



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0162884
(43) 공개일자 2022년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 493/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 493/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7041597(분할)
(22) 출원일자(국제) 2015년01월16일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2021-7035096
원출원일자(국제) 2015년01월16일
심사청구일자 2021년10월27일
(85) 번역문제출일자 2022년11월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/051147
(87) 국제공개번호 WO 2015/108168
국제공개일자 2015년07월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-007186 2014년01월17일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시기가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2쵸메 5반 1코
(72) 발명자
시마다 준페이
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488만치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼
나이
곤도 미츠마사
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488만치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼
나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

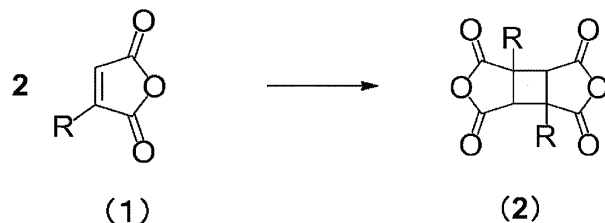
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 시클로부탄테트라카르복실산 유도체의 제조 방법

(57) 요약

폴리이미드 등의 원료로서 유용한, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물 유도체의 효율적 제조 방법의 제공. 하기 식 (1) 로 나타내는 무수 말레인 화합물을, 탄산디에스테르 용매 중에서 광 2 량화 반응시키는 것에 의한, 식 (2) 로 나타내는 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물 유도체의 제조 방법.

[화학식 1]



(식 중, R 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타낸다.)

명세서

청구범위

청구항 1

본원의 명세서에 기재된 모든 발명.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광학 재료용의 폴리이미드 등의 원료 모노머가 될 수 있는 지환식 테트라카르복실산 2 무수물의 제조법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 폴리이미드 수지는, 그 특징인, 높은 기계적 강도, 내열성, 절연성, 내용제성 등에 의해, 액정 표시 소자나 반도체에 있어서의 보호 재료, 절연 재료 등의 전자 재료로서 널리 사용되고 있다. 또한, 최근에는 광 도파로용 재료 등의 광 통신용 재료로서의 용도도 기대되고 있다.

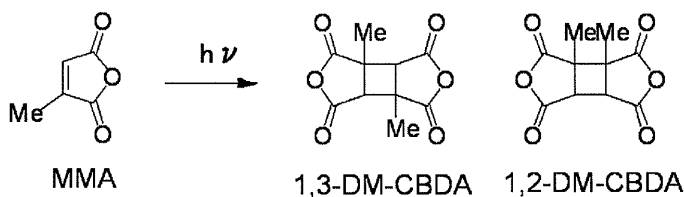
[0003] 최근, 이 분야의 발전은 눈부시고, 그에 대응하여, 사용되는 재료에 대해서도 점점 더 고도의 특성이 요구되게 되어 있다. 즉, 단순히 내열성, 내용제성이 우수할 뿐만 아니라, 용도에 따른 성능을 다수 겸비하는 것이 기대되고 있다.

[0004] 그러나, 특히, 전체 방향족 폴리이미드 수지에 있어서는, 진한 호박색을 나타내어 착색되기 때문에, 높은 투명성이 요구되는 용도에 있어서, 문제를 가지고 있다.

[0005] 한편, 투명성을 실현하는 하나의 방법으로는, 지환식 테트라카르복실산 2 무수물과 방향족 디아민의 중축합 반응에 의해 폴리이미드 전구체를 형성하고, 당해 전구체를 이미드화하여 폴리이미드를 제조하면, 비교적 착색이 적고, 고투명성의 폴리이미드가 얻어지는 것은 알려져 있다 (특허문헌 1 및 2 참조).

[0006] 종래, 알킬시클로부탄산 2 무수물의 합성에 있어서는, 하기의 스킴으로 나타내는 바와 같이, 시트라콘산 무수물 (MMA 라고 약기한다) 의 광 2 량화 반응에 의해, 1,3-디메틸시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물 (1,3-DM-CBDA 라고 약기한다) 과 1,2-디메틸시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물 (1,2-DM-CBDA 라고 약기한다) 의 혼합물이 얻어진다 (특허문헌 3 참조).

[0007] [화학식 1]



[0008]

[0009] 한편, 1,3-DMCBDA 와 1,2-DMCBDA 를 대비한 경우, 대칭성이 높은 구조를 갖는 전자의 1,3-DMCBDA 가, 후자의 1,2-DMCBDA 보다 분자량이 높은 폴리이미드를 제조할 수 있어, 보다 유용성이 높은 것이 알려져 있다.

[0010] 그러나, 특허문헌 3 에는, 1,3-DMCBDA 와 1,2-DMCBDA 의 혼합물이 얻어지는 것은 기재되어 있지만, 유용성이 높은 이성체인, 전자의 1,3-DMCBDA 를 선택적으로, 또한 고수율로 제조하는 것에 대한 기재는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 평2-24294호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 소58-208322호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평4-106127호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은, 하기 식 (1) 로 나타내는 무수 말레산 화합물을 광 2 량화 반응시켜, 고풍 반응 효율로, 또한 고수율로, 대칭성이 높은 구조를 갖는 이성체인, 1,3-디알킬-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물 (이하, 1,3-DACBDA 라고도 한다) 유도체를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것에 있다.

