

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7004912号
(P7004912)

(45)発行日 令和4年2月4日(2022.2.4)

(24)登録日 令和4年1月7日(2022.1.7)

(51)国際特許分類 F I
C 0 7 D 319/08 (2006.01) C 0 7 D 319/08

請求項の数 1 (全9頁)

(21)出願番号	特願2018-114106(P2018-114106)	(73)特許権者	000191250 新日本理化株式会社 京都府相楽郡精華町光台一丁目5番4
(22)出願日	平成30年6月15日(2018.6.15)	(72)発明者	廣 祥二 京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
(65)公開番号	特開2019-218269(P2019-218269 A)	(72)発明者	阿野駿介 京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
(43)公開日	令和1年12月26日(2019.12.26)	(72)発明者	辻本真也 京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
審査請求日	令和2年12月24日(2020.12.24)	審査官	三上 晶子

最終頁に続く

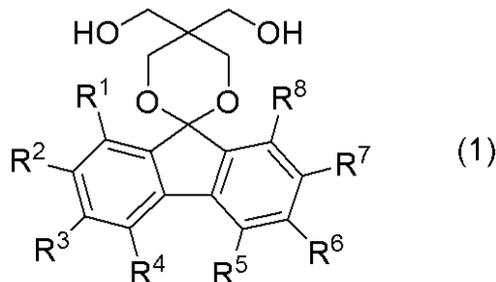
(54)【発明の名称】 新規な環式ジオール化合物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



[式中、R¹～R⁸は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

で表される、環式ジオール化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な環式ジオール化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂の樹脂原料として各種のジオール化合物が知られている。しかし、工業的に入手可能な環式ジオール化合物としては、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオールや2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(水素化ビスフェノールA)がある(特許文献1及び2)が、その種類は非常に少なく、様々な応用分野における多岐に渡る要求を満足させることが難しいので現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平5-310900号公報

特開2003-048966号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、新規な環式ジオール化合物を提供することを目的とする。その新規な環式ジオール化合物は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂等の樹脂原料や樹脂改質剤として有用である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意検討の結果、特異な構造を有する環式ジオール化合物が文献未記載の化合物であり、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂及びポリメタクリル酸エステル樹脂等の樹脂原料や樹脂改質剤として有用なことを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】

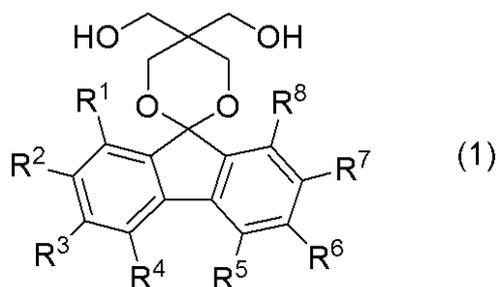
即ち、本発明は、以下の項目を要旨とする新規な環式ジオール化合物を提供するものである。

【0007】

[項1]

一般式(1)

【化1】



[式中、R1～R8は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

で表される、環式ジオール化合物。

【0008】

[項2]

一般式(1)

10

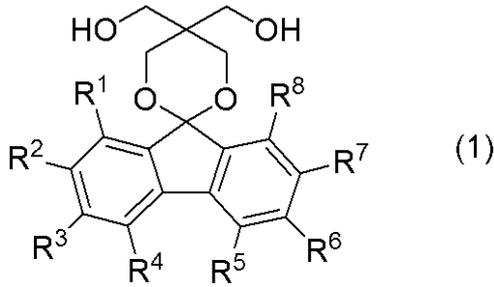
20

30

40

50

【化 2】



[式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

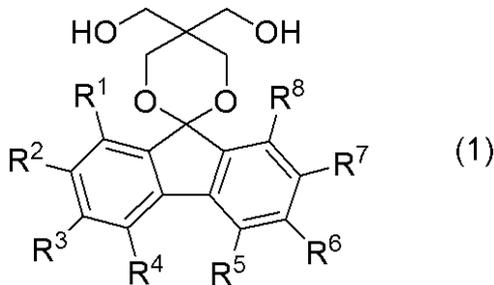
で表される環式ジオール化合物の、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂又はポリメタクリル酸エステル樹脂の樹脂原料としての使用方法。

【 0 0 0 9】

[項 3]

一般式 (1)

