

(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
2020年6月25日(25.06.2020)



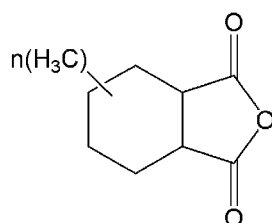
(10) 国際公開番号

WO 2020/129466 A1

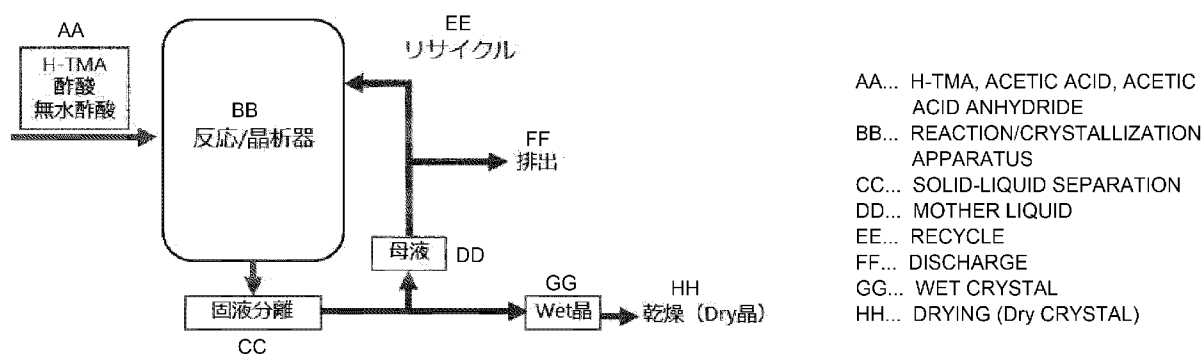
- (51) 国際特許分類:
C07D 307/89 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/044241
- (22) 国際出願日: 2019年11月12日(12.11.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-239655 2018年12月21日(21.12.2018) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 品川 詩織 (SHINAGAWA Shiori); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 白井 慎洋 (SHIRAI Shinyo); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 角 襟香 (SUMI Erika); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CRYSTAL OF CYCLOHEXANE TRICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDE, AND CRYSTAL

(54) 発明の名称: シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法および結晶



【図1】



(57) Abstract: The present invention provides: a method for producing a crystal of a cyclohexane tricarboxylic acid anhydride, by which a crystal having a little amount of liquid in the surface is able to be obtained; and a crystal. A method for producing a crystal of a cyclohexane tricarboxylic acid anhydride, which comprises a process for crystallizing a cyclohexane tricarboxylic acid anhydride in a crystallization system where a solvent that contains 0-100% by mass of a monocarboxylic acid and 100-0% by mass of an anhydride of a monocarboxylic acid is present, and which is configured such that: the crystallization system contains, at the start of the crystallization, a component derived from the mother liquid of

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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.

- (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the cyclohexane tricarboxylic acid anhydride after the crystallization; the components are added so that the composition of the crystallization system at the start of the crystallization contains 5.0-49.9 parts by mass of the cyclohexane tricarboxylic acid anhydride and 50-95.0 parts by mass of the solvent relative to more than 0.20 part by mass but 1.00 part by mass or less of a compound represented by formula (1); and the crystallization is caused by cooling the crystallization system. In formula (1), n represents an integer of 0-4.

(57) 要約: 表面の液体量が少ない結晶が得られる、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法、結晶の提供。シクロヘキサントリカルボン酸無水物をモノカルボン酸 0~100質量%とモノカルボン酸の無水物 100~0質量%を含む溶媒が存在する晶析系で晶析させることを含むシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法であって、晶析系は、晶析開始時において、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の晶析後の母液由来の成分を含み、晶析系の晶析開始時の組成が下記式(1)で表される化合物 0.20質量部超1.00質量部以下に対し、シクロヘキサントリカルボン酸無水物 5.0~49.9質量部および溶媒 50~95.0質量部の割合となるように各成分を添加することを含み、晶析系を冷却して晶析させることを含む、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法; 式(1)中、nは0~4の整数である。

明 細 書

発明の名称：

シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法および結晶

技術分野

[0001] 本発明は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法および結晶に関する。

背景技術

[0002] シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、塗料、接着剤、成形品、半導体の封止剤用樹脂、熱硬化性樹脂組成物の硬化剤、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の原料や改質剤あるいは変性剤、可塑剤や潤滑油原料、医薬品中間体、塗料用樹脂原料、トナー用樹脂等として有用であることが知られている。

[0003] シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶としては、特許文献1に記載がある。具体的には、水を用いた晶析によりcis,cis-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸とtrans,trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸の混合物から、trans,trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸を分離することを特徴とするtrans,trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-056856号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を製造する場合、原料となる溶解状態のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を、モノカルボン酸の存在下で、冷却して、晶析させることが考えられる。そして、通常は、晶析した後、固体と液体を分離し、得られた結晶（We t 晶）を乾燥させて

結晶（D r y 晶）を得る。しかしながら、W e t 晶は、結晶の表面に液体が残存しており、特に、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を大量生産する場合には、W e t 晶の表面の液体が多いと以下の問題点がある。

すなわち、W e t 晶を加熱して乾燥させる際、表面に溶媒が多く付着していると、乾燥中に溶媒への基質の溶解が進行してしまう。そうすると、W e t 晶の粉体が大きな塊になってしまう。そして、W e t 晶の表面積減少に伴い乾燥効率が著しく低下し、さらに、得られる、D r y 晶（乾燥品）が大きな塊状となるため取り扱い性も低下してしまう。

上記のような不具合を回避する方法として低温での乾燥が考えられるが、低温での乾燥では乾燥速度が低下するため生産性が低下してしまう。

よって、上記の問題を軽減するためにW e t 晶の含液率を低下させることは非常に重要な項目となる。

本発明は、かかる課題を解決することを目的とするものであって、W e t 晶の状態のときに、表面の液体量が少ない結晶が得られる、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法、ならびに、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶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

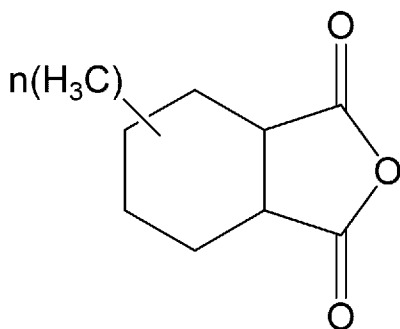
[0006] かかる状況の下、本発明者が検討を行った結果、下記手段により、上記課題は解決された。

< 1 > シクロヘキサントリカルボン酸無水物を、20℃で液体であるモノカルボン酸0～100質量%と前記20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物100～0質量%を含む溶媒（但し、前記モノカルボン酸とモノカルボン酸無水物の合計が100質量%を超えることは無い）が存在する晶析系で晶析させることを含むシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法であって、前記晶析系は、晶析開始時において、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の晶析後の母液由来の成分を含み、前記晶析系の晶析開始時の組成が下記式（1）で表される化合物0.20質量部超1.00質量部以下に対し、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物5.0～49.9質量部お

よび前記溶媒 50～95.0 質量部の割合となるように各成分を添加することを含み、前記晶析系を冷却して晶析させることを含む、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法；

式（１）

[化1]



式（１）中、 n は0～4の整数である。

＜2＞前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物が、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物である、＜1＞に記載の結晶の製造方法。

＜3＞前記式（１）で表される化合物において、 n が1～3の整数である、＜1＞または＜2＞に記載の結晶の製造方法。

＜4＞前記式（１）で表される化合物が、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物である、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載の結晶の製造方法。

＜5＞前記溶媒が、20℃で液体であるモノカルボン酸50～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物0～50質量%を含む、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の結晶の製造方法。

＜6＞前記モノカルボン酸が酢酸である、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の結晶の製造方法。

