



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0099546
(43) 공개일자 2020년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 493/10 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 493/10 (2013.01)
C07B 61/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7019894
(22) 출원일자(국제) 2018년12월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년07월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/044978
(87) 국제공개번호 WO 2019/117019
국제공개일자 2019년06월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-240303 2017년12월15일 일본(JP)

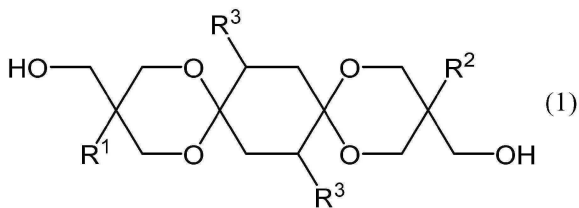
(71) 출원인
미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
(72) 발명자
사토 히데유키
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 신
와리 182반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이
샤 니이가타켄큐쇼 나이
하세미 류지
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 신
와리 182반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이
샤 니이가타켄큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **디올의 제조 방법**

(57) 요약

일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디올 유도체와, 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올을 탈수 고리화 반응시켜 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 제조할 때에, 물을 용매로서 반응시키는 것을 포함하는, 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 제조 방법 ;



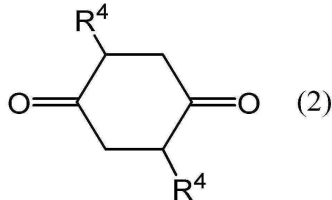
일반식 (1) 중, R¹ 및 R² 는, 각각 독립적으로, 탄화수소기를 나타내고, R³ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헥테로 원자를 함유하는 기, 할로젠 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다.

명세서

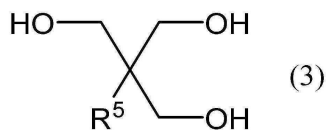
청구범위

청구항 1

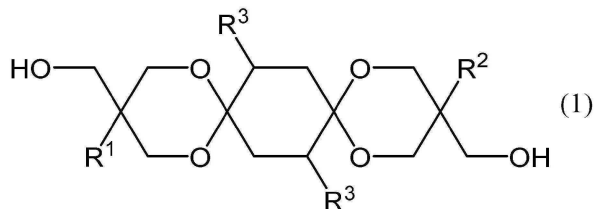
하기 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체와, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올을 탈수 고리화 반응시켜 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 제조할 때에, 물을 용매로서 반응시키는 것을 포함하는, 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 제조 방법 ;



일반식 (2) 중, R⁴ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로겐 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다 ;



일반식 (3) 중, R⁵ 는, 탄화수소기를 나타낸다 ;



일반식 (1) 중, R¹ 및 R² 는, 각각 독립적으로, 탄화수소기를 나타내고, R³ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로겐 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서의 R⁴ 가, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기인, 디올의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서의 R⁴ 가, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기인, 디올의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (3) 에 있어서의 R^5 가, 탄소수 1 ~ 7 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 7 의 분기한 알킬기 또는 아릴기를 나타내는, 디올의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (3) 에 있어서의 R^5 가, 탄소수 1 ~ 7 의 직사슬의 알킬기 또는 아릴기인, 디올의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서의 R^4 가, 수소 원자이고, 상기 일반식 (3) 에 있어서의 R^5 가, 에틸기, 메틸기 또는 페닐기인, 디올의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탈수 고리화 반응을 80 °C 이하에서 실시하는, 디올의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체와 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올의 첨가량으로부터 산출되는 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 이론 수량이, 상기 용매로서의 물의 첨가량과 상기 이론 수량의 합계의 3 질량% 이상이 되도록, 상기 용매로서의 물을 첨가하는, 디올의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탈수 고리화 반응을, 산촉매의 존재 하에서 실시하는, 디올의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 산촉매가, 메탄술폰산 및 파라톨루엔술폰산 중 적어도 1 종을 함유하는, 디올의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체가, 1,4-시클로헥산디온이고, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올이, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 트리스(하이드록시메틸)톨루엔 중 적어도 1 종인, 디올의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탈수 고리화 반응 후의 반응액을 여과하고, 여과액에, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체 및 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올을 첨가하고, 다시, 탈수 고리화 반응을 실시하는 것을 포함하는, 디올의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 디스피로 구조를 갖는 디올의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 스피로글리콜(3,9-비스(2-하이드록시-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸) 이 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 ~ 3에는, 스피로글리콜 등의 고리형 아세탈을 갖는 다가 알코올의 제조 방법으로서, 고순도의 고리형 아세탈을 갖는 다가 알코올의 제조 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소59-148776호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2000-44570호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-29563호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기 특허문헌 1 ~ 3 에 기재되어 있는 스피로글리콜은, 우수한 재료이지만, 최근, 보다 높은 열안정성이 요구된다. 그래서, 본 발명자는, 보다 높은 열안정성을 갖는 신규 디올로서, 후술하는 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 알아냈다. 한편, 유기 용매를 사용하는 화학품의 제조의 경우, 일반적으로는 용매의 회수 설비를 마련해야만 한다. 신규 디올에 대해, 무용매 혹은 반응 용매로서 회수 설비가 필요 없는 용매를 사용하여 제조할 수 있으면, 제조 설비를 간략화할 수 있어, 공업적으로 유익하다.

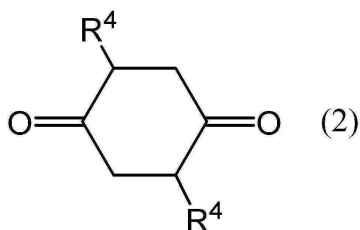
[0005] 본 발명은, 이러한 과제를 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로서, 반응 용매로서, 유기 용매를 사용하지 않고 제조 가능한 디올의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제의 아래, 본 발명자가 검토를 실시한 결과, 하기 수단 <1> 에 의해, 바람직하게는 <2> ~ <12> 에 의해, 상기 과제는 해결되었다.

[0007] <1> 하기 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체와, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올을 탈수 고리화 반응시켜 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 제조할 때에, 물을 용매로서 반응시키는 것을 포함하는, 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 제조 방법 ;

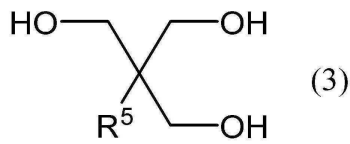
[0008] [화학식 1]



[0009] .

[0010] 일반식 (2) 중, R⁴ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로젠 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다 ;

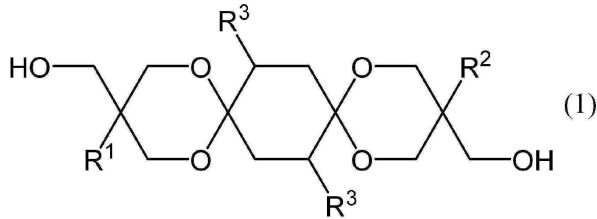
[0011] [화학식 2]



[0012]

[0013] 일반식 (3) 중, R⁵ 는, 탄화수소기를 나타낸다 ;

[0014] [화학식 3]



[0015]

[0016] 일반식 (1) 중, R¹ 및 R² 는, 각각 독립적으로, 탄화수소기를 나타내고, R³ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로젠 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다.

