

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-511836

(P2005-511836A)

(43) 公表日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷C08G 73/10
C07D 307/89

F I

C08G 73/10
C07D 307/89

テーマコード(参考)

4C037
4J043

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2003-551187 (P2003-551187)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月4日(2002.11.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年6月7日(2004.6.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/035522
 (87) 国際公開番号 W02003/050165
 (87) 国際公開日 平成15年6月19日(2003.6.19)
 (31) 優先権主張番号 09/683, 257
 (32) 優先日 平成13年12月5日(2001.12.5)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 GENERAL ELECTRIC CO
 MPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1番
 (74) 代理人 100093908
 弁理士 松本 研一
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100106541
 弁理士 伊藤 信和
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久

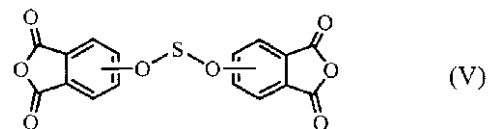
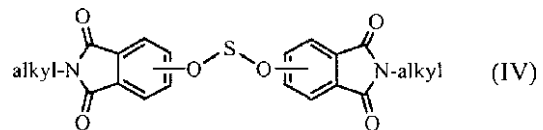
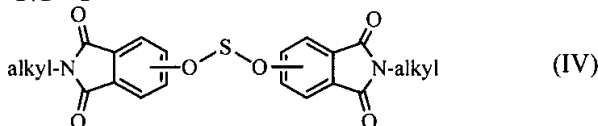
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ(エーテルイミド)の製造方法

(57) 【要約】

ポリ(エーテルイミド)の新規合成方法は、置換フタル酸無水物又は4-置換テトラヒドロフタル酸無水物の存在下で下記の式(IV)のビス(イミド)(IV)のイミド交換反応を行って下記の式(V)の二無水物(V)を生成させ、次いで二無水物(V)をジアミンと反応させてポリ(エーテルイミド)を製造することを含んでなる。副生物である置換N-アルキルフタルイミド又は4-置換N-アルキルテトラヒドロフタル酸無水物は、ビスイミド(IV)の製造で使用するためにリサイクルするか、或いはビスイミド(IV)の製造で使用するための4-置換N-アルキルフタルイミドに転化させることができ、ニトロ化段階の必要性が排除される。

【化1】



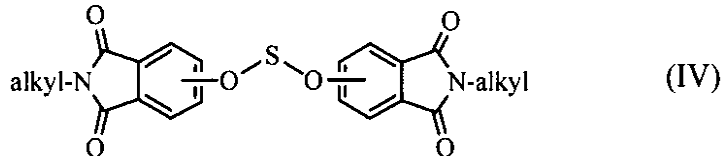
【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

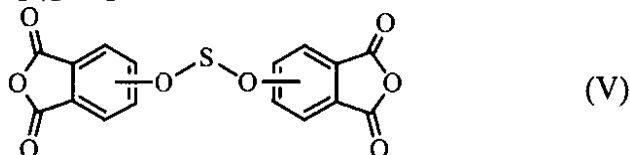
ポリ(エーテルイミド)の合成方法であって、次式のビス(イミド)(IV)

【化 1】



(式中、アルキル部分は炭素原子数 1 ~ 約 18 の直鎖又は枝分れアルキル基であり、S は炭素原子数約 2 ~ 約 20 の直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約 3 ~ 約 20 のシクロアルキレン基、炭素原子数 6 ~ 約 20 のアリーレン基、及びこれらのハロゲン化誘導体からなる群から選択される二価基である。)と、ニトロ、プロモ、フルオロ及びクロロからなる群から選択される置換基を有する置換フタル酸無水物とのイミド交換反応を行って、次式の二無水物(V)

【化 2】



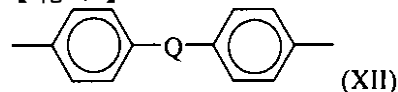
を生成させ、二無水物(V)を次式のジアミン(VI)

【化 3】



(式中、Rは炭素原子数約 6 ~ 約 20 の二価置換又は非置換芳香族炭化水素基及びそのハロゲン化誘導体、炭素原子数約 2 ~ 約 20 の二価置換又は非置換直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約 3 ~ 約 20 の二価置換又は非置換シクロアルキレン基、並びに次の一般式(XII)の二価基

【化 4】



(式中、Qは - O -、- S -、- C(O) -、- SO₂ -、C_yH_{2y} - (式中、y は 1 ~ 5 の整数である。)及びそのハロゲン化誘導体からなる群から選択される二価部分である。)からなる群から選択される。)と反応させることを含んでなる方法。

【請求項 2】

置換フタル酸無水物とのイミド交換反応が置換 N - アルキルフタルイミドを生じる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

置換 N - アルキルフタルイミドがビスイミド(IV)の製造で使用するためにリサイクルされる、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

置換フタル酸無水物が 3 - 置換フタル酸無水物と 4 - 置換フタル酸無水物の混合物である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

3 - 置換フタル酸無水物が 3 - クロロフタル酸無水物であり、4 - 置換フタル酸無水物が 4 - クロロフタル酸無水物である、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

イミド交換反応が 3 - 置換 N - アルキルフタルイミドと 4 - 置換 N - アルキルフタルイミ

10

20

30

40

50

ドの混合物を生じる、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

3 - 置換 N - アルキルフタルイミドと 4 - 置換 N - アルキルフタルイミドの混合物がビスイミド (IV) の製造で使用するためにリサイクルされる、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

置換フタル酸無水物が 4 - クロロフタル酸無水物である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

イミド交換反応が N - アルキル - 4 - クロロフタルイミドを生じる、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

N - アルキル - 4 - クロロフタルイミドがビスイミド (IV) の製造で使用するためにリサイクルされる、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

生成物である二無水物の Y I が約 2.5 未満である、請求項 1 記載の方法。

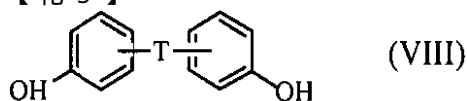
【請求項 12】

アルキル部分がメチルである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

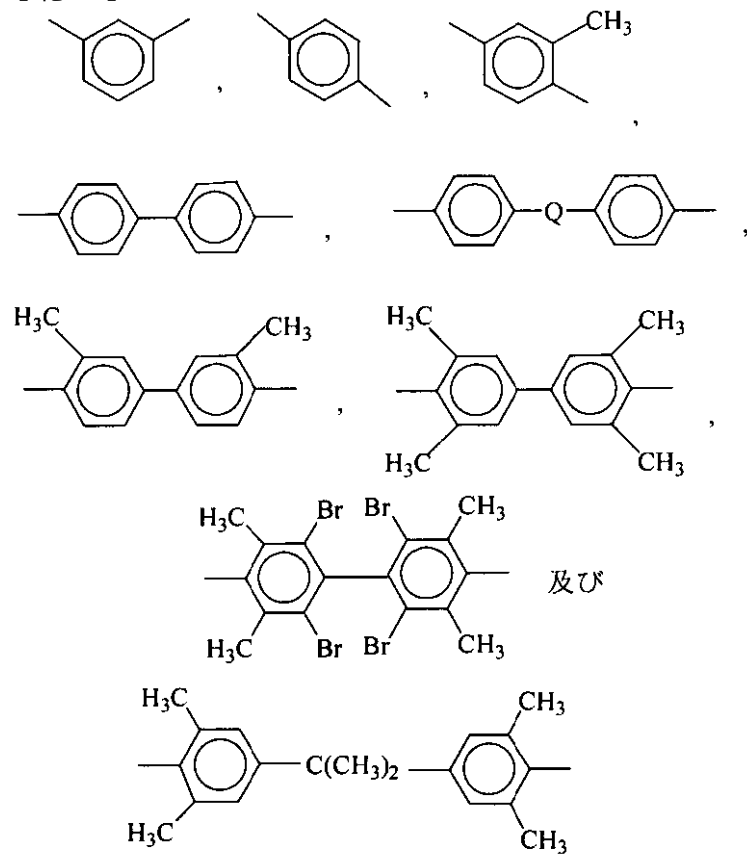
S が次の式 (VIII) を有するビスフェノールから導かれる、請求項 1 記載の方法。

