

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 156397 B

(21) Patentansøgning nr.: 1728/74

(51) Int.Cl.⁴

C 07 D 307/89

(22) Indleveringsdag: 28 mar 1974

C 07 D 311/78

(41) Alm. tilgængelig: 01 okt 1974

(44) Fremlagt: 14 aug 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 30 mar 1973 US 346471

(71) Ansøger: *GENERAL ELECTRIC COMPANY; 159 Madison Avenue; New York; N.Y. 10016, US

(72) Opfinder: Frank Jarvis *Williams III; US

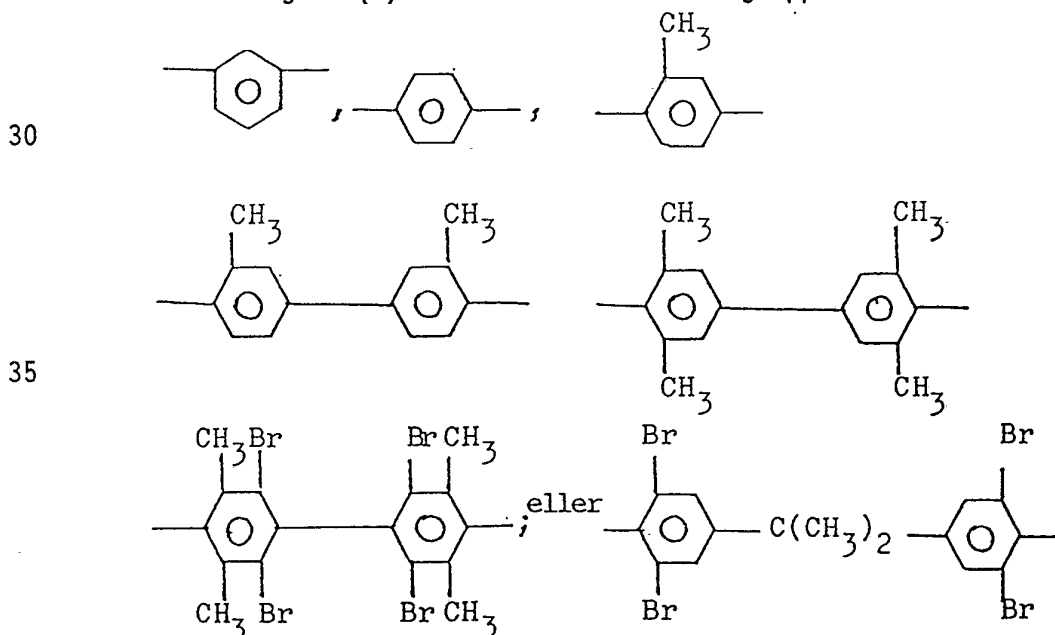
(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af aromatiske bis(etheranhydrid)

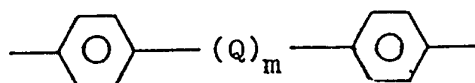
(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1359415

DK 156397 B



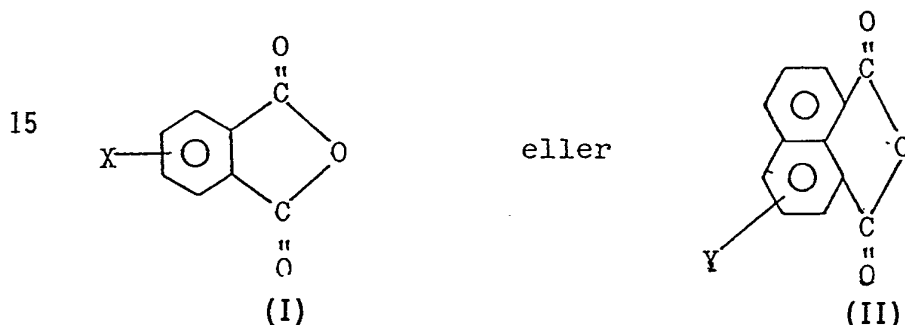
eller (b) en divalent organisk gruppe med formlen:



5

hvor Q betegner $-C_{yH_{2y}}-$, $-\overset{O}{\parallel}{C}-$, $-\overset{O}{\parallel}{S}-$, $-O-$ eller $-S-$, m er 0 eller 1, og

10 y er et helt tal på fra 1 til 5, og M betegner en alkalimetalion, omsættes i et aprot dipolært organisk opløsningsmiddel med et aromatisk anhydrid med formlen:

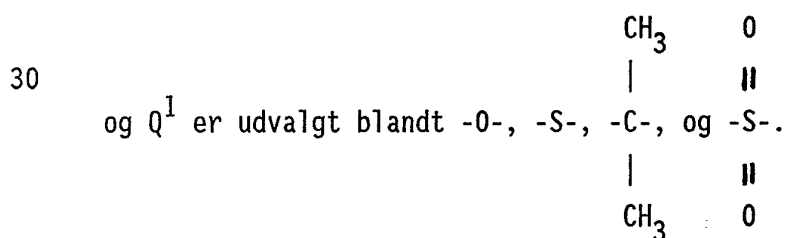
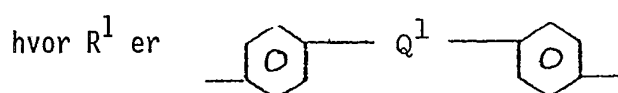
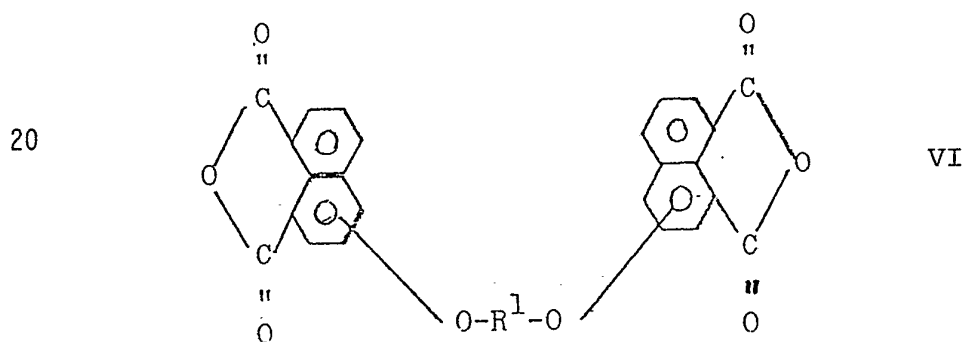
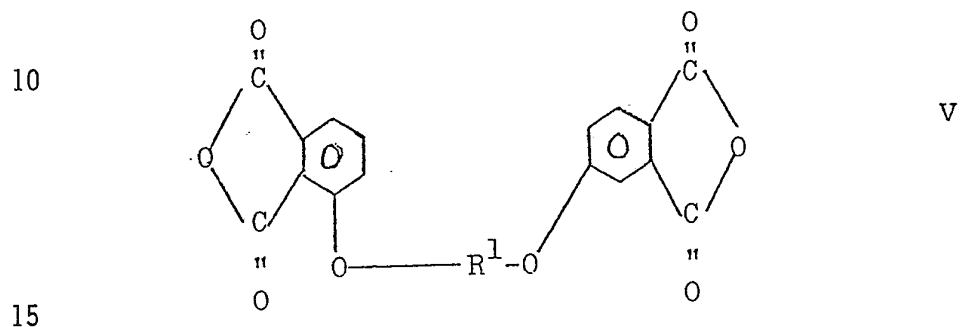
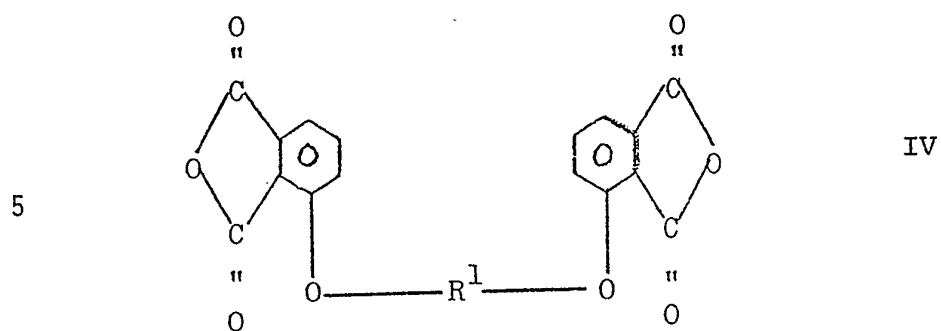


20

hvor X betegner et halogenatom og Y betegner en nitrogruppe eller et halogenatom.

De X-substituerede phthalsyreanhydrider med formlen I er fortrinsvis
 25 3-fluorphthalsyreanhydrid og 4-fluorphthalsyreanhydrid. Phthalsyreanhydriderne med formlen I omfatter også 3-chlorphthalsyreanhydrid, 4-chlorphthalsyreanhydrid osv. Omfattet af naphthalsyreanhydriderne med formlen II er også forbindelser, hvor Y kan være i 2 eller 4-stillingen såsom 2-nitronaphthalsyreanhydrid, 4-nitronaphthalsyreanhydrid,
 30 2-chlornaphthalsyreanhydrid, 4-chlornaphthalsyreanhydrid osv.

