

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5280557号
(P5280557)

(45) 発行日 平成25年9月4日 (2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日 (2013.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 253/30 (2006.01)

C O 7 C 253/30

C O 7 C 255/54 (2006.01)

C O 7 C 255/54

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2012-24118 (P2012-24118)
 (22) 出願日 平成24年2月7日 (2012.2.7)
 (65) 公開番号 特開2013-159585 (P2013-159585A)
 (43) 公開日 平成25年8月19日 (2013.8.19)
 審査請求日 平成24年9月24日 (2012.9.24)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000126115
 エア・ウォーター株式会社
 北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地
 (74) 代理人 100108833
 弁理士 早川 裕司
 (74) 代理人 100135183
 弁理士 大窪 克之
 (74) 代理人 100162156
 弁理士 村雨 圭介
 (72) 発明者 小沼 文夫
 茨城県鹿嶋市光3番地 エア・ウォーター
 株式会社内
 (72) 発明者 山口 均
 茨城県鹿嶋市光3番地 エア・ウォーター
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3, 3', 4, 4' - テトラシアノジフェニルエーテルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属の亜硝酸塩および亜硝酸塩以外のアルカリ金属塩の存在下、4 - ニトロフタロニトリルを N, N - ジメチルアセトアミド溶媒中で 90 以下の温度にて 1 ステップで加熱反応することを特徴とする 3, 3', 4, 4' - テトラシアノジフェニルエーテルの製造方法。

【請求項 2】

前記アルカリ金属の亜硝酸塩が亜硝酸カリウムであって、前記亜硝酸塩以外のアルカリ金属塩が炭酸ナトリウムである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記加熱反応における加熱温度が 60 以上 90 以下である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性、透明性、熱可塑性などに優れるポリイミド樹脂の原料モノマーの中間体となる 3, 3', 4, 4' - テトラシアノジフェニルエーテル（本明細書において「OPN2」ともいう。）の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

3, 3', 4, 4' - テトラシアノジフェニルエーテル (OPN2) を得る方法としては次の方法が知られている。

【0003】

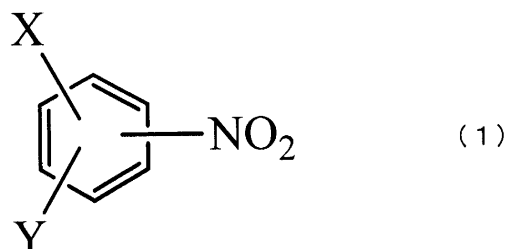
非特許文献1には、4 - ニトロフタロニトリル (本明細書において、「NPN」ともいう。) を出発物質とし、アルカリ金属のフッ化物、亜硝酸塩などのアルカリ金属塩を用いて、OPN2を製造する方法が開示されており、目的とするOPN2の収率が84%に達することが開示されている。なお、NPNは、フタルイミドから容易に製造される他 (例えば非特許文献2参照)、複数の事業者により販売されており、いずれの手段によっても比較的安価に手に入れることができる。

【0004】

また、特許文献1には、芳香族ニトロ化合物からニトロ基置換ジフェニルエーテルを製造する方法が開示されており、具体的には、下記式(1)に記載される芳香族ニトロ化合物(式中、X及びYは、H、CN、COOH、COOR、CHO、COR、NO₂、NR₃⁺及びCF₃からなる群より選ぶことができる(但し、X及びYの双方が同時にHでないことを条件とする。))を、溶媒中で、アルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩及び水酸化物からなる群より選ばれる無機塩基が存在し、かつ安息香酸、置換安息香酸、C2~C14の脂肪族カルボン酸及びこれらの酸のアルカリ金属塩からなる群より選ばれる触媒が存在する条件下で、加熱することを含む方法が開示されている。

【0005】

【化1】



【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平4 - 312544号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Synthetic Communications 19.18.3231~3239 (1989)

【非特許文献2】Revista de Chimie (Bucharest, Romania), 59(9), 973-978; 2008

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記の非特許文献1に開示される方法によれば、OPN2の最大収率は84%であり、工業的製造方法としては満足 of いく結果が得られていない。また、反応時間が24時間となっており、この観点からも工業的製造方法としてさらなる改善の余地がある。