【化 5】



(式中、T は 2 つのアリール基を結合する単結合、又は炭素原子数 1 ~ 約 20 の二価直鎖又は枝分れアルキレン基、又は炭素原子数約 3 ~ 約 20 の二価シクロアルキレン基、又は炭素原子数 6 ~ 約 20 の二価アリーレン基、二価スルフィド、カルボニル、スルホキシド、次の式 (XV) の二価基

【化 6】



10

20

30

40

50

又はこれらの混合物である。)

【請求項 14】

ビス(フェノール)が、2,2-ビス[4-ヒドロキシフェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-フェノキシ)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(3-ヒドロキシフェニル)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニル-2,2-プロパン、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン及び4-(ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホンジアニヒドリド、並びにこれらの各種混合物からなる群から選択される、請求項13記載の方法。

10

【請求項 15】

ジアミン(VI)が、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4-メチルノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、N-メチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1,2-ビス(3-アミノプロピル)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルフィド、1,4-シクロヘキサレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2-メチル-4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、5-メチル-4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、1,5-ジアミノナフタレン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(2-クロロ-4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,4-ビス(b-アミノ-t-ブチル)トルエン、ビス(p-b-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-b-メチル-o-アミノフェニル)ベンゼン、ビス(p-b-メチル-o-アミノペンチル)ベンゼン、1,3-ジアミノ-4-イソプロピルベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1記載の方法。

20

30

40

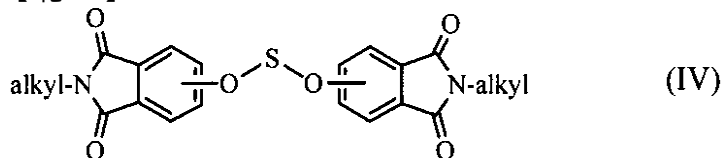
【請求項 16】

ジアミン(VI)がm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン又はこれらの混合物である、請求項1記載の方法。

【請求項 17】

二無水物の合成方法であって、次式のビス(イミド)(IV)

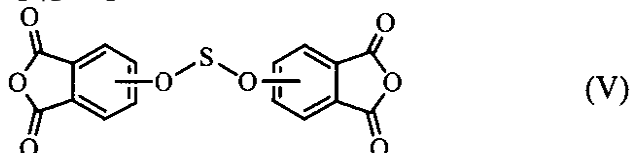
【化 7】



(式中、アルキル部分は炭素原子数 1 ~ 約 18 の直鎖又は枝分れアルキル基であり、S は炭素原子数約 2 ~ 約 20 の直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約 3 ~ 約 20 のシクロアルキレン基、炭素原子数 6 ~ 約 20 のアリーレン基、及びこれらのハロゲン化誘導体からなる群から選択される二価基である。) のイミド交換反応を、ニトロ、プロモ、フルオロ及びクロロからなる群から選択される置換基を有する置換フタル酸無水物の存在下で行って、次式の二無水物 (V)

10

【化 8】



を生成させることを含んでなる方法。

【請求項 18】

置換フタル酸無水物の存在下でのイミド交換反応が置換 N - アルキルフタルイミドを生じる、請求項 17 記載の方法。

20

【請求項 19】

置換 N - アルキルフタルイミドがビス (イミド) (IV) の製造で使用するためにリサイクルされる、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

置換フタル酸無水物が 3 - 置換フタル酸無水物と 4 - 置換フタル酸無水物の混合物である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 21】

3 - 置換フタル酸無水物が 3 - クロロフタル酸無水物であり、4 - 置換フタル酸無水物が 4 - クロロフタル酸無水物である、請求項 20 記載の方法。

30

【請求項 22】

イミド交換反応が 3 - 置換 N - アルキルフタルイミドと 4 - 置換 N - アルキルフタルイミドの混合物を生じる、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

3 - 置換 N - アルキルフタルイミドと 4 - 置換 N - アルキルフタルイミドの混合物がビスイミド (IV) の製造で使用するためにリサイクルされる、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

置換フタル酸無水物が 4 - クロロフタル酸無水物である、請求項 17 記載の方法。

【請求項 25】

イミド交換反応が N - アルキル - 4 - クロロフタルイミドを生じる、請求項 24 記載の方法。

40

【請求項 26】

N - アルキル - 4 - クロロフタルイミドがビスイミド (IV) の製造で使用するためにリサイクルされる、請求項 25 記載の方法。

【請求項 27】

生成物である二無水物の Y I が約 2.5 未満である、請求項 17 記載の方法。

【請求項 28】

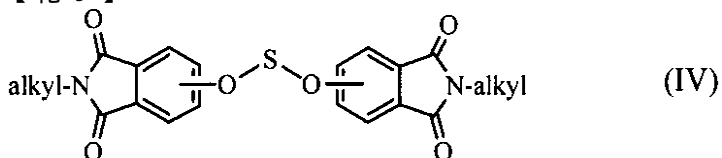
アルキル部分がメチルである、請求項 17 記載の方法。

【請求項 29】

50

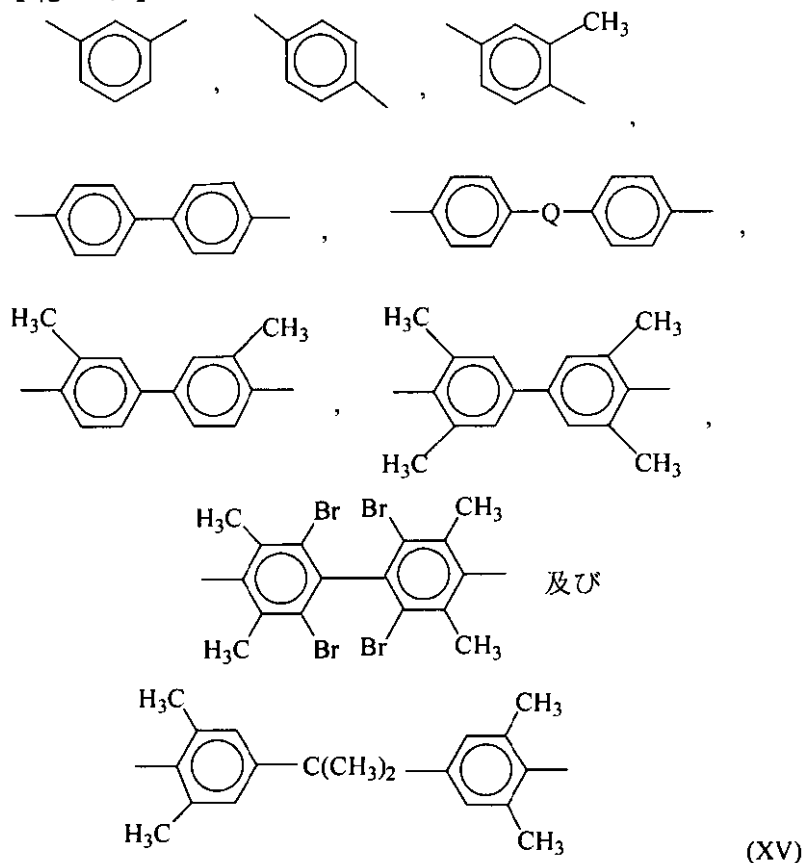
Sが次の式(VIII)を有するビスフェノールから導かれる、請求項17記載の方法。

【化9】



(式中、Tは2つのアリール基を結合する単結合、炭素原子数1~約20の二価直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約3~約20の二価シクロアルキレン基、炭素原子数6~約20の二価アリーレン基、二価スルフィド、カルボニル、スルホキシド、次の式(XV)の二価基

【化10】



又はこれらの混合物である。)

【請求項30】

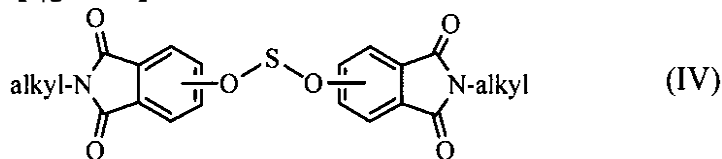
ビス(フェノール)が、2,2-ビス[4-ヒドロキシフェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-フェノキシ)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(3-ヒドロキシフェニル)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニル-2,2-プロパン、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン及び4-(ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホンジアニド

、並びにこれらの各種混合物からなる群から選択される、請求項 29 記載の方法。

【請求項 31】

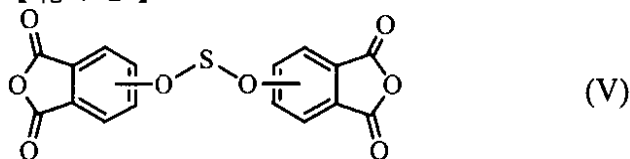
ポリ(エーテルイミド)の合成方法であって、次式のビス(イミド)(IV)

【化 11】



(式中、アルキル部分は炭素原子数 1 ~ 約 18 の直鎖又は枝分れアルキル基であり、S は炭素原子数約 2 ~ 約 20 の直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約 3 ~ 約 20 のシクロアルキレン基、炭素原子数 6 ~ 約 20 のアリーレン基、及びこれらのハロゲン化誘導体からなる群から選択される二価基である。)と、ニトロ、クロロ、フルオロ及びプロモからなる群から選択される置換基を有する 4 - 置換テトラヒドロフタル酸無水物とのイミド交換反応を行って、次式の二無水物(V)

【化 12】



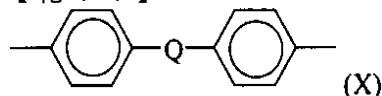
を生成させ、二無水物(V)を次式のジアミン(VI)

【化 13】



(式中、R は炭素原子数約 6 ~ 約 20 の二価置換又は非置換芳香族炭化水素基及びそのハロゲン化誘導体、炭素原子数約 2 ~ 約 20 の二価置換又は非置換直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約 3 ~ 約 20 の二価置換又は非置換シクロアルキレン基、並びに次の一般式(X)の二価基

【化 14】



(式中、Q は - O - 、 - S - 、 - C(O) - 、 - SO₂ - 、 C_yH_{2y} - (式中、y は 1 ~ 5 の整数である。)及びそのハロゲン化誘導体からなる群から選択される二価部分である。)からなる群から選択される。)と反応させることを含んでなる方法。

【請求項 32】

4 - 置換テトラヒドロフタル酸無水物とのイミド交換反応が 4 - 置換 N - アルキルテトラヒドロフタルイミドを生じる、請求項 31 記載の方法。

【請求項 33】

4 - 置換 N - アルキルテトラヒドロフタルイミドを、ビスイミド(IV)の製造で使用するための 4 - 置換 N - アルキルフタルイミドに転化させる、請求項 32 記載の方法。

【請求項 34】

4 - 置換 N - アルキルテトラヒドロフタルイミドを、酸化バナジウムの存在下で 4 - 置換 N - アルキルフタルイミドに転化させる、請求項 33 記載の方法。

【請求項 35】

4 - 置換テトラヒドロフタル酸無水物が 4 - クロロテトラヒドロフタル酸無水物である、請求項 31 記載の方法。

【請求項 36】

イミド交換反応が N - アルキル - 4 - クロロテトラヒドロフタルイミドを生じる、請求項

10

20

30

40

50

ル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニル-2,2-プロパン、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン及び4-(ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホンジアニド、並びにこれらの各種混合物からなる群から選択される、請求項40記載の方法。

【請求項42】

ジアミン(VI)が、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4-メチルノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、N-メチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1,2-ビス(3-アミノプロピル)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルフィド、1,4-シクロヘキサレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2-メチル-4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、5-メチル-4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、1,5-ジアミノナフタレン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(2-クロロ-4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,4-ビス(b-アミノ-t-ブチル)トルエン、ビス(p-b-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-b-メチル-o-アミノフェニル)ベンゼン、ビス(p-b-メチル-o-アミノペンチル)ベンゼン、1,3-ジアミノ-4-イソプロピルベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項31記載の方法。

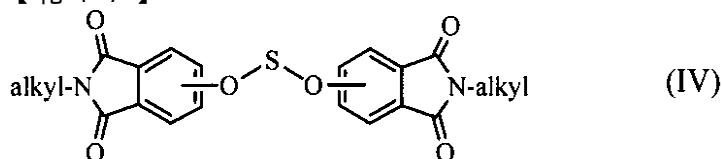
【請求項43】

ジアミン(VI)がm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン又はこれらの混合物である、請求項31記載の方法。

【請求項44】

二無水物の合成方法であって、次式のビス(イミド)(IV)

【化17】



(式中、アルキル部分は炭素原子数1~約18の直鎖又は枝分れアルキル基であり、Sは炭素原子数約2~約20の直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約3~約20のシクロアルキレン基、又は炭素原子数6~約20のアリーレン基からなる群から選択される二価基である。)のイミド交換反応を、クロロ、プロモ、フルオロ及びニトロからなる群から選択される置換基を有する4-置換テトラヒドロフタル酸無水物の存在下で行って、次式の二無水物(V)

10

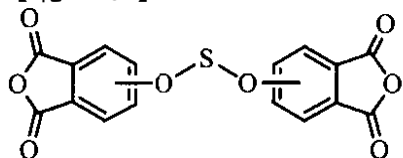
20

30

40

50

【化 18】



(V)

を生成させることを含んでなる方法。

【請求項 45】

4 - 置換テトラヒドロフタル酸無水物の存在下でのイミド交換反応が 4 - 置換 N - アルキルテトラヒドロフタルイミドを生じる、請求項 44 記載の方法。

10

【請求項 46】

4 - 置換 N - アルキルテトラヒドロフタルイミドを、ビス(イミド)(IV)の製造で使用するための 4 - 置換 N - アルキルフタルイミドに転化させる、請求項 45 記載の方法。

【請求項 47】

4 - 置換 N - アルキルテトラヒドロフタルイミドを、酸化バナジウムの存在下で 4 - 置換 N - アルキルフタルイミドに転化させる、請求項 46 記載の方法。

【請求項 48】

4 - 置換テトラヒドロフタル酸無水物が 4 - クロロテトラヒドロフタル酸無水物である、請求項 44 記載の方法。

【請求項 49】

イミド交換反応が N - アルキル - 4 - クロロテトラヒドロフタルイミドを生じる、請求項 48 記載の方法。

20

【請求項 50】

N - アルキル - 4 - クロロテトラヒドロフタルイミドを、ビスイミド(IV)の製造で使用するための 4 - クロロ - N - アルキルフタルイミドに転化させる、請求項 49 記載の方法。

【請求項 51】

生成物であるポリ(エーテルイミド)の Y I が約 25 未満である、請求項 44 記載の方法。

【請求項 52】

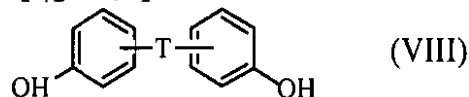
アルキル部分がメチルである、請求項 44 記載の方法。

30

【請求項 53】

S が次の式(VIII)を有するビスフェノールから導かれる、請求項 44 記載の方法。

【化 19】

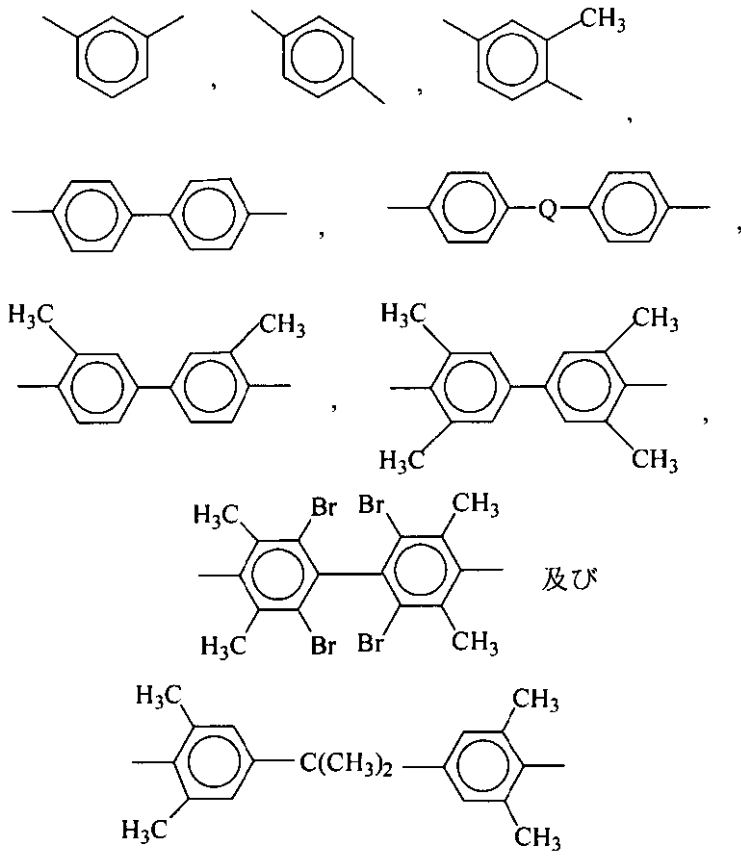


(VIII)