Blandt de aromatiske bis(etheranhydrid), der fremstilles ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er forbindelser
 35 med formlerne:



35 Dianhydrider med formlen V er f.eks.:

2,2-bis[4-(2,3-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenyletherdianhydrid;
 1,3-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)benzendianhydrid;

4,4'-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfid dianhydrid;
 1,4-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)benzid dianhydrid;
 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfon dianhydrid; osv.

5 Dianhydrider med formlerne VI og VII er f.eks.:

2,2-bis 4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenylpropandianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyletherdianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfid dianhydrid;
 10 1,3-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzid dianhydrid;
 1,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzid dianhydrid;
 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfon dianhydrid;
 4-(2,3-dicarboxyphenoxy)-4'(3,4-dicarboxyphenoxy)2,2-diphenylpropan-
 dianhydrid, osv.

15

Ud over de ovennævnte phthalsyreanhydrider er der også tale om
 naphthalsyreanhydrider med formlen VII såsom:

2,2-bis[4-(4,5-dicarboxynaphthoxy)phenyl]propandianhydrid;
 20 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxynaphthoxy)phenyl]propandianhydrid;
 4,4'-bis(4,5-dicarboxynaphthoxy)diphenyletherdianhydrid;
 1,3-bis(4,5-dicarboxynaphthoxy)benzid dianhydrid;
 1,3-bis(2,3-dicarboxynaphthoxy)benzid dianhydrid;
 4,4'-bis(4,5-dicarboxynaphthoxy)diphenylsulfid dianhydrid;
 25 4,4'-bis(4,5-dicarboxynaphthoxy)diphenylsulfon dianhydrid;
 4-(2,3-dicarboxynaphthoxy)-4'(4,5-dicarboxyphenoxy)-2,2-diphenylpro-
 pandianhydrid.

30 Blandt alkalimetalsaltene af ovennævnte diphenoxider med formlen III
 er natrium- og kaliumsaltene af følgende divalente phenoler:

2,2-bis-(2-hydroxyphenyl)propan;
 2,4'-dihydroxydiphenylmethan;
 bis-(2-hydroxyphenyl)methan;
 35 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propan, der i det følgende betegnes som
 "bisphenol-A" eller "BPA";
 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)ethan;
 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)propan;
 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)pentan;

- 3,3-bis-(4-hydroxyphenyl)pentan;
4,4'-dihydroxybiphenyl;
4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl;
4,4'-dihydroxybenzophenon;
5 4,4'-dihydroxydiphenylsulfon;
4,4'-dihydroxydiphenylsulfoxid;
4,4'-dihydroxydiphenylsulfid, osv.

10 Ud over alkalimetalsalte af de ovenfor omtalte gruppe af divalente phenoler kan der også anvendes alkalimetalsaltene af følgende gruppe af divalente phenoler:

- hydroquinon;
resorcinol;
15 4,4'-dihydroxybenzophenon; og
4,4'-dihydroxydiphenylether.

20 Alkalimetaldiphenoxiderne kan være forudfremstillet eller kan fremstilles in situ. Førstnævnte fremstilles fortrinsvis ved azeotrop afdestillering af vand fra en vandig blanding af et alkalimetaldihydroxid, divalent phenol og et carbonhydridopløsningsmiddel for at gøre produktet stort set vandfrit. Der anvendes fortrinsvis 2 ækvivalenter alkalimetaldihydroxid pr. ækvivalent divalent phenol.

25 Ved den praktiske gennemførelse af den foreliggende opfindelse hvorved det aromatiske bis(etheranhydrid) fremstilles ved at omsætte alkalimetaldiphenoxidet med det aromatiske anhydrid, har det vist sig, at der kan anvendes ca. 2 mol aromatisk anhydrid pr. mol alkalimetaldiphenoxid.

30 Reaktionen mellem alkalimetaldiphenoxidet og det aromatiske anhydrid gennemføres fortrinsvis i en inaktiv atmosfære, såsom nitrogen, og under stort set vandfrie betingelser. Egnede organiske opløsningsmidler, der kan anvendes for at lette dannelsen af det aromatiske
35 bis(etheranhydrid) er aprotte dipolære organiske opløsningsmidler, f.eks. dimethylformamid, sulfolan, dimethylacetamid, dimethylsulfoxid, hexa-methylphosphorsyretriamid osv. Anvendelige temperaturer er f.eks. fra 25°C til 170°C og fortrinsvis fra 100°C til 150°C.

