MHz) fabricado por JEOL Ltd.
- - Modo de medición: RMN-1H, RMN-13C, RMN-COSY
- - Disolvente: CDCl_3 (cloroformo pesado)
- - Referencia interna: tetrametilsilano

Ejemplo 1

- 15 Se cargaron 173 g (2.01 mol) de acrilato de metilo y 167 g (1.26 mol) de dicitopentadieno en un reactor de acero inoxidable de 500 ml y se hicieron reaccionar a 195°C durante 2 horas. A partir de la reacción, se obtuvo una disolución de reacción que contenía 96 g de monoolefina representada por la siguiente fórmula (3a), esta se purificó por destilación y después parte se sometió a la siguiente reacción.

- 20 Usando un reactor de acero inoxidable de 300 ml, se llevó a cabo la reacción de hidroformilación de la monoolefina representada por la fórmula (3a) que se había purificado por destilación, con mezcla de gases CO/H_2 (relación molar de $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$). Se añadieron al reactor 70 g de la monoolefina representada por la fórmula (3a), 140 g de tolueno, 0.50 g de trifenilfosfito, 550 μl de una disolución en tolueno de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ preparada por separado (concentración 0.003 mol/l). Se llevó a cabo la sustitución por nitrógeno y mezcla de gases CO/H_2 3 veces, después la presión dentro del sistema se aumentó mediante la mezcla de gases CO/H_2 , y se llevó a cabo una reacción a 100°C a 2 MPa durante
- 25 5 horas. Después del final de la reacción, una análisis de cromatografía de gases de la disolución de la reacción verificó que la disolución de la reacción (grado de conversión de 98%, selectividad de 97%) contenía 76 g de un compuesto bifuncional representado por la fórmula (2a) y 1.4 g de monoolefina representada por la fórmula (3a), también este se purificó por destilación, y parte se sometió a la siguiente reacción.

- 30 En un reactor de acero inoxidable de 300 ml se añadieron 54 g del compuesto bifuncional representado por la fórmula (2a) que se había purificado por destilación, 7 ml de un catalizador de cobalto de esponja (fabricado por Nikko Rica Corporation: R-400) y 109 g de tolueno, el sistema se presurizó mediante hidrógeno gaseoso y se llevó a cabo una reacción a 3 MPa a 100°C durante 9 horas. Después de la reacción, la suspensión resultante se filtró a través de un filtro de membrana que tenía un tamaño de poros de 0.2 μm para separar el catalizador. Después, se usó un evaporador para separar por destilación el disolvente, y el análisis por cromatografía de gases y GC-MS verificó que
- 35 contenía 51 g de un producto principal que tenía un peso molecular de 250 (rendimiento del producto principal 93%). Este se purificó más por destilación, y se obtuvo el producto principal.



en donde Me representa un grupo metilo.

40 Identificación del producto

Los componentes obtenidos en el ejemplo 1 se analizaron por RMN. Los espectros de RMN se muestran en las figuras 1 a 3.

A partir de los resultados de un análisis de GC-MS, y análisis de RMN de las figuras 1 a 3, se verificó el producto principal obtenido en el ejemplo 1 como un compuesto bifuncional representado por la fórmula (1a).

El compuesto bifuncional obtenido antes se usó para producir una resina de poliéster como sigue, y sus propiedades físicas se evaluaron de la siguiente manera.

(1) Peso molecular medio ponderado (Mw)

- 5 La resina de poliéster se disolvió en tetrahidrofurano para tener una concentración de resina de poliéster de 0.2% en masa y se midió por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) para determinar el peso molecular con respecto al poliestireno patrón. Se usó una columna TSKgel SuperHM-M fabricada por Tosoh Corporation para la medición de GPC a una temperatura de columna de 40°C. Se dejó que el eluyente tetrahidrofurano fluyera con un caudal de 0.6 ml/min para la medición por un detector de RI.

(2) Temperatura de transición vítrea (Tg)

- 10 La temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster se midió como sigue. Usando un calorímetro diferencial de barrido (fabricado por Shimadzu Corporation, nombre comercial: DSC/TA-60WS), se pusieron aproximadamente 10 mg de la resina de poliéster en un recipiente de aluminio sin sellar, y se calentó a 280°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min en una corriente de nitrógeno gaseoso (30 ml/min), y la resina de poliéster disuelta se enfrió rápidamente para dar una muestra de medición. La muestra se midió en las mismas condiciones y la temperatura
15 que cambia solo en 1/2 de la diferencia en el valor base entre la curva de DSC antes y la de después de la transición se consideró la temperatura de transición vítrea.