【化 3】



[式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

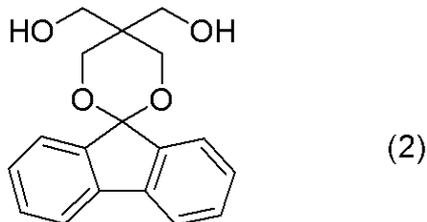
で表される環式ジオール化合物からなる、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂又はポリメタクリル酸エステル樹脂の樹脂改質剤。

【 0 0 1 0】

[項 4]

一般式 (2)

【化 4】



で表される、9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール。

【発明の効果】

【 0 0 1 1】

本発明の新規な環式ジオール化合物は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポ

10

20

30

40

50

キシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂等の樹脂原料又は樹脂改質剤として使用出来る。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1で得られた9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタールのIRスペクトルである。

【図2】実施例1で得られた9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタールの¹H-NMRスペクトルである。

【図3】実施例1で得られた9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタールの¹³C-NMRスペクトルである。

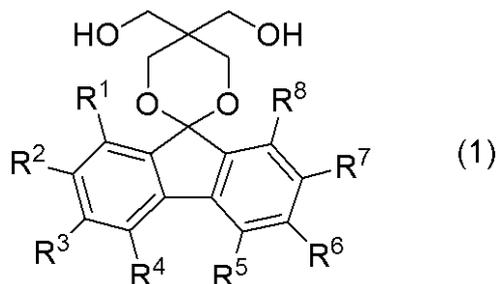
10

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の新たな環式ジオール化合物は、下記一般式(1)

【化5】



20

[式中、R¹～R⁸は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

で表される、環式ジオール化合物である。

【0014】

一般式(1)において、R¹～R⁸で表される置換基を有していてもよい炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、特に制限ないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基が挙げられる。このうち好ましくは、メチル基、エチル基、イソブチル基、tert-ブチル基である。

30

【0015】

一般式(1)で表される環式ジオール化合物の具体的な例としては、9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2-フルオロ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2-クロロ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2-プロモ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2-メチル-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2-エチル-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2-イソプロピル-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2-tert-ブチル-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3-フルオロ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3-クロロ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3-プロモ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3-メチル-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3-エチル-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3-イソプロピル-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3-tert-ブチル-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4-フルオロ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4-クロロ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4-プロモ-9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4-メチル-9-フルオレノンペンタエリス

40

50

リトールモノアセタール、4 - エチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4 - イソプロピル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4 - tert - ブチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2, 7 - ジフルオロ - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2, 7 - ジクロロ - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2, 7 - ジブromo - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2, 7 - ジメチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2, 7 - ジエチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2, 7 - ジイソプロピル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、2, 7 - ジ - tert - ブチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3, 6 - ジフルオロ - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3, 6 - ジクロロ - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3, 6 - ジブromo - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3, 6 - ジメチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3, 6 - ジエチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3, 6 - ジイソプロピル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、3, 6 - ジ - tert - ブチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4, 5 - ジフルオロ - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4, 5 - ジクロロ - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4, 5 - ジブromo - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4, 5 - ジメチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4, 5 - ジエチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4, 5 - ジイソプロピル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール、4, 5 - ジ - tert - ブチル - 9 - フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタール等が挙げられる。

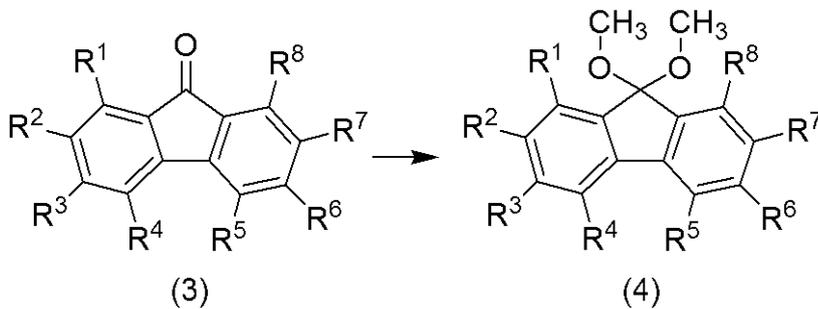
10

20

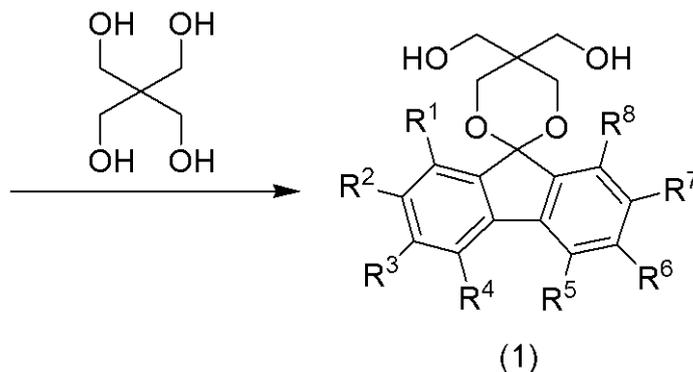
【0016】

本発明の新規な環式ジオール化合物は、例えば、下記反応式に示すようにして製造される。
(反応式)

