

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96106973

※ 申請日期：

※IPC 分類：C07D 307/89 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07D 405/02 (2006.01)

純化二酐之方法

METHOD FOR PURIFYING DIANHYDRIDES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中文/英文)

麥可 M 尼伯斯

GNIBUS, MICHAEL M.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州司安納他地市河道路1號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾伯特 桑托 史提拉
STELLA, ALBERT SANTO
2. 大衛 布魯斯 霍爾
HALL, DAVID BRUCE

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年11月22日；11/603,764

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於二酐及相關雙醯亞胺之純化。在一態樣中，本發明係關於作為氧雙鄰苯二甲酸化合物之二酐及雙醯亞胺的純化。在一特定態樣中，本發明係關於氧雙鄰苯二甲酸酐之純化。

【先前技術】

氧雙鄰苯二甲酸化合物(諸如氧雙鄰苯二甲酸酐(ODPA))為用於製備聚醚醯亞胺之主要原材料。涉及ODPA之雙醯亞胺為ODPA製備中之有用中間體，例如ODPA之N,N'-二甲基雙醯亞胺。ODPA自身為適於藉由與二胺進行縮聚反應而製備高溫聚醚醯亞胺之主要單體。一般而言，縮聚過程要求組份單體具有高純度以有效增大聚合物分子量、獲得優良反應動力學且提供熱穩定及可加工聚合物。

ODPA可藉由在碳酸鉀及有機相轉移催化劑(諸如氯化六乙基胍(HEGCl))存在下使氯苯二甲酸酐進行相轉移催化之偶合而產生。或者，ODPA可藉由隨後在碳酸鉀及有機相轉移催化劑(諸如氯化六乙基胍(HEGCl))存在下使N-烷基氯苯二醯亞胺進行相轉移催化之偶合所製備之相關雙醯亞胺的水解來產生。雖然偶合過程在有機相轉移催化劑存在下有效，但產物二酐或相關雙醯亞胺可含有顯著部分之所用相轉移催化劑或其反應及/或降解產物/加合物。已顯示殘餘相轉移催化劑對使用ODPA作為單體或共聚單體所製備之聚合物的熱穩定性產生不利影響。

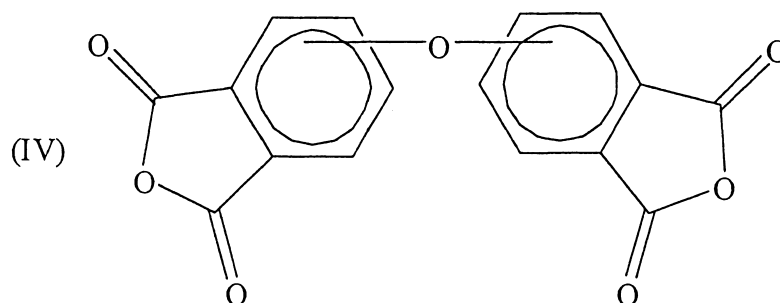
因此，需要大體上不含殘餘相轉移催化劑之二酐及相關雙醯亞胺。此外，亦需要用於自使用包括藉由相轉移催化劑介導之一或多個反應的合成方法製備之二酐及相關雙醯亞胺分離殘餘有機相轉移催化劑之更有效方法。

【發明內容】

在一實施例中，本發明提供一種純化二酐之方法，該方法包含以下步驟：

- (a)提供包含至少一種二酐、至少一種溶劑及至少一種有機相轉移催化劑之第一溶液；及
- (b)使第一溶液與固體無機吸附物質接觸，該固體無機吸附物質具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈；以提供大體上不含有機相轉移催化劑之二酐的第二溶液。

在另一態樣中，本發明提供一種用於純化具有結構(IV)之氧雙鄰苯二甲酸酐之方法。



該方法包含步驟(a)及(b)。在步驟(a)中，提供包含至少一種氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)、至少一種溶劑及至少一種有機相轉移催化劑之第一溶液。在步驟(b)中，使第一溶液與

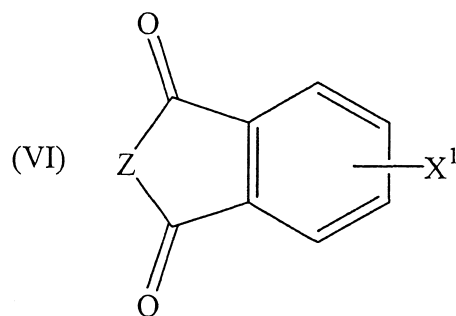
固體無機吸附物質接觸，該固體無機吸附物質具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈；以提供大體上不含相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)的第二溶液。

在另一態樣中，本發明提供一種用於純化具有結構(IV)之氧雙鄰苯二甲酸酐之方法，該方法包含以下步驟：

(a)提供包含至少一種氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)、鄰二氯苯溶劑及鹵化六烷基胍相轉移催化劑之第一溶液；及

(b)使第一溶液與二氧化矽接觸，該二氧化矽具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈；該接觸在約50℃至約250℃之範圍內的溫度下進行以提供大體上不含該相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)的第二溶液。

在另一態樣中，本發明提供一種用於製備具有結構(IV)之氧雙鄰苯二甲酸酐之方法。該方法包含步驟(a)-(e)。在步驟(a)中，使至少一種無機碳酸鹽、至少一種有機相轉移催化劑及至少一種具有結構(VI)之經取代苯二甲酸化合物接觸以提供包含至少一種有機相轉移催化劑及氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)之第一產物混合物，



其中Z為氧；且X¹係獨立選自由氟基、氯基、溴基、碘基及硝基組成之群。在步驟(b)中，用至少一種溶劑稀釋第一產物混合物以提供包含至少一種有機相轉移催化劑及氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)之第二產物混合物。在步驟(c)中，大體上所有存在於第二產物混合物中之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)均溶解以提供第三產物混合物，該第三產物混合物包含少於25 ppm之水，且其中該氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)以對應於少於25重量%之第三產物混合物總重量之量存在。在步驟(d)中，將第三產物混合物在高於氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)之結晶點溫度之溫度下過濾以提供氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)之第一溶液。在步驟(e)中，使第一溶液與二氧化矽接觸，該二氧化矽具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈；該接觸在約50℃至約250℃之範圍內的溫度下進行以提供大體上不含該相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)的第二溶液。

在其他態樣中，本發明提供具有結構(IV)之經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐，其包含少於約150 ppm(parts per million)之有機相轉移催化劑。藉由本發明提供之經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐適用於製備聚醚醯亞胺。

參考以下實施方式可更易於瞭解本發明之此等及其他特徵、態樣及優點。

【實施方式】

在以下說明書及隨後申請專利範圍中，引用多個術語，應定義該等術語具有下列含義：

除非本文另外明確規定，否則單數形式"一"及"該"包括複數個指示物。

"可選"或"視情況"意謂隨後所述事件或情形可能發生或可能不發生，且描述包括事件發生之情況及事件不發生之情況。

如本文所用之術語"芳族基"係指一群具有至少一價之包含至少一個芳族基之原子。該群具有至少一價之包含至少一個芳族基之原子可包括雜原子，諸如氮、硫、硒、矽及氧，或可僅由碳及氫構成。如本文所用之術語"芳族基"包括(但不限於)苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、伸苯基及聯苯基。如所指明，芳族基含有至少一個芳族基。芳族基總為環狀結構，其具有 $4n+2$ 個"非定域"電子，其中" n "為等於1或大於1之整數，如藉由苯基($n=1$)、噻吩基($n=1$)、呋喃基($n=1$)、萘基($n=2$)、萘基($n=2$)、蒽基($n=3$)及其類似基團所說明。芳族基亦可包括非芳族組份。例如，苄基為包含苯環(芳族基)及亞甲基(非芳族組份)之芳族基。類似地，四氫萘基為包含稠合至非芳族組份 $-(CH_2)_4-$ 之芳族基(C_6H_3)之芳族基。為方便起見，本文定義術語"芳族基"包含各種官能基，諸如烷基、烯基、炔基、