＜7＞前記晶析前に、シクロヘキサントリカルボン酸を、20℃で液体であるモノカルボン酸0～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物100～0質量%を含む溶媒（但し、前記モノカルボン酸とモノカル

ボン酸無水物の合計が100質量%を超えることは無い)に添加して前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物を得ることを含む、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の結晶の製造方法。

＜8＞前記晶析後、母液と、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を分離することを含む、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の結晶の製造方法。

＜9＞前記分離したシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を乾燥することを含む、＜8＞に記載の結晶の製造方法。

＜10＞前記分離したシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶であって、乾燥前の結晶の下記式で表される含液率が8.5質量%以下である、＜9＞に記載の結晶の製造方法：

含液率(%) = [(乾燥前の結晶の質量 - 乾燥後の結晶の質量) / 乾燥前の結晶の質量] × 100

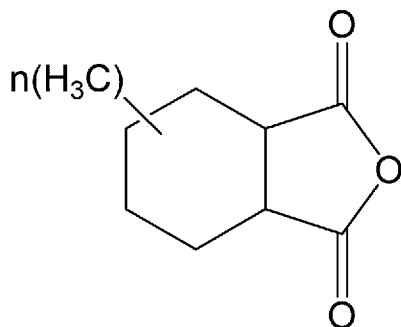
上記乾燥は、130℃で12時間加熱したことをいう。

＜11＞前記結晶が、式(1)で表される化合物を0.025～0.1質量%含む、＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の結晶の製造方法。

＜12＞シクロヘキサントリカルボン酸無水物を主成分とし、下記式(1)で表される化合物を0.025～0.1質量%含む、結晶；

式(1)

[化2]



式(1)中、nは0～4の整数である。

＜13＞前記結晶の下記式で表される含液率が9.4質量%以下である、＜

12>に記載の結晶；

含液率（％）＝〔（乾燥前の結晶の質量－乾燥後の結晶の質量）／乾燥前の結晶の質量〕×１００

上記乾燥は、１３０℃で１２時間加熱したことをいう。

<14><1>～<11>のいずれか１つに記載の製造方法で得られた結晶である、<12>または<13>に記載の結晶。

発明の効果

[0007] 本発明により、We t 晶の状態のときに、表面の液体量が少ない結晶が得られる、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法、ならびに、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法の一例を示すスキームである。

[図2]実施例における各成分の分析方法を示すスキームである。

[図3]実施例における、晶析系内の初期のMe HHP A（４－メチルー１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物）の量とWe t 晶中の含液率の関係を示すグラフである。

[図4]実施例におけるD r y 晶中のMe HHP Aの量とWe t 晶中の含液率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

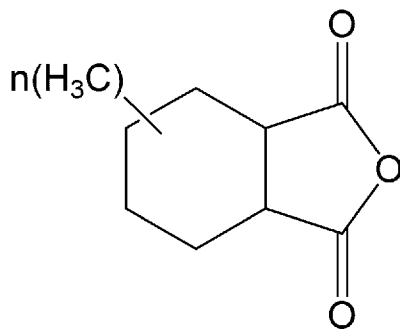
[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本発明のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を、２０℃で液体であるモノカルボン酸０～１００質量％と前記２０℃で液体であるモノカルボン酸の無水物１００～０質量％を含む溶媒（但し、前記モノカルボン酸とモノカルボン酸無水物の合計が１００質量％を超えることは無い）が存在する晶析系で晶析させるこ

とを含むシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法であって、前記晶析系は、晶析開始時において、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の晶析後の母液由来の成分を含み、前記晶析系の晶析開始時の組成が、下記式（１）で表される化合物０．２０質量部超１．００質量部以下に対し、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物５．０～４９．９質量部および前記溶媒５０～９５．０質量部の割合となるように各成分を添加することを含み、前記晶析系を冷却して晶析させることを含むことを特徴とする。

式（１）

[化3]



式（１）中、 n は０～４の整数である。

[0010] このような構成とすることにより、得られる $W e t$ 晶中の含液率を低くすることができる。

ここで、 $W e t$ 晶とは、晶析し、母液と分離した後、乾燥前の結晶をいい、乾燥後の結晶である $D r y$ 晶と区別される。また、本発明における結晶は、特に述べない限り、 $W e t$ 晶と $D r y$ 晶の両方を含む趣旨である。

本発明の結晶の製造方法で得られる結晶は、 $W e t$ 晶の状態で含液率が低い。そのため、上述した問題点を回避できる。また、得られる結晶には、一定量の $M e H P A$ が含まれる点で、従来とは多少異なるものとなる。

以下、図１に示すスキームに従って、本発明の結晶の製造方法について説明する。尚、以下の工程のすべてが本発明の製造方法において、必須でないことは言うまでもない。

[0011] ＜シクロヘキサントリカルボン酸無水物を得る工程（無水化工程）＞

晶析前のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を得る方法は公知の方法を採用できる。好ましい一実施形態として、図1に示すように、シクロヘキサントリカルボン酸（H-TMA）を、20℃で液体であるモノカルボン酸（例えば、酢酸）0～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物（例えば、無水酢酸）100～0質量%を含む溶媒（但し、モノカルボン酸とモノカルボン酸無水物の合計が100質量%を超えることは無い）に添加してシクロヘキサントリカルボン酸無水物を得る形態が挙げられる。

[0012] シクロヘキサントリカルボン酸は、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸が好ましい。

これらのシクロヘキサントリカルボン酸は、シス体でも、トランス体でも、混合物であってもよい。本発明では、少なくともシス体を含むことが好ましく、シクロヘキサントリカルボン酸の90質量%以上がシス体であることが好ましい。

[0013] 溶媒は、上述の通り、20℃で液体であるモノカルボン酸0～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物100～0質量%を含むことが好ましい。溶媒は、モノカルボン酸50～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物0～50質量%を含むことが好ましく、モノカルボン酸60～90質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物10～40質量%を含むことがより好ましい。

20℃で液体であるモノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸が例示され、酢酸が好ましい。

20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物としては、上記モノカルボン酸の無水物（無水モノカルボン酸）が好ましい。特に、モノカルボン酸とモノカルボン酸の無水物を組み合わせる場合、モノカルボン酸の無水物は、併用するモノカルボン酸の無水物であることが好ましい。

モノカルボン酸の無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸が例示され、無水酢酸が好ましい。

[0014] 本発明では、シクロヘキサントリカルボン酸の無水化に際し、モノカルボ

ン酸およびモノカルボン酸無水物以外の他の溶媒を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。他の溶媒を含む場合、沸点50℃以上の炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、脂肪酸系溶媒が例示される。他の溶媒を含む場合、その含有量は、モノカルボン酸およびモノカルボン酸無水物の合計に対し、1～100質量%であることが好ましい。また、本発明では、モノカルボン酸およびモノカルボン酸無水物以外の他の溶媒を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、他の溶媒が溶媒全量の1質量%未満であることをいい、0.1質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以下であることがより好ましい。

[0015] シクロヘキサントリカルボン酸の無水化には、シクロヘキサントリカルボン酸100質量部に対し、前記溶媒が合計で200～800質量部であることが好ましく、300～700質量部であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、晶析操作により得られる製品の純度と収率を共に高くすることができる。

本発明では、シクロヘキサントリカルボン酸、モノカルボン酸、モノカルボン酸の無水物、他の溶媒について、それぞれ1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0016] シクロヘキサントリカルボン酸の無水化に際し、母液を添加した状態で無水化反応を進行させることが好ましい。母液の量は、後述する晶析工程の開始時において、晶析系中に含まれる量が、式(1)で表される化合物0.20質量部超1.00質量部以下に対し、シクロヘキサントリカルボン酸無水物5.0～49.9質量部および前記溶媒50～95.0質量部の割合となるように調整する限り、特に定めるものではない。

