



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105916863 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201580004862.4

(22)申请日 2015.01.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105916863 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(30)优先权数据
2014-007189 2014.01.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/051150 2015.01.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/108171 JA 2015.07.23

(73)专利权人 日产化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 近藤光正

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C07D 493/04(2006.01)

(56)对比文件
WO 2012176822 A1,2012.12.27,
WO 2010092989 A1,2010.08.19,
JP 特开2006-347931 A,2006.12.28,
审查员 吕世华

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:
3,4-二酐的制造方法

(57)摘要

提供作为聚酰亚胺等的原料的高纯度1,3-二烷基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸-1,2:3,4-二酐的有效制造方法。一种1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的制造方法,其特征在于,通过将1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐与1,2-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的混合物在有机溶剂中加热、冷却,接着进行过滤,从而以固体的形式滤取高纯度的1,3-二烷基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸-1,2:3,4-二酐。

1. 一种1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的制造方法,其特征在于,通过将1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐与1,2-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的混合物在有机溶剂中加热、冷却,接着进行过滤,从而以固体的形式滤取高纯度的1,3-二烷基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸-1,2:3,4-二酐,所述有机溶剂为醋酸酐。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,相对于1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐与1,2-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的混合物1质量份,使用2~20质量份的所述有机溶剂。

3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述混合物在有机溶剂中的加热以10℃~该有机溶剂的沸点的温度来进行。

4. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,在所述加热后,冷却至-10~50℃。

5. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述混合物中的1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐与1,2-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的质量比率为50:50~99.5:0.5。

6. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐与1,2-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的混合物是通过马来酸酐的光二聚反应而得到的。

7. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐和1,2-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐所具有的烷基为甲基。

1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可成为光学材料用聚酰亚胺等的原料单体的、高纯度的1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐的制造方法。

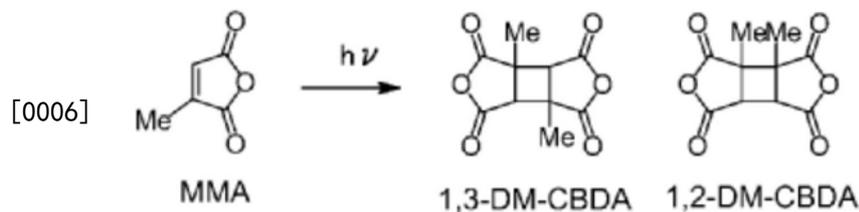
背景技术

[0002] 通常,聚酰亚胺树脂由于其特征中的高机械强度、耐热性、绝缘性、耐溶剂性等而被广泛用作液晶表示元件、半导体中的保护材料、绝缘材料等电子材料。另外,最近还期待其作为光波导用材料等光通信用材料的用途。

[0003] 近年来,该领域的发展令人惊讶,相对于此,针对其中使用的材料也要求更高的特性。即期待的是,不仅耐热性、耐溶剂性优异,而且还兼具多种与用途相符的性能。

[0004] 但是,以芳香族四羧酸二酐和芳香族二胺作为原料的全部芳香族聚酰亚胺树脂呈现深琥珀色而发生着色,因此,在要求高透明性的用途中存在课题。另一方面,已知的是,通过脂环式四羧酸二酐与芳香族二胺的缩聚反应而形成聚酰亚胺前体,并将该前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺树脂的着色较少、透明性高(参照专利文献1、2)。

[0005] 作为上述着色较少、透明性高的聚酰亚胺的原料、即脂环式四羧酸二酐的1种、即烷基环丁烷酸二酐,专利文献3中公开了:如下述流程所示那样,通过柠康酸酐(简称为MMA)的光二聚反应,能够得到1,3-二甲基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐(1,3-DMCBDA)与1,2-二甲基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐(1,2-DMCBDA)的混合物。



[0007] 另一方面,已知的是:对1,3-DMCBDA和1,2-DMCBDA进行对比时,与后者1,2-DMCBDA相比,具有对称性高的结构的前者1,3-DMCBDA能够制造分子量高的聚酰亚胺,有用性更高。