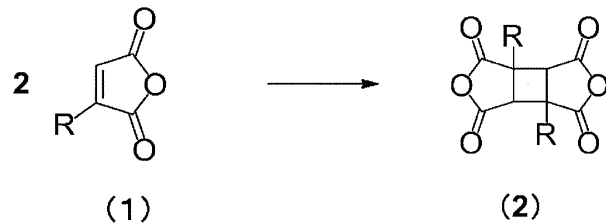
과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 진행시킨 결과, 특정한 용매를 사용한 경우, 대칭성이 높은 구조를 갖는 이성체인, 1,3-DACBDA 유도체의 선택성이 향상되고, 고수율로 제조할 수 있는 것을 알아냈다.

[0014] 본 발명은, 이러한 신규의 지견에 기초하는 것으로서, 하기의 요지를 갖는다.

[0015] 1. 하기 식 (1) 로 나타내는 무수 말레산 화합물을, 탄산디에스테르 용매 중에서 광 2 량화 반응시키는 것을 특징으로 하는, 식 (2) 로 나타내는 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물 유도체의 제조 방법.

[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] (식 중, R 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타낸다.)

[0019] 2. R 이 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기인, 상기 1 에 기재된 제조 방법.

[0020] 3. 탄산디에스테르가, 탄산의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬의 디에스테르인, 상기 1 또는 2 에 기재된 제조 방법.

[0021] 4. 탄산디에스테르가, 탄산디메틸 또는 탄산디에틸인, 상기 1 ~ 3 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0022] 5. 용매가, 포름산메틸, 포름산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산 n-프로필, 프로피온산 i-프로필, 에틸렌글리콜디포르메이트, 또는 에틸렌글리콜디아세테이트인 탄산디에스테르 이외의 용매를 함유하는, 상기 4 에 기재된 제조 방법.

[0023] 6. 반응에 사용하는 전체 용매의 사용량이, 무수 말레산 화합물에 대하여 3 ~ 300 질량 배인, 상기 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0024] 7. 반응에 사용하는 전체 용매의 사용량이, 무수 말레산 화합물에 대하여 3 ~ 10 질량 배인, 상기 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0025] 8. 증감제를 사용하는, 상기 1 ~ 7 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0026] 9. 증감제가, 벤조페논, 벤즈알데하이드, 전자 구인성기가 치환한 벤조페논, 전자 구인성기가 치환한 아세토펜, 전자 구인성기가 치환한 벤즈알데하이드 또는 안트라퀴논인, 상기 8 에 기재된 제조 방법.

[0027] 10. 상기 전자 구인성기가, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 요오드기, 니트로기, 시아노기, 및 트리플루오로 메틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 상기 9 에 기재된 제조 방법.

[0028] 11. 전자 구인성기의 수가 1 ~ 5 인, 상기 9 또는 10 에 기재된 제조 방법.

[0029] 12. 증감제의 사용량이, 무수 말레산 화합물에 대하여 0.1 ~ 20 몰% 인, 상기 8 ~ 11 중 어느 하나에 기재된

제조 방법.

[0030] 13. 반응 온도가, 0 ~ 20 °C 인, 상기 1 ~ 12 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

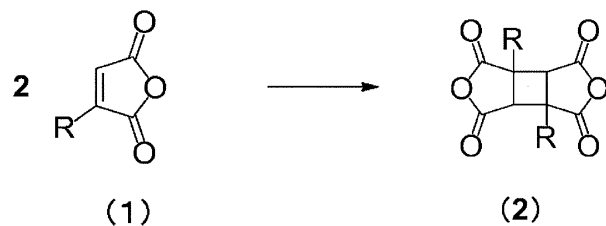
[0031] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 무수 말레산 화합물의 광 2 량화 반응에 의한 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물 유도체의 제조에 있어서, 1,3-디알킬시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물의 선택성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0033] 식 (1) 로 나타내는 무수 말레산 화합물의 광 2 량화 반응에 의한 식 (2) 로 나타내는 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산-1,2 : 3,4-2 무수물 유도체의 제조 방법은, 하기의 반응 스킴으로 나타낸다.

[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] 식 중, R 은, 탄소수가 1 ~ 20, 보다 바람직하게는 1 ~ 12, 특히 바람직하게는 1 ~ 6 인 알킬기를 나타낸다.

[0037] 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로는, 직사슬 혹은 분기형의 포화 알킬기, 또는 직사슬형 또는 분기형의 불포화 알킬기의 어느 것이어도 된다.

[0038] 그 구체예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, 1-메틸-n-부틸, 2-메틸-n-부틸, 3-메틸-n-부틸, 1,1-디메틸-n-프로필, n-헥실, 1-메틸-n-펜틸, 2-메틸-n-펜틸, 1,1-디메틸-n-부틸, 1-에틸-n-부틸, 1,1,2-트리메틸-n-프로필, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-도데실, n-에이코실 등의 포화 알킬기, 1-메틸비닐, 2-알릴, 1-에틸비닐, 2-메틸알릴, 2-부테닐, 2-메틸-2-부테닐, 3-메틸-2-부테닐, 3-메틸-3-부테닐, 2-헥세닐, 4-메틸-3-펜테닐, 4-메틸-4-펜테닐, 2,3-디메틸-2-부테닐, 1-에틸-2-펜테닐, 3-도데세닐, 프로파르길, 3-부티닐, 3-메틸-2-프로피닐, 9-데시닐 등의 불포화 알킬기를 들 수 있다.