【0009】

また、特許文献1に示される上記式(1)は4 - ニトロフタロニトリル(NPN)を包含するものの、特許文献1にはNPNを出発物質とする実施例は開示されていない。また、特許文献1の実施例に示される結果(転換率)は工業的製造方法として到底満足できるレベルにはない。

【0010】

かかる現状を鑑み、本発明は、下記式(2)に示される4 - ニトロフタロニトリル(N

10

20

30

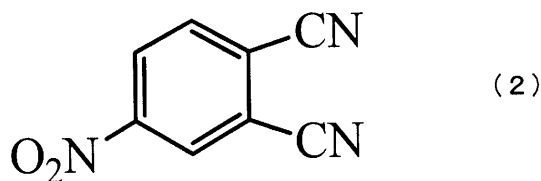
40

50

P N) から、下記式 (3) に示される 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラシアノジフェニルエーテル (O P N 2) を生産性良く製造する方法を提供することにある。なお、本発明において、「生産性が良い」とは、収率および効率 (反応時間) の少なくとも一方の観点で従来技術に係る製造方法よりも優れていることを意味する。

【 0 0 1 1 】

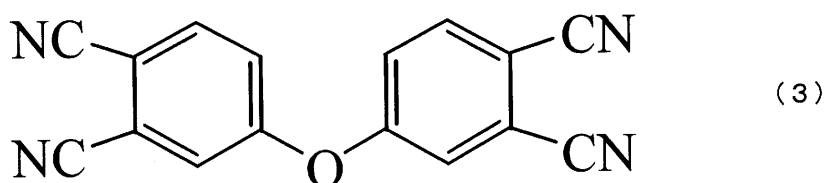
【化 2】



10

【 0 0 1 2 】

【化 3】



20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

上記課題を解決すべく本発明者らが鋭意検討した結果、特許文献 1 に開示されるような、4 - ニトロフタロニトリル (N P N) を、炭酸塩や亜硝酸塩などのアルカリ金属塩の存在下、非プロトン性極性溶媒中で縮合反応させることにより、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラシアノジフェニルエーテル (O P N 2) を製造する方法について詳細な検討を行った結果、N , N - ジメチルアセトアミド溶媒中で縮合反応することにより、副反応を抑制して O P N 2 を高収率で得ること、および反応時間が短縮されて O P N 2 を高効率で得ることの少なくとも一方を達成でき、好ましい態様においては双方を実現できるとの新たな知見を得て、本発明を完成するに至った。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラシアノジフェニルエーテル (O P N 2) を、副反応の発生を抑えて高収率で得ること、および反応時間が短縮されて高効率で得ることの少なくとも一方を達成でき、好ましい態様においては双方を実現できる。したがって、本発明により、O P N 2 を工業的製造方法として適用可能な程度に生産性良く製造する方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の一実施形態について詳しく説明する。

40

反応原料である 4 - ニトロフタロニトリル (N P N) は、前述のように、製造方法は公知であり、また、市販もされており、比較的安価に手に入れることができる化合物である。N P N を含む材料を原料として使用するにあたり求められる N P N の純度に特に制限はないが、通常、H P L C 分析による純度として N P N の含有量が 9 7 % 以上の材料を使用することができる。また、3 - ニトロフタロニトリル、4 - ニトロイソフタロニトリル等の異性体の含有量が少ない材料を原料として使用することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本実施形態に係る製造方法は、特許文献 1 に開示される方法と同様に、アルカリ金属塩を用いる。アルカリ金属塩は、ブレンステッド酸の共役塩基とアルカリ金属のイオン (陽イオン) とを含む物質であり、具体例を挙げれば、アルカリ金属 (ナトリウム、カリウム

50

など)のフッ化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩などが例示される。

【0017】

これらの中でも、好ましい一例として、アルカリ金属の亜硝酸塩および亜硝酸塩以外のアルカリ金属塩を併用することが挙げられる。亜硝酸塩として亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムが例示されるが、亜硝酸カリウムが好ましい。亜硝酸塩以外のアルカリ金属塩は特に限定されないが、炭酸塩が好ましく、炭酸ナトリウムが特に好ましい。

