



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **1 782 003** ⁽¹³⁾ **C**

(51) МПК⁶ **C 07 D 209/48**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4864244/04, 16.07.1990

(46) Дата публикации: 20.03.1995

(56) Ссылки: S. Salary. C.H.Smith - S.Cell.Plant, 1975, V.11, N 5, p.262-265. Авторское свидетельство СССР N 1108748, кл. C 08G 73/10, 1982 (непублик.) Авторское свидетельство СССР N 1108750, кл. C 08G 73/10, 1982 (непублик.) Авторское свидетельство СССР N 1210436, кл. C 08G 73/10, 1984 (непублик.) Авторское свидетельство СССР N 1108749, кл. C 08G 73/10, 1982 (непублик.)

(71) Заявитель:

Государственный научно-исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза с опытным заводом

(72) Изобретатель: Мысин Н.И.,
Дергунов Ю.И., Базин Н.А.

(73) Патентообладатель:

Научно-исследовательский институт карбамида

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N,N' -БИС- (ИЗОЦИАНАТОФЕНИЛМЕТИЛФЕНИЛИМИДА) ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ

(57)

Сущность изобретения: продукт -N,N' - бис (изоцианатофенилметилфенилимида) пиромеллитовой кислоты. БФ C₃₈H₂₂N₄O₆. Реагент 1: пиромеллитовый диангидрид. Реагент 2: дифенилметандиизоцианат. Условия реакции: в среде смеси полярного апротонного растворителя, выбранного из группы: ДМФА, его смесь с ацетонитрилом в молярном отношении 1:(1,17 - 1,75)ДМСО, и

неполярного растворителя, выбранного из группы: CCl₄ или его смесь с H-C₆H₆ и/или диэтиловым эфиром в молярном соотношении 1 : (0,74 - 0,093), при молярном соотношении смеси растворителей и диангирида (80,0 - 116,5) : 1 и молярном соотношении неполярного растворителя и полярного (1,13 - 2,39) : 1, выпавший осадок отделяют, промывают его неполярным растворителем и выдерживают при 160 - 180°C в течение 0,5 - 2 ч. 3 табл.

RU 1 7 8 2 0 0 3 C

RU 1 7 8 2 0 0 3 C



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **1 782 003** ⁽¹³⁾ **C**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 D 209/48**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4864244/04, 16.07.1990

(46) Date of publication: 20.03.1995

(71) Applicant:
Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij i
proektnyj institut karbamida i produktov
organicheskogo sinteza s opytym zavodom

(72) Inventor: Mysin N.I.,
Dergunov Ju.I., Bazin N.A.

(73) Proprietor:
Nauchno-issledovatel'skij institut karbamida

(54) **METHOD OF SYNTHESIS OF PYROMELLITIC ACID
N,N'-BIS-(ISOCYANATOPHENYLMETHYLPHENYLIMIDE)**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE:
product: pyromellitic acid N,
N'-bis-(isocyanatophenylmethylphenylimide),
empirical formula is $C_{38}H_{22}N_4O_6$. Reagent
1: pyromellite dianhydride. Reagent 2:
diphenylmethanediisocyanate. Reaction
conditions: in the medium of polar aprotic
solvent taken from the group:
dimethylformamide, its mixture with
acetonitrile at the molar ratio

1:(1.17-1.75) dimethylsulfoxide, and
nonpolar solvent taken from the group: CCl_4 or
its mixture with $H-C_6H_6$ and/or diethyl ether
at the molar ratio 1:(0.74-0.093), at molar
ratio of solvent mixture and dianhydride
(80.0-116.5):1 and molar ratio of nonpolar
solvent and polar one (1.13-2.39): 1.
Precipitate is separated, washed with
nonpolar solvent and kept at 160-180 C for
0.5-2 h. EFFECT: improved method of
synthesis. 3 tbl

RU 1 7 8 2 0 0 3 C

RU 1 7 8 2 0 0 3 C

Изобретение относится к органической химии, а именно к способам получения изоцианатоарилзамещенных амидов ароматических тетракарбонных кислот, используемых для получения термо- и радиационно-стойких пенопластов.

