

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03811031.8

[51] Int. Cl.

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 51/56 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100334059C

[22] 申请日 2003.3.11 [21] 申请号 03811031.8

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 22 [33] US [31] 10/063,113

[86] 国际申请 PCT/US2003/007416 2003. 3. 11

[87] 国际公布 WO2003/082791 英 2003. 10. 9

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 15

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 罗伯特·E·科尔伯恩

戴维·B·霍尔 彼得·科克

杰拉尔德·奥尔基尔

[56] 参考文献

US5112992A 1992. 5. 12

审查员 赵凤阁

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 赵仁临 张平元

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

卤代邻二甲苯的液相氧化反应

[57] 摘要

公开了用卤代邻二甲苯的液相氧化来制备卤代邻苯二甲酸的方法。此卤代邻苯二甲酸可以脱水，形成用于合成聚醚酰亚胺的卤代邻苯二甲酸酐。

1. 一种生产卤代邻苯二甲酸的方法，包括：
形成包含下列物质的反应混合物：
7-3 重量份乙酸与 1 重量份卤代邻二甲苯的混合物，
以该卤代邻二甲苯计 0.25-2 摩尔 % 的钴源，
以该卤代邻二甲苯计 0.1-1 摩尔 % 的锰源，
以该卤代邻二甲苯计 0.01-0.1 摩尔 % 的选自锆、铪及其混合物的金属源，
以该卤代邻二甲苯计 0.02-0.1 摩尔 % 的溴化物源；
把该反应混合物维持在至少 1600Kpa 的压力及 130℃-200℃ 的温度下；
把含分子氧的气体导至该反应混合物中，速度为至少 0.5 标准 m³ 气体/在该反应混合物中的卤代邻二甲苯的公斤数，导入时间应足以使至少 90 % 的该卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸；
其中，钴源、锰源、锆源或铪源以及溴化物源均溶于乙酸。
2. 权利要求 1 的方法，其中往反应混合物导入含分子氧的气体产生含氧废气，而该含氧废气的氧浓度小于该废气体积的 1 %，而且还包括继续导入含分子氧的气体，直到废气的氧浓度超过该废气体的体积 3 %，以及改进含分子氧气体的导入，以便使废气的氧浓度低于该废气体积的 5 %，以及维持含分子氧气体的改进式导入至一段时间，此时间足以使至少 90 % 卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸，
其中，改进含分子氧气体的导入的方法包括用惰性气体将含分子氧的气体稀释、降低含分子氧气体的流速、改变含分子氧的气体源采用较低氧浓度的含分子氧的气体、或者这些方法的结合。
3. 一种生产卤代邻苯二甲酸酐的方法，包括用权利要求 1 或 2 的方法生成卤代邻苯二甲酸；
将所述乙酸及作为反应结果而形成的任何水用蒸馏法除去；及
将该卤代邻苯二甲酸脱水以形成卤代邻苯二甲酸酐。
4. 前述权利要求任一项的方法，其中该卤代邻苯二甲酸含有低于 600ppm 的卤代 2-苯并[C]呋喃酮。
5. 前述权利要求任一项的方法，其中含分子氧的气体的氧浓度大于或

等于 6 % 氧气。

6. 前述权利要求任一项的方法，其中含分子氧的气体是空气。

7. 前述权利要求任一项的方法，其中钴源是乙酸钴、环烷酸钴、硫酸钴、乙酰丙酮钴、苯甲酰丙酮钴、溴化钴、碳酸钴、氯化钴、氟化钴、硝酸钴、硬脂酸钴，或前述钴化合物中的一种的水合物。

8. 前述权利要求任一项的方法，其中锰源是乙酸锰、硫酸锰、乙酰丙酮锰、溴化锰、碳酸锰、氯化锰、氟化锰、硝酸锰，或前述锰化合物中的一种的水合物。

9. 前述权利要求任一项的方法，其中锆源是乙酸锆、硫酸锆、柠檬酸锆、氟化锆、氢氧化锆、锆的醇盐、氯化锆、溴化锆、乙酰丙酮锆，或前述锆化合物中的一种的水合物。

10. 前述权利要求任一项的方法，其中铪源是氯化铪、溴化铪、氟化铪、碘化铪、氮化铪、硫酸铪、三氟甲磺酸铪、硝酸铪，或前述铪化合物中的一种的水合物。

11. 前述权利要求任一项的方法，其中溴化物源是溴、溴化氢、金属溴化物盐或有机溴化物。

12. 前述权利要求任一项的方法，其中以该卤代邻二甲苯计，钴源的数量为 0.5 ~ 1.2 摩尔 %，锰源的数量为 0.3 ~ 0.6 摩尔 %，锆源或铪源的数量为 0.03 ~ 0.06 摩尔 %，溴化物源的数量小于或等于 0.04 摩尔 %。

