(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110167945 A
(43)申请公布日 2019.08.23

(21)申请号 201780064369.0

(22)申请日 2017.10.11

(30)优先权数据
2016-204125 2016.10.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/036844 2017.10.11

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/074305 JA 2018.04.26

(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 佐藤英之 冈本淳 池野健人 下哲也

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳 狄茜

(51)Int.Cl.
C07D 493/10(2006.01)
C07B 61/00(2006.01)

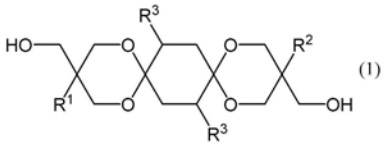
权利要求书3页 说明书18页

(54)发明名称

二醇、二醇的制造方法、二(甲基)丙烯酸酯及二(甲基)丙烯酸酯的制造方法

(57)摘要

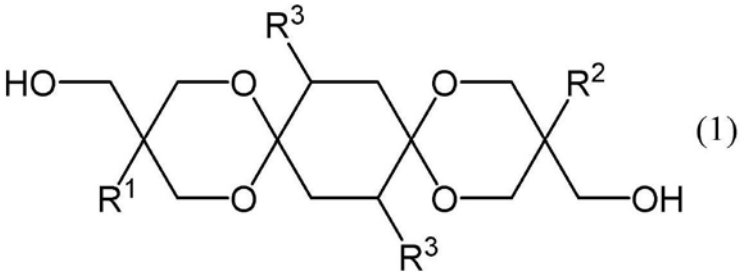
本发明提供一种热稳定性优异的二醇、以及二醇的制造方法、二(甲基)丙烯酸酯及二(甲基)丙烯酸酯的制造方法。一种二醇，其以下述通式(1)表示，通式(1)中，R^1及R^2分别独立地表示烃基，R^3分别独立地表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含或芳基的碳原子数为6～12的基团。



CN 110167945 A

1.一种二醇,其特征在于:

所述二醇以下述通式(1)表示,



(1)

通式(1)中,R^1及R^2分别独立地表示烃基,R^3分别独立地表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团。

2.如权利要求1所述的二醇,其特征在于:

所述通式(1)中的R^3分别独立地为氢原子、碳原子数1～6的直链的烷基或碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团。

3.如权利要求1所述的二醇,其特征在于:

所述通式(1)中的R^3分别独立地为氢原子或甲基。

4.如权利要求1～3中任一项所述的二醇,其特征在于:

所述通式(1)中的R^1及R^2分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基。

5.如权利要求1～3中任一项所述的二醇,其特征在于:

所述通式(1)中的R^1及R^2分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基。

6.如权利要求1～3中任一项所述的二醇,其特征在于:

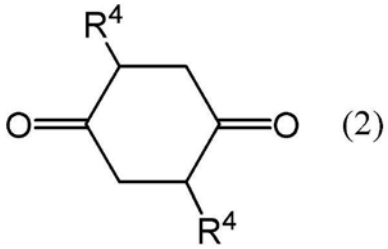
所述通式(1)中的R^1及R^2分别独立地为碳原子数1～7的直链的烷基或芳基。

7.如权利要求1所述的二醇,其特征在于:

所述通式(1)中的R^1及R^2分别独立地为乙基、甲基或苯基,R^3为氢原子。

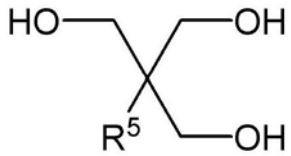
8.一种二醇的制造方法,其特征在于,包括:

使下述通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物与下述通式(3)所示的三醇进行脱水环化反应的步骤,



(2)

通式(2)中,R^4表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团;



(3)

通式(3)中,R^5表示烃基。

9.如权利要求8所述的二醇的制造方法,其特征在于:

所述通式(3)中,R^5表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基。

10.如权利要求8所述的二醇的制造方法,其特征在于:

所述通式(3)中,R^5表示碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基。

11.如权利要求8～10中任一项所述的二醇的制造方法,其特征在于:所述脱水环化反应在酸催化剂的存在下进行。

12.如权利要求11所述的二醇的制造方法,其特征在于:

所述酸催化剂含有甲磺酸和对甲苯磺酸中的至少一种。

13.如权利要求8～12中任一项所述的二醇的制造方法,其特征在于:在所述二醇的制造方法中,包括从反应体系中除去由脱水环化反应生成的水的步骤。

14.如权利要求13所述的二醇的制造方法,其特征在于:

所述由脱水环化反应生成的水的除去通过与有机溶剂的共沸而进行。

15.如权利要求14所述的二醇的制造方法,其特征在于:

所述有机溶剂含有甲苯和环己烷中的至少一种。

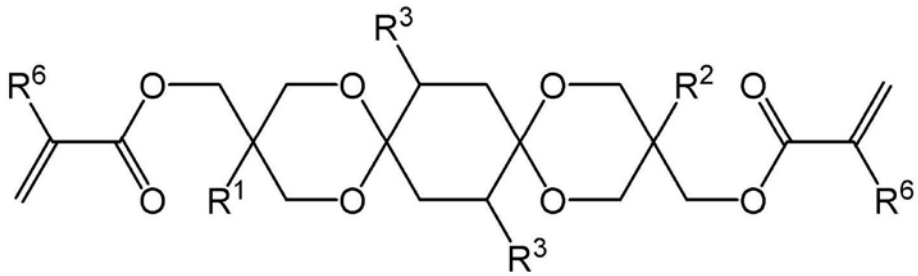
16.如权利要求8～15中任一项所述的二醇的制造方法,其特征在于:所述通式(2)所示的化合物为1,4-环己烷二酮,所述通式(3)所示的化合物为三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和三(羟基甲基)甲苯中的至少一种。

17.如权利要求8～15中任一项所述的二醇的制造方法,其特征在于:所述通式(2)所示的化合物为1,4-环己烷二酮,所述通式(3)所示的化合物为三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷中的至少一种。

18.如权利要求8～17中任一项所述的二醇的制造方法,其特征在于:所述二醇为权利要求1～7中任一项所述的二醇。

19.一种二(甲基)丙烯酸酯,其特征在于:

所述二(甲基)丙烯酸酯以下述通式(4)表示,



(4)

通式(4)中,R^1及R^2分别独立地表示烃基,R^3分别独立地表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团,R^6分别独立地表示氢原子或甲基。

20.如权利要求19所述的二(甲基)丙烯酸酯,其特征在于:

所述通式(4)中的R^3分别独立地为氢原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团。

21.如权利要求19所述的二(甲基)丙烯酸酯,其特征在于:

所述通式(4)中的R^3分别独立地为氢原子或甲基。

22.如权利要求19～21中任一项所述的二(甲基)丙烯酸酯,其特征在于:

所述通式(4)中的R^1及R^2分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基。

23.如权利要求19～21中任一项所述的二(甲基)丙烯酸酯,其特征在于:

所述通式(4)中的R^1及R^2分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基。

24.如权利要求19～21中任一项所述的二(甲基)丙烯酸酯,其特征在于:

所述通式(4)中的R^1及R^2分别独立地为碳原子数1～7的直链的烷基或芳基。

25.如权利要求19～21中任一项所述的二(甲基)丙烯酸酯,其特征在于:

所述通式(4)中的R^1及R^2分别独立地为乙基、甲基或苯基,R^3为氢原子。

26.一种二(甲基)丙烯酸酯的制造方法,其特征在于,包括:

使权利要求1～7中任一项所述的二醇与(甲基)丙烯酸进行脱水缩合反应的步骤。

二醇、二醇的制造方法、二(甲基)丙烯酸酯及二(甲基)丙烯酸酯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有二螺结构的二醇及二醇的制造方法、以及使用二醇的二(甲基)丙烯酸酯及二(甲基)丙烯酸酯的制造方法。

背景技术

[0002] 目前,正在研究螺二醇(3,9-双(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷)。例如,专利文献1～3中公开了具有螺二醇等环式缩醛的多元醇的制造方法,其为高纯度的具有环式缩醛的多元醇的制造方法。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开昭59-148776号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2000-44570号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2005-29563号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

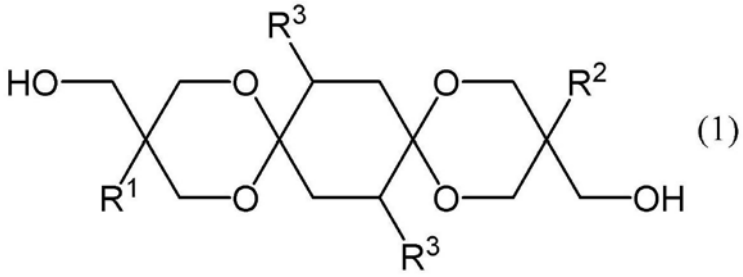
[0009] 上述专利文献1～3中所记载的螺二醇为优异的材料,但近年来,要求更高的热稳定性。