鹵烷基、鹵芳族基、共軛二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧酸基、鹽基(例如羧酸衍生物，諸如酯及鹽胺)、胺基、硝基及其類似基團。例如，4-甲基苯基為包含甲基之 C_7 芳族基，其中甲基為烷基官能基。類似地，2-硝基苯基為包含硝基之 C_6 芳族基，其中硝基為官能基。芳族基包括經鹵化之芳族基，諸如4-三氟甲基苯基、六氟亞異丙基雙(4-苯-1-基氧基)(亦即 $-\text{OPhC}(\text{CF}_3)_2\text{PhO}-$)、4-氯甲基苯-1-基、3-三氟乙烯基-2-噁吩基、3-三氯甲基苯-1-基(亦即 $3-\text{CCl}_3\text{Ph}-$)、4-(3-溴丙-1-基)苯-1-基(亦即 $4-\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}-$)及其類似基團。芳族基之其他實例包括4-烯丙氧基苯-1-氧基、4-胺基苯-1-基(亦即 $4-\text{H}_2\text{NPh}-$)、3-胺基羧基苯-1-基(亦即 $\text{NH}_2\text{COPh}-$)、4-苯甲鹽基苯-1-基、二氰基次甲基雙(4-苯-1-基氧基)(亦即 $-\text{OPhC}(\text{CN})_2\text{PhO}-$)、3-甲基苯-1-基、亞甲基雙(4-苯-1-基氧基)(亦即 $-\text{OPhCH}_2\text{PhO}-$)、2-乙基苯-1-基、苯基乙烯基、3-甲鹽基-2-噁吩基、2-己基-5-呋喃基、六亞甲基-1,6-雙(4-苯-1-基氧基)(亦即 $-\text{OPh}(\text{CH}_2)_6\text{PhO}-$)、4-羥甲基苯-1-基(亦即 $4-\text{HOCH}_2\text{Ph}-$)、4-巯基甲基苯-1-基(亦即 $4-\text{HSCH}_2\text{Ph}-$)、4-甲基噁吩-1-基(亦即 $4-\text{CH}_3\text{SPh}-$)、3-甲氧基苯-1-基、2-甲氧羰基苯-1-基氧基(例如甲基鄰羥苄基)、2-硝基甲基苯-1-基(亦即 $2-\text{NO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)、3-三甲基矽烷基苯-1-基、4-第三丁基二甲基矽烷基苯-1-基、4-乙烯基苯-1-基、亞乙烯基雙(苯基)及其類似基團。術語" C_3 - C_{10} 芳族基"包括含有至少三個但不超過10個碳原子之芳族基。芳族基1-咪唑基($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2-$)

表示 C_3 芳族基。苺基 (C_7H_7-) 表示 C_7 芳族基。

如本文所用之術語"環脂族基"係指具有至少一價且包含一群呈環狀但非芳族之原子的基團。如本文所定義之"環脂族基"不含有芳族基。"環脂族基"可包含一或多個非環狀組份。例如，環己基甲基 ($C_6H_{11}CH_2-$) 為包含環己基環 (該群原子為環狀但非芳族) 及亞甲基 (非環狀組份) 之環脂族基。環脂族基可包括雜原子，諸如氮、硫、硒、矽及氧，或可僅由碳及氫構成。為方便起見，本文定義術語"環脂族基"包含各種官能基，諸如烷基、烯基、炔基、鹵烷基、共軛二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧酸基、醯基 (例如羧酸衍生物，諸如酯及醯胺)、胺基、硝基及其類似基團。例如，4-甲基環戊-1-基為包含甲基之 C_6 環脂族基，其中甲基為烷基官能基。類似地，2-硝基環丁-1-基為包含硝基之 C_4 環脂族基，其中硝基為官能基。環脂族基可包含一或多個可相同或不同之鹵素原子。鹵素原子包括 (例如) 氟、氯、溴及碘。包含一或多個鹵素原子之環脂族基包括 2-三氟甲基環己-1-基、4-溴二氟甲基環辛-1-基、2-氯二氟甲基環己-1-基、六氟亞異丙基-2,2-雙 (環己-4-基) (亦即 $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$)、2-氯甲基環己-1-基、3-二氟亞甲基環己-1-基、4-三氯甲基環己-1-基氧基、4-溴二氯甲基環己-1-基硫基、2-溴甲基環戊-1-基、2-溴丙基環己-1-基氧基 (例如 $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}O-$) 及其類似基團。環脂族基之其他實例包括 4-烯丙氧基環己-1-基、4-胺基環己-1-基 (亦即 $H_2NC_6H_{10}-$)、4-胺基羰基環戊-1-基 (亦即

$\text{NH}_2\text{COC}_5\text{H}_8-$)、4-乙醯氧基環己-1-基、2,2-二氰基亞異丙基雙(環己-4-基氧基)(亦即 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}\text{C}(\text{CN})_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、3-甲基環己-1-基、亞甲基雙(環己-4-基氧基)(亦即 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、1-乙基環丁-1-基、環丙基乙烯基、3-甲醯基-2-四氫呋喃基、2-己基-5-四氫呋喃基、六亞甲基-1,6-雙(環己-4-基氧基)(亦即 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、4-羥甲基環己-1-基(亦即 $4-\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、4-巰基甲基環己-1-基(亦即 $4-\text{HSCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、4-甲硫基環己-1-基(亦即 $4-\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_{10}-$)、4-甲氧基環己-1-基、2-甲氧羰基環己-1-基氧基($2-\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、4-硝基甲基環己-1-基(亦即 $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、3-三甲基矽烷基環己-1-基、2-第三丁基二甲基矽烷基環戊-1-基、4-三甲氧基矽烷基乙基環己-1-基(例如 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、4-乙烯基環己烯-1-基、亞乙烯基雙(環己基)及其類似物。術語" $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 環脂族基"包括含有至少三個但不超過10個碳原子之環脂族基。環脂族基2-四氫呋喃基($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}-$)表示 C_4 環脂族基。環己基甲基($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2-$)表示 C_7 環脂族基。

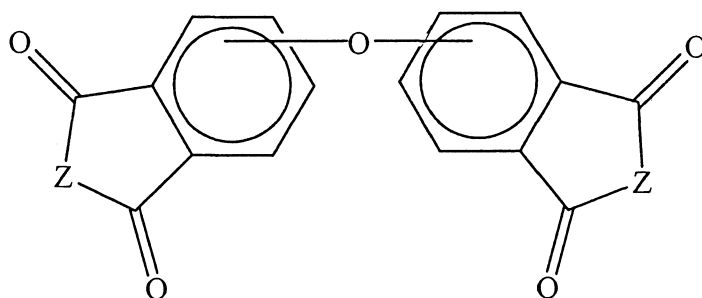
如本文所用之術語"脂族基"係指具有至少一價且由一群非環狀的直鏈或支鏈原子組成之有機基團。定義脂族基包含至少一個碳原子。該群包含脂族基之原子可包括雜原子，諸如氮、硫、矽、硒及氧，或可僅由碳及氫構成。為方便起見，本文定義術語"脂族基"包含作為"非環狀直鏈或支鏈原子群"之部分的各種官能基，諸如烷基、烯基、炔基、鹵烷基、共軛二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、

羧酸基、鹽基(例如羧酸衍生物，諸如酯及鹽胺)、胺基、硝基及其類似基團。例如，4-甲基戊-1-基為包含甲基之 C_6 脂族基，其中甲基為烷基官能基。類似地，4-硝基丁-1-基為包含硝基之 C_4 脂族基，其中硝基為官能基。脂族基可為包含一或多個可相同或不同的鹵素原子之鹵烷基。鹵素原子包括(例如)氟、氯、溴及碘。包含一或多個鹵素原子之脂族基包括烷基鹵化物，三氟甲基、溴二氟甲基、氯二氟甲基、六氟亞異丙基、氯甲基、二氟亞乙烯基、三氯甲基、溴二氯甲基、溴乙基、2-溴三亞甲基(例如 $-\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2-$)及其類似基團。脂族基之其他實例包括烯丙基、胺基羰基(亦即 $-\text{CONH}_2$)、羰基、2,2-二氟基亞異丙基(亦即 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2-$)、甲基(亦即 $-\text{CH}_3$)、亞甲基(亦即 $-\text{CH}_2-$)、乙基、伸乙基、甲鹽基(亦即 $-\text{CHO}$)、己基、六亞甲基、羥甲基(亦即 $-\text{CH}_2\text{OH}$)、巰基甲基(亦即 $-\text{CH}_2\text{SH}$)、甲硫基(亦即 $-\text{SCH}_3$)、甲硫基甲基(亦即 $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$)、甲氧基、甲氧羰基(亦即 $\text{CH}_3\text{OCO}-$)、硝基甲基(亦即 $-\text{CH}_2\text{NO}_2$)、硫羰基、三甲基矽烷基(亦即 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$)、第三丁基二甲基矽烷基、3-三甲氧基矽烷基丙基(亦即 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、乙烯基、亞乙烯基及其類似基團。藉助於另一實例， C_1 - C_{10} 脂族基含有至少1個但不超過10個碳原子。甲基(亦即 CH_3-)為 C_1 脂族基之實例。癸基(亦即 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$)為 C_{10} 脂族基之實例。

本發明提供用於純化二酐及相關雙鹽亞胺之新穎及適用方法。咸信使用本發明之方法可有效純化幾乎任一含有一

或多種有機相轉移催化劑之二酐或相關雙醯亞胺。純化意謂二酐及/或相關雙醯亞胺可以使經純化之二酐及/或相關雙醯亞胺大體上不含殘餘相轉移催化劑之方式自相轉移催化劑污染物中分離。

雖然咸信本文所發展之方法一般應用於純化二酐及相關雙醯亞胺，但已證明該等方法尤其有效地自氧雙鄰苯二甲酸酐及氧雙鄰苯二甲醯亞胺(有時本文共同稱為氧雙鄰苯二甲酸化合物)移除有機相轉移催化劑。因此，在一實施例中，本發明提供一種用於純化具有結構(I)之氧雙鄰苯二甲酸化合物之方法，



(I)