Известны способы получения указанных имидов путем взаимодействия при 150-200 °С диангидридов тетракарбонных кислот с избытком смеси полифениленполиметилениполиизоцианатов (эта смесь содержит 40-70% дифенилметандиизоцианата и обычно именуется "полиизоцианат"), в частности, в присутствии различных активирующих добавок. В результате взаимодействия образуются смеси избытка полиизоцианата с олигомерными продуктами, которые содержат концевые изоцианатные или ангидридные группы, либо и те, и другие. Содержание в этой смеси мономерного N,N'-бис-(изоцианатофенилметилфенилимида), как правило, незначительно, и его выделение весьма затруднительно даже в том случае, когда оно возможно.

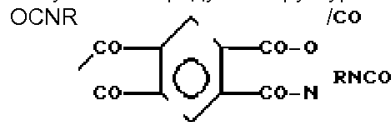
Наиболее близким к предложенному по технической сущности и достигаемому результату является способ получения N,N'-бис-(изоцианатофенилметилфенилимида) пиромеллитовой кислоты путем взаимодействия пиромеллитового диангидрида с дифенилметандиизоцианатом (МДИ), содержащимся в полиизоцианате, при 100-170 °С, в присутствии апротонного полярного растворителя (диметилформамида или диметилацетамида), взятого в количестве 0,02-1,11 моль на моль диангидрида, и в присутствии катализатора (бензолсульфонамид, сульфосалициловая кислота), либо без него.

Недостатком этого способа является сложность процесса и низкий выход мономерного диимида, обусловленные тем, что он образуется в смеси с олигомерными продуктами. Выделение его из этой смеси можно осуществить путем многоступенчатой экстракции ее компонентов различными растворителями. При этом мономерный диимид можно получить лишь с выходом, не превышающим 20-25%.

Цель изобретения - повышение выхода диимида и упрощение процесса его получения.

Поставленная цель достигается предложенным способом получения N,N'-бис-(изоцианатофенилметилфенилимида) пиромеллитовой кислоты путем взаимодействия пиромеллитового диангидрида с дифенилметандиизоцианатом в присутствии молярного апротонного растворителя и катализатора, выбранного из группы, включающей ароматические сульфониламиды, отличающимся тем, что с целью повышения выхода и упрощения процесса, взаимодействие проводят при комнатной температуре в среде смеси полярного апротонного растворителя, выбранного из группы, включающей диметилформамид, его смесь с ацетонитрилом в молярном соотношении 1: (1,17-1,75), диметилсульфоксид, и неполярного растворителя, выбранного из группы, включающей четыреххлористый углерод и его смеси с н.-гексаном и/или диэтиловым эфиром в молярном отношении

1:(0,74 - 0,93), при мольном соотношении смеси растворителей к диангидриду (80,0-116,5):1 и молярном отношении неполярного растворителя к полярному (1,13-2,39):1, отделяют выпавший осадок, промывают его неполярным растворителем и нагревают при 160-180 °С в течение 0,5-2 ч. При таком осуществлении процесса взаимодействие пиромеллитового диангидрида с МЛИ приводит к образованию смеси, состоящей из N,N'-бис-(изоцианатофенилметилфенилимида) пиромеллитовой кислоты и промежуточного продукта структуры I



Эта смесь выпадает в осадок из реакционной среды. В процессе указанной термообработки продукт (I) может быть с высоким выходом превращен в мономерный диимид. Использование меньших, чем указано выше, количеств растворителей, использование только полярных растворителей, а также более низкого отношения неполярного растворителя к полярному приводит к образованию олигомера, который при термообработке превращается не в диимид, а в полимер. Большее количество растворителя, а также более высокое отношение неполярного растворителя к полярному, не оказывают влияния на результат и приводят лишь к увеличению количества растворителей, которые нужно обрабатывать. Термообработка промежуточного продукта при температурах менее 160 °С и временах менее 0,5 ч приводит к снижению выхода диимида, а при температурах более 180 °С и временах более 2 ч - не приводит к его повышению.

Пример 1. В колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и поглотителем выделяющегося диоксида углерода, помещают 8,73 г пиромеллитового диангидрида (0,04 моль), 120 мл диметилформамида (ЛМФА) и 0,05 г натриевой соли бензолсульфонамида. Смесь перемешивали при 50 °С до полного растворения диангидрида, после чего охлаждали до комнатной температуры, добавляли раствор 45 г МДИ (0,18 моль) в 300 мл четыреххлористого углерода и перемешивали полученную смесь в течение 5 ч. Затем отделяли осадок желтого цвета, промывали его диэтиловым эфиром и выдерживали при 180 °С в течение 2 ч. Получали 18,58 г (73,7% от теории) N,N'-бис-(изоцианатофенилметилфенилимида) пиромеллитовой кислоты. Продукт идентифицировали с помощью элементного анализа и ИК-спектров.