[0017] シクロヘキサントリカルボン酸の無水化に際し、温度は、昇温して定常状態になった後の温度（反応温度）が、80～150℃であることが好ましく、90～140℃であることがより好ましく、95～130℃であることが

特に好ましい。また、シクロヘキサントリカルボン酸の無水化に際し、攪拌することが好ましい。また、定常状態になってからの反応時間が10分～4時間が好ましく、1～3時間がより好ましい。

無水化に際し、触媒を用いてもよいし、触媒を用いなくてもよい。触媒を用いる場合、モレキュラーシーブが例示される。

[0018] シクロヘキサントリカルボン酸の無水化率は、90質量%以上であることが好ましく、93質量%以上であることがより好ましい。無水化率は、後述する実施例に記載の方法で測定される。

[0019] <晶析工程>

本発明では、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を、20℃で液体であるモノカルボン酸0～100質量%と前記20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物100～0質量%を含む溶媒（但し、前記モノカルボン酸とモノカルボン酸無水物の合計が100質量%を超えることは無い）が存在する晶析系で晶析させることを含む。

前記晶析系は、晶析開始時において、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の晶析後の母液由来の成分を含み、前記晶析系の晶析開始時（以下、「初期状態」ということがある）の組成が、下記式（1）で表される化合物0.20質量部超1.00質量部以下に対し、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物5.0～49.9質量部および前記溶媒50～95.0質量部の割合となるように各成分を添加することを含む。そして、前記晶析系を冷却して晶析させる。通常は、上記無水化工程後の反応液をそのまま冷却する。このような構成とすることにより、We t 結晶の含液率を低くすることができる。

本発明における晶析系は、初期状態では、母液由来の成分、式（1）で表される化合物、シクロヘキサントリカルボン酸無水物、溶媒が含まれる。ただし、式（1）で表される化合物、シクロヘキサントリカルボン酸無水物および溶媒の一部は、母液由来の成分であってもよい。本発明では、晶析開始時に、各成分が上述の割合となるように各成分が添加されていればよい。ま

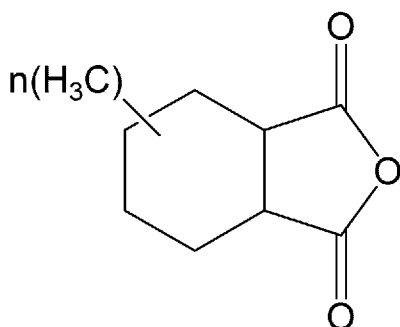
た、本発明における反応系は、触媒等の他の成分を含んでいてもよい。

[0020] <<式（１）で表される化合物>>

本発明では、晶析系に式（１）で表される化合物が存在する。前記化合物が存在することにより、結晶化を促進すると推測される。さらに、式（１）で表される化合物は、構造を制御していると推測される。結果として、得られるWe t 晶の含液率が低下すると考えられる。

式（１）

[化4]



式（１）中、 n は0～4の整数である。

式（１）で表される化合物において、 n が1～4の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましく、1または2であることがさらに好ましく、1であることが一層好ましい。

[0021] 式（１）で表される化合物としては、4-メチル-1,2-シクロヘキサントリカルボン酸無水物が好ましい。

[0022] <<シクロヘキサントリカルボン酸無水物>>

シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸-1,2-無水物が好ましい。

これらのシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、シス体でも、トランス体でも、混合物であってもよい。本発明では、少なくともシス体を含むことが好ましい。シクロヘキサントリカルボン酸無水物におけるシス体の割合は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、97質量%以上であることがさらに好ましい。上限としては、シ

ス体の割合が99.9質量%以下であることが好ましい。シス体比率が高い方が、収率が向上する傾向にあり好ましい。

[0023] <<溶媒>>

溶媒は、20℃で液体であるモノカルボン酸0～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物100～0質量%を含む。溶媒は、モノカルボン酸50～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物0～50質量%を含むことが好ましく、モノカルボン酸60～90質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物10～40質量%を含むことがより好ましい。このようにモノカルボン酸とモノカルボン酸の無水物を併用することにより、母液のリサイクル使用をより安定して行うことが可能になる。

20℃で液体であるモノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸が例示され、酢酸が好ましい。

20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物としては、上記モノカルボン酸の無水物（無水モノカルボン酸）が好ましい。特に、モノカルボン酸とモノカルボン酸の無水物を組み合わせる場合、モノカルボン酸の無水物は、併用するモノカルボン酸の無水物であることが好ましい。

20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸が例示され、無水酢酸が好ましい。

[0024] 本発明では、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の晶析に際し、モノカルボン酸およびモノカルボン酸無水物以外の他の溶媒を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。他の溶媒を含む場合、沸点50℃以上の炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、脂肪酸系溶媒が例示される。他の溶媒を含む場合、その含有量は、溶媒の1～100質量%であることが好ましい。また、本発明では、モノカルボン酸およびモノカルボン酸無水物以外の他の溶媒を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、他の溶媒が溶媒の1質量%未満であることをいい、0.1質量%以下であることが好ましく、0.

0.5質量%以下であることがより好ましい。

本発明では、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を得る工程で用いる溶媒と晶析工程で用いる溶媒の90質量%以上が共通することが好ましく、95質量%以上が共通することがより好ましく、99質量%以上が共通することがさらに好ましい。このような構成とすることにより、生産効率をより向上させることができる。

[0025] <<他の成分>>

本発明の製造方法は、晶析系に、式(1)で表される化合物、シクロヘキサントリカルボン酸無水物、溶媒以外の成分を用いてもよい。具体的には、シクロヘキサントリカルボン酸、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物等が例示される。

[0026] <<式(1)で表される化合物、シクロヘキサントリカルボン酸無水物、溶媒の比率>>

本発明では、初期状態（晶析前の状態）で晶析系中に含まれる式(1)で表される化合物の量が、0.20質量%超1.00質量%以下であることが好ましい。初期状態（晶析前の状態）で晶析系中に含まれる式(1)で表される化合物の量は、好ましくは0.25質量%以上、より好ましくは0.30質量%以上、さらに好ましくは0.34質量%以上、また、好ましくは0.80質量%以下、より好ましくは0.60質量%以下である。また、本発明では、初期状態（晶析前の状態）で晶析系中に含まれる溶媒を除く成分中の式(1)で表される化合物の量は、0.87質量%以上であることが好ましく、0.90質量%以上であることがより好ましい。上限値としては、例えば、3.0質量%以下であることが好ましく、2.5質量%以下であることがより好ましく、2.0質量%以下であることがさらに好ましい。上記式(1)で表される化合物の量とは、母液由来のものやシクロヘキサントリカルボン酸に含まれる不純物由来のものなども含めた合計量である。また、晶析系に新たに式(1)で表される化合物を追加してもよい。本発明では、晶析前の無水化工程に際し、母液を用いることが好ましく、このような形態と

すると、式（１）で表される化合物を新たに添加せずとも、晶析系中に含まれる式（１）で表される化合物の量が０．２０～１．００質量％となる場合もある。

[0027] 本発明では、初期状態で晶析系中に含まれるシクロヘキサントリカルボン酸無水物の量が、式（１）で表される化合物０．２０質量部超１．００質量部以下に対し、１０質量部以上であることが好ましく、１５質量部以上であることがより好ましく、２０質量部以上であることがさらに好ましく、また、５０質量部以下であることが好ましく、４０質量部以下であることがより好ましく、３０質量部以下であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、系内のシクロヘキサントリカルボン酸無水物量が低すぎることによる釜効率の低下を効果的に防止し、シクロヘキサントリカルボン酸無水物量が高すぎることによる結晶性状の変化に伴う含液率の悪化を効果的に防止することができる。