[0008] 但是,专利文献3中记载了能够得到1,3-DMCBDA与1,2-DMCBDA的混合物,但并未记载能够以高纯度且高效率得到有用性高的前者 1,3-DMCBDA。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特公平2-24294号公报

[0012] 专利文献2:日本特开昭58-208322号公报

[0013] 专利文献3:日本特开平4-106127号公报

[0014] 专利文献4:国际专利申请公开W02010/092989号

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明的目的在于,提供从利用马来酸酐化合物的光二聚反应等得到的包含1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐(以下也称为1,3-DACBDA。)和1,2-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐(以下也称为1,2-DACBDA。)的混合物中,以高纯度且高效率得到前者1,3-DACBDA的方法。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:1,3-DACBDA和1,2-DACBDA在加热状态的有机溶剂中、尤其是在特定的有机溶剂中的溶解度明显不同,与后者相比,前者的溶解度极小,并发现了利用所述溶解度之差将两者分离,从而以高效率得到高纯度的1,3-DACBDA的方法,由此完成了本发明。

[0019] 本发明具有下述的主旨。

[0020] 1.一种1,3-DACBDA的制造方法,其特征在于,通过将1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物在有机溶剂中加热、冷却,接着进行过滤,从而以固体的形式滤取高纯度的1,3-二烷基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸-1,2:3,4-二酐。

[0021] 2.根据上述1所述的制造方法,其中,前述有机溶剂为具有50~200℃的沸点的有机羧酸酯或有机羧酸酐、或者碳酸酯。

[0022] 3.根据上述1所述的制造方法,其中,前述有机溶剂为醋酸酐。

[0023] 4.根据上述1~3中任一项所述的制造方法,其中,相对于1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物1质量份,使用2~20质量份的前述有机溶剂。

[0024] 5.根据上述1~4中任一项所述的制造方法,其中,前述混合物在有机溶剂中的加热以10℃~该有机溶剂的沸点的温度来进行。

[0025] 6.根据上述1~5中任一项所述的制造方法,其中,在所述加热后,冷却至-10~50℃。

[0026] 7.根据上述1~6中任一项所述的制造方法,其中,前述混合物中的1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的质量比率为50:50~99.5:0.5。

[0027] 8.根据上述1~7中任一项所述的制造方法,其中,前述1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物是通过马来酸酐的光二聚反应而得到的。

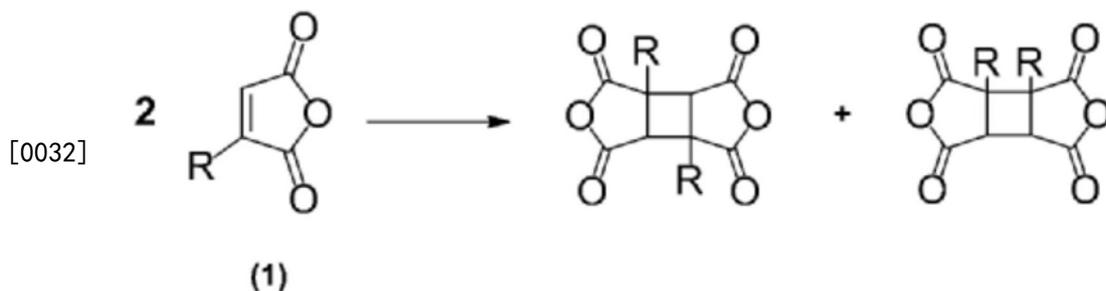
[0028] 9.根据上述1~8中任一项所述的制造方法,其中,1,3-DACBDA和1,2-DACBDA所具有的烷基为甲基。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明的制造方法,能够简便、高效且以高回收率得到高纯度的1,3-二烷基环丁烷-1,2,3,4-四羧酸-1,2:3,4-二酐(1,3-DACBDA)。

