明　細　書

発明の名称 ： 脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　本発明者らは、これまでに様々なカルボン酸の金属塩に関して結晶性の熱可塑性樹脂用の結晶核剤としての開発を進めてきた。その結果、アルキル置換シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の金属塩がポリオレフィン等の樹脂において優れた核剤性能を示すことが明らかとなった。

[0003]　さらに、本発明者らは、アルキル置換シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の金属塩の構造の核剤性能に及ぼす影響を詳細に検討した結果、金属塩を形成する金属種がカルシウム或いはナトリウムである時に優れた核剤性能を示すことを確認した。

また、シクロヘキサン環を介して位置するアルキル置換基と金属塩を形成するオキシカルボニル基の立体構造が大きく影響することを見出し、最終的にそのシス異性体のモル比率に相関して核剤性能が優れることを見出した（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０２０／０５４４９２号

[0005]　一般的に、上記アルキル置換シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の金属塩は、以下の（１）～（３）の工程を経て製造されていた。

（１）共役ジエン化合物と無水マレイン酸をディールズ・アルダー反応により、アルキル置換－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物を得る。或いは、無水フタル酸にアルキル置換基を付加する方法等により、アルキル置換フタル酸無水物を得る。

（２）アルキル置換－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、

或いは、アルキル置換フタル酸無水物を水素化反応して、アルキル置換シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物を得る。

（３）アルキル置換シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物と、目的とする金属塩を形成する金属種の酸化物や水酸化物、或いは、塩化物と反応させる。

[0006] 上記の反応系において、前述の核剤性能に大きく影響を及ぼすシクロヘキサン環を介して位置するアルキル置換基と、金属塩を形成するオキシカルボニル基との立体構造は、シス／トランス異性体のモル比率である。水素化反応の原料としてアルキル置換フタル酸無水物を用いた場合、上記モル比率は、水素化反応（上記（２）の工程）時に確定される。

[0007] アルキル置換－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物を用いて水素化反応を行った場合、３位および６位のアルキル置換基の異性体のモル比率は、ディールズ・アルダー反応時および水素化反応時に確定される。また、４位および５位のアルキル置換基の異性体のモル比率は、水素化反応時に確定される。即ち、シス／トランス異性体比は、金属塩にする前（上記（３）の工程の前）の段階で既に確定されている。

[0008] 上記ディールズ・アルダー反応、水素化反応ともに、立体化学的にシス異性体の生成が優位的であり、一般的な条件下の反応でも６０～７０％以上のシス異性体のモル比率のアルキル置換シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸を得ることは可能である。更に反応条件を工夫することにより、反応系ではほぼ１００％に近いシス異性体のモル比率のアルキル置換シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸が得られることが確認されている。

[0009] しかしながら、原料となるアルキル置換－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物は熱等で容易に二重結合の移動が起こり（例えば、従来の方法の（２）の工程（水素化反応）の際に起こりやすい）、不純物（Δ１型等の環構造異性体）の生成や、選択率の低下が起こるため、実際に反応終了時のシス異性体のモル比率は、通常８５％程度が限界であり、大量の溶媒等を使った特殊な条件下であっても９０％に達するのは困難であった。

[0010] また、アルキル置換シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のシス異性体と、トランス異性体との比揮発度が同程度であるため、上記トランス異性体を取り除く際には理論段数が１００段以上必要となってしまう。そのため、たくさんの熱量が必要であるといった問題点や、回収率が低いために廃棄ロスが多いといった問題点もあった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] そこで本発明は、廃棄ロスを低減でき、簡易的に、かつ、選択率（シス異性体のモル比率）に優れる、脂環式ジカルボン酸の金属塩（アルキル置換－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩）の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するシクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するフタル酸無水物を原料とするアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を得る工程（１）と、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を用いて水素化反応する工程（２）とを含む脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法を用いることにより、上述した課題を全て解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 即ち、本発明は、脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法であって、上記脂環式ジカルボン酸が、シクロヘキサン環に直接結合した少なくとも１つのアルキル置換基を有するシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の金属塩であり、上記アルキル置換基が、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、上記金属塩が、カルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩であり、下記工程（１）および工程（２）を含むことを特徴とする脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法であ

る。

工程（１）：炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するシクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するフタル酸無水物を原料とするアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を得る工程

工程（２）：上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を用いて水素化反応する工程

[0014] 本発明の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法において、上記工程（１）のアルカリ金属塩がナトリウム塩、カリウム塩、および、リチウム塩からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

また、上記工程（１）のアルカリ金属塩がナトリウム塩であることがより好ましい。

また、上記工程（２）の水素化反応の触媒が、パラジウム、ロジウム、および、ルテニウムからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

また、上記工程（２）の水素化反応の温度が、８０℃以下であることが好ましい。

また、下記工程（３）を更に含むことが好ましい。

工程（３）：上記工程（２）で得られた水素化されたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩をカルシウム塩または二ナトリウム塩にする工程

また、上記工程（２）の後に、更に下記工程（４）を含むことが好ましい。

工程（４）：上記工程（２）で得られた水素化されたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を晶析する工程