本発明では、また、初期状態で晶析系中に含まれる溶媒の量が、式（１）で表される化合物０．２０質量部超１．００質量部以下に対し、４０質量部以上であることが好ましく、５０質量部以上であることがより好ましく、６０質量部以上であることがさらに好ましく、また、９０質量部以下であることが好ましく、８５質量部以下であることがより好ましく、８０質量部以下であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、We t 晶の含液率をより低下させることができる。前記溶媒は、上述のとおり、２０℃で液体であるモノカルボン酸０～１００質量％と２０℃で液体であるモノカルボン酸の無水物１００～０質量％を含む溶媒全量を意味している。

[0028] なお、初期状態の晶析系中において、式（１）で表される化合物、シクロヘキサントリカルボン酸無水物および溶媒の合計は、８５質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることがさらに好ましく、９８質量％以上であることが一層好ましく、９９質量％以上であることがより一層好ましい。

また、本発明では、初期状態の晶析系中において、シクロヘキサントリカ

ルボン酸が存在していてもよい。

[0029] 式(1)で表される化合物、シクロヘキサントリカルボン酸無水物、溶媒、その他の成分について、それぞれ1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0030] <<晶析の反応条件>>

晶析の際の温度は、特に限定されないが、上記無水化工程の終了時の温度が、80～150℃であることが好ましく、90～140℃であることがより好ましく、95～130℃であることが特に好ましい。また、冷却温度（晶析終点温度）としては、特に限定されるものではないが、収率向上および操作効率の観点より、-10～50℃が好ましく、0～40℃がより好ましく、10～30℃が特に好ましい。冷却速度は、純度向上および時間効率の観点より、5～30℃/時間が好ましく、7～25℃/時間がより好ましく、7～20℃/時間がさらに好ましく、10～20℃/時間が特に好ましい。

さらに、晶析終点温度において、熟成を行うことが好ましい。熟成時間は、例えば、10分～2時間であることが好ましい。

晶析の際の温度（無水化工程の終了時の温度）と熟成の温度の差は、50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましい。前記温度の差の上限は、特に定めるものではないが、例えば、90℃以下とすることができる。

晶析は攪拌しながら行うことが好ましい。

[0031] <固液分離工程>

本発明の製造方法は、晶析後、母液と、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を分離することが好ましい。

例えば、晶析後の反応液をろ過によって、固体成分である結晶（W e t 晶）と、液体成分（母液）に分離することができる。ろ過温度は特に限定されるものではないが、-15～50℃が好ましく、-10～40℃がより好ま

しく、0～35℃が特に好ましい。

固液分離工程は、例えば、遠心分離機を用い、室温（例えば、20～40℃）で、遠心加速度450Gでろ液が無くなるまで回転することにより、分離できる。また、スラリー供給時は、回転速度を落とすこともできる。その後、固体（Wet結晶）の洗浄を実施することもできる。

分離した母液は、本発明の無水化工程において、配合する母液として好ましく用いることができる。すなわち、本発明で初期状態の晶析系に含まれる母液由来の成分は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を分離した後の母液に由来する。このように母液をリサイクルすることによって、得られるWet晶の含液率を低くできると共に、原料の節約も可能になる。

母液は、そのまま全量をリサイクルしてもよいし、母液の一部を排出してからリサイクルしてもよい。母液の一部を排出することにより、系内の不純物濃度や式（1）で表される化合物の濃度を調整することができる。

母液は、その60質量%以上をリサイクルすることが好ましく、65質量%以上をリサイクルすることがより好ましく、70質量%以上をリサイクルすることが一層好ましい。前記リサイクル量の上限は、100質量%であってもよいが、例えば90質量%以下、さらには80質量%以下でも十分に意義ある態様となる。

本発明では、母液をリサイクルしつつ、新たな原料の投入を行って連続的にシクロヘキサントリカルボン酸の無水化工程および晶析工程を行うことが好ましい。すなわち、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を分離した後の母液に、新たに、シクロヘキサントリカルボン酸および溶媒等を配合して、上述の割合となるように調整し、無水化工程後に晶析させる工程を、1回または2回以上含むことが好ましい。本発明では、前記工程を1～100回繰り返すことが好ましい。複数回のリサイクルを繰り返すことにより、晶析系中の式（1）で表される化合物の量が安定し、Wet晶の含液率をより安定的に低くすることが可能になる。

[0032] <乾燥>

本発明の製造方法は、さらに、分離したシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を乾燥することが好ましい。乾燥することにより、溶媒を完全に除去することができる。

乾燥温度は、50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましい。また、乾燥温度の上限は、140℃以下であることが好ましく、135℃以下であることがより好ましく、130℃であることがさらに好ましい。

乾燥時間は、乾燥温度や結晶のサイズにもよるが、0.5～15時間であることがより好ましい。

また減圧下で乾燥を実施してもよい。さらに、乾燥中に窒素等を供給することもできる。

乾燥機としては、特に制限はなく、静置式（棚式）乾燥機、回転式乾燥機などを用いることができるが、乾燥効率が高く、乾燥時間も短くできるという点から、回転式乾燥機を用いることが好ましい。回転式乾燥機としては、コニカルドライヤー、エバポレーターを挙げることができる。

乾燥は、例えば、5～100 mmHgの圧力下、60～100℃に加熱して乾燥させることができる。

[0033] ＜収率＞

本発明の結晶の製造方法では、収率を60mol%以上とすることができ、68mol%以上とすることもできる。収率の上限は100mol%が理想であるが、80mol%以下でも十分に実用レベルである。

[0034] ＜結晶＞

本発明の結晶は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を主成分とし、式（1）で表される化合物を0.025～0.1質量%含む結晶である。

このような結晶は、本発明の結晶の製造方法によって、得られる。また、本発明の結晶は、本発明の結晶の製造方法以外の方法で得られた結晶であっても、本発明の範囲に含まれることは言うまでもない。

本発明の結晶は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を主成分とする。

ここでの主成分とは、例えば、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の割合が80.0質量%以上であることをいい、90.0質量%以上であることが好ましく、95.0質量%以上であることがより好ましく、97質量部以上であることがさらに好ましく、98.0質量%以上であることが一層好ましく、98.5質量%以上であることがより一層好ましい。前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、シス体でも、トランス体でも、混合物であってもよい。本発明では、少なくともシス体を含んでいてもよく、この場合、シクロヘキサントリカルボン酸無水物におけるシス体の割合は、例えば、90.00質量%以上、95.00質量%以上、98.00質量%以上、99.00質量%以上とすることができる。上限としては、シス体の割合が100質量%以下であり、99.99質量%以下であってもよい。すなわち、シス体以外のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を少量（例えば、0質量%超0.05質量%以下の量）含んでいる態様も例示される。結晶は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

本発明の結晶は、式（1）で表される化合物を0.030質量%以上含むことが好ましく、0.035質量%以上含むことがより好ましく、0.045質量%以上含んでいてもよい。また、本発明の結晶は、式（1）で表される化合物を0.1000質量%以下含むことが好ましく、0.095質量%以下含むことがより好ましく、0.090質量%以下含むことがさらに好ましい。本発明の結晶は、式（1）で表される化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

本発明の結晶は、20℃における含液率が8.5質量%以下であることが好ましく、8.3質量%以下であることがより好ましく、8.0質量%以下であることがさらに好ましく、7.5質量%以下であることが一層好ましく、7.0質量%以下であることがより一層好ましい。また、含液率の下限は

、0質量%が理想であるが、1.0質量%以上であっても実用レベルである。含液率は後述する実施例に記載の方法に従って測定される。本発明の結晶は、特に、本発明の製造方法で得られたものであって、反応液から分離したシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶であって、後述する乾燥前の結晶（W e t 結晶）の含液率が上記範囲を満たすことが好ましい。W e t 晶では、通常その表面に液体が存在しているが、この液は、通常、晶析後の母液である。