具体实施方式

[0031] 本发明的制造方法中成为原料的1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物典型而言可通过式(1)所示的马来酸酐化合物的光二聚反应按照下述反应流程来获得。



[0033] 上述式中,R表示碳数为1~20、优选为1~12、更优选为1~6的烷基。特别优选为甲基。

[0034] 作为碳数1~20的烷基,可以是直链状或支链状的饱和烷基、或者直链状或支链状的不饱和烷基中的任一者。作为其具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十二烷基、正二十烷基、1-甲基乙烯基、2-烯丙基、1-乙基乙烯基、2-甲基烯丙基、2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、2-己烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-2-戊烯基、3-十二碳烯基、炔丙基、3-丁炔基、3-甲基-2-丙炔基、9-癸炔基等。

[0035] 需要说明的是,n表示正、i表示异、s表示仲、t表示叔。

[0036] 作为式(1)所示的马来酸酐化合物的一例,可列举出柠康酸酐、2-乙基马来酸酐、2-异丙基马来酸酐、2-正丁基马来酸酐、2-叔丁基马来酸酐、2-正戊基马来酸酐、2-正己基马来酸酐、2-正庚基马来酸酐、2-正辛基马来酸酐、2-正壬基马来酸酐、2-正癸基马来酸酐、2-正十二烷基马来酸酐、2-正二十烷基马来酸酐、2-(1-甲基乙烯基)马来酸酐、2-(2-烯丙基)马来酸酐、2-(1-乙基乙烯基)马来酸酐、2-(2-甲基烯丙基)马来酸酐、2-(2-丁烯基)马来酸酐、2-(2-己烯基)马来酸酐、2-(1-乙基-2-戊烯基)马来酸酐、2-(3-十二碳烯基)马来酸酐、2-炔丙基马来酸酐、2-(3-丁炔基)马来酸酐、2-(3-甲基-2-丙炔基)马来酸酐、2-(9-癸炔基)马来酸酐等。

[0037] 通过马来酸酐化合物的光二聚反应来制造1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物的条件的例子记载如下。

[0038] 作为光二聚反应中使用的溶剂,可列举出甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸正丙酯、甲酸异丙酯、甲酸正丁酯、甲酸异丁酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸异丙酯、醋酸正丁酯、醋酸异丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、乙二醇二甲酸酯、乙二醇二乙酸酯、乙二醇二丙酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等。

[0039] 溶剂的用量相对于马来酸酐化合物优选为3~300质量倍、优选为3~100质量倍。

[0040] 需要说明的是,在想要加快反应时、想要增加产物的收量时,反应溶剂的用量优选为少者,例如,若马来酸酐化合物的浓度变浓,则反应变快、所得产物的收量变多。因此,在想要加快反应时、想要增加产物的收量时,溶剂的用量相对于马来酸酐化合物优选为3~10质量倍。

[0041] 光二聚反应中,光的波长优选为200~400nm、更优选为250~350nm、特别优选为280~330nm。作为光源,可以使用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙气灯、无电极灯、发光二极管等。

[0042] 尤其是,具有275~500nm波长的发光二极管以经过改良的选择率施加到1,3-DACBDA。另外,通过将光源冷却管由石英玻璃变更成Pyrex玻璃,附着于光源冷却管的着色聚合物、杂质减少,能够以经过改良的选择率得到1,3-DACBDA。

[0043] 反应温度变为高温时,副产出聚合物,另一方面,反应温度变为低温时,马来酸酐化合物的溶解度降低、生产效率减少,因此,优选以-20~80℃进行。进一步优选为-10~50℃,尤其是在0~20℃下,1,2-DACBDA等副产物的生成受到抑制,能够以高的选择率和收率得到1,3-DACBDA。

[0044] 反应时间还因马来酸酐化合物的投料量、光源的种类、照射量而异,可以在未反应的马来酸酐化合物达到0~40%、优选达到0~10%的时间内进行。需要说明的是,转化率可通过用气相色谱等对反应液进行分析来容易地测定。