13. 前述权利要求任一项的方法，其中温度大于或等于 160 °C。

14. 前述权利要求任一项的方法，其中该卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸的转化率为 95 % 或更大。

15. 前述权利要求任一项的方法，其中该卤代邻二甲苯包括 3-异构体、4-异构体或 3-及 4-异构体的混合物。

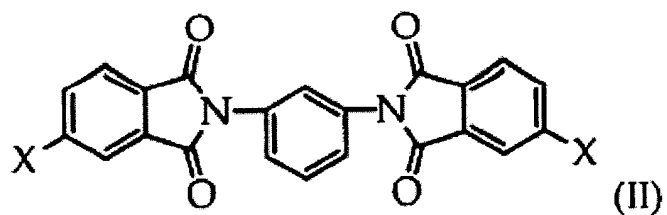
16. 前述权利要求任一项的方法，其中该乙酸被循环至反应混合物中。

17. 前述权利要求任一项的方法，其中该卤代邻二甲苯是氯代邻二甲苯。

18. 权利要求 2-17 中任一项的方法，还包括在维持废气的氧浓度小于 5 体积 % 的时候，把反应混合物的温度升高。

19. 一种生产聚醚酰亚胺的方法，包括用权利要求 3-18 中任一项的方法形成卤代邻苯二甲酸酐；

使该卤代邻苯二甲酸酐与 1,3-二氨基苯反应以形成双(卤代苯邻二甲酰亚胺) (II)



式中 X 是卤素；以及

使双(卤代苯邻二甲酰亚胺) (II) 与通式 (IV) 二羟基取代的芳族烃的碱金属盐反应



式中 A^2 是双价芳烃基，以形成聚醚酰亚胺。

卤代邻二甲苯的液相氧化反应

发明背景

本发明涉及卤素取代的烷基芳香化合物的液相氧化反应。具体地说，本发明涉及卤代邻二甲苯的液相氧化反应，生产能被脱水生成卤代邻苯二甲酸酐的卤代邻苯二甲酸。

很久以来，液相氧化已被用于从二烷基苯生成二羧酸。令人特别感兴趣的是二甲基苯(二甲苯)生成苯二甲酸的氧化反应，特别是对二甲苯生成对苯二甲酸的氧化反应，而对苯二甲酸用于生产聚对苯二甲酸丁二醇酯。二甲苯液相氧化生成对苯二甲酸需要使用催化剂，典型的是钴/锰/溴催化剂体系，而且通常在羧酸溶剂例如乙酸中进行。此催化剂体系可扩大到使用助催化剂如锆、铪或铈。对苯二甲酸是易分离的固体，能从反应体系中滤出。

使用钴/锰/溴催化剂体系及羧酸溶剂的液相氧化反应，已用于卤代二甲苯，获得一些成功。卤代二甲苯的氧化反应，因为在苯环上存在作为吸电子取代基的卤素，所以比二甲苯的氧化反应更困难。比起在相似条件下二甲苯的液相氧化反应中所看到的，氧化方面的较大困难导致较低的反应选择性，和较大数量的部分氧化反应和副反应产物。此外，卤代苯二甲酸难于从部分氧化反应产物和副反应产物中分离，甚至用蒸馏法也不能分离。因此很清楚，为了使卤代二甲苯的液相氧化法能够获得工业成功，反应产率和反应选择性必须很高。对一种有用的工业制法来说，最佳的是反应选择性应足够高，以导致仅有可忽略量的部分氧化产物和副反应产物，因而不需要分离卤代苯二甲酸。

发明概要

一种生产卤代邻苯二甲酸的方法，包括：形成一种反应混合物，它含有约 7-3 重量份乙酸与 1 重量份卤代邻二甲苯的混合物，以卤代邻二甲苯计约 0.25-2 摩尔%的钴源，以卤代邻二甲苯计约 0.1-1 摩尔%的锰源，以卤代邻二甲苯计约 0.01-0.1 摩尔%的选自锆、铪及其混合物的金属源，以

及以卤代邻二甲苯计约 0.02-0.1 摩尔 % 的溴化物源; 把此反应混合物维持在至少约 1600Kpa 的压力及约 130℃-约 200℃ 的温度下; 把含分子氧的气体导至此反应混合物中, 速度至少约 0.5 标准 m³ 气体/小时每千克 (kg) 在反应混合物中的卤代邻二甲苯, 导入时间应足以使至少 90 % 的卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸。