Reaktionstiden kan variere fra 5 minutter eller mindre til 16 timer eller mere afhængig af den temperatur, ved hvilken reaktionen gennemføres, omrøringsgraden osv. Det er f.eks. blevet konstateret, at det i visse tilfælde foretrækkes at foretage kogning under tilbagesvaling for at opnå det maksimale produktudbytte.

Udvinding af produktet kan foretages ved afslutningen af reaktionen ved at hælde reaktionsblandingen i fortyndet mineralsyre, såsom saltsyre og is. Det resulterende udfældningsprodukt kan fjernes ved filtrering.

De aromatiske anhydrider, der fremstilles ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, kan anvendes som udgangsmaterialer til brug ved fremstilling af polymere, såsom polyimider ved reaktion med organiske diaminer. Endvidere kan anhydridet anvendes som hærtningsmiddel for epoxyharpikser, som udgangsmaterialer til fremstilling af polyesterharpikser osv.

I det følgende vil opfindelsen blive beskrevet nærmere i form af nogle udførelseseksempler. Alle de anførte dele er vægtandele.

Eksempel 1

Dinatriumsaltet af bisphenol-A blev fremstillet udfra en blanding af 0,7 dele af en 50% vandig natriumhydroxidopløsning og 1 del bisphenol-A. Saltet blev gjort vandfrit ved azeotropt at fjerne vandet fra reaktionsblandingen under anvendelse af benzen.

En blanding af dette salt, 2,1 dele 4-nitronaphthalsyreanhydrid og ca. 15 dele vandfri dimethylformamid blev omrørt i en nitrogenatmosfære i 1 time ved stuetemperatur. Hele reaktionsblandingen blev udhældt i vand, og det resulterende udfældningsprodukt blev opsamlet og tørret til opnåelse af 1,6 dele (60% udbytte) af et brunligt pulver. Omkrystallisation i eddikesyre gav et smeltepunkt på 258-259°C. Bestemt udfra fremstillingsmetoden og IR- og NMR-spektret var produktet 2,2-bis[4-(4,5-dicarboxynaphthoxy)phenyl]propandianhydrid.

Eksempel 2

En blanding af 0,4744 g (0,0017 mol) dinatriumsalte af bisphenol-A, 0,5788 g (0,0035 mol) 3-fluorphthalsyreanhydrid og 11 ml vandfri dimethylformamid blev omrørt i en nitrogenatmosfære i 3 timer ved en temperatur på ca. 170°C. Blandingen fik derefter lov til at afkøle til stuetemperatur. Blandingen blev sat til 150 ml af en 1,2 N saltsyre-isblanding. Der opnåedes et hvidt produkt, der blev opsamlet ved filtrering. Produktet blev vasket med 1,2 N saltsyre og tørret til opnåelse af 0,8077 g hårdt materiale, der repræsenterer et udbytte på 91%. Produktet blev derefter omkrystalliseret i en eddikesyre-eddikesyreanhydridblanding, hvorved der opnåedes et materiale med et smeltepunkt på 181,5-183°C. Bestemt udfra fremstillingsmetoden og IR-analyse var produktet 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid.

Eksempel 3

I overensstemmelse med fremgangsmåden ifølge eksempel 2, blev en blanding af 3-fluorphthalsyreanhydrid og natriumsaltet af 4,4'-dihydroxybiphenyl under anvendelse af et molforhold på 2:1 mellem anhydrid og salt omrørt på et oliebad ved 170°C i en nitrogenatmosfære i 1 1/4 time. Blandingen fik derefter lov til at afkøle til stuetemperatur. Der opnåedes et gult produkt i et udbytte på 50%. Produktet havde et smeltepunkt på 281-283°C. Bestemt udfra fremstillingsmetoden og IR-analyse var produktet 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)biphenyldianhydrid.

Eksempel 4

En blanding af 1 del af natriumsaltet af bisphenol-A, 1,22 dele af 4-fluorphthalsyreanhydrid og 14 dele vandfri dimethylformamid blev omrørt i en nitrogenatmosfære ved 2 timer under tilbagesvaling. Blandingen blev afkølet til stuetemperatur og sat til 140 dele 1,2 N HCl blandet med is. Det resulterende hvide udfældningsprodukt blev opsamlet og tørret til opnåelse af 1,6 dele (85% udbytte) af 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid. Omkrystallisation af en prøve i toluen-eddikesyreanhydrid gav et materiale med et smeltepunkt på 186-188°C. Produktet blev identificeret ved

IR-analyse og på grundlag af proton- og carbon-NMR-spektre.