[0010] 本发明的目的在于解决该技术问题,其目的在于提供一种热稳定性优异的二醇、以及二醇的制造方法、二(甲基)丙烯酸酯及二(甲基)丙烯酸酯的制造方法。

[0011] 用于解决技术问题的技术方案

[0012] 基于上述技术问题,本发明的发明人进行了研究,结果发现:下述通式(1)所示的二醇能够解决上述技术问题。具体而言,通过下述方案<1>,优选通过<2>～<26>,能够解决上述技术问题。

[0013] <1>下述通式(1)所示的二醇,

[0014] 

(1)

[0015] 通式(1)中,R^1及R^2分别独立地表示烃基,R^3分别独立地表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团。

[0016] <2>根据<1>所述的二醇,其中,所述通式(1)中的R^3分别独立地为氢原子、碳

原子数1～6的直链的烷基或碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团。

[0017] ＜3＞根据＜1＞所述的二醇，其中，所述通式(1)中的R^3分别独立地为氢原子或甲基。

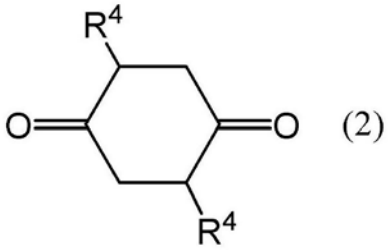
[0018] ＜4＞根据＜1＞～＜3＞中任一项所述的二醇，其中，所述通式(1)中的R^1及R^2分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基。

[0019] ＜5＞根据＜1＞～＜3＞中任一项所述的二醇，其中，所述通式(1)中的R^1及R^2分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基。

[0020] ＜6＞根据＜1＞～＜3＞中任一项所述的二醇，其中，所述通式(1)中的R^1及R^2分别独立地为碳原子数1～7的直链的烷基或芳基。

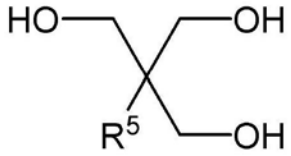
[0021] ＜7＞根据＜1＞所述的二醇，其中，所述通式(1)中的R^1及R^2分别独立地为乙基、甲基或苯基，R^3为氢原子。

[0022] ＜8＞一种二醇的制造方法，其包括：使下述通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物与下述通式(3)所示的三醇进行脱水环化反应的步骤，

[0023] 

(2)

[0024] 通式(2)中，R^4表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团，

[0025] 

(3)

[0026] 通式(3)中，R^5表示烃基。

[0027] ＜9＞根据＜8＞所述的二醇的制造方法，其中，所述通式(3)中，R^5表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基。

[0028] ＜10＞根据＜8＞所述的二醇的制造方法，其中，所述通式(3)中，R^5表示碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基。

[0029] ＜11＞根据＜8＞～＜10＞中任一项所述的二醇的制造方法，其中，所述脱水环化反应在酸催化剂的存在下进行。

[0030] ＜12＞根据＜11＞所述的二醇的制造方法，其中，所述酸催化剂含有甲磺酸和对甲苯磺酸中的至少一种。

[0031] ＜13＞根据＜8＞～＜12＞中任一项所述的二醇的制造方法，其中，在所述二醇的制造方法中，包括从反应体系中除去由脱水环化反应生成的水的步骤。

[0032] ＜14＞根据＜13＞所述的二醇的制造方法，其中，所述由脱水环化反应生成的水的除去通过与有机溶剂的共沸而进行。

[0033] ＜15＞根据＜14＞所述的二醇的制造方法，其中，所述有机溶剂含有甲苯和环己

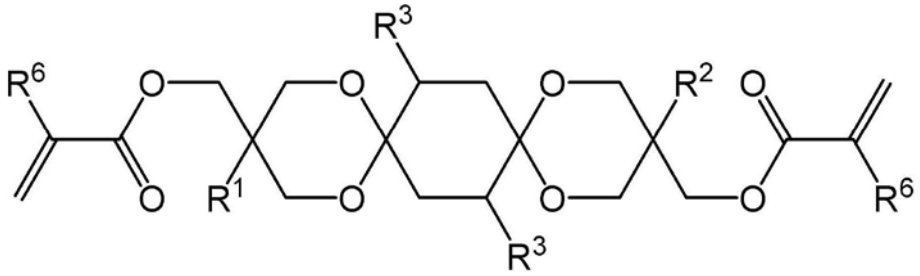
烷中的至少一种。

[0034] ＜16＞根据＜8＞～＜15＞中任一项所述的二醇的制造方法，其中，所述通式(2)所示的化合物为1,4-环己烷二酮，所述通式(3)所示的化合物为三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和三(羟基甲基)甲苯中的至少一种。

[0035] ＜17＞根据＜8＞～＜15＞中任一项所述的二醇的制造方法，其中，所述通式(2)所示的化合物为1,4-环己烷二酮，所述通式(3)所示的化合物为三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷中的至少一种。

[0036] ＜18＞根据＜8＞～＜17＞中任一项所述的二醇的制造方法，其中，所述二醇为＜1＞～＜7＞中任一项所述的二醇。

[0037] ＜19＞一种二(甲基)丙烯酸酯，其以下述通式(4)表示，

[0038]  (4)

[0039] 通式(4)中，R^1及R^2分别独立地表示烃基，R^3分别独立地表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团，R^6分别独立地表示氢原子或甲基。

[0040] ＜20＞根据＜19＞所述的二(甲基)丙烯酸酯，其中，所述通式(4)中的R^3分别独立地为氢原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团。

[0041] ＜21＞根据＜19＞所述的二(甲基)丙烯酸酯，其中，所述通式(4)中的R^3分别独立地为氢原子或甲基。

[0042] ＜22＞根据＜19＞～＜21＞中任一项所述的二(甲基)丙烯酸酯，其中，所述通式(4)中的R^1及R^2分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基。

[0043] ＜23＞根据＜19＞～＜21＞中任一项所述的二(甲基)丙烯酸酯，其中，所述通式(4)中的R^1及R^2分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基。

[0044] ＜24＞根据＜19＞～＜21＞中任一项所述的二(甲基)丙烯酸酯，其中，所述通式(4)中的R^1及R^2分别独立地为碳原子数1～7的直链的烷基或芳基。

[0045] ＜25＞根据＜19＞～＜21＞中任一项所述的二(甲基)丙烯酸酯，其中，所述通式(4)中的R^1及R^2分别独立地为乙基、甲基或苯基，R^3为氢原子。

[0046] ＜26＞一种二(甲基)丙烯酸酯的制造方法，其包括：使＜1＞～＜7＞中任一项所述的二醇与(甲基)丙烯酸进行脱水缩合反应的步骤。发明的效果

[0047] 根据本发明，能够提供一种热稳定性优异的二醇、以及二醇的制造方法、二(甲基)丙烯酸酯及二(甲基)丙烯酸酯的制造方法。

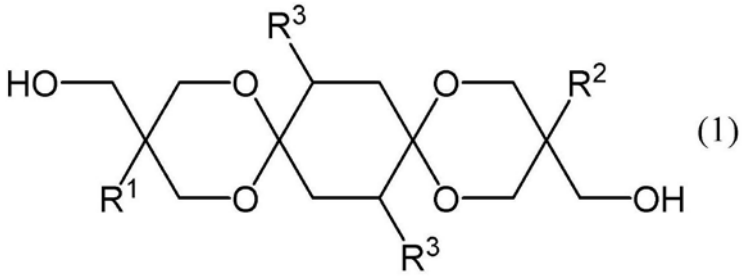
具体实施方式

[0048] 以下，对本发明的内容详细地进行说明。其中，本说明书中，“～”以含有在其前后所记载的数值作为下限值及上限值的意思被使用。

[0049] (甲基)丙烯酸酯意指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯这两者。对于(甲基)丙烯酸等而言也同样。

[0050] 以下，对用于实施本发明的方式(以下，简称为“本实施方式”)详细地进行说明。其中，以下的本实施方式为用于说明本发明的例示，本发明并不仅限定于本实施方式。

[0051] 本实施方式的二醇的特征在于，其为下述通式(1)所示的二醇。

[0052] 

(1)

[0053] 通式(1)中，R^1及R^2分别独立地表示烃基，R^3分别独立地表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团。