其中每次出現時Z獨立為O或N-R¹，且R¹為C₁-C₈脂族基、C₃-C₁₂環脂族基或C₃-C₁₂芳族基；該方法包含以下步驟：

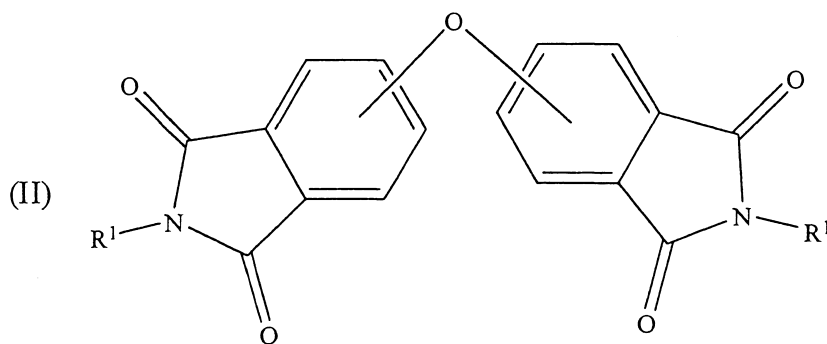
(a)提供包含至少一種具有結構(I)之氧雙鄰苯二甲酸化合物、至少一種溶劑及至少一種有機相轉移催化劑之第一溶液；及

(b)使第一溶液與固體無機吸附物質接觸，該固體無機吸附物質具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範

圍內之累積孔隙體積分佈；以提供大體上不含有機相轉移催化劑之具有結構(I)之氧雙鄰苯二甲酸化合物的第二溶液。

術語"提供包含至少一種具有結構(I)之氧雙鄰苯二甲酸化合物、至少一種溶劑及至少一種有機相轉移催化劑之第一溶液"係指可提供包含氧雙鄰苯二甲酸化合物、溶劑及有機相轉移催化劑之第一溶液的任一過程。此外，該術語之範疇包括可製備氧雙鄰苯二甲酸化合物之所有各種方法。在一實施例中，藉由將包含氧雙鄰苯二甲酸化合物及至少一種有機相轉移催化劑之固體混合物溶解於至少一種溶劑中來提供第一溶液。在另一實施例中，使鹵代苯二甲酸酐與碳酸鉀在溶劑中於至少一種有機相轉移催化劑存在下反應以提供包含氧雙鄰苯二甲酸酐、氯化鉀及該至少一種相轉移催化劑之混合物且過濾該混合物以提供第一溶液，藉此來提供第一溶液。

氧雙鄰苯二甲酸化合物(I)之非限制性實例包括具有結構(II)之氧雙鄰苯二甲醯亞胺，

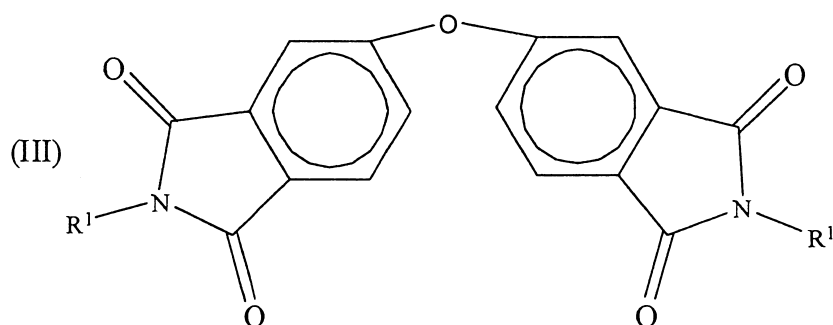


其中 R^1 為 C_1 - C_8 脂族基、 C_3 - C_{12} 環脂族基或 C_3 - C_{12} 芳族基。

具有結構(II)之該等氧雙鄰苯二甲醯亞胺之非限制性實例

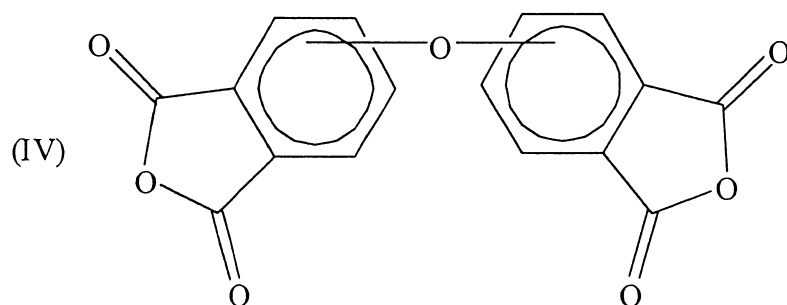
包括 4,4'-氧雙(N-甲基苯二甲醯亞胺)(CAS 第 27507-54-6 號)、3,4'-氧雙(N-乙基苯二甲醯亞胺)、4,4'-氧雙(N-丙基苯二甲醯亞胺)、3,3'-氧雙(N-丁基苯二甲醯亞胺)、4,4'-氧雙(N-苯基苯二甲醯亞胺)、4,4'-氧雙[N-(鄰甲苯基)苯二甲醯亞胺]、4,4'-氧雙(N-苄基苯二甲醯亞胺)、4,4'-氧雙(N-環戊基苯二甲醯亞胺)、3,4'-氧雙(N-環己基苯二甲醯亞胺)及其類似基團。

在一特定實施例中，氧雙鄰苯二甲酸化合物包含 4,4'-氧雙鄰苯二甲醯亞胺(III)，



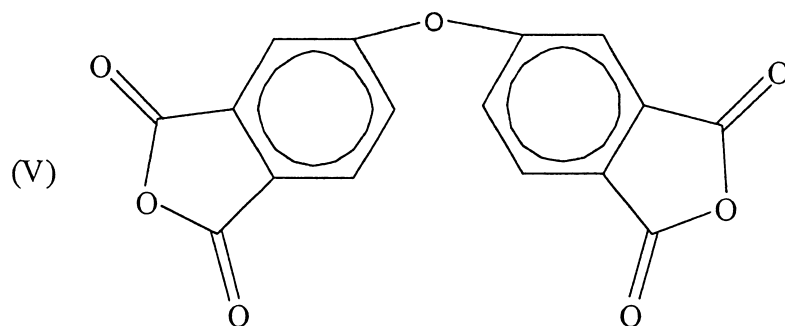
其中 R^1 為 C_1 - C_8 脂族基、 C_3 - C_{12} 環脂族基或 C_3 - C_{12} 芳族基。氧雙鄰苯二甲醯亞胺適用於製備相應的氧雙鄰苯二甲酸酐，氧雙鄰苯二甲酸酐繼而作為適用於製備聚醚醯亞胺之相應二酐的前驅體。

在一實施例中，可藉由本發明方法純化之氧雙鄰苯二甲酸化合物為具有結構(IV)之氧雙鄰苯二甲酸酐。

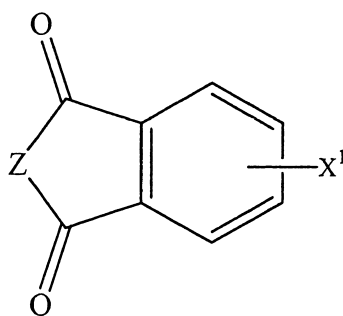


下文中，氧雙鄰苯二甲酸酐有時亦縮寫為"ODPA"。結構(IV)係指單個3,4'-ODPA、4,4'-ODPA及3,3'-ODPA異構體或含有3,4'-ODPA、4,4'-ODPA及3,3'-ODPA異構體中的兩者或兩者以上之混合物。由通用結構I、II及IV表示之各通用群包括純化合物以及化合物之混合物。舉例而言，通用結構I可用以表示純化合物N,N'-二-第三丁基-4,4'-氧雙鄰苯二甲醯亞胺。或者，通用結構I可用以表示包含N,N'-二-第三丁基-4,4'-氧雙鄰苯二甲醯亞胺、N,N'-二-第三丁基-3,4'-氧雙鄰苯二甲醯亞胺及N,N'-二-第三丁基-3,3'-氧雙鄰苯二甲醯亞胺之混合物。類似地，氧雙鄰苯二甲酸酐結構IV可用以表示單個二酐，例如純4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐。或者，通用結構IV可用以表示包含4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐、3,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐及3,3'-氧雙鄰苯二甲酸酐之混合物。在一實施例中，結構IV表示基本上由3,3'-氧雙鄰苯二甲酸酐組成之氧雙鄰苯二甲酸酐。在一替代實施例中，結構IV表示基本上由3,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐組成之氧雙鄰苯二甲酸酐。在另一實施例中，結構IV表示3,3'-氧雙鄰苯二甲酸酐與3,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐之混合物。在替代實施例中，微量(亦即"微量"組份之每一者表示少於約5重量%之組合物總重量)3,3'-氧雙鄰苯二甲酸酐及3,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐存在於主要由4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐組成之氧雙鄰苯二甲酸酐中。在另一實施例中，結構IV表示由約49重量%之4,4'-ODPA、約42重量%之3,4'-ODPA及約9重量%之3,3'-ODPA組成的氧雙鄰苯二甲酸酐異構體混合物。在一實施

例中，表示為結構IV之氧雙鄰苯二甲酸酐主要由4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(具有結構(V)之二酐)組成。如本文所用之術語"主要由...組成"係指組合物具有占組合物總重量之90重量%或90重量%以上之主要組份。