また、上記工程（４）で晶析するアルカリ金属塩が、モノアルカリ金属塩であることが好ましい。

また、上記アルキル置換基の位置が、シクロヘキサン環の３位または４位であることが好ましい。

また、上記アルキル置換基が、メチル基であることが好ましい。

また、上記脂環式ジカルボン酸のシクロヘキサン環を介した上記アルキル置換基と上記金属塩を構成するオキシカルボニル基との立体異性体中、シス異性体のモル比率が９０．０％以上であることが好ましく、９３．０％以上であることがより好ましく、９５％以上が更に好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明は、廃棄ロスを低減でき、簡易的に、かつ、選択率（シス異性体のモル比率）に優れる、脂環式ジカルボン酸の金属塩（アルキル置換－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩）の製造方法を提供する。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法は、脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法であって、上記脂環式ジカルボン酸が、シクロヘキサン環に直接結合した少なくとも１つのアルキル置換基を有するシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の金属塩であり、上記アルキル置換基が、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、上記金属塩が、カルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩であり、下記工程（１）および工程（２）を含むことを特徴とする。

工程（１）：炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するシクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するフタル酸無水物を原料とするアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を得る工程

工程（２）：上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を用いて水素化反応する工程

[0017] 本発明の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法は、上述の工程（１）、工程（２）を含むことにより、目的とするシス異性体のモル比率が高い脂環式ジカルボン酸の金属塩（アルキル置換－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩

）を収率高く得ることができる。

また、精製工程（蒸留工程等）を省略することができるため、廃棄ロスを低減することもできる。

[0018] なお、アルキル置換－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩における「シス異性体」とは、シクロヘキサン環が有するアルキル置換基と、金属塩を構成する２つのオキシカルボニル基とが全て同方向を向いていることを意味する。

[0019] 以下、各工程について説明する。

[0020] ＜工程（１）＞

本発明の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法は、下記工程（１）を含む。

工程（１）：炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するシクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物（アルキル置換シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物ともいう）、或いは、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するフタル酸無水物（アルキル置換フタル酸無水物ともいう）を原料とするアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を得る工程

[0021] 上記アルキル置換シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物は、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を３位または４位に有することが好ましく、４位に有することがより好ましい。

[0022] 上記アルキル置換シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物において、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基としては、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、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。

なかでも、得られる脂環式ジカルボン酸の金属塩を結晶核剤として用いた場合の結晶化促進効果等の観点から、メチル基またはｔｅｒｔ－ブチル基が好ましい。

[0023] 上記アルキル置換フタル酸無水物は、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖

状のアルキル置換基を３位または４位に有することが好ましく、４位に有することがより好ましい。

[0024] 上記アルキル置換フタル酸無水物において、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基としては、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、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。

なかでも、得られる脂環式ジカルボン酸の金属塩を結晶核剤として用いた場合の結晶化促進効果等の観点から、メチル基またはｔｅｒｔ－ブチル基が好ましい。

[0025] 上記工程（１）により得られるアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩は、上記アルキル置換シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、上記アルキル置換フタル酸無水物と、アルカリ金属の水酸化物やアミンとを反応させて酸無水物を開環させることにより得ることができる。

[0026] 上記アルカリ金属の水酸化物としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等の水酸化物が挙げられる。

[0027] 上記アミンとしては、トリエチルアミン、アンモニア、トリメチルアミン等が挙げられる。

[0028] 上記アルカリ金属の水酸化物や、アミンの使用量としては、上記アルキル置換シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、上記アルキル置換フタル酸無水物に対して、立体選択性の観点から、１当量以上２当量以下であることが好ましく、１．１当量以上１．９当量以下であることがより好ましい。

[0029] 上記工程（１）により得られるアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩およびリチウム塩から選ばれる少なくとも１種が好ましく、ナトリウム塩またはカリウム塩がより好ましく、ナトリウム塩が更に好ましい。

[0030] 上記工程（１）において、反応方法や反応条件は、アルカリ金属塩、または、アンモニウム塩が得られる限り、特に制約はない。

一般的な方法としては、上記アルカリ金属の水酸化物や、アミンを水に溶解させた溶液中に、上記アルキル置換シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、上記アルキル置換フタル酸無水物を加えて常温または微加熱下で撹拌することにより容易に得ることができる。

[0031] 上記工程（１）を経ることにより、次の工程（２）において、汎用の水を用いた場合に、反応系を反応初期より均一な状態にすることが可能である。特にシス異性体のモル比率を上げるために反応温度を低くした場合に、その効果がより顕著となる。

従って、上記工程（１）を含むことにより、特殊な溶媒を使用する必要がなく、製造の簡略化、コストの低減化を図ることが可能となる。

[0032] ＜工程（２）＞

本発明の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法は、下記工程（２）を含む。

工程（２）：上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を用いて水素化反応する工程

[0033] 上記工程（２）における水素化反応は、以下の条件で行うことが好ましい。

[0034] （ａ）濃度

上記工程（２）では、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩（基質ともいう）の溶液を用いる。

上記基質の濃度としては特に限定されないが、１質量％以上２５質量％以下であることが好ましく、５質量％以上２０質量％以下であることがより好ましい。

[0035] （ｂ）反応触媒

反応触媒としては、得られるシス異性体のモル比率を高める観点から、パラジウム、ルテニウムおよびロジウムが好ましい。

また、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩が有するアルキル置換基の位置や種類、または、酸無水物の種類によって