[0017] <2> 상기 일반식 (2) 에 있어서의 R⁴ 가, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기인, <1> 에 기재된 디올의 제조 방법.

[0018] <3> 상기 일반식 (2) 에 있어서의 R⁴ 가, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기인, <1> 에 기재된 디올의 제조 방법.

[0019] <4> 상기 일반식 (3) 에 있어서의 R⁵ 가, 탄소수 1 ~ 7 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 7 의 분기한 알킬기 또는 아릴기를 나타내는, <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 디올의 제조 방법.

[0020] <5> 상기 일반식 (3) 에 있어서의 R⁵ 가, 탄소수 1 ~ 7 의 직사슬의 알킬기 또는 아릴기인, <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 디올의 제조 방법.

[0021] <6> 상기 일반식 (2) 에 있어서의 R⁴ 가, 수소 원자이고, 상기 일반식 (3) 에 있어서의 R⁵ 가, 에틸기, 메틸기 또는 페닐기인, <1> 에 기재된 디올의 제조 방법.

[0022] <7> 상기 탈수 고리화 반응을 80 °C 이하에서 실시하는, <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 디올의 제조 방법.

[0023] <8> 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체와 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올의 첨가량으로부터 산출되는 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 이론 수량 (收量) 이, 상기 용매로서의 물의 첨가량과 상기 이론 수량의 합계의 3 질량% 이상이 되도록, 상기 용매로서의 물을 첨가하는, <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 디올의 제조 방법.

[0024] <9> 상기 탈수 고리화 반응을, 산촉매의 존재 하에서 실시하는, <1> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 디올의 제조 방법.

[0025] <10> 상기 산촉매가, 메탄술폰산 및 파라톨루엔술폰산 중 적어도 1 종을 함유하는, <9> 에 기재된 디올의 제조 방법.

[0026] <11> 상기 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체가, 1,4-시클로헥산디온이고, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올이, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 트리스(하이드록시메틸)톨루엔 중 적어도 1 종인, <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 디올의 제조 방법.

[0027] <12> 상기 탈수 고리화 반응 후의 반응액을 여과하고, 여과액에, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체 및 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올을 첨가하고, 다시, 탈수 고리화 반응을 실시하는 것을 포함하는, <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 디올의 제조 방법.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의해, 반응 용매로서, 유기 용매를 사용하지 않고 제조 가능한 디올의 제조 방법을 제공 가능하게 되었다.

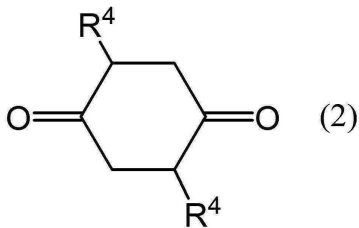
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0030] (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 양방을 의미한다. (메트)아크릴산 등에 대해서도 동일하다.

[0031] 본 발명의 디올의 제조 방법은, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체와, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올을 탈수 고리화 반응시켜 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 제조할 때에, 물을 용매로서 반응시키는 것을 포함하는, 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 제조 방법.

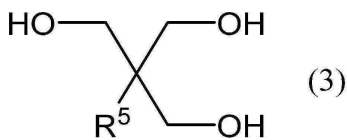
[0032] [화학식 4]



[0033]

[0034] 일반식 (2) 중, R⁴ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로젠 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다.

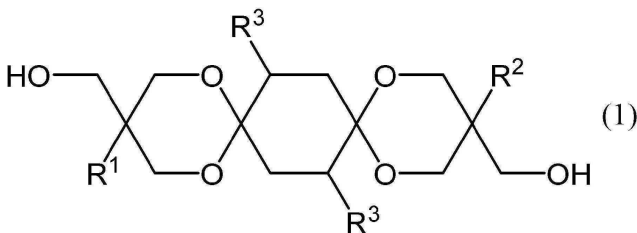
[0035] [화학식 5]



[0036]

[0037] 일반식 (3) 중, R⁵ 는, 탄화수소기를 나타낸다.

[0038] [화학식 6]



[0039]

[0040] 일반식 (1) 중, R¹ 및 R² 는, 각각 독립적으로, 탄화수소기를 나타내고, R³ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로젠 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의

분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다.

- [0041] 본 발명에서는, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체와, 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올을, 물을 용매로 하여, 탈수 고리화 반응시킨다. 물을 반응 용매로서 사용함으로써, 환경 문제에 대응한 제조 방법으로 할 수 있다. 또한, 유기 용매의 회수 설비를 가질 필요가 없어, 공업적으로 유리하다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 물을 용매로서 반응시킨다는 것은, 탈수 고리화 반응의 반응 용매 중, 가장 함유량이 많은 성분이 물인 것을 말하고, 반응 용매의 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상, 한층 바람직하게는 98 질량% 이상이 물인 것을 말한다. 또, 본 발명의 실시 형태의 일례로서, 반응 용매로서, 적극적으로 유기 용매를 사용하지 않는 양태를 들 수 있다. 적극적으로 유기 용매를 사용하지 않는다는 것은, 의도적으로 유기 용매를 사용하지 않는 것을 의미하고, 원료 유래의 불순물로서의 유기 용매 등이 혼입되는 것까지를 배제하지 않는 것을 말을 말한다.
- [0043] 본 발명에 있어서의 탈수 고리화 반응에서 사용하는 물은, 이온 교환수, 증류수, RO 수 및 수돗물이 바람직하고, 이온 교환수 및 증류수가 보다 바람직하다. 물은 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다.
- [0044] 본 발명에 있어서의 탈수 고리화 반응의 반응 온도는, 예를 들어, 100 ℃ 이하이고, 바람직하게는 80 이하이고, 보다 바람직하게는 70 ℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 55 ℃ 이하, 한층 바람직하게는 50 ℃ 이하이다. 반응 온도를 낮게 (특히, 50 ℃ 이하로) 함으로써, 일반식 (1) 로 나타내는 디올이 슬러리상으로 석출되기 쉽고, 반응 생성물로부터의 분리 정제가 용이해진다. 하한치에 대해서는, 예를 들어, 10 ℃ 이상, 15 ℃ 이상, 30 ℃ 이상, 35 ℃ 이상, 38 ℃ 이상이어도 된다.
- [0045] 여기서, 탈수 고리화 반응에 있어서, 통상적으로는, 반응액을 가열하여, 소정의 반응 온도로 하고, 반응을 진행시킨다. 상기 탈수 고리화 반응의 반응 온도란, 상기 가열을 하여, 정상적으로 반응이 진행되게 되었을 때의 온도를 말한다. 탈수 고리화 반응을 가마 내에서 실시하는 경우 등, 반응이 정상적으로 진행되게 되었을 때의 온도도 오르내릴 수 있지만, 가열 및 교반에 의해, 온도 변화가 통상적으로 20 ℃ 이내, 바람직하게는 15 ℃ 이내, 보다 바람직하게는 10 ℃ 이내가 되도록 조정한다. 본 발명에서는, 상기 탈수 고리화 반응의 반응 온도란, 예를 들어, 탈수 고리화 반응이 진행 중인 가마 내의 임의의 일점의 온도이고, 탈수 고리화 반응이 진행 중인 가마 내의 온도 중, 가장 높은 온도가 상기 반응 온도의 상한치 이하이고, 가장 낮은 온도가 상기 반응 온도의 하한치 이상인 것이 바람직하다.
- [0046] 또 탈수 고리화 반응의 반응 압력은, 상기 반응 온도에 있어서, 탈수 고리화 반응이 진행되는 압력이면 특별히 한정되지 않고, 상압이어도 되고, 경우에 따라서는 감압 하에서 반응을 실시하는 것도 유효하다. 이 반응시의 반응계 주위의 분위기는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 공기 분위기 하, 질소 분위기 하, 질소 유통 하 중 어느 것이어도 된다. 반응 시간은 촉매량이나 반응 온도에 따라 적절히 조정하면 되는데, 통상적으로 2 ~ 48 시간 동안 실시하는 것이 바람직하고, 5 ~ 20 시간 동안 실시하는 것이 보다 바람직하다.
- [0047] 본 발명에서는, 용매로서의 물을, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체와, 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올의 첨가량으로부터 산출되는 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 이론 수량이 상기 용매로서의 물의 첨가량과 상기 이론 수량의 합계의 3 질량% 이상이 되도록 첨가하는 것이 바람직하고, 상기 이론 수량이 5 질량% 를 초과하는 것이 보다 바람직하고, 상기 이론 수량이 7 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 상기 이론 수량이 10 질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 상기 이론 수량이 15 질량% 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 상기 이론 수량이 18 질량% 이상인 것이 더욱 더 바람직하다. 이론 수량이 높아지도록, 즉, 반응액의 농도를 높게 하면, 일반식 (1) 로 나타내는 디올이 슬러리상으로 석출되기 쉽고, 분리 정제가 용이해진다. 또, 용매로서의 물은, 상기 이론 수량이 50 질량% 이하가 되는 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 45 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 35 질량% 이하여도 된다.
- [0048] 이론 수량이란, 원료인 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체와, 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올의 첨가량으로부터, 이론상 얻는 것이 가능한 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 최대량을 말한다.
- [0049] 본 발명에 있어서의 탈수 고리화 반응에 있어서, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체의 사용량에 대한 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올의 사용량은, 원하는 디스피로 구조를 갖는 디올을 생성할 수 있는 양이면 특별히 한정되지 않는다. 단, 미반응분이 적은 편이 공업적으로 유리하기 때문에, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체의 사용량에 대한 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올의 사용량은, 물 기준으로, 하한치가, 2.00 당량 이상인 것이 바람직하고, 2.05 당량 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.08 당량 이상인