[0054] 通过采用这种构成的二醇，能够得到热稳定性优异的二醇。进而，通式(1)所示的二醇与螺二醇相比，通常存在具有低熔点的倾向，操作性高。进而，通过设为通式(1)所示的结构，能够得到刚直的材料。

[0055] 本实施方式中的通式(1)所示的二醇的熔点例如可以设为220℃以下，进而也可以设为218℃以下，200℃以下，180℃以下。通式(1)所示的二醇的熔点的下限值没有特别限定，例如即使为150℃以上、进而160℃以上，操作性也充分地优异。

[0056] 另外，本实施方式的通式(1)所示的二醇为2个羟基的β位不具有氢原子的新结构，还具有本质上不易产生由β脱离引起的烯烃生成的优点。

[0057] 通式(1)所示的二醇可以具有源自2个6元环缩醛结构的多个几何异构体，在本实施方式中，表示几何异构体的任一个或多个混合物。另外，3个连续的6元环结构的各自的立体配位也不固定，可以自由地采用可能的配位。通式(1)所示的二醇的几何异构体的生成比率因反应条件(反应溶剂种、反应催化剂种、反应温度)等而变化，没有特别限制。本实施方式中得到的具有二螺结构的二醇的几何异构体的混合物可以作为混合物的状态、或者通过现有公知的方法分离成各几何异构体而利用。

[0058] 通式(1)中，R^1及R^2可以分别相同或不同，为烃基，优选表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基，更优选表示碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基，进一步优选碳原子数1～7的直链的烷基。

[0059] 其中，作为R^1及R^2的烃基不含有醚键。另外，作为R^1及R^2的实施方式，也可举出分别独立地表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基的形态。

[0060] 碳原子数1～7的直链的烷基优选为碳原子数1～5的直链的烷基，更优选为碳原子数1～3的直链的烷基，进一步优选为甲基或乙基。

[0061] 碳原子数3～7的支链的烷基优选为碳原子数3～5的支链的烷基，更优选为碳原子

数3或4的支链的烷基，进一步优选为碳原子数3的支链的烷基。

[0062] 芳基优选为碳原子数6～20的芳基，更优选为碳原子数6～14的芳基，进一步优选为苯基、萘基、蒽基，进一步优选为苯基。

[0063] 作为通式(1)中的R^1及R^2，例如分别独立地可举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基(叔丁基)、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基(新戊基)、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、1,1-二甲基戊基、1,2-二甲基戊基、1,3-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、1,5-二甲基戊基、2,2-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、3,4-二甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、1-丙基丁基、2-丙基丁基、3-丙基丁基、1-乙基-1-甲基丁基、1-乙基-2-甲基丁基、1-乙基-3-甲基丁基、2-乙基-1-甲基丁基、2-乙基-2-甲基丁基、2-乙基-3-甲基丁基、及1,2,3-三甲基丁基、苯基、萘基、蒽基等。

[0064] 这些之中，R^1和R^2分别独立地更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基，进一步优选甲基或乙基。另外，也优选R^1和R^2的至少一个为苯基的实施方式。另外，从制造方法特别简便的观点出发，优选R^1和R^2相同，特别优选R^1和R^2相同、且为甲基或乙基。另外，还优选R^1和R^2这两者为苯基的实施方式。

[0065] 通式(1)中，R^3分别独立地表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团；优选为氢原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或包含芳基的碳原子数6～12的基团；更优选为氢原子、碳原子数1～6的直链的烷基或碳原子数3～6的支链的烷基；进一步优选为氢原子或甲基；更进一步优选氢原子。

[0066] 作为含有杂原子的基团中所含有的杂原子，可以例示氧原子、硫原子、氮原子。

[0067] 作为含有杂原子的基团的优选的实例，可以举出烷氧基、烷基硫醚基、氨基、硝基。另外，构成烷氧基或烷基硫醚基的烷基链优选为碳原子数1～6的直链的烷基链，更优选为碳原子数1～3的直链的烷基链。

[0068] 碳原子数1～6的直链的烷基优选为碳原子数1～5的直链的烷基，更优选为碳原子数1～3的直链的烷基，进一步优选为甲基或乙基。

[0069] 碳原子数3～6的支链的烷基优选为碳原子数3～5的支链的烷基，更优选为碳原子数3或4的支链的烷基，进一步优选为碳原子数3的支链的烷基。

[0070] 包含芳基的碳原子数6～12的基团优选为苯基、被苯基取代的烷基，更优选苯基。构成被苯基取代的烷基的烷基的碳原子数优选为1～3，更优选1或2，进一步优选1。

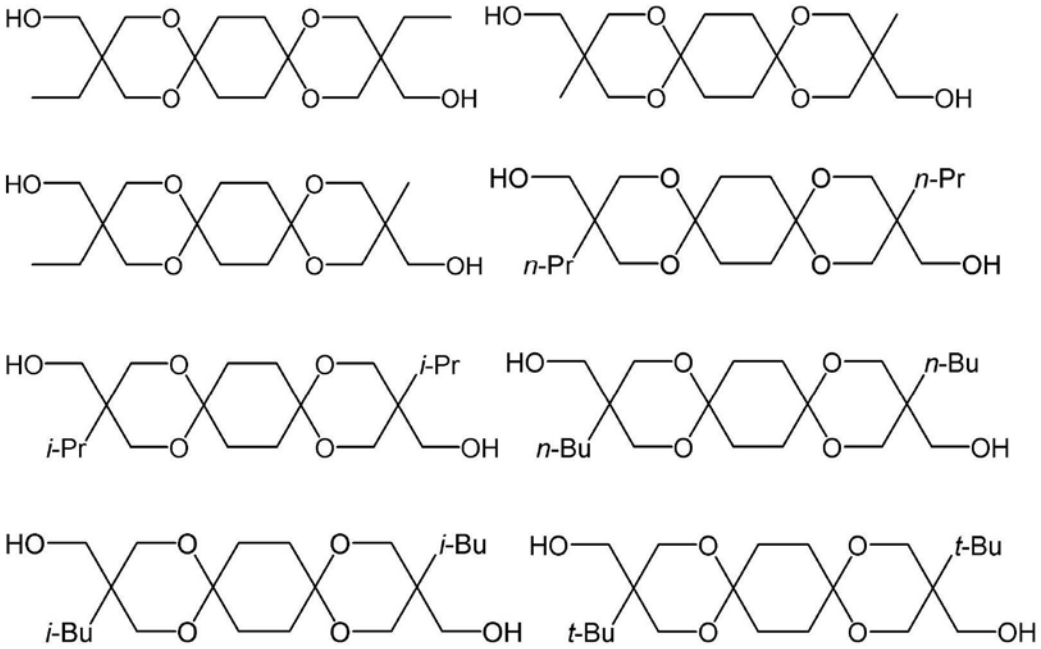
[0071] 作为上述通式(1)中的R^3，可举出例如：氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基(叔丁基)、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基(新戊基)、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-

乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、甲基硫醚基、乙基硫醚基、氨基、硝基、苯基和苄基。

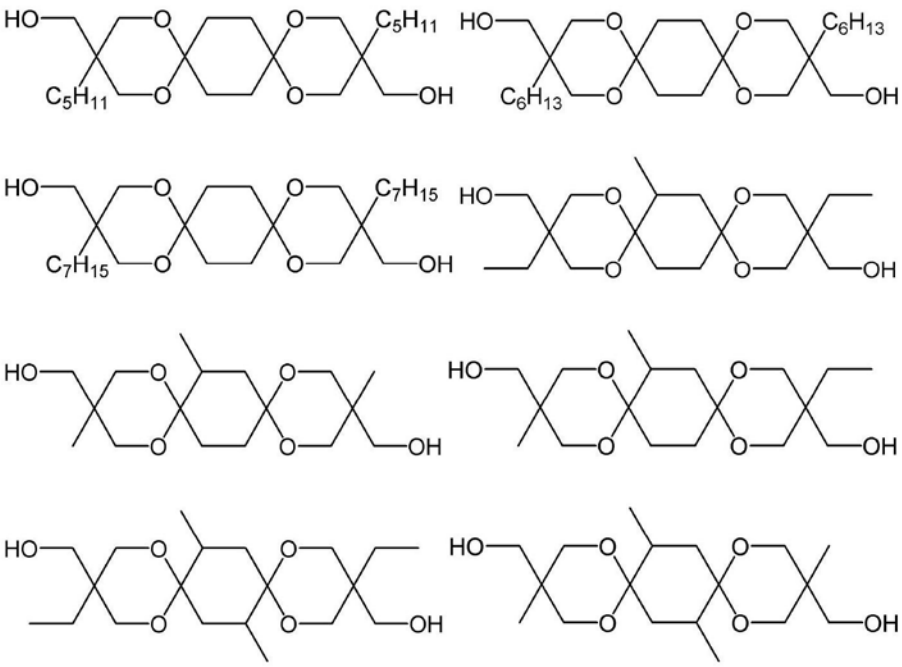
[0072] 这些之中，R^3更优选为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基。另外，从工业上获得容易的观点出发，特别优选R^3为氢原子的情况。