化合物I-V可藉由此項技術中已知之方法來製備，例如藉由使經取代之苯二甲酸化合物VI與至少一種無機碳酸鹽在至少一種溶劑中於至少一種有機相轉移催化劑的存在下反應，



VI

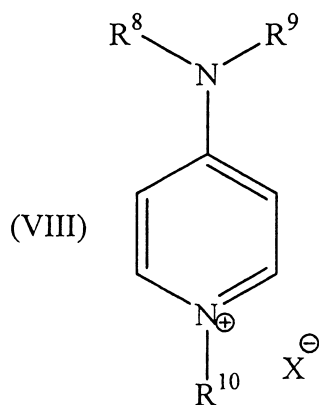
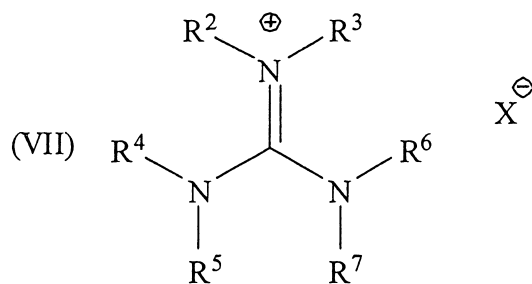
其中"Z"為O或N-R¹，其中R¹為C₁-C₈脂族基、C₃-C₁₂環脂族基或C₃-C₁₂芳族基；且X¹係選自由氟基、氯基、溴基、碘基及硝基組成之群。一般使用非質子性溶劑。溶劑之實例包括氯苯、鄰二氯苯、對二氯苯、二氯甲苯、1,2,4-三氯苯、二苯砜、苯乙醚、苯甲醚、藜蘆醚、甲苯、二甲苯、

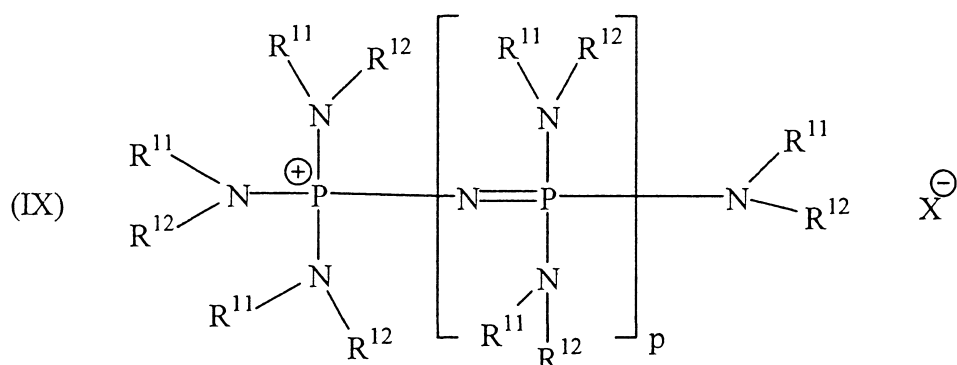
均三甲苯或其混合物。該反應提供包含至少一種氧雙鄰苯二甲酸化合物I、無機鹽副產物及有機相轉移催化劑之第一產物混合物。反應通常藉由在攪拌反應器中加熱反應物及溶劑來實施。在一實施例中，將反應混合物加熱至於約50°C至約250°C範圍內之溫度。反應器可配備有用於藉由蒸餾來移除溶劑之構件，諸如蒸餾頭、冷凝器及接收器。溶劑可在反應期間或反應完成之後自反應混合物蒸餾以作為移除外來水或反應期間所產生之水的方式。產物混合物通常亦包含少於約100 ppm之水。鹽副產物之特性係藉由所用無機碳酸鹽及經取代之苯二甲酸酐中取代離去基(結構VI中之 X^1)的性質來決定。例如，當經取代之苯二甲酸酐為4-硝基苯二甲酸酐且無機碳酸鹽為碳酸鈉時，鹽副產物為亞硝酸鈉。作為另一實例，當經取代之苯二甲酸酐為4-氯苯二甲酸酐且無機碳酸鹽為碳酸鉀時，鹽副產物為氯化鉀。

結構VI所涵蓋之適合的經取代之苯二甲酸化合物包括經取代之苯二甲醯亞胺及苯二甲酸酐。在一實施例中，使用具有結構VI(其中 $Z=NR^1$)之經取代之苯二甲醯亞胺。適合的經取代之苯二甲醯亞胺之實例包括在3或4位上包含氯基、氟基、溴基、碘基或硝基之經取代N-烷基苯二甲醯亞胺、經取代N-芳基苯二甲醯亞胺及經取代N-環烷基苯二甲醯亞胺。此等化合物可藉由使脂族、芳族或環脂族第一胺與在3或4位上經氯基、氟基、溴基、碘基或硝基取代之苯二甲酸酐反應來製備。經取代之苯二甲酸酐之某些實例包

括 3-氯苯二甲酸酐、4-氯苯二甲酸酐、3-氟苯二甲酸酐、4-氟苯二甲酸酐、4-硝基苯二甲酸酐、3-硝基苯二甲酸酐及其混合物。常使用氯苯二甲酸化合物，因為其易於自易得起始物質製備。鹼金屬碳酸鹽常用作無機碳酸鹽。舉例而言，4,4'-ODPA 可藉由使用碳酸鉀作為無機碳酸鹽且使用有機相轉移催化劑(例如鹵化六烷基胍鹽，諸如氯化六乙基胍(HEGCl))來偶合 4-氯苯二甲酸酐而產生。在該等條件下，無機副產物為相應鹼金屬氯化物。

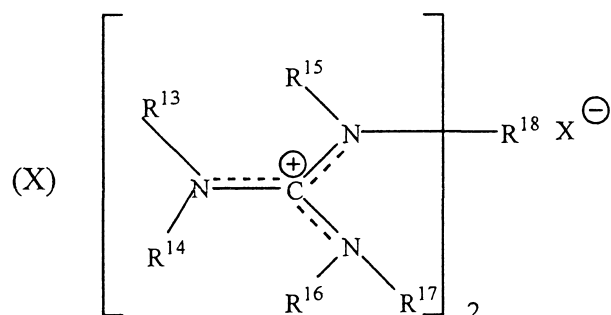
有機相轉移催化劑(PTC)在此項技術中係已知。例如，參考美國專利 5,081,298。典型相轉移催化劑包括六烷基胍鹽、吡啶鎗鹽、磷氮鎗鹽及其類似物。代表性六烷基胍鹽係藉由式(VII)說明。代表性吡啶鎗鹽係藉由式(VIII)說明。代表性磷氮鎗催化劑係藉由式(IX)說明。





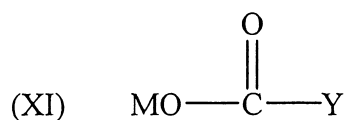
在結構(VII)、(VIII)及(IX)中，基團 R^2 - R^{12} 獨立為 C_1 - C_{20} 脂族基、 C_3 - C_{40} 芳族基或 C_3 - C_{20} 環脂族基；且 X^- 為單價無機陰離子、單價有機陰離子、多價無機陰離子、多價有機陰離子或其混合物。關於結構(IX)，"p"為0或1至10之整數。在結構(VII)、(VIII)及(IX)中，當存在於同一結構中時，兩個或兩個以上由 R^2 - R^{12} 表示之基團可連接在一起以形成包含至少一個氮原子之環狀結構。具有通用結構(VII)之適合有機相轉移催化劑藉由甲磺酸六乙基胍、氯化六乙基胍、溴化六乙基胍、乙酸六乙基胍及其組合來說明。具有通用結構(VIII)之適合有機相轉移催化劑藉由氯化1-新戊基-4-(N,N-二丁基胺基)-吡啶鎘、氯化1-新戊基-4-哌啶-1-基吡啶鎘、甲磺酸1-新戊基-4-哌啶-1-基吡啶鎘、氯化1-3-甲基庚基-4-(4-甲基)-哌啶-1-基吡啶鎘及其組合來說明。具有通用結構(IX)之適合有機相轉移催化劑藉由氯化八甲基磷氮鎘($p=0$)、溴化八甲基磷氮鎘($p=0$)、氯化十二甲基磷氮鎘($p=1$)、甲磺酸十二甲基磷氮鎘($p=1$)及其混合物來說明。有機相轉移催化劑之用量通常為對應於以所用經取代之苯二甲酸酐之總莫耳數計約0.1莫耳百分比至約10莫耳百分比之量。

在一實施例中，有機相轉移催化劑為具有結構(X)之雙胍鹽，



其中 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 之每一者獨立為 C_1 - C_{20} 脂族基、 C_3 - C_{40} 芳族基或 C_3 - C_{20} 環脂族基。此外， R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 中之兩者或兩者以上可一起形成包含至少一個氮原子之環脂族基或芳族基。陰離子類 X^- (本文有時稱為"平衡離子")表示一或多個單價無機陰離子、單價有機陰離子、多價無機陰離子、多價有機陰離子及其混合物。具有結構(X)之適合有機相轉移催化劑包括雙胍鹽，其中 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 為甲基， R^{18} 為1,3-丙二基(亦即 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)且 X^- 表示兩個氯離子。