[0039] 또한, n 은 노르말을, i 는 이소를, s 는 세컨더리를, t 는 터서리를, 각각 나타낸다.

[0040] 식 (1) 로 나타내는 무수 말레산 화합물의 일례로는, 무수 시트라콘산, 2-에틸 무수 말레산, 2-이소프로필 무수 말레산, 2-n-부틸 무수 말레산, 2-t-부틸 무수 말레산, 2-n-펜틸말레산 무수물, 2-n-헥실말레산 무수물, 2-n-헵틸말레산 무수물, 2-n-옥틸말레산 무수물, 2-n-노닐말레산 무수물, 2-n-데실말레산 무수물, 2-n-도데실말레산 무수물, 2-n-에이코실말레산 무수물, 2-(1-메틸비닐)말레산 무수물, 2-(2-알릴)말레산 무수물, 2-(1-에틸비닐)말레산 무수물, 2-(2-메틸알릴)말레산 무수물, 2-(2-부테닐)말레산 무수물, 2-(2-헥세닐)말레산 무수물, 2-(1-에틸-2-펜테닐)말레산 무수물, 2-(3-도데세닐)말레산 무수물, 2-프로파르길말레산 무수물, 2-(3-부티닐)말레산 무수물, 2-(3-메틸-2-프로피닐)말레산 무수물, 2-(9-데시닐)말레산 무수물 등을 들 수 있다.

[0041] 광 반응이 효율적으로 진행되는 점에서, 이들 중에서는 무수 시트라콘산, 2-에틸 무수 말레산, 2-이소프로필 무수 말레산, 2-n-부틸 무수 말레산, 2-t-부틸 무수 말레산, 2-n-펜틸말레산 무수물, 2-n-헥실말레산 무수물, 2-n-헵틸말레산 무수물, 2-n-옥틸말레산 무수물, 2-n-노닐말레산 무수물, 2-n-데실말레산 무수물, 또는 2-n-도데실말레산 무수물 등이 바람직하고, 무수 시트라콘산, 2-에틸 무수 말레산, 2-이소프로필 무수 말레산, 2-n-부틸 무수 말레산, 2-t-부틸 무수 말레산, 2-n-펜틸말레산 무수물, 또는 2-n-헥실말레산 무수물 등이 보다 바람직하다.

[0042] 본 광 반응에서 중요한 역할을 하고 있는 것이 반응 용매인데, 반응 용매는, 탄산디에스테르이다. 탄산디에스테르로는, 그 중에서도, 탄산의 탄소수가 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 1 ~ 3, 특히 바람직하게는 1 또는 2 인 알킬디에스테르가 바람직하다. 구체적으로는, 탄산디메틸 또는 탄산디에틸이 바람직하고,

탄산디메틸이 특히 바람직하다.