(3) Transparencia

- 20 Se formó una muestra comprimiendo la resina de poliéster en un disco (espesor de 3 mm) para medir la tasa de transmisión de la luz total. Se usó para la medición un medidor de diferencia de color/turbidez (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., nombre comercial: COH-400).

(4) Coeficiente de transmisión de vapor de agua (g.mm/m².día)

- 25 Se usó un sistema de ensayo de tasa de transmisión de vapor de agua (fabricado por MOCON Inc., nombre comercial: PERMATRAN-W Modelo 1/50G) para medir la tasa de transmisión de vapor de agua de un sustrato revestido en condiciones que tenían 40°C y una humedad relativa de 90%, y el coeficiente de transmisión del vapor de agua de la película de revestimiento se calculó usando la siguiente ecuación:

$$1/R_1 = 1/R_2 + DFT/P$$

donde

R_1 = Tasa de transmisión de vapor de agua del sustrato revestido (g/m².día)

R_2 = Tasa de transmisión de vapor de agua del sustrato (g/m².día)

- 30 DFT = Espesor de la película de revestimiento (mm)

P = Coeficiente de transmisión de vapor de agua de la película de revestimiento (g.mm/m².día)

Ejemplo 2

- 35 Se cargaron 45 g del compuesto representado por la fórmula (1a) obtenido en el ejemplo 1 y 0.007 g de titanato de tetrabutilo en un aparato de producción de poliéster de 200 ml equipado con un refrigerante parcial, un refrigerante total, un condensador de dedo frío, un agitador, un calentador y un tubo de entrada de nitrógeno, se calentó a 230°C en una atmósfera de nitrógeno, y después se retuvo durante 1 hora. Después se llevó a cabo gradualmente calentamiento y despresurización, y finalmente se llevó a cabo la policondensación a 270°C a 0.1 kPa o menos. La reacción se terminó cuando se alcanzó una viscosidad del fundido adecuada, y se obtuvo así una resina de poliéster.
40 La resina de poliéster resultante tenía un peso molecular medio ponderado de 26 000, una temperatura de transición vítrea de 167°C y una tasa de transmisión de la luz total de 91%.

Ejemplo 3

- 45 Se cargaron 11.5 g del compuesto representado por la fórmula (1a) obtenido en un ejemplo de síntesis de monómero y 0.005 g de titanato de tetrabutilo, en un aparato de producción de poliéster de 30 ml equipado con un refrigerante parcial, un refrigerante total, un condensador de dedo frío, un agitador, un calentador y un tubo de entrada de nitrógeno, calentado a 230°C en una atmósfera de nitrógeno, y después se retuvo durante 1 hora. Después se llevó a cabo gradualmente calentamiento y despresurización, y finalmente se llevó a cabo la policondensación a 270°C a 0.1 kPa o menos. La reacción se terminó cuando se alcanzó una viscosidad del fundido adecuada, y se obtuvo así una resina de poliéster. La resina de poliéster resultante tenía un peso molecular medio ponderado de 46 800, una temperatura de transición vítrea de 171°C y una tasa de transmisión de la luz total de 91%.

- 50 Después se mezclaron 20 partes en masa de la resina de poliéster resultante y 80 partes en masa de tetrahidrofurano

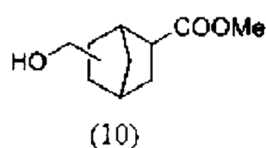
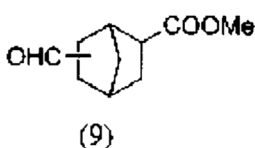
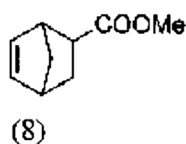
para obtener un líquido de aplicación que tenía una concentración de contenido de sólidos de 20% en peso. Se usó una película de poli(tereftalato de etileno) estirada (Ester Film E5100 fabricada por Toyobo Co., Ltd.) que tenía un espesor de 50 μm como un sustrato, se usó un aplicador de revestimiento de alambre n° 20 para aplicar el líquido de aplicación al sustrato, y el líquido de aplicación se secó a 100°C durante 60 minutos para obtener una película de revestimiento. Se evaluó la tasa de transmisión de vapor de agua de la película de revestimiento resultante. El espesor de la capa de revestimiento era 5.7 μm y el coeficiente de transmisión de vapor de agua calculado a partir de la tasa de transmisión de vapor de agua era 1.14 g.mm/m².día (40°C 90% de HR).