在一實施例中，無機碳酸鹽具有結構(XI)，



其中M為選自由鹼金屬離子、鹼土金屬離子及其混合物組成之群的金屬離子，且Y為OM或OH。在一實施例中，金屬離子M為鋰、鈉、鉀或其混合物。適合無機碳酸鹽包括碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸鉀鈉、碳酸鋰、碳酸鉀鋰、碳酸鈉鋰、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鋰及其混合物。

通常，無機碳酸鹽及經取代之苯二甲酸化合物(VI)之用量對應於約1.0莫耳至約1.5莫耳無機碳酸鹽與約1莫耳經取代之苯二甲酸化合物(VI)的範圍內之無機碳酸鹽與經取代之苯二甲酸化合物之比率。

在一實施例中，如上所述而獲得之第一產物混合物包含至少25重量%之氧雙鄰苯二甲酸化合物。在另一實施例中，氧雙鄰苯二甲酸化合物以對應於至少35重量%之第一混合物總重量之量存在於第一產物混合物中。在另一實施例中，氧雙鄰苯二甲酸化合物以對應於至少50重量%之第一混合物總重量之量存在於第一產物混合物中。通常，第一產物混合物為漿料，其中一部分氧雙鄰苯二甲酸化合物溶解於溶劑中且一部分氧雙鄰苯二甲酸化合物以漿料之固相存在。鹼金屬鹵化物及鹼土金屬鹵化物因其一般具有不良溶解性而通常在第一混合物內保持固體狀。熟習此項技術者應瞭解如本文所用之詞語"混合物"係指至少兩種組份之組合，其中至少一種組份至少部分地不溶於另一種組份。因此，"第一產物混合物"、"第二產物混合物"及"第三產物混合物"包含至少部分不溶之至少一種組份。舉例而言，在一實施例中，"第三產物混合物"係其中基本上所有氧雙鄰苯二甲酸化合物均呈溶解狀態但至少一部分無機鹽仍不溶且以混合物之固相組份存在的混合物。無機鹽通常在"第三產物混合物"中高度不溶，使得混合物之無機及有機組份藉由濾去無機鹽而分離。

接著，用至少一種溶劑稀釋第一產物混合物以提供第二

產物混合物，其中氧雙鄰苯二甲酸化合物以對應於少於25重量%之第二產物混合物總重量之量存在。在另一實施例中，氧雙鄰苯二甲酸化合物以對應於少於15重量%之第二產物混合物總重量之量存在。在另一實施例中，氧雙鄰苯二甲酸化合物以對應於少於10重量%之第二產物混合物總重量之量存在。在一實施例中，用於稀釋第一產物混合物之溶劑為鄰二氯苯。在替代實施例中，所用溶劑為選自由氯苯、對二氯苯、二氯甲苯、1,2,4-三氯苯、二苯醚、苯乙醚、苯甲醚、藜蘆醚、甲苯、二甲苯、均三甲苯及其混合物組成之群的至少一種溶劑。在另一實施例中，所用溶劑包含鄰二氯苯及至少一種其他芳族溶劑。適合芳族溶劑之非限制性實例包括甲苯、均三甲苯、二甲苯等。

在本發明之一實施例中，存在於第二產物混合物中之基本上所有氧雙鄰苯二甲酸酐均溶解於溶劑中以形成第三產物混合物(步驟(c))。適合溶劑包括本文所討論之溶劑，例如苯甲醚、氯苯、鄰二氯苯等。單一溶劑通常用於步驟(a)-(e)之每一步驟中以製備氧雙鄰苯二甲酸化合物。在特定情況下，鄰二氯苯為較佳溶劑。氧雙鄰苯二甲酸酐之溶解(步驟(c))通常藉由將第二產物混合物加熱至在一實施例中約80°C至約220°C之範圍內、在另一實施例中約100°C至約200°C之範圍內及在另一實施例中約130°C至約180°C之範圍內的溫度來實現。在基本上所有氧雙鄰苯二甲酸酐均溶解後，形成"第三產物混合物"。此第三產物混合物通常包含少於25 ppm之水。在一實施例中，第三產物混合物包含

少於15 ppm之水。在另一實施例中，第三產物混合物包含少於5 ppm之水。咸信第三產物混合物一般較佳地含有盡可能少之水。認為任一用於製備氧雙鄰苯二甲酸化合物之步驟中存在水均會促成最終氧雙鄰苯二甲酸化合物產物中存在水。認為更高濃度之水為產物氧雙鄰苯二甲酸酐中鹼金屬離子含量比所需鹼金屬離子含量高之來源。在一實施例中，蒸餾存在於第三產物混合物中之一部分溶劑有助於移除一些水，藉此導致包含少於25 ppm水之更濃第三產物混合物形成。

接著，過濾第三產物混合物以自溶解之氧雙鄰苯二甲酸化合物分離不溶無機鹽。在高於氧雙鄰苯二甲酸化合物之結晶點溫度之溫度下進行過濾以避免在用以實現過濾之裝置內結晶。如熟習此項技術者所瞭解，結晶點溫度隨大量參數變化，該等參數包括溶劑中溶解之氧雙鄰苯二甲酸化合物之濃度、溶劑性質、氧雙鄰苯二甲酸化合物之結構及氧雙鄰苯二甲酸化合物之純度狀態(例如，異構氧雙鄰苯二甲酸酐之混合物與單一異構體氧雙鄰苯二甲酸酐)。結晶點溫度通常在約0°C至約200°C之範圍內。過濾裝置通常為多孔過濾器，其可經加熱以保持在氧雙鄰苯二甲酸化合物之結晶點溫度以上之溫度。在一實施例中，過濾步驟產生"第一溶液"(亦即含有氧雙鄰苯二甲酸化合物之均質溶液)及濾餅，該濾餅包含第三產物混合物之固體組份。濾餅通常含有作為主要組份之無機鹽以及較少量之氧雙鄰苯二甲酸化合物。在一實施例中，最初存在於第一產物混合物中

之氧雙鄰苯二甲酸化合物總量的約5至約10重量%形成濾餅之部分。在一實施例中，過濾在約50°C至約250°C範圍內之溫度下實施，在另一實施例中在約100°C至約225°C範圍內之溫度下實施，且在另一實施例中在約125°C至約190°C範圍內之溫度下實施。過濾通常在惰性氣氛下(例如，氮氣氛下)在(0 PSIG)大氣壓力、接近(5-25 PSIG)大氣壓力或超過大氣壓力(例如，25-100 PSIG)下實施。亦可進行低氣壓真空驅動力過濾以實現溶液與固體分離。可使用此項技術中已知之方法進行過濾。在一實施例中，在金屬過濾器中進行過濾。在一替代實施例中，在陶瓷過濾器中進行過濾。在一實施例中，過濾器係微孔尺寸在約0.5微米至約5微米範圍內之燒結金屬過濾器。在本發明之各種實施例中，所用過濾器具有在約0.1微米至約10微米或者約0.2微米至約5微米範圍內之微孔尺寸。

第一溶液包含氧雙鄰苯二甲酸化合物、有機相轉移催化劑及溶解於有機溶劑中之其他雜質。例如，當自ODCB中4-氯苯二甲酸酐與碳酸鉀之經HEGCl催化反應產生4,4'-ODPA時，顯著量之HEGCl、HEGCl降解/反應產物及胺顯色體存在於第一溶液中且在自第一(ODCB)溶液結晶後殘留於4,4'-ODPA產物中。第一溶液通常包含有機相轉移催化劑，其量在一實施例中對應於約500 ppm至約5000 ppm、在另一實施例中對應於約1000 ppm至約3000 ppm及在另一實施例中對應於約1000 ppm至約2000 ppm。各種技術(諸如離子層析(IC)、高壓液相層析(HPLC)及核磁共振

(NMR)光譜分析)可用以定量量測有機相轉移催化劑之量。

根據本發明之一態樣，使第一溶液與固體無機吸附物質接觸以提供大體上不含有機相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸化合物I的第二溶液。接觸步驟可以連續或分批方式實施。本文之術語"接觸"係指加熱及攪拌或加熱及經由固體吸附物之填充床流動之任一組合。因此，在一實施例中，"接觸"包含加熱而無攪拌，在另一實施例中，其係指加熱伴隨攪拌。攪拌伴隨加熱一般為較佳的，因為此促進吸附物質之表面與存在於溶液相中之有機相轉移催化劑充分接觸。在另一實施例中，溶液以分批模式經過填充有固體吸附物之單一床或經過一系列填充床以模擬溶液與吸附物之對流"接觸"。可使用各種固體無機吸附物質。固體無機吸附物質之吸收能力視微孔尺寸(或孔徑)及吸附顆粒之累積孔隙體積分佈而定。微孔尺寸量測可使用此項技術中已知之任一方法進行。累積孔隙體積分佈可自總的累積孔隙體積獲得，總的累積孔隙體積繼而可自總的孔隙體積獲得。總的孔隙體積由超過存在於吸附物樣品中的全部微孔尺寸範圍之所有吸附顆粒的孔隙體積總數給出。針對特定微孔尺寸(例如，具有小於約3奈米、小於約10奈米、小於約20奈米及其類似尺寸之顆粒)之總的累積孔隙體積表示為總孔隙體積之百分比。針對特定微孔尺寸或微孔尺寸範圍(諸如小於約3奈米、約3奈米至約10奈米、約3奈米至約20奈米及其類似尺寸)之累積孔隙體積分佈繼而可自總的累積孔隙體積獲得。可使用提供中孔表面或中孔表面與微孔