- [0043] 본 발명에서는, 탄산디에스테르와, 탄산디에스테르 이외의 부용매를 병용할 수도 있다. 그러한 용매로는, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산 n-프로필, 포름산 i-프로필, 포름산 n-부틸, 포름산 i-부틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산 n-프로필, 프로피온산 i-프로필, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 i-부틸, 에틸렌글리콜디포르메이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜디프로피오네이트 등을 들 수 있다.
- [0044] 이들 중에서, 보다 바람직한 용매는, 포름산메틸, 포름산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산 n-프로필, 프로피온산 i-프로필, 에틸렌글리콜디포르메이트, 에틸렌글리콜디아세테이트 등이고, 가장 바람직한 용매는, 아세트산에틸이다.
- [0045] 탄산디에스테르를 용매로서 사용하는, DACBDA 유도체의 제조 방법의 우수한 특징은, 원료인 무수 말레산 화합물의 용해도가 높음에도 불구하고, 생성된 CBDA 화합물의 용해도가 낮고, 결정으로서 석출되기 때문에, DACBDA 화합물로부터의 무수 말레산 화합물에 대한 역반응이나 올리고머 생성 등의 부반응을 억제할 수 있는 것이다.
- [0046] 용매의 사용량은, 무수 말레산 화합물에 대하여 3 ~ 300 질량 배, 보다 바람직하게는 3 ~ 250 질량 배이다.
- [0047] 또한, 반응 용매의 사용량은 반응을 빠르게 하고자 하는 경우나, 생성물의 수량을 많게 하고자 하는 경우에는 적은 것이 바람직하고, 예를 들어, 무수 말레산 화합물의 농도가 진해지면, 반응이 빨라져, 얻어지는 생성물의 수량이 많아진다. 따라서, 반응을 빠르게 하고자 하는 경우나, 생성물의 수량을 많게 하고자 하는 경우에는, 용매의 사용량은 무수 말레산 화합물에 대하여 3 ~ 10 질량 배가 바람직하다.
- [0048] 본 광 반응에서는, 광의 파장이 200 ~ 400 nm, 보다 바람직하게는 250 ~ 350 nm, 특히 바람직하게는 280 ~ 330 nm 이다. 광원으로는, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 크세논 램프, 무전극 램프, 발광 다이오드 등이, 특이적으로 고수율로 CBDA 유도체 화합물을 부여하는 점에서 바람직하다. 그 중에서도, 고압 수은등, 초고압 수은등, 또는 발광 다이오드가 바람직하다.
- [0049] 또한, 광 화학 반응 장치로서, 광원 냉각관을 석영 유리로부터 파이렉스 (등록상표) 유리로 바꿈으로써, 광원 냉각관에 대한 착색 폴리머 부착이나 불순물이 감소하고, CBDA 유도체 화합물의 수율 개선을 볼 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0050] 반응 온도는, 고온이 되면 중합물이 부생하고, 또한 저온이 되면 무수 말레산 화합물의 용해도가 저하하여 생산 효율이 감소하는 점에서, -20 ~ 80 ℃ 에서 실시하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 -10 ~ 50 ℃ 이다. 특히, 0 ~ 20 ℃ 의 온도 범위에서는, 부생물의 생성이 대폭 억제되어, 높은 선택률 및 수율로 CBDA 유도체 화합물이 얻어진다.
- [0051] 반응 시간은, 무수 말레산 화합물의 양, 광원의 종류, 조사량 등에 따라서도 바뀌지만, 미반응의 무수 말레산 화합물이 0 ~ 40 %, 바람직하게는 0 ~ 10 % 에 이를 때까지의 시간 동안 실시할 수 있다.
- [0052] 반응 시간은, 구체적으로는, 광원으로서 고압 수은등 또는 발광 다이오드를 이용하고, 반응 용매로서 탄산디메틸 또는 아세트산에틸을 이용하고, 증감제로서 4,4'-디플루오로벤조페논 또는 4,4'-디클로로벤조페논을 이용하여, 0 ~ 20 ℃ 의 반응 온도 범위의 조건하에서는, 통상적으로, 1 ~ 200 시간, 바람직하게는 1 ~ 100 시간, 더욱 바람직하게는, 1 ~ 60 시간이다.
- [0053] 또한, 전화율은 가스 크로마토그래피 등으로 반응액을 분석함으로써, 구할 수 있다.
- [0054] 반응 시간이 길어져, 무수 말레산 화합물의 전화율이 높아지고, CBDA 유도체 화합물의 석출량이 많아지면, 생성된 CBDA 유도체 화합물이, 광원 냉각관의 외벽 (반응액측) 에 부착되기 시작하고, 분해 반응의 병발에 의한 결정의 착색화, 광 효율 (단위 전력 x 시간 당의 수율) 의 저하가 보인다. 따라서, 무수 말레산 화합물의 전화율을 높이기 위해서, 1 배치로 장시간 가하는 것은, 실용상, 생산 효율의 저하를 수반하여 바람직하지 않다.
- [0055] 또한, 반응은 배치식 또는 유통식으로 실시하는 것이 가능하지만, 배치식이 바람직하게 사용된다.
- [0056] 또한, 반응시의 압력은, 상압이어도 되고 가압이어도 되고, 어느 것이어도 상관없다. 바람직하게는, 상압이다.
- [0057] 또한, 본 발명의 제조 방법은, 증감제를 첨가하여 실시할 수도 있다. 증감제로는, 벤조페논, 벤즈알데하이드, 안트라퀴논, 전자 구인성기가 치환한 벤조페논, 전자 구인성기가 치환한 아세토펜, 전자 구인성기가 치환

한 벤즈알데하이드 등을 들 수 있다.