更に好ましい反応触媒が選択されるが、例えば、上記アルキル置換シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物を用いる場合には、パラジウム、ルテニウムが好ましく、アルキル置換フタル酸無水物を用いる場合には、ロジウム、ルテニウムが好ましい。

[0036] なお、反応触媒は、カーボン、アルミナ、シリカ、ジルコニア、ゼオライト等の担体に担持されているものを用いてもよい。

この場合、担持量としては、０．１～１０質量％であることが好ましい。

[0037] 反応触媒の使用量としては、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩の１００質量部に対して、０．１質量部以上５質量部以下であることが好ましい。

[0038] （ｃ）反応温度

反応温度としては、上述した不純物（Δ１型等の環構造異性体）の生成や選択率の低下を抑制する観点から、８０℃以下であることが好ましい。

反応温度が８０℃以下であれば、シス異性体のモル比率が９０．０％以上である脂環式ジカルボン酸の金属塩を好適に得ることができる。

反応温度は、６０℃以下であることがより好ましい。

[0039] （ｄ）反応圧力

反応圧力としては、上述した不純物（Δ１型等の環構造異性体）の生成や選択率の低下を抑制する観点から、水素圧（ゲージ圧）で０．１ＭＰａ以上であることが好ましく、０．９ＭＰａ以上であることがより好ましく、１．８ＭＰａ以上であることが更に好ましく、４ＭＰａ以上であることが特に好ましい。

また、高圧ガス設備が必要となるといった問題を考慮して、反応圧力は、水素圧（ゲージ圧）で１．０ＭＰａ未満とすることもできる。水素圧（ゲージ圧）を１．０ＭＰａ未満とすることにより、工業的に好適に製造することができる。

[0040] （ｅ）反応時間

反応時間としては特に限定されないが、例えば、３０分以上５時間以下で

あることが好ましい。

なお、反応時間は、上述した反応温度に達してから反応を終了させるまでの時間を意味する。

[0041] （ｆ）反応溶媒

溶媒としては水を用いればよい。

[0042] ＜工程（３）＞

本発明の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法は、必要に応じて、下記工程（３）を更に含むことが好ましい。

工程（３）：上記工程（２）で得られた水素化されたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩（単に水素化された化合物ともいう）をカルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩にする工程

[0043] 目的とする脂環式ジカルボン酸の金属塩が、二ナトリウム塩である場合、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩がナトリウム塩であれば、上記工程（２）の後に水酸化ナトリウム水溶液と適宜反応させて二ナトリウム塩とすればよく、上記工程（３）を省略することができる。

また、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩がナトリウム塩以外の場合には、上記工程（２）で得られた水素化された化合物をカルボン酸に戻した後、水酸化ナトリウム水溶液と反応させればよい。

[0044] 目的とする脂環式ジカルボン酸の金属塩が、二リチウム塩である場合、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩がリチウム塩であれば、上記工程（２）の後に水酸化リチウム水溶液と適宜反応させて二リチウム塩とすればよく、上記工程（３）を省略することができる。

また、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩がリチウム塩以外の場合には、上記工程（２）で得られた水素化された化合物をカルボン酸に戻した後、水酸化リチウム水溶液と反応させればよい。

[0045] 目的とする脂環式ジカルボン酸の金属塩が、カルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩の場合は、上記工程（２）で得られた水素化された化合物に、

カルシウム、または、ヒドロキシアルミニウムの水酸化物、酸化物、塩化物等を反応させる、所謂複分解法等の方法により、容易に製造することができる。

[0046] 上記工程（３）において溶媒を用いる場合、水であることが好ましい。

[0047] ＜工程（４）＞

本発明の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法は、必要に応じて、上記工程（２）の後に、更に下記工程（４）を含むことが好ましい。

工程（４）：上記工程（２）で得られた水素化された化合物を晶析する工程

[0048] 上記工程（４）を含むことにより、目的とする脂環式ジカルボン酸の金属塩のシス異性体のモル比率を好適に高めることができる。

なお、上記工程（３）を含む場合、上記工程（３）の前に工程（４）を行うことが好ましい。

[0049] 上記工程（４）は、例えば、上記工程（２）で得られた水素化された化合物を、加熱下で水等の溶媒に溶解させた後、冷却してシス異性体を晶析する方法等を用いることができる。なお、上記工程（２）で得られた水素化された化合物の溶液をそのまま使用しても良い。

[0050] 上記工程（４）で晶析するアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩は、水への溶解度の観点から、モノアルカリ金属塩、または、モノアンモニウム塩であることが好ましい。

具体的には、上記工程（４）で晶析するアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩の当量（脂環式ジカルボン酸に対するアルカリ金属塩（アンモニウム塩）の当量）は、１．０当量～１．３当量であることが好ましい。

[0051] 上記工程（４）は、以下の条件で行うことが好ましい。

[0052] （ａ）溶媒

上記溶媒としては、相対的にシス異性体の溶解度が低く、選択的にシス異性体が析出する溶媒が好ましく、環境面などを考慮した場合、水がより好ましい。

[0053] （ｂ）濃度

晶析時の水素化された化合物の濃度（基質濃度ともいう）は、シス異性体の選択率と収率より、適宜選択することができるが、工業的に好適に製造する観点から、１５～２０質量％であることが好ましい。