것이 더욱 바람직하고, 2.10 당량 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 사용량의 상한치는, 5.00 당량 이하인 것이 바람직하고, 3.00 당량 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.50 당량 이하인 것이 더욱 바람직하며, 2.30 당량 이하인 것이 더 바람직하다.

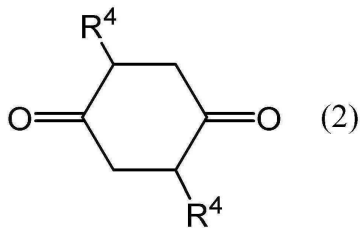
- [0050] 본 발명에 있어서의 탈수 고리화 반응 (아세탈화 반응) 은, 산촉매의 존재 하에서 실시하는 것이 바람직하다. 산촉매로는 공지된 산촉매를 사용하면 되고, 특별히 제한은 없다. 그러한 산촉매로서, 구체적으로는 파라톨루엔술폰산, 메탄술폰산 등의 유기산류나, 염산, 황산, 질산, 인산과 같은 광산류, 나피온 (Sigma-Aldrich, 등록 상표) 이나 양이온 교환 수지와 같은 고체 산촉매를 사용할 수 있다. 단, 본 발명에서는 반응 생성물이, 통상적으로, 고체로서 반응액 중에 석출되어 오기 때문에, 반응 후 처리의 간편성이라는 관점에서는 유기산류 또는 광산류를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명에서 사용하는 산촉매로는, 유기산류가 바람직하다. 또, 산촉매는, 균일계 산촉매인 것이 바람직하다. 또한, 산촉매는, 수화물이어도 된다.
- [0051] 본 발명에서는, 산촉매가, 메탄술폰산, 파라톨루엔술폰산, 황산, 염산, 질산 및 인산 중 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하고, 메탄술폰산, 파라톨루엔술폰산 및 황산 중 적어도 1 종을 함유하는 것이 보다 바람직하며, 메탄술폰산 및 파라톨루엔술폰산 중 적어도 1 종을 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 산촉매는 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0052] 산촉매의 사용량으로는 특별히 한정되지 않지만, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체의 양에 대해 물 기준으로 0.00001 ~ 0.1 당량이 바람직하다. 반응 시간의 관점에서는 0.00005 당량 이상이 보다 바람직하고, 0.0001 당량 이상이 더욱 바람직하고, 부생물의 생성 억제나 촉매 제거의 관점에서는 0.1 당량 이하가 보다 바람직하며, 0.05 당량 이하가 더욱 바람직하다.
- [0053] 본 발명에서는, 탈수 고리화 반응 후의 반응액을 여과하고, 여과물을 수세하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 원료 (일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체 및 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올) 의 물에 대한 용해도가 높고, 생성물인 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 용해도가 낮기 때문에, 물을 용매로 하여 탈수 고리화 반응을 진행시키면, 생성물인 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 고체로서 석출시키는 것이 가능해진다. 고체로 석출시키면, 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 용이하게 분리 정제할 수 있다. 여과의 온도는, 특별히 정하는 것이 아니고, 예를 들어, 10 ~ 100 °C 까지의 범위에서 임의로 정할 수 있다. 공업적으로는, 예를 들어, 반응 온도 정도 (예를 들어, 반응 온도 내지 반응 온도 - 20 °C 의 범위) 로 실시하는 것이 생산 효율의 관점에서 바람직하다. 또, 반응 온도로부터 실온 정도 (예를 들어, 10 ~ 45 °C) 로 냉각시키고 나서 여과해도 된다.
- [0054] 따라서, 본 발명의 디올의 제조 방법은, 탈수 고리화 반응 후의 반응액을 여과하고, 여과 후 여과물을 수세하여 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 분리하는 것을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 반응 촉매로서, 산촉매를 사용한 경우, 중화하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 중화에는, 알칼리, 예를 들어, 가성 소다를 사용할 수 있다.
- [0055] 본 발명에서는, 예를 들어, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체 및 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올의 25 °C 에 있어서의 물에 대한 용해도를 각각, 100 g/l 이상 (바람직하게는 100 ~ 1000 g/l) 으로 할 수 있고, 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 25 °C 에 있어서의 물에 대한 용해도를 0.5 g/l 이하 (바람직하게는 0.0001 ~ 0.5 g/l) 로 할 수 있다.
- [0056] 본 발명에서는, 원료 (일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체 및 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올) 중, 가장 용해도가 낮은 성분의 25 °C 에 있어서의 물에 대한 용해도와, 일반식 (1) 로 나타내는 디올 (디올이 복수종 합성되는 경우에는, 가장 용해도가 높은 성분) 의 25 °C 에 있어서의 물에 대한 용해도의 차가, 90 g/l 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 생성물인 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 분리 정제가 보다 용이해진다.
- [0057] 또한, 본 발명에서는, 일반식 (1) 로 나타내는 디올을 고체로서 석출시키는 것은 필수가 아니고, 후술하는 실시예에서 나타내는 바와 같이, 슬러리가 거의 생성되지 않는 조건에서 제조해도 되는 것은 말할 필요도 없다.
- [0058] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 디올은, 중화, 여과 (바람직하게는 물에 의한 린스), 세정, 농축 등의 적당한 후처리를 실시한 후, 공지된 정제 방법에 의해 단리할 수 있다. 구체적으로는 정석, 증류, 흡착 처리, 칼럼 크로마토그래피, 분취 HPLC (액체 크로마토그래피), 분취 가스 크로마토그래피 등을 들 수 있다. 또, 다음 반응의 용도에 따라서는, 본 발명의 제조 방법에 있어서의 후처리만으로, 특별히 단리 조작을 실시하지 않고 미정제인 채로 사용할 수도 있다.