(式中、T は 2 つのアリール基を結合する単結合、炭素原子数 1 ~ 約 20 の二価直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約 3 ~ 約 20 の二価シクロアルキレン基、炭素原子数 6 ~ 約 20 の二価アリーレン基、二価スルフィド、カルボニル、スルホキシド、次の式(XV)の二価基

40

【化 2 0】



又はこれらの混合物である。)

【請求項 5 4】

ビス(フェノール)が、2, 2 - ビス[4 - ヒドロキシフェニル]プロパン、4, 4' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス(4 - フェノキシ)ジフェニルスルフィド、4, 4' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、2, 2 - ビス[4 - (3 - ヒドロキシフェニル)フェニル]プロパン、4, 4' - ビス(3 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス(3 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4, 4' - ビス(3 - ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(3 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、4 - (3 - ヒドロキシフェニル) - 4' - (4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニル - 2, 2 - プロパン、4 - (3 - ヒドロキシフェニル) - 4' - (4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4 - (3 - ヒドロキシフェニル) - 4' - (4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4 - (3 - ヒドロキシフェニル) - 4' - (4 - ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン及び4 - (ヒドロキシフェニル) - 4' - (4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホンジアニド、並びにこれらの各種混合物からなる群から選択される、請求項 5 3 記載の方法。

30

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリ(エーテルイミド)の製造方法に関する。さらに具体的には、本発明は中間ニトロ化段階を必要としないポリ(エーテルイミド)の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

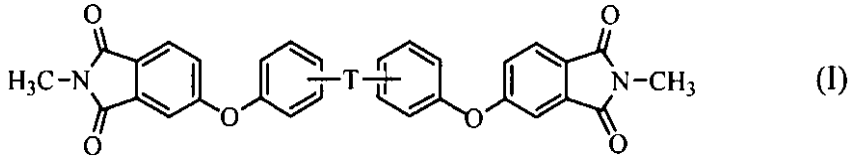
ポリエーテルイミドは、各種の用途を有する耐熱性エンジニアリングプラスチックである。米国特許第 4 4 1 7 0 4 4 号、同第 4 5 9 9 4 2 9 号、同第 4 9 0 2 8 0 9 号及び同第 4 9 2 1 9 7 0 号に開示されているように、ポリエーテルイミドを合成するための現行

50

の商業的方法では、N-メチルフタルイミドのニトロ化で4-ニトロ-N-メチルフタルイミドを生成させることが必要である。ニトロ化はしばしば副生物の生成をもたらし、これらを分離しなければならない。かかる方法の次の段階では、4-ニトロ-N-メチルフタルイミドをジヒドロキシ化合物（通常は、ビスフェノールAのようなビス(フェノール)）の二ナトリウム塩で処理することで、次の一般構造を有するビスイミド(I)が生成される。

【0003】

【化1】



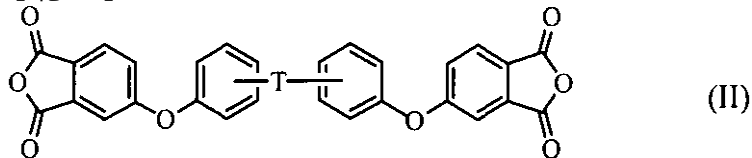
10

【0004】

好適な置換反応は米国特許第4257953号に開示されている。また、置換は米国特許第5132423号及び同第5872294号にも開示されている。次に、米国特許第4318857号、同第4329291号、同第4329292号、同第4329496号及び同第4340545号に開示されているような交換反応でビスイミド(I)を無水フタル酸と反応させれば、次式の二無水物(II)が生成される。

【0005】

【化2】



20

【0006】

二無水物(II)をジアミンと反応させれば、ポリ(エーテルイミド)への重合が起こる。上述の段階のいずれかを改良し、さらには排除する方法が得られれば、ポリ(エーテルイミド)の合成が改良されるであろう。

30

【特許文献1】米国特許第4417044号

【特許文献2】米国特許第4599429号

【特許文献3】米国特許第4902809号

【特許文献4】米国特許第4921970号

【特許文献5】米国特許第4257953号

【特許文献6】米国特許第5132423号

【特許文献7】米国特許第5872294号

【特許文献8】米国特許第4318857号

【特許文献9】米国特許第4329291号

【特許文献10】米国特許第4329292号

40

【特許文献11】米国特許第4329496号

【特許文献12】米国特許第4340545号

【発明の開示】

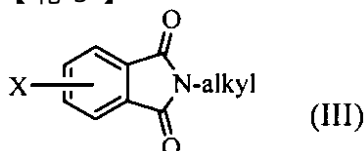
【課題を解決するための手段】

【0007】

ニトロ化段階のいらぬ新規なポリ(エーテルイミド)合成方法は、次式の置換N-アルキルフタルイミド(III)

【0008】

【化3】

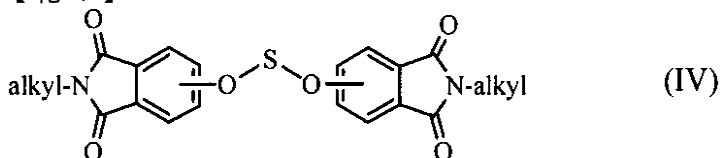


【0009】

を合成し、次いでビス(フェノール)のようなジヒドロキシ化合物の二ナトリウム塩と反応させて、次式のビス(イミド)(IV)

【0010】

【化4】



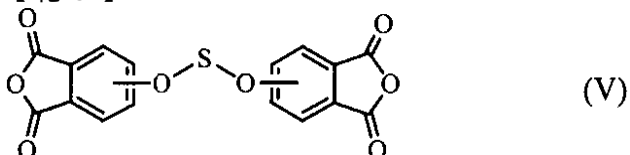
10

【0011】

を生成させることを含む。次に、ビス(イミド)(IV)をイミド交換反応に付すことで、次式の二無水物(V)が生成される。

【0012】

【化5】



20

【0013】

イミド交換反応は置換フタル酸無水物の存在下で実施され、置換フタル酸無水物に対応する置換N-アルキルフタルイミドが副生物として生成される。この場合、副生物である置換N-アルキルフタルイミドは、ビスイミド(IV)の製造で使用するためにリサイクルすることができる。

30

【0014】

別の実施形態では、イミド交換反応は4-置換テトラヒドロフタル酸無水物の存在下で実施され、4-置換N-アルキルテトラヒドロフタルイミドが副生物として生成される。副生物である4-置換N-アルキルテトラヒドロフタルイミドは、芳香族化により、ビス(イミド)(IV)の製造で使用し得る4-置換N-アルキルフタルイミドに転化させることができる。

【0015】

最後に、二無水物(V)を次式の構造のジアミン(VI)