- [0058] 전자 구인성기로는, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 요오드기, 니트로기, 시아노기, 및 트리플루오로메틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있고, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 시아노기, 및 트리플루오로메틸기 등이 바람직하다. 특히 바람직한 전자 구인성기로는, 플루오로기 또는 클로로기이다.
- [0059] 전자 구인성기의 수로는, 1 ~ 10 개이지만, 1 ~ 5 개가 바람직하고, 본 발명의 효과의 점에서, 1 ~ 3 개가 바람직하다.
- [0060] 전자 구인성기의 치환 위치로는, 카르보닐기에 대하여 오르토 위치, 메타 위치, 파라 위치를 들 수 있지만, 오르토 위치 또는 파라 위치가 바람직하다.
- [0061] 전자 구인성기의 수가 2 이상인 경우에는, 전자 구인성기는 동일해도 되고, 각각 상이한 것이어도 된다. 또한, 오르토 위치에 치환한 2 개의 전자 구인성기가 하나가 되어 카르보닐기를 형성하는 경우 (안트라퀴논) 여도 된다.
- [0062] 벤조페논 및 전자 구인성기가 치환한 벤조페논의 구체예로는, 벤조페논, 2-플루오로벤조페논, 3-플루오로벤조페논, 4-플루오로벤조페논, 2-클로로벤조페논, 3-클로로벤조페논, 4-클로로벤조페논, 2-시아노벤조페논, 3-시아노벤조페논, 4-시아노벤조페논, 2-니트로벤조페논, 3-니트로벤조페논, 4-니트로벤조페논, 2,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디플루오로벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디브로모벤조페논, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤조페논, 3,4'-디니트로벤조페논, 3,3'-디니트로벤조페논, 4,4'-디니트로벤조페논, 2-클로로-5-니트로벤조페논, 1,3-비스(4-플루오로벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-클로로벤조일)벤젠, 2,6-디벤조일벤조니트릴, 1,3-디벤조일-4,6-디니트로벤젠, 안트라퀴논 등을 들 수 있다.
- [0063] 이들 중에서는, 4,4'-디플루오로벤조페논, 또는 4,4'-디클로로벤조페논 등이 바람직하다.
- [0064] 아세토페논 및 전자 구인성기가 치환한 아세토페논의 구체예로는, 아세토페논, 2'-플루오로아세토페논, 3'-플루오로아세토페논, 4'-플루오로아세토페논, 2'-클로로아세토페논, 3'-클로로아세토페논, 4'-클로로아세토페논, 2'-시아노아세토페논, 3'-시아노아세토페논, 4'-시아노아세토페논, 2'-니트로아세토페논, 3'-니트로아세토페논, 4'-니트로아세토페논, 2',4'-디플루오로아세토페논, 3',4'-디플루오로아세토페논, 2',4'-디클로로아세토페논, 3',4'-디클로로아세토페논, 4'-클로로-3'-니트로아세토페논, 4'-브로모-3'-니트로아세토페논, 4'-플루오로-3'-니트로아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0065] 이들 중에서는, 4'-플루오로아세토페논, 4'-클로로아세토페논, 2',4'-디플루오로아세토페논, 3',4'-디플루오로아세토페논, 2',4'-디클로로아세토페논, 또는 3',4'-디클로로아세토페논 등이 바람직하다.
- [0066] 벤즈알데하이드 및 전자 구인성기가 치환한 벤즈알데하이드로는, 벤즈알데하이드, 2-플루오로벤즈알데하이드, 3-플루오로벤즈알데하이드, 4-플루오로벤즈알데하이드, 2-클로로벤즈알데하이드, 3-클로로벤즈알데하이드, 4-클로로벤즈알데하이드, 2-시아노벤즈알데하이드, 3-시아노벤즈알데하이드, 4-시아노벤즈알데하이드, 2-니트로벤즈알데하이드, 3-니트로벤즈알데하이드, 4-니트로벤즈알데하이드, 2,4-디플루오로벤즈알데하이드, 3,4-디플루오로벤즈알데하이드, 2,4-디클로로벤즈알데하이드, 3,4-디클로로벤즈알데하이드, 2-클로로-5-니트로벤즈알데하이드, 4-클로로-2-니트로벤즈알데하이드, 4-클로로-3-니트로벤즈알데하이드, 5-클로로-2-니트로벤즈알데하이드, 2-플루오로-5-니트로벤즈알데하이드, 4-플루오로-3-니트로벤즈알데하이드, 5-플루오로-2-니트로벤즈알데하이드 등을 들 수 있다.
- [0067] 이들 중에서는, 4-플루오로벤즈알데하이드, 4-클로로벤즈알데하이드, 2,4-디플루오로벤즈알데하이드, 3,4-디플루오로벤즈알데하이드, 2,4-디클로로벤즈알데하이드, 또는 3,4-디클로로벤즈알데하이드 등이 바람직하다.
- [0068] 사용하는 증감제의 양은, 광 반응 속도가 가속하는 양이면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 무수 말레산 화합물에 대하여 0.1 ~ 20 몰%, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 5 몰% 이다.
- [0069] 증감제는, 상기의 벤조페논 유도체, 아세토페논 유도체, 또는 벤즈알데하이드 유도체를 각각 단독으로, 혹은, 이들의 1 종 이상을 공존시켜 사용해도 되지만, 반응 후의 처리의 용이함으로부터는, 단독으로의 사용이 바람직하다.
- [0070] 목적 화합물은, 광 반응 후, 반응액 중의 석출물을 여과하고, 여과 채취물을 유기 용매에서 세정한 후, 감압 건조시킴으로써 얻어진다.
- [0071] 여과 채취물의 세정에 사용하는 유기 용매의 양은, 반응조 내에 잔존한 석출물을 여과기에 이송할 수 있는 양이

면 되는데, 유기 용매의 양이 많은 경우에는 목적물이 여과액으로 이행하게 되어 회수율이 저하한다. 이 때문에, 여과 채취물의 세정에 사용하는 유기 용매의 양은, 반응에 사용한 무수 말레산 화합물에 대하여, 0.5 ~ 10 중량 배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 2 중량 배이다.

[0072] 여과 채취물의 세정에 사용하는 유기 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 생성물의 용해도가 높은 용매의 사용은, 목적 화합물이 여과액으로 이행하게 되어 회수율이 저하하기 때문에 바람직하지 않다. 이 때문에, 여과 채취물의 세정에 사용하는 유기 용매로는, 광 2 량화 반응에 사용하는 반응 용매인, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산 n-프로필, 포름산 i-프로필, 포름산 n-부틸, 포름산 i-부틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산 n-프로필, 프로피온산 i-프로필, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 i-부틸, 에틸렌글리콜디포르메이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜디프로피오네이트, 탄산디메틸, 탄산디에틸 등이나 생성물을 용해시키지 않고, 생성물과 반응하지 않는 용매, 예를 들어, 톨루엔, 헥산, 헵탄, 아세토니트릴, 아세톤, 클로로포름, 무수 아세트산이나 이들의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아세트산에틸, 탄산디메틸, 무수 아세트산 등이 바람직하고, 보다 바람직하게는 아세트산에틸 또는 탄산디메틸이다.