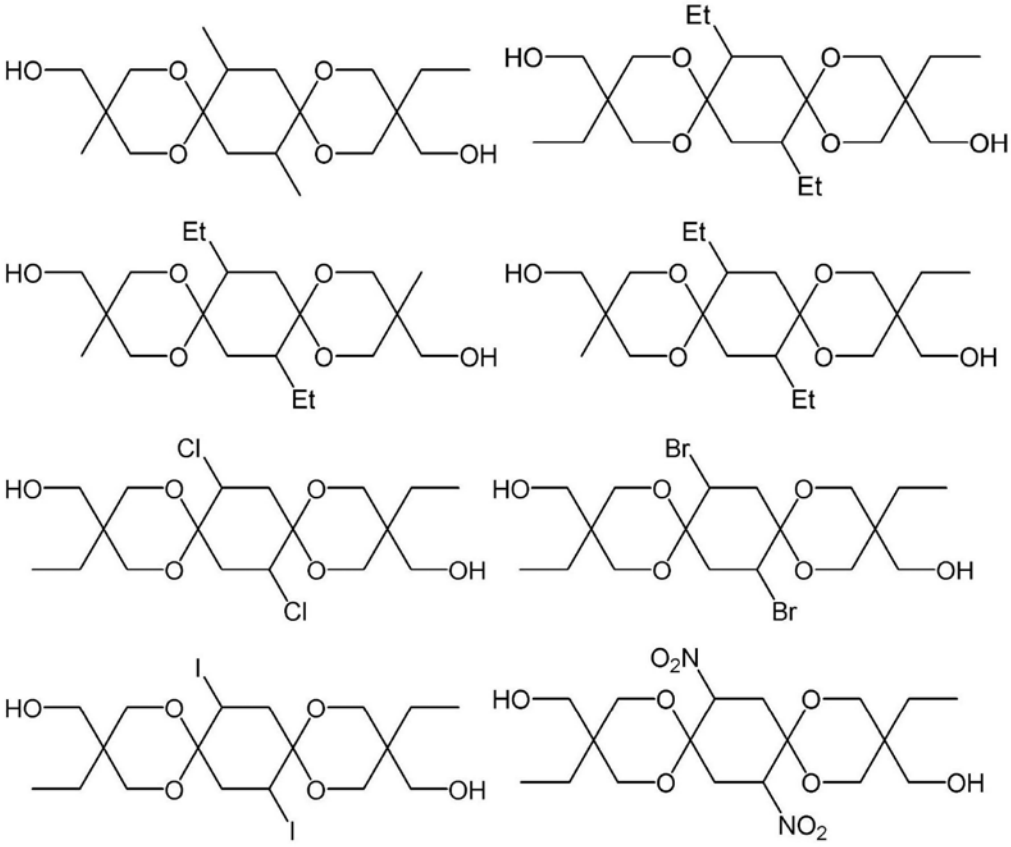
[0073] 作为通式(1)所示的二醇的优选的实施方式，可以例示通式(1)中的R^1及R^2分别独立地为乙基、甲基或苯基、R^3为氢原子的二醇。另外，作为通式(1)所示的二醇的优选的其它实施方式，可以例示通式(1)中的R^1及R^2分别独立地为乙基或甲基、R^3为氢原子的二醇。

[0074] 以下，示出本实施方式中优选使用的二醇。不言而喻，本实施方式并不限定于这些。其中，Me表示甲基，Et表示乙基，Pr表示丙基，Bu表示丁基。

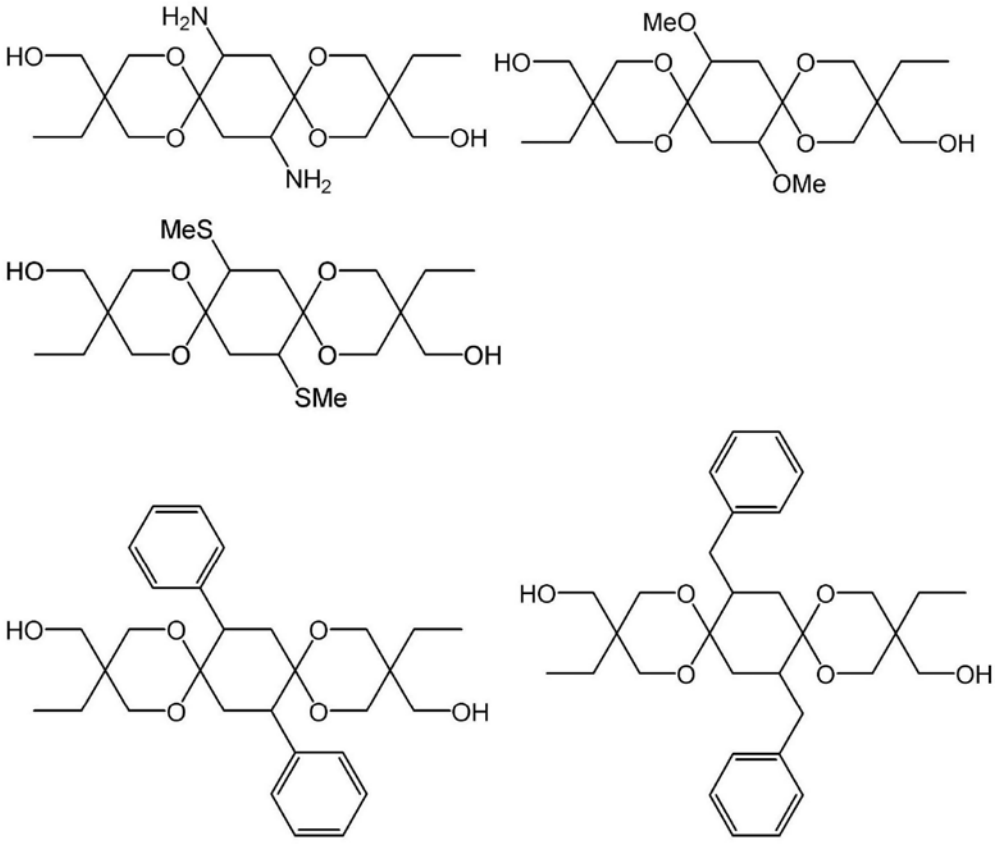


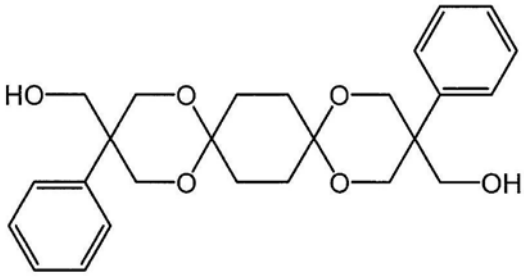
[0075]





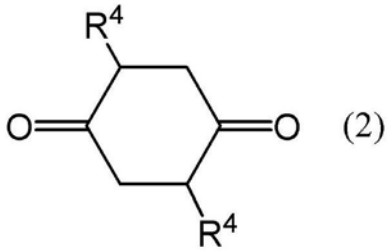
[0076]



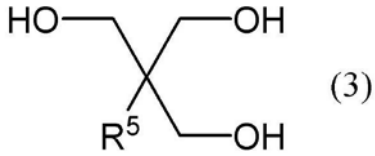
[0077] 

[0078] 通式(1)所示的二醇的分子量优选为300～550，更优选300～500。

[0079] 本实施方式的二醇通过使下述通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物与下述通式(3)所示的三醇进行脱水环化反应而得到。通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物及通式(3)所示的三醇可以分别仅使用1种，也可以使用2种以上。

[0080]  (2)

[0081] 通式(2)中，R^4表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团。

[0082]  (3)

[0083] 通式(3)中，R^5表示烃基。

[0084] 烃基表示碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基。作为一个实施方式，R^5表示碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基。其中，作为R^5的烃基不含有醚键。