[0045] 反应时间变长、马来酸酐化合物的转化率上升时,1,3-DACBDA的析出量变多,生成的1,3-DACBDA开始附着于光源冷却管的外壁(反应液侧),可观察到因同时发生分解反应而导致的晶体着色化、光效率(单位电力每x 单位时间的收率)的降低。因此,为了提高马来酸酐化合物的转化率,1批次耗费较长时间时,在实用中会伴有生产效率的降低,故不优选。反应可以通过间歇式或流通式来进行,另外,可以在常压下进行,也可以在加压下进行。

[0046] 光二聚反应后,通过过滤反应液中的析出物,将滤取物用有机溶剂清洗后,进行减压干燥,能够得到1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物。

[0047] 用于清洗滤取物的有机溶剂的量只要是能够将反应槽内残留的析出物转移至过滤器的量即可,有机溶剂的量多时,目标物转移至滤液中,回收率容易降低。因此,用于清洗滤取物的有机溶剂的量相对于反应中使用的马来酸酐化合物优选为0.5~10重量倍,更优选为1~2重量倍。

[0048] 用于清洗滤取物的溶剂没有特别限定,使用目标物1,3-DACBDA的溶解度高的溶剂时,目标物转移至滤液中,回收率容易降低。因此,用于清洗滤取物的有机溶剂可列举出用作光二聚反应的溶剂的甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸正丙酯、甲酸异丙酯、甲酸正丁酯、甲酸异丁酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸异丙酯、醋酸正丁酯、醋酸异丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、乙二醇二甲酸酯、乙二醇二乙酸酯、乙二醇二丙酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等;不溶解产物的溶剂、例如甲苯、己烷、庚烷、乙腈、丙酮、氯仿、醋酸酐等、它们的混合溶剂等。其中,优选为醋酸乙酯、碳酸二甲酯,更优选为醋酸乙酯、碳酸二甲酯、醋酸酐。

[0049] 需要说明的是,马来酸酐化合物的光二聚反应也可以在敏化剂的存在下进行。作为敏化剂,优选为二苯甲酮、蒽醌、苯乙酮、苯甲醛等。尤其是,取代有吸电子性基团的二苯甲酮、取代有吸电子性基团的苯乙酮或取代有吸电子性基团的苯甲醛会以高的光反应效率生成1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物,故而优选。

[0050] 敏化剂的用量相对于马来酸酐化合物优选为0.1~20摩尔%、更优选为0.1~5摩尔%。

[0051] 本发明中,如上那样操作,能够得到包含1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物的反应混合物液。反应混合物液中的1,3-DACBDA和1,2-DACBDA均以固体的形式存在,因此,对反应混合物液进行过滤而分离成1,3-DACBDA和1,2-DACBDA,作为用于获得本发明中的高纯度1,3-DACBDA的原料。

[0052] 需要说明的是,包含1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物的反应混合物中含有的有机溶剂是后续进行的获得高纯度1,3-DACBDA时能够使用的有机溶剂时,也可以将所述包含1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物的反应混合物直接作为原料。另外,从反应混合物液中分离出1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物,优选进行了清洗处理时,可容易地获得高纯度的1,3-DACBDA,故而优选。

[0053] 本发明中,如上那样操作,通过将1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物在有机溶剂中加热、冷却,接着进行过滤,以固体的形式滤取高纯度的1,3-二烷基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸-1,2:3,4-二酐,从而能够以高回收率且高纯度获得1,3-DACBDA。

[0054] 作为此处使用的有机溶剂,在加热状态下,大多有机溶剂不与1,3-DACBDA和1,2-DACBDA发生反应,并且,对1,3-DACBDA的溶解度小,但对1,2-DACBDA的溶解度大,因此可以使用。

[0055] 作为所述有机溶剂,优选的是,具有优选为30~200℃、更优选为50~180℃的沸点的有机溶剂。作为所述有机溶剂,也可以使用己烷、庚烷、乙腈、丙酮、氯仿、甲苯等。尤其是,作为有机溶剂,优选为有机羧酸酯或有机羧酸酐、或者碳酸酯。