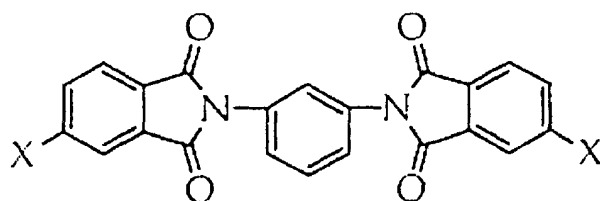
在另一实施方案中, 一种生产卤代邻苯二甲酸酐的方法, 包括: 形成一种反应混合物, 它含有约 7-3 重量份乙酸与 1 重量份卤代邻二甲苯的混合物, 以卤代邻二甲苯计约 0.25-2 摩尔 % 的钴源, 以卤代邻二甲苯计约 0.1-1 摩尔 % 的锰源, 以卤代邻二甲苯计约 0.01-0.1 摩尔 % 的选自锆、钪及其混合物的金属源, 以及以卤代邻二甲苯计约 0.02-0.1 摩尔 % 的溴化物源; 把此反应混合物维持在至少约 1600Kpa 的压力及约 130℃-约 200℃ 的温度下; 把含分子氧的气体导至此反应混合物中, 速度至少约 0.5 标准 m³ 气体/小时每千克卤代邻二甲苯, 导入时间应足以使至少 90 % 的卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸, 此酸含少于 600ppm 的卤代 2-苯并 [C] 呋喃酮; 将乙酸及由于反应结果而形成的任何水用蒸馏法除去; 及将该卤代邻苯二甲酸脱水以形成卤代邻苯二甲酸酐。

在另一方面, 一种生产卤代邻苯二甲酸的方法, 包括: 形成一种反应混合物, 它含约 7-3 重量份乙酸与 1 重量份卤代邻二甲苯的混合物, 以卤代邻二甲苯计约 0.8-1.2 摩尔 % 的钴源, 以卤代邻二甲苯计约 0.4-0.6 摩尔 % 的锰源, 以卤代邻二甲苯计约 0.04-0.06 摩尔 % 的选自锆、钪及其混合物的金属源, 以及以卤代邻二甲苯计小于 0.04 约摩尔 % 的溴化物源; 把此反应混合物维持在至少约 1600Kpa 的压力及约 130℃-约 200℃ 的温度下; 把含分子氧的气体导至此反应混合物中, 速度至少约 0.5 标准 m³ 气体/小时每千克卤代邻二甲苯, 导入时间应足以使至少 90 % 的卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸。

在另一方面, 一种生产卤代邻苯二甲酸酐的方法, 包括: 形成一种反应混合物, 它含有: 约 7-3 重量份乙酸与 1 重量份卤代邻二甲苯的混合物, 以卤代邻二甲苯计约 0.8-1.2 摩尔 % 的乙酸钴或乙酸钴水合物, 以卤代邻二甲苯计约 0.4-0.6 摩尔 % 的乙酸锰或乙酸锰水合物, 以卤代邻二甲苯计约 0.04-0.06 摩尔 % 的乙酸锆或乙酸锆水合物, 以及以卤代邻二甲苯计小于约 0.04 摩尔 % 的溴化钠; 把此反应混合物维持在至少约为 1600Kpa 的压

力及约 130℃-约 200℃ 的温度下；把含分子氧的气体导至此反应混合物中，速度至少约为 0.5 标准 m³ 气体/小时每千克在反应混合物中的卤代邻二甲苯，导入时间应足以使至少约 90% 的卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸；将所述乙酸及作为反应结果而形成的任何水用蒸馏法除去；及将该卤代邻苯二甲酸脱水以形成卤代邻苯二甲酸酐。

在另一实施方案中，一种生产聚醚酰亚胺的方法，包括：形成一种反应混合物，它含有约 7-3 重量份乙酸与 1 重量份卤代邻二甲苯的混合物，以卤代邻二甲苯计约 0.25-2 摩尔 % 的钴源，以卤代邻二甲苯计约 0.1-1 摩尔 % 的锰源，以卤代邻二甲苯计约 0.01-0.1 摩尔 % 的选自锆、钪及其混合物的金属源，以及以卤代邻二甲苯计约 0.02-0.1 摩尔 % 的溴化物源；把此反应混合物维持在至少约为 1600Kpa 的压力及约 130℃-约 200℃ 的温度下；把含分子氧的气体导至此反应混合物中，速度至少约为 0.5 标准 m³ 气体/小时每千克在反应混合物中的卤代邻二甲苯，导入时间应足以使至少 90% 的卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸，此酸含少于约 600ppm 的卤代 2-苯并[C]呋喃酮；将所述乙酸及作为反应结果而形成的任何水用蒸馏法除去；将该卤代邻苯二甲酸脱水以形成卤代邻苯二甲酸酐；使该卤代邻苯二甲酸酐与 1,3-二氨基苯反应以形成双(卤代苯邻二甲酰亚胺) (II)



