

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)



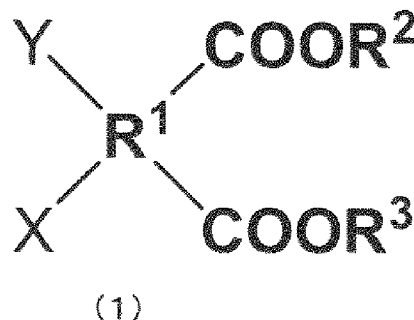
(10) 国際公開番号
WO 2015/178261 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 493/10 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063723 (74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21 喜久家ビル9階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 13 日(13.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ:
特願 2014-105521 2014 年 5 月 21 日(21.05.2014) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤代 理恵子(FUJISHIRO Rieko); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 古俣 歩(KOMATA Ayumu); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 小池 剛(KOIKE Takeshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 小松 伸一(KOMATSU Shinichi); 〒
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: CARBOXYLIC ANHYDRIDE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: カルボン酸無水物の製造方法



(57) Abstract: A carboxylic anhydride manufacturing method which obtains a carboxylic anhydride by heating a raw material compound represented by general formula (1) [in formula (1), R¹ is a tetravalent organic group having at least two adjacent carbon atoms, groups represented by the formulae -COOR² and -COOR³ are bonded respectively to the two adjacent carbon atoms, R² and R³ each represent a hydrogen atom or the like, X represents a hydrogen atom or the like, and Y represents a hydrogen atom or the like]. The raw material compound is heated in a C1-5 carboxylic acid and using a catalyst. The catalyst is a homogeneous acid catalyst which has: an acid dissociation constant (pKa), calculated by a quantum chemical calculation based on the density functional method, of -6.5 or less; and a boiling point of 100°C or more.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/178261 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

下記一般式 (1) : [式 (1) 中、 R^1 は、少なくとも隣接する2つの炭素原子を有する4価の有機基であり、該隣接する2つの炭素原子に式： $-COOR^2$ 及び $-COOR^3$ で表される基がそれぞれ結合されており、 R^2 、 R^3 は、それぞれ水素原子等を示し、 X は水素原子等を示し、 Y は水素原子等を示す。] で表される原料化合物を、触媒を用いて、炭素数1～5のカルボン酸中において加熱することにより、カルボン酸無水物を得るカルボン酸無水物の製造方法であって、前記触媒が、密度汎関数法に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上である均一系酸触媒である、カルボン酸無水物の製造方法。

明 細 書

発明の名称：カルボン酸無水物の製造方法

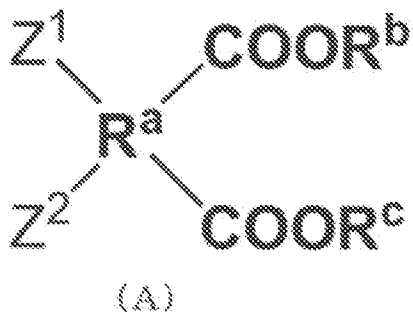
技術分野

[0001] 本発明は、カルボン酸無水物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] カルボン酸無水物は、ポリイミド、ポリエステル、ポリアミド等の原料や熱硬化性樹脂の硬化剤等として利用されている。このようなカルボン酸無水物を製造する方法としては様々な方法が知られており、例えば、特開平5-140141号公報（特許文献1）においては、触媒を利用して、低級カルボン酸中において、下記一般式（A）：

[0003] [化1]



[0004] [一般式（A）中、 R^a は2～4価の有機基であり、 Z^1 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は $-\text{COOR}^d$ 基であり、 Z^2 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は $-\text{COOR}^e$ 基であり、ここで $R^b \sim R^e$ は同一又は異なっているとしてもよく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。]

で表されるカルボン酸又はカルボン酸エステルを加熱することにより、カルボン酸無水物を製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5-140141号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のような方法において、触媒として該文献に記載の、いわゆる均一系の触媒（例えばトルエンスルホン酸等）を利用した場合には、十分に着色が抑制されたカルボン酸無水物を必ずしも得ることができなかった。なお、均一系触媒を利用した場合には不均一系触媒を利用した場合と比較して、生成物の製造後において生成物と触媒とを分離する工程等を省略でき、より効率よく生成物を得ることが可能となる。そのため、カルボン酸無水物の製造方法としては、より効率よく生成物を得るために、均一系触媒を利用しつつ、十分に着色の抑制されたカルボン酸無水物を製造することが可能な方法の出現が望まれている。

[0007] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、均一系触媒を利用しながら、結晶本来の色に対して十分に着色が抑制されたカルボン酸無水物を効率よく製造することが可能なカルボン酸無水物の製造方法を提供することを目的とする。

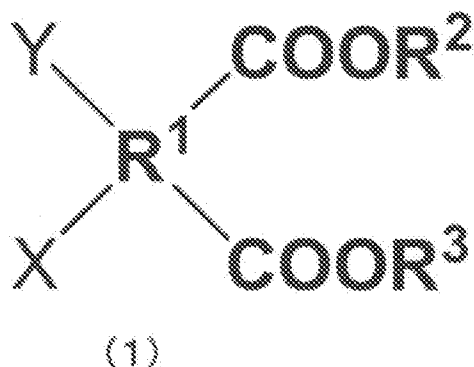
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（1）で表される原料化合物を、触媒を用いて、炭素数1～5のカルボン酸中において加熱することによりカルボン酸無水物を得るカルボン酸無水物の製造方法において、前記触媒を、密度汎関数法（DFT法）に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数（ pK_a ）が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上である均一系酸触媒とすることにより、均一系触媒を利用しながら、結晶本来の色に対して十分に着色が抑制されたカルボン酸無水物を効率よく製造することが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明のカルボン酸無水物の製造方法は、下記一般式（1）：

[0010]

[化2]



[0011] [式(1)中、 R^1 は、少なくとも隣接する2つの炭素原子を有する4価の有機基であり、該隣接する2つの炭素原子に式： $-COOR^2$ 及び $-COOR^3$ で表される基がそれぞれ結合されており、

R^2 、 R^3 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数7～20のアラルキル基よりなる群から選択される1種を示し、

Xは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基及び式： $-COOR^4$ (R^4 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。)で表される基よりなる群から選択される1種を示し、

Yは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基及び式： $-COOR^5$ (R^5 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。)で表される基よりなる群から選択される1種を示す。]

で表される原料化合物を、触媒を用いて、炭素数1～5のカルボン酸中において加熱することにより、カルボン酸無水物を得るカルボン酸無水物の製造方法であって、

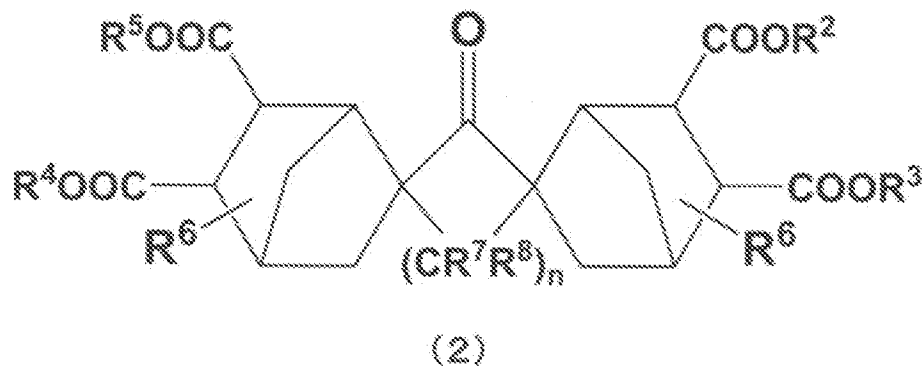
前記触媒が、密度汎関数法に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が-6.5以下であり、かつ、沸点が100℃以上である均

一系酸触媒である、方法である。

[0012] 上記本発明のカルボン酸無水物の製造方法においては、前記均一系酸触媒がトリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ヘプタフルオロイソプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ヘプタフルオロデカンスルホン酸、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミド、N, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド及びクロロジフルオロ酢酸よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0013] また、上記本発明のカルボン酸無水物の製造方法においては、前記原料化合物が下記一般式(2)：

[0014] [化3]



[0015] [式(2)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記一般式(1)において説明した R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同義であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基及びフッ素原子よりなる群から選択される1種を示し、 n は0～12の整数を示す。]

で表されるスピロ化合物であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、均一系触媒を利用しながら、結晶本来の色に対して十分に着色が抑制されたカルボン酸無水物を効率よく製造することが可能なカルボン酸無水物の製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

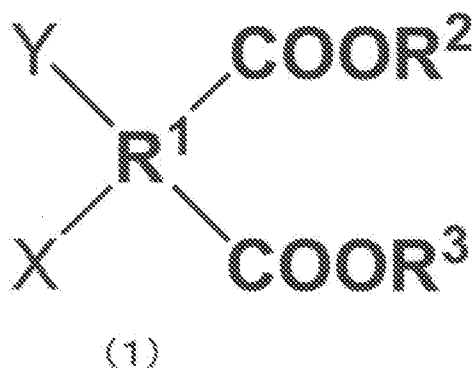
[0017] [図1]酸触媒の酸解離反応（プロトンの解離反応）の反応スキームを示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

[0019] 本発明のカルボン酸無水物の製造方法は、下記一般式（１）：

[0020] [化4]



[0021] [式（１）中、 R^1 は、少なくとも隣接する２つの炭素原子を有する４価の有機基であり、該隣接する２つの炭素原子に式： $-COOR^2$ 及び $-COOR^3$ で表される基がそれぞれ結合されており、

R^2 、 R^3 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基及び炭素数７～２０のアラルキル基よりなる群から選択される１種を示し、

X は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基及び式： $-COOR^4$ （ R^4 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。）で表される基よりなる群から選択される１種を示し、

Y は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基及び式： $-COOR^5$ （ R^5 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。）で表される基よりなる群から選択される１種を示す。]

で表される原料化合物を、触媒を用いて、炭素数 1 ～ 5 のカルボン酸中において加熱することにより、カルボン酸無水物を得るカルボン酸無水物の製造方法であって、

前記触媒が、密度汎関数法に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上である均一系酸触媒である、方法である。

[0022] (均一系酸触媒)

本発明に用いる触媒は、密度汎関数法に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上である均一系酸触媒である。このように、前記均一系酸触媒としては、密度汎関数法に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下となるような、十分な酸強度を有するものを用いる。このような pK_a が前記上限を超えると、反応速度の低下により反応が長時間化し、生成物の加熱による着色成分の生成が起こり、生成物の着色を十分に抑制することができなくなる。このような均一系酸触媒としては、同様の観点から、密度汎関数法に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -7.0 以下であることがより好ましく、前記酸解離定数 (pK_a) が -8.0 よりも小さな値であることが更に好ましい。なお、本発明においては、「酸解離定数 (pK_a)」の値としては密度汎関数法 (DFT法) に基づく量子化学計算により算出される値を採用し、かかる値を酸強度の基準として採用する。以下、本発明にかかる「酸解離定数 (pK_a)」の算出方法について説明する。

[0023] 本発明にかかる「酸解離定数 (pK_a)」の算出方法としては、上述のように、密度汎関数法 (DFT法) に基づく量子化学計算により算出する方法を採用する。このような量子化学計算は、電子計算機にて、量子化学計算ソフトとしてガウシアン (GAUSSIAN) 社製のソフトウェア (商品名: Gaussian09) を使用し、かつ、B3LYP/6-311++G(d, p) レベルで、酸触媒の構造最適化及び振動数計算を行う。また、このような量子化

