

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580023662. X

[51] Int. Cl.

C07C 13/615 (2006.01)

C07C 7/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 20 日

[11] 公开号 CN 1984857A

[22] 申请日 2005.7.11

[21] 申请号 200580023662. X

[30] 优先权

[32] 2004.7.15 [33] JP [31] 208394/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/012761 2005.7.11

[87] 国际公布 WO2006/008998 日 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.12

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 间濑淳 草场敏彰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 孙秀武 李平英

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

金刚烷的固结防止方法

[57] 摘要

本发明提供使采用环烷系溶剂精制而得的金刚烷所含的溶剂量达到 0.35 质量%以下、或者使采用环烷系溶剂以外的溶剂精制而得的金刚烷所含的溶剂量达到 0.05 质量%以下, 在 35℃ 以下进行保管的方法。通过该方法, 可以得到粒子之间相互不凝聚、固结, 且品质稳定的金刚烷。

1. 一种金刚烷的固结防止方法，其特征为，使采用环烷系溶剂精制而得的金刚烷所含的溶剂量达到 0.35 质量%以下。

2. 如权利要求 1 所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，金刚烷所含的溶剂在常压下的沸点为 150℃以下，通过 60 分钟以内的干燥，使金刚烷所含的溶剂量达到 0.3 质量%以下。

3. 如权利要求 2 所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，在 50℃以下的温度、40kPa 以下的压力下进行干燥。

4. 一种金刚烷的固结防止方法，其特征为，使采用环烷系溶剂以外的溶剂精制而得的金刚烷所含的溶剂量达到 0.05 质量%以下。

5. 如权利要求 4 所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，金刚烷所含的溶剂在常压下的沸点为 150℃以下，通过 60 分钟以内的干燥，使金刚烷所含的溶剂量达到 0.05 质量%以下。

6. 如权利要求 5 所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，在 50℃以下的温度、40kPa 以下的压力下进行干燥。

7. 如权利要求 1~6 中的任一项所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，在 35℃以下保管金刚烷。

金刚烷的固结防止方法

技术领域

本发明涉及金刚烷的固结防止方法，详细地说，涉及保管或运输金刚烷时的金刚烷的固结防止方法。

背景技术

金刚烷一般作为工业用化学品使用，特别是作为化工产品、医疗用药品、光致抗蚀剂用单体基材等的原料使用，最近，其需求扩大。此外，对于将这些物质二次加工而得到的金刚烷衍生物也期待同样的利用。

这种金刚烷是以二环戊二烯为原料、以氯化铝等路易斯酸为催化剂来合成的，通常经过利用有机溶剂进行的洗涤工序后制成工业用化学品，以所谓的圆桶或纸袋的包装式样出库、流通。

然而，虽然金刚烷的熔点高达 268℃，但是其常温下的蒸气压高、具有升华性，因此在保管或运输过程中具有原来易于固结的性质。而且，一旦固结，则在保持包装式样形状的情况下凝聚牢固地进行，在二次加工仪器中从容器中取出时必须加以粉碎等，操作性显著变差，成为本领域技术人员间的一大问题。但是，虽然认识到所述问题，但是没有有效手段，还是在包含固结状态的形态下流通金刚烷。

在这样的状况下，作为得到固结少的金刚烷的方法，公开有将金刚烷粉末通过辊压法或粉末压片法制粒，抑制升华物结晶的成长，防止凝结的方法（专利文献1）。

如专利文献1所示，通过进行造粒提高之后的操作性的方法虽然显示出一定的效果，但是在长期保管时会在片剂之间发生再凝聚，或者在制造工序中，将结块粉碎之后再造粒，这在大量制造金刚烷时难免工序变得繁杂，存在不能高效生产的不便。

对金刚烷的制造者及二次加工技术人员来说，当然不希望以具有上述那样的技术问题的方式进行流通，供给品质稳定的金刚烷对于制造者及二次加工技术人员来说是个很大的技术问题。