(II)

式中 X 是卤素；以及使双(卤代苯邻二甲酰亚胺) (II) 与通式 (IV) 二羟基取代的芳族烃的碱金属盐反应



式中 A² 是双价芳烃基，以形成聚醚酰亚胺。

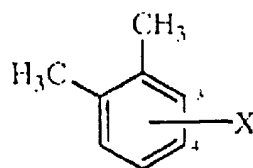
详细说明

一种生产卤代邻苯二甲酸的方法，包括：形成一种反应混合物，它含有约 7-3 重量份乙酸与 1 重量份卤代邻二甲苯的混合物，以卤代邻二甲苯

计约 0.25-2 摩尔 % 的钴源, 以卤代邻二甲苯计约 0.1-1 摩尔 % 的锰源, 以卤代邻二甲苯计约 0.01-0.1 摩尔 % 的选自锆、钪及其混合物的金属源, 以及以卤代邻二甲苯计约 0.02-0.1 摩尔 % 的溴化物源; 把此反应混合物维持在至少约为 1600Kpa 的压力及约 130℃-约 200℃ 的温度下; 把含分子氧的气体导至此反应混合物中, 速度至少约 0.5 标准 m³ 含氧的气体/小时每千克在反应混合物中的卤代邻二甲苯, 导入时间应足以使至少 90 % 的卤代邻二甲苯转变为卤代邻苯二甲酸; 导入含分子氧的气体产生了含氧的废气, 此废气的氧浓度优选小于废气体积的约 3 %。

使用这里所述的生产卤代邻苯二甲酸及酸酐的方法, 可以在使用数百公斤卤代邻二甲苯的规模上以液相氧化法, 在存在约 0.25-2 摩尔 % 钴源、约 0.1-1 摩尔 % 锰源、约 0.01-0.1 摩尔 % 选自锆、钪和它们的混合物的金属源, 以及约 0.02-0.1 摩尔 % 溴源的情况下, 高产率地合成高纯度卤代邻苯二甲酸及酸酐。本申请人已发现, 在采用卤代邻二甲苯的大规模液相氧化法中, 溴化物的数量对存在于最终产物中的杂质数量有重大影响。使用低的摩尔 % 的溴化物, 导致含杂质例如卤代 2-苯并[C]呋喃酮少的产物卤代邻苯二甲酸或酸酐。尽管关于这一现象的道理并未被清楚了解, 但人们期望, 即使低于约 0.02 摩尔 % 的低溴化物浓度, 对于在甚至更大规模的液相氧化反应, 例如采用数千公斤卤代邻二甲苯的那种情况生产高纯度卤代邻苯二甲酸或酸酐, 会是有用的。

适用于此氧化反应的卤代邻二甲苯具有下面的结构 (IV):



(IV)

式中 X 是卤素。优选的 X 是氯。卤取代基可以在 3 位 (3-异构体) 或 4 位 (4-异构体)。用于此液相氧化的卤代邻二甲苯也可以是 3-异构体和 4-异构体的混合物。

虽然如本领域普通技术熟练人员所容易理解的, 其他低级羧酸也可采用, 但是此液相氧化反应优选采用乙酸作为溶剂。通常, 可以使用含高达 3 % 水分的乙酯, 典型的是, 相对于 1 重量份卤代邻二甲苯, 乙酸的存在量

为 7-3 重量份。

适用的含分子氧的气体包括多种是分子氧 (O_2) 之源的气体或气体混合物, 例如, 100% 氧气和氧浓度足够大以影响氧化反应的氧气与惰性气体的混合物。足够的氧浓度典型的是大于或等于约 6%, 优选大于或等于约 15%, 更优选大于或等于约 20% 氧气。很清楚, 含大于或等于约 50% 氧气的混合物也能使用。正如将会被本领域技术熟练人所理解的, 氧气的浓度会影响氧化反应速度。优选的含分子氧的气体是空气。