学計算に際しては、図1に記載の酸触媒（式：AHで表される酸）の酸解離反応（プロトンの解離反応）の反応スキームに示す熱力学量の計算を行う。

なお、図1中、AHは酸（酸触媒）を示し、A⁻は酸のイオンを示し、H⁺は水素イオン（プロトン）を示す。また、図1中、式：AH(g) → A(g) + H(g)は気相中でのプロトンの解離反応を示し、式：AH(aq) → A(aq) + H(aq)は水中でのプロトンの解離反応を示す。そして、下記計算式(1)：

[0024] [数1]

【計算式(1)】

$$\begin{aligned}\Delta G_{aq} &= \Delta G_g - \Delta G_{aq}(\text{AH}) + \Delta G_{aq}(\text{A}^-) + \Delta G_{aq}(\text{H}^+) \\ &= \Delta G_g + \Delta\Delta G_{aq}\end{aligned}$$

[0025] に基づき、先ず、上記ソフトウェアを用いて、気相中でのプロトンの解離反応における自由エネルギー変化(ΔG_g)を求めた後、PCM(連続誘電体モデル：polarizable continuum model)法により水中での自由エネルギー変化(ΔΔG_{aq})を計算して、水中でのプロトンの解離反応における自由エネルギー変化(ΔG_{aq})を求める。次いで、その結果(ΔG_{aq}の値)に基づいて、下記計算式(2)：

[0026] [数2]

【計算式(2)】

$$pKa = \frac{\Delta G_{aq}}{2.303RT}$$

[0027] を計算して、水中での酸解離定数(pKa)を算出する。なお、このような計算に際して、図1中のΔG_{so1}(AH)は計算式(1)中のΔG_{aq}(AH)と同様のものであり、図1中のΔG_{so1}(A⁻)は計算式(1)中のΔG_{aq}(A⁻)と同様のものであり、図1中のΔG_{so1}(H⁺)は計算式(1)中のΔG_{aq}(H⁺)と同様のものである。また、上記計算に際しては、気体定数(R)

は $1.9872 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ とし、温度は 298.15 K とし、更に、標準大気圧条件下であるものとして計算を実施する。本発明においては、上述のようにして算出された水中での酸解離定数 (pK_a) の値を、密度汎関数法 (DFT法) に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) の値として採用する。

[0028] また、本発明においては、前記均一系酸触媒として、沸点が 100°C 以上であるものを用いる。このような沸点が 100°C 未満では、溶媒となる低級カルボン酸より沸点が低くなり、反応中に触媒が系中から揮発し易くなってしまうため、十分に着色の抑制された生成物を効率よく生成することができなくなる。また、このような均一系酸触媒の沸点としては、 $118 \sim 290^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $150 \sim 210^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。このような沸点が前記下限未満では溶媒となる低級カルボン酸より沸点が低くなり、反応中に系中から揮発しやすくなってしまい、他方、前記上限を超えると触媒の分子量が増大し、それに伴い反応に使用される触媒質量が増加する傾向にある。なお、ここにいう「沸点」は、圧力 1 atm のもとの沸点（標準沸点）である。

[0029] また、このような均一系酸触媒の分子量は特に制限されないが、 1000 以下であることが好ましく、 600 以下であることがより好ましい。このような分子量が前記上限を超えると反応に必要な当量の触媒を加える際の触媒重量が多くなり、コスト的に不利になる傾向にある。

[0030] また、このような均一系酸触媒としては、前記密度汎関数法に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上であるものであればよく、特に制限されず、公知の均一系の酸触媒の中から前記条件 (pK_a が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上であるとの条件) を満たすものを適宜選択して利用すればよい。このような均一系酸触媒としては、酸強度（前記酸解離定数）と入手性の観点から、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘptaフルオロプロパンスルホ

ン酸、ヘプタフルオロイソプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ヘプタフルオロデカンスルホン酸、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミド、N, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、クロロジフルオロ酢酸が好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、クロロジフルオロ酢酸がより好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸が更に好ましい。なお、このような均一系酸触媒としては、1種を単独であるいは2種以上を組み合わせ利用してもよい。

[0031] また、前記均一系酸触媒の使用量としては、特に制限されないが、前記一般式(1)で表される化合物の使用量(モル量)に対して、均一系酸触媒の酸のモル量が0.001~2.00モル当量(より好ましくは0.01~1.00モル当量)となるような量とすることが好ましい。このような均一系酸触媒の使用量が前記下限未満では、反応速度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えた場合には、触媒を利用することにより得られる効果をそれ以上向上させることが困難となり、却って経済性が低下する傾向にある。なお、ここにいう均一系酸触媒の酸のモル量は、前記均一系酸触媒中の官能基(例えばスルホン酸基(スルホ基)やカルボン酸基(カルボキシル基)等)換算によるモル量である。

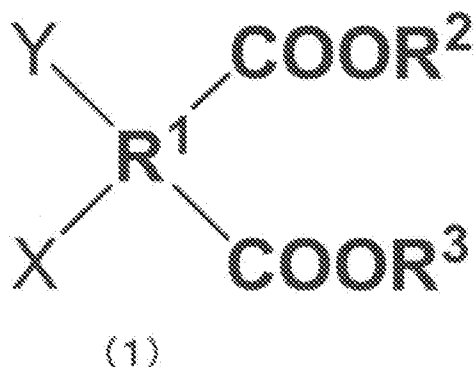
[0032] また、前記均一系酸触媒の使用量は、前記一般式(1)で表される化合物100質量部に対して0.1~200質量部であることが好ましく、1~100質量部であることがより好ましい。このような均一系酸触媒の使用量が前記下限未満では反応速度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると副反応物が生成しやすくなる傾向にある。

[0033] (原料化合物)

本発明に用いる原料化合物は、下記一般式(1)：

[0034]

[化5]



[0035] [式(1)中、 R^1 は、少なくとも隣接する2つの炭素原子を有する4価の有機基であり、該隣接する2つの炭素原子に式： $-COOR^2$ 及び $-COOR^3$ で表される基がそれぞれ結合されており、

R^2 、 R^3 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数7～20のアラルキル基よりなる群から選択される1種を示し、

Xは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基及び式： $-COOR^4$ (R^4 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。)で表される基よりなる群から選択される1種を示し、

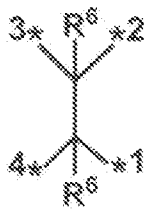
Yは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基及び式： $-COOR^5$ (R^5 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。)で表される基よりなる群から選択される1種を示す。]

で表される化合物(カルボン酸化合物又はカルボン酸エステル化合物)である。

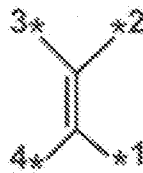
[0036] このような一般式(1)中の R^1 は、少なくとも隣接する2つの炭素原子を有する4価の有機基である。すなわち、前記 R^1 は少なくとも隣接する2つの炭素原子を有し且つ式： X 、 Y 、 $-COOR^2$ 、 $-COOR^3$ で表される基と結合

するための4つの結合手を有する4価の有機基であればよく、特に制限されるものではなく、例えば、ヘテロ原子を有していてもよい4価の鎖状の飽和炭化水素基、ヘテロ原子を有していてもよい4価の環状の飽和炭化水素基、ヘテロ原子を有していてもよい4価の鎖状の不飽和炭化水素基、ヘテロ原子を有していてもよい4価の環状の不飽和炭化水素基等が挙げられる。また、このような R^1 としては、例えば、下記一般式(101)～(105)：

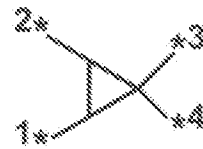
[0037] [化6]



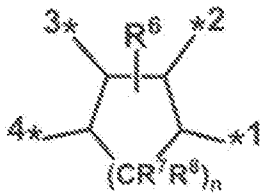
(101)



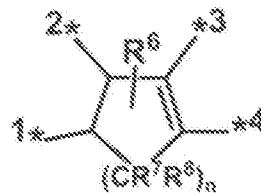
(102)



(103)



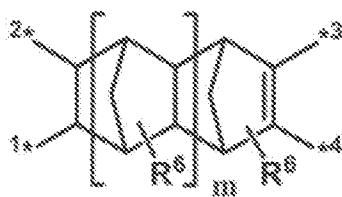
(104)



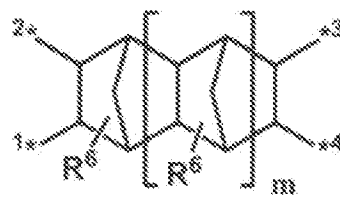
(105)

[0038]

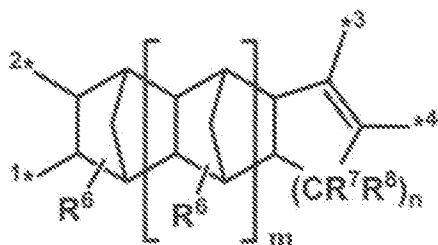
[化7]



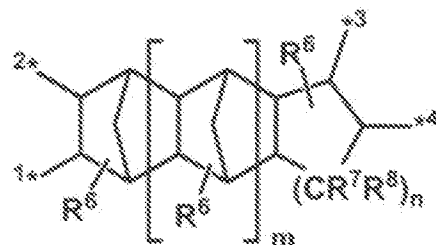
(106)



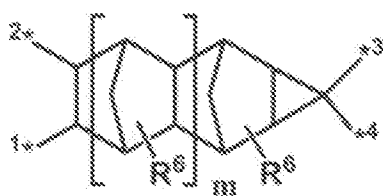
(107)



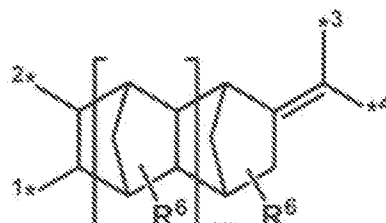
(108)



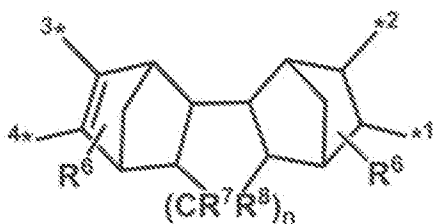
(109)



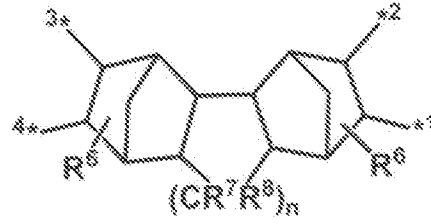
(110)



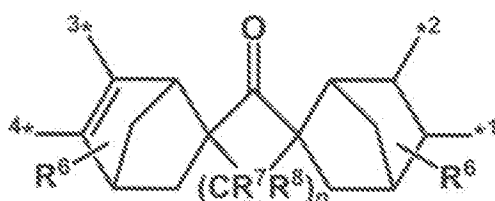
(111)



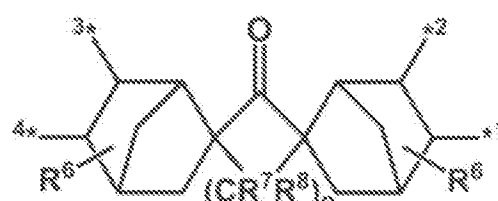
(112)



(113)



(114)



(115)

[0039] [式(101)～(115)中、*1は式(1)中のCOOR²に結合する結合手を示し、*2は式(1)中のCOOR³に結合する結合手を示し、*3は式(1)中のXに結合する結合手を示し、*4は式(1)中のYに結合する

結合手を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基及びフッ素原子よりなる群から選択される1種を示し、 n は0～12の整数を示し、 m は0～5の整数を示す。]