【0016】

【化6】



40

【0017】

と反応させることでポリ(エーテルイミド)が生成される。このような経路では、先行技術による合成で必要とされた中間ニトロ化段階の必要性が排除される。

【発明を実施するための最良の形態】

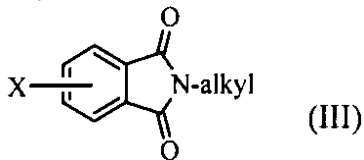
【0018】

ポリ(エーテルイミド)を製造するための簡便な経路は、次式の置換N-アルキルフタルイミド(III)を合成して反応させることを含んでいる。

【0019】

50

【化 7】



【0020】

式中、アルキル基は炭素原子数 1 ~ 約 18 の枝分れ又は直鎖アルキル基である。好ましくは、アルキル基はメチル基である。置換基 (X) は、3 位又は 4 位にあるニトロ、クロロ、ブromo又はフルオロである。置換 N - アルキルフタルイミドは、溶融反応によって対応する置換フタル酸無水物を式 H₂N - アルキルの第一アミンで処理すること、例えば、メチルアミンのような気体状第一アミンを溶融した 4 - ハロフタル酸無水物に接触させることで得られる。ハロフタル酸無水物は、米国特許第 5 2 3 3 0 5 4 号、同第 5 0 0 3 0 8 8 号、同第 5 0 5 9 6 9 7 号及び同第 4 9 7 8 7 6 0 号 (これらの特許は援用によって本明細書の内容の一部をなす) に開示されているように、対応するハロテトラヒドロフタル酸無水物を芳香族化することで得られる。ハロフタル酸無水物は、遷移金属酸化物のような触媒の存在下で対応するハロテトラヒドロフタル酸無水物を芳香族化することでも得られる。ニトロ置換フタル酸無水物は、米国特許第 5 1 5 5 2 3 4 号に教示されているように、無水フタル酸をニトロ化することで得られる。

10

【0021】

20

置換 N - アルキルフタルイミド (III) の置換基は、次の式 (VII) を有するジヒドロキシ化合物

【0022】

【化 8】



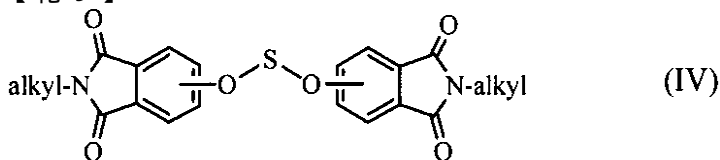
【0023】

の二ナトリウム塩で処理して次式のビス (イミド) (IV) を生成させることで置換できる。

【0024】

30

【化 9】



【0025】

式中、S は、例えば炭素原子数約 2 ~ 約 20 の直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約 3 ~ 約 20 のシクロアルキレン基、炭素原子数 6 ~ 約 20 のアリーレン基、及びこれらのハロゲン化誘導体のような二価基である。アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基は、かかる置換が合成又は反応を妨害しないことを条件として、アルキル、ハロゲン化アルキル、フルオロ、アルコキシ、ニトロ、フェニル、フェノキシ、アリアル又は他の基でさらに置換されていてもよい。ジヒドロキシ化合物と置換 N - アルキルフタルイミドとの置換反応は、米国特許第 5 1 3 2 4 2 3 号 (この特許は援用によって本明細書の内容の一部をなす) に教示されているように、トルエン、キシレン、クロロベンゼン又はジクロロベンゼンのような不活性溶媒中において、塩化ヘキサエチルグアニジニウムのような相間移動触媒の存在下で約 1 1 0 ~ 約 1 8 0 の範囲内の温度で行うことができる。また、置換 N - アルキルフタルイミドとの置換は溶融相中에서도起こり得る。

40

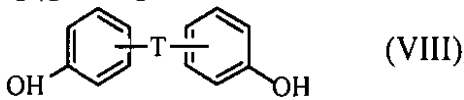
【0026】

特に好ましいジヒドロキシ化合物は、次式のビス (フェノール) (VIII) である。

50

【0027】

【化10】



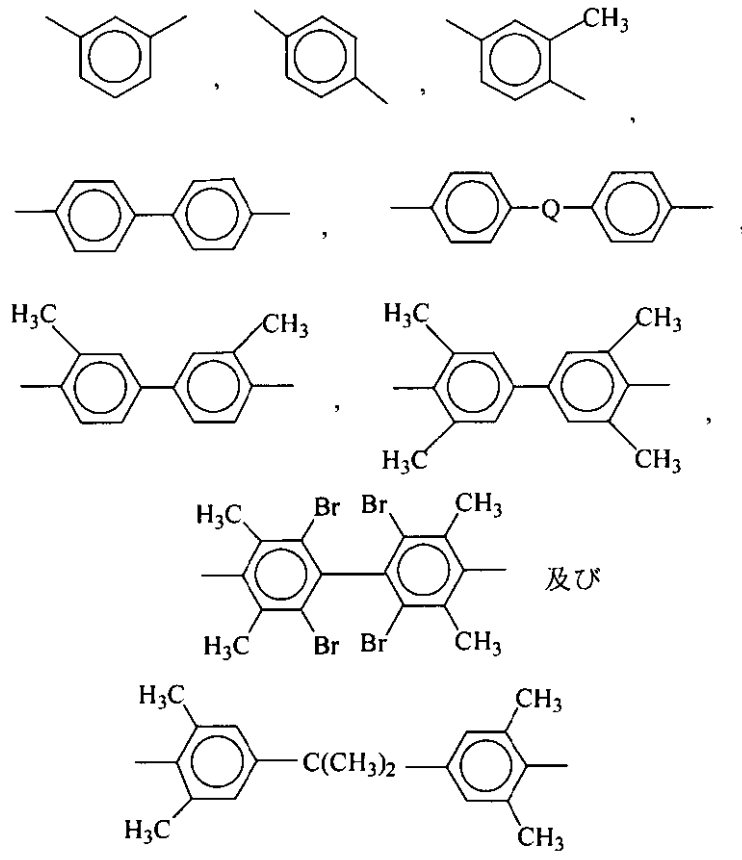
【0028】

式中、Tは2つのアリール基を結合する単結合、或いは例えば炭素原子数1～約20の直鎖又は枝分れアルキレン基、炭素原子数約3～約20のシクロアルキレン基、炭素原子数6～約20のアリーレン基、及びこれらのハロゲン化誘導体のような二価基である。アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基は、かかる置換が合成又は反応を妨害しないことを条件として、アルキル、ハロゲン化アルキル、フルオロ、アルコキシ、ニトロ、フェニル、フェノキシ、アリール又は他の基でさらに置換されていてもよい。Tは、さらに、スルフィド、カルボニル、スルホキシド及びエーテルのような二価官能基、並びに次の式(XV)の二価基を包含する。

10

【0029】

【化11】



20

30

【0030】

式(VIII)のビス(フェノール)の実例には、2,2-ビス[4-ヒドロキシフェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-フェノキシ)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(3-ヒドロキシフェニル)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニル-2,2-プロパン、4-(3-ヒドロキシフェニル)-4'-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル

40

50

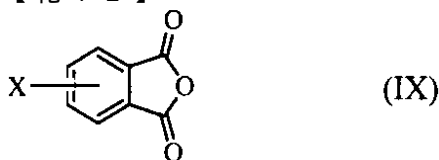
、4 - (3 - ヒドロキシフェニル) - 4' - (4 - ヒドロキシフェニル) ジフェニルスルフィド、4 - (3 - ヒドロキシフェニル) - 4' - (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゾフェノン及び4 - (ヒドロキシフェニル) - 4' - (4 - ヒドロキシフェニル) ジフェニルスルホンジアンヒドリド、並びにこれらの各種混合物がある。上記その他のビス(フェノール)及びジヒドロキシ化合物は、米国特許第3972902号及び同第4455410号に記載されている。

【0031】

イミド交換反応により、ビス(イミド)(IV)を次式の置換フタル酸無水物(IX)

【0032】

【化12】



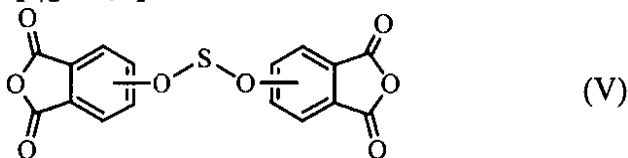
10

【0033】

で処理すれば、次式の二無水物(V)が生成される。

【0034】

【化13】



20

【0035】

式中、Sは上述の通りである。有用な置換フタル酸無水物は3位又は4位にニトロ、クロロ、プロモ又はフルオロ基を有するが、クロロ及びプロモ置換基が好ましい。また、構造異性体の混合物、例えば3 - ハロフタル酸無水物及び4 - ハロフタル酸無水物からなる混合物も好ましい。意外にも、生成物である二無水物に望ましくない色を付与することがある高度着色副生物である(アルキルアミンによるハロ基の置換に由来する)N - アルキルアミノ - N - アルキルフタルイミドの生成を最小限に抑えるように反応条件を調整できる。好ましくは、生成物のY Iは生成物のUVスペクトルで測定して約25未満であり、さらに好ましくは約15未満である。