有用的钴、锰、溴、锆和铪源, 是可溶于乙酸中的那些源。关于钴、锰、锆或铪源, 它们包括金属本身或它们的任何盐类、络合物或化合物。它们包括但不限于乙酸盐类、柠檬酸盐类、硬脂酸盐类、环烷酸盐类、乙酰丙酮酸盐类、苯甲酰丙酮酸盐类、碳酸盐类、硫酸盐类、溴化物类、氯化物类、氟化物类、硝酸盐类、氢氧化物类、醇盐类、氮化物类、三氟甲磺酸盐类, 上述各物质的水合物及上述物质的混合物。优选的是, 钴源中的钴处于+2 或+3 氧化态。优选的是, 锰源中的锰处于+2 或+3 的氧化态。溴化物源的例子包括但不限于溴、溴化氢、金属-溴化物盐如溴化钠及有机溴化物。有机溴化物的例子包括四溴甲烷、溴乙烷、二溴乙烷、溴仿、甲苯基溴、二溴甲基苯及含有这些有机溴化物的至少一种的混合物。铪源包括氯化铪、溴化铪、氟化铪、碘化铪、氮化铪、硫酸铪、三氟甲磺酸铪、硝酸铪, 或前述铪化合物中的一种的水合物。

钴、锰、锆、铪和溴的摩尔百分数(摩尔%), 以反应开始时存在的卤代邻二甲苯的数量计算。钴源的存在数量通常为约 0.25-2 摩尔%。优选的是, 钴源的存在数量为小于约 1.2 摩尔%。此外, 钴源存在数量大于或等于约 0.5 摩尔%是优选的, 而大于或等于约 0.8 摩尔%是更优选的。钴源的量约为 1 摩尔%是特别优选的。

锰源的存在量为约 0.1-1 摩尔%。优选的是, 锰源的存在量为小于或等于约 0.6 摩尔%。此外, 对锰源来说, 存在量大于或等于约 0.3 摩尔%是优选的, 更优选的是大于或等于 0.4 摩尔%。在一个特别优选的实施方案中, 锰源的存在量约为 0.5 摩尔%。溴化物源的数量小于或等于约 0.04 摩尔%。

溴化物源的存在量通常为约 0.02-0.1 摩尔%。优选的是, 溴化物源的数量小于或等于约 0.04 摩尔%。

源、铈源或其混合物来说，其存在量大于或等于约 0.03 摩尔 % 也是优选的，大于 0.04 摩尔 % 是更优选的。在一个特别优选的实施方案中，铈源、铈源或其混合物的存在量为约 0.05 摩尔 %。

在一种示范性方法中，卤代邻苯二甲酸可以通过在反应容器中将卤代邻二甲苯、钴源、锰源、溴源及铈源、铈源或其混合物，在乙酸中混合而制备。在反应容器中所希望的温度下形成大于约 1600Kpa 的压力。反应温度典型地是约 130℃ ~ 200℃，优选为约 150℃ ~ 170℃，而最优选为大于约 160℃。然后将含分子氧的气体导入。含分子氧的气体流形成含氧的废气，其氧浓度小于 3 % 体积，优选小于约 1 % 体积。废气的氧浓度可以用顺磁转导氧气分析法或本领域公知的其他方法来测定。有用的流速典型地大于或等于 0.5 标准立方米 (m³) / 小时每公斤 (kg) 卤代邻二甲苯，优选大于或等于 1.0 标准立方米 (m³) / 小时每公斤 (kg) 卤代邻二甲苯。标准立方米被定义为在标准温度和压力条件下的立方米。优选的是，将反应混合物用标准方法例如机械搅拌法进行搅动。含分子氧气体的流动继续进行，直到至少约 90 %，优选大于 95 % 的卤代邻二甲苯已转化为卤代邻苯二甲酸为止。反应中获得的转化数量能方便地通过使用气相色谱法、质谱法或本领域已知的其他方法而测出。在我们的实验中，卤代二甲苯达到 90 % 转化所需时间约为 3-6 小时。

此外，生产卤代邻苯二甲酸或酸酐的方法可包括监控废气的氧浓度的任选步骤。当废气的氧浓度超过约 3 体积 % 时，这表明反应放慢了。一旦废气的氧浓度超过约 3 体积 %，则含分子氧的气体的流量可以改变，以便维持废气的氧浓度低于约 5 体积 %。可以用若干种方法改变含分子氧的气体的流量。可以用惰性气体将含分子氧的气体稀释以便降低含分子氧气体的氧浓度，含分子氧气体的流速可以降低，含分子氧的气体源可以改变以便可采用较低氧浓度的含分子氧的气体，或者这些方法可以结合，以便维持废气的氧浓度低于约 5 体积 %。然后将这种改进的含分子氧的气体流速继续下去，直到至少 90 % 优选大于 95 % 卤代邻二甲苯已转化为卤代邻苯二甲酸为止。在反应中所获得的转化数量可以方便地通过采用气相色谱法、质谱法或本领域公知的方法来测定。