Найдено, %: С 71,98, Н 3,12, N 8,53, C₃₈H₂₂N₄O₆.

Вычислено, %: С 72,38, Н 3,49, N 8,88.

В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения имидных (1735 и 1380 см⁻¹) и изоцианатных (2285 см⁻¹) групп и отсутствуют полосы поглощения ангидридных групп (1780 см⁻¹), а также полоса поглощения при 1660 см⁻¹, характеризующая семичленный цикл промежуточного

соединения.

Примеры 2-10. Процесс проводили аналогично примеру 1, меняя состав и количество полярного и неполярного растворителя. Результаты приведены в табл. 1.

Примеры 11-19. Процесс проводили аналогично примеру 6, меняя катализатор и/или его количество, а также время реакции. Результаты приведены в табл. 2.

Примеры 20-23. Процесс проводили аналогично примеру 6, меняя условия термической обработки осадка. Результаты приведены в табл. 3.

Пример 24 (по прототипу). 70,4 г полиизоцианата (содержание изоцианатных групп 30,3%) смешивали с 14,2 г пиромеллитового диангидрида и 0,67 г диметилформаида, после чего включали перемешивающее устройство для получения однородной массы. Реакционную смесь помещали в баню с температурой 80°C и выдерживали при заданной температуре в течение 15 мин и затем быстро нагревали до 145-150°C. Термостатирование исходной смеси при постоянном интенсивном перемешивании осуществляли в течение 2 ч и получали вязкотекучий преполимер, который содержал 22,5% свободных изоцианатных групп. Конверсия диангидрида по CO₂ к этому времени составила 66,2%. Преполимер отмывали от избыточного дифенилметандиизоцианата гептаном, затем растворяли в диоксане, экстрагировали из этого раствора другие компоненты смеси четыреххлористым углеродом, а затем гептаном. В результате из диоксана при охлаждении выделяли 9,6 г (23,4% от теории), N,N'-бис-(изоцианатофенилметилфенилимид) пиромеллитовой кислоты, который идентифицировали, как в примере 1.

Пример 25 (сравнительный). В колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и поглотителем выделяющегося в реакции имидизации CO₂, помещали 8,73 г пиромеллитового диангидрида и 120 мл диметилформаида. Полученную смесь перемешивали при 50°C до полного растворения диангидрида, после чего

охлаждали до комнатной температуры. В полученный раствор вносили 45 г дифенилметандиизоцианата и полученную смесь перемешивали в течение 18 ч. Реакция имидизации сопровождается выделением CO₂. (2,184 г или 62% по ангидриду) и образованием 16,2 г олигомера в виде твердого вещества желто-оранжевого цвета. Полученный порошок олигоимида выдерживали при 180°C в течение 2-х ч.

В результате получали не диимид, а имидсодержащий полимер в количестве 15,4 г.

Из приведенных примеров видно, что предложенный способ по сравнению с прототипом позволяет примерно в 3 раза повысить выход диимида и значительно упростить процесс, поскольку отпадает необходимость в проведении многоступенчатой экстракции.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ

N,N'-БИС-(ИЗОЦИАНАТОФЕНИЛМЕТИЛФЕНИЛИМИДА)ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ взаимодействием пиромеллитового диангидрида с дифенилметандиизоцианатом в присутствии полярного апротонного растворителя и катализатора ароматического сульфониламида, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта и упрощения процесса, взаимодействие проводят в среде смеси полярного апротонного растворителя, выбранного из группы, включающей диметилформамид, его смесь с ацетонитрилом в молярном соотношении 1 : (1,17-1,75) диметилсульфоксид, и неполярного растворителя выбранного из группы, включающей четыреххлористый углерод или его смесь с n,-гексаном и/или диэтиловым эфиром в молярном соотношении 1 : (0,74-0,93) при молярном соотношении смеси растворителей и диангидрида (80,0-116,5) : 1 и молярном соотношении неполярного растворителя и полярного (1,13-2,39) : 1, выпавший осадок, отделяют промывают его неполярным растворителем и выдерживают при 160-180°C в течение 0,5-2 ч.