で表される有機基を好適に利用してもよい。

[0040] このような一般式(101)～(115)中の R^6 として選択され得るアルキル基の炭素数は1～10である。このようなアルキル基の炭素数が前記上限を超えると、製造及び精製が困難となる傾向にある。また、このような R^6 として選択され得るアルキル基の炭素数としては、製造及び精製の容易さという観点から、1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。また、このような R^6 として選択され得るアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。また、前記一般式(101)～(115)中の R^6 としては、製造及び精製の容易さという観点から、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であることがより好ましく、中でも、原料の入手が容易であることや精製がより容易であるという観点から、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基又はイソプロピル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。また、このような式中の複数の R^6 は製造及び精製の容易さ等の観点から、同一のものであることが特に好ましい。

[0041] また、このような一般式(101)～(115)中の R^7 、 R^8 として選択され得る炭素数1～10のアルキル基は、 R^6 として選択され得る炭素数1～10のアルキル基と同様のものである。このような R^7 、 R^8 として選択され得る置換基としては、原料化合物の製造及び精製の容易さの観点から、上記置換基の中でも、水素原子、炭素数1～10（より好ましくは1～5、更に好ましくは1～3）のアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

[0042] また、前記一般式(101)～(115)中の n は0～12の整数を示す。このような n の値が前記上限を超えると、前記一般式(101)～(115)で表される原料化合物の精製が困難になる。また、このような一般式(

(101) ~ (115) 中の n の数値範囲の上限値は、原料化合物の精製がより容易となるといった観点から、5 であることがより好ましく、3 であることが特に好ましい。また、このような一般式 (101) ~ (115) 中の n の数値範囲の下限値は、原料の安定性の観点から、1 であることがより好ましく、2 であることが特に好ましい。このように、一般式 (101) ~ (115) 中の n としては、2 ~ 3 の整数であることが特に好ましい。

[0043] さらに、前記一般式 (106) ~ (111) 中の m は 0 ~ 5 の整数を示す。このような m の値が前記上限を超えると、前記一般式 (106) ~ (111) で表される化合物の製造および精製が困難になる。また、このような一般式 (106) ~ (111) 中の m の数値範囲の上限値は、製造および精製の容易さの観点から、3 であることがより好ましく、1 であることが特に好ましい。また、このような一般式 (106) ~ (111) 中の m の数値範囲の下限値は、製造および精製の容易さの観点から、0 であることが特に好ましい。このように、一般式 (106) ~ (111) 中の m としては、0 ~ 1 の整数であることが特に好ましい。

[0044] また、前記一般式 (1) で表される化合物において、 R^2 、 R^3 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基よりなる群から選択される 1 種を示す。

[0045] このような一般式 (1) 中の R^2 、 R^3 として選択され得るアルキル基は炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基である。このようなアルキル基の炭素数が 10 を超えると、精製が困難となる。また、このような R^2 、 R^3 として選択され得るアルキル基の炭素数としては、精製がより容易となるという観点から、1 ~ 5 であることがより好ましく、1 ~ 3 であることが更に好ましい。また、このような R^2 、 R^3 として選択され得るアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0046] また、前記一般式 (1) 中の R^2 、 R^3 として選択され得るシクロアルキル

基は、炭素数が3～10のシクロアルキル基である。このようなシクロアルキル基の炭素数が10を超えると精製が困難となる。また、このような R^2 、 R^3 として選択され得るシクロアルキル基の炭素数としては、精製がより容易となるという観点から、3～8であることがより好ましく、5～6であることが更に好ましい。

[0047] さらに、前記一般式(1)中の R^2 、 R^3 として選択され得るアルケニル基は、炭素数が2～10のアルケニル基である。このようなアルケニル基の炭素数が10を超えると、精製が困難となる。また、このような R^2 、 R^3 として選択され得るアルケニル基の炭素数としては、精製がより容易となるという観点から、2～5であることがより好ましく、2～3であることが更に好ましい。

[0048] また、前記一般式(1)中の R^2 、 R^3 として選択され得るアリール基は、炭素数が6～20のアリール基である。このようなアリール基の炭素数が20を超えると精製が困難となる。また、このような R^2 、 R^3 として選択され得るアリール基の炭素数としては、精製がより容易となるという観点から、6～10であることがより好ましく、6～8であることが更に好ましい。

[0049] また、前記一般式(1)中の R^2 、 R^3 として選択され得るアラルキル基は、炭素数が7～20のアラルキル基である。このようなアラルキル基の炭素数が20を超えると精製が困難となる。また、このような R^2 、 R^3 として選択され得るアラルキル基の炭素数としては、精製がより容易となるという観点から、7～10であることがより好ましく、7～9であることが更に好ましい。

[0050] さらに、前記一般式(1)中の R^2 、 R^3 としては、精製がより容易となるという観点から、それぞれ独立に、水素原子、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、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、アリル基、フェニル基又はベンジル基であることが好ましく、メチル基であることが特に好ましい。なお、前記一般式(1)中の R^2 、 R^3 は同一のものであっても

異なってもよいが、合成上の観点からは、同一のものであることがより好ましい。

[0051] また、前記一般式(1)で表される化合物において、式： —COOR^2 及び —COOR^3 で表される基は、前記4価の有機基中の隣接する2つの炭素原子にそれぞれ結合されている必要がある。すなわち、 R^1 が前記一般式(101)～(115)で表される有機基である場合を例にして説明すると、前記原料化合物は、各有機基中の隣接する炭素に結合する各結合手(例えば*1及び*2)に、それぞれ式： COOR^2 で表される基及び式： COOR^3 で表される基が結合したものとなる。このように、前記原料化合物としては、隣接する2つの炭素原子に式： —COOR^2 及び —COOR^3 で表される基がそれぞれ導入されているものを用いる必要があり、これにより、酸無水物を形成することが可能となる。

[0052] また、前記一般式(1)において、前記Xは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基及び式： —COOR^4 (R^4 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。)で表される基よりなる群から選択される1種を示す。

[0053] このような一般式(1)中のXとして選択され得るアルキル基の炭素数が前記上限を超えると、製造および精製が困難となる傾向にある。また、このようなXとして選択され得るアルキル基の炭素数としては、製造および精製の容易さという観点から、1～6であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。また、このようなXとして選択され得るアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0054] また、前記一般式(1)中のXとして選択され得るアルケニル基の炭素数が前記上限を超えると、製造および精製が困難となる傾向にある。また、このようなXとして選択され得るアルケニル基の炭素数としては、製造および精製の容易さという観点から、2～6であることが好ましく、2～4であることがより好ましい。また、このようなXとして選択され得るアルケニル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0055] また、前記一般式（１）中のXとして選択され得る式： $-\text{COOR}^4$ で表される基において、前記 R^4 は前記 R^2 と同様のもの（水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基及び炭素数７～２０のアラルキル基よりなる群から選択される１種）であり、その好適なものも前記 R^2 と同様のものである。

[0056] このようなXとしては、式： $-\text{COOMe}$ 、 $-\text{COOEt}$ で表される基であることがより好ましい。

[0057] また、前記一般式（１）において、前記Yは、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基及び式： $-\text{COOR}^5$ （ R^5 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。）で表される基よりなる群から選択される１種を示す。このような式（１）中のYとして選択され得る炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基は、前記Xにおいて説明したものと同様のものである。また、前記一般式（１）中のYとして選択され得る式： $-\text{COOR}^5$ で表される基において、前記 R^5 は前記 R^2 と同様のもの（水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基及び炭素数７～２０のアラルキル基よりなる群から選択される１種）であり、その好適なものも前記 R^2 と同様のものである。このようなYとしては、式： $-\text{COOMe}$ 、 $-\text{COOEt}$ で表される基であることがより好ましい。

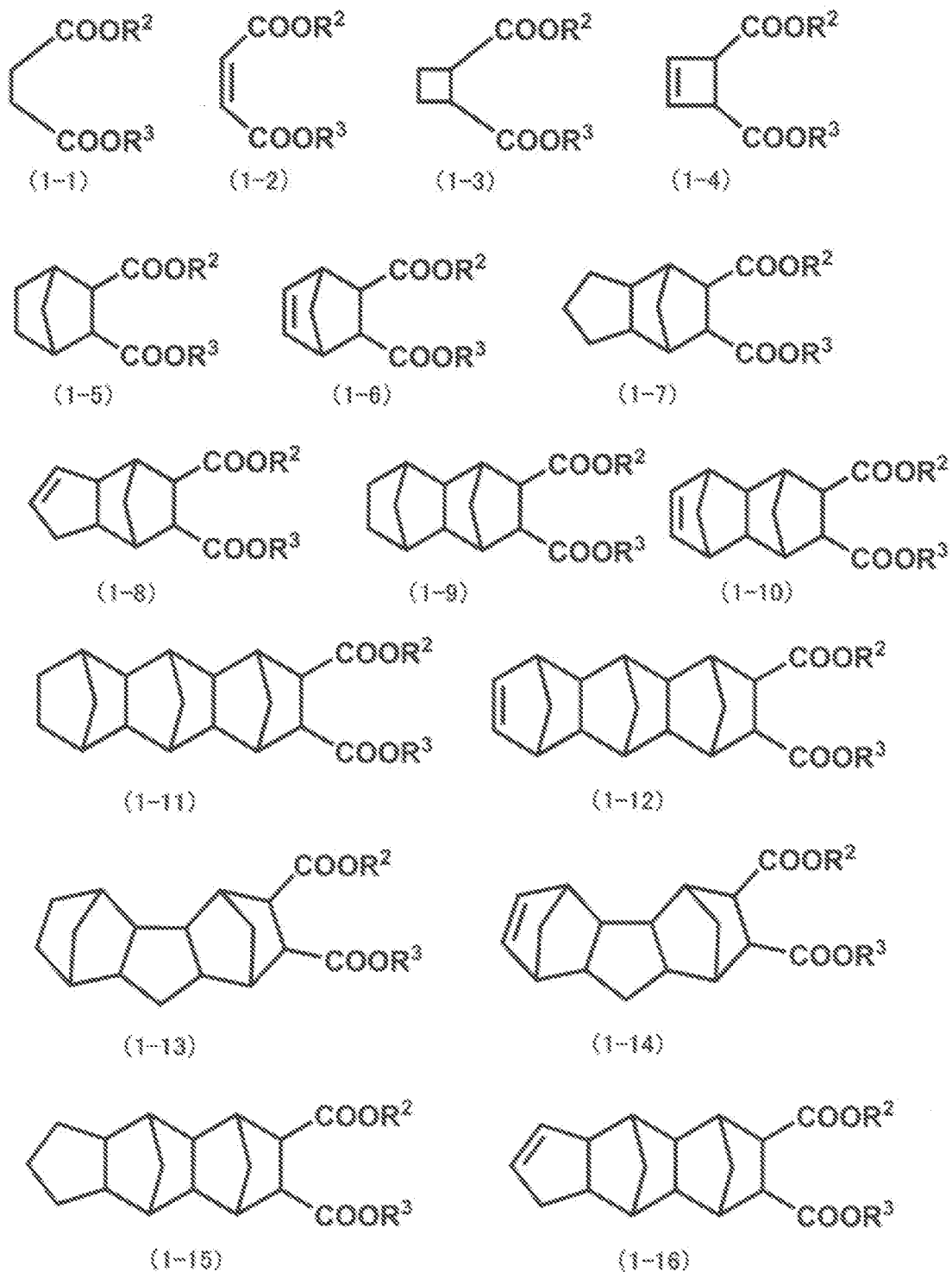
[0058] また、上記一般式（１）で表される原料化合物において、式： $-\text{COOR}^4$ 及び／又は $-\text{COOR}^5$ で表される基を含む場合において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ同一のものであっても異なってもよいが、その原料化合物の合成上の観点からは、同一のものであることがより好ましい。