[0054] ＜脂環式ジカルボン酸の金属塩＞

本発明の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法により製造される脂環式ジカルボン酸の金属塩について説明する。

[0055] 上記脂環式ジカルボン酸の金属塩は、シクロヘキサン環に直接結合した少なくとも１つのアルキル置換基を有するシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の金属塩であって、上記アルキル置換基は、炭素数１～４の直鎖または分岐鎖状のアルキル基であり、上記金属塩が、カルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩である。

[0056] 上記炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、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、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。

なかでも、結晶核剤として用いた場合の結晶化促進効果の観点から、メチル基またはｔｅｒｔ－ブチル基が好ましい。

[0057] 上記アルキル置換基の位置は、結晶核剤として用いた場合に結晶化促進効果の観点から、シクロヘキサン環の３位または４位であることが好ましく、４位であることがより好ましい。

[0058] 上記金属塩としては、結晶核剤として用いた場合の結晶化促進効果の観点から、カルシウム塩であることが好ましい。

[0059] 上記脂環式ジカルボン酸の金属塩の具体例としては、３－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、３－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、３－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、３－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、３－エチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、３－エチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、３－エチルシクロヘキサン－１，２－ジカ

ルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、３－エチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、３－ｎ－プロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、３－ｎ－プロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、３－ｎ－プロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、３－ｎ－プロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、３－イソプロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、３－イソプロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、３－イソプロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、３－イソプロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、３－ｎ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、３－ｎ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、３－ｎ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、３－ｎ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、３－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウムの塩、３－イソブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、３－イソブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、３－イソブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、４－エチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、４－エチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、４－エチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、４－エチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、４－ｎ－プロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、４－ｎ－プロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、４－ｎ－

プロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、４－ｎ－プロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、４－イソプロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、４－イソプロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、４－イソプロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、４－イソプロピルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、４－ｎ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、４－ｎ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、４－ｎ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、４－ｎ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩、４－イソブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、４－イソブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、４－イソブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のヒドロキシアルミニウム塩、４－イソブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二リチウム塩等が例示され、中でも好ましい態様としては、３－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の二ナトリウム塩、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩等が例示される。

[0060] 上記脂環式ジカルボン酸の金属塩は、脂環式ジカルボン酸のシクロヘキサン環を介した上記アルキル置換基と、上記金属塩を構成するオキシカルボニル基との立体異性体中、シス異性体のモル比率は、結晶核剤として用いた場合の結晶化促進効果の観点から、９０．０％以上が好ましく、９３．０％以上がより好ましく、９５．０％以上であることが更に好ましく、９７．０％

以上であることが特に好ましく、９９．０％以上であることが最も好ましい。

[0061] 本明細書では以下の事項が開示されている。

[0062] 本開示（１）は、脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法であって、上記脂環式ジカルボン酸が、シクロヘキサン環に直接結合した少なくとも１つのアルキル置換基を有するシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の金属塩であり、上記アルキル置換基が、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、上記金属塩が、カルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩であり、下記工程（１）および工程（２）を含むことを特徴とする脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

工程（１）：炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するシクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するフタル酸無水物を原料とするアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を得る工程

工程（２）：上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を用いて水素化反応する工程

本開示（２）は、上記工程（１）のアルカリ金属塩がナトリウム塩、カリウム塩、および、リチウム塩からなる群より選択される少なくとも１種である、本開示（１）に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

本開示（３）は、上記工程（１）のアルカリ金属塩がナトリウム塩である本開示（２）に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

本開示（４）は、上記工程（２）の水素化反応の触媒が、パラジウム、ロジウム、および、ルテニウムからなる群より選択される少なくとも１種である、本開示（１）～（３）の何れかに記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

本開示（５）は、上記工程（２）の水素化反応の温度が、８０℃以下である、本開示（１）～（４）の何れかに記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の

製造方法である。

本開示（６）は、下記工程（３）を更に含む、本開示（１）～（５）の何れかに記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

工程（３）：上記工程（２）で得られた水素化されたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩をカルシウム塩または二ナトリウム塩にする工程

本開示（７）は、上記工程（２）の後に、更に下記工程（４）を含む、本開示（１）～（６）の何れかに記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

工程（４）：上記工程（２）で得られた水素化されたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を晶析する工程

本開示（８）は、上記工程（４）で晶析するアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩が、モノアルカリ金属塩である、本開示（７）に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

本開示（９）は、上記アルキル置換基の位置が、シクロヘキサン環の３位または４位である、本開示（１）～（８）の何れかに記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

本開示（１０）は、上記アルキル置換基が、メチル基である、本開示（１）～（９）の何れかに記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

本開示（１１）は、上記脂環式ジカルボン酸のシクロヘキサン環を介した上記アルキル置換基と上記金属塩を構成するオキシカルボニル基との立体異性体中、シス異性体のモル比率が９０．０％以上である本開示（１）～（１０）の何れかに記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