Ejemplo comparativo de síntesis de monómero

Se cargaron 95 g (1.10 mol) de acrilato de metilo y 105 g (0.79 mol) de dicitopentadieno en un reactor de acero inoxidable de 500 ml y se hicieron reaccionar a 195°C durante 2 horas. Se obtuvo una disolución de reacción que contenía 127 g de monoolefina representada por la siguiente fórmula (8) y 55 g de monoolefina representada por la fórmula (3a). Esta se purificó por destilación para obtener así la monoolefina representada por la fórmula (8), y parte se sometió a la siguiente reacción.

Usando un reactor de acero inoxidable de 500 ml, se llevó a cabo la reacción de hidroformilación de la monoolefina representada por la fórmula (8) que se había purificado por destilación, con mezcla de gases CO/H₂ (relación molar de CO/H₂ = 1). Se añadieron al reactor 100 g de la monoolefina representada por la fórmula (8), 200 g de tolueno, 0.614 g de trifenilfosfito, 200 μl de una disolución en tolueno de Rh(acac)(CO)₂ preparada por separado (concentración 0.0097 mol/l). Se llevó a cabo la sustitución por nitrógeno y mezcla de gases CO/H₂ 3 veces, después la presión dentro del sistema se aumentó mediante la mezcla de gases CO/H₂, y se llevó a cabo una reacción a 100°C a 2 MPa durante 4.5 horas. Después del final de la reacción, un análisis de cromatografía de gases de la disolución de la reacción verificó que la disolución de la reacción (grado de conversión de 100%, selectividad de 94%) contenía 113 g de un compuesto bifuncional representado por la fórmula (9), también este se purificó por destilación, y parte se sometió a la siguiente reacción.

En un reactor de acero inoxidable de 500 ml se añadieron 70 g del compuesto bifuncional representado por la fórmula (9) que se había purificado por destilación, 14 ml de un catalizador de cobalto de esponja (fabricado por Nikko Rica Corporation: R-400) y 210 g de tolueno, el sistema se presurizó mediante hidrógeno gaseoso y se llevó a cabo una reacción a 3 MPa a 100°C durante 3.5 horas. Después de la reacción, la suspensión resultante se filtró a través de un filtro de membrana que tenía un tamaño de poros de 0.2 μm para filtrar el catalizador. Después, se usó un evaporador para separar por destilación el disolvente, y un análisis por GC-MS verificó que contenía 69 g de un producto principal que tenía un peso molecular de 184 (rendimiento del producto principal 98%). Este se purificó más por destilación, y se obtuvo el producto principal (10).



Ejemplo comparativo 1

Se llevó a cabo una reacción por el mismo método que en el ejemplo 3 para obtener una resina de poliéster excepto que se usó el compuesto representado por la fórmula (10) obtenido en el ejemplo comparativo de síntesis de monómero como monómero materia prima, y la temperatura final de la policondensación era 265°C. Además, se usó la resina resultante para formar una película de revestimiento por el mismo procedimiento que en el ejemplo 3, se midió la tasa de transmisión de vapor de agua y se calculó el coeficiente de transmisión de vapor de agua. El peso molecular medio ponderado, la temperatura de transición vítrea y el coeficiente de transmisión de vapor de agua de la resina de poliéster resultante se muestran en la tabla 1. La tasa de transmisión de luz total de la resina de poliéster resultante era 91%.

Tabla 1

		Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Sustrato solo
Evaluación de la resina				
Mw		46 800	35 000	-
Mn		17 200	12 400	-
Tg	°C	171	90	-
Medición de la tasa de transmisión de vapor de agua (condiciones: 40°C/90% HR)				
Tasa de transmisión de vapor de agua (sustrato + capa de revestimiento)	g/m ² .día	12.9	13.4	13.8
Espesor de la capa de revestimiento	µm	5.7	6.9	-
Coeficiente de transmisión de vapor de agua de la capa de revestimiento	g.mm/m ² .día	1.1	3.2	-

La tasa de transmisión de vapor de agua del ejemplo 3 era 12.9 g/m².día, menor que la tasa de transmisión de vapor de agua de 13.8 g/m².día conseguida con un sustrato solo. Cuando se evaluó en términos de coeficiente de transmisión de vapor de agua, el coeficiente de transmisión de vapor de agua de la resina del ejemplo 3 es aproximadamente 1/3 de la resina del ejemplo comparativo 1. A partir de lo anterior se puede entender que el compuesto bifuncional de la presente realización puede proporcionar una resina de poliéster que tiene una excelente resistencia al calor y transparencia y, además, excelentes propiedades de barrera del vapor de agua.