[0059] また、前記一般式（１）で表される原料化合物においては、製造及び精製の容易さの観点から、X及びYはそれぞれ式： $-\text{COOR}^4$ で表される基及び $-\text{COOR}^5$ で表される基であることが好ましい。このように、前記一般式（

1) で表される原料化合物としてはテトラカルボン酸化合物又はテトラカルボン酸エステル化合物であることが好ましい。

[0060] また、このような一般式(1)で表される原料化合物としては、例えば、下記一般式(1-1)～(1-16)：

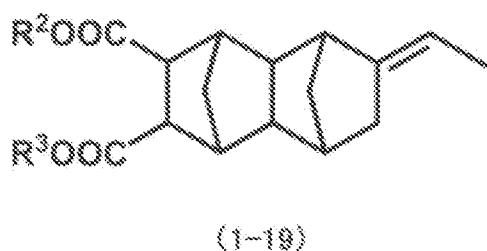
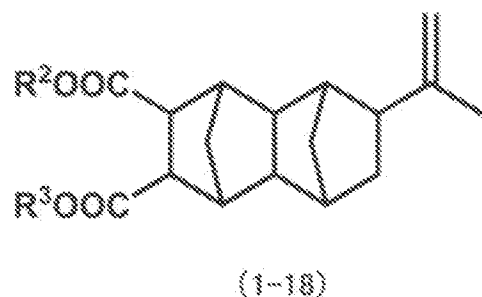
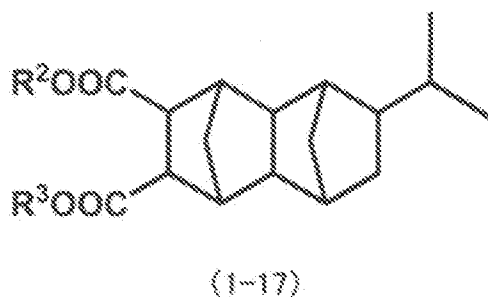
[0061] [化8]



[0062] [式中、 R^2 、 R^3 は上記一般式(1)において説明した R^2 、 R^3 と同義である。]

で表される化合物(式(1)中のX及びYが共に水素原子の場合の化合物の例)、下記一般式(1-17)～(1-19)：

[0063] [化9]

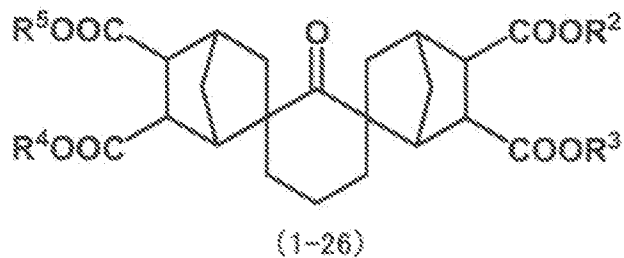
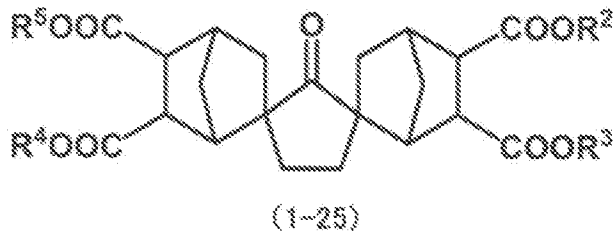
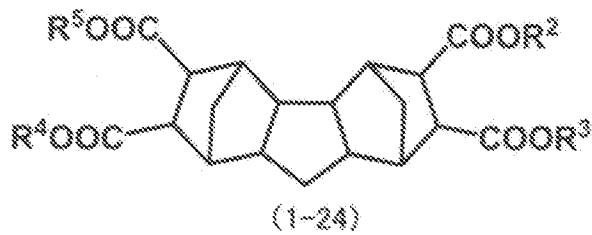
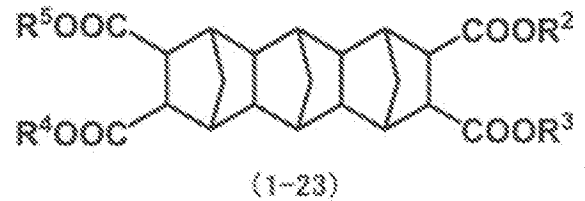
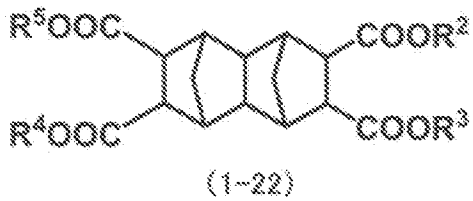
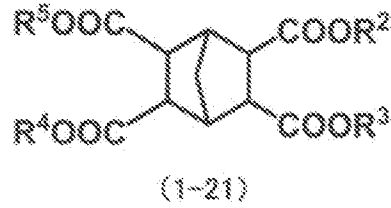
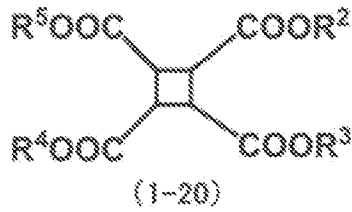


[0064] [式中、 R^2 、 R^3 は上記一般式(1)において説明した R^2 、 R^3 と同義である。]

で表される化合物(式(1)中のX及びYの一方が水素原子であり且つもう一方がアルキル基又はアルケニル基である場合の化合物の例)、下記一般式(1-20)～(1-26)：

[0065]

[化10]



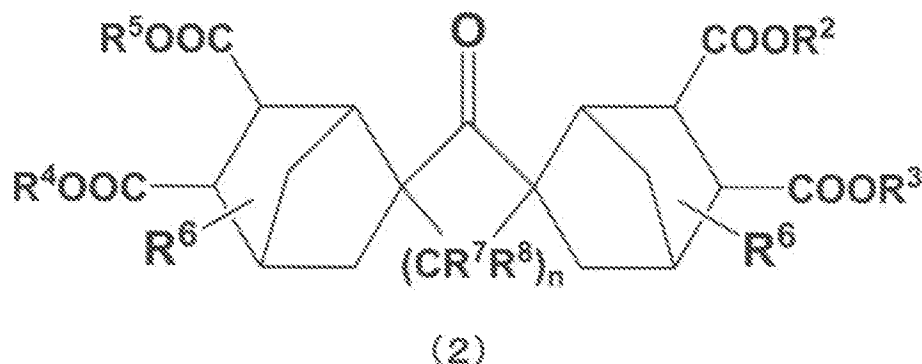
[0066] [式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記一般式(1)において説明した R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同義である。]

で表される化合物(式(1)中のXが式： $-\text{COOR}^4$ で表される基であり且つYが式： $-\text{COOR}^5$ 表される基である場合の化合物の例)等が挙げられる。

[0067] また、このような一般式(1)で表される原料化合物としては、耐熱性に

優れ且つ線膨張係数が十分に低いポリイミドを形成するための材料（モノマー）として好適に利用可能なカルボン酸無水物を製造できるという観点からは、下記一般式（２）：

[0068] [化11]



[0069] [式（２）中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記一般式（１）において説明した R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同義であり（その好適なものも同様である。）、 R^6 、 R^7 、 R^8 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数１～１０のアルキル基及びフッ素原子よりなる群から選択される１種を示し、 n は０～１２の整数を示す。]

で表されるスピロ化合物が好ましい。なお、上記一般式（２）中の R^6 、 R^7 、 R^8 は上記一般式（１０１）～（１１５）中の R^6 、 R^7 、 R^8 と同様のものであり、その好適なものも同様である。

[0070] また、このような原料化合物を調製するための方法としては特に制限されず、公知の方法を適宜利用することができ、例えば、前記原料化合物として前記一般式（２）で表される化合物（スピロ化合物）を利用する場合には、国際公開２０１１／０９９５１８号に開示されているスピロ化合物を調製するための方法を適宜利用してもよい。

[0071] （低級カルボン酸）

本発明においては、炭素数１～５のカルボン酸（以下、場合により単に「低級カルボン酸」という。）を用いる。このような低級カルボン酸の炭素数が前記上限を超えると、製造及び精製が困難となる。また、このような低級カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等が挙げら

れ、中でも、製造及び精製の容易さの観点から、ギ酸、酢酸、プロピオン酸が好ましく、ギ酸、酢酸がより好ましい。このような低級カルボン酸は1種を単独で或は2種以上を組み合わせ利用してもよい。

[0072] また、このような低級カルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸）の使用量としては特に制限されないが、前記一般式（1）で表される原料化合物に対して4～100倍モルとすることが好ましい。このような低級カルボン酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸等）の使用量が前記下限未満では反応速度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると収量が低下する傾向にある。また、前記低級カルボン酸中における前記一般式（1）で表される原料化合物の含有量としては、1～40質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。

[0073] （加熱工程）

本発明においては、触媒を用いて、前記低級カルボン酸中において、前記原料化合物を加熱する工程（加熱工程）を施す。なお、本発明においては、前記触媒として前記均一系酸触媒を用いる。そのため、前記加熱工程は、前記均一系酸触媒を用いて、前記低級カルボン酸中で前記原料化合物を加熱する工程である。

[0074] このような加熱工程においては、前記低級カルボン酸に更に他の溶剤を添加して利用してもよい。このような溶剤（他の溶媒）としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒；エーテル、THF、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ペンタン等の炭化水素系溶媒；アセトニトリルやベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒；アセトンやMEKなどのケトン系溶媒；DMF、NMP、DMI、DMAc等のアミド系溶媒が挙げられる。

[0075] また、このような加熱工程においては、前記低級カルボン酸とともに無水酢酸を利用してもよい。このように無水酢酸を利用することにより、反応時に生成された水と無水酢酸を反応させて酢酸を形成させることが可能となり

、反応時に生成される水の除去を効率よく行うことが可能となる。また、このような無水酢酸を利用する場合において、該無水酢酸の使用量は特に制限されないが、前記一般式（１）で表される原料化合物に対して４～１００倍モルとすることが好ましい。このような無水酢酸の使用量が前記下限未満では、反応速度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると収量が低下する傾向にある。

[0076] また、前記原料化合物を前記低級カルボン酸中において加熱する際の温度条件としては特に制限されないが、加熱温度の上限を１８０℃（より好ましくは１５０℃、更に好ましくは１４０℃、特に好ましくは１３０℃）とすることが好ましく、他方、前記加熱温度の下限を８０℃（より好ましくは１００℃、更に好ましくは１１０℃）とすることが好ましい。このような加熱の際の温度範囲（温度条件）としては、８０～１８０℃とすることが好ましく、８０～１５０℃とすることがより好ましく、１００～１４０℃とすることが更に好ましく、１１０～１３０℃とすることが特に好ましい。このような温度条件が前記下限未満では反応が十分に進行せず、目的とするカルボン酸無水物を十分に効率よく製造することができなくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると触媒活性が低下する傾向にある。また、このような加熱温度は、上記温度条件の範囲内において、前記均一系酸触媒の沸点よりも低い温度に設定することが好ましい。このように加熱温度を設定することにより、より効率よく生成物を得ることができる。

[0077] また、前記原料化合物を前記低級カルボン酸中において加熱する際の圧力条件（反応時の圧力条件）としては特に制限されず、常圧下であっても、加圧条件下であっても或は減圧条件下であってもよく、いずれの条件下であっても反応を進行させることが可能である。そのため、加熱工程の際には、例えば、特に圧力を制御せずに、還流を採用する場合には溶媒となる低級カルボン酸の蒸気等による加圧条件下で反応を行ってもよい。また、このような圧力条件としては、０．００１～１０ＭＰaとすることが好ましく、０．１～１．０ＭＰaとすることが更に好ましい。このような圧力条件が前記下限