专利文献1：日本特开 2003-160517 号公报

发明内容

如背景技术所记载，由于金刚烷的粒子相互凝聚且凝聚随着时间的推移而变得严重，在保管用的圆桶或纸袋中发生固结，因此处理金刚烷时的操作性显著恶化。

本发明的目的在于提供粒子相互不凝聚、固结，且品质稳定的金刚烷。

为了解决上述技术问题，本发明人对金刚烷的固结防止方法反复进行了精心的研究，结果发现，在金刚烷的制造工序中，通过使制品金刚烷中所含溶剂的残存量达到一定量以下，特别是使在精制金刚烷中所用的有机溶剂的残存量在短时间内达到一定量以下，就可以得到完全不发生凝聚或固结的金刚烷，此外，对于使用环烷系溶剂精制而得的制品金刚烷而言，即使溶剂的残存量较使用其他溶剂时多，也难以发生凝聚或固结，从而完成了本发明。这样的本发明颠覆了本领域技术人员以往所掌握的金刚烷必然凝聚的常识。

即，本发明提供以下的金刚烷的固结防止方法。

(1) 金刚烷的固结防止方法，其特征为，使采用环烷系溶剂精制而得的金刚烷所含的溶剂量达到 0.35 质量%以下。

(2) 如(1)所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，金刚烷所含的溶剂在常压下的沸点为 150℃以下，通过 60 分钟以内的干燥，使金刚烷所含的溶剂量达到 0.3 质量%以下。

(3) 如(2)所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，在 50℃以下的温度、40kPa 以下的压力下进行干燥。

(4) 金刚烷的固结防止方法，其特征为，使采用环烷系溶剂以外的溶剂精制而得的金刚烷所含的溶剂量达到 0.05 质量%以下。

(5) 如(4)所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，金刚烷所含的溶剂在常压下的沸点为 150℃以下，通过 60 分钟以内的干燥，使金刚烷所含的溶剂量达到 0.05 质量%以下。

(6) 如(5)所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，在 50℃以下的温度、40kPa 以下的压力下进行干燥。

(7) 如(1)~(6)中的任一项所述的金刚烷的固结防止方法，其特征为，在 35℃以下保管金刚烷。

附图说明

图 1: 是显示金刚烷粒子 (称为 ADM 粒子) 集合体中溶剂的活动的说明图。

具体实施方式

本发明的金刚烷是固形物, 其形状没有特别的限定, 可以举出片状物或其粉碎物或粒状物等。如果考虑后面的操作性, 则一般可优选使用平均粒径为 100 ~ 600 μ m 左右的微细粉体。

金刚烷通常通过如下方式合成, 即, 将二环戊二烯氢化, 制成三亚甲基降冰片烷, 以氯化铝或氯化氢等酸性物质为催化剂将其异构化, 由此来合成。但是, 由于异构化的反应收率达不到 100%, 在制造品中残存作为异构化原料的内-三亚甲基降冰片烷、作为副产物生成的外-三亚甲基降冰片烷等, 所以为了作为工业原料使用, 必须通过洗涤或根据情况进行重结晶的精制工序。为此, 在金刚烷的精制品中无论如何都会残存有洗涤溶剂或重结晶溶剂。本发明发现, 该残存溶剂成为进一步助长原来具有升华性的金刚烷类凝聚的原因。

本发明在金刚烷的制造工序中, 通过在使用环烷系溶剂进行精制时使制品金刚烷中所含的溶剂量达到 0.35 质量%以下、在使用其他溶剂进行精制时使制品金刚烷中所含的溶剂量达到 0.05 质量%以下, 由此防止金刚烷固结, 但残存于金刚烷粒子内部的溶剂难以蒸发, 即使延长干燥时间, 一旦达到一定水平的残存浓度时, 则其后几乎不减少。换言之, 使金刚烷在大气压下自然蒸发时, 则停止在从表面除去的阶段, 溶剂整体以高浓度残存。

因此, 为了使金刚烷所含的溶剂量达到 0.35 质量%以下或 0.05 质量%以下, 有必要在一定的短时间内迅速地 (例如减压下) 除去溶剂。

即, 在金刚烷的制造工序中, 使用常压下沸点为 150 $^{\circ}$ C 以下的溶剂, 在干燥工序中从开始到 60 分钟以内将溶剂的残存量控制在 0.35 质量%以下或 0.05 质量%以下, 由此在其后的自然保管时完全没有凝聚, 且作为以通常纸袋那样的包装式样、相互之间由于袋的自身重量而对粉体自然地施加压力的保管状况, 即使在过酷的条件下也可以得到没有固结的金刚烷。