本開示（１２）は、上記シス異性体のモル比率が、９３．０％以上である、本開示（１）～（１１）の何れかに記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法である。

本開示（１３）は、上記シス異性体のモル比率が、９５．０％以上である、本開示（７）または（８）に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方

法である。

実施例

[0063] 以下に実施例を示し、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。尚、実施例中の化合物の略号、および、各特性の測定方法は以下の通りである。

[0064] ［得られた化合物の分析方法］

（１）ガスクロマトグラフィー分析（ＧＣ分析）

各工程における、脂環式ジカルボン酸のシクロヘキサン環を介したアルキル置換基と、金属塩を構成するオキシカルボニル基との立体異性体中のシス異性体のモル比率は、ＧＣ分析により測定した。ＧＣ分析の測定条件は以下の通りである。

なお、脂環式ジカルボン酸の場合は、無水酢酸により閉環させて酸無水物として測定した。また、脂環式ジカルボン酸の金属塩、または、アンモニウム塩の場合は、濃塩酸を用いて酸に戻した後、無水酢酸により閉環させて酸無水物として測定した。

＜ＧＣの測定条件＞

機種：ガスクロマトグラフ　ＧＣ－２０１０（（株）島津製作所製）

検出器：ＦＩＤ、２８０℃

カラム：ＤＢ－１７０１（６０ｍ×０．２５ｍｍφ×０．２５μｍ）

カラム温度：１４５℃

インジェクション温度：２８０℃

キャリアガス：ヘリウム（線速度：３０ｃｍ／ｓｅｃ）

注入量：０．１μｌ（スプリット比：１／３５）

[0065] 上記ＧＣ分析を行った後、面積百分率法により各ピークの面積割合を算出し、脂環式ジカルボン酸の金属塩中のシクロヘキサン環を介したアルキル置換基と、金属塩を構成するオキシカルボニル基の立体異性体中のシス異性体のモル比率を、［（シス異性体の面積割合）／（シス異性体の面積割合＋トランス異性体の面積割合）］×１００により求めた。

なお、脂環式ジカルボン酸またはその誘導体［工程（２）、（４）で得られた化合物］と、金属酸化物、金属水酸化物または金属塩化物とを反応させる工程［工程（３）で得られた化合物］の前後において上記立体異性体中のシス異性体のモル比率が変化していないことは、得られた脂環式ジカルボン酸の金属塩を酸無水物に戻して同様の測定を行った結果との比較により確認した。

[0066] なお、下記の実施例、比較例において、上記シス異性体のモル比率は、以下の基準で評価した。

◎：９３％以上

○：９０％以上９３％未満

×：９０％未満

[0067] また、各々のリテンションタイムに対応する化合物が脂環式ジカルボン酸無水物又はその誘導体であること、および、その異性体構造が、上記立体異性体におけるシス異性体およびトランス異性体であることは、下記核磁気共鳴分光分析で確認した。

[0068] （２）核磁気共鳴分光分析（ＮＭＲ分析）

上記ガスクロマトグラフィー分析における各異性体の構造は、核磁気共鳴分光分析（ＮＭＲ分析）により、確認した。以下にＮＭＲ分析の条件を記す。

ＮＭＲ分析装置：商品名「ＤＲＸ－５００」、Ｂｒｕｋｅｒ社製

溶媒：重ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ－ｄ６）

内部標準物質：テトラメチルシラン（ＴＭＳ）

試料管：５ｍｍ

^{1}Ｈ－ＮＭＲ・・・共鳴周波数：５００．１ＭＨｚ、積算回数４回

^{13}Ｃ－ＮＭＲ・・・共鳴周波数：１２５．８ＭＨｚ、積算回数２３回

なお、測定用試料は、３０ｍｇの試料を０．８ｍｌの溶媒で希釈して調整した。

また、異性体の立体構造の決定は、ＨＭＢＣ、ＨＨＣＯＹＳ、ＨＭＱＣ、

ＮＯＥＳＹを測定することにより決定した。

[0069]（３）赤外線分光分析（ＩＲ分析）

ＦＴ－ＩＲ装置：商品名「Ｓｐｅｃｔｒｕｍ　Ｏｎｅ」、パーキンエルマー社製、測定範囲：６５０～４０００ｃｍ$^{-1}$、測定方法：ＡＴＲ法、積算回数：３回、分解能：４．００ｃｍ$^{-1}$

なお、測定はサンプルを装置のセル上に押し付けて分析を行った。

[0070]（４）誘導結合プラズマ分析（ＩＣＰ分析）

ＩＣＰ装置：商品名「ｉＣＡＰ　６５００Ｄｕｏ」Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　ＳＣＩＥＮＴＩＦＩＣ社製

スプレイチャンバ：サイクロン噴霧器

プラズマ条件：プラズマ／補助／キャリアー＝１５／１．０／０．６

プラズマ観測方向：アキシャル方向３回

なお、測定はマイクロウェーブ分解法による前処理を行い測定用試料とした。

マイクロウェーブ装置：Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製Ｍｕｌｔｉｗａｖｅ　ＰＲＯ

分解条件：試料　約０．０５ｇと硝酸（特級）６ｍＬを分解後、蒸留水で希釈して調整した。

[0071]（実施例１）

＜工程（１）＞

撹拌機と還流管を備えた５００ｍＬ４つ口フラスコに、水酸化ナトリウム６．０ｇ（１５０ｍｍｏｌ）とイオン交換水１２５ｇを仕込み、室温下で撹拌混合し、均一に溶解させた。均一に溶解していることは目視にて確認した。