未満では低級カルボン酸が気化してしまう傾向にあり、他方、前記上限を超えると反応で生成する低級カルボン酸エステルが揮発せず、エステル化の平衡反応が進行しにくくなる傾向にある。また、前記原料化合物を前記低級カルボン酸中において加熱する際の雰囲気ガスとしては特に制限されず、例えば、空気であっても不活性ガス（窒素、アルゴン等）であってもよい。なお、反応で生成する低級カルボン酸エステルや水を効率良く揮発させ、反応をより効率よく進行させるために（エステル化の平衡反応を生成系に傾向させるために）、上記のガス（望ましくは窒素、アルゴン等の不活性ガス）をバブリングしてもよく、反応機（反応容器）の気相部に通気させながら攪拌しても良い。

[0078] また、前記原料化合物を前記低級カルボン酸中において加熱する際の加熱時間としては、特に制限されないが、0.5～100時間とすることが好ましく、1～50時間とすることがより好ましい。このような加熱時間が前記下限未満では反応が十分に進行せず、十分な量のカルボン酸無水物を製造することができなくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、反応がそれ以上進行せず、生産効率が低下して経済性等が低下する傾向にある。

[0079] また、前記原料化合物を前記低級カルボン酸中において加熱する際には、均一に反応を進行せしめるという観点から、前記原料化合物が導入された前記低級カルボン酸を攪拌しながら反応を進行せしめてもよい。

[0080] また、前記均一系酸触媒を用いて前記低級カルボン酸中において前記原料化合物を加熱する工程（加熱工程）においては、少なくとも、前記原料化合物中の式： $-COOR^2$ 及び $-COOR^3$ で表される基から（X及びYが $-COOR^4$ 及び $-COOR^5$ で表される基の場合には、場合によりそれらの基からも）、下記一般式（3）：



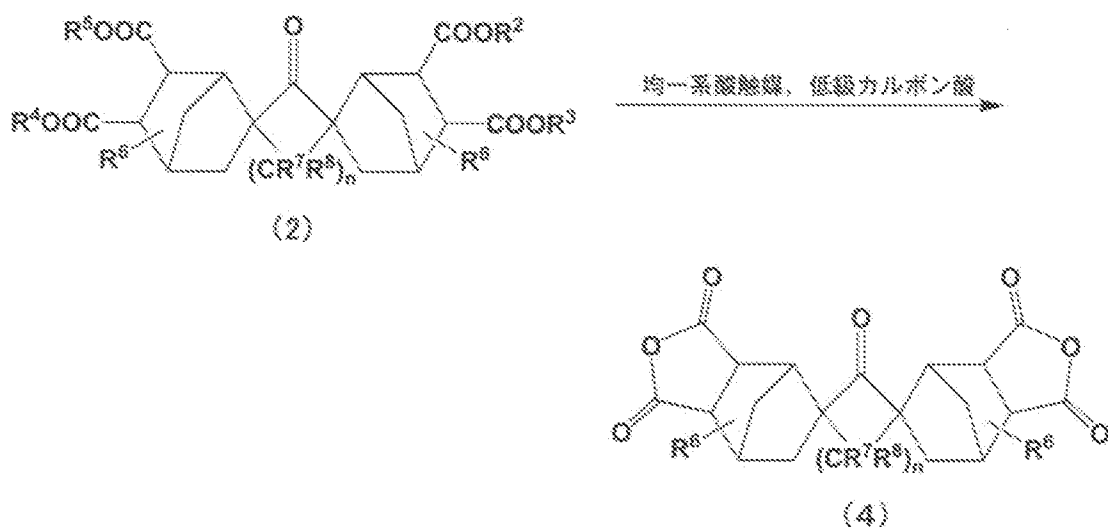
[式（3）中、*5及び*6はそれぞれ原料化合物中の式： $-COOR^2$ 及び $-COOR^3$ で表される基（X及びYが $-COOR^4$ 及び $-COOR^5$ で表される基の場合には、場合により $-COOR^2$ 及び $-COOR^3$ で表される基並び

に $-\text{COOR}^4$ 及び $-\text{COOR}^5$ で表される基)がそれぞれ結合していた炭素原子に結合する結合手を示す。]

で表される酸無水物基が形成されて、カルボン酸無水物が生成される。このようなカルボン酸無水物が生成される反応を、上記一般式(2)で表されるスピロ化合物を利用した場合を例にして簡単に説明すると、その反応は、下記反応式(1)：

[0081] [化12]

【反応式(1)】

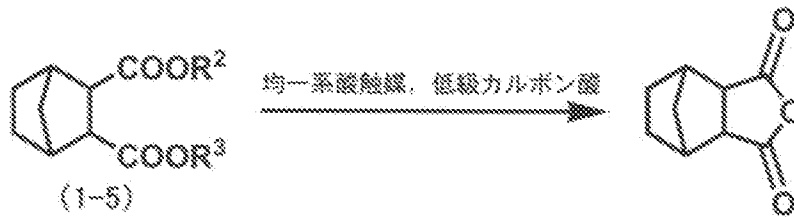


[0082] [反応式(1)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は上記一般式(2)において説明した R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 と同義である(その好適なものも同様である。)。]

で表されるような反応となる。このように、原料化合物として、上記一般式(2)で表されるスピロ化合物を用いた場合には、上記一般式(4)で表されるようなテトラカルボン酸無水物が得られることとなる。また、同様に、原料化合物として、それぞれ、上記一般式(1-5)で表される化合物、上記一般式(1-21)で表される化合物、上記一般式(1-22)で表される化合物を用いた場合についての反応を例示すると、各反応は、それぞれ、下記反応式(III)、(III')、(IV)：

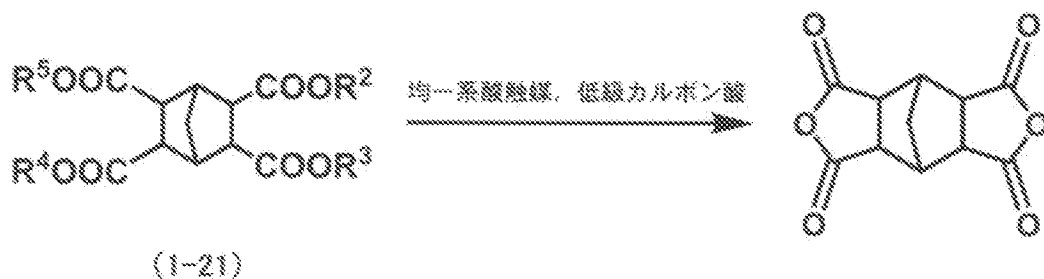
[0083] [化13]

[反応式(II)]



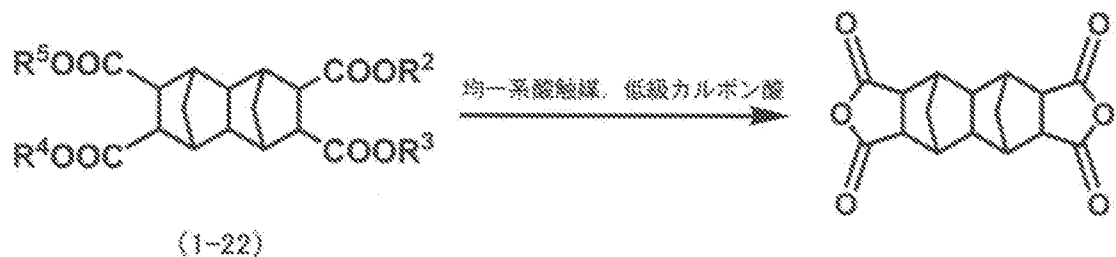
[0084] [化14]

[反応式(III)]



[0085] [化15]

[反応式(IV)]



[0086] [反応式(ⅠⅠ)～(ⅠⅤ)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記一般式(1)において説明した R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同義である(その好適なものも同様である。)。]

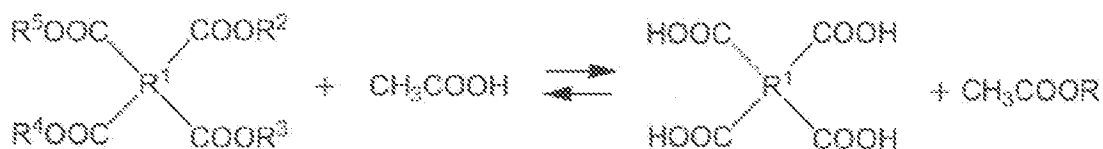
で表されるような反応となる。このような反応式(Ⅰ)～(ⅠⅤ)に示すように、上記加熱工程においては、原料化合物中の隣接する二つの炭素原子に結合するエステル基及び／又はカルボン酸基(式： $-\text{COOR}^2$ 及び $-\text{COOR}^3$ で表される基(場合により $-\text{COOR}^4$ 及び $-\text{COOR}^5$ で表される基))から、上記一般式(3)で表される酸無水物基が形成されて、カルボン酸無

水物が生成される。なお、このような加熱工程により、最終的な生成物であるカルボン酸無水物は析出物（沈澱物等）として得ることが可能である。

[0087] また、このような加熱工程により生じる反応は必ずしも明らかではないが、前記原料化合物として上記一般式（１）中のXが式： $-\text{COOR}^4$ で表される基であり、Yが式： $-\text{COOR}^5$ で表される基であり、XとYとが化合物中の隣接する炭素原子にそれぞれ接続されており且つ R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 がいずれも水素原子以外の基である化合物を利用し、更に、前記低級カルボン酸として酢酸を利用した場合（好適な実施形態）を例に挙げて説明すると、下記反応式（V）及び（V I）：

[0088] [化16]

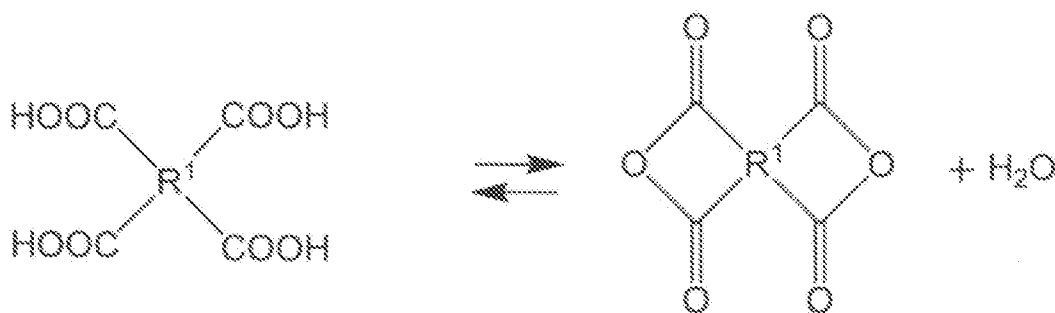
〔反応式(V)〕



[0089] [反応式（V）中、 R^1 は上記一般式（１）中の R^1 と同義であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は水素原子以外のものである以外は上記一般式（１）において説明した R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同様のものであり、Rは、前記原料化合物中の R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 のいずれかの基であることを示す。]

[0090] [化17]

〔反応式(VI)〕



[0091] [反応式（V I）中、 R^1 は上記一般式（１）において説明した R^1 と同様のものである。]