式（1）で表される化合物の構造の好ましい範囲は、上記結晶の製造方法のところで述べた事項と同義であり、好ましい範囲も同様である。

本発明の結晶のサイズは、体積基準平均粒子径で20 μ m以上であることが好ましく、体積基準平均粒子径で50 μ m以上であることがより好ましい。このようなサイズとすると、結晶の含液率をより効果的に低くすることができる。上限値については、特に定めるものではないが、例えば、500 μ m以下が实际的である。

[0035] <用途>

本発明のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶は、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の硬化剤として用いることができる。具体的には、特開2013-112643号公報の段落0024～0029の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、本発明のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶は、ソルダーレジスト材料の酸変性剤として好ましく用いられる。具体的には、エポキシアクリレートなどのソルダーレジスト材料に酸基を付与するための変性剤として好ましく用いることができる。ソルダーレジスト材料は、プリント配線板や半導体パッケージ用回路基板に通常使用されるソルダーレジスト材料であればよく、限定されるものではない。例としては、アクリルエポキシ樹脂等からなる熱硬化性・光硬化性レジスト材料等が挙げられる。ソルダーレジスト材料の詳細は、特開2014-052599号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、本発明のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶は、上記の他、塗料、接着剤、成形品、半導体の封止剤用樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の原料や改質剤あるいは変性剤、可塑剤や潤滑油原料、医薬品中間体、塗料用樹脂原料、トナー用樹脂等の用途にも有用である。

実施例

[0036] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

本実施例において、MeHHPAは、4-メチル-1,2-シクロヘキサントリカルボン酸無水物を、H-TMAは、シクロヘキサントリカルボン酸を、H-TMA_nは、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を、H-TMA_n (cis体)は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物のシス体を、H-TMA_n (その他)は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物のシス体以外を示している。

[0037] <比較例1 (母液の製造)>

<<シクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造 (無水化工程)>>

シクロヘキサントリカルボン酸 (三菱ガス化学社製、製品名: H-TMA) に、酢酸 (JNC社製、99%工業用酢酸)、無水酢酸 (富士フイルム和光純薬社製、品番011-00271) を配合し、加熱無水化を行い、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を得た。

具体的には、4Lのステンレス製晶析槽へ、H-TMA (255.7g)、無水酢酸 (170.5g) および酢酸 (852.4g) を仕込み、攪拌を行いながら液温が100℃となるまで加熱した。液温が100℃となった時点 (定常状態になった時点) を反応開始とし1時間100℃で、反応を継続した。以下、得られたシクロヘキサントリカルボン酸無水物 (H-TMA_n (cis体) とH-TMA_n (その他) の両方を含むもの) を、H-TMA

n-Sと呼ぶ。収率は、65.67%、無水化率は99.65質量%であった。

[0038] <<晶析工程および固液分離工程>>

上記反応液の温度を100℃から10℃/時間の速度で低下させ、20℃に到達してから1時間熟成を行って晶析させた。

上記晶析した反応液を、遠心分離機を用い、遠心加速度450Gでろ液が出なくなるまで回転し、固体(We t 晶)と液体に分離した。

得られた固体をシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物の結晶(We t 晶)と認定した。結晶の収率は、65.67mol%であった。

得られたWe t 結晶について、後述するとおり含液率を測定した。分離した液(母液)については、後述する実施例で用いた。

含液率を測定したWe t 晶について、(130℃×12時間)の条件で乾燥して、Dry 晶を得た。

[0039] 上記反応液、すなわち晶析系の初期の各成分の量は、後述するGC(ガスクロマトグラフィー)分析およびLC(液体クロマトグラフィー)によって測定したところ、表1に示す通りであった。具体的には、分析に際し、後述の固液分離の方法に従って、We t 晶とWe t 晶以外の成分(液体)に分離した。We t 晶および液体について、それぞれ、以下の通り、分析を行った。その後、We t 晶と液体に含まれる各成分の量を合算し、各成分の量を算出した。

We t 晶および液体の分析に際しては、図2に示すように、GC分析によって、試料中のH-TMAおよびH-TMA nの合計量、およびMeHHPAを測定した。さらに、LC分析によって、H-TMAおよびH-TMA n中のH-TMAの量を測定し、H-TMA n-S(酸無水物の合計量)の量を算出した。

また、Dry 晶についても、後述するGC(ガスクロマトグラフィー)分析およびLC(液体クロマトグラフィー)によって測定したところ、表1に

示す通りであった。

[0040] <<GC分析方法・・試料中のH-TMAおよびH-TMA nの合計純度の定量>>

シクロヘキサントリカルボン酸（H-TMA（c i s体、その他）、H-TMA n-S）の合計量の純度（質量％）は、下記の条件で前処理した試料をガスクロマトグラフィー（GC）により分析を行い、以下の式に従って算出した。

GC純度（質量％）＝〔（H-TMAのピーク面積）÷（全ピーク（溶媒除く）の面積合計）〕×100

上記面積％を質量％として表記した。

<<<ガスクロマトグラフィー用の前処理条件>>>

（エステル化条件（リン酸トリメチル法））

下記の実施例および比較例で得られた試料（反応液に含まれるW e t 晶、反応液に含まれるW e t 晶以外の成分、または、D r y 晶）0.1 gを精秤し、そこへ沸騰石、トリエチルアンモニウムクロライド（和光1級）3 g、リン酸トリメチル（キシダ化学1級）10 mLを加え、その後、ヒーティングブロック（180℃）内で、90分間加熱、エステル化した。

反応後、室温まで冷却し試験管にクロロホルム15 mLを加えて溶解させ、全量を分液ロートに移し、純水100 mLを加えた。分液ロートを10分間振とう後、約5分間静置して液を二層分離させた。上層（水相）をスポイト等で吸引排出し、再び純水100 mLを加えた。分液ロートを10分間振とう後、約5分間静置して液を二層分離させた。下層のクロロホルム相を、濾紙（5 B）を通して採取し、GC分析に供した。

[0041] （エステル化条件（B F₃・M e O H法）・・H-TMAのc i s／t r a n s比率の定量）

1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸を含有する原料水溶液を試験管に0.60 g採取し、三フッ化ホウ素メタノール溶媒（東京化成工業社製）を10 mL加え、150℃のブロックヒーターで6分間加熱し、エステル

化処理を行った。反応終了後、クロロホルムを3 mL加え、水、0.5規定炭酸ナトリウム水溶液、水の順で分液処理を行い、得られたクロロホルム溶液をガスクロマトグラフィーにて分析に供した。(cis-H-TMA+cis-H-TMA_n):(trans-H-TMA+cis-H-TMA_n)については、面積百分率(単面法)で算出した。なお、GC分析では、H-TMAとH-TMA_nが同一ピークで検出される。このため、試料中のH-TMAとH-TMA_nの選択性(質量比)については、後述するLC分析で定量した。

[0042] <<<ガスクロマトグラフィー分析条件>>>

ガスクロマトグラフィー分析条件は、以下の通りである。

使用機器：ガスクロマトグラフィー Agilent HP-6890

カラム：DB-1 (長さ30 m、内径0.53 mm、膜厚1.5 μm)

検出器：FID (H₂ 30 mL/分、Air 300 mL/分)

キャリアガス：He (コンスタントフロー；平均線速38 cm/秒)

スプリット比：11

注入口温度：300℃

検出器温度：290℃

注入量：1.0 μL

OVEN (オープン) 温度：160℃で20分間保持した後、10℃/分で昇温して、280℃に到達してから、15分間保持した。

[0043] <<無水化率の測定>>

シクロヘキサントリカルボン酸(H-TMA)の無水化率は、試料を液体クロマトグラフィー(LC)により分析を行い、原料の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸を定量し、さらに以下のとおり、無水化率(質量%)を算出した。

無水化率(質量%) = 100 - 試料中のシクロヘキサントリカルボン酸(H-TMA)の量(質量%)

[0044] (液体クロマトグラフィー用の前処理条件)