【0018】

アルカリ金属塩の使用量は特に限定されない。上記の好ましい一例の場合には、亜硝酸塩の使用量(アルカリ金属換算使用量)は、反応原料であるNPNに対し、通常、モル比として0.01倍から1.0倍の範囲で使用すればよく、亜硝酸塩以外のアルカリ金属塩の使用量(アルカリ金属換算使用量)は、反応原料であるNPNに対し、通常、モル比として0.1倍から5倍の範囲で使用すればよい。

【0019】

本実施形態に係る製造方法は、上記の反応原料であるNPNを溶解させる溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミド(本明細書において「DMA」ともいう。)を使用する。かかる物質を溶媒として使用することで、副反応の発生の抑制および反応効率の向上の少なくとも一方が高まり、好ましい態様においては双方が高まる。こうした効果を安定的に得る観点から、本実施形態に係る製造方法において使用される溶媒は、実質的にDMAからなることが好ましい。なお、本明細書において、この実質的にDMAからなる溶媒を「DMA溶媒」ともいう。DMA溶媒は水分を含有してもよいが、副反応の発生を安定的に抑制する観点から、水の含有量はDMA溶媒全体の2重量%以下とすることが好ましく、0.2重量%以下とすることがより好ましく、0.05重量%以下とすることが特に好ましい。

【0020】

DMAを含む溶媒の使用量は特に制限するものではないが、通常、NPNに対し、0.5重量倍から20重量倍の範囲とすることが望ましい。

【0021】

本実施形態に係る製造方法における反応温度は、溶媒の使用量、アルカリ金属塩の種類や使用量などによって異なるが、通常、60 から120 の範囲が好ましい。60 未満の温度では、反応速度が遅くなって、反応時間が長くなる傾向が現れることが懸念される。一方、120 を超える高温では、副反応が発生する可能性が高まり、収率の低下などの不具合が発生することが懸念される。反応速度の低下および副反応の発生の双方の可能性が生じることをより安定的に回避する観点から、反応温度は60 から90 の範囲とすることが好ましい。

【0022】

本実施形態に係る製造方法における反応時間は、溶媒の使用量やアルカリ金属塩の種類や使用量、反応温度などによって異なるが、反応温度を60 以上とすれば、通常、反応開始から15時間程度で、反応原料であるNPNが溶解する反応液におけるNPNの含有量は、反応開始時の反応液におけるNPNの含有量に対する比率(例えば高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析により得られたNPNを示すピークの面積の変化により求めることができ、以下、「反応比率」ともいう。)として2%以下となり、20時間程度を経過すれば反応比率は1%程度にまで到達する。さらに反応時間を延ばしても、反応比率のさらなる低下の程度は極めて緩やかになる場合が多いことから、通常、反応比率が1から2%となる段階で反応を停止させることが、生産効率を高める観点から好ましい。

【0023】

反応終了後の反応液から目的物であるOPN2を含む生成物を得る方法は特に限定されない。反応直後は反応液中にOPN2は溶解していることから、反応液を冷却したり、水などのプロトン性の極性溶媒を反応液に添加したりすることにより、OPN2を反応液中に析出させることができる。その後、反応液中に析出したOPN2を定法に従ってろ過し

10

20

30

40

50

てウェットケーキを得て、これを乾燥させること（必要に応じ減圧乾燥してもよい。）で目的物であるOPN2を得ることができる。さらに必要に応じて再結晶などを行ってもよい。

【実施例】

【0024】

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれらの具体例にのみ限定されるものではない。なお、分析は下記条件の高速液体クロマトグラフィーにより実施し、面積％により純度を評価した。