[0059] 본 발명의 제조 방법에서는, 얻어지는 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 GC 분석 (GC 분석으로의 측정이 곤란한 경우에는 HPLC 분석) 에 의한 순도를 95 질량% 이상으로 할 수도 있다. 또, 얻어지는 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 단위 수율을 90 질량% 이상으로 할 수도 있다.

[0060] 본 발명에서는, 또, 상기 탈수 고리화 반응 후의 반응액 (슬러리액) 을 여과하고, 여과액에, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체 및 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올을 첨가하고, 다시, 탈수 고리화 반응을 실시하는 것을 포함하는, 실시형태로 할 수도 있다. 본 실시형태에서는, 반응액 (반응 슬러리액) 을 여과한 후, 여과액에, 원료인, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체 및 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올에 추가로, 필요에 따라 물을 첨가해도 된다. 또한, 물과 함께 산촉매를 첨가해도 된다. 이와 같이 여과 모액을 그대로 다음 반응에 리사이클함으로써, 모액 중에 잔존하고 있는 미반응 원료의 회수 공정을 형성하지 않고 재사용할 수 있다는 이점이 있다.

[0061] 다음으로, 본 발명에서 사용하는 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체에 대해 설명한다.

[0062] [화학식 7]



[0063]

[0064] 일반식 (2) 중, R⁴ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로겐 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다.

[0065] 일반식 (2) 에 있어서의 R⁴ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로겐 원자를 함유하는 기 (바람직하게는 할로겐 원자), 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타내고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기 또는 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 더욱 바람직하며, 수소 원자가 한층 바람직하다.

[0066] 헤테로 원자를 함유하는 기에 함유되는 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자가 예시된다.

[0067] 헤테로 원자를 함유하는 기는, 알콕시기, 알킬티오에테르기, 아미노기, 니트로기를 바람직한 예로서 들 수 있다. 또, 알콕시기 또는 알킬티오에테르기를 구성하는 알킬 사슬은, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬 사슬이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬의 알킬 사슬이 보다 바람직하다.

[0068] 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0069] 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기는, 탄소수 3 ~ 5 의 분기한 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 3 또는 4 의 분기한 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 3의 분기한 알킬기인 것이 더욱 바람직하다.

[0070] 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기는, 페닐기, 페닐기로 치환된 알킬기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. 페닐기로 치환된 알킬기를 구성하는 알킬기의 탄소수는, 1 ~ 3 이 바람직하고, 1 또는 2 가 보다 바람직하며, 1 이 더욱 바람직하다.

[0071] 상기 일반식 (2) 에 있어서의 R⁴ 로는, 예를 들어, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1,1-디메틸에틸기 (tert-부틸기), n-펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, 1,2-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기 (네오펜틸기), n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 1,3-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 2,3-디메틸부틸기, 3,3-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1,2,2-트리메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기, 불소 원자,

염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 부톡시기, 메틸티오에테르기, 에틸티오에테르기, 아미노기, 니트로기, 페닐기, 및 벤질기를 들 수 있다.

[0072] 이것들 중에서는 R^4 는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기이면 보다 바람직하다. 또, 공업적으로 입수가 용이하다는 관점에서, R^4 가 수소 원자인 경우가 특히 바람직하다.

[0073] 본 발명에서 사용하는, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로hex산디온 유도체의 제조 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 방법으로 제조된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.288 (1973) 및 Vol. 45, p. 25 (1965) 에는 숙신산디에스테르로부터 2 단계에서의 1,4-시클로hex산디온의 합성 방법이 보고되어 있다. 또, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, p3095 에는 카르보닐의 α 위치에 알킬기를 도입한 1,4-시클로hex산디온 유도체의 합성 방법이 있다. 보다 간편하게 사용할 때에는, 공업 제품으로서 유통하고 있는 것을 정제하여 사용해도 되고, 혹은 미정제인 채로 사용해도 된다.

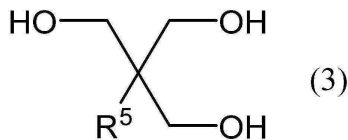
[0074] 본 발명자는, 1,4-시클로hex산디온 이외의 시클로hex산디온 이성체 (1,2-체, 1,3-체) 를 사용하여 본 발명과 동일한 검토를 시도하였다. 그 결과, 각 이성체에 대응한 1,2-디스피로체 및 1,3-디스피로체의 생성을 확인할 수 있었지만, 반응 수율은 현저하게 낮았다. 동일한 사례가, W02016/052476호의 단락 0021 에도 기재되어 있는 점에서, 본 발명에 있어서, 디스피로 구조를 갖는 디올의 원료로서, 공업적으로 용이하게 고수량을 얻기 위해서는 1,4-시클로hex산디온 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0075] 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로hex산디온 유도체는, 1,4-시클로hex산디온인 것이 바람직하다.

[0076] 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로hex산디온 유도체는, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 사용해도 된다.

[0077] 다음으로, 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올에 대해 설명한다.

[0078] [화학식 8]



[0079]

[0080] 일반식 (3) 중, R^5 는, 탄화수소기를 나타낸다. 단, R^5 로서의 탄화수소기는, 에테르 결합을 포함하지 않는다.

[0081] 일반식 (3) 에 있어서의 R^5 로는, 탄화수소기이고, 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 7 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 7 의 분기한 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 보다 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 7 의 직사슬의 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 탄소수 1 ~ 7 의 직사슬의 알킬기가 더욱 바람직하다.

[0082] 본 발명에 있어서의 R^5 의 바람직한 실시형태의 일례는, 에틸기, 메틸기 또는 페닐기이다. 이 경우, 일반식 (2) 에 있어서의 R^4 가, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0083] 탄소수 1 ~ 7 의 직사슬의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0084] 탄소수 3 ~ 7 의 분기한 알킬기는, 탄소수 3 ~ 5 의 분기한 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 3 또는 4 의 분기한 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 3의 분기한 알킬기인 것이 더욱 바람직하다.

[0085] 아릴기는, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기가 보다 바람직하고, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기가 더욱 바람직하며, 페닐기가 한층 바람직하다.