金刚烷所含的溶剂, 即, 用于在精制金刚烷的洗涤或重结晶等中

所用的溶剂，优选常压下的沸点为 150℃以下的溶剂。由于环烷系溶剂与金刚烷在结构上类似，所以残存溶剂的一部分掺入到结晶中，因而能够观察到即使溶剂的残存量高也难以固结的情况。环烷系溶剂通常为 C₅~C₇ 的烃的混合物，环烷系的化合物占 50 质量%以上。作为环烷系溶剂以外的溶剂，其种类没有特别的限定，可以使用戊烷、己烷、庚烷类脂肪烃，苯、甲苯等芳烃，甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇类等，优选使用己烷、2-丙醇。

对于制品金刚烷所残存的溶剂量而言，环烷系溶剂的情况为 0.35% 以下，优选为 0.30 质量%以下，环烷系以外的溶剂的情况为 0.05% 以下，优选为 0.04 质量%以下。对于残存溶剂量的下限值没有特别的限定，从干燥操作的方面考虑，为环烷系溶剂时，通常为 0.05 质量%左右，为环烷系以外的溶剂时，通常为 0.005 质量%左右。

即，在作为制造金刚烷精制工序的洗涤或重结晶等使用溶剂的工序中，如上所述，使用常压下沸点为 150℃以下的有机溶剂，在 50℃以下的温度条件、40kPa 以下的压力下，从操作开始到 60 分钟以内进行该溶剂的除去·干燥，为环烷系溶剂时，优选使制品金刚烷中残存的溶剂量达到 0.30 质量%以下；为环烷系以外的溶剂时，优选使制品金刚烷中残存的溶剂量达到 0.04 质量%以下。

对于沸点超过 150℃的溶剂而言，即便尝试在上述的压力以下进行干燥，也需要很长时间，不仅粒子内部的溶剂残存量增多，而且由于金刚烷本身发生升华，所以效率低，难以得到本发明相应的金刚烷。

如上所述，残存在金刚烷粉体内部的溶剂难以蒸发，即使干燥时间延长，一旦达到一定水平的残存浓度，则其后几乎不减少，但如果对金刚烷粉体在一定的短时间内迅速地（例如减压下）除去溶剂，就可以将残存溶剂控制在低浓度。即，如果预先使金刚烷粉体在大气压下自然蒸发，则停止在从表面除去的阶段，溶剂整体以高浓度残存，但如果在减压下迅速地使溶剂蒸发，则可以得到难以固结的金刚烷粉体。

用图 1 说明这种金刚烷粉体的特性。如图 1 的左上部所示，金刚烷粉体是金刚烷粒子（ADM 粒子）的集合体，由精制工序得到的金刚烷粉体成为在粒子表面附着有溶剂的集合体。

将这种金刚烷粉体在大气压下自然干燥时（即不进行减压干燥

时), 金刚烷粉体的表面容易干燥, 但粉体内部的溶剂会残存。也就是说, 粉体内部的粒子表面处于“溶解于溶剂” $\rightleftharpoons$ “从溶剂析出”的平衡, 粒子之间易于凝聚。一旦形成凝聚物, 曾经残存于表面的溶剂分子形成残留于粉体内的形状, 难以蒸发, 由于其滞留, 所以凝聚物更牢固地结合。如此反复, 就产生了固结。

对此, 将由精制工序得到的金刚烷粉体进行减压干燥时, 即使在低温下, 溶剂也会高效地从金刚烷粉体的内部蒸发。因此, 在粉体内部难以发生上述凝聚, 粒子之间以背离的状态被干燥, 所以凝聚物内部容易滞留的残存溶剂变少, 形成难以固结的粉体。因此可以理解, 在短时间内如何高效地除去溶剂对于防止固结是很重要的。

另一方面, 对于保管施以了上述处理的金刚烷的温度条件而言, 在 35℃ 以下保管是重要的。即, 只要维持 35℃ 以下的保管·运输环境, 则即使长时间保管, 也完全看不到在袋或圆桶中的固结, 而在超过此的温度条件下, 有发生固结的倾向。这样, 金刚烷的固结以 35℃ 为界而急剧增长, 这种现象是以往完全不知道的, 是本发明人首次确认的事实。