[0073] 실시예

[0074] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 또한, 실시예에서 사용한 분석법은 이하와 같다.

[0076] <GC 분석 조건>

[0077] 장치 : GC-2010 Plus (SHIMADZU 사 제조),

[0078] 칼럼 : DB-1 (지엘 사이언스사 제조) 0.25 mm × 30 m, 막 두께 0.25 μm,

[0079] 캐리어 가스 : He, 검출기 : FID, 시료 주입량 : 1 μl, 주입구 온도 : 160 °C, 검출기 온도 : 220 °C, 칼럼 온도 : 70 °C (20 min) - 40 °C/min - 220 °C (15 min), 스플릿비 : 1 : 50, 내부 표준 물질 : 락트산부틸.

[0080] <¹H NMR 분석 조건>

[0081] 장치 : 푸리에 변감형 초전도 핵자기 공명 장치 (FT-NMR) INOVA-400 (Varian 사 제조) 400 MHz,

[0082] 용매 : DMSO-d₆, 내부준 물질 : 테트라메틸실란 (TMS).

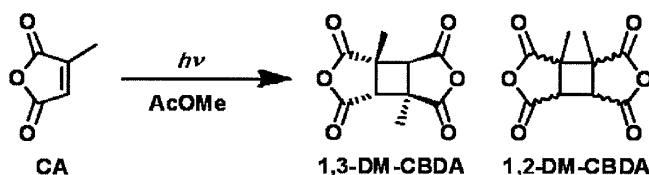
[0083] <용점 분석 조건>

[0084] 장치 : DSC1 (메틀러·톨레도사 제조),

[0085] 온도 : 35 °C - 5 °C/min - 400 °C, 팬 : Au (밀폐).

[0086] 비교예 1

[0087] [화학적식 4]



[0088]

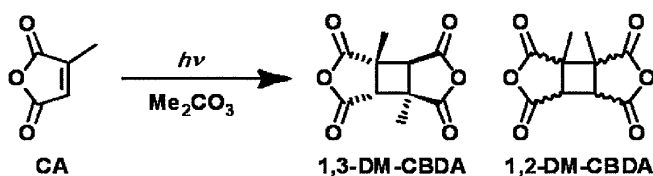
[0089] 질소 분위기하, 30 ml 파이렉스 (등록상표) 유리제 시험관에, 시트라콘산 무수물 (CA) 0.10 g (0.89 mmol), 및 아세트산메틸 20 g (270 mmol, 시트라콘산 무수물 (CA) 에 대하여 200 wt 배) 을 주입하고, 마그네틱 스테러로 교반시켜 용해시켰다. 그 후, 5 - 10 °C 에서 교반하면서, 100 W 고압 수은등을 4 시간 조사하였다. 조사 후에 반응액을 가스 크로마토그래피로 정량 분석한 결과, 시트라콘산 무수물 (CA) 의 잔존율은 29.9 % 였다. 또한, 반응기 중의 반응액을 2 g 채취하고, 이배퍼레이터로 70 - 80 Torr 에서 용매 증류 제거하였다. 얻어진 미정제물은, ¹H NMR 해석에 의해, 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 를 포함하는 혼합물 (1,3-DM-CBDA : 1,2-DM-CBDA = 42.6 : 57.4) 인 것을 확인하였다.

[0090] ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm) (1,3-DM-CBDA) : 1.38 (s, 6H), 3.89 (s, 2H).

[0091] ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm) (1,2-DM-CBDA) : 1.37 (s, 6H), 3.72 (s, 2H).

[0092] 실시예 1

[0093] [화학식 5]



[0094]

[0095] 질소 분위기하, 30 ml 파이렉스 (등록상표) 유리제 시험관에, 시트라콘산 무수물 (CA) 0.10 g (0.89 mmol), 및 탄산디메틸 20 g (222 mmol, 시트라콘산 무수물 (CA) 에 대하여 200 wt 배) 을 주입하고, 마그네틱 스테러로 교반시켜 용해시켰다. 그 후, 15 - 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하면서, 100 W 고압 수은등을 4 시간 조사하였다. 조사 후에 반응액을 가스 크로마토그래피로 정량 분석한 결과, 시트라콘산 무수물 (CA) 의 잔존율은 26.2 % 였다. 또한, 반응기 중의 반응액을 2 g 채취하고, 이배퍼레이터로 70 - 80 Torr 에서 용매 증류 제거하였다. 얻어진 미정제물은, ^1H NMR 해석에 의해, 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 를 포함하는 혼합물 (1,3-DM-CBDA : 1,2-DM-CBDA = 48.3 : 51.7) 인 것을 확인하였다.

[0096] 비교예 2 ~ 28, 및 실시예 2

[0097] 일련의 조작은 비교예 1 과 동일하게, 각 용매를 시트라콘산 무수물 (CA) 에 대하여 200 wt 배 첨가하여 실시하고, 비교예 1 과 동일한 방법으로, 시트라콘산 무수물 (CA) 의 잔존율, 및 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 의 생성비 (1,3-DM-CBDA : 1,2-DM-CBDA) 를 산출하였다.