続いて、４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物（「４－ＭＴ」とも表記する、新日本理化（株）製、製品名「リカシッドＭＴ」）２５ｇ（１５０ｍｍｏｌ）を添加し、加熱しながら撹拌混合し、均一に溶解させて、２０質量％濃度の４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２

－ジカルボン酸の金属塩（ナトリウム塩）水溶液を得た。

[0072] ＜工程（２）＞

５００ｍＬオートクレーブに、上記工程（１）で得られた２０質量％濃度（基質濃度とも表記する）の４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸の金属塩水溶液１５０ｇと水素化触媒としてパラジウム／アルミナ担持触媒（「Ｐｄ／$Ａｌ_2Ｏ_3$」とも表記する）０．３ｇ（基質に対して１質量％）を仕込み、水素置換を３回実施した。

続いて、３ＭＰａ（ゲージ圧）の水素雰囲気下、６０℃で１時間反応を実施し、反応終了後熱時濾過にて水素化触媒を除去した。

その後、水をエバポレーターにより留去し、８０℃で真空乾燥して４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のモノナトリウム塩を得た。

得られた４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のモノナトリウム塩は、上述したＧＣ分析により、シス異性体のモル比率が９３．５％であることを確認した。

[0073] ＜工程（３）＞

撹拌機、還流管と滴下ロートを備えた５００ｍＬ４つ口フラスコに、水酸化ナトリウム１．９２ｇ（４８ｍｍｏｌ）とイオン交換水２２５ｇを仕込み、室温下で撹拌混合し、均一に溶解させた。

目視にて溶解していることを確認後、上記工程（２）で得られた４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のモノナトリウム塩１０ｇ（４８ｍｍｏｌ）を添加し、均一に溶解するまで撹拌混合して、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のジナトリウム塩水溶液を得た。

得られた水溶液を８０℃に昇温し、別途調製した、塩化カルシウム水溶液２１．２ｇ（６．２ｇ（４８ｍｍｏｌ）の塩化カルシウム・二水和物を１５ｇのイオン交換水に均一に溶解させた水溶液）を１時間かけて滴下した。塩化カルシウム水溶液を滴下中、滴下とほぼ同時に白色固体が析出するのが確認された。

塩化カルシウム水溶液の滴下を終了後、８０℃に昇温し、更に１時間３０

分加熱撹拌した後、熱時濾過し、続いて、少量の水で洗浄後、１５０℃で１０時間、真空乾燥することで、目的とする４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩。１０．３ｇ（収率９５．７％）を得た。

得られた化合物の構造が目的の化合物の構造であることは、ＩＲ分析、ＩＣＰ分析より確認した。また、得られたカルシウム塩を酸戻ししてＧＣ分析を行い、シス異性体のモル比率が９３．５％であることを確認した。

[0074]（実施例２～２７）

工程（１）で用いる酸無水物の種類、アルカリ金属の水酸化物、アミン（アルカリ金属等とも表記）の種類、量を表に記載のように変更した。

また、工程（２）で用いる４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸の金属塩水溶液の濃度（基質濃度とも表記）、触媒の種類、その量、反応条件（水素圧、反応温度、反応時間）を表に記載のように変更した。

上記以外は、実施例１と同様にして４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩を作製した。

[0075] 上記実施例において、工程（２）で用いた触媒は以下の通りである。

＜触媒＞

パラジウム／カーボン担持触媒（「Ｐｄ／Ｃ」とも表記する）

ロジウム／アルミナ担持触媒（「Ｒｈ／Al_2O_3」とも表記する）

ルテニウム／アルミナ担持触媒（「Ｒｕ／Al_2O_3」とも表記する）

なお、トリメチルアミンについては、「Me_3N」、トリエチルアミンについては、「Et_3N」とも表記する。

[0076]（実施例２８～２９）

工程（１）において、４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物の代わりに４－メチル－フタル酸無水物（「４－ＭｅＰＡ」とも表記する）を用い、アルカリ金属等の量を表に記載のように変更した。

また、工程（２）で用いる触媒の種類を表に記載のように変更した。

上記以外は、実施例１と同様にして４－メチルシクロヘキサン－１，２－

ジカルボン酸のカルシウム塩を作製した。

[0077]（実施例３０）

工程（１）において、４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物の代わりに３－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物（「３－ＭＴ」とも表記する）を用い、アルカリ金属等の量を表に記載のように変更した。

また、工程（２）で用いる触媒の種類を表に記載のように変更した。

上記以外は、実施例１と同様にして３－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩を作製した。

[0078]（実施例３１）

工程（１）において、４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物の代わりに４－（１－プロピル）フタル酸無水物（「４－（１－Ｐｒ）ＰＡ」とも表記する）を用い、アルカリ金属等の量を表に記載のように変更した。

上記以外は、実施例１と同様にして４－（１－プロピル）シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩を作製した。