[0085] 通式(2)中的R^4与通式(1)中的R^3意义相同，优选的范围也同样。

[0086] 关于本实施方式中使用的通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物的制造方法，没有特别限制，可以使用以现有公知的方法制造的物质。例如，在Organic Syntheses，Coll.Vol.5，p.288(1973)及Vol.45，p.25(1965)中报告了由琥珀酸二酯在2阶段中的1,4-环己烷二酮的合成方法。另外，在J.Chem.Soc.，Perkin Trans.1，1979，p3095中有向羰基的α位导入烷基的1,4-环己烷二酮衍生物的合成方法。在更简便地使用时，可以将作为工业制品流通的物质进行精制而使用，或者也可以未精制而直接使用。

[0087] 本发明的发明人使用1,4-环己烷二酮以外的环己烷二酮异构体(1,2-体、1,3-体)尝试了与本实施方式同样的研究。结果，可以确认对应于各异构体的1,2-二螺体及1,3-二螺体的生成，但反应收率显著地低。同样的事例也记载于WO2016/052476号公报的段落0021中，因此，作为本实施方式的具有二螺结构的二醇的原料，为了工业上容易地得到高收量，优选使用1,4-环己烷二酮衍生物。

[0088] 作为通式(3)中的R^5，与通式(1)中的R^1及R^2意义相同，优选的范围也同样。

[0089] 在本实施方式中，特别优选通式(2)所示的化合物为1,4-环己烷二酮、通式(3)所

示的化合物为三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和三(羟基甲基)甲苯中的至少一种(优选三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷中的至少一种)的情况。

[0090] 在本实施方式的脱水环化反应中,相对于通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物的使用量的上述通式(3)所示的三醇的使用量只要是可以生成所期望的具有二螺结构的二醇的量,就没有特别限定。其中,未反应成分少的情况在工业上是有利的,因此,相对于通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物的使用量,通式(3)所示的三醇的使用量以摩尔基准计,下限值优选为2.00当量以上,更优选为2.05当量以上,进一步优选为2.08当量以上,进一步优选为2.10当量以上。上述使用量的上限值优选为5.00当量以下,更优选为3.00当量以下,进一步优选为2.50当量以下,进一步优选为2.30当量以下。

[0091] 本实施方式中的脱水环化反应(缩醛化反应)优选在酸催化剂的存在下进行。作为酸催化剂,只要使用公知的酸催化剂即可,没有特别限制。作为这样的酸催化剂,具体而言,可以使用对甲苯磺酸、甲磺酸等有机酸类、或盐酸、硫酸、硝酸、磷酸之类的无机酸类、Nafion(Sigma-Aldrich公司生产,商品名)或阳离子交换树脂之类的固体酸催化剂。其中,在本实施方式中,反应生成物通常作为固体在反应液中析出,因此,从反应后处理的简便性的观点出发,优选使用有机酸类或无机酸类。作为本发明中使用的酸催化剂特别优选有机酸类。另外,酸催化剂优选为均相酸催化剂。进而,酸催化剂也可以为水合物。

[0092] 在本实施方式中,酸催化剂优选包含甲磺酸、对甲苯磺酸、硫酸、盐酸、硝酸和磷酸中的至少一种,更优选包含甲磺酸、对甲苯磺酸和硫酸中的至少一种,进一步优选包含甲磺酸和对甲苯磺酸中的至少一种。酸催化剂可以并用2种以上。

[0093] 在酸催化剂的使用量没有特别限定,相对于通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物的量,以摩尔基准计优选0.00001～0.1当量。从反应时间的观点出发,更优选为0.00001当量以上,进一步优选0.0001当量以上,从抑制副产物的产生或除去催化剂的观点出发,更优选0.1当量以下,进一步优选0.05当量以下。

[0094] 在本实施方式中的脱水环化反应中,除通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物和通式(3)所示的三醇、以及酸催化剂以外,作为反应溶剂,可以使用有机溶剂。通过使用有机溶剂,能够在反应体系外容易地除去由脱水环化反应生成的水,可以加快脱水环化反应的进行。因此,作为有机溶剂,只要是与原料不引起副反应的有机溶剂,就没有特别限定,优选与水进行2层分离、且与水共沸的有机溶剂。另外,在本发明中,优选除了由脱水环化反应生成的水之外,源自原料的水也被除去。

[0095] 即,在本实施方式的二醇的制造方法中,优选包括将由脱水环化反应生成的水从反应体系中除去的步骤。作为从反应体系内除去水的方法,没有特别限定,能够采用作为从反应体系内除去由脱水反应生成的水的方法通常已知的方法。在本实施方式中,由脱水环化反应生成的水的除去如上所述,优选通过与有机溶剂的共沸而进行,但在所述水的除去时,优选将源自原料的水也一起除去。

[0096] 在进行与有机溶剂的共沸的情况下,将有机溶剂和水作为共沸馏分馏去之后,能够例示从上述体系内除去仅进行了2层分离的水的方法。除去使用可与水形成共沸混合物的有机溶剂的情况下的水的反应温度只要是水与有机溶剂共沸的温度,就没有特别限定。

[0097] 另外,从使来自反应体系内的水容易除去的观点出发,有机溶剂优选为非水溶性或难水溶性,进一步优选烃系溶剂。作为烃系溶剂,优选石蜡类、芳香族烃类、脂环式烃类,

更优选戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、环己烷、轻石油和石油醚，进一步优选甲苯和环己烷。有机溶剂可以单独使用1种，也可以混合使用2种以上。

[0098] 其中，“非水溶性或难水溶性”是指相对于室温下的水的溶解度为2g/L以下的性质。

[0099] 有机溶剂的使用量没有特别限定，相对于通式(2)所示的1,4-环己烷二酮衍生物和通式(3)所示的三醇的总量100质量份，优选为10～10000质量份，更优选为20～5000质量份，进一步优选为30～1000质量份。通过使有机溶剂的使用量在上述数值范围内，在有机溶剂为可与水形成共沸混合物的有机溶剂的情况下，可以更有效且可靠地从上述体系内除去水。

[0100] 作为本实施方式的脱水环化反应的反应温度，在使用上述有机溶剂的情况下取决于其沸点，例如为50～180℃，优选为70～150℃的温度，更优选为85～125℃的温度。反应温度为50℃以上时，可以更加缩短反应时间，反应温度为180℃以下时，可以抑制副反应引起的着色等。另外，脱水环化反应的反应压力只要是在上述反应温度下进行脱水环化反应的压力，就没有特别限定，可以为常压，根据情况在减压下进行反应也是有效的。该反应时的反应体系周围的气氛没有特别限定，例如可以为空气气氛下、氮气氛下、氮流通下中的任一种。反应时间根据催化剂量或反应温度适当调整即可，通常优选在2～48小时内进行，更优选在5～20小时内进行。

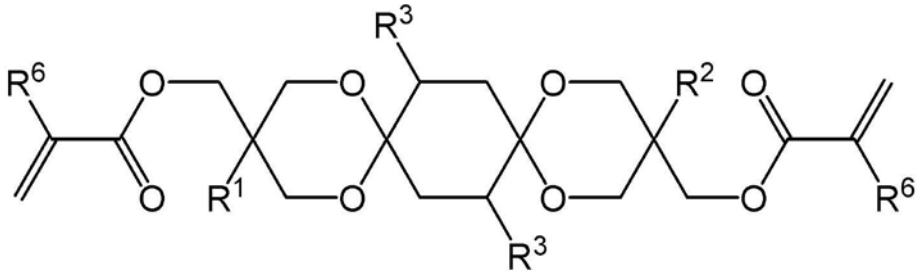
[0101] 在本实施方式的制造方法中，也可以将利用得到的通式(1)所示的二醇的GC分析(以GC分析测定困难的情况下为HPLC分析)的纯度设为95质量％以上。另外，也可以将得到的通式(1)所示的二醇的离析收率设为90质量％以上。

[0102] 通过本实施方式的制造方法而得到的二醇在进行中和、过滤、清洗、浓缩等适当的后处理之后，可以通过公知的精制方法进行分离。具体而言，可举出：晶析、蒸馏、吸附处理、柱色谱法、分取HPLC(液体色谱法)、分取气相色谱法等。另外，根据下一反应的用途，也可以仅为本实施方式的制造方法中的后处理，特别是不进行分离操作，未精制而使用。

[0103] 本实施方式的二醇能够用作各种工业材料的原料。例如，本实施方式的二醇能够用作热塑性树脂的原料或(甲基)丙烯酸酯的原料。

[0104] (甲基)丙烯酸酯可以为具有1个(甲基)丙烯酰氧基的单官能(甲基)丙烯酸酯，也可以为具有2个(甲基)丙烯酰氧基的二(甲基)丙烯酸酯。

[0105] 作为本实施方式的二(甲基)丙烯酸酯，可举出下述通式(4)所示的二(甲基)丙烯酸酯。

[0106] 

(4)