对于金刚烷精制产品的保管·运输方法而言, 只要保持使温度条件达到 35℃ 以下的状态即可, 保管·运输的形态或容器的形状没有特别的问题。但是, 由于认为在长期的保管中多少会产生空气氧化等, 所以优选放置在氮气或其他惰性气体环境下。此外, 在本发明中, 为了防止氧化, 对于混有抗氧化剂的金刚烷也可以不受制约地实施。

实施例

下面, 通过实施例和比较例更详细地说明本发明, 但本发明并不限于这些实施例等。

应说明的是, 在各实施例和比较例中, 金刚烷的固结状态(结块)的判定如下: 在声波筛分测定装置(株式会社朝日制作所、朝日 Sonic Sifter A1)中装入 10g 金刚烷, 根据残存于 850 μ m 筛子上的状况, 将残存量小于 5g 时判定为不固结的状态(O), 将判定残存量为 5g 以上时判定为固结的状态($\times$)。

实施例 1 (环烷系以外的溶剂)

使用传导受热式沟型搅拌干燥器(容积 117L、传热面积 3.88m²),

在压力为 10kPa、温度为 50℃的条件下，将 20kg 用于精制溶剂的含有 10.00%质量%2-丙醇（沸点 82.4℃）的平均粒径为 350μm 的金刚烷粒子（碳数为 10 以上的烃 0.92%质量%）干燥 40~60 分钟。

40 分钟后的金刚烷粒子的 2-丙醇含量为 0.04 质量%，60 分钟后为 0.03 质量%。需要说明的是，施以了所述处理的金刚烷粒子在 25℃、常压下经过 90 天后没有固结。虽然对该金刚烷粒子施加荷重，在 30kPa 的压力下保管，经过 90 天后也没有固结。

实施例 2

除了将干燥时的温度设为 40℃以外，与实施例 1 同样地进行金刚烷粒子的干燥。40 分钟后的金刚烷粒子的 2-丙醇含量为 0.04 质量%，60 分钟后为 0.03 质量%。应说明的是，施以了所述处理的金刚烷粒子在 25℃、常压下经过 90 天后没有固结。即使对该金刚烷粒子施加荷重，在 30kPa 的压力下保管时，经过 90 天后也没有固结。

实施例 3

除了将干燥时的温度设为 0℃以外，与实施例 1 同样地进行金刚烷粒子的干燥。40 分钟后的金刚烷粒子的 2-丙醇含量为 0.05 质量%，60 分钟后为 0.04 质量%。应说明的是，施以了所述处理的金刚烷粒子在 25℃、常压下经过 90 天后没有固结。即使对该金刚烷粒子施加荷重，在 30kPa 的压力下保管时，经过 90 天后也没有固结。样品在 25℃、常压下经过 90 天后没有固结。

实施例 4

除了将干燥时的压力设为 40kPa、温度条件设为 40℃以外，与实施例 1 同样地进行金刚烷粒子的干燥。40 分钟后的金刚烷粒子的 2-丙醇含量为 0.04 质量%，60 分钟后为 0.03 质量%。应说明的是，施以了所述处理的金刚烷粒子在 25℃、常压下经过 90 天后没有固结。即使对该金刚烷粒子施加荷重，在 30kPa 的压力下保管时，经过 90 天后也没有固结。

实施例 5

除了使用己烷（沸点 68.7℃）替代精制溶剂的 2-丙醇以外，与实施例 2 同样地进行金刚烷粒子的干燥。40 分钟后的己烷含量为 0.01 质量%，60 分钟后为 0.01 质量%。应说明的是，施以了所述处理的金刚烷粒子在 25℃、常压下经过 90 天后没有固结。即使对该样品施加荷重，

在 30kPa 的压力下保管时，经过 90 天后也没有固结。

比较例 1

除了将干燥时的压力变更为 100kPa 以外，与实施例 4 同样地进行金刚烷粒子的干燥。40 分钟后的 2-丙醇含量为 0.87 质量%，60 分钟后为 0.20 质量%。应说明的是，施以了所述处理的金刚烷粒子在 25℃、常压下经过 90 天后固结。而在对该金刚烷粒子施加荷重，在 30kPa 的压力下保管时，经过 90 天后固结。