[0079]（実施例３２）

工程（１）において、４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物の代わりに４－ｔ－ブチルフタル酸無水物（「４－ｔ－ＢｕＰＡ」とも表記する）を用い、アルカリ金属等の量を表に記載のように変更した。

上記以外は、実施例１と同様にして４－ｔ－ブチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩を作製した。

[0080]（比較例１～３）

工程（１）を省略し、工程（２）では、４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸の水溶液（基質濃度５質量％）を用いた。

工程（２）において、触媒の種類を表に記載のように変更した。

上記以外は、実施例１と同様にした。

[0081]（比較例４）

工程（１）を省略し、４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物（基質濃度１００質量％）を用いた。

５００ｍＬオートクレーブに、４－ＭＴ１５０ｇと水素化触媒としてパラジウム触媒１．５ｇ（基質に対して１質量％）を仕込み、水素置換を３回実施した。

続いて、３ＭＰａ（ゲージ圧）の水素雰囲気下、１５０℃で５時間反応を実施し、反応終了後熱時濾過にて水素化触媒を除去した。

工程（２）において、反応条件（反応温度）を表に記載のように変更した。

上記以外は、実施例１と同様にした。

[0082]

[表1]

	工程(1)			工程(2)						評価結果	
	酸無水物	アルカリ金属等		基質	触媒		水素圧	反応温度	反応時間	シス異性体のモル比率(%)	評価
	種類	種類	当量	濃度(質量%)	種類	量(質量%)	(MPa)	(℃)	(h)		
実施例1	4-MT	NaOH	1	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	93.5	◎
実施例2	4-MT	NaOH	0.8	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	90.0	○
実施例3	4-MT	NaOH	1.5	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	93.5	◎
実施例4	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	93.5	◎
実施例5	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	80	1	92.6	○
実施例6	4-MT	KOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	93.5	◎
実施例7	4-MT	LiOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	93.5	◎
実施例8	4-MT	NH_3	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	93.5	◎
実施例9	4-MT	Me_3N	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	93.5	◎
実施例10	4-MT	Et_3N	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	93.5	◎
実施例11	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	30	1	95.3	◎
実施例12	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	80	1	92.8	◎
実施例13	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	100	1	91.0	◎
実施例14	4-MT	NaOH	2	5	Pd/Al_2O_3	1	3	30	1	96.1	◎
実施例15	4-MT	NaOH	2	5	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	94.6	◎
実施例16	4-MT	NaOH	2	5	Pd/Al_2O_3	1	3	80	1	93.4	◎
実施例17	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	10	3	60	1	94.3	◎

[0083] [表2]

	工程(1)			工程(2)						評価結果	
	酸無水物	アルカリ金属等		基質	触媒		水素圧	反応温度	反応時間	シス異性体のモル比率(%)	評価
	種類	種類	当量	濃度(質量%)	種類	量(質量%)	(MPa)	(℃)	(h)		
実施例18	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	0.5	3	60	1	93.0	◎
実施例19	4-MT	NaOH	2	20	Pd/C	1	3	60	1	93.6	◎
実施例20	4-MT	NaOH	2	20	Rh/Al_2O_3	1	3	60	1	92.4	○
実施例21	4-MT	NaOH	2.2	20	Rh/Al_2O_3	1	3	60	1	90.9	○
実施例22	4-MT	NaOH	2	20	Ru/Al_2O_3	1	3	60	1	91.3	○
実施例23	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	0.1	60	5	93.2	◎
実施例24	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	0.9	60	1	93.5	◎
実施例25	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	1.8	60	1	93.5	◎
実施例26	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	4	60	1	94.2	◎
実施例27	4-MT	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	10	60	1	94.2	◎
実施例28	4-MePA	NaOH	2	20	Rh/Al_2O_3	1	3	60	1	97.8	◎
実施例29	4-MePA	NaOH	2	20	Ru/Al_2O_3	1	3	60	1	96.9	◎
実施例30	3-MT	NaOH	1	10	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	98.5	◎
実施例31	4-(1-PrJPA	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	98.4	◎
実施例32	4-t-BuPA	NaOH	2	20	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	99.9	◎
比較例1	4-MT	–	–	5	Pd/Al_2O_3	1	3	60	1	82.0	×
比較例2	4-MT	–	–	5	Rh/Al_2O_3	1	3	60	1	82.0	×
比較例3	4-MT	–	–	5	Ru/Al_2O_3	1	3	60	1	82.0	×
比較例4	4-MT	–	–	100	Pd/Al_2O_3	1	3	150	1	82.5	×

[0084]（実施例３３）

実施例１と同様にして工程（１）および（２）を行った。

＜工程（４）＞

上記工程（２）で得られた４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のモノナトリウム塩を６０℃に加熱した水に溶解させて基質濃度２０質量％の水溶液を作製した。

次いで、上記水溶液を３０℃まで緩やかに冷却して４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のモノナトリウム塩のシス異性体を結晶化させた。

その後、吸引ろ過をし、少量の水で洗浄をして湿結を得た後、８０℃の条件で真空乾燥を行い、結晶体を得た。

また、吸引ろ過で得たろ液を濃縮して再度同様の方法で晶析を行い、結晶体を得た。

[0085]＜工程（３）＞

撹拌機、還流管と滴下ロートを備えた５００ｍＬ４つ口フラスコに、水酸化ナトリウム１．９２ｇ（４８ｍｍｏｌ）とイオン交換水２２５ｇを仕込み、室温下で撹拌混合し、均一に溶解させた。