試料 2 g を精秤し、脱水メタノール 100 mL を加えて加熱し、1 時間還流させてメチルエステル化反応を行い、液体クロマトグラフィー用試料として調製した。

なお、この前処理では、試料中の反応原料である 1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸はエステル化されない。

[0045] (液体クロマトグラフィー分析条件)

液体クロマトグラフィー分析条件は、以下の通りである。

液体クロマトグラフィー分析装置：LC-6AD (送液ユニット)、CTO-10A (恒温槽)、SCL-10A (UV)、SPD-10AV (UV-VIS 検出器)、SPD-M20A (PDA 検出器)

カラム：Shodex RSpak DE-413L

検出器：UV (210 nm)

溶離液組成：A 液＝アセトニトリル、B 液＝0.5%リン酸水溶液

モード：Binary gradient

流速：1.0 mL/分

恒温槽温度：35℃

溶離液の条件は、以下の通りである。分析時間 0～15 分は、A 液：B 液＝10：90 (体積比) とし、15～20 分で、A 液：B 液＝10：90 (体積比)～50：50 (体積比) にグラジエントをかけた。さらに、分析時間 20～25 分で、A 液：B 液＝50：50 (体積比)～80：20 (体積比) にグラジエントをかけた。そのまま、A 液：B 液＝80：20 (体積比) で 40 分まで保持した後、分析時間 40 分～50 分で、A 液：B 液＝80：20 (体積比)～10：90 (体積比) にグラジエントをかけ、A 液：B 液＝10：90 にて、70 分まで保持した。

[0046] なお、上記液体クロマトグラフィーでは、シクロヘキサントリカルボン酸を測定しており、絶対検量法により、試料中のシクロヘキサントリカルボン酸の量を定量し、シクロヘキサントリカルボン酸の試料中の質量割合を求め、これを 100 から差し引き、無水化率とした。

すなわち、試料 100 g に未反応のシクロヘキサントリカルボン酸が 2 g 含有されている場合には、無水化率は 98 % である。

[0047] H-TMA_n-S の純度は GC 純度へ無水化率を乗じることで算出した。

$$\text{H-TMA}_n\text{-S (質量\%)} = \text{H-TMA}_n\text{-S の GC 純度 (質量\%)} \times \text{無水化率 (質量\%)} \div 100$$

[0048] <<含液率の測定>>

上述の乾燥操作による質量減少から含液率を求めた。

$$\text{含液率 (\%)} = [(\text{Wet 晶の質量} - \text{Dry 晶の質量}) / (\text{Wet 晶の質量})] \times 100$$

ここでの Wet 晶の質量とは、遠心分離機を用い、遠心加速度 450 G でろ液が出なくなるまで回転した後の Wet 晶をいう。

[0049] <実施例 1>

上記比較例 1 で得られた母液のうち 76 質量%分に、H-TMA (255.7 g)、酢酸 (136.8 g)、無水酢酸 (129.9 g) を追加し反応を実施した。反応液の各成分は、上述の GC 分析によって算出した。

比較例 1 と同様の条件で晶析させた。シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物の収率は、70.24 mol % であった。

比較例 1 と同様に、固体液体分離し、Wet 晶の含液率を測定した。得られた結晶中の含液率は、8.09 質量%であった。また、得られた Dry 晶中の MeHPA の量は、0.045 質量%であった。Dry 晶中の各成分は、上述の GC 分析によって算出した。

[0050] <実施例 2～6>

比較例 1 にて得られた晶析母液を用いて、実施例 1 と同様の操作を行った結果を、表 1 (実施例 2～6。実施例 2 では実施例 1 の晶析母液を使用した。) に示す。

[0051]

[表1]

	反応/晶析バッチ数 母液の有無	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
		1	2	4	5	6	7	8
晶析系内 各成分の量	MeHHPA	無	有	有	有	有	有	有
	H-TMA(cis体)	質量%	0.20	0.36	0.44	0.45	0.48	0.47
	H-TMA _n (cis体)	質量%	0.07	0.05	0.02	0.00	0.04	0.00
	H-TMA _n (その他)	質量%	22.10	22.45	22.51	22.32	22.60	22.52
	溶媒(酢酸)	質量%	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
	溶媒(無水酢酸)	質量%	73.40	73.01	73.48	73.58	72.63	73.82
Dry晶中の成分	その他の成分	質量%	2.80	3.37	2.80	3.03	3.35	2.51
	その他の成分	質量%	1.40	0.74	0.71	0.58	0.87	0.64
	その他の成分	質量%	9.50	8.09	6.63	5.44	3.05	4.60
	その他の成分	mol%	65.67	70.24	70.06	69.92	69.89	70.12
	その他の成分	質量%	0.023	0.045	0.048	0.069	0.070	0.065
	その他の成分	質量%	0.50	0.35	0.19	0.00	0.31	0.00
Dry晶中の成分	H-TMA(cis体、その他)	質量%	99.01	99.08	99.16	99.40	98.73	99.18
	H-TMA _n (cis体)	質量%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	H-TMA _n (その他)	質量%	0.44	0.50	0.58	0.51	0.87	0.73
	その他の成分	質量%	0.44	0.50	0.58	0.51	0.87	0.73

[0052] 実施例 1 ～ 6 および比較例 1 のデータに基づき、図 3 および図 4 のグラフを作成した。図 3 は、晶析系の初期状態の Me H H P A の量とシクロヘキサンー 1, 2, 4 - トリカルボン酸ー 1, 2 - 無水物の結晶 (W e t 晶) 中の含液率の関係を示すグラフである。具体的には、横軸が、晶析系の初期 (晶析反応前) の Me H H P A の量 (単位 : 質量 %) であり、縦軸が、得られた W e t 晶中の含液率 (質量 %) を示している。図 4 は、D r y 晶中の Me H H P A の量と W e t 晶中の含液率の関係を示すグラフである。具体的には、横軸が、D r y 晶中の Me H H P A の量 (単位 : 質量 %) であり、縦軸が、得られた W e t 晶中の含液率 (質量 %) を示している。

[0053] 図 3 および図 4 から明らかなとおり、実施例 1 ～ 6 の場合、得られたシクロヘキサンー 1, 2, 4 - トリカルボン酸ー 1, 2 - 無水物の結晶 (W e t 晶) 中の含液率が低かった。また、得られたシクロヘキサンー 1, 2, 4 - トリカルボン酸ー 1, 2 - 無水物の結晶 (D r y 晶) 中には、0. 0 2 5 ～ 0. 1 質量 % の 4 - メチルー 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸無水物が含まれていた。

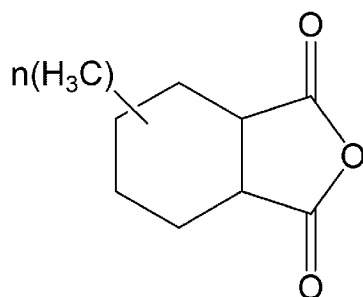
これに対し、比較例 1 の場合、得られたシクロヘキサンー 1, 2, 4 - トリカルボン酸ー 1, 2 - 無水物の結晶 (W e t 晶) 中の含液率が高かった。また、得られたシクロヘキサンー 1, 2, 4 - トリカルボン酸ー 1, 2 - 無水物の結晶 (D r y 晶) 中には、4 - メチルー 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸無水物はほとんど含まれていなかった。

請求の範囲

[請求項1] シクロヘキサントリカルボン酸無水物を、20℃で液体であるモノカルボン酸0～100質量%と前記20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物100～0質量%を含む溶媒（但し、前記モノカルボン酸とモノカルボン酸無水物の合計が100質量%を超えることは無い）が存在する晶析系で晶析させることを含むシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法であって、
 前記晶析系は、晶析開始時において、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の晶析後の母液由来の成分を含み、
 前記晶析系の晶析開始時の組成が下記式（1）で表される化合物0.20質量部超1.00質量部以下に対し、前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物5.0～49.9質量部および前記溶媒50～95.0質量部の割合となるように各成分を添加することを含み、
 前記晶析系を冷却して晶析させることを含む、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶の製造方法；