[0086] 일반식 (3) 에 있어서의 R^5 로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1,1-디메틸에틸기 (tert-부틸기), n-펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, 1,2-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기 (네오펜틸기), n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 1,3-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 2,3-디메틸부틸기, 3,3-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1,1,2-트리메틸프

로필기, 1,2,2-트리메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 2-메틸헥실기, 3-메틸헥실기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기, 1,1-디메틸펜틸기, 1,2-디메틸펜틸기, 1,3-디메틸펜틸기, 1,4-디메틸펜틸기, 1,5-디메틸펜틸기, 2,2-디메틸펜틸기, 2,3-디메틸펜틸기, 2,4-디메틸펜틸기, 3,3-디메틸펜틸기, 3,4-디메틸펜틸기, 4,4-디메틸펜틸기, 1-에틸펜틸기, 2-에틸펜틸기, 3-에틸펜틸기, 1-프로필부틸기, 2-프로필부틸기, 3-프로필부틸기, 1-에틸-1-메틸부틸기, 1-에틸-2-메틸부틸기, 1-에틸-3-메틸부틸기, 2-에틸-1-메틸부틸기, 2-에틸-2-메틸부틸기, 2-에틸-3-메틸부틸기, 및 1,2,3-트리메틸부틸기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등을 들 수 있다.

[0087] 이것들 중에서는 R^5 가, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 페닐기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기 또는 페닐기가 더욱 바람직하다.

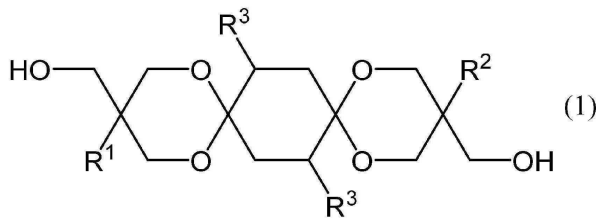
[0088] 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올은, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 트리스(하이드록시메틸)톨루엔 중 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

[0089] 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올은, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 사용해도 된다.

[0090] 본 발명에서는, 일반식 (2) 로 나타내는 1,4-시클로헥산디온 유도체가, 1,4-시클로헥산디온이고, 일반식 (3) 으로 나타내는 트리올이, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 트리스(하이드록시메틸)톨루엔 중 적어도 1 종 (바람직하게는, 트리메틸올프로판 및 트리메틸올에탄 중 적어도 1 종) 인 경우가 특히 바람직하다.

[0091] 다음으로, 일반식 (1) 로 나타내는 디올에 대해 설명한다.

[0092] [화학식 9]



[0093]

[0094] 일반식 (1) 중, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 탄화수소기를 나타내고, R^3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 헤테로 원자를 함유하는 기, 할로젠 원자를 함유하는 기, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기한 알킬기 또는, 아릴기를 함유하고, 탄소수가 6 ~ 12 인 기를 나타낸다.

[0095] 이와 같은 구성의 디올로 함으로써, 열안정성이 우수한 디올이 얻어진다. 또한, 일반식 (1) 로 나타내는 디올은, 스피로글리콜보다, 통상적으로, 낮은 용점을 갖는 경향이 있고, 핸들링성이 높다. 또한, 일반식 (1) 로 나타내는 구조로 함으로써, 강직한 재료가 얻어진다.

[0096] 본 발명에 있어서의 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 용점은, 예를 들어, 220 °C 이하로 할 수 있고, 나아가서는 218 °C 이하, 200 °C 이하, 180 °C 이하로 할 수도 있다. 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 용점의 하한치는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 150 °C 이상, 나아가서는 160 °C 이상이어도 충분히 핸들링성이 우수하다.

[0097] 또, 본 발명의 일반식 (1) 로 나타내는 디올은, 2 개의 수산기의 β 위치가 수소 원자를 갖지 않는 네오 구조이고, β 탈리에 의한 올레핀의 생성이 본질적으로 잘 일어나지 않는다는 이점도 있다.

[0098] 일반식 (1) 로 나타내는 디올은, 2 개의 6 원 고리 아세탈 구조에서 기인되는 복수의 기하 이성체를 가져도 되고, 본 발명에서는 기하 이성체 중 어느 하나 또는 복수의 혼합물을 나타낸다. 또 3 개의 연속한 6 원 고리 구조의 각각의 입체 배좌도 고정되지 않아, 가능한 배좌를 자유롭게 취할 수 있다. 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 기하 이성체의 생성 비율은, 반응 조건 (반응 용매종, 반응 촉매종, 반응 온도) 등에 따라 변화하고, 특별히 제한은 없다. 본 발명에서 얻어지는 디스피로 구조를 갖는 디올의 기하 이성체의 혼합물은, 혼합물인 채, 혹은 종래 공지된 방법에 의해, 각 기하 이성체로 분리하여 이용할 수 있다.

[0099] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, 일반식 (3) 에 있어서의 R^5 와 동일한 의미이고, 바람직한 범위도 동일하다. 또, 제조 방법이 특히 간편해진다는 관점에서, R^1 과 R^2 가 동일한 것

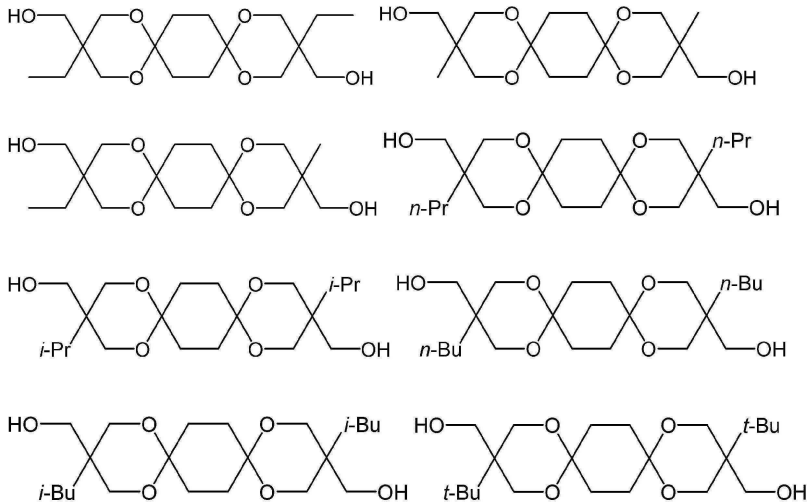
이 바람직하고, R^1 과 R^2 가 동일하고, 메틸기, 에틸기 또는 페닐기인 양태가 보다 바람직하다.

[0100] 일반식 (1) 에 있어서, R^3 은 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, 일반식 (2) 에 있어서의 R^4 와 동일한 의미이고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0101] 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 바람직한 실시형태로서, 일반식 (1) 에 있어서의 R^1 및 R^2 가, 각각 독립적으로, 에틸기, 메틸기 또는 페닐기이고, R^3 이 수소 원자인 디올이 예시된다.