Таблица 1

Влияние растворителей на синтез диимида из пиромеллитового диангидрида (ПМДА)

При- мер	Полярный растворитель									Неполярный растворитель		
	DMFA			Ацетонитрил			Диметилсульфоксид			CCl ₄		
	мл	г	моль	мл	г	моль	мл	л	моль	мл	г	моль
1	120	113,5	1,55	-	-	-	-	-	-	300	478,5	3,11
2	100	94,6	1,30	-	-	-	-	-	-	150	239,2	1,55
(срав)												
3	100	94,6	1,30	-	-	-	-	-	-	200	319,0	2,07
4	100	94,6	1,30	-	-	-	-	-	-	300	478,5	3,11
5	100	94,6	1,30	-	-	-	-	-	-	100	159,5	1,04
6	100	94,6	1,30	-	-	-	-	-	-	100	159,5	1,04
7	-	-	-	-	-	-	100	110,0	1,41	100	159,5	1,04
8	50	47,3	0,65	50	39,0	0,95	-	-	-	100	159,5	1,04
9	50	47,3	0,65	60	48,8	1,14	-	-	-	100	159,5	1,04
10	50	47,3	0,65	40	31,2	0,76	-	-	-	100	159,5	1,04

Продолжение табл. 1

При- мер	Неполярный растворитель						Сум- мар- ное коли- чество раство- рите- ля, моль/ моль ПМДА	Отно- шение непо- лярно- го раство- рителя к по- лярно- му, моль/ моль	Выход диимида	
	C ₆ H ₁₄			(C ₂ H ₅) ₂ O					г	% от теории
	мл	г	моль	мл	г	моль				
1	-	-	-	-	-	-	116,5	2,01	18,58	73,7
2	-	-	-	-	-	-	71,3	1,19	Поли- мер не образу- ет ди- мида	Поли- мер не образу- ет ди- мида
(срав)										
3	-	-	-	-	-	-	84,3	1,59	13,81	54,8
4	-	-	-	-	-	-	110,2	2,39	19,41	77,0
5	-	-	-	100	71,0	0,96	82,5	1,54	17,43	69,2
6	50	33	0,38	50	35,5	0,48	80,0	1,46	20,11	79,8
7	100	66	0,77	-	-	-	80,5	1,28	18,45	73,2
8	100	66	0,77	-	-	-	85,2	1,13	16,25	64,5
9	100	66	0,77	-	-	-	90,0	1,01	15,76	62,5
10	100	66	0,77	-	-	-	80,5	1,28	16,74	66,4

Таблица 2

Влияние природы и концентрации катализатора на процесс синтеза диимида из ПМДА

При- мер	Катализатор		Время ре- акции, ч	Выход диимида		
	Формула	Количество		г	% от теории	
		г				% к ПМДА
6	$C_6H_5SO_2NHNa$	0,05	0,57	5,	20,11	79,8
11	—	0,10	1,14	3,5	20,73	82,3
12	—	0,02	0,29	10	15,83	62,8
13	$CH_3C_6H_4SO_2NHNa$	0,05	0,57	5	19,31	76,6
14	$ClC_6H_4SO_2NHNa$	0,05	0,57	5	19,29	76,5
15	$O_2NC_6H_4SO_2NHNa$	0,05	0,57	5	19,32	76,7
16	$C_6H_5SO_2NHK$	0,05	0,57	5	19,43	77,1
17	$C_6H_5SO_2NHNH_4$	0,05	0,57	5	17,85	70,8
18	$(C_4H_9) SnNCO$	0,10	1,14	5	18,10	71,8
19	$C_6H_5SO_2NH_2$	0,25	2,86	8	16,20	64,3

Таблица 3

Влияние температуры и времени термической обработки на процесс синтеза диимида из ПМДА

Пример	Условия обработки		Выход продукта	
	Температура, °С	Время, ч	г	% от теории
6	180	2	20,11	79,8
20	160	2	20,35	80,8
21	170	2	20,27	80,5
22	180	0,5	20,31	80,6
23	180	1	20,18	80,0

RU 1782003 C

RU 1782003 C