[0098] 용매, 온도, 부생물량 및 결과를 이하의 표에 나타낸다. 또한, 여기서 얻어진 반응액의 시트라콘산 무수물의 잔존율, 및 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 의 생성비를 산출하고, 비교예 1 및 실시예 1 에서 얻어진 결과와 함께 표에 나타낸다. 또한, 표 중의 반응 속도는, 사용한 시트라콘산의 몰수와, 4 시간 반응시킨 시점에서 시트라콘산의 잔존율로부터 계산하였다.

표 1

	용매	온도 [°C]	생성비 (¹ H NMR)		시트라콘산 무수물 잔존율 (GC 정량) [%]	부산물 생성량
			1,3-체 [mol%]	1,2-체 [mol%]		
실시예 1	탄산디메틸	15-20	48.3	51.7	26.2	극미량
실시예 2	탄산디메틸	5-10	49.0	51.0	7.9	극미량
비교예 1	아세트산메틸	5-10	42.6	57.4	29.9	극미량
비교예 2	아세트산에틸	5-10	41.8	58.2	19.1	극미량
비교예 3	아세트산프로필	5-10	43.1	56.9	23.9	미량
비교예 4	아세트산이소프로필	5-10	43.7	56.3	13.2	미량
비교예 5	아세트산부틸	5-10	44.1	55.9	33.6	미량
비교예 6	아세트산tert-부틸	15-20	41.2	58.8	16.1	소량
비교예 7	프로피온산메틸	5-10	43.9	56.1	30.5	극미량
비교예 8	락트산메틸	5-10	42.6	57.4	36.7	미량
비교예 9	γ-부티로락톤	5-10	28.3	71.7	※	극미량
비교예 10	아세트산	15-20	39.8	60.2	39.1	극미량
비교예 11	말론산디메틸	5-10	40.3	59.7	※	극미량
비교예 12	에틸렌글리콜디아세테이트	5-10	42.9	57.1	※	극미량
비교예 13	무수 아세트산	5-10	37.3	62.7	43.2	미량
비교예 14	탄산프로필렌	5-10	19.0	81.0	※	미량
비교예 15	아세톤	5-10	33.4	66.6	21.0	미량
비교예 16	메틸에틸케톤	5-10	33.6	66.4	19.4	미량
비교예 17	클로로포름	5-10	56.2	43.8	35.9	다량
비교예 18	디클로로메탄	5-10	39.7	60.3	51.0	극미량
비교예 19	1,2-디클로로에탄	5-10	38.0	62.0	18.8	미량
비교예 20	n-헵탄	5-10	43.7	56.3	5.1	소량
비교예 21	시클로헥산	15-20	41.7	58.3	2.4	소량
비교예 22	아세토니트릴	5-10	40.2	59.8	67.8	극미량
비교예 23	디메틸포름아미드	5-10	0	0	61.8	다량
비교예 24	디메틸아세트아미드	5-10	0	0	66.6	다량
비교예 25	테트라하이드로푸란	5-10	0	0	6.9	다량
비교예 26	디메톡시에탄	5-10	0	0	3.4	다량
비교예 27	피리딘	5-10	0	0	87.4	미량
비교예 28	톨루엔	5-10	0	0	93.1	미량

※ 용매와 원료의 피크가 겹쳐, 분석 불가

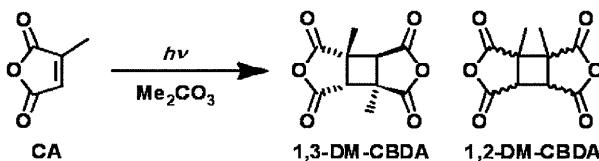
[0099]

[0100]

실시예 3

[0101]

[화학식 6]



[0102]

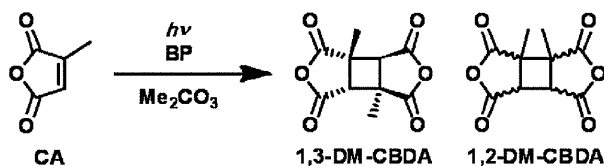
[0103]

질소 분위기하, 300 ml 파이렉스 (등록상표) 유리제 5 구 플라스크에, 시트라콘산 무수물 (CA) 35.0 g (312 mmol), 및 탄산디메틸 152 g (1682 mmol, 시트라콘산 무수물 (CA) 에 대하여 4.33 wt 배) 을 주입하고, 마그네틱 스테러로 교반시켜 용해시켰다. 그 후, 10 - 15 °C 에서 교반하면서, 100 W 고압 수은등을 48 시간 조사하였다. 반응액은 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 원료 잔존율이 23.7 % 인 것을 확인하였다. 이어서, 석출된 백색 결정을 10 - 15 °C 에서 여과에 의해 취출하고, 이 결정을 아세트산에틸 43.8 g (497 mmol, 시트라콘산 무수물 (CA) 에 대하여 1.25 wt 배) 으로 2 회 세정하였다. 이것을 감압 건조시킴으로써, 백색 결정 8.1 g (수율 23.1 %) 을 얻었다. 이 결정은, ¹H NMR 해석에 의해, 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 를 포함하는 혼합물 (1,3-DM-CBDA : 1,2-DM-CBDA = 90.3 : 9.7) 인 것을 확인하였다. 또한, 얻어진 결정, 여과액, 세정액을 각각 ¹H NMR 해석 및 가스 크로마토그래피로 정량 분석하고, 주입량에 대한 매스 밸런스는 88.9 % 였다.