で表されるような反応となるものと推察される。なお、このような反応式（V）は原料化合物中のエステル基をカルボン酸分解する反応を示し、反応式（V I）は、それに続く酸無水物化反応を示すものである。また、このような反応式（V）で表されるエステル基をカルボン酸分解する反応と、それに引き続く反応式（V I）で表される酸無水物化反応とは連続的に起こるものと推察される。なお、原料化合物中の R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 がいずれも水素原子である場合には、加熱工程により、上記反応式（V I）で表される反応が進行することとなる。

[0092] また、このような反応式（V）及び（V I）に例示されるようなカルボン酸無水物を生成するための反応はどちらも平衡反応である。なお、反応によって生成されるカルボン酸無水物は、前記低級カルボン酸に対して溶解度が極めて低く反応途上で容易に析出する傾向にある。このように、上記反応により、カルボン酸無水物が低級カルボン酸中に析出物（沈殿物等）として容易に析出される傾向にあるため、溶液中における上記反応は酸無水物の生成に有利であり、反応がより効率よく進行する傾向にある。

[0093] また、反応式（V）及び（V I）に例示されるようなカルボン酸無水物を生成するための反応はどちらも平衡反応であることから、前記原料化合物がエステル化合物（例えば、少なくとも一般式（1）中の R^2 及び／又は R^3 が水素原子以外のものである原料化合物等）である場合において、前記原料化合物を前記低級カルボン酸中において加熱する場合には、目的とするカルボン酸無水物を効率よく製造するという観点から、例えば、前記原料化合物中のエステル基をカルボン酸分解する反応（上記反応式（V）で表されるような反応）においては、形成される低級カルボン酸のエステル（上記反応式（V）で表されるような反応においては式： CH_3COOR で表される酢酸エステル）を反応系外へ留去しながら反応を進行させることが好ましく、これに続く酸無水物化反応（反応（V I）で表されるような反応）においては、反応中に生成される水を反応系外へ留去するかあるいは別の物質（例えば無水酢酸などの低級カルボン酸の酸無水物）と反応させて除去することが好まし

い。

[0094] このように、前記原料化合物を前記低級カルボン酸中において加熱してカルボン酸無水物を得る反応において、原料化合物中のエステル基のカルボン酸分解反応及びそれに続く無水物化反応をより効率よく行うという観点からは、前記加熱工程に際して、例えば、前記一般式（１）で表される化合物と前記低級カルボン酸と前記均一系酸触媒との混合液を調製し、前記混合液を加熱還流する工程（１）と、前記還流後の溶液から蒸気を留去しながら、減少した分の低級カルボン酸を連続的に追加して加熱を行うことによりカルボン酸無水物を得る工程（１１）とを含む方法を採用してもよい。このような方法によれば、工程（１１）において生成される低級カルボン酸エステルや水を蒸気として系外に除去することが可能である。なお、反応の進行の程度は留去した蒸気中に含まれる低級カルボン酸のエステル化合物（上記反応式（Ⅴ）で表されるような反応においては式： CH_3COOR で表される酢酸エステル）の量を確認することにより判断することができる。

[0095] このような工程（１）において前記混合液を製造する際に、前記低級カルボン酸の使用量は、前記一般式（１）で表される化合物に対して２～５００倍モル（より好ましくは５０倍モル程度）とすることが好ましい。

[0096] また、このような工程（１１）において、還流後の溶液に対して蒸気を留去しながら前記低級カルボン酸の添加を連続的に行うことにより、一般式（１）中の R^2 及び／又は R^3 が水素原子以外の基である原料化合物を用いた場合（ X 及び Y がそれぞれ式： $-\text{COOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ で表される基である場合には、 R^2 及び／又は R^3 及び／又は R^4 及び／又は R^5 が水素原子以外の基である原料化合物を用いた場合）に、その水素原子以外の基が結合されていたエステル基を完全にカルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）にすること（水素原子以外の基である R^2 及び／又は R^3 及び／又は R^4 及び／又は R^5 を、水素原子とすること：反応としては OR を OH に変換（置換）すること：カルボン酸化）が可能となり、そのようにして得られたカルボン酸化合物をそのまま加熱することにより脱水縮合でき、一連の工程によりカルボン酸無水物基が形成

でき、カルボン酸無水物基の形成時に製造される水も蒸気として系外に容易に除去できるため、カルボン酸無水物を、より効率よく製造することも可能となる。また、工程（１１）において蒸気を留去する方法としては特に制限されず、公知の方法を適宜利用することができ、例えば、リービッヒコンデンサーを用いる方法などを採用してもよい。なお、このようにして蒸気を留去する際には、その蒸気の中から、炭素数１～５のカルボン酸を分離した後に留出成分を除去することが好ましい。このような炭素数１～５のカルボン酸を分離する工程は、例えば、精留塔を利用するなどして容易に達成することが可能である。このように、蒸気の中から炭素数１～５のカルボン酸を分離することで、炭素数１～５のカルボン酸を再利用すること（例えば分離後の炭素数１～５のカルボン酸を反応系に戻して再利用すること等）も可能としつつ、不要な水等を蒸気として系外に容易に除去できるため、工業的に、更に効率よく反応を行なうことも可能となる。

[0097] また、工程（１１）において生成される低級カルボン酸のエステル化合物や水を蒸気として系外に留去する際に、より効率よく低級カルボン酸エステルや水を留去（除去）するという観点から、前記低級カルボン酸中に、低級カルボン酸のエステル化合物や水と共沸現象を生ずる化合物を添加することが好ましい。このような共沸剤としては、前記原料化合物、前記低級カルボン酸及び前記均一系酸触媒と反応しないものであればよく、特に限定されず、公知の共沸剤を適宜利用することができる。このような共沸剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素類；ジエチルエーテル、プロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチレンクロライド、クロロホルム、トリクロルエタン等のハロゲン化炭化水素類；を好適に利用することができる。

[0098] また、前記工程（１）～（１１）における加熱の温度条件としては、６０℃～１８０℃とすることが好ましく、１００℃～１４０℃とすることがより好ましい。このような加熱還流の温度が前記下限未満では収量が低下する傾

向があり、他方、前記上限を超えると、副生物が増加するとともに着色して透明性が低下する傾向にある。また、このような加熱時間としては30分から24時間程度とすることが好ましい。

[0099] また、前記原料化合物を前記低級カルボン酸中において加熱してカルボン酸無水物を得る反応において、原料化合物中のエステル基のカルボン酸分解反応及びそれに続く無水物化反応を効率よく行うという観点からは、前記加熱工程に際して、以下に示す工程(A)～(C)を実施する方法を採用してもよい。すなわち、前記加熱工程においては、前記一般式(1)で表される化合物と前記低級カルボン酸と前記均一系酸触媒との混合液を調製し、前記混合液を加熱還流する工程(A)と、前記混合液中の液体の一部を減圧留去して前記混合液を濃縮し、得られた濃縮液に再度、前記低級カルボン酸を添加して加熱還流した後、得られた混合液中の液体の一部を減圧留去して再度濃縮することにより濃縮液を得る工程(B)と、前記濃縮液に前記低級カルボン酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸等)とともに前記無水酢酸を加えて加熱還流することによりカルボン酸無水物を得る工程(C)とを含む加熱工程を施してもよい。

[0100] このような工程(A)～(C)を含む加熱工程を採用することにより、より効率よく、前記一般式(1)で表される原料化合物から、カルボン酸無水物を得ることが可能である。なお、反応式(V)及び(VI)を例にして説明すると、このような工程(A)及び(B)においては反応式(V)で示すような反応(原料化合物中のエステル基のカルボン酸分解反応)が進行し、工程(C)においては反応式(VI)で示すような反応(無水物化反応)が進行することとなる。

[0101] また、このような工程(A)～(C)を含む方法を採用する場合には、工程(B)において、前記濃縮液に対する前記低級カルボン酸の添加・濃縮を行う工程を繰り返し実施(好ましくは1～5回繰り返し実施)することが好ましく、あるいは、工程(B)を、生成される低級カルボン酸のエステル化合物や水を、低級カルボン酸とともに留去した後、減少した分の低級カルボ

ン酸を連続的に追加する工程とすることが好ましい。このような工程（B）により、一般式（1）中の R^2 及び／又は R^3 が水素原子以外の基である原料化合物を用いた場合（X及びYがそれぞれ式： $-COOR^4$ 、 $-COOR^5$ で表される基である場合には、 R^2 及び／又は R^3 及び／又は R^4 及び／又は R^5 が水素原子以外の基である原料化合物を用いた場合）に、その水素原子以外の基が結合されていたエステル基を、完全にカルボン酸基（ $-COOH$ ）にすること（水素原子以外の基である R^2 及び／又は R^3 及び／又は R^4 及び／又は R^5 を、水素原子とすること：反応としてはORをOHに変換（置換）すること）をより効率よく実施することが可能となり、その後に実施する工程（C）により、より効率よくカルボン酸無水物を得ることが可能となる。なお、工程（B）における反応の進行の程度は留去した蒸気中に含まれる低級カルボン酸のエステル化合物（上記反応式（V）で表されるような反応においては式： CH_3COOR で表される酢酸エステル）の量を確認することにより判断することができる。

[0102] さらに、工程（A）において前記混合液を製造する際に、前記低級カルボン酸の使用量は、前記一般式（1）で表される化合物に対して2～500倍モル（より好ましくは50倍モル程度）とすることが好ましい。また、工程（B）及び（C）において濃縮液に添加する低級カルボン酸（ギ酸等）の量は濃縮の際に留去した液体の量と同程度とすることが好ましい。

[0103] また、前記工程（B）における混合液の濃縮（減圧留去）の方法は特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができる。また、前記工程（A）～（C）における加熱還流の温度条件としては、 60°C ～ 180°C とすることが好ましく、 100°C ～ 140°C とすることがより好ましい。このような加熱還流の温度が前記下限未満では収量が低下する傾向があり、他方、前記上限を超えると、副生物が増加するとともに着色し易くなる傾向にある。また、このような加熱還流の時間としては30分から24時間程度とすることが好ましい。

[0104] 本発明においては、上述のような加熱工程により、均一系酸触媒を用いて

いるにも関わらず、十分に着色が抑制されたカルボン酸無水物を効率よく得ることが可能である。なお、本発明においては、前記均一系酸触媒を用いているため、基本的に、不均一系触媒を利用する場合と比較して、結晶を回収する際に触媒と結晶とを分離する前処理を行う必要がなく、ろ過等の簡便な工程のみで容易に結晶を回収できるため、より効率よくカルボン酸無水物を製造することができる。また、本発明においては、前記均一系酸触媒を用いているため、不均一系触媒を利用する場合と比較して、触媒と結晶との分離工程中に結晶の量が減少（目減り）してしまうことも十分に防止できることから、十分な収率で目的化合物を製造することも可能である。

[0105] なお、このようにして、前記一般式（１）で表される原料化合物からカルボン酸無水物の粗生成物を得た後には、その粗生成物に対して再結晶、昇華等の精製工程を適宜実施してもよい。このような精製工程により、より高純度のカルボン酸無水物を得ることが可能となる。このような精製の方法としては、特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができる。

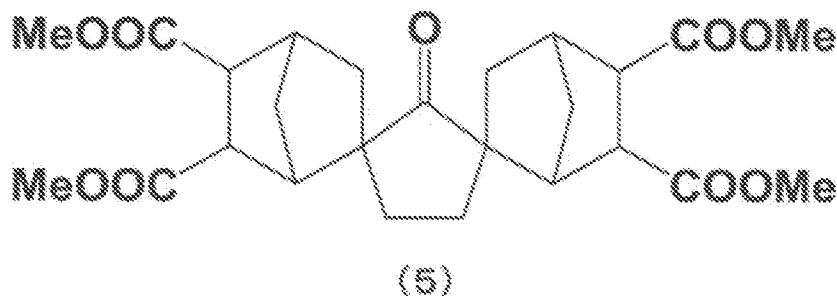
実施例

[0106] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0107] （実施例１）

先ず、容量が３００ｍＬの還流管付きのフラスコ中に、下記一般式（５）：

[0108] [化18]