[0107] 通式(4)中，R^1及R^2分别独立地表示烃基，R^3分别独立地表示氢原子、含有杂原子的基团、卤原子、碳原子数1～6的直链的烷基、碳原子数3～6的支链的烷基、或者包含芳基的碳原子数6～12的基团，R^6分别独立地表示氢原子或甲基。

[0108] 上述烃基的实施方式的一例为碳原子数1～7的直链的烷基、碳原子数3～7的支链的烷基或芳基，其它实施方式的一例为碳原子数1～7的直链的烷基或碳原子数3～7的支链的烷基。

[0109] 通式(4)中的R^1及R^2与通式(1)中的R^1及R^2意义相同，优选的范围也同样。

[0110] 通式(4)中的R^3与通式(1)中的R^3意义相同，优选的范围也同样。

[0111] 通式(4)中的R^6优选为氢原子。

[0112] 本实施方式的二(甲基)丙烯酸酯通过本实施方式的通式(1)所示的二醇与(甲基)丙烯酸的脱水缩合反应、或通过本实施方式的通式(1)所示的二醇与(甲基)丙烯酸酯的酯交换反应来合成。(甲基)丙烯酸优选为丙烯酸，(甲基)丙烯酸酯优选为丙烯酸酯。

[0113] 在脱水缩合反应的情况下，相对于多元醇1摩尔，优选在2～10摩尔的范围内使用(甲基)丙烯酸，进一步优选为2.5～5摩尔。另外，在酯交换反应的情况下，相对于多元醇1摩尔，优选在2～20摩尔的范围内使用(甲基)丙烯酸酯，进一步优选为2.5～8摩尔。

[0114] 作为通式(1)所示的二醇与(甲基)丙烯酸的脱水缩合反应，可以使用酸催化剂、有机溶剂和阻聚剂以公知的方法来进行。

[0115] 作为可以用于脱水缩合反应的酸催化剂，可以从硫酸、盐酸、磷酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、三氟化硼和阳离子型离子交换树脂等公知的物质中任意地选择。

[0116] 催化剂可以同时使用2种以上。相对于二醇1摩尔，催化剂的使用量优选为0.1～10摩尔%，更优选为1～5摩尔%。

[0117] 另外，作为有机溶剂，只要是与原料不引起副反应的有机溶剂，就没有特别限定，为了加快反应的进行，优选能够将生成的水除去至体系外的有机溶剂，即与水进行2层分离、且共沸的有机溶剂。例如可以优选使用选自己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯和二甲苯等中的有机溶剂。有机溶剂也可以混合使用2种以上。另外，有机溶剂的使用量，可以根据生成的水的理论量和与使用的有机溶剂的共沸组成比而导入共沸脱水中需要的有机溶剂的最低需要量。另外，如果使用Dean-Stark装置，则可以一边将共沸有机溶剂连续地返送到反应容器一边脱水，因此，使用量也可以比理论值减少。更简易而言，相对于通式(1)所示的二醇和(甲基)丙烯酸的总质量，优选为20～200质量%，更优选为30～100质量%。

[0118] 作为阻聚剂，只要是能够捕捉自由基的化合物，就没有特别限定，例如可以从对苯二酚、对甲氧基苯酚、叔丁基对苯二酚、对苯醌和2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物等公知的物质中任意地选择。

[0119] 另外，阻聚剂可以同时使用2种以上。相对于(甲基)丙烯酸，阻聚剂的使用量优选为0.001～5质量%，更优选为0.01～1质量%。

[0120] 作为通式(1)所示的二醇和(甲基)丙烯酸酯的酯交换反应，可以使用催化剂(路易斯酸催化剂或碱催化剂，优选路易斯酸催化剂)、和阻聚剂以公知的方法来进行。

[0121] 作为(甲基)丙烯酸酯，可以使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯和(甲基)丙烯酸正丁酯等公知的(甲基)丙烯酸酯。特别是从生成的醇容易馏去的方面考虑，用于酯交换反应的(甲基)丙烯酸酯优选为(甲基)丙烯酸甲酯。(甲基)丙烯酸酯既可以使用仅1种，也可以使用2种以上。

[0122] 另外，可以通过从反应体系中除去反应中产生的低级醇而使反应迅速地进行，因此，作为反应器，优选使用具备蒸馏塔的反应器，一边馏去低级醇一边进行反应。

[0123] 在酯交换反应中可以使用公知的路易斯酸催化剂,例如,可以选自二甲基氧化锡、二丁基氧化锡、二甲基二氯化锡、二丁基二氯化锡、异丙氧基铝、乙酰丙酮锌、四甲氧基钛、四异丙氧基钛和四丁氧基钛等。另外,也可以使用碱而在反应体系中产生这些路易斯酸催化剂。

[0124] 另一方面,作为酯交换反应中的公知的碱催化剂,可以使用甲氧基锂、甲氧基钠、甲氧基钾、乙氧基锂、乙氧基钠和乙氧基钾等。

[0125] 催化剂可以在没有障碍的范围内适当同时使用2种以上。

[0126] 阻聚剂优选使用在通式(1)所示的二醇和(甲基)丙烯酸的脱水缩合反应中所述的阻聚剂。

[0127] 本实施方式的通式(4)所示的二(甲基)丙烯酸酯作为反应性稀释剂或粘度调节剂,可以用于涂料、涂敷剂、硬涂剂、油墨、粘接剂、粘合剂、抗蚀剂材料、成型材料和表面加工剂等用途。

[0128] 实施例

[0129] 以下,通过实施例进一步具体地说明本发明,但本发明并不受以下实施例的特别限定。只要没有特殊说明,例中的“%”的表示为质量基准。

[0130] 实施例中的物性等分析方法如下所述。

[0131] (1)反应收率及生成物的纯度

[0132] 反应收率及生成物的纯度用气相色谱法(装置名:Agilent 6850,安捷伦公司制)或高速液体色谱法(装置名:Chromaster,株式会社日立高新技术制)以内部标准法进行定量。

[0133] (2)核磁共振装置(NMR)

[0134] 在化合物的结构确定中使用NMR(日本电子株式会社制,型号:JNM-ECA500)。使用的重溶剂及测定频率记载于各化合物的归属中。

[0135] (3)高分辨质谱

[0136] 化合物的高分辨质谱(HR-MS,MS)用LC-MS的直喷法或DART(Direct Analysis in Real Time)法进行。

[0137] HPLC(High-performance liquid chromatography)装置:U3000(Thermo Fisher Scientific公司制)

[0138] DART装置:DART-Os(AMR公司制)

[0139] MS装置:LTQ Orbitrap Discovery(Thermo Fisher Scientific公司制)

[0140] HPLC使用时的测定条件

[0141] 柱:无

[0142] 流动相:0.1质量%的甲酸水溶液:乙腈(体积比50:50)的混合液

[0143] 流速:0.2mL/分钟

[0144] 试样浓度:100质量ppm

[0145] 注入量:10μL

[0146] MS测定条件(LC-MS直喷时)

[0147] 离子化法:Positive ESI

[0148] 毛细管温度:300℃

[0149] 毛细管电压:22V

[0150] 管透镜电压:100V

[0151] DART使用时的测定条件

[0152] 离子源温度:400℃

[0153] MS测定条件(DART时)

[0154] 离子化法:DART

[0155] 毛细管温度:200℃

[0156] 毛细管电压:35V

[0157] 管透镜电压:100V

[0158] (4)熔点

[0159] 化合物的熔点使用差示扫描型量热计(型号:DSC7020,株式会社日立高新技术制),将试样约10mg放入铝制的非密封容器,在氮气气流中、升温速度10℃/分钟的条件下进行测定。

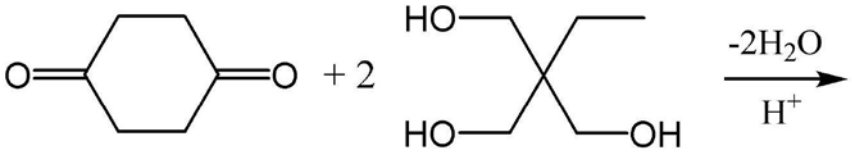
[0160] (5)耐热性的测定

[0161] 就化合物的耐热性而言,使用日本理学株式会社制Thermo Plus TG8120。在150mL/分钟的氮气流中以10℃/分钟的升温速度升温至190℃,测定190℃一定条件下的重量减少率。