目視にて溶解していることを確認後、上記工程（４）で得られた４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のモノナトリウム塩の結晶体１０ｇ（４８ｍｍｏｌ）を添加し、均一に溶解するまで撹拌混合して、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のジナトリウム塩水溶液を得た。

得られた水溶液を８０℃に昇温し、別途調製した、塩化カルシウム水溶液２１．２ｇ（６．２ｇ（４８ｍｍｏｌ）の塩化カルシウム・二水和物を１５ｇのイオン交換水に均一に溶解させた水溶液）を１時間かけて滴下した。塩化カルシウム水溶液を滴下中、滴下とほぼ同時に白色固体が析出するのが確認された。

塩化カルシウム水溶液の滴下を終了後、８０℃に昇温し、更に１時間３０分加熱撹拌した後、熱時濾過し、続いて、少量の水で洗浄後、１５０℃で１０

時間、真空乾燥することで、目的とする４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩１０．３ｇ（収率９５．７％）を得た。

得られた化合物の構造が目的の化合物の構造であることは、ＩＲ分析、ＩＣＰ分析より確認した。また、得られたカルシウム塩を酸戻ししてＧＣ分析を行い、シス異性体のモル比率が９９．９％以上であることを確認した。

[0086] 実施例より、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するシクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するフタル酸無水物を原料とするアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を得る工程（１）と、上記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を用いて水素化反応する工程（２）とを含むことにより、廃棄ロスを低減でき、シス異性体のモル比率が高い脂環式ジカルボン酸の金属塩を得ることができることが確認された。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明は、廃棄ロスを低減でき、簡易的に、かつ、選択率（シス異性体のモル比率）に優れる、脂環式ジカルボン酸の金属塩（アルキル置換－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩）の製造方法を提供する。

脂環式ジカルボン酸の金属塩（アルキル置換－１，２－ジカルボン酸のカルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩）は、ポリオレフィン系樹脂等の結晶核剤として非常に優れた性能を有しており、例えば、ポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂の結晶化速度、即ち結晶化温度を大きく向上することが可能となり、特に大型部材等における成形サイクルが大きく短縮され、コストダウンや加工時のトラブル防止等に非常に有用である。更に、結晶化度を改善することにより、得られた成形品の剛性等の機械的性能、耐熱性等の熱的性能が向上するだけでなく、ひけやそりが少なくなり、複雑な形状の成形品も安定して製造することも可能となる。

請求の範囲

[請求項1] 脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法であって、
前記脂環式ジカルボン酸が、シクロヘキサン環に直接結合した少なくとも１つのアルキル置換基を有するシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸の金属塩であり、
前記アルキル置換基が、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、
前記金属塩が、カルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、二ナトリウム塩、または、二リチウム塩であり、
下記工程（１）および工程（２）を含むことを特徴とする脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。
工程（１）：炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するシクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、或いは、炭素数１～４の直鎖状または分岐鎖状のアルキル置換基を有するフタル酸無水物を原料とするアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を得る工程
工程（２）：前記工程（１）で得られたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を用いて水素化反応する工程

[請求項2] 前記工程（１）のアルカリ金属塩がナトリウム塩、カリウム塩、および、リチウム塩からなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項3] 前記工程（１）のアルカリ金属塩がナトリウム塩である請求項２に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項4] 前記工程（２）の水素化反応の触媒がパラジウム、ロジウム、および、ルテニウムからなる群より選択される少なくとも１種である請求項１～３の何れか１項に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項5] 前記工程（２）の水素化反応の温度が８０℃以下である請求項１～３

の何れか１項に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項6] 下記工程（３）を更に含む請求項１～３の何れか１項に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

工程（３）：前記工程（２）で得られた水素化されたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩をカルシウム塩、ヒドロキシアルミニウム塩、ニナトリウム塩、または、ニリチウム塩にする工程

[請求項7] 前記工程（２）の後に、更に下記工程（４）を含む請求項１または２に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

工程（４）：前記工程（２）で得られた水素化されたアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩を晶析する工程

[請求項8] 前記工程（４）で晶析するアルカリ金属塩、または、アンモニウム塩がモノアルカリ金属塩である請求項７に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項9] 前記アルキル置換基の位置がシクロヘキサン環の３位または４位である請求項１～３の何れか１項に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項10] 前記アルキル置換基がメチル基である請求項１～３の何れか１項に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項11] 前記脂環式ジカルボン酸のシクロヘキサン環を介した前記アルキル置換基と前記金属塩を構成するオキシカルボニル基との立体異性体中、シス異性体のモル比率が９０．０％以上である請求項１～３の何れか１項に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項12] 前記シス異性体のモル比率が９３．０％以上である請求項１１に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。

[請求項13] 前記脂環式ジカルボン酸のシクロヘキサン環を介した前記アルキル置換基と前記金属塩を構成するオキシカルボニル基との立体異性体中、シス異性体のモル比率が９５．０％以上である請求項７に記載の脂環式ジカルボン酸の金属塩の製造方法。