[0056] 作为有机羧酸酯,适合为通式 R^1COOR^2 (其中, R^1 为氢或者碳数优选为1~4、更优选为1或2的烷基, R^2 为碳数1~4、更优选1~3的烷基。)所示的脂肪酸烷基酯。

[0057] 作为有机羧酸酯的优选例,可列举出甲酸乙酯、甲酸正丙酯、甲酸异丙酯、甲酸正丁酯、甲酸异丁酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸异丙酯、醋酸正丁酯、醋酸异丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯、丙酸异丁酯。进而,还可以使用乙二醇二甲酸酯、乙二醇二乙酸酯、乙二醇二丙酸酯等。

[0058] 另外,作为有机羧酸酐,优选为通式 $(R^1CO)^2O$ (其中, R^1 包括优选方式在内均与上述的意义相同。)所示的有机羧酸酐。其优选的具体例为丙酸酐、丁酸酐、三氟醋酸酐或醋酸酐。其中,从能够以更高的回收率得到1,3-DACBDA的观点出发,优选为醋酸酐。

[0059] 另外,作为碳酸酯,适合的是,烷基的碳数优选为1~3、更优选为1或2的碳酸二烷基酯。作为其优选例,可列举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、或者它们的混合物。

[0060] 另外,在取出1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物时或者其保管过程中有可能部分水解,但使用羧酸酐时,通过进行加热搅拌,部分水解的物质也能够酸酐化,从能够稳定地获得高纯度1,3-DACBDA的观点来看,也是优选的。

[0061] 另外,对于大多数溶剂而言,溶剂中的水分多时,在精制时会发生部分水解,因此需要调整溶剂的水分,但有机羧酸酐能够使水解物闭环,因此,从能够得到高纯度的1,3-DACBDA而无需调整溶剂的水分的观点出发,也是优选的。

[0062] 有机溶剂的量相对于1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物1质量份优选为2~20质量份,进而,从精制效率、容积效率的观点出发,更优选为3.5~6质量份。

[0063] 在有机溶剂中加热时的温度通常为10℃~所用有机溶剂的沸点的温度,从有效地溶解1,2-DACBDA的观点来看,优选为50℃~所用有机溶剂的沸点的温度。加热时间优选为30分钟~10小时,时间过短时,纯度有可能降低。因此,优选为1~6小时。

[0064] 在上述加热后,通过冷却至优选为-10~50℃、更优选为-10~20℃,1,3-DACBDA的晶体以固体的形式析出。通过对所述包含1,3-DACBDA固体的液体进行过滤,滤取1,3-DACBDA的晶体,能够与溶解在液体中的1,2-DACBDA分离,从而得到高纯度的1,3-DACBDA。

[0065] 需要说明的是,上述使用的1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的混合物的比值没有特别限定,1,2-DACBDA的比率变多时,纯度有可能降低。因此,本发明所使用的混合物中的1,3-DACBDA与1,2-DACBDA的质量比优选为 50:50~99.5:0.5,更优选为70:30~99.5:0.5。

[0066] 实施例

[0067] 以下,列举出实施例来具体说明本发明,但本发明不限于这些实施例。另外,实施例中使用的分析方法如下所示。

[0068] <GC分析条件>

[0069] 装置:GC-2010Plus (岛津制作所)

[0070] 柱:DB-1 (GL Sciences Inc.) 直径0.25mm×长度30m、膜厚 0.25 μ m

[0071] 载气:He

[0072] 检测器:FID

[0073] 试样注入量:1 μ l

[0074] 注入口温度:160 $^{\circ}$ C

[0075] 检测器温度:220 $^{\circ}$ C

[0076] 柱温:70 $^{\circ}$ C (20min)-40 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C (15min)

[0077] 狭缝比:1:50

[0078] 内标物质:乳酸丁酯

[0079] < 1 H NMR分析条件>

[0080] 装置:傅立叶变换型超导核磁共振装置 (FT-NMR) INOVA-400 (Varian公司) 400MHz

[0081] 溶剂:DMSO-d₆

[0082] 内标物质:四甲基硅烷 (TMS)