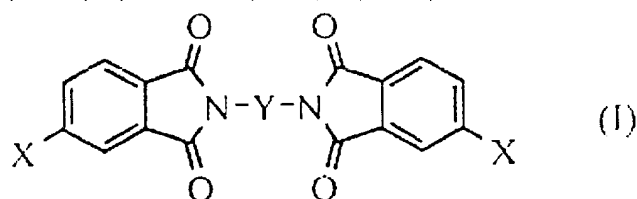
在反应达到了所希望的完成程度之后，可以将卤代邻苯二甲酸以卤代邻苯二甲酸或卤代邻苯二甲酸酐予以回收。很多应用例如药物应用和聚合

物合成均需要高纯度的卤代邻苯二甲酸或卤代邻苯二甲酸酐。这种高纯度可以用这里所述的方法获得。事实上可以方便地获得含少于约 600ppm, 优选少于约 500ppm 而最优选少于 400ppm 卤代 2-苯并[2]呋喃酮的卤代邻苯二甲酸或卤代邻苯二甲酸酐。此外, 也可以获得含少于约 1% 重量邻苯二甲酸酐和氯代苯甲酸的氯代邻苯二甲酸和氯代邻苯二甲酸酐。氯代甲苯甲酸和二氯代邻苯二甲酸典型地不能被测出。

最大部分乙酸和反应中产生的水能够在约大气压下用蒸馏法除去, 典型地在 200Kpa 下加热到约 200℃ 而除去。乙酸和水以蒸汽被除去并被冷凝。然后可以将水从乙酸中除去, 而乙酸可以被循环。随着乙酸和水的除去, 可能同时发生一些卤代邻苯二甲酸的脱水, 形成卤代邻苯二甲酸酐。此外, 除去乙酸和水可以与脱水一起进行, 构成单一步骤。

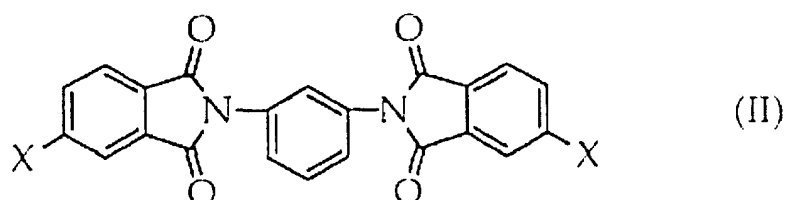
脱水典型地用在真空中于高温下蒸馏来进行, 而使脱水和从任何残留乙酸及水中分离卤代邻苯二甲酸酐则同时进行。脱水也可以用本领域技术熟练人员公知的其他化学反应例如用醋酐进行处理而进行。蒸馏之后, 卤代邻苯二甲酸酐的纯度典型地是约 95%, 优选大于约 97%, 最优选大于约 99%。高纯度卤代邻苯二甲酸酐用于聚醚酰亚胺, 高热工程塑料的合成。

聚醚酰亚胺是具有多种用途的高热工程塑料。一种合成聚醚酰亚胺的途径通过具有下列结构的双(4-卤代苯邻二甲酰亚胺)而进行。

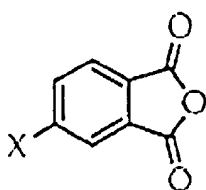


式中 Y 是二价亚烷基、亚环烷基或亚芳基部分, 而 X 是卤素。

式中 Y 是 1,3-苯基的双(4-卤代苯邻二甲酰亚胺) (II) 特别有用。



双(卤代苯邻二甲酰亚胺)类 (I) 和 (II) 典型地通过胺类例如 1,3-二氨基苯与酸酐例如 4-卤代邻苯二甲酸酐 (III) 缩合而形成:



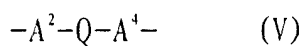
(III)

聚醚酰亚胺可以通过在相转移催化剂存在或不存在下,由双(卤代苯邻二甲酰亚胺)与二羟基取代芳烃的碱金属盐反应而制得。适用的相转移催化剂公开在美国专利 5229482 之中,此专利在此被收作参考资料,适用的二羟基取代芳烃包括具有通式(IV)的那些:



式中 A^2 是二价芳烃基。合适的 A^2 基包括间-亚苯基、对-亚苯基、4,4'-亚联苯基、4,4'-二(3,5-二甲基)亚苯基、2,3-双(4-亚苯基)丙烷及相似基团,它们如在美国专利 4217438 中所公开名称和通式的那些。

A^2 基优选具有下列通式(V):



式中每个 A^3 和 A^4 为单环二价芳烃基,而 Q 是桥接烃基,其中有一个或两个原子将 A^3 和 A^4 分开。在通式(V)中的游离价键,通常在与 Y 有关的 A^3 和 A^4 的间位和对位。 A^3 和 A^4 可以是取代的亚苯基或它们的烃基取代衍生物,解释性的取代基(一个或多个)是烷基及链烯基。优选的是未取代的亚苯基。 A^3 和 A^4 均优选是对-亚苯基,虽然它们均可以是邻-或间-亚苯基,或者一个是邻-或间-亚苯基,而另一个是对-亚苯基。

桥接基 Q 是一个基团,其中一个或两个原子(优选 1 个)将 A^3 与 A^4 分开。这一类的解释性基团是亚甲基、环己基亚甲基、2-(2,2,1)-双环庚基亚甲基、亚乙基、异亚丙基、新亚戊基、亚环己基及亚金刚烷基,优选的通式(IV)基团是 2,2-双(4-亚苯基)丙烷基,它衍生自双酚 A,且其中 Q 是异亚丙基,而且 A^3 和 A^4 每个均是对-亚苯基。

对本领域技术熟练人员来说很清楚的是,存在于卤代邻苯二甲酸酐中的任何杂质将被带进聚醚酰亚胺合成的随后工序中。在随后工序中存在的高含量杂质会干扰聚合反应,并会引起最终产品聚醚酰亚胺褪色。

这里所引用的专利均收作参考文献。

本发明用下面的非限制性实施例作进一步解释。

实施例 1-5

在一个实验规模反应器中，将 492 克(g) (3.5 摩尔) 氯代邻二甲苯(约 30 % 3-氯-邻二甲苯及约 70 % 4-氯-邻-二甲苯的混合物)、1925g 冰醋酸、8.7g (1 摩尔 %) 乙酸钴四水合物、4.3g (0.5 摩尔 %) 乙酸锰四水合物、1.0g (0.06 摩尔 %) 乙酸钴溶液、4.3g (1.5 摩尔 %) 乙酸钠及可变数量的溴化钠，进行混合。将反应器充氮气，加压至 1900KPa，并加热到约 160℃。然后通过浸没的管子往反应器中导入空气。开始时废气的氧浓度大于 0 但小于 1 %。在整个反应时间里将反应混合物搅动。约 3 小时后，废气的氧浓度升高至大于 3 %。停止空气的流动。往反应器中导入用氮气稀释的空气，因而使废气的氧浓度约为 5 %，并把反应器的温度升至约 190℃。稀释空气的流动继续约 1-3 小时。测出氯代邻苯二甲酸的存在量以反应混合物的总重量计为约 25 %。在大气压下蒸馏以除去反应形成的大部分水和乙酸。将氯代邻苯二甲酸脱水，并在加热和减压下除去剩余水和乙酸以形成氯代邻苯二甲酸酐。在真空下于接近 170℃ 的蒸馏温度下，用蒸馏法将氯代邻苯二甲酸酐与催化剂分离。以气相色谱法分析已分离的氯代邻苯二甲酸。结果示于表 1 中。

表 1

实施例	NaBr 摩尔%	产生的氯代2-苯并[C]呋喃酮数量	
		重量%	ppm
1 *	1.0	0.57	5700
2 *	0.29	0.25	2500
3 *	0.14	0.01	100
4	0.03	0.46	4600
5 *	0.014	2.35	23500