[0104]

실시예 4

[0105] [화학적식 7]



[0106]

[0107] 질소 분위기하, 30 ml 파이렉스 (등록상표) 유리제 시험관에, 시트라콘산 무수물 (CA) 0.10 g (0.89 mmol), 벤조페논 (BP) 0.020 g (0.11 mmol, 시트라콘산 무수물 (CA) 에 대하여 20 질량%), 및 탄산디메틸 20 g (222 mmol, 시트라콘산 무수물 (CA) 에 대하여 200 질량 배) 을 주입하고, 마그네틱 스테러로 교반시켜 용해시켰다. 그 후, 10 - 15 °C 에서 교반하면서, 100 W 고압 수은등을 4 시간 조사하였다. 조사 후에 반응액을 가스 크로마토그래피로 정량 분석한 결과, 시트라콘산 무수물 (CA) 의 잔존율은 3.9 % 였다. 또한, 반응기 중의 반응액을 2 g 채취하고, 이배퍼레이터로 70 - 80 Torr 에서 용매 증류 제거하였다. 얻어진 미정제물은, ¹H NMR 해석에 의해 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 를 포함하는 혼합물 (1,3-DM-CBDA : 1,2-DM-CBDA = 48.3 : 51.7) 인 것을 확인하였다.

[0108] 실시예 5

[0109] 일련의 조작은 실시예 4 와 동일하게, 증감제로서 4,4'-디클로로벤조페논 (DCIBP) 을 첨가하여 실시하고, 비교예 1 과 동일한 방법으로, 시트라콘산 무수물 (CA) 의 잔존율, 및 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 의 생성비 (1,3-DM-CBDA : 1,2-DM-CBDA) 를 산출하였다.

[0110] 용매, 온도, 증감제, 부생물량 및 결과를 이하의 표에 나타낸다. 또한, 여기서 얻어진 반응액의 시트라콘산 무수물의 잔존율, 및 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 의 생성비를 산출하고, 실시예 4 에서 얻어진 결과와 함께 표에 나타낸다. 또한, 표 중의 반응 속도는, 사용한 시트라콘산의 몰수와, 4 시간 반응시킨 시점에서의 시트라콘산의 잔존율로부터 계산하였다.

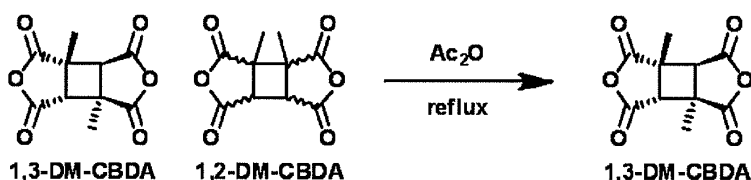
표 2

	용매	온도 [°C]	증감제	생성비 (¹ H NMR)		시트라콘산 무수물 잔존율 (GC 정량) [%]
				1,3-체 [mol%]	1,2-체 [mol%]	
실시예 4	탄산디메틸	10-15	BP	48.3	51.7	3.9
실시예 5	탄산디메틸	10-15	DCIBP	48.3	51.7	0

[0111]

[0112] 참고예 1

[0113] [화학적식 8]



[0114]

[0115] 질소 기류하 중, 200 ml 의 4 구 플라스크에, 실시예 3 과 동일한 방법으로 얻어진, 1,3-DM-CBDA 와 1,2-DM-CBDA 를 포함하는 혼합물 (1,3-DM-CBDA : 1,2-DM-CBDA = 85 : 15) 18.3 g, 및 무수 아세트산 92 g 을 주입하고, 마그네틱 스테러로 교반하, 25 °C 에서 현탁시켰다. 그 후, 4 시간 가열 환류 (130 °C) 시켰다. 그 후, 내온을 25 °C 이하까지 냉각시키고, 1 시간 25 °C 이하에서 교반시켰다. 그 후, 석출된 백색 결정물을 여과하고, 그 결정물을 아세트산에틸 18 g 으로 2 회 세정한 후, 얻어진 백색 결정물을 감압 건조시킴으로써, 고순도의 1,3-DM-CBDA 14.4 g (수율 92 %) 을 얻었다. 이 결정은, ¹H NMR 해석에 의해, 1,3-DM-CBDA 와

1,2-DM-CBDA 의 비율이 1,3-DM-CBDA : 1,2-DM-CBDA = 99.5 : 0.5 인 것을 확인하였다.

[0116] ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm) (1,3-DM-CBDA) : 1.38 (s, 6H), 3.89 (s, 2H).

[0117] ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm) (1,2-DM-CBDA) : 1.37 (s, 6H), 3.72 (s, 2H).

[0118] mp. (1,3-DM-CBDA) : 316 - 317 $^{\circ}\text{C}$

산업상 이용가능성

[0120] 본 발명에서 얻어지는 시클로부탄테트라카르복실산 유도체는, 폴리아믹산, 폴리아미드 등의 원료로서 유용한 화합물로, 그 폴리아미드 등은 액정 표시 소자나 반도체에 있어서의 보호 재료, 절연 재료 등의 전자 재료에 사용되는 수지 조성물로서 산업상, 널리 이용되고 있다.

[0121] 또한, 2014년 1월 17일에 출원된 일본 특허 출원 2014-007186호의 명세서, 특허 청구의 범위, 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.