表面之組合的吸附物質。微孔吸附物質具有小於約3奈米之微孔尺寸(下文亦表示為"孔徑")。在另一實施例中，可使用微孔尺寸小於約10奈米之吸附物質。亦可使用微孔尺寸在一實施例中小於60奈米、在另一實施例中約10奈米至約20奈米之範圍內及在另一實施例中約3奈米至20奈米之範圍內的中孔吸附物質。示範性吸附物質包括二氧化矽、氧化鋁、沸石、無機離子交換化合物及其混合物。無機離子交換劑之某些實例包括鋁磷酸鹽及鋁矽酸鹽類物質。基於二氧化矽之吸附物為較佳的，因為該等吸附物一般具有吸收有機相轉移催化劑之較高能力及選擇性。發現二氧化矽吸附物具有更均一微孔尺寸(或更狹窄微孔尺寸分佈)。市售二氧化矽吸附物質為可用的，其足夠穩定使得當與極性介質(諸如水)接觸時二氧化矽之孔隙結構不會破裂或退化。在一較佳實施例中，本發明使用當在再生步驟期間與水接觸時耐孔破裂之二氧化矽。適合吸附物之實例包括可自PQ Corporation購得之吸附物，諸如C930及R100二氧化矽及CBV901沸石。在使第一溶液與固體無機吸附物質接觸前，一般較佳地乾燥吸附物。乾燥固體無機吸附物質可藉由在真空下於150°C至約250°C之溫度下加熱來達成。以此方式乾燥之吸附物質具有比吸附氧雙鄰苯二甲酸化合物顯著更高之吸附雜質(諸如有機相轉移催化劑、胺顯色體及其他雜質)能力以及比吸附氧雙鄰苯二甲酸化合物更高之吸附相轉移催化劑之選擇性。

如所指明，吸附物質與第一溶液之接觸通常在一實施例

中於約 50°C 至約 250°C 之範圍內之溫度下進行，在另一實施例中於約 80°C 至約 200°C 之範圍內之溫度下進行，且在另一實施例中於約 100°C 至 160°C 之範圍內之溫度下進行。在一實施例中，第一溶液中之有機相轉移催化劑含量一般於從約 500 ppm 至約 5000 ppm 之範圍內，在另一實施例中於從約 1000 ppm 至約 3000 ppm 之範圍內及在另一實施例中於從約 1000 ppm 至約 2000 ppm 之範圍內。在另一實施例中，第一溶液含有等於反應中用以形成氧雙鄰苯二甲酸化合物之含量的有機相轉移催化劑且可於 5000-25000 ppm 範圍內。第一溶液一般包含少於或等於約 25 重量%之氧雙鄰苯二甲酸化合物。當使用 ODCB 中之 ODPA 溶液時，例如在各種實施例中，溶液可包含約 1 至約 25 重量%、約 5 至約 15 重量%或約 5 至約 10 重量%之 ODPA。

根據本發明之另一態樣，自氧雙鄰苯二甲酸化合物移除有機相轉移催化劑亦可藉由使氧雙鄰苯二甲酸化合物之乾燥或濕濾餅樣品與固體無機吸附物質於適合溶劑中之漿料接觸來完成。在此方法中，首先將固體無機吸附物質懸浮於至少一種溶劑(例如 ODCB)中以提供一漿料。接著使吸附物與溶劑達成平衡。在一實施例中，吸附物質之平衡係藉由使固體無機吸附物質與溶劑保持接觸約 1 小時來達成，且在另一實施例中藉由保持接觸約 2 小時來達成。接著，將乾燥或濕潤氧雙鄰苯二甲酸化合物(濕潤係歸因於殘餘有機溶劑存在於形成氧雙鄰苯二甲酸化合物之反應的產物中)添加至固體無機吸附物質於溶劑中之漿料中，且

接著使所得混合物達成平衡，必要時歷時較長或較短時間。典型平衡時間可於少於1分鐘至數小時範圍內。在一實施例中，第一溶液與固體無機吸附物質之混合物之平衡進行1小時。在一替代實施例中，使用2小時平衡時間。在另一實施例中，使用3小時平衡時間。在第一溶液與固體無機吸附物質之間進行接觸期間，將有機相轉移催化劑吸附至固體無機吸附物質上，藉此減少溶解之相轉移催化劑之含量。接著，過濾由第一溶液及固體無機吸附物質製備之漿料以提供經純化之氧雙鄰苯二甲酸化合物作為"第二溶液"，氧雙鄰苯二甲酸化合物可自該第二溶液結晶。

在一實施例中，本發明提供大體上不含有機相轉移催化劑之具有結構I之氧雙鄰苯二甲酸化合物的第二溶液。熟習此項技術者應瞭解，氧雙鄰苯二甲酸化合物自大體上不含有機相轉移催化劑之第二溶液結晶將會產生大體上亦不含有機相轉移催化劑之固體氧雙鄰苯二甲酸化合物。在一實施例中，氧雙鄰苯二甲酸化合物自大體上不含有機相轉移催化劑之第二溶液結晶會產生一包含固體氧雙鄰苯二甲酸化合物與溶劑之漿料，該漿料大體上不含有機相轉移催化劑。如本文所用之表述"大體上不含"意謂所存在之有機相轉移催化劑之殘餘量少於約150 ppm。大體上不含有機相轉移催化劑之第二溶液包含少於約150 ppm之有機相轉移催化劑。藉助於進一步說明如本文所用之"大體上不含有機相轉移催化劑"之含義，大體上不含有機相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸化合物(I)包含少於約150 ppm之有機

相轉移催化劑；且大體上不含有機相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)包含少於約150 ppm之有機相轉移催化劑。

在一實施例中，本發明提供具有結構(I)之經純化之氧雙鄰苯二甲酸化合物，其中經純化之氧雙鄰苯二甲酸化合物大體上不含有機相轉移催化劑。在一實施例中，本發明提供包含少於約150 ppm之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸化合物(I)。在一替代實施例中，本發明提供包含約2 ppm至約120 ppm之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸化合物(I)。在另一實施例中，本發明提供包含約5 ppm至約100 ppm之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸化合物(I)。

在一實施例中，本發明提供具有結構(II)之經純化之氧雙鄰苯二甲醯亞胺，其中經純化之氧雙鄰苯二甲醯亞胺大體上不含有機相轉移催化劑。在一實施例中，本發明提供包含少於約150 ppm之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲醯亞胺(II)。在一替代實施例中，本發明提供包含約2 ppm至約120 ppm之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲醯亞胺(II)。在另一實施例中，本發明提供包含約5 ppm至約100 ppm之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲醯亞胺(I)。

在一實施例中，本發明提供具有結構(IV)之經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐，其中經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐大體上不含有機相轉移催化劑。在一實施例中，本發明提供包含

少於約 150 ppm 之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)。在一替代實施例中，本發明提供包含約 2 ppm 至約 120 ppm 之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)。在另一實施例中，本發明提供包含約 5 ppm 至約 100 ppm 之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)。

在有機相轉移催化劑及其他雜質藉由固體吸附物質吸附性移除後，吸附物質可能變得"失去效能"，亦即其可能不能再吸附或吸附實際有用含量之有機相轉移催化劑雜質。失去效能之吸附物可再生以再用於吸附過程。再生可藉由使用極性液體介質(諸如水(較佳熱水)、蒸汽、甲醇、乙醇、異丙醇、脂族及/或芳族醇、酸的水溶液(諸如磷酸水溶液)及其類似物)解吸附有機相轉移催化劑及共吸附之氧雙鄰苯二甲酸化合物來完成。可使用在 40°C 至 100°C 或更佳地 80°C 至 100°C 之範圍內的熱水。在另一實施例中，可使用在壓力下在高於 100°C 之溫度下的過熱水。在其他實施例中，吸附物可用熱氧化氣體(諸如空氣、氧或二氧化碳)再生；用酸(諸如鹽酸或硫酸)在 100°C 至 300°C、較佳 150°C 至 250°C 之範圍內的溫度下於大氣壓力或高壓下再生。在另一實施例中，吸附物可使用超臨界氣體再生，諸如二氧化碳。

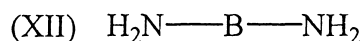
如所指明，產物氧雙鄰苯二甲酸化合物可藉由自第二溶液結晶而進一步純化。結晶通常使用此項技術中熟知之習知技術在對應於結晶點溫度或更低溫度之溫度下實現。因

此，氧雙鄰苯二甲酸化合物自均質第二溶液結晶通常在約 0°C 至約 200°C 之範圍內的溫度下實現。在一實施例中，結晶在約 10°C 至約 120°C 之範圍內之溫度下實現。在一替代實施例中，結晶在約 10°C 至約 80°C 之範圍內之溫度下實現。結晶通常在配備有攪拌器之容器中實現。當結晶步驟在攪拌下實現時，結晶步驟之產物為經結晶之氧雙鄰苯二甲酸化合物在溶劑中之漿料。以此方式獲得之經結晶之氧雙鄰苯二甲酸化合物通常包含殘餘有機相轉移催化劑。在一實施例中，經結晶之氧雙鄰苯二甲酸化合物包含少於約 100 ppm 之有機相轉移催化劑。在一替代實施例中，經結晶之氧雙鄰苯二甲酸化合物包含對應於約 1 ppm 至約 90 ppm 之量的殘餘有機相轉移催化劑。在另一實施例中，經結晶之氧雙鄰苯二甲酸化合物包含對應於約 1 ppm 至約 10 ppm 之量的殘餘有機相轉移催化劑。