30

【0036】

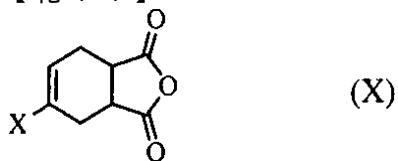
本発明の所望の副生物は置換N - アルキルフタルイミド(III)であり、これを単離し、上述のようなジヒドロキシ化合物(VII)との反応に使用することができる。

【0037】

別の実施形態では、ビス(イミド)(IV)のイミド交換反応は、次式の4 - 置換テトラヒドロフタル酸無水物(X)の存在下で行われる。

【0038】

【化14】



40

【0039】

有用な置換基はニトロ、クロロ、フルオロ及びプロモである。クロロ及びプロモ置換基が好ましい。4 - 置換テトラヒドロフタル酸無水物(X)は、ジエノフィル無水マレイン酸と2 - 置換1,3 - ブタジエンとのディールス・アルダー縮合から得られる。この反応の

50

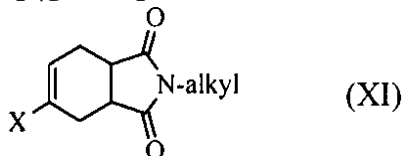
ための条件は、化学文献中に知られている。

【0040】

このイミド交換反応の副生物は、次式の4-置換N-アルキルテトラヒドロフタルイミド(XI)である。

【0041】

【化15】



10

【0042】

4-置換N-アルキルテトラヒドロフタルイミド(XI)は、芳香族化で4-置換N-アルキルフタルイミド(XI)に転化させることができ、これは上述のようなジヒドロキシ化合物との置換反応で使用することができる。芳香族化は、米国特許第5233054号、同第5003088号、同第5059697号及び同第4978760号に教示されたもののような、当技術分野で公知の任意の方法で達成し得る。別法として、芳香族化は酸化バナジウム(V_2O_5)のような遷移金属酸化物触媒の存在下で約250~約270の範囲内の温度で達成し得る。

【0043】

置換フタル酸無水物(IX)又は4-置換テトラヒドロフタル酸無水物(X)とのイミド交換反応は、水のような不活性溶媒中において、トリエチルアミンのような塩基の存在下で約150~約250の範囲内、好ましくは約160~約180の範囲内の温度で行うことができる。例えば、芳香族化は、ビス(イミド)(IV)と6~7倍モル過剰量の置換フタル酸無水物(IX)又は4-置換テトラヒドロフタル酸無水物(X)とを、水中において無水物1モル当たり1モル以上の塩基(例えば、トリエチルアミン)の存在下で約170で約1~2時間反応させることで行われる。

20

【0044】

次に、好ましくは水性反応混合物を、充填塔内においてトリエチルアミンのような塩基を含む有機溶媒(例えば、トルエン)で連続的に抽出することで、未転化のビス(イミド)(IV)及び生成した置換N-アルキルフタルイミド(III)又は4-置換N-アルキルテトラヒドロフタルイミド(XI)が除去される。イミド交換反応は塔内で継続し得る。塔からの水性流出液は二無水物(V)の四酸及び置換フタル二酸を含んでおり、いずれもが塩基共役塩として存在している。水溶液はフラッシュ蒸発容器に供給され、それによって大部分の水及び一部の塩基が除去される。この容器からの残液は真空下でワイプトフィルム蒸発器に供給され、そこで塩基共役塩を分解して塩基を遊離させると共に、二酸及び四酸の閉環で無水物及び二無水物を生成させる。水、塩基、及び置換フタル酸無水物又は4-置換テトラヒドロフタル酸無水物は、塔頂から取り出される。二無水物は、ワイプトフィルム蒸発器の底部から溶融液体として単離される。フラッシュ容器及びワイプトフィルム蒸発器からの塩基、水、及び置換フタル酸無水物又は4-置換テトラヒドロフタル酸無水物は、交換反応器にリサイクルされる。

30

40

【0045】

好ましくは、抽出工程からの有機流出液はフラッシュ容器に供給され、そこで溶媒及び塩基が重質の有機物から除去される。これらの塔頂留出物は交換塔の底部にリサイクルされる。このフラッシュ容器からの残液は別のフラッシュ容器に供給され、そこで置換N-アルキルフタルイミド(III)(存在する場合)(又は4-置換N-アルキルテトラヒドロフタルイミド)が塔頂から取り出される。次に、置換N-アルキルフタルイミドを精製してから置換反応で再使用することができる。4-置換N-アルキルテトラヒドロフタルイミドが存在する場合には、それをまず芳香族化で4-置換N-アルキルフタルイミドに転化させ、次いで置換反応で使用しなければならない。フラッシュ容器の残液は、主とし

50

て、リサイクルされるビス(イミド)(IV)、イミド無水物(一方のイミドのみが無水物に転化したビスイミド)、及び若干の置換N-アルキルフタルイミド(III)又は4-置換N-アルキルフタルイミドを含んでいる。これらは交換反応器に再循環させることができる。

【0046】

次に、二無水物(V)をジアミン(VI)と反応させてポリ(エーテルイミド)を生成させることができる。ジアミン(VI)は次式の構造を有する。

【0047】

【化16】



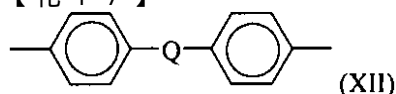
10

【0048】

式(VI)中のRは、特に限定されないが、(a)炭素原子数約6~約20の芳香族炭化水素基及びそのハロゲン化誘導体、(b)炭素原子数約2~約20の直鎖又は枝分れアルキレン基、(c)炭素原子数約3~約20のシクロアルキレン基、或いは(d)次の一般式(XII)の二価基

【0049】

【化17】



20

【0050】

(式中、Qは特に限定されないが-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、C_yH_{2y}- (yは1~5の整数である。)及びそのハロゲン化誘導体(ペルフルオロアルキレン基を含む)からなる群から選択される二価部分である。)のよう置換又は非置換の二価有機基を包含する。

【0051】

任意のジアミノ化合物を使用できる。好適な化合物の例は、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4-メチルノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、N-メチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルフィド、1,4-シクロヘキサンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2-メチル-4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、5-メチル-4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、1,5-ジアミノナフタレン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(2-クロロ-4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,4-ビス(b-アミノ-t-ブチル)トルエン、ビス(p-b-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-b-メチル-o-アミノフェニル)ベンゼン、ビス(p-b-メチル-o-アミノペンチル)ベンゼン、1,3-ジアミノ-4-イソプロピルベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル及び1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンである。これらの化合物の混合物も存在し得る。好ましいジアミノ化合物は、芳香族ジアミン、特にm-

30

40

50

及び p - フェニレンジアミン並びにこれらの混合物である。

【0052】

本明細書中に引用された特許はすべて、援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【実施例】

【0053】

以下の非限定的な実施例で本発明をさらに説明する。

【0054】

容器の両側に2つの長方形石英窓を有し、ガラスライナー、速度制御される(すべての内部軸受面がテフロン(登録商標)からなるように改造した)水冷式磁気駆動装置、及び温度調節器で制御される加熱マントルを備えた容量600mLの Parr 装置内でバッチ式イミド交換反応を行った。反応器ヘッド上の1つのポートには熱電対が取り付けられ、別のポートには680psiの破裂板(定格170)が取り付けられ、別のポートには反応器の底まで延びる浸漬管(1/8インチの316ステンレス鋼管)が取り付けられている。浸漬管のポートは、水性相の操作、反応器への有機相の導入、及び抽出操作中の圧力の維持のために使用した。圧力計、580psiの安全ばね弁、並びに反応器のパージ及び反応器内への不活性雰囲気(例えば、窒素)の設定のための適当なニードル弁を備えた窒素ラインには、ゼロ体積の継手を連結した。