比较例 2

除了将干燥时的压力变更为 100kPa 以外，与实施例 5 同样地进行金刚烷粒子的干燥。40 分钟后的己烷含量为 0.61 质量%，60 分钟后为 0.06 质量%。应说明的是，施以了所述处理的金刚烷粒子在 25℃、常压下经过 90 天后固结。而在对该样品施加荷重，在 30kPa 的压力下保管时，经过 90 天后固结。

以上各实施例和比较例的操作条件和评价结果示于表 1 中。

[表 1]

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
(金刚烷的制造方法)							
精制工序的溶剂							
2-丙醇	○	○	○	○		○	
己烷					○		○
干燥工序							
压力 (kPa)	10	10	10	40	10	100	100
温度 (℃)	50	40	0	40	40	40	40
(制品金刚烷的评价)							
溶剂含量 (质量%)							
干燥开始 40 分钟后	0.04	0.04	0.05	0.04	0.01	0.87	0.61
干燥开始 60 分钟后	0.03	0.03	0.04	0.03	0.01	0.20	0.06
固结的有无							
常温・常压保管 90 天后	○	○	○	○	○	×	×
常温・30kPa 保管 90 天后	○	○	○	○	○	×	×

实施例 6 (环烷系溶剂)

实施例 1 中,除了使用属于环烷系溶剂的イブゾール L(出光兴产制、商品名)作为洗涤・精制溶剂以外,与实施例 1 同样地进行。操作条件与评价结果示于表 2 中。イブゾール L 的大致组成如下。

甲基环戊烷: 31 质量%

甲基戊烷: 24 质量%

环己烷: 20 质量%

正己烷: 15 质量%

实施例 7

除了将干燥时的温度设为 40℃以外,与实施例 6 同样地进行金刚烷粒子的干燥。操作条件和评价结果示于表 2 中。

比较例 3

除了将干燥时的温度设为 10℃ 以外，与实施例 6 同样地进行金刚烷粒子的干燥。操作条件和评价结果示于表 2 中。

比较例 4

除了将干燥时的压力设为 100kPa 以外，与实施例 7 同样地进行金刚烷粒子的干燥。操作条件和评价结果示于表 2 中。

[表 2]**表 2**

	实施例 6	实施例 7	比较例 3	比较例 4
(金刚烷的制造方法)				
精制工序的溶剂				
イブゾール-L	○	○	○	○
干燥工序				
压力 (kPa)	10	10	10	100
温度 (℃)	50	40	10	40
(制品金刚烷的评价)				
溶剂含量 (质量%)				
干燥开始 30 分钟后	0.33	0.46	0.61	1.36
干燥开始 60 分钟后	0.20	0.27	0.38	0.70
有无固结				
常温・常压保管 90 天后	○	○	△	×
常温・30kPa 保管 90 天后	○	○	×	×

实施例 8 (常压下的保存试验)

常压下，在 0℃、20℃、35℃、38℃、40℃ 和 50℃ 的温度下保存在实施例 2 的条件下制成的精制金刚烷粒子（2-丙醇含量：0.04 质量%、平均粒径 350μm），干燥处理结束后，在 1、2、4、8、16、64、128、365 天进行固结状态的判定。结果示于表 3 中。由结果可知，在 40℃ 的温度下直到 16 天为止不发生固结，即使在 38℃ 以下于常压保存 1 年

(365 天)，也不发生固结。

[表 3]

表 3

温度 (°C)	保管天数 (常压下)								
	1	2	4	8	16	32	64	128	365
0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20	○	○	○	○	○	○	○	○	○
35	○	○	○	○	○	○	○	○	○
38	○	○	○	○	○	○	○	○	○
40	○	○	○	○	○	×	×	×	×
50	×	×	×	×	×	×	×	×	×

实施例 9 (加压下的保存试验)

除了设为 30kPa 加压以外，与实施例 8 同样地进行保存试验。结果示于表 4 中。由结果可知，在 35℃ 以下，即使在 30kPa 的加压条件下，经过 1 年 (365 天) 也完全观察不到固结；但在 38℃ 以上，经过 2 天就已经发生固结；在 40℃ 下，1 天后固结就剧烈地发生。进而，在温度条件过酷的 50℃ 下，发生更加剧烈的固结。

综合地说，只要在 35℃ 以下的温度下保管，就判断为可以安全地保管。

[表 4]