5

10

15

20

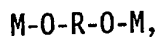
25

30

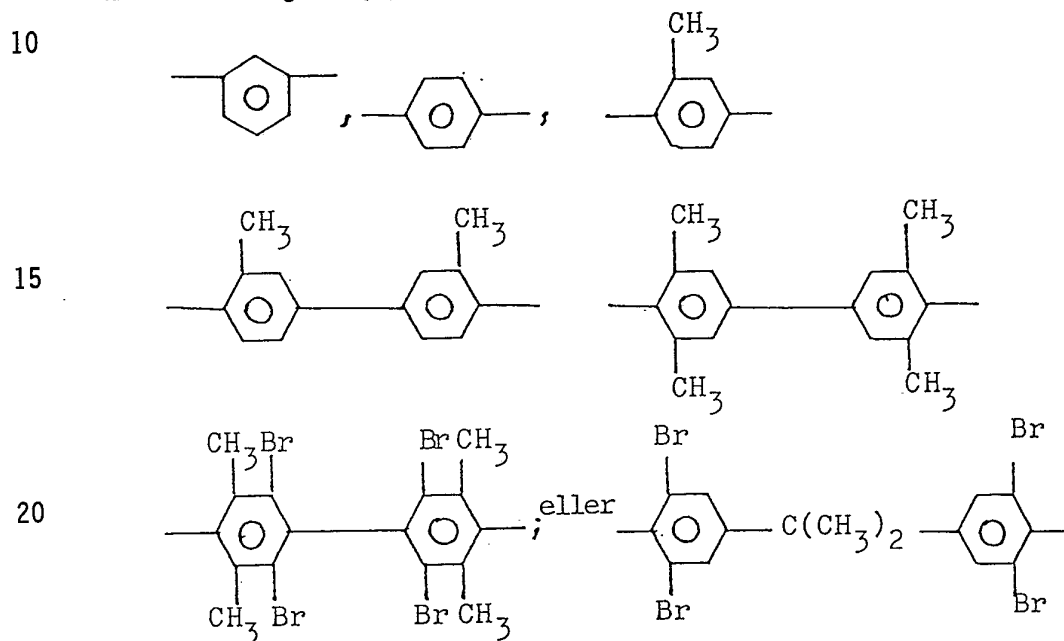
35

P a t e n t k r a v

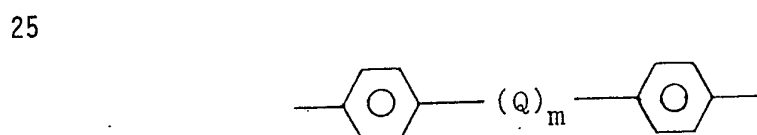
1. Fremgangsmåde til fremstilling af aromatiske bis(etheranhydrider), k e n d e t e g n e t ved, at et alkalimetaldiphenoxid med
5 formlen



hvor R betegner (a) en divalent aromatisk gruppe med formlen:



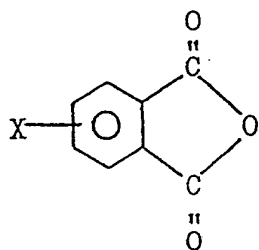
eller (b) en divalent organisk gruppe med formlen:



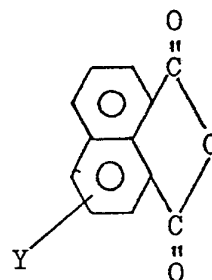
30 hvor Q betegner $-C_yH_{2y}-$, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$, $-O-$ eller $-S-$, m er 0 eller 1, og

y er et helt tal på fra 1 til 5, og M betegner en alkalimetalion, omsættes i et aprot dipolært organisk opløsningsmiddel med et
35 aromatisk anhydrid med formlen:

5



eller



10

hvor X betegner et halogenatom og Y betegner en nitrogruppe eller et halogenatom.

15

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske anhydrid er 3-fluorphthalsyreanhydrid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske anhydrid er 4-fluorphthalsyreanhydrid.

20

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det aromatiske anhydrid er 4-nitro-1,8-naphthalsyreanhydrid.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at diphenoxidet er et alkalimetalsalt af bisphenol-A.

25

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at diphenoxidet er et alkalimetalsalt af 4,4'-dihydroxybiphenyl.

30

35