【0025】

カラム：東ソー製 TSK-GEL ODS-80TS QA（カラム形状：内径4 10
6mm×長さ150mm）

移動相：第一の移動相（表1中（A））：アセトニトリル

第一の移動相（表1中（B））：0.1質量％ギ酸含有水溶液

検出器：UV=254nm

カラム温度：40

注入量：2μL

反応液についてのサンプル調整：ジメチルスルホキシド（DMSO）3.0g、7質量
％塩酸水1.0g、アセトニトリル0.75gおよび0.1質量％ギ酸含有水溶液1.7
5gからなる溶媒で反応液（0.2g）を希釈して得られた調整液をHPLC分析した。

結晶についてのサンプル調整：ジメチルスルホキシド（DMSO）3.0g、7質量％
塩酸水1.0g、アセトニトリル0.75gおよび0.1質量％ギ酸含有水溶液1.75
gからなる溶媒で乾燥結晶サンプル（0.025g）を溶解して得られた調整液をHPL
C分析した。 20

移動相組成：下記の表1に示されるグラジエントプログラムに従った移動相とした。

【0026】

【表1】

測定時間	(A)vol%	(B)vol%
0	30	70
10	30	70
40	80	20
50	80	20

30

【0027】

（実施例1）

フットボール型スピナーを入れた100ml丸底型四ッ口フラスコ中に4-ニトロフタ
ロニトリル（NPN）6.0g（34.656mmol）と炭酸カリウム5.1g（36
.900mmol）、亜硝酸ナトリウム0.24g（3.478mmol）、およびN,
N-ジメチルアセトアミド（DMA）20.0gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら
ウオーターバスを用いてフラスコ内の反応液の温度を70に昇温し、この温度を維持し
ながら攪拌することによりフラスコ中のNPNを反応させた。この反応を行っている間、
適時（おおむね1時間に1回）、フラスコ中の反応液のサンプリングを行い、反応原料で
あるNPNの残留状況を確認した。この残留状況は、HPLCにおけるNPNに基づくピ
ークの面積の変化に基づき評価した。

40

【0028】

反応開始から16時間経過した段階のサンプリングによって、NPNの反応比率が2％
未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液
の加熱を終了した。HPLCを用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物であるO
PN2が91.4％、反応原料であるNPNが1.1％およびその他の生成物が7.4％ 50

(いずれも面積%)であった。

【0029】

フラスコをウオーターバスから取り出して、放冷により反応液の温度を20とした後、反応液に水30gを添加し20で1時間攪拌を行った。攪拌終了後の反応液を濾紙(東洋濾紙(株)製5C)を用いて減圧濾過を行い、得られた結晶を水20gでリンス洗浄した。こうして得られたウェット結晶5.06gを105で3時間減圧乾燥することにより、乾燥結晶4.32gを得た。この乾燥結晶をHPLC分析した結果、3,3',4,4'-テトラシアノジフェニルエーテル(OPN2)の純度は、99.65%であった。反応回収率は、91.9%であった。

【0030】

(実施例2)

実施例1における反応開始前の反応液(NPN、炭酸カリウム、亜硝酸ナトリウムおよびDMAを含む。)に対して水0.038gを添加した。このとき、DMAおよび水からなる溶媒における水分含有量は2000ppmであった。その後、実施例1と同様に反応液の温度を70として、NPNを反応させた。実施例1の場合と同様に適宜サンプリングを行い、反応開始から15時間経過した段階のサンプリングにおいて反応比率が2%未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液の加熱を終了した。HPLCを用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物であるOPN2が91.2%、反応原料であるNPNが1.1%およびその他の生成物が7.7%(いずれも面積%)であった。

【0031】

(実施例3)

実施例1における反応開始前の反応液(NPN、炭酸カリウム、亜硝酸ナトリウムおよびDMAを含む。)に対して水0.198gを添加した。このとき、DMAおよび水からなる溶媒における水分含有量は10000ppmであった。その後、実施例1と同様に反応液の温度を70として、NPNを反応させた。実施例1の場合と同様に適宜サンプリングを行い、反応開始から20時間経過した段階のサンプリングにおいて反応比率が2%未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液の加熱を終了した。HPLCを用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物であるOPN2が87.8%、反応原料であるNPNが1.1%およびその他の生成物が11.1%(いずれも面積%)であった。

【0032】

(実施例4)