10

【0055】

水冷式磁気攪拌機、熱電対及び浸漬管を備えた第二の2リットル Parr 装置を用いて、無水物、トリエチルアミン及び水を予備混合した。2リットルの Parr から600mLの Parr へのラインは、電気加熱テープを巻き付けると共に絶縁した1/4インチの316ステンレス鋼管であった。容器の温度は190 に調節した。

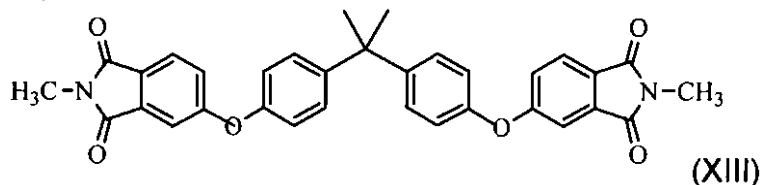
20

【0056】

典型的な実験手順は次の通りである。微粉碎した次式のビス(イミド)(XIII)

【0057】

【化18】



30

【0058】

(通例25.7g)を600mLの Parr に仕込み、雰囲気を窒素で置換した後、Parrの温度を170 に上昇させた。容器の内容物をニードル弁で単離して攪拌した。第2の2リットル Parr に、無水フタル酸又は4-クロロフタル酸無水物、トリエチルアミン(TEA)及び水の水性混合物並びに追加の無水物(通例は、19.8%の無水物、17.9%のトリエチルアミン、及び残部の水からなる水溶液320グラム並びに追加の無水物5.5グラム)を仕込んだ。4-クロロフタル酸無水物の添加に先立ち、窒素又はヘリウムで水の脱気を行い、次いでトリエチルアミンを添加した。ニードル弁を用いてこの容器の内容物を単離し、不活性雰囲気下に置き、次いで180 に加熱した。圧力は、通例、190psiに上昇した。

40

【0059】

次に、2リットル Parr の内容物を、第二の Parr 内に残った14gを除いて窒素圧力で600mLの Parr に移した。600mLの Parr の内容物を170 に維持した。反応混合物は22分以内に透明になった。不活性雰囲気を維持しながら、反応混合物の約2mLの試料を長い浸漬管で採取した。浸漬管の温度も約180 に維持した。冷却した試料を赤外分光法で分析してパーセント交換率を求めた。

【0060】

実施例1 4-クロロフタル酸無水物とのバッチ式イミド交換反応

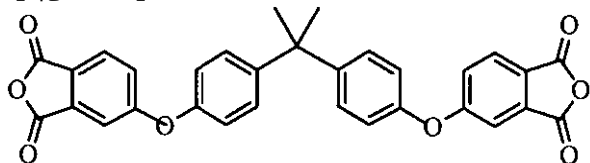
上述のようにして、4-クロロフタル酸無水物を水中及びTEAの存在下でビス(イミ

50

ド) (XIII) と実験室規模で反応させた。この場合、4-クロロフタル酸無水物：トリエチルアミン：ビス(イミド)のモル比は7.3%固形分で7.7：11.55：1であった。170 で1時間の後、約70%の交換が起こり、最終的に生成物である次式の二無水物(XIV)が得られた。

【0061】

【化19】



(XIV)

10

【0062】

パーセント固形分は、BPAビス(イミド)(XIII)の重量を溶液の全重量で割った値として定義される。

【0063】

実施例2 4-クロロフタル酸無水物を用いたイミド交換反応の最適化

4-クロロフタル酸無水物(CIPA)を用いたイミド交換反応のための最適作業パラメーターを設定するため、特に65~70%の交換率を達成するために必要な反応速度及び4-クロロフタル酸無水物：ビス(イミド)(XIII)(BI)のモル比を決定するため、一連のバッチ式実験室交換反応を行った。処方を表1に示し、結果を表2に示す。

20

【0064】

【表1】

表1

番号	最終 CIPA:BI モル比	最終 TEA:CIPA モル比	CIPA:TEA:BI モル比			% 固形分
1	5.2:1	1.0:1	5.2	5.1	1.0	14.2
3	6.3:1	1.0:1	6.3	6.0	1.0	12.3
5	5.7:1	1.5:1	5.7	8.6	1.0	10.0
10	7.7:1	1.5:1	7.7	11.5	1.0	7.6
12	8.6:1	1.5:1	8.6	12.9	1.0	6.9

30

【0065】

【表 2】

表 2

(IR で測定した) 各時間 (分) でのパーセント交換率														
実施例 番号	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	150	160
1	1.0	3.3	7.6	15.8	24.9	33.5	40.3	45.2	49.6	53.3	54.4	56.0	ns*	ns
3	6.6	13.5	16.2	24.1	31.3	39.2	43.8	49.1	51.7	54.8	56.0	59.1	62.7	ns
5	37.7	53.0	58.3	61.7	62.5	62.8	62.4	63.0	62.7	62.7	62.6	62.7	ns	ns
10	51.1	62.0	66.7	62.2	68.9	67.1	68.9	69.2	69.1	69.4	69.2	69.6	ns	69.7
12	60.9	68.5	70.5	70.7	71.6	71.6	71.0	71.6	71.6	71.4	71.3	71.2	ns	71.4

*試料採取せず

10

【0066】

上記のデータが示す通り、1時間で62.8%の交換率を達成するためには約6:1の無水物:ビス(イミド)モル比が必要であり、70分で69.5%の交換率を達成するためには7.67:1のモル比が必要である。

【0067】

実施例3 イミド交換反応/抽出

バッチ式イミド交換反応のために使用したものと同様な装置内で、イミド交換反応及びそれに続いて生成物である二無水物を単離するための連続抽出を行った。ただし、この場合には、浸漬管は反応器内に約1/3の距離しか延びておらず、反応器にはさらに反応器の底まで延びる1/8インチの316ステンレス鋼管が取り付けられていた。この管は、電気加熱テープを巻き付けた1/2インチの316ステンレス鋼管を通して毎分40mLを送入し得る高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)系に連結されていた。これにより、トルエン/トリエチルアミン抽出溶液を反応器の底部に送入し得ると共に、浸漬管を通して有機相が流出した。浸漬管は、外部冷却浴に連結され、次いで捕集容器に連結されたニードル弁を有していた。トルエン供給ライン上の再循環ループを用い、トルエン供給装置から酸素をパージした。

20

30

【0068】

典型的な手順では、上述の反応体(通例は、18wt.%のトリエチルアミン、16.5wt.%の無水物、及び残部の水からなる水溶液100g中のビス(イミド)(XIII)(BI)17.0g及び無水物(特記しない限り4-クロロフタル酸無水物)9.0g)を反応器に仕込み、TEA:無水物の最終モル比を約1.1:1にした。

【0069】

反応が完了した後、攪拌を10%に低下させ、窒素を吹き込んだトルエン中に約2~3wt.%のトリエチルアミンを含んでなる溶液約1リットルをParr反応器に20mL/分及び160~170でポンプ輸送した。トルエン相は浸漬管を通して反応器から流出した。流出流量は、流量ライン上のニードル弁で調節した。流出流量は、トルエン/TEA溶液の供給量に合致させた。約1時間にわたって抽出を進行させた。抽出後、攪拌を低下させ、反応器の内容物を約85に冷却した。次いで、反応器の内容物を不活性雰囲気下で底部ドレン付きの500mLフラスコに移し、相を分離させた。

40

【0070】

次に、不活性雰囲気下に維持した清浄な250mLの一口丸底フラスコに仕込むことで、水性相の一部(通例は17~25mL)の脱揮発成分を行った。フラスコをGCオープン内に配置すると共に、ガラス製延長部品を用いてオープンの外部の二重ガラス球式Kugelrohr型延長装置に取り付けた。二重ガラス球は、外部のドライアイス/塩化メチレン浴で冷却すると共に、それ自体がドライアイストラップで保護された直結真空ポンプに連結されたKugelrohr振動駆動装置に取り付けた。

50

【 0 0 7 1 】

フラスコをゆっくりと完全真空下（通常 0 . 1 mm H g 以下）に置き、G C オープンの温度プログラムをゆっくりと 2 4 0 に加熱した。オープン内の全時間は約 1 時間であった。温度プログラムの終了時にオープンドアを開き、フラスコを空冷した。凝固した二無水物をフラスコから取り出し、I R 分光法で分析してパーセント交換率及び組成をそれぞれ求めた。黄色度指数は A S T M D 1 9 2 5 で測定した。