[0109] で表されるノルボルナンテトラカルボン酸テトラメチルエステル（ノルボル

ナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2','-ノルボルナン-5,5'',6,6''-テトラカルボン酸テトラメチルエステル：分子量476.52：原料化合物)10gを酢酸190g中に溶解させた溶液を添加し、その後、前記溶液中に均一系酸触媒としてテトラフルオロエタンスルホン酸($\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、沸点：210℃)0.38gを添加した。なお、前記原料化合物は、国際公開第2011/099518号の実施例1に記載の方法と同様の方法を採用して作製した。また、酸触媒の使用量は、原料化合物に対するモル比（[原料化合物のモル量]：[触媒中の官能基（スルホン酸）のモル量]）では1：0.1となる量（原料化合物に対して触媒の酸のモル量が0.1モル当量）であり、質量比では原料化合物100質量部に対して3.8質量部となる量であった。更に、前記テトラフルオロエタンスルホン酸の酸強度を求めるべく、前述の本発明にかかる「酸解離定数（ pK_a ）」の算出方法を採用して、「酸解離定数（ pK_a ）」を算出したところ（ガウシアン社製のソフトウェア（商品名：Gaussian 09）を用いて、密度汎関数法により算出したところ）、酸解離定数（ pK_a ）は-9.5であった。

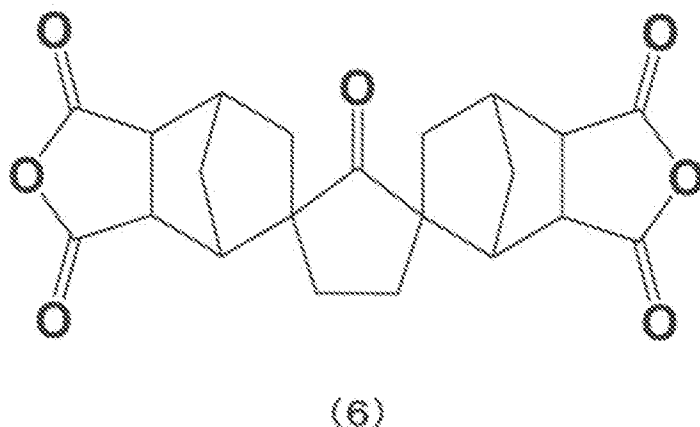
[0110] 次に、前記フラスコ内の雰囲気ガスを窒素に置換した後、窒素気流下、大気圧の条件で前記溶液をマグネチックスターラを用いて攪拌しながら加熱した。このような加熱により前記フラスコ内の温度を118℃として、還流を0.5時間行った（還流工程）。このような還流工程後、118℃の加熱条件でリービッヒコンデンサーを用いて発生する蒸気を留去すると同時に、滴下漏斗を用いて酢酸をフラスコ内に加えて、フラスコ内の液量が一定になるようにする工程（以下、「工程（i）」と称する。）を施した。なお、このような工程（i）においては、蒸気の留去を開始した後、2時間経過した後から、フラスコ内の液中（反応溶液中）に白色の沈殿物が生成されていることが確認された。また、このような工程（i）においては、1時間ごとに、系外に留去した留出液を質量測定とガスクロマトグラフとにより分析して反応の進行の程度を確認した。なお、このような分析により、留出液中には酢

酸、酢酸メチル、水が存在することが確認された。また、上述のような工程における留出液の除去速度を測定したところ、留出液の除去される速度（割合）は1時間あたり約35 mLであった。そして、このような工程（i）において蒸気の留去を開始した後、4時間経過した後に酢酸メチルの留出が止まったことから、加熱を止めて、前記工程（i）を終了した。なお、留去開始から4時間経過後までの酢酸メチルの留出量（総量）は、5.5 gであった。また、酢酸メチルの留出が止まるまでの間（反応を終了させるまでの間）に留去された酢酸の量は85 gであった。

[0111] このようにして、工程（i）を施した後に、フラスコ内の溶液から酢酸を留去して濃縮液を得た後、該濃縮液に対して濾紙を用いた減圧濾過を行って白色の固形分を得た。そして、得られた白色の固形分を酢酸エチルで洗浄し、乾燥することにより、7.6 gの白色粉末を得た。

[0112] このようにして得られた粉末を一部採取して、液体クロマトグラフ分析（LC分析：LC測定）を行った結果、得られた白色粉末は単一のピークを与えるものであること（単一の生成物が得られていること）が分かった。なお、前記液体クロマトグラフ分析の結果から、原料化合物の残存は全く確認されなかった。また、このようにして得られた結晶の化合物の構造を同定すべく、NMR測定、LC測定を行ったところ、得られた化合物は下記一般式（6）：

[0113] [化19]



[0114] で表される化合物（酸無水物：分子量384.38）であることが確認され

た。なお、このようにして得られた化合物（酸無水物）に関して、使用した原料化合物の仕込み量から算出される生成物の理論量に対する収率を求めたところ、収率は94%であることが確認された。

[0115] なお、得られた生成物は白色であり、目視において着色が確認されなかった。また、得られた生成物をN,N-ジメチルアセトアミドに溶解させて5質量%の溶液を調製し、かかる溶液を測定試料として用いるとともに、測定装置として島津製作所社製のUV-Vis測定装置（商品名「UV-2550」）を用いて、400nmの光の透過率を測定したところ、400nmの光の透過率は98.2%であった。得られた結果を表1に示す。

[0116] （実施例2）

均一系酸触媒として、テトラフルオロエタンスルホン酸0.38gを用いる代わりにトリフルオロメタンスルホン酸（TfOH、沸点：162℃）0.16g（[原料化合物のモル量]：[触媒中の官能基（スルホン酸）のモル量]＝1：0.05）を用い、工程（i）において加熱を止めるまでの時間（加熱時間）を4時間から6時間に変更した以外は、実施例1と同様にして生成物を7.4g得た。なお、上記加熱時間は、酢酸メチルの留出が止まるまでの時間に基いて決定した。またトリフルオロメタンスルホン酸の酸強度を求めるべく、前述の本発明にかかる「酸解離定数（pKa）」の算出方法を採用して、「酸解離定数（pKa）」を算出したところ、酸解離定数（pKa）は-9.0であった。また、留去開始から6時間経過後までの酢酸メチルの留出量（総量）は5.1gであった。

[0117] このようにして得られた生成物に対してNMR測定、LC測定を行ったところ、かかる生成物は上記一般式（6）で表される化合物（酸無水物）であることが確認された。なお、得られた生成物を用いて実施例1と同様にして、400nmの光の透過率を測定したところ、400nmの光の透過率は98.4%であった。得られた結果を表1に示す。

[0118] （比較例1）

均一系酸触媒として、テトラフルオロエタンスルホン酸0.38gを用い

る代わりに p -トルエンスルホン酸 (p -TsOH、沸点: 140°C) 0.40 g ([原料化合物のモル量]: [触媒中の官能基(スルホン酸)のモル量]) = $1:0.1$) を用い、工程(i)において加熱を止めるまでの時間(加熱時間)を4時間から48時間に変更した以外は、実施例1と同様に生成物を 6.4 g 得た。なお、上記加熱時間は、酢酸メチルの留出が止まるまでの時間に基づいて決定した。また、 p -トルエンスルホン酸の酸強度を求めるべく、前述の本発明にかかる「酸解離定数(pK_a)」の算出方法を採用して、「酸解離定数(pK_a)」を算出したところ、酸解離定数(pK_a)は -0.6 であった。また、留去開始から48時間経過後までの酢酸メチルの留出量(総量)は 5.1 g であった。

[0119] このようにして得られた生成物は目視にて灰色に着色されたものとなっていることが確認され、酸触媒として p -トルエンスルホン酸を利用した場合には、着色の十分に抑制された結晶を得ることができなかった。なお、得られた生成物に対してNMR測定、LC測定を行ったところ、かかる生成物は上記一般式(6)で表される化合物(酸無水物)であることが確認された。なお、得られた生成物を用いて実施例1と同様に、 400 nm の光の透過率を測定したところ、 400 nm の光の透過率は 93.8% であった。得られた結果を表1に示す。

[0120] (比較例2)

均一系酸触媒として p -トルエンスルホン酸 (p -TsOH) の代わりに硫酸 (H_2SO_4 、沸点: 290°C) 0.2 g ([原料化合物(モル)]: [触媒(モル)] = $1:0.1$) を用い、工程(i)において加熱を止めるまでの時間(加熱時間)を48時間から20時間に変更した以外は比較例1と同様に生成物を 7.4 g 得た。なお、上記加熱時間は、酢酸メチルの留出が止まるまでの時間に基づいて決定した。また、硫酸の酸強度を求めるべく、前述の本発明にかかる「酸解離定数(pK_a)」の算出方法を採用して、「酸解離定数(pK_a)」を算出したところ、酸解離定数(pK_a)は -6.2 であった。また、留去開始から20時間経過後までの酢酸メチルの留

出量（総量）は5.7 gであった。

[0121] このようにして得られた生成物は目視にて灰色に着色されていることが確認され、酸触媒として硫酸を利用した場合には、十分に着色の抑制された結晶を得ることができなかった。なお、得られた生成物に対してNMR測定、LC測定を行ったところ、かかる生成物は上記一般式（6）で表される化合物（酸無水物）であることが確認された。また、得られた生成物を用いて実施例1と同様にして、400 nmの光の透過率を測定したところ、400 nmの光の透過率は87.5%であった。得られた結果を表1に示す。

[0122]

[表1]

	均一系酸触媒				反応温度	反応時間 (加熱時間)	着色	光の透過率	生成物の収率
	種類	酸強度 (量子化学計算に基づいて算出したpKa)	沸点 (°C)	原料化合物 に対するモル比 ([原料]:[触媒])					
実施例1	HCF ₂ CF ₂ SO ₃ H	pKa = -9.5	210	1:0.1	118°C	4h	なし	98.2%	94%
実施例2	TfOH	pKa = -9.0	162	1:0.05	118°C	6h	なし	98.4%	91%
比較例1	p-TsOH	pKa = -0.6	140	1:0.1	118°C	48h	あり (灰色)	93.8%	80%
比較例2	H ₂ SO ₄	pKa = -6.2	290	1:0.1	118°C	20h	あり (灰色)	87.5%	93%

[0123] 表1に示す結果からも明らかなように、量子化学計算（密度汎関数法）に

より求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上の均一系酸触媒を利用した場合（実施例 1、実施例 2）においては、十分に着色の抑制された目的化合物（テトラカルボン酸無水物）の結晶を効率よく製造できることが確認された。一方、原料化合物に対する酸触媒のモル比が実施例 1 と同じであっても、酸触媒として p -トルエンスルホン酸（酸強度： $pK_a = -0.6$ 、沸点： 140°C ）又は硫酸（酸強度： $pK_a = -6.2$ 、沸点： 290°C ）を用いた場合（比較例 1、比較例 2）には、得られる生成物は目視にて灰色に着色していることが確認され、反応において着色を十分に抑制することができなかった。更に、原料化合物に対する酸触媒のモル比が同じである実施例 1 と比較例 1～2 とを対比すれば、量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上である均一系酸触媒としてテトラフルオロエタンスルホン酸を利用した場合（実施例 1）においては、均一系酸触媒として p -トルエンスルホン酸（酸強度： $pK_a = -0.6$ 、沸点： 140°C ）又は硫酸（酸強度： $pK_a = -6.2$ 、沸点： 290°C ）を用いた場合（比較例 1、比較例 2）よりも、反応速度が 5 倍以上も向上することが分かった。また、量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上の均一系酸触媒として、トリフルオロメタンスルホン酸を利用した場合（実施例 2）には、酸触媒として p -トルエンスルホン酸（酸強度： $pK_a = -0.6$ 、沸点： 140°C ）又は硫酸（酸強度： $pK_a = -6.2$ 、沸点： 290°C ）を用いた場合（比較例 1、比較例 2）よりも酸触媒の使用割合（モル比）が少ないにもかかわらず、反応速度が十分に向上していることが分かった。このような結果から、本発明においては、結果的に酢酸の留去量を低減することも可能となり、経済性の点においても十分に有利な方法であることが分かった。また、本発明のカルボン酸無水物の製造方法（実施例 1 及び実施例 2）により得られた化合物においては、光の透過率が 98.2% 以上となっていたことから、結晶の着色が十分に抑制されていることが確認され、本発明のカルボン酸無水物の製造方法