熟習此項技術者應瞭解，經純化之氧雙鄰苯二甲醯亞胺 (I) 可藉由水解成相應四酸、繼而環閉合成二酐而轉變成具有結構 (IV) 之氧雙鄰苯二甲酸酐。氧雙鄰苯二甲醯亞胺 (I) 之水解可藉由多種方式實現，例如藉由在氫氧化鈉水溶液中加熱氧雙鄰苯二甲醯亞胺 (I) 而實現。水解產物羧酸四鈉可用強酸 (例如鹽酸) 中和，以產生自溶液中沉澱之相應四酸。例如，四酸中間體可藉由過濾來分離，且此後經歷四酸之環閉合以形成相應二酐。在一實施例中，藉由將四酸加熱至其熔點以上之溫度且分離出水來實現四酸環閉合成相應二酐。

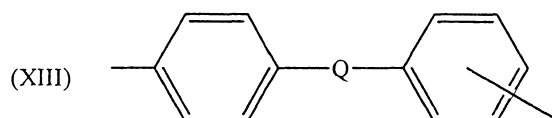
藉由本發明方法純化之氧雙鄰苯二甲酸酐對於製備聚醚醯亞胺有價值。在一態樣中，本發明接著提供一種包含在技術公認之適於使氧雙鄰苯二甲酸酐與芳族二胺縮聚之條件下合併至少一種溶劑、至少一種經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐及至少一種二胺基芳族化合物以形成聚合混合物的方法。該等條件通常包括在亞胺化催化劑(諸如苯基膦酸鈉(SPP, $C_6H_5PO_2Na$))存在下加熱約略等莫耳量之氧雙鄰苯二甲酸酐與二胺之溶液。聚合反應一般在使得溶劑連續回流之條件下進行。諸如Dean-Stark收集器之收集器可用以分離在縮聚期間所形成之水。一般而言，當盡可能多之水自反應混合物中移除時，聚合反應更有效且獲得更高分子量之聚醚醯亞胺產物。

在一實施例中，至少一種二胺基芳族化合物可藉由式(XII)表示，

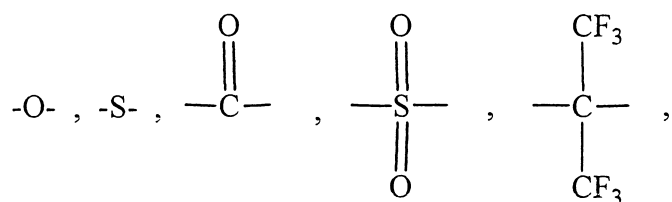


其中B為 C_3-C_{30} 二價芳族基。在一實施例中，B為單環二價芳族基，例如對伸苯基、間伸苯基或其組合。在一替代實施例中，B為多環二價芳族基，例如4,4'-聯伸二苯或1,4-萘。

在一實施例中，B為具有結構(XIII)之 C_3-C_{30} 二價芳族基，



其中未關於芳族環指定位置之異構體與Q相鄰、相間或相對，且Q為選自下列基團之鍵聯基團：



共價鍵、式 C_yH_{2y} 之伸烷基或式 C_yH_{2y} 之亞烷基；其中"y"為1至5之整數(包括1及5)。在某些特定實施例中，"y"具有1或2之值。例示性伸烷基及亞烷基鍵聯基團Q包括(但不限於)亞甲基、伸乙基、亞乙基、伸丙基及亞異丙基。在其他特定實施例中，式(XIII)中未關於芳族環指定位置之異構體與Q相對。

在某些實施例中，存在於二胺基芳族化合物XII中之兩個胺基藉由至少兩個環碳原子且有時藉由至少三個環碳原子分離。例如，存在於間伸苯基二胺中之胺基藉由三個環碳原子分離。以另一實例說明，存在於對伸苯基二胺中之胺基藉由四個環碳原子分離。當胺基位於包含結構(XIII)之多環芳族部分的不同芳環中時，胺基常藉由至少三個環碳原子自其間之鍵聯基團Q分離。

二胺基芳族化合物XII藉由2-甲基-1,3-二胺基苯、4-甲基-1,3-二胺基苯、2,4,6-三甲基-1,3-二胺基苯、2,5-二甲基-1,4-二胺基苯、2,3,5,6-四甲基-1,4-二胺基苯、1,2-雙(4-胺基苯胺基)環丁烯-3,4-二酮、雙(4-胺基苯基)-2,2-丙烷、雙(2-氯-4-胺基-3,5-二乙基苯基)甲烷、4,4'-二胺基二苯基、3,4'-二胺基二苯基、3,3'-二胺基二苯基、3,3'-二甲基-

4,4'-二胺基二苯基、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基二苯基、2,2',6,6'-四甲基-4,4'-二胺基聯二苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯二苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砜、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砜、4-(4-胺基苯氧基)苯基(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砜、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯二苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯二苯、4-(3-胺基苯氧基)-4'-(4-胺基苯氧基)聯二苯、2,2'-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-雙(胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-(9-亞芴基)二苯胺、4,4'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基酮、2,6-二胺基甲苯及2,4-二胺基甲苯。

在一實施例中，亦可使用兩種或兩種以上二胺基芳族化合物。例如，亦可使用自 Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana 購得之 ETHACURE 二胺，諸如 ETHACURE 100，其為2,6-二乙基-4-甲基-1,3-苯二胺與4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺分別以80:20之重量比率組合，及ETHACURE 300，其為2,6-雙(巰基甲基)-4-甲基-1,3-苯二胺與4,6-雙(巰基甲基)-2-甲基-1,3-苯二胺分別以

80:20之重量比率組合。該等二胺之全氟化烷基或部分氟化之烷基類似物亦適於使用。

實例

提出下列實例以為一般技術者詳細描述本文所主張之方法如何評估且不期望該等實例限制本發明之發明者認作其發明之範疇。

試劑級 ODCB 用於所有實驗研究且藉由在回流條件下蒸餾而乾燥至特定水含量。使用 500 微升經蒸餾之 ODCB 樣品藉由 Karl Fischer 分析來量測 ODCB 中之水含量。

吸附物自製造商獲得且在保持 160°C 及減壓 (380 mm Hg) 之真空烘箱中乾燥至恆定重量。二氧化矽樣品藉由懸浮於 ODCB 中且蒸餾出 ODCB 以利於水移除來乾燥。

低溫氮吸附技術用以探測吸附物表面。藉由使用針對等溫線之 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 等式 (視被吸附物之分壓及蒸氣壓而定) 及針對微孔尺寸分析之 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 方法，形成孔隙體積及孔隙表面積隨孔徑 (微孔尺寸) 變化之函數。針對吸附物上之氮在 -196°C (77°K) 下使用 BJH 方法結合 BET 吸附及解吸附等溫線，測定吸附物之微孔尺寸分佈。

由於樣品中存在 ODCB，所以含有 HEGCl 相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸酐 (ODPA) 樣品被公認為濕潤固體。在保持 160°C 及減壓 (380 mm Hg) 之真空烘箱中將樣品乾燥至恆定重量。使用保持在 25°C 下之 Agilent Zorbax SB-C-18 4.6×75 mm 3.5 μ HPLC 管柱，藉由 HPLC 技術來量測 HEGCl

含量。將 0.1 公克乾燥 ODPA 樣品置於小瓶中且用 5 毫升含有 0.288 毫克菲(內標)之乙腈溶液處理。將混合物加熱至約 90°C，歷時 1-3 分鐘，以獲得經過濾之均勻溶液。將 4 微升濾液樣品用於 HPLC 分析。藉由取 3 毫升濃 H_3PO_4 (85% H_3PO_4 於水中) 且使用去離子水將其稀釋至 3800 毫升總體積來製備 H_3PO_4 水溶液。

表1.溶離 時間(min)	流量 (ml/min)	CH_3CN (體積 百分比)	H_3PO_4 水溶液 (體積百分 比)	甲醇(體積 百分比)
0	1.5	40	59	1
10	1.5	40	59	1
14	1.5	90	0	10
16	1.5	40	59	1
20	1.5	40	59	1

實例 1

此實例描述用於分批吸附實驗之通用程序，其中使用 C-930 二氧化矽(得自 PQ Corporation)作為吸附物質。

單獨稱出所需量的含有已知量之 HEGCl 之 ODPA 及預先乾燥之二氧化矽樣品以達成所需 ODPA/二氧化矽重量比率。將二氧化矽樣品添加至預先乾燥之 ODCB 溶劑中以提供約 5 重量 % 之漿料。加熱漿料且使其在攪拌下保持 140°C、150°C 或 160°C 之恆定溫度歷經 1-2 小時以在添加 ODPA 前達成溫度平衡。將 ODPA 作為乾燥固體添加至此漿料中。當所有 ODCB 均已溶解時，藉由在所需溫度 140°C、150°C 或 160°C 下攪拌，使所得二氧化矽於 ODPA/ODCB 溶液中之漿料歷時 3 小時達成平衡。使用加熱至約 170°C 之 0.5 微米燒結金屬過濾器來熱過濾漿料。此舉將吸附物自