【 0 0 7 2 】

処方及び結果を下記表 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 3】

表 3

10

番号	無水物:BI モル比	TEA: 無水物 モル比	無水物:TEA:BI モル比			% 固形分	収率**	YI
			6.0	9.0	1.0			
14	6.0:1	1.5:1	6.0	9.0	1.0	9.6	90.6	39.0
16	6.0:1	1.1:1	6.0	6.6	1.0	11.8	95.3	15.4
18	6.0:1	1.5:1	6.0	9.0	1.0	9.6	94.0	39.0
72*	5.0:1	1.1:1	5.0	5.5	1.0	14.5	96.7	12.0
75*	5.0:1	1.1:1	5.0	5.5	1.0	14.5	95.9	12.0
78*	5.0:1	1.1:1	5.0	5.5	1.0	14.5	95.0	10.4
80*	5.0:1	1.1:1	5.0	5.5	1.0	14.5	96.1	8.0
83	5.0:1	1.1:1	5.0	5.5	1.0	14.5	94.6	7.0

20

*無水フタル酸を用いた対照品

30

**抽出完了後の最終生成物に関するパーセント交換率

【 0 0 7 4 】

追加の分析によれば、1 . 1 : 1 のトリエチルアミン：無水物モル比を使用しながら 6 : 1 の無水物：ビス（イミド）（XIII）モル比でのバッチ式交換反応を 1 7 0 で 1 時間行い、次いでトルエン抽出及び実験室での二無水物単離を行った場合、低い色（Y I 1 5 . 4）を有する生成物としての二無水物（XIV）が単離されることがわかった。1 7 0 で 1 時間の交換反応中に 1 . 1 : 1 のトリエチルアミン：無水物モル比及び 1 4 . 4 6 % の固形分を使用しながら 5 : 1 の無水物：ビス（イミド）（XIII）モル比でバッチ式交換反応を行い、次いでトルエン抽出時に 2 % トリエチルアミンを使用した場合、さらに低い色（Y I 7）を有する生成物としての二無水物（XIV）が単離された。交換率は約 5 2 % であった。無水フタル酸及びビス（イミド）（XIII）を用いる通常の実験室内イミド交換反応では、8 ~ 1 2 の Y I を有する生成物としての二無水物が得られる。

40

【 0 0 7 5 】

実施例 4 4 - ハロテトラヒドロフタル酸無水物とのイミド交換反応

P a r r 装置に、1 0 0 m L の水、1 2 . 0 g のビスイミド（XIII）、3 2 . 8 g の 4 - クロロテトラヒドロフタル酸無水物、及び 2 1 . 4 g のトリエチルアミンを仕込んだ。4 - クロロテトラヒドロフタル酸無水物：トリエチルアミン：ビスイミドのモル比は 8 : 9 . 6 3 : 1 であった。容器の雰囲気窒素を窒素で置換し、3 0 p s i の窒素で加圧し、次いで 1 7 0 に加熱した。攪拌しながら、反応を 1 7 0 で 2 . 3 時間継続した。反応混合

50

物を 80 に冷却し、反応器のガス抜きを行った。反応器から水性相の試料を取り出し、加熱板上で 350 で 10 分間加熱することで、4 - クロロテトラヒドロフタル酸無水物、4 - クロロテトラヒドロフタル酸無水物の N - メチルイミド、水及びトリエチルアミンを除去した。残留物の赤外分光分析によれば、約 75 % の交換が起こったことがわかった。

【0076】

残りの反応混合物を分液漏斗に移し、トリエチルアミン 30 ml を含む 80 のトルエン 500 ml で 1 回抽出した。抽出済み水性相の一部を加熱板上で 350 で 10 分間加熱することで、4 - クロロテトラヒドロフタル酸無水物、4 - クロロテトラヒドロフタル酸無水物の N - メチルイミド、水及びトリエチルアミンを除去した。抽出済み水性相の残留物の赤外分光分析によれば、約 86 % の交換が起こったことがわかった。

10

【0077】

上述の実施例からわかる通り、ビスイミド (IV) と置換フタル酸無水物又は 4 - 置換テトラヒドロフタル酸無水物とのイミド交換反応は、ポリ (エーテルイミド) への簡便でコスト効率の良い能率的な経路を提供し、以前のポリ (エーテルイミド) 合成で要求されたニトロ化段階がいらぬ。さらに、イミド交換反応は約 25 未満の YI を有する二無水物を生じることができる。

【0078】

実施例 5 4 - クロロ - N - メチルテトラヒドロフタルイミドから 4 - クロロ - N - メチルフタルイミドへの転化

20

V_2O_5 を含む触媒約 13 グラムを充填した高温管形反応器内で気相反応を実施した。高温管形反応器の入口は、流量調節器及び加熱シリンジポンプに連結した。流量調節器は浄化空気の流量を制御した。加熱シリンジポンプは 4 - クロロ - N - メチルテトラヒドロフタルイミドを含み、それを 0.05 ミリリットル / 分の定速で高温管形反応器に送入した。高温管形反応器の出口は、氷浴で冷却した受け器に連絡され、そこに反応生成物を捕集した。高温管形反応器は 260 に維持した。10 ~ 20 分間にわたって系を平衡させた後、ガスクロマトグラフィ技術で反応生成物を分析した。90 ml / 分の流量では、N - メチル - 4 - クロロテトラヒドロフタルイミドのすべてが N - メチル - 4 - クロロフタルイミドに転化した。

【0079】

以上、好ましい実施形態を示して説明してきたが、本発明の技術的思想及び技術的範囲から逸脱せずに様々な修正及び置換を行うことができる。したがって、本発明は限定ではなく例示を目的として記載されていることを理解すべきである。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/35522
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G73/10		
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) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BENDER, TIMOTHY P. ET AL: "Use of the transimidation reaction in the preparation of polyimides and segmented block copolyimides from new AX-type and A2X-type monomers" BOOK OF ABSTRACTS, 217TH ACS NATIONAL MEETING, ANAHEIM, CALIF., MARCH 21-25 (1999), PMSE-189 PUBLISHER: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D. C. , XP008015825 the whole document	1
A	EP 0 273 159 A (GEN ELECTRIC) 6 July 1988 (1988-07-06) page 3, line 4 - line 5; claim 1 --- -/--	1-12, 17-28, 31-39, 44-52
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 April 2003		15/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter National Application No
PCT/US 02/35522

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 875 116 A (HEATH ET AL.) 1 April 1975 (1975-04-01) claims 1,2 -----	1-54

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

International Application No
 PCT/US 02/35522

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0273159	A	06-07-1988	US 5068353 A	26-11-1991
			DE 3772176 D1	19-09-1991
			EP 0273159 A1	06-07-1988
			JP 8032680 B	29-03-1996
			JP 63215663 A	08-09-1988
US 3875116	A	01-04-1975	NONE	

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 オードル, ロイ・レイ
アメリカ合衆国、4 7 6 2 0、インディアナ州、エムティー・バーノン、ノース・ザウアークラウト・レーン、7 4 0 1 番

(72) 発明者 グッゲンハイム, トマス・リンク
アメリカ合衆国、4 7 6 2 0、インディアナ州、エムティー・バーノン、アプトン・ロード、7 1 6 0 番

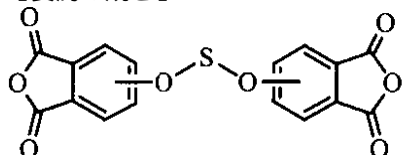
(72) 発明者 スワトス, ウィリアム・ジェームズ
アメリカ合衆国、4 2 0 0 1、ケンタッキー州、パデューカ、スタインスプリング・ドライブ、6 4 0 3 番

(72) 発明者 フォルマー, マイケル・ジェイ
アメリカ合衆国、4 7 6 2 0、インディアナ州、エムティー・バーノン、ミル・ストリート、4 2 4 番

Fターム(参考) 4C037 RA11

4J043 PA02 QB15 QB26 RA34 SA06 SA07 SA08 TA22 UA121 UA131
UA141 UA152 UA632 UB021 UB022 UB121 UB132 UB281 UB301 UB351

【要約の続き】



(V)