実施例1における反応開始前の反応液(NPN、炭酸カリウム、亜硝酸ナトリウムおよびDMAを含む。)に対して水0.398gを添加した。このとき、DMAおよび水からなる溶媒における水分含有量は20000ppmであった。その後、実施例1と同様に反応液の温度を70として、NPNを反応させた。実施例1の場合と同様に適宜サンプリングを行い、反応開始から25時間経過した段階のサンプリングにおいて反応比率が2%未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液の加熱を終了した。HPLCを用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物であるOPN2が83.2%、反応原料であるNPNが1.4%およびその他の生成物が15.4%(いずれも面積%)であった。

【0033】

(実施例5)

液の温度を80とした以外は実施例1と同様にして、NPNを反応させた。実施例1の場合と同様に適宜サンプリングを行い、反応開始から8時間経過した段階のサンプリングにおいて反応比率が2%未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液の加熱を終了した。HPLCを用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物であるOPN2が86.5%、反応原料であるNPNが0.8%およびその他の生成物が12.7%(いずれも面積%)であった。

【 0 0 3 4 】

(実施例 6)

液の温度を 9 0 として以外は実施例 1 と同様にして、N P N を反応させた。実施例 1 の場合と同様に適宜サンプリングを行い、反応開始から 4 時間経過した段階のサンプリングにおいて反応比率が 2 % 未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液の加熱を終了した。H P L C を用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物である O P N 2 が 8 7 . 7 % 、反応原料である N P N が 0 . 6 % およびその他の生成物が 1 1 . 7 % (いずれも面積 %) であった。

【 0 0 3 5 】

(実施例 7)

液の温度を 1 2 0 として以外は実施例 1 と同様にして、N P N を反応させた。実施例 1 の場合と同様に適宜サンプリングを行い、反応開始から 2 時間経過した段階のサンプリングにおいて反応比率が 2 % 未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液の加熱を終了した。H P L C を用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物である O P N 2 が 6 5 . 6 % 、反応原料である N P N が 0 . 6 % およびその他の生成物が 3 3 . 8 % (いずれも面積 %) であった。

【 0 0 3 6 】

(比較例 1)

D M A をジメチルスルホキシド (D M S O) に変更した以外は実施例 1 と同様にして反応液を加熱・攪拌して N P N を反応させた。実施例 1 の場合と同様に適宜サンプリングを行い、反応開始から 3 2 時間経過した段階のサンプリングにおいて反応比率が 2 % 未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液の加熱を終了した。H P L C を用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物である O P N 2 が 7 5 . 0 % 、反応原料である N P N が 1 . 1 % およびその他の生成物が 2 3 . 9 % (いずれも面積 %) であった。

【 0 0 3 7 】

(比較例 2)

D M A を N , N - ジメチルホルムアミド (D M F) に変更した以外は実施例 1 と同様にして反応液を加熱・攪拌して N P N を反応させた。実施例 1 の場合と同様に適宜サンプリングを行い、反応開始から 3 6 時間経過した段階のサンプリングにおいて反応比率が 2 % 未満となったことから、反応液が入ったフラスコをウオーターバスから取り出して反応液の加熱を終了した。H P L C を用いてこの段階の反応液を分析した結果、目的物である O P N 2 が 7 0 . 1 % 、反応原料である N P N が 1 . 2 % およびその他の生成物が 2 8 . 6 % (いずれも面積 %) であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 8 】

本発明によれば、4 - ニトロフタロニトリル (N P N) を出発物質として 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラシアノジフェニルエーテル (O P N 2) を工業的レベルで製造することが実現される。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 三上 晶子

(56)参考文献 ソ連国特許発明第00636228(SU, A)

特開平04-312544(JP, A)

中国特許出願公開第1052300(CN, A)

WOHRLE, D. et al, Reaction of 4-nitrophthalonitrile with carbonate, nitrite, and fluoride, Synthetic Communications, 1989年, Vol.19, No.18, p.3231-9

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07B31/00-61/00; 63/00-63/04

C07C1/00-409/44

CAPLUS/REGISTRY(STN)