式（1）

[化1]



式（1）中、 n は0～4の整数である。

[請求項2] 前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物が、シクロヘキサノール-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物である、請求項1に記載の結晶の製造方法。

[請求項3] 前記式（1）で表される化合物において、 n が1～3の整数である、

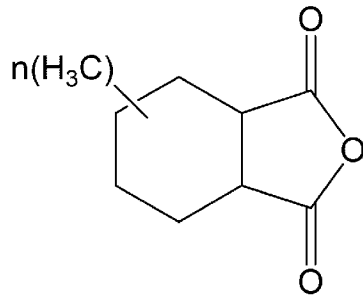
請求項 1 または 2 に記載の結晶の製造方法。

- [請求項4] 前記式 (1) で表される化合物が、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の結晶の製造方法。
- [請求項5] 前記溶媒が、20℃で液体であるモノカルボン酸50～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物0～50質量%を含む、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の結晶の製造方法。
- [請求項6] 前記モノカルボン酸が酢酸である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の結晶の製造方法。
- [請求項7] 前記晶析前に、シクロヘキサントリカルボン酸を、20℃で液体であるモノカルボン酸0～100質量%と20℃で液体であるモノカルボン酸の無水物100～0質量%を含む溶媒（但し、前記モノカルボン酸とモノカルボン酸無水物の合計が100質量%を超えることは無い）に添加して前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物を得ることを含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の結晶の製造方法。
- [請求項8] 前記晶析後、母液と、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を分離することを含む、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の結晶の製造方法。
- [請求項9] 前記分離したシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶を乾燥することを含む、請求項 8 に記載の結晶の製造方法。
- [請求項10] 前記分離したシクロヘキサントリカルボン酸無水物の結晶であって、乾燥前の結晶の下記式で表される含液率が8.5質量%以下である、請求項 9 に記載の結晶の製造方法：
- $$\text{含液率 (\%)} = [(\text{乾燥前の結晶の質量} - \text{乾燥後の結晶の質量}) / \text{乾燥前の結晶の質量}] \times 100$$
- 上記乾燥は、130℃で12時間加熱したことをいう。
- [請求項11] 前記結晶が、式 (1) で表される化合物を0.025～0.1質量%含む、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の結晶の製造方法。

[請求項12] シクロヘキサントリカルボン酸無水物を主成分とし、下記式（1）で表される化合物を0.025～0.1質量%含む、結晶；

式（1）

[化2]



式（1）中、nは0～4の整数である。

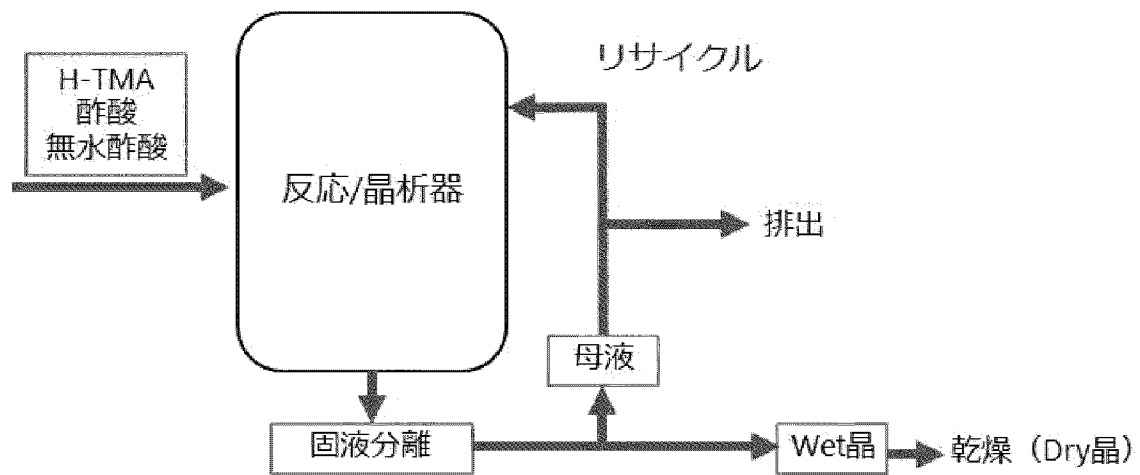
[請求項13] 前記結晶の下記式で表される含液率が9.4質量%以下である、請求項12に記載の結晶；

含液率（%）＝〔（乾燥前の結晶の質量－乾燥後の結晶の質量）／乾燥前の結晶の質量〕×100

上記乾燥は、130℃で12時間加熱したことをいう。

[請求項14] 請求項1～11のいずれか1項に記載の製造方法で得られた結晶である、請求項12または13に記載の結晶。

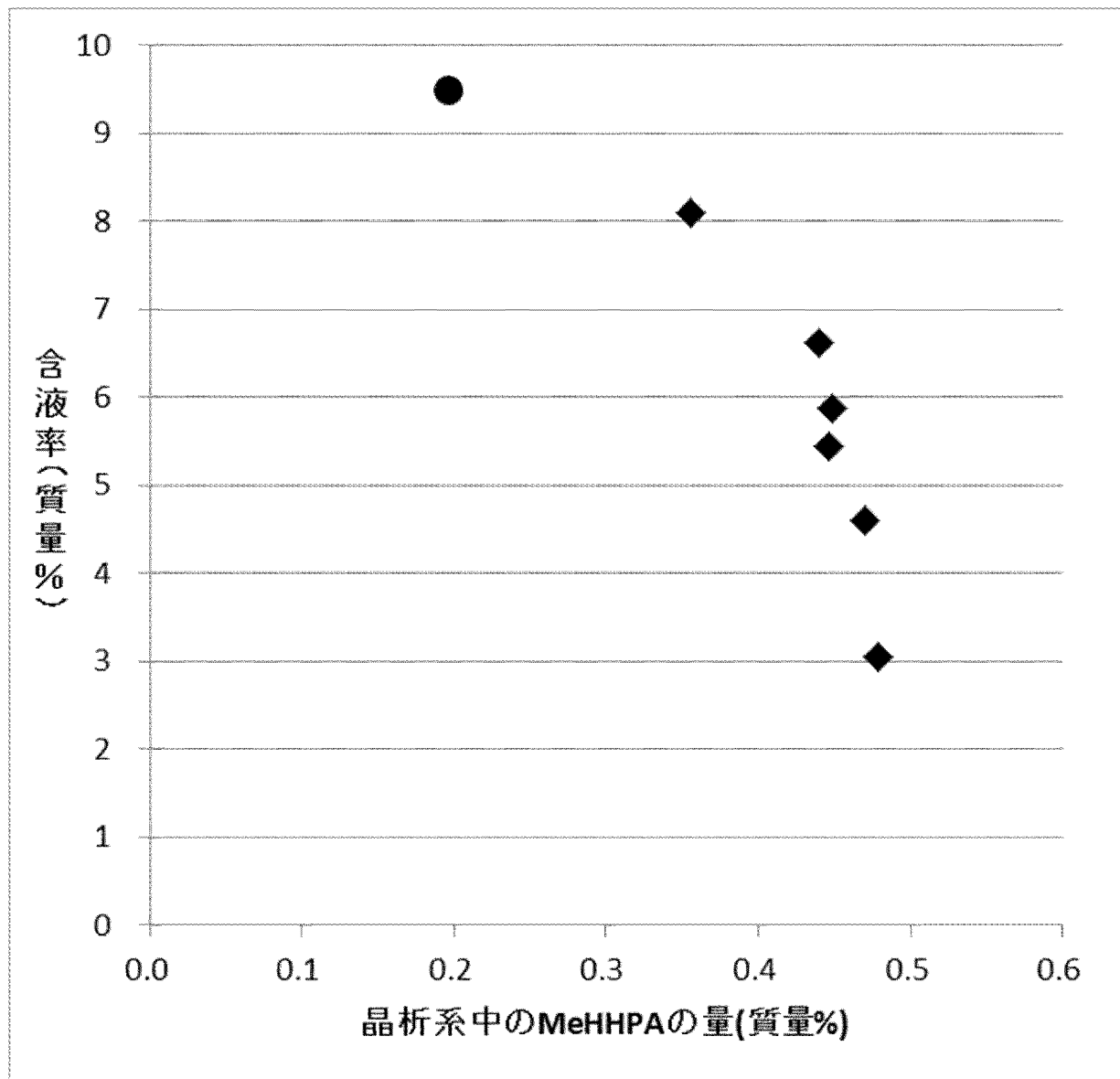
[図1]