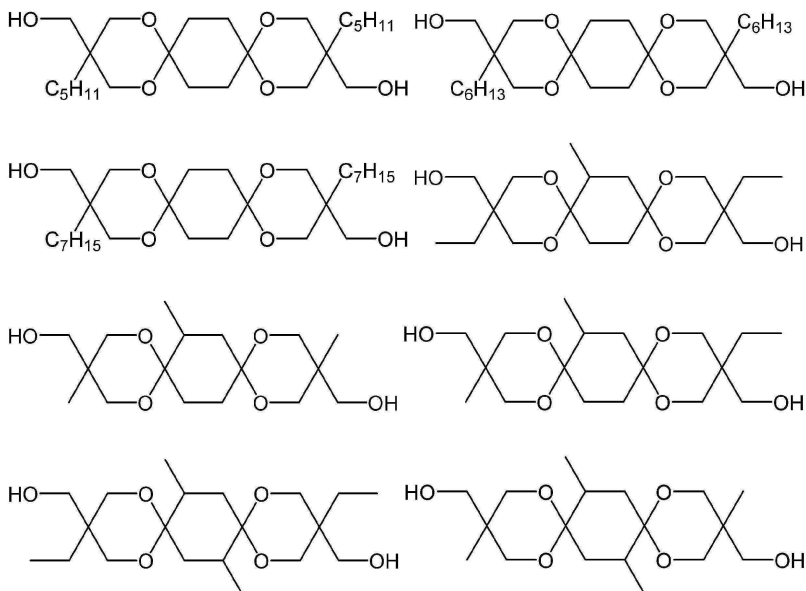
[0102] 이하에, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 디올을 나타낸다. 본 발명이 이것들에 한정되는 것은 아닌 것은 말할 필요도 없다. 또한, Me 는 메틸기를, Et 는 에틸기를, Pr 은 프로필기를, Bu 는 부틸기를 나타낸다.

[0103] [화학식 10]



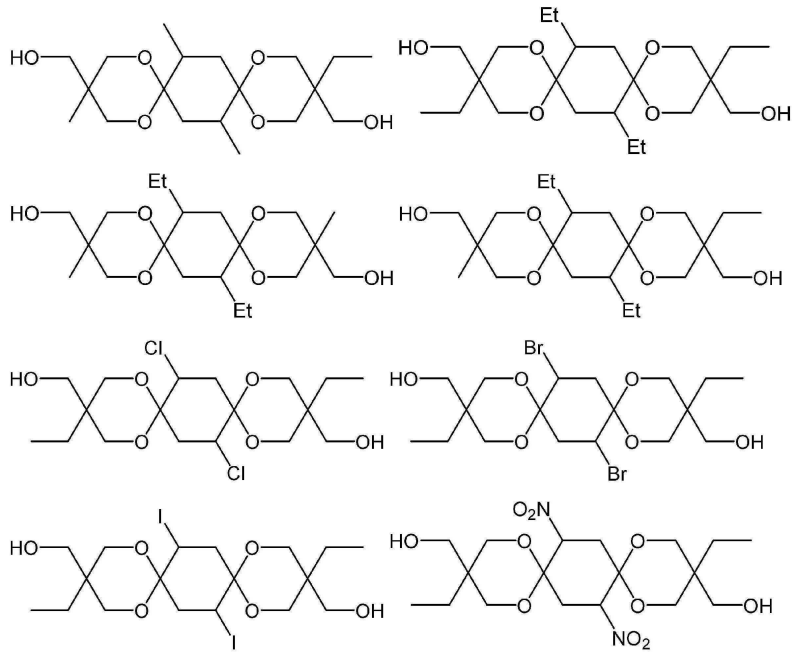
[0104]

[0105] [화학식 11]



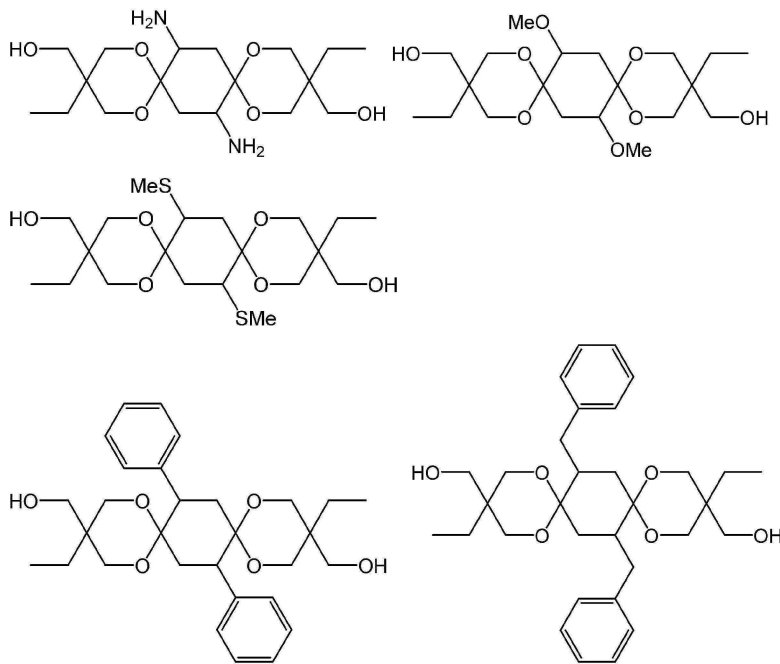
[0106]

[0107] [화학식 12]



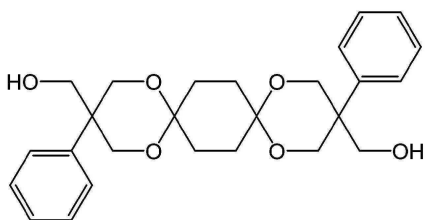
[0108]

[0109] [화학식 13]



[0110]

[0111] [화학식 14]



[0112]

[0113] 일반식 (1) 로 나타내는 디올의 분자량은, 300 ~ 550 이 바람직하고, 300 ~ 500 이 보다 바람직하다.

[0114] 본 발명의 디올은, 각종 공업 재료의 원료로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 디올은, 열가소성 수지의 원료나 (메트)아크릴레이트의 원료로서 사용할 수 있다.

[0115] (메트)아크릴레이트는, (메트)아크릴로일옥시기를 1 개 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트여도 되고, (메트)아크릴로일옥시기를 2 개 갖는 디(메트)아크릴레이트여도 된다.

[0116] 디(메트)아크릴레이트는, 반응성 희석제나 점도 조절제로서 도료, 코팅제, 하드 코트제, 잉크, 접착제, 점착제, 레지스트 재료, 성형 재료, 및 표면 가공제 등의 용도에 사용할 수 있다.

[0117] 실시예

[0118] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 특별히 한정되는 것은 아니다. 예 중의 「%」의 표시는, 특별히 기재하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0119] 실시예 중의 물성 등의 분석 방법은 이하와 같다.

[0120] 반응 수율 및 생성물의 순도

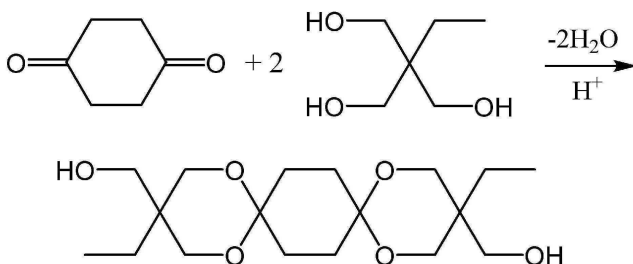
[0121] 반응 수율 및 생성물의 순도는 가스크로마토그래피 (GC, 장치명 : Agilent 6850, 애질런트·테크놀로지사 제조) 혹은 고속 액체 크로마토그래피 (HPLC, 장치명 : Chromaster, 히타치 하이테크 사이언스사 제조) 에서, 내부 표준법으로 정량 하였다.