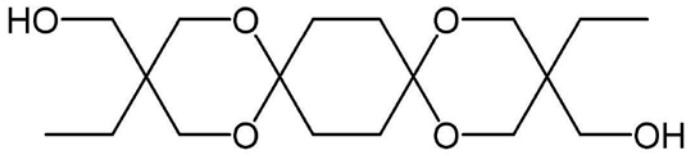
[0162] 实施例1

[0163] 将1,4-环已烷二酮(东京化成工业株式会社制,试剂)10.0g、三羟甲基丙烷(三菱气体化学株式会社制)25.1g、甲苯(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)300g和甲磺酸(东京化成工业株式会社制,试剂)0.26g收容于300mL的圆底烧瓶,在常压下以釜内温度成为90℃～112℃的方式进行加热并进行脱水环化反应。在该温度下,一边使反应生成的水与甲苯共沸,一边使用迪安-斯脱克分水器从体系内向体系外除去,使其反应10小时,直至水的溜出停止。在除去水之后的反应体系内,生成物成为浆料状。将反应浆料液冷却至25℃之后,过滤生成物,用氢氧化钠水中和清洗,用水清洗并进行减压干燥,由此得到化合物A 30.3g(GC纯度98.4%,分离收率97%)。

[0164] 以下示出实施例1的反应步骤。



[0165]



[0166] 实施例1中得到的化合物A的结构由^{1}HNMR、^{13}CNMR、DEPT、H-HCOSY、HMQC的各种谱鉴定。

[0167] ^{1}H NMR(500MHz,DMSO-d6)δ0.74(3H x 2,t,CH_3CH_2-x 2),1.24(2H x 2,q,CH_3CH_2-x2),1.56-1.63&1.73-1.81(4H x 2,m,cyclohexane),3.40(2H x 2,d,CH_3OH x 2),3.48,

3.57(4H x 2,2d,-CH_2-O-C-x 4),4.52(1H x 2,t,OH x2);^{13}C NMR(125MHz,DMSO-d6)δ6.84,22.9,25.7,30.4,36.4,60.2,63.8,96.8.

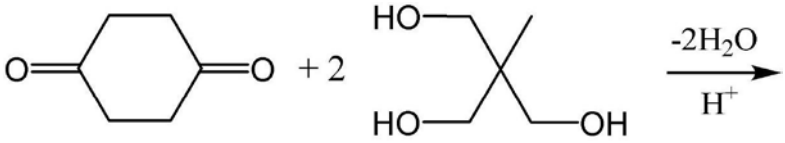
[0168] ^{13}CNMR的825.7和30.4归属为根据DEPT135和HMQC光谱每2个以非等价观测到的环己烷环的4个亚甲基

[0169] 进一步使用LC-MS分析(电喷射法[ESI正模式]、高分辨质谱[HR-MS])测定化合物A的分子量。在按照电喷射法的质量分析中,几乎不使分子碎片化而进行离子化并进行质量分析,因此,可以得到分子量的信息,同时可以通过进行高分辨质谱而作为组成式进行验证。保持了分子结构而进行了质子化的$[M+H]^+$的质量数(分子量M+1)为345.22620($C_{18}H_{33}O_6$),因此,求出化合物A的组成式为$C_{18}H_{32}O_6$。

[0170] 实施例2

[0171] 将三羟甲基丙烷25.1g变更为三羟甲基乙烷(三菱气体化学株式会社制)22.5g,除此之外,在与实施例1同样的条件下、在釜内温度95℃～112℃下进行脱水环化反应。在减压干燥后得到的化合物B为27.1g(GC纯度98.2%,分离收率94%)。

[0172] 以下示出实施例2的反应步骤。



[0173]



[0174] 实施例2中得到的化合物B的结构由1HNMR、^{1}^{3}CNMR、DEPT、H-HCOSY、HMQC的各种谱进行鉴定。

[0175] ^{1}H NMR(500MHz,DMSO-d6)δ0.75,0.76(3H x 2,s x 2,CH_{3-X} 2),1.56-1.63&1.73-1.81(4Hx 2,m,cyclohexane),3.35(2H x 2,d,CH_3OH x 2),3.44,3.57(4H x 2,2d,-CH_2-O-C-x 4),3.62(1H x 2,bs,OH x2);^{13}C NMR(125MHz,DMSO-d6)δ17.7,25.8,30.3,34.6,63.8,65.1,96.8.

[0176] ^{13}CNMR的δ25.8和30.3归属为根据DEPT135和及HMQC光谱每2个以非等价观测到的环己烷环的4个亚甲基。

[0177] 进一步使用LC-MS分析测定化合物B的分子量。经质子化的$[M+H]^+$的质量数(分子量M+1)为317.19489($C_{16}H_{29}O_6$),因此,求出化合物B的组成式为$C_{16}H_{28}O_6$。

[0178] 实施例3

[0179] 将甲磺酸0.26g变更为对甲苯磺酸一水合物(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)0.51g,除此之外,在与实施例1同样的条件下进行脱水环化反应。在减压干燥后得到的化合物A为30.9g(GC纯度97.5%,分离收率98%)。

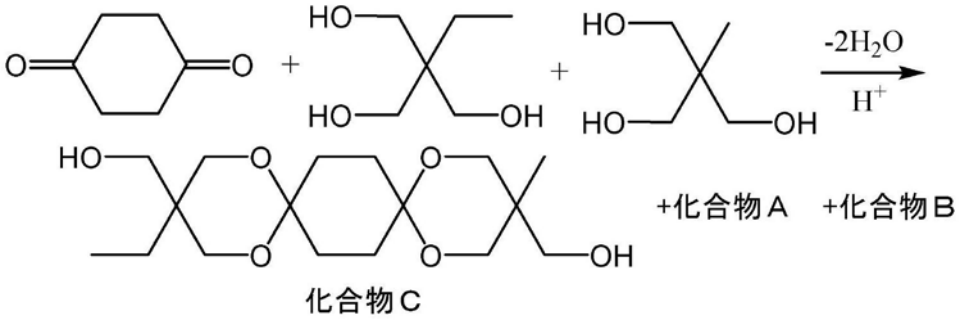
[0180] 实施例4

[0181] 将甲苯300g变更为环己烷(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)300g,除此之外,在与实施例1同样的条件下进行脱水环化反应。在减压干燥后得到的化合物A为31.0g(GC纯度96.5%、离析收率97%)。

[0182] 实施例5

[0183] 将三羟甲基丙烷25.1g变更为三羟甲基丙烷(三菱气体化学株式会社制)12.5g和三羟甲基乙烷(三菱气体化学株式会社制)11.2g,除此之外,在与实施例1同样的条件下、在釜内温度95℃～112℃下进行脱水环化反应。减压干燥后的生成物作为化合物A、化合物B和化合物C的混合物,为28.4g(GC纯度96.5%,化合物A:化合物B:化合物C＝44:7:49,分离收率96%,其中,全部作为化合物C计算)。

[0184] 以下示出实施例5的反应步骤。

[0185] 

[0186] 实施例5中得到的化合物C通过使用DART-MS分析测定HR-MS而进行鉴定。经质子化的$[M+H]^+$的质量数(分子量M+1)为331.21131($C_{17}H_{31}O_6$),因此,求出化合物C的组成式为$C_{17}H_{30}O_6$。

[0187] 用DSC测定含有实施例1中得到的化合物A、实施例2中得到的化合物B、及实施例5中得到的化合物C的混合物的熔点。同时作为比较例1,用DSC测定螺二醇(三菱气体化学株式会社制)的熔点,作为参考例1,用DSC测定异山梨醇(东京化成工业株式会社制,纯度98%以上)的熔点,作为参考例2,用DSC测定环己烷二醇(东京化成工业株式会社制,顺式-反式混合物,纯度99%以上)的熔点。将测定结果示于表1。

[0188] [表1]

[0189]

	实施例1	实施例2	实施例5	比较例1	参考例1	参考例2
名称	化合物A	化合物B※1	含有化合物C的混合物※1	螺二醇	异山梨醇	环己烷二醇
熔点(DSC)	177℃	181、197、218℃	120、161、218℃	205℃	54℃	105℃

[0190] ※1化合物B、C观测到多个认为起因于立体结构的不同熔点

[0191] 由表1的结果可知:本实施方式中得到的通式(1)所示的二醇与具有类似的螺结构的螺二醇相比,存在熔点低的倾向。

[0192] 对含有实施例1中得到的化合物A、实施例2中得到的化合物B及实施例5中得到的化合物C的混合物的耐热性,按照上述的方法进行评价。同时作为比较例1,也对螺二醇(三菱气体化学社制)的耐热性进行评价。将240分钟后的各化合物的重量减少率示于表2。

[0193] [表2]

[0194]