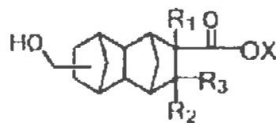
La presente solicitud se basa en una solicitud de patente japonesa (solicitud de patente japonesa nº 2015-062203) presentada en la oficina de patentes de Japón el 25 de marzo, 2015.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención, se puede obtener de forma industrial un nuevo compuesto bifuncional que tiene una cadena principal de norbornano en la molécula y que tiene una cadena principal diferente del triclododecanodicarbaldehído y pentaciclopentadecanodicarbaldehído, por un método muy económico.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto bifuncional representado por la siguiente fórmula (1):

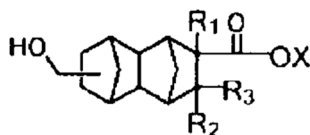


(1)

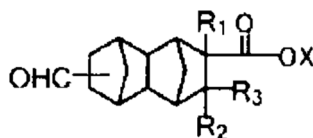
- 5 en donde R_1 es un átomo de hidrógeno, CH_3 o C_2H_5 ; R_2 y R_3 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o CH_3 ; y X es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que no tiene más de 4 átomos de carbono y que contiene opcionalmente un grupo hidroxilo.

2. Un método para producir un compuesto bifuncional representado por la siguiente fórmula (1),

comprendiendo el método una etapa de reducción de un compuesto bifuncional representado por la siguiente fórmula (2) en presencia de un catalizador que tiene capacidad de hidrogenación, e hidrógeno:



(1)



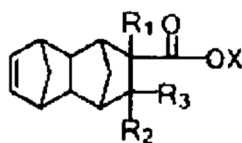
(2)

10

en donde R_1 es un átomo de hidrógeno, CH_3 o C_2H_5 ; R_2 y R_3 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o CH_3 ; y X es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que no tiene más de 4 átomos de carbono y que contiene opcionalmente un grupo hidroxilo.

- 15 3. El método para producir el compuesto bifuncional según la reivindicación 2, en donde el catalizador que tiene capacidad de hidrogenación comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobre, cromo, hierro, cinc, aluminio, níquel, cobalto y paladio.

- 20 4. El método para producir el compuesto bifuncional según la reivindicación 2 o 3, que comprende además una etapa de someter una monoolefina representada por la siguiente fórmula (3) a una reacción de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno gaseoso en presencia de un compuesto de rodio y un compuesto organofosforado para obtener el compuesto bifuncional representado por la fórmula anterior (2):



(3)

en donde R_1 , R_2 , R_3 y X son como se definen en las fórmulas anteriores (1) y (2).

5. El método para producir el compuesto bifuncional según la reivindicación 4, en donde en la reacción de

hidroformilación, se usan de 0.1 a 60 micromoles del compuesto de rodio por mol de monoolefina y el compuesto organofosforado se usa en una cantidad de 300 a 10 000 mol por mol de átomos de rodio en el compuesto de rodio.