[0122] 실시예 1

[0123] 1,4-시클로헥산디온 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약, 25 ℃ 에 있어서의 물에 대한 용해도는 750 g/ℓ) 360 g 과, 트리메틸올프로판 (미츠비시 가스 화학 주식회사 제조, 25 ℃ 에 있어서의 물에 대한 용해도는 100 g/ℓ 이상) 905 g 과, 이온 교환수 2500 g (화합물 A 의 이론 수량에 대해 30 질량% 상당 (물의 첨가량과 이론 수량의 합계에 대한, 이론 수량의 비율 (단위 : 질량%) 이 30 질량% 상당한 것을 의미하는, 이하의 실시예에서도 마찬가지로 생각된다)) 와, 메탄술폰산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 6.17 g 을 5 리터의 바닥이 등근 세퍼러블 플라스크에 수용하고, 상압 하에서 가마 내 온도가 40 ℃ ~ 50 ℃ 가 되도록 가열 교반하여 탈수 고리화 반응을 실시하였다. 반응 초기는 일단 모든 원료가 완전히 용해되어, 투명한 균일 용액이 되지만, 반응이 진행되면 생성물이 슬러리상으로 석출되기 시작하였다. 슬러리액을 계속해서 그 온도에서 7 시간 가열 교반시켰다. 반응 슬러리액을 25 ℃ 까지 냉각시킨 후, 여과 조작에 의해 생성물을 웨트 케이크로서 회수하였다. 추가로, 웨트 케이크에 함유되는 반응액을 물 260 g 에서 흘러가게 하였다. 이 단계의 반응 여과액은 1900 g 이었다. 얻어진 웨트 케이크에 가성 소다수를 통액함으로써 중화, 물에서 린스, 감압 건조를 함으로써 화합물 A 884 g 을 얻었다 (GC 순도 99.2 %, 단리 수율 80 %). 얻어진 화합물 A 의 25 ℃ 에 있어서의 물에 대한 용해도는 0.5 g/ℓ 이하였다.

[0124] 하기에 실시예 1 의 반응 스킴을 나타낸다.

[0125] [화학식 15]



[0126]

[0127] 실시예 2 (반응 여과액의 리사이클 실험 1)

[0128] 실시예 1 에서 얻어진 반응 여과액 1900 g 을 5 리터 세퍼러블 플라스크에 되돌리고, 리사이클 반응을 실시하였다. 1,4-시클로헥산디온 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 360 g 과, 트리메틸올프로판 (미츠비시 가스 화학 주식회사 제조) 905 g 과, 이온 교환수 900 g 과, 메탄술폰산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 0.62 g 을 5 리터 세퍼러블 플라스크에 추가로 수용하고, 실시예 1 과 동일하게 상압 하에서 가마 내 온도가 40 ℃ ~ 50 ℃ 가 되도록 가열 교반하여 탈수 고리화 반응을 실시하였다. 13.5 시간의 교반 후, 반응 슬러리액을 25 ℃ 까지 냉각, 여과 조작에 의해 생성물을 웨트 케이크로서 회수하였다. 추가로 웨트 케이크에 함유되는

반응액을 물 400 g 으로 흘러가게 하였다. 이 단계의 반응 여과액은 2300 g 이었다. 얻어진 웨트 케이크에 가성 소다수를 통액함으로써 중화, 물에서 린스, 감압 건조를 함으로써 화합물 A 1155 g 을 얻었다 (GC 순도 99.5 %, 실시예 1 로부터 합한 단리 수율 92 %).

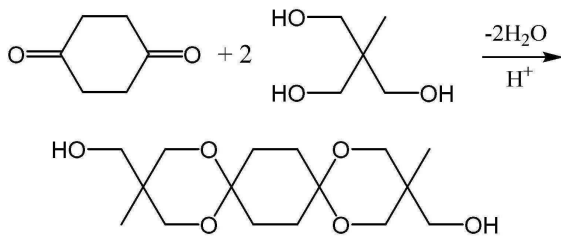
[0129] 실시예 3 (반응 여과액의 리사이클 실험 2)

[0130] 실시예 2 에서 얻어진 반응 여과액 2300 g 을 5 리터 세퍼러블 플라스크에 되돌리고, 2 회째의 리사이클 반응을 실시하였다. 1,4-시클로헥산디온 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 360 g 과, 트리메틸올프로판 (미즈비시 가스 화학 주식회사 제조) 905 g 과, 이온 교환수 400 g 과, 메탄술폰산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 0.62 g 을 5 리터 세퍼러블 플라스크에 추가로 수용하고, 실시예 1 과 동일하게 상압 하에서 가마 내 온도가 40 °C ~ 50 °C 가 되도록 가열 교반하여 탈수 고리화 반응을 실시하였다. 11.5 시간의 교반 후, 반응 슬러리액을 25 °C 까지 냉각, 여과 조작에 의해 생성물을 웨트 케이크로서 회수하였다. 추가로 웨트 케이크에 함유되는 반응액을 물 400 g 으로 흘러가게 하였다. 이 단계의 반응 여과액은 2300 g 이었다. 얻어진 웨트 케이크에 가성 소다수를 통액함으로써 중화, 물에서 린스, 감압 건조를 함으로써 화합물 A 996 g 을 얻었다 (GC 순도 99.5 %, 실시예 1 로부터 합한 단리 수율 91 %).

[0131] 실시예 4

[0132] 트리메틸올프로판 905 g 을 트리메틸올에탄 (미즈비시 가스 화학 주식회사 제조, 25 °C 에 있어서의 물에 대한 용해도는 100 g/l 이상) 810 g 으로 변경하고, 이온 교환수를 2500 g 에서 900 g 으로 감량한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조건에서, 3 시간 탈수 고리화 반응을 실시하였다. 감압 건조 후에 얻어진 화합물 B 는 684 g (GC 순도 98.4 %, 단리 수율 67 %) 이었다. 하기에 실시예 4 의 반응 스킴을 나타낸다. 얻어진 화합물 B 의 25 °C 에 있어서의 물에 대한 용해도는 0.5 g/l 이하였다.

[0133] [화학식 16]



[0134]

[0135] 실시예 5

[0136] 1,4-시클로헥산디온 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 1.44 kg 과, 트리메틸올프로판 (미즈비시 가스 화학 주식회사 제조) 3.53 kg 과, 이온 교환수 17.2 kg (화합물 A 의 이론 수량에 대해 20 질량% 상당) 과, 메탄술폰산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 24.7 g 을 30 리터의 플라스크에 수용하고, 상압 하에서 가마 내 온도가 40 °C ~ 50 °C 가 되도록 가열 교반하여 탈수 고리화 반응을 실시하였다. 반응 초기는 일단 모든 원료가 완전히 용해되어, 투명한 균일 용액이 되지만, 반응이 진행되면 생성물이 슬러리상으로 석출되기 시작하였다. 슬러리액을 계속해서 그 온도에서 8 시간 가열 교반시켰다. 반응 슬러리액을 25 °C 까지 냉각한 후, 여과 조작에 의해 생성물을 웨트 케이크로서 회수하였다. 얻어진 웨트 케이크에 가성 소다수를 통액함으로써 중화, 물에서 린스, 감압 건조를 함으로써 화합물 A 2.34 kg 을 얻었다 (GC 순도 99.2 %, 단리 수율 52 %).