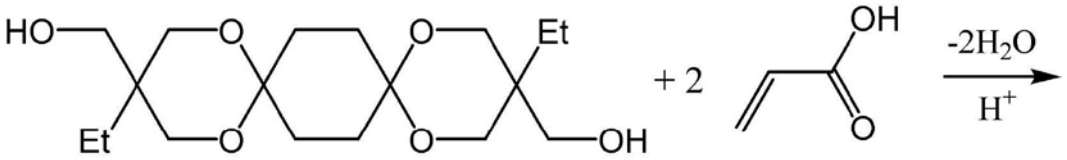
	实施例1	实施例2	实施例5	比较例1
名称	化合物A	化合物B	含有化合物C的混合物※1	螺二醇
重量减少率	-44.2%	-42.6%	-43.5%	-98.7%

[0195] ※1化合物A:化合物B:化合物C＝44:7:49

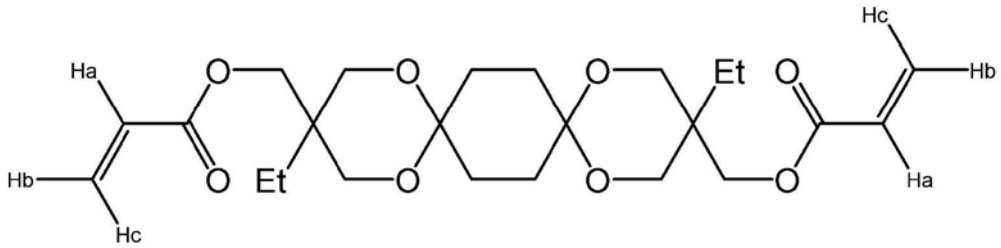
[0196] 由表2的结果可知:在190℃一定的条件下240分钟后,螺二醇几乎消失,与此相对,本实施方式中得到的通式(1)所示的二醇保持约50%的重量,与螺二醇相比,具有显著高的耐热性。

[0197] 实施例6

[0198] 在实施例1中得到的化合物A 17.2g中加入丙烯酸13.1g(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)、对甲苯磺酸0.54g(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)、对苯二酚59.7mg(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)、对甲氧基苯酚80.6mg(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)、甲苯19.9g(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)、环已烷19.9g(和光纯药工业株式会社制,特级试剂),在96℃的油浴中一边抽出溜出的水一边进行反应13小时。冷却至室温后,用20质量%的氢氧化钠水溶液15mL清洗4次后,用水15mL清洗3次。加入对甲氧基苯酚16mg之后,用蒸发器进行浓缩,将得到的固体用已烷/醋酸乙酯:8/1(体积比)的混合液充分清洗,得到结晶性的化合物D。以下示出实施例6的反应步骤。



[0199]



[0200] 实施例6中得到的化合物D的结构由1HNMR、^{13}CNMR、DEPT、HMQC的各种谱进行鉴定。

[0201] ^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$)δ0.83(3H x 2,t,CH_aCH_2-x 2),1.32(2H x 2,q,CH_3CH_2-x2),1.68-1.74&1.93-197(4H x 2,m,cyclohexane):3.66 3.69(4Hx 2,2d,-CH_2-O-C-x4),4.31(2Hx2,s,-CH_2O-C(O)-x2),5.84(1H x2,dd,Hb x2),6.13(1H x 2,dd,Ha x2),6.39(1H x2,dd,Hc x2);^{13}C NMR(125MHz,$CDCl_3$)δ6.88,24.0,24.5,31.9,36.0,64.0,64.6,97.8,128.3,130.7,166.1.

[0202] ^{13}CNMR的δ24.5和31.9归属为根据DEPT135及HMQC光谱每2个以非等价观测到的环已烷环的4个亚甲基。

[0203] 用DSC测定实施例6中得到的化合物D的熔点。同时,作为比较例2,记载螺二醇二丙烯酸酯(日本特开昭63-268722号公报中记载的化合物)的熔点,作为参考例3,记载异山梨醇二丙烯酸酯(GB586141号公报中记载的化合物)的熔点,作为参考例4,记载trans-环已烷二甲醇二丙烯酸酯(Journal of Polymer Science,Part A-1:Polymer Chemistry(1966),4,519-28.中记载的化合物)的熔点,作为参考例5,记载三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(Sigma-Aldrich公司制)的熔点。

[0204] [表3]

[0205]

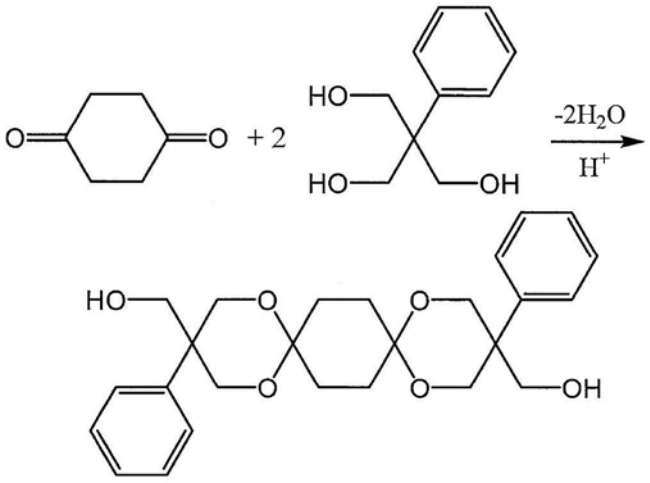
	实施例6	比较例2	参考例3	参考例4	参考例5
名称	化合物D	螺二醇二丙烯酸酯	异山梨醇二丙烯酸酯	环己烷二甲醇二丙烯酸酯	三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯
熔点（DSC）	147℃	105~125℃	57℃	81℃	10℃以下

[0206] 由表3的结果可知:本发明的二丙烯酸酯与具有类似的脂环式结构的螺二醇二丙烯酸酯相比,熔点高。

[0207] 实施例7

[0208] 将1,4-环己烷二酮(东京化成工业株式会社制,试剂)1.47g、α,α,α-三(羟基甲基)甲苯(TORONTO RESEACH CHEMICALS公司制)5.0g、甲苯(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)100g和对甲苯磺酸一水合物(和光纯药工业株式会社制,特级试剂)0.08g收容于300mL的圆底烧瓶,在常压下以釜内的设定温度成为90℃～112℃的方式进行加热并进行脱水环化反应。一边在该温度下使反应生成的水与甲苯共沸,一边使用迪安-斯脱克分水器从体系内向体系外除去,使其反应4小时,直至水的溜出停止。在除去水之后的反应体系内,生成物成为浆料状。将反应浆料液冷却至25℃之后,过滤生成物,用氢氧化钠水中和清洗,用水清洗并进行减压干燥,由此得到化合物E 5.0g(HPLC纯度98.5%,分离收率86%)。

[0209] 以下示出实施例7的反应步骤。

[0210] 

化合物E

[0211] 实施例7中得到的化合物E的结构由^{1}HNMR、^{13}CNMR、DEPT、H-HCOSY、HMQC的各种谱进行鉴定。

[0212] ^{1}H NMR(500MHz,DMSO-d6)δ0.74(3H x 2,t,$\underline{CH_3}CH_2$-x2),1.24(2H x 2,q,$CH_3\underline{CH_2}$-x2),1.62-1.70&1.81-1.91(aH x 2,m,cyclohexane),3.77(2H x 2,s,$\underline{CH_2}$OH x2),3.96,4.06(4H x 2,2d,-$\underline{CH}$-O-C-x 2),7.19-7.24(1H x 2,m,Ph),7.27-7.34(4H x 2,m,Ph);^{13}C NMR(125MHz,DMSO-d6)δ25.1,31.3,41.2,63.3,63.6,96.9,126.2,126.5,128.0,142.0.

[0213] ^{13}CNMR的δ25.1和31.3归属为根据DEPT135及HMQC光谱每2个以非等价观测到的环己烷环的4个亚甲基。

[0214] 实施例7中得到的化合物E通过使用DART-MS分析测定HR-MS而进行鉴定。经质子化的$[M+H]^+$的质量数(分子量M+1)为441.22717($C_{26}H_{33}O_6$),因此,求出化合物E的组成式为$C_{26}H_{32}O_6$。

[0215] 工业上的可利用性

[0216] 本实施方式中得到的具有二螺结构的二醇与螺二醇相比热稳定性高，且存在熔点低的倾向，操作性提高。因此，在将二醇成分用作原料的各种树脂(热塑性树脂)的制造中，可预料生产效率或作业性的改善。另外，由于其为具有刚直结构的单体二醇，因此，也可以期待得到的各种树脂(热塑性树脂)的物性提高(高硬度或耐擦性、透明性或耐热性、耐候性、光学特性)。因此，本发明在工业上的可利用性大。