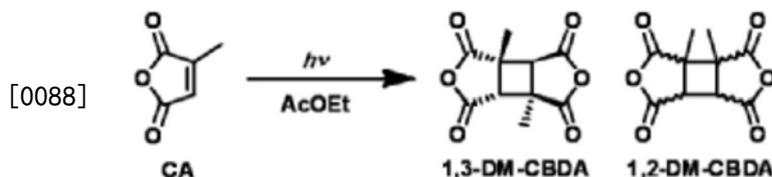
[0083] <熔点分析条件>

[0084] 装置:DSC1 (Mettler Toledo International Inc.)

[0085] 温度:35 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/min-400 $^{\circ}$ C

[0086] 锅: Au (密闭)

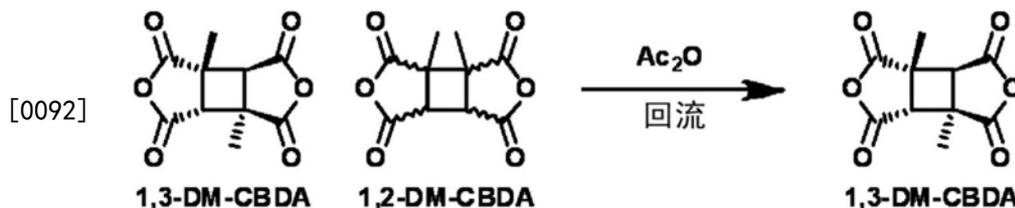
[0087] 参考例1:1,3-DM-CBDA和1,2-DM-CBDA的合成



[0089] 在氮气气氛下,向300mL Pyrex (注册商标) 玻璃制五颈烧瓶中投入柠康酸酐 (CA) 35.0g (312mmol)、醋酸乙酯152g (1720mmol、相对于柠康酸酐 (CA) 为4.33wt倍),用磁力搅拌器搅拌而使其溶解后,一边以5-10 $^{\circ}$ C进行搅拌,一边照射48小时的100W高压汞灯。通过气相色谱分析而确认反应液中的原料残留率为16.4%后,将析出的白色晶体以5-10 $^{\circ}$ C通过过滤而取出,将该晶体用醋酸乙酯43.8g (497mmol、相对于柠康酸酐 (CA) 为1.25wt 倍)清洗2次。通过对其进行减压干燥,得到白色晶体5.8g (收率为16.6%)。

[0090] 通过 1 H NMR分析而确认:该晶体为包含1,3-DM-CBDA和1,2-DM-CBDA 的混合物 (1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=92.2:7.8)。另外,所得晶体、滤液、清洗液分别用 1 H NMR分析和气相色谱进行定量分析,相对于投料量的质量平衡为93.1%。

[0091] 实施例1:高纯度1,3-DM-CBDA的制造(醋酸酐)



[0093] 在氮气气流下,向200mL的四颈烧瓶中投入醋酸酐92g,同时投入利用与参考例1相同的方法得到的包含1,3-DM-CBDA和1,2-DM-CBDA的混合物(1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=85:15)18.3g,在磁力搅拌器的搅拌下以25℃使其悬浊后,加热回流(130℃)4小时。其后,冷却至内部温度达到20℃为止,以20℃搅拌1小时。

[0094] 其后,过滤已析出的白色晶体,将该晶体用醋酸乙酯18g清洗2次后,进行减压干燥,从而得到白色晶体14.4g(回收率为92.6%)。通过¹H NMR分析而确认:该晶体具有1,3-DM-CBDA与1,2-DM-CBDA的比率为1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=99.5:0.5的组成。

[0095] ¹H NMR (DMSO-d₆, δppm) (1,3-DM-CBDA): 1.38 (s, 6H), 3.89 (s, 2H) .