Figura 1

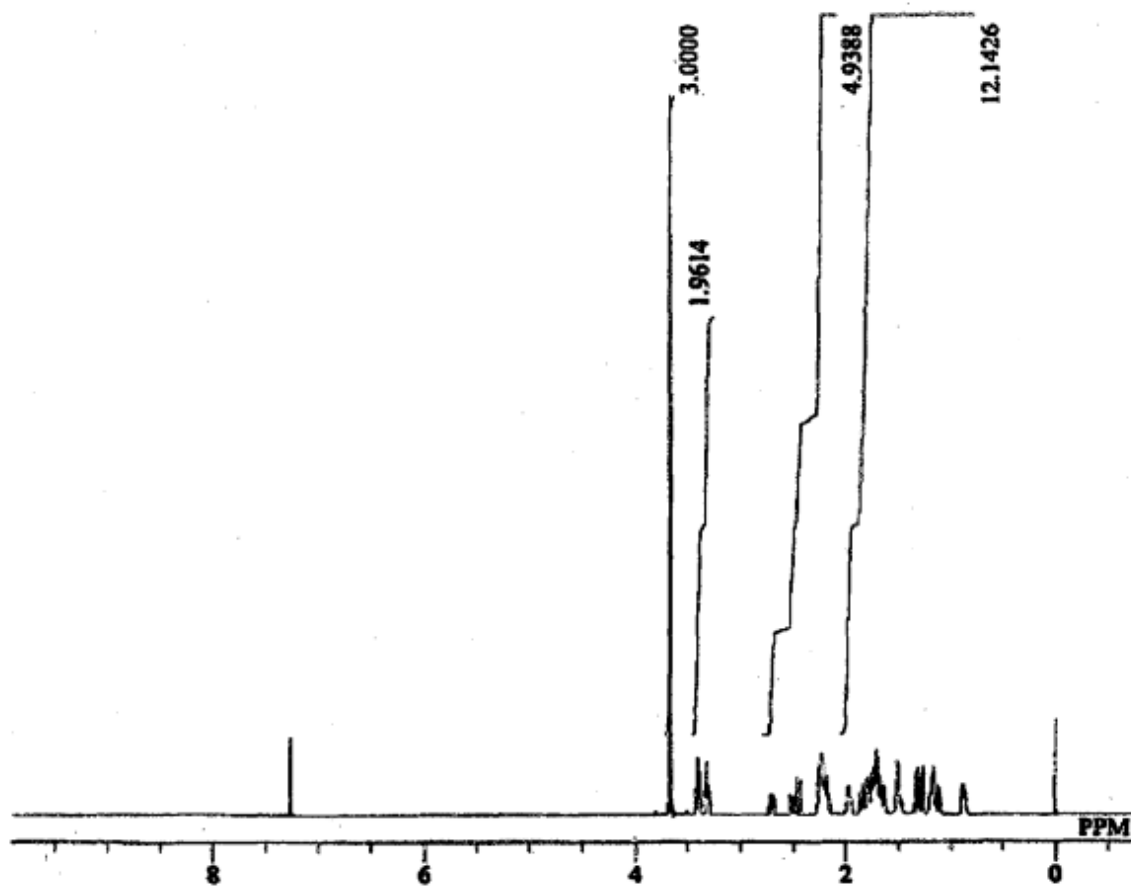


Figura 2

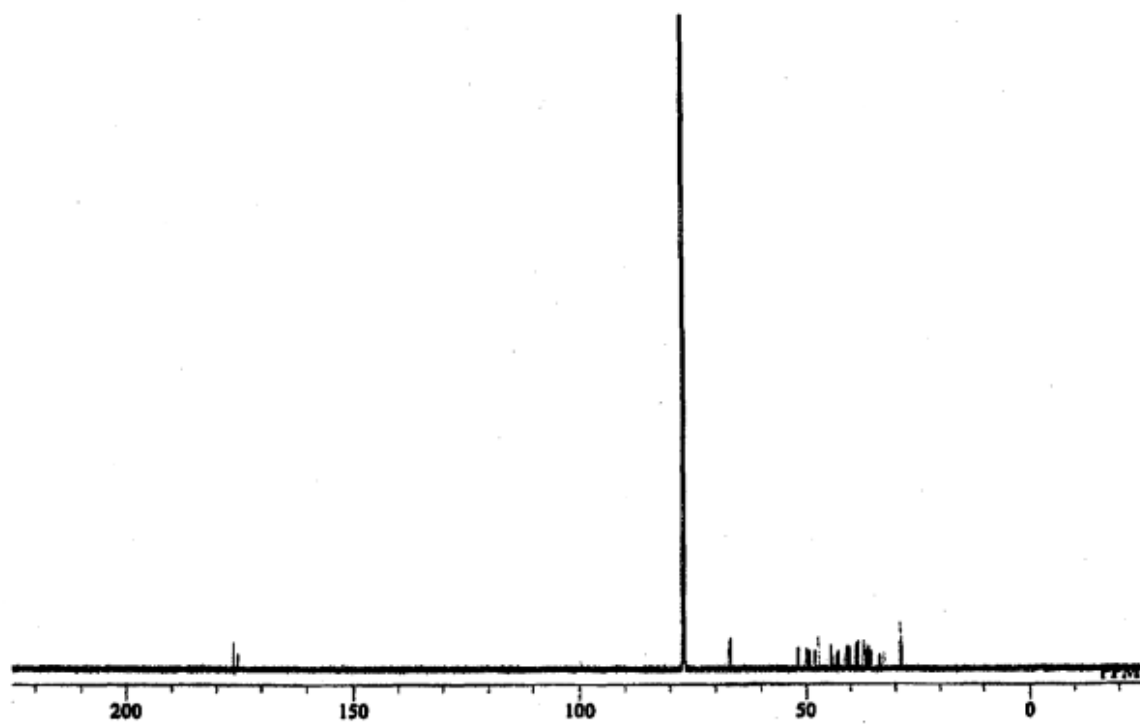


Figura 3