【化6】



30



40

[式中、R¹ ~ R⁸は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は置換基を有してもよい炭素数1 ~ 4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル

50

基を示す。]

【0017】

上記の反応式に示すように、本発明の新規な環式ジオール化合物（一般式（1））の製造方法としては、一般式（3）で表される9-フルオレノン化合物をメタノール存在下、酸性触媒存在下でアセタール化反応して、一般式（4）で表される9-フルオレノン化合物のジメチルアセタールとした後、酸性触媒存在下、ペンタエリスリトールを用いてアセタール交換反応させる製造方法が例示される。

【実施例】

【0018】

以下に実施例を掲げて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例において、環式ジオール化合物の各種測定は以下の方法により測定した。また、特に言及していない化合物は試薬を使用した。

10

【0019】

<使用化合物>

9-フルオレノン：東京化成工業株式会社製

p-トルエンスルホン酸一水和物：ナカライテスク株式会社製

メタノール：ナカライテスク株式会社製

ペンタエリスリトール：パーストーブ社製

【0020】

<ガスクロマトグラフィー（GC）による分析>

20

9-フルオレノンジメチルアセタール及び環式ジオール化合物の純度（GC面積%）はガスクロマトグラフィー（GC）により測定した。

【0021】

[測定条件]

機器：島津製作所製 GC-2010

カラム：アジレント・テクノロジー株式会社製 DB-1 30m x 0.25mm x 0.25 μm

カラム温度：100 ~ 320（昇温速度15 / min）

インジェクション温度 / 検出器温度：250 / 325

検出器：FID

30

キャリアガス：ヘリウム

ガス線速度：30 cm / sec

試料：1質量%のアセトニトリル溶液

注入量：1 μl

【0022】

<融点>

環式ジオール化合物の融点は、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製示差熱量測定装置 DSC6220 を用いて測定した。試料 3.4 mg を同社製アルミパンに入れて密封し、50 ml / 分の窒素気流下、昇温速度 10 / 分で 30 から 290 まで昇温して、吸熱ピークを観測した。そのピークトップが示した温度を融点とした。

40

【0023】

<赤外吸収スペクトル（IRスペクトル）>

環式ジオール化合物の IR スペクトルは、赤外分光分析装置（株式会社パーキンエルマー ジャパン製 Spectrum 400）を用い、ATR法（減衰全反射法）で行った。

【0024】

<プロトン核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）>

環式ジオール化合物の ¹H-NMR は、重メタノールに溶かした後、核磁気共鳴装置（Bruker 社製 DRX-500）を用い、¹H-NMR（500 MHz）測定で行った。

【0025】

<カーボン核磁気共鳴スペクトル（¹³C-NMR）>

50

環式ジオール化合物の ^{13}C -NMRは、重メタノールに溶かした後、核磁気共鳴装置（Bruker社製DRX-500）を用い、 ^{13}C -NMR（125.8MHz）測定で行った。

【0026】

[実施例1]

還流冷却管を装着した1L4ツ口フラスコに9-フルオレノン35.0g（194.2mmol）、オルト蟻酸トリメチル57.0g（537.1mmol）、p-トルエンスルホン酸一水和物1.80g（9.5mmol）、メタノール325.0g（10.1mol）を仕込み、50℃で5時間攪拌した後、トリエチルアミンを加えて中和した。メタノール溶媒を減圧留去し、得られた濃縮粗物に、酢酸エチル115gおよび5%炭酸水素ナトリウム115gを加え攪拌した。分層後、水層を除去し、有機層を60gの水で2回洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧留去して、純度98.8GC面積%の9-フルオレノンジメチルアセタールを得た。得られた9-フルオレノンジメチルアセタールはさらなる精製を行うことなく、次の反応に用いた。