*比较实施例

正如从实施例 1-5 能看出的，可以在实验规模生产带很少量氯代 2-苯并[C]呋喃酮的氯代邻苯二甲酸酐，但是，所希望的溴化物数量大于 0.05

摩尔 %。

实施例 6-10

在中试规模反应中，将 200 公斤 (kg) 氯代邻二甲苯 (3-氯-邻二甲苯与 4-氯邻二甲苯的混合物)、780kg 乙酸、3.5kg (1.0 摩尔 %) 乙酸钴四水合物、1.75kg (0.5 摩尔 %) 乙酸锰四水合物、0.4kg (0.05 摩尔 %) 乙酸锆溶液、1.75kg (1.5 摩尔 %) 乙酸钠及可变数量的溴化钠，进行混合。按照表 2 中所示的实施例改变乙酸钠的数量。用氮气充填反应器，加压至 1900KPa 并加热至约 160℃，通过一个浸没的管子，以慢慢提高至 200 标准 m³/小时的流速，把空气导入反应器中。开始时废气的氧浓度大于 0 但小于 1%。在整个反应时间内将反应混合物被搅动。1 小时后反应温度升至 175℃。3 小时后，废气的氧浓度升高至大于 3%。停止空气流动。往反应器中导入用氮气稀释的空气，因而废气的氧浓度为约 5%，并把温度升高至 190℃。已稀释空气的流动继续约 3 小时，反应内容物的最终重量，随着氯代-邻二甲苯的高转化率而变得稳定，这是基于吸收 3 摩尔 O₂、产生二元酸和二摩尔水。反应生成的大部分水及乙酸，在大气压下蒸馏而被除去。将氯代邻苯二甲酸脱水并在加热和减压下除去残留的水和乙酸，以形成氯代邻苯二甲酸酐。在减压和接近 170℃ 的蒸馏温度下将氯代邻苯二甲酸酐与催化剂分离。分离出的氯代邻苯二甲酸酐用气相色谱法进行分析。结果示于表 2 之中。

表 2

实施例	NaBr (摩尔%)	产生的氯代2-苯并[C]呋喃酮数量	
		(重量%)	ppm
6*	1.02	5.4	54000
7*	0.14	0.24	2400
8*	0.10	0.12	1200
9	0.03	0.02	200
10	0.02	0.03	300

*比较实施例

正如从上述实施例可看出的，可以在大规模的反应中生产含很少量氯化 2-苯并[C]呋喃酮的氯代邻苯二甲酸酐。在实施例 9 和 10 中生产的氯代邻苯二甲酸酐的总纯度大于 98%。

实施例 11

在一个实验规模反应器中，将 40 克(g) (284 毫摩尔(mmol)) 氯代-邻二甲苯(约 30% 3-氯-邻二甲苯及约 70% 4-氯-邻二甲苯的混合物)、160g 冰乙酸、567 毫克(mg) (0.8 摩尔%) 乙酸钴四水合物、349mg (0.5 摩尔%) 乙酸锰四水合物、9.1mg (0.06 摩尔%) 乙酸锆溶液及 91mg 的 30 重量% 溴化氢在乙酸中的溶液，进行混合。用氮气充填反应器，加压至 1900KPa 并加热至约 160℃。然后通过一个浸没的管子往反应器中导入空气。起初，废气的氧浓度大于 0 但小于 1%。在整个反应期间将反应混合物被搅拌。在 160℃1 小时后，将温度升至约 175℃。约 3 小时后，废气的氧浓度升高至大于 3%，把空气流动停止。往反应器中导入用氮气稀释的空气以便使废气的氧浓度约为 5%，并把反应器的温度升至约 190℃。已稀释空气的流动继续约 1-3 小时。用液相色谱法(LC)分析反应混合物，发现形成了其产率和杂质浓度可以与实施例 2 的结果比较的氯代邻苯二甲酸。

采用这里描述的生产卤代邻苯二甲酸和酸酐的方法，可以用液相氧化法，大规模地使用数百公斤卤代邻二甲苯，高产率地合成高纯卤代邻苯二甲酸和酸酐，反应中存在约 0.25-2 摩尔%的钴源、约 0.1-1 摩尔%的锰源、约 0.01-0.1 摩尔%的选自锆、钪和它们的混合物的金属源，以及约 0.02-0.1 摩尔%的溴化物源。申请人已发现，在采用卤代邻二甲苯的大规模液相氧化法中，溴化物的数量对最终产物中的杂质存在量能有巨大影响。使用低摩尔百分比的溴化物导致带有少量杂质例如卤代 2-苯并[C]呋喃酮的卤代邻苯二甲酸或酸酐。尽管这一现象的原因并不被清楚了解，但是人们估计，即使低于约 0.02 摩尔%的低含量溴化物，对例如甚至使用数千公斤卤代邻二甲苯的大规模液相氧化法来生产高纯度卤代邻苯二甲酸或酸酐会是有用的。

尽管参考优选实施方案已对本发明作了描述，本领域技术熟练人员将会明白，可以作出各种改变，而且对其要素用等同物进行取代而不离开本发明的范围。此外，可以作出各种改进以便使特殊情况和材料适合本发明

的教导而不离开本发明的实质范围。因此，其意图正是本发明不应被限制在这里公开的作为实现本发明最佳方式的具体实施方案之中，但本发明将包括落入所附权利要求范围内的全部实施方案。