[0096] ¹H NMR (DMSO-d₆, δppm) (1,2-DM-CBDA): 1.37 (s, 6H), 3.72 (s, 2H) .

[0097] mp. (1,3-DM-CBDA): 316-317℃

[0098] 实施例2:高纯度1,3-DM-CBDA的制造(醋酸酐)

[0099] 在氮气气流下,向100mL的四颈烧瓶中投入醋酸酐25g,同时投入利用与参考例1相同的方法得到的包含1,3-DM-CBDA和1,2-DM-CBDA的混合物(1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=70:30)5g,在磁力搅拌器的搅拌下以25℃使其悬浊后,加热回流(130℃)4小时。其后,冷却至内部温度达到20℃为止,以20℃搅拌1小时。

[0100] 其后,过滤已析出的白色晶体,将该晶体用醋酸乙酯5g清洗2次后,进行减压干燥,从而得到白色晶体3.3g(回收率为94.3%)。通过¹H NMR分析而确认:该晶体中含有的1,3-DM-CBDA与1,2-DM-CBDA的比率为1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=99.5:0.5。

[0101] 实施例3:高纯度1,3-DM-CBDA的制造(乙腈)

[0102] 在氮气气流下,向500mL的四颈烧瓶中投入利用与参考例1相同的方法得到的包含1,3-DM-CBDA和1,2-DM-CBDA的混合物(1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=89:11)70g、乙腈420g,在磁力搅拌器的搅拌下以17℃使其悬浊后,以32℃搅拌1小时。其后,冷却至内部温度达到10℃为止,以10℃搅拌1小时。

[0103] 其后,过滤已析出的白色晶体,将该晶体用乙腈70g清洗2次后,进行减压干燥,从而得到白色晶体52.56g(回收率为84.3%)。通过¹H NMR分析而确认:该晶体中含有的1,3-DM-CBDA与1,2-DM-CBDA的比率为1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=99.5:0.5。

[0104] 实施例4:高纯度1,3-DM-CBDA的制造(醋酸乙酯)

[0105] 在氮气气流下,向500mL的四颈烧瓶中投入利用与参考例1相同的方法得到的包含1,3-DM-CBDA和1,2-DM-CBDA的混合物(1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=89:11)80g、醋酸乙酯800g,在磁力搅拌器的搅拌下以17℃使其悬浊后,以50℃搅拌1小时。其后,冷却至内部温度达到17℃为止,以20℃搅拌1小时。

[0106] 其后,过滤已析出的白色晶体,将该晶体用醋酸乙酯160g清洗2次后,对所得白色晶体进行减压干燥,从而得到1,3-DM-CBDA与1,2-DM-CBDA的比率为1,3-DM-CBDA:1,2-DM-

CBDA=99.0:1的晶体。需要说明的是,该晶体的1,3-DM-CBDA与1,2-DM-CBDA的比率通过¹H NMR分析来确认。其后,在氮气气流下,向500mL的四颈烧瓶中投入所得的所有晶体、醋酸乙酯800g,在磁力搅拌器的搅拌下以17℃使其悬浊后,以50℃搅拌1小时。

[0107] 其后,冷却至内部温度达到20℃以下为止,以20℃以下搅拌1小时。其后,过滤已析出的白色晶体,将该晶体用醋酸乙酯160g清洗2次后,进行减压干燥,从而得到白色晶体53.32g(回收率为74.9%)。通过¹H NMR分析而确认:该晶体中的1,3-DM-CBDA与1,2-DM-CBDA的比率为1,3-DM-CBDA:1,2-DM-CBDA=99.3:0.7。

[0108] 产业上的可利用性

[0109] 本发明中得到的高纯度的1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸-1,2:3,4-二酐是作为聚酰亚胺等的原料而有用的化合物,该聚酰亚胺等被广泛用作液晶表示元件、半导体中的保护材料、绝缘材料等电子材料中使用的树脂组合物。

[0110] 需要说明的是,将2014年1月17日申请的日本专利申请2014-007189号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容援引至此,作为本发明的说明书的公开内容。