10

【0027】

還流冷却管付きディーンスタークトラップを装着した1L4ツ口フラスコにペンタエリスリトール72.6g（533.2mmol）、9-フルオレノンジメチルアセタール40.0g（176.8mmol）、p-トルエンスルホン酸一水和物60mg（0.32mmol）、トルエン75.0g、N,N-ジメチルホルムアミド225.2gを仕込み、系を窒素置換した後、昇温してトルエン還流下で、2.5時間攪拌した。反応混合物を室温に戻し、トリエチルアミンで中和し、水150gを加えて攪拌した。分層後、有機層と水層に分け、水層を酢酸エチル130mlで3回抽出し、酢酸エチルと先に分けていた有機層とを合わせた。100mlの水で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥した。得られた有機層から酢酸エチルを減圧留去し、粗9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタールを得た。トルエンを用いて得られた粗9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタールを再結晶精製することにより、純度99.6GC面積%の9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタールを得た。融点は、157.9℃であった。

20

【0028】

得られた9-フルオレノンペンタエリスリトールモノアセタールについて、IRスペクトル、 ^1H -NMRスペクトル及び ^{13}C -NMRスペクトルを測定した。図1~3に示した。なお、 ^1H -NMRスペクトルの3.3、4.9ppm付近のピーク及び ^{13}C -NMRスペクトルの48ppm付近のピークは溶媒の重メタノールに由来するピークである。

30

【0029】

IR（ cm^{-1} ）：3249，2954，2872，1612，1447，1159，1143，1119，1081，1038，990，751，726，693

【0030】

^1H -NMR（500MHz，ppm）：3.83（s，4H），4.29（s，4H），7.28（dd，2H），7.39（dd，2H），7.64（d，2H），7.83（d，2H）

【0031】

^{13}C -NMR（125.8MHz，ppm）：39.6，61.6，63.2，103.8，119.7，124.8，127.5，129.7，139.3，143.5

40

【産業上の利用可能性】

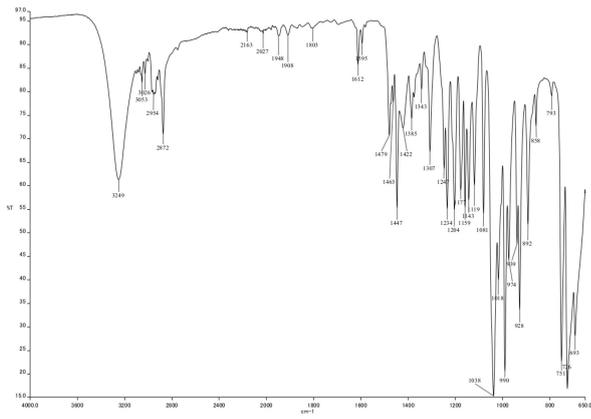
【0032】

本発明の新規な環式ジオール化合物は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂及びポリメタクリル酸エステル樹脂等の樹脂原料や樹脂改質剤として使用することができる。

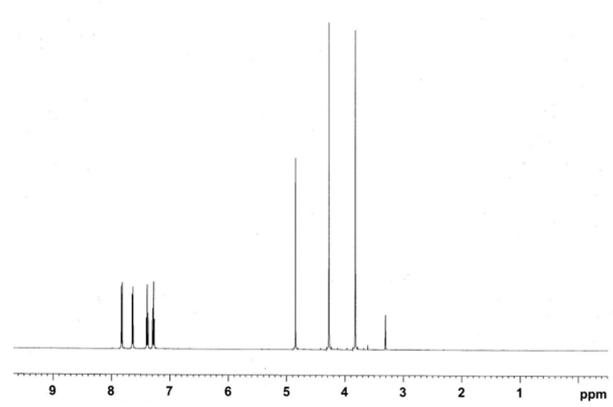
50

【 図面 】

【 図 1 】

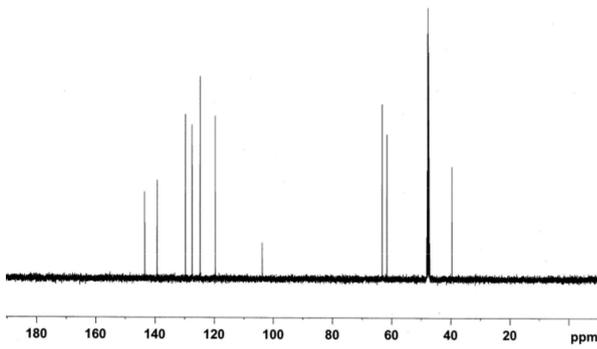


【 図 2 】



10

【 図 3 】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2015-526426(JP,A)
特開2011-225488(JP,A)
特表2008-509174(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07D 319/08
CAplus/REGISTRY(STN)