(実施例 1 及び実施例 2) は、十分に透明性の高いポリイミドを製造する際に利用するモノマー（着色の無い材料）を製造するための方法等として特に有用であることも分かった。

[0124] このような実施例及び比較例の結果から、密度汎関数法に基づく量子化学計算（GAUSSIAN社製のソフトを利用した D F T 計算）により求められる pK_a が -6.5 以下となるような十分に高い酸強度を有し、かつ、沸点が 100°C 以上である均一系の酸触媒を利用することによって、得られる結晶の本来の色に対して着色を十分に抑制できることが分かった。

[0125] 以上のような結果から、本発明のカルボン酸無水物の製造方法（実施例 1 及び実施例 2）によれば、均一系酸触媒を利用しながらも、結晶本来の色に対して十分に着色の抑制されたカルボン酸無水物を効率よく製造できることが分かった。また、本発明のカルボン酸無水物の製造方法（実施例 1 及び実施例 2）によれば、均一系酸触媒を利用しているため、不均一系の触媒を使用した場合と比較して工程をより簡略化して、より簡便にカルボン酸無水物を製造できることも明らかである。

産業上の利用可能性

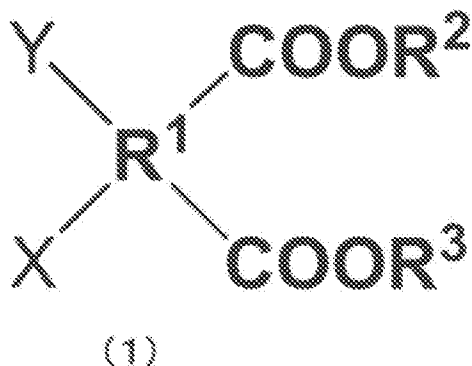
[0126] 以上説明したように、本発明によれば、均一系触媒を利用しながら、結晶本来の色に対して十分に着色が抑制されたカルボン酸無水物を効率よく製造することが可能なカルボン酸無水物の製造方法を提供することが可能となる。

したがって、本発明のカルボン酸無水物の製造方法は、ポリイミド、ポリエステル、ポリアミド等の原料や熱硬化性樹脂の硬化剤等として利用するためのカルボン酸無水物を製造するための方法等として特に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）：

[化1]



[式（１）中、 R^1 は、少なくとも隣接する２つの炭素原子を有する４価の有機基であり、該隣接する２つの炭素原子に式： $-\text{COOR}^2$ 及び $-\text{COOR}^3$ で表される基がそれぞれ結合されており、

R^2 、 R^3 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基及び炭素数７～２０のアラルキル基よりなる群から選択される１種を示し、

X は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基及び式： $-\text{COOR}^4$ （ R^4 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。）で表される基よりなる群から選択される１種を示し、

Y は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基及び式： $-\text{COOR}^5$ （ R^5 は前記 R^2 と同義であり、 R^2 と同一であっても異なってもよい。）で表される基よりなる群から選択される１種を示す。]

で表される原料化合物を、触媒を用いて、炭素数１～５のカルボン酸中において加熱することにより、カルボン酸無水物を得るカルボン酸

無水物の製造方法であって、

前記触媒が、密度汎関数法に基づく量子化学計算により求められる酸解離定数 (pK_a) が -6.5 以下であり、かつ、沸点が 100°C 以上である均一系酸触媒である、カルボン酸無水物の製造方法。

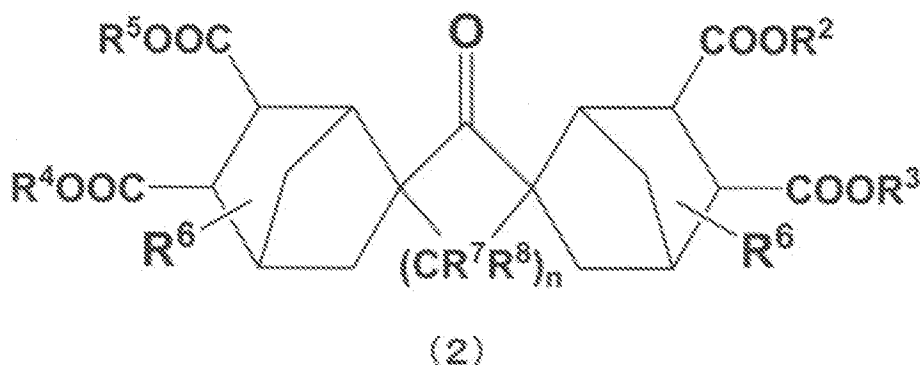
[請求項2]

前記均一系酸触媒がトリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ヘプタフルオロイソプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ヘプタフルオロデカンスルホン酸、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミド、N, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド及びクロロジフルオロ酢酸よりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のカルボン酸無水物の製造方法。

[請求項3]

前記原料化合物が下記一般式(2)：

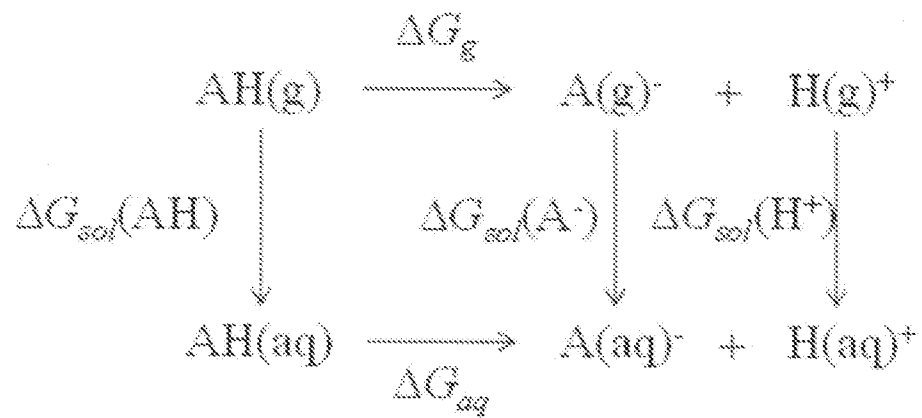
[化2]



[式(2)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記一般式(1)において説明した R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 と同義であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基及びフッ素原子よりなる群から選択される1種を示し、 n は0～12の整数を示す。]

で表されるスピロ化合物である、請求項1又は2に記載のカルボン酸無水物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D493/10(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D493/10, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/099518 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), example 2 & JP 5345709 B & US 2013/0079490 A1 & EP 2535341 A1 & CN 102906097 A & KR 10-2012-0128138 A	1-3
Y	WO 1995/006026 A1 (AKZO NOBEL N.V.), 02 March 1995 (02.03.1995), table 2; examples 1 to 2 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 August 2015 (05.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	COREY, E.J. et al, Enantioselective Michael reactions. Stereoselective addition of enolates of phenmenthol esters to crotonates, Tetrahedron Letters, 1985, Vol.26, No.41, p.5025-5028	1-3
A	WO 2013/021942 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 14 February 2013 (14.02.2013), entire text & US 2014/0224318 A1 & EP 2743936 A1 & CN 103733274 A & KR 10-2014-0056324 A	1-3
A	WO 2011/099517 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), entire text & JP 2011-162479 A & US 2012/0310013 A1 & EP 2535324 A1 & CN 102791669 A & KR 10-2012-0131176 A	1-3
A	KUSAMA, M. et al, Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure.3. Polyimides from (4arH,8acH)-Decahydro-1t,4t:5c,8c-dimethanonaphthalene- 2t,3t,6c,7c-tetracarboxylic 2,3:6,7-Dianhydride, Macromolecules, 1994, Vol.27, p.1117-1123	1-3
A	JP 62-185045 A (Tonen Chemical Corp.), 13 August 1987 (13.08.1987), entire text (Family: none)	1-3
A	WO 2014/050788 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), entire text & TW 201422599 A	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063723

Subject to be covered by this search:

The invention of claims 1 and 3 includes a production method wherein a catalyst, the technical scope of which is not clear, is used.

However, those disclosed within the meaning of PCT Article 5 are merely a matter, which is specifically set forth in claim 2, and therefore is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, with respect to the invention of claims 1 and 3, this international search has been carried out on those disclosed and supported by the description, namely on production methods which use a catalyst that is specifically set forth in claim 2.

Furthermore, with respect to claim 2, the search has been perfectly carried out.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D493/10(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D493/10, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/099518 A1（J X 日鉱日石エネルギー株式会社）2011.08.18, 実施例 2 等 & JP 5345709 B & US 2013/0079490 A1 & EP 2535341 A1 & CN 102906097 A & KR 10-2012-0128138 A	1-3
Y	WO 1995/006026 A1（AKZO NOBEL N.V.）1995.03.02, テーブル 2, 実施例 1 ~ 2 等 （ファミリーなし）	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

早川 裕之

4 P

4 5 0 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	COREY, E. J. et al, Enantioselective Michael reactions. Stereoselective addition of enolates of phenmenthol esters to crotonates, Tetrahedron Letters, 1985, Vol.26, No.41, p. 5025-5028	1-3
A	WO 2013/021942 A1 (J X 日 鉱 日 石 エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社) 2013. 02. 14, 全文 & US 2014/0224318 A1 & EP 2743936 A1 & CN 103733274 A & KR 10-2014-0056324 A	1-3
A	WO 2011/099517 A1 (J X 日 鉱 日 石 エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社) 2011. 08. 18, 全文 & JP 2011-162479 A & US 2012/0310013 A1 & EP 2535324 A1 & CN 102791669 A & KR 10-2012-0131176 A	1-3
A	KUSAMA, M. et al, Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure. 3. Polyimides from (4arH, 8acH)-Decahydro-1t, 4t:5c, 8c-dimethanonaphthalene-2t, 3t, 6c, 7c-tetracarboxylic 2, 3:6, 7-Dianhydride, Macromolecules, 1994, Vol. 27, p. 1117-1123	1-3
A	JP 62-185045 A (東 燃 石 油 化 学 株 式 会 社) 1987. 08. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 2014/050788 A1 (J X 日 鉱 日 石 エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社) 2014. 04. 03, 全文 & TW 201422599 A	1-3

＜調査の対象について＞

請求項 1 および 3 に係る発明は、その技術的範囲が明確でない触媒を使用する製造方法を包含している。しかしながら、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、請求項 2 に具体的に記載されたものにすぎず、PCT 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。よって、請求項 1 および 3 に係る発明の調査は、明細書に記載され、裏付けられている部分、すなわち、触媒が請求項 2 に具体的に記載されたものである製造方法について行った。また、請求項 2 については、完全な調査を行った。