[0137] 실시예 6

[0138] 반응 온도를 85 ~ 90 °C 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조건에서 반응을 실시하였다. 20 시간 가열 교반해도 생성물 슬러리는 석출되지 않았지만, 동 반응액을 GC 분석한 결과, 화합물 A 의 생성을 확인하였다 (GC 수율 15.7 %).

[0139] 실시예 7

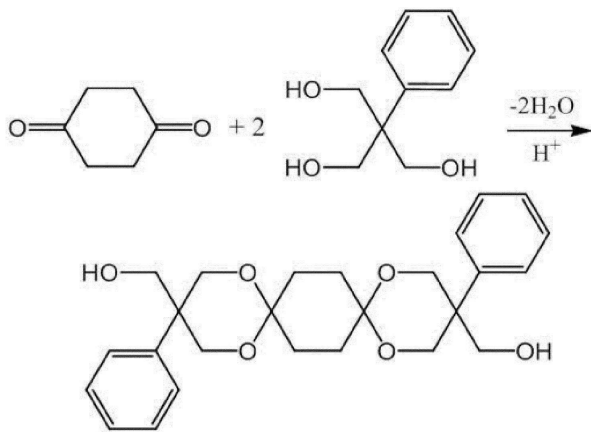
[0140] 1,4-시클로헥산디온 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 10 g 과, 트리메틸올프로판 (미즈비시 가스 화학 주식회사 제조) 25 g 과, 이온 교환수 580 g (화합물 A 의 이론 수량에 대해 5 질량% 상당) 과, 메탄술폰산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 0.17 g 을 1 리터의 바닥이 둥근 세퍼러블 플라스크에 수용하고, 상압 하에

서 가마 내 온도가 40 °C ~ 50 °C 가 되도록 가열 교반하여 탈수 고리화 반응을 실시하였다. 모든 원료가 완전히 용해되어, 투명한 균일 용액이 된 후에, 계속해서 20 시간 가열 교반시켰지만, 슬러리는 거의 생성되지 않았다. 동반응액을 GC 분석한 결과, 화합물 A 의 생성을 확인하였다 (GC 수율 18.0 %).

[0141] 실시예 8

[0142] 1,4-시클로헥산디온 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 시약) 1.51 g 과, α, α, α-트리스(하이드록시메틸)톨루엔 (TORONTO RESEACH CHEMICALS 사 제조) 5.0 g 과, 이온 교환수 6.0 g 과, 메탄술폰산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조 시약) 0.04 g 을 100 밀리리터의 바닥이 둥근 플라스크에 수용하고, 상압 하에서 가마 내 온도가 25 ~ 30 °C 가 되도록 가열 교반하여 탈수 고리화 반응을 실시하였다. 반응 초기는 일단 모든 원료가 완전히 용해되고, 투명한 균일 용액이 되지만, 반응이 진행되면 생성물이 슬러리상으로 석출되기 시작하였다. 슬러리액을 계속해서 그 온도에서 24 시간 가열 교반시켰다. 반응 슬러리액을 25 °C 까지 냉각시킨 후, 여과 조작에 의해 생성물을 웨트 케이크로서 회수하였다. 추가로 웨트 케이크에 함유되는 반응액을 물 30 g 으로 흘러가게 하였다. 얻어진 웨트 케이크에 가성 소다수를 통액함으로써 중화, 물에서 린스, 감압 건조를 함으로써 화합물 D 를 함유하는 혼합물 2.7 g 을 얻었다 (HPLC 순도 60 %, 단리 수율 27 %).

[0143] [화학식 17]



[0144]

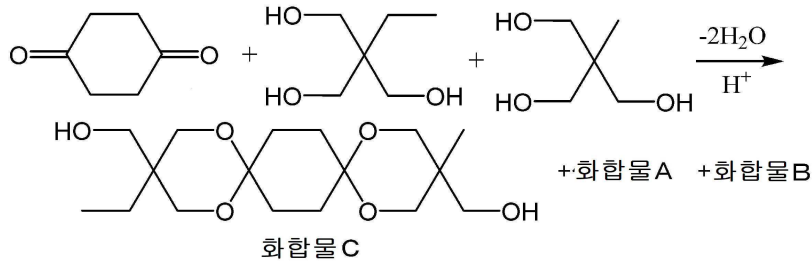
[0145] 실시예 9

[0146] 실시예 1 에 있어서, 메탄술폰산을 등몰량의 파라톨루엔술폰산 1 수화물 (후지 필름 와코 순약 공업사 제조, 특급 시약) 로 변경하고, 그 밖에는 동일하게 실시하였다. 실시예 1 과 동일하게 화합물 A 가 얻어졌다.

[0147] 실시예 10

[0148] 1,4-시클로헥산디온 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 시약) 20 g 과, 트리메틸올프로판 (미츠비시 가스 화학 주식회사 제조) 25.1 g 과, 트리메틸올에탄 (미츠비시 가스 화학 주식회사 제조) 22.5 g 과, 이온 교환수 100 g (모두 화합물 C 로 한 경우의 이론 수량에 대해 35 질량% 상당) 과, 메탄술폰산 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 시약) 0.34 g 을 300 ml 의 플라스크에 수용하고, 상압 하에서 가마 내 온도가 40 °C ~ 50 °C 가 되도록 가열 교반하여 탈수 고리화 반응을 실시하였다. 반응 초기는 일단 모든 원료가 완전히 용해되고, 투명한 균일 용액이 되지만, 반응이 진행되면 생성물이 슬러리상으로 석출되기 시작하였다. 슬러리액을 계속해서 그 온도에서 3 시간 가열 교반시켰다. 반응 슬러리액을 25 °C 까지 냉각시킨 후, 여과 조작에 의해 생성물을 웨트 케이크로서 회수하였다. 얻어진 웨트 케이크에 가성 소다수를 통액함으로써 중화, 물에서 린스, 감압 건조를 함으로써 16.0 g (GC 순도 98.0 %, 화합물 A : 화합물 B : 화합물 C = 62 : 2 : 36 (GC 의 면적비), 수율 27 % 를 얻었다.

[0149] [화학식 18]



[0150]

[0151] 산업상 이용가능성

[0152] 본 발명에서 얻어지는 디스피로 구조를 갖는 디올은, 스피로글리콜보다 열안정성이 높고, 또한 융점이 낮은 경향이 있고, 핸들링성이 향상되어 있다. 따라서, 디올 성분을 원료로 사용하는 각종 수지 (열가소성 수지)의 제조에 있어서, 생산 효율이나 작업성의 개선이 기대된다. 또, 강직한 구조를 갖는 모노머 디올이므로, 얻어지는 각종 수지 (열가소성 수지)의 물성 향상 (고경도나 내찰성, 투명성이나 내열성, 내후성, 광학 특성)도 기대할 수 있다. 따라서 본 발명의 산업상 이용가능성은 크다.