表 4

温度 (°C)	保管天数 (30kPa 加压下)								
	1	2	4	8	16	32	64	128	365
0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20	○	○	○	○	○	○	○	○	○
35	○	○	○	○	○	○	○	○	○
38	○	×	×	×	×	×	×	×	×
40	×	×	×	×	×	×	×	×	×
50	×	×	×	×	×	×	×	×	×

实施例 10（环烷系溶剂：常压下的保存试验）

使用イブゾール L 作为精制溶剂，在经干燥的金刚烷粒子（イブゾール L 残存量 0.10 质量%）中添加规定量的イブゾール L，在常温的密闭状态下保持 3 周，测定保持 3 周后的结块状态。结果示于表 5 中。表 5 中，“IP-L 添加率”是在金刚烷粒子中作为液体添加的イブゾール L 的量（质量%），“IP-L 残存率”是所添加的イブゾール L 加上掺有原金刚烷粒子的イブゾール L 的量（质量%）。由表 5 可知，为环烷系溶剂（イブゾール L）时，金刚烷所含的溶剂的量只要小于 0.35 质量%，就判断为没有结块、可以安全地保管。

[表 5]

表 5

样品 (金刚烷)	IP-L 添加率 (质量%)	IP-L 残存率 (质量%)	有无固结 (结块)
空白	0.00	0.10	○
A	0.12	0.22	○
B	0.23	0.33	○
C	0.51	0.61	△
D	0.97	1.07	×
E	4.99	5.09	×

产业实用性

根据本发明，在金刚烷的制造工序中，通过使制品金刚烷所含的溶剂量达到一定量以下，由此可以防止金刚烷的固结，实现制品的品质稳定化及供给形态的稳定化，而且，不需要以往使用金刚烷时顾客花费相当劳力的粉碎操作，从而省时省力。

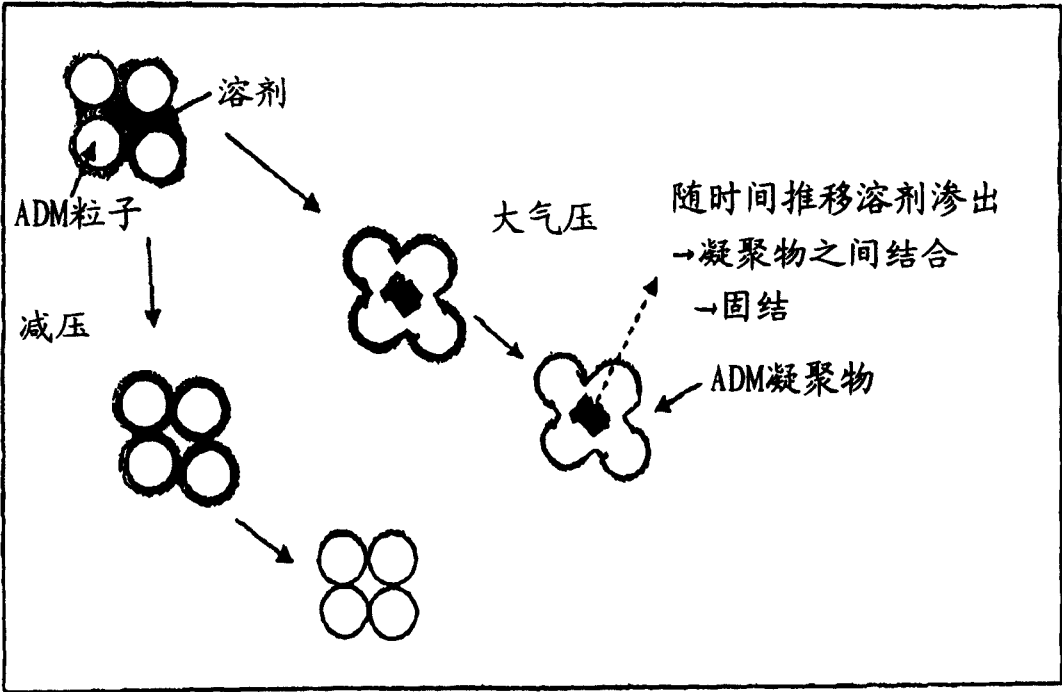


图 1