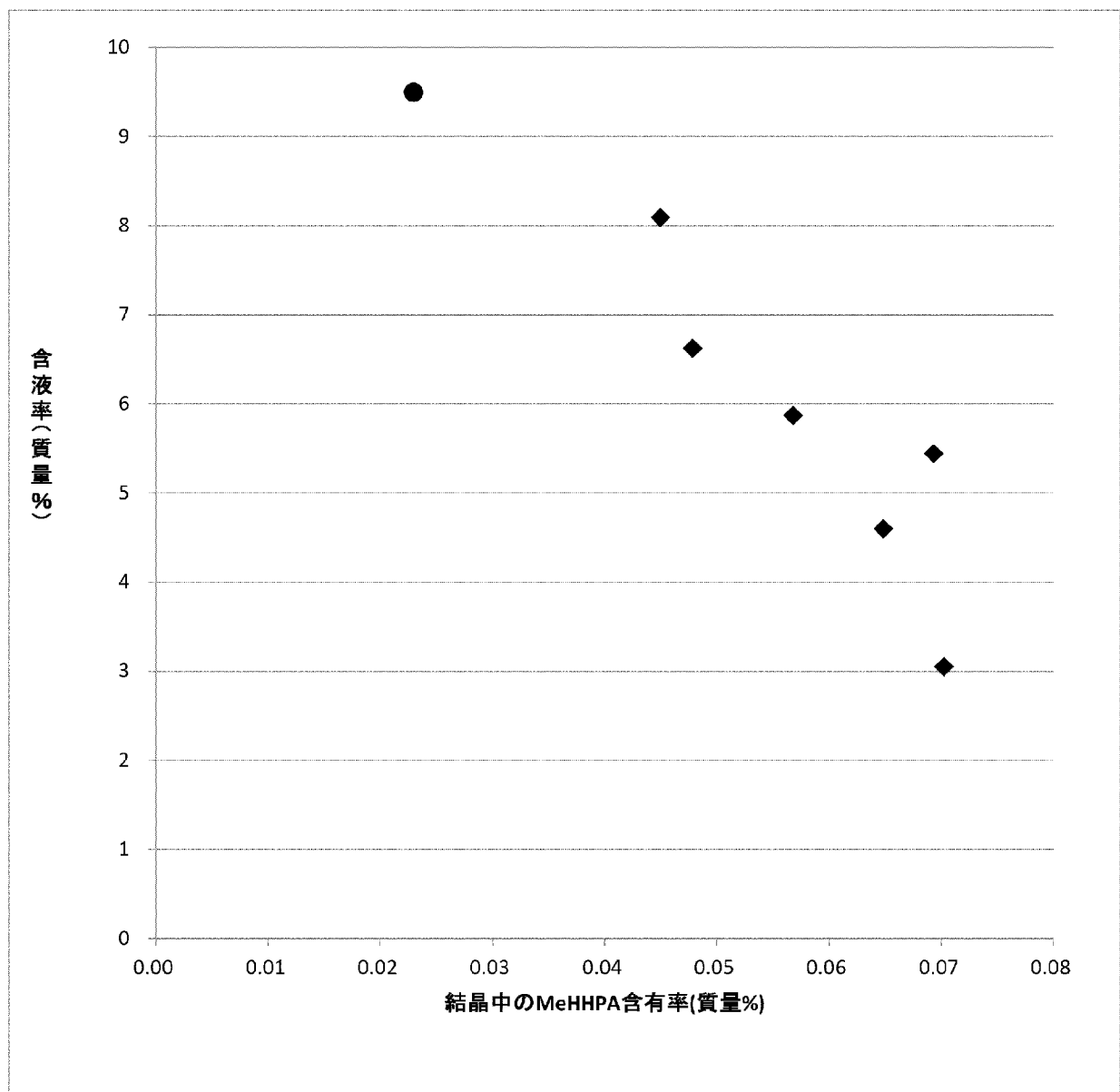
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C07D307/89 (2006.01) i

FI: C07D307/89 Z

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)

Int. Cl. C07D307/89

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

GApplus/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-286222 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.,	1-14
Y	INC.) 10 October 2003, claims, paragraphs [0013]-[0016], examples 18-35, claims, paragraphs [0013]-[0016], examples 32-35	1-14
Y	CN 101891721 A (CHANGZHOU SUNLIGHT PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 24 November 2010, examples 1-5, in particular, example 3	1-14
A	US 5412108 A (AMOCO CORPORATION) 02 May 1995, example 3	1-14
A	WO 2018/180696 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 04 October 2018, production example 2	1-14



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

“T” 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

03.02.2020

Date of mailing of the international search report

10.02.2020

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/JP2019/044241

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-056856 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 28 March 2013, entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/044241

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2003-286222 A	10.10.2003	JP 2009-57385 A US 2003/0149297 A1 claims, paragraphs [0019]-[0030], examples 18-35 EP 1323700 A1 TW 200301247 A KR 10-2003-0022754 A CN 1428324 A KR 10-2009-0024762 A KR 10-2009-0101144 A (Family: none)	
CN 101891721 A	24.11.2010	(Family: none)	
US 5412108 A	02.05.1995	(Family: none)	
WO 2018/180696 A1	04.10.2018	CN 110402243 A TW 201900589 A (Family: none)	
JP 2013-056856 A	28.03.2013		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 307/89(2006.01)i FI: C07D307/89 Z		
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（IPC）） C07D307/89		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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); CASREACT (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
X	JP 2003-286222 A (三菱瓦斯化学株式会社) 10.10.2003 (2003 - 10 - 10) 特許請求の範囲、段落[0013]-[0016]、実施例18-35	1-14
Y	特許請求の範囲、段落[0013]-[0016]、実施例32-35	1-14
Y	CN 101891721 A (CHANGZHOU SUNLIGHT PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 24.11.2010 (2010 - 11 - 24) 実施例1-5、特に、実施例3	1-14
A	US 5412108 A (AMOCO CORPORATION) 02.05.1995 (1995 - 05 - 02) 実施例3	1-14
A	WO 2018/180696 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 製造例2	1-14
A	JP 2013-056856 A (三菱瓦斯化学株式会社) 28.03.2013 (2013 - 03 - 28) 全文	1-14
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 03.02.2020		国際調査報告の発送日 10.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 早乙女 智美 4P 3759 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/044241

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2003-286222	A	10.10.2003	JP	2009-57385	A	
				US	2003/0149297	A1	
				特許請求の範囲、段落			
				[0019]-[0030]、実施例			
				18-35			
				EP	1323700	A1	
				TW	200301247	A	
				KR	10-2003-0022754	A	
				CN	1428324	A	
				KR	10-2009-0024762	A	
				KR	10-2009-0101144	A	
CN	101891721	A	24.11.2010	(ファミリーなし)			
US	5412108	A	02.05.1995	(ファミリーなし)			
WO	2018/180696	A1	04.10.2018	CN	110402243	A	
				TW	201900589	A	
JP	2013-056856	A	28.03.2013	(ファミリーなし)			