ODPA溶液中移除。為最大化回收經純化之ODPA，將濾餅用160℃下之熱ODCB洗滌以移除存在於吸附濾餅中之任何ODPA。接著冷卻濾液且在混合狀態下結晶。在布氏漏斗(Buchner funnel)上，使用濾紙將所得ODPA晶體自漿料分離。將濾餅用ODCB洗滌以移置殘留於ODPA濕濾餅中之母液。接著，在保持160℃及減壓(380 mm Hg)之真空烘箱中將經洗滌之濾餅乾燥至恆定重量。分析母液之HEGCl及殘餘ODPA。亦量測乾燥ODPA中之殘餘HEGCl含量。關於ODPA與HEGCl之物質平衡一般大於95重量%。吸附純化實驗之結果顯示於表2中。

表 2

實例 號	ODPA/ 二氧化 矽重量 比率	二氧化 矽吸附 物中之 水分 (ppm)	饋料 ODPA 中之 HEGCl(ppm)	經純化 ODPA 中之 HEGCl(ppm)	藉由二氧化矽 吸附之 HEGCl(初始 HEGCl 含量之 重量百分比)	經純化 ODPA 之 分離產率 (重量百分 比)
2	7.3	10	1126	90	87	97
3	3.8	10	1446	44	94	95
4	4	40	1237	9	98	93
5	2	10	1335	10	99	85
6	4	10	1236	4	99	92
7	4	10	1399	40	97*	93*
8	1.3	10	1335	4	> 99	79

說明自第一次處理循環獲得之二氧化矽吸附物再生且用於第二批ODPA純化。

表2中之結果說明預先乾燥之二氧化矽自使用HEGCl作為相轉移催化劑所製備之ODPA有效移除HEGCl。

使用實例1之程序，其中使用C-930二氧化矽及其他吸附物，諸如R-100二氧化矽、CBV901沸石、BG-HHM碳、

Calgon RB碳及Calgon BL碳。表3顯示HEGCl吸附能力(毫克/公克)、總孔隙體積(毫升/公克)及累積孔隙體積分佈，累積孔隙體積分佈表示為總孔隙體積之百分比且隨吸附顆粒之孔徑範圍(以奈米表示)變化。結果顯示具有0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及孔徑在約3奈米與約20奈米之間範圍內的顆粒之約20%或大於20%之累積孔隙體積分佈的二氧化矽及沸石吸附物更有效地自ODPA溶液吸附HEGCl。

表 3

實 例 號	吸附物	HEGCl 能力	總孔 隙體 積	總表 面積	累積孔隙體積分佈(%，隨吸附顆粒之孔 徑範圍變化)					
					<3 nm	3-10 nm	10-20 nm	20-30 nm	30-60 nm	>60 nm
9	C-930 二氧 化矽	124.4	1.42	453	10.6	45.2	41.4	1.1	0.7	1
10	R-100 二氧 化矽	91.5	0.55	277	7	37.8	48.1	3.4	2.1	1.5
11	CBV901 沸 石	21.9	0.5	676	55.7	10.7	8.5	5.5	13.9	5.3
12	Calgon RB 碳	0.4	0.85	1343	68.2	15.4	6.2	2.5	4.6	2.9
13	Calgon BL 碳	0.3	0.59	1005	73	13.2	5.7	2	3.8	1.8

實例 14-17

實例 14-17說明"失去效能"之固體無機吸附物質之再生。針對含有 HEGCl及 ODPA 之二氧化矽 C-930 吸附物說明程序。使"失去效能"之二氧化矽 C-930 在過量水、2-丙醇、含有 4 重量%磷酸之水或 ODCB 中煮沸(保持在 170℃ 下)歷經 2 小時。在各狀況下，過濾漿料且量測存在於濾液中之 HEGCl 及 ODPA 之量。接著，計算自二氧化矽解吸附之

HEGCl之量。資料顯示於表4中。"NA"代表"不可應用"。資料說明所有溶劑均能自二氧化矽解吸附 HEGCl 及 ODPA，然而，水及磷酸水溶液相對更有效。

表 4.實例號	再生溶液	T(°C)	溶劑中負載二氧化矽之 HEGCl/ODPA wt%	pH	解吸附之質量 (最初之 wt%)
14	ODCB	170	19.75	NA	5.7
15	H ₃ PO ₄ /H ₂ O	100	8.51	1.3	26.2
16	H ₂ O	100	9.14	6.0	27.4
17	2-丙醇	82	8.93	約 7	10.1

實施熱解重量分析(TGA)以測定吸附在"失去效能"之 C-930 二氧化矽樣品上之 HEGCl 及 ODPA 的量。在空氣中將樣品自 20°C 之最初溫度加熱至 800°C 以自二氧化矽表面熱解吸附 HEGCl 及 ODPA。亦用市售二氧化矽 C-930 樣品重複以上程序且將其用作空白試樣。

實例 18：自經純化之 4,4'-ODPA 製備聚醚醯亞胺。

將 1,2-二氯苯(565 公克)、4,4'-ODPA(藉由用 C-930 二氧化矽處理具有 1086 ppm HEGCl 之 4,4'-ODPA 來進行純化，成為具有 6 ppm HEGCl 之經純化 4,4'-ODPA，74.6 公克)、雙酚 A 二酐(6.5 公克)、間苯二胺(18.2 公克)、對苯二胺(7.8 公克)及苯胺(1.8 公克)饋入配備有機械攪拌器及適於移除餾出物之頂置式冷凝器系統的 1 公升玻璃反應器。將反應器燒瓶浸入熱油浴中且在攪拌下將反應器之內含物加熱至 180°C 至 190°C 之溫度。經約 12 小時之時期，以餾出物形式收集 1,2-ODCB 溶劑及來自亞胺化之水。無需按化學計量調節各種反應物。在反應燒瓶冷卻後，藉由過濾及烘乾來分離聚合物。最終聚合物物質具有 0.21 莫耳百分比之淨酐

官能基。

雖然在本文僅說明且描述本發明之特定特徵，但對熟習此項技術者而言多種修改及改變均可發生。因此，應瞭解隨附申請專利範圍意欲涵蓋在本發明之真實精神內之所有該等修改及改變。

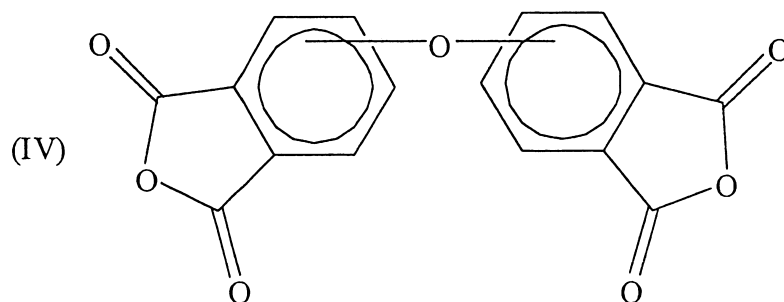
五、中文發明摘要：

提供一種用於純化二酐之方法。在一態樣中，提供適於製備聚醚醯亞胺之中間體，經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐。在一實施例中，使含有二酐化合物、溶劑及相轉移催化劑之第一溶液與固體無機吸附物質接觸，該固體無機吸附物質具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%之顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈。接著，將含有二酐化合物之溶液自固體無機吸附物質分離以提供大體上不含相轉移催化劑之經純化二酐化合物。該純化技術對於製備大體上不含殘餘相轉移催化劑之高純度氧雙鄰苯二甲酸酐，諸如4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(4,4'-ODPA)尤其有價值。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

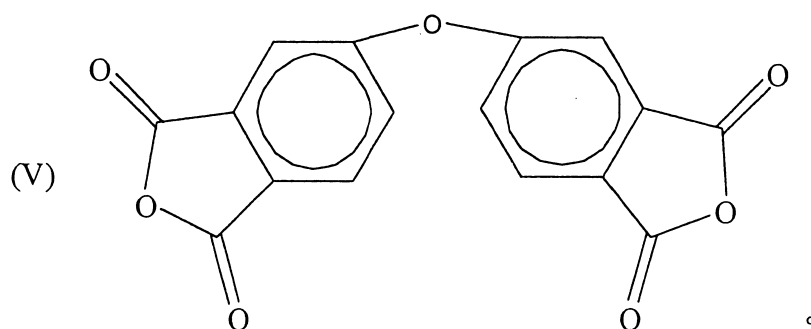
1. 一種用於純化二酐之方法，該方法包含以下步驟：
 - a. 提供包含至少一種二酐、至少一種溶劑及至少一種有機相轉移催化劑之第一溶液；及
 - b. 使該第一溶液與固體無機吸附物質接觸，該固體無機吸附物質具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈；以提供大體上不含該有機相轉移催化劑之二酐的第二溶液。
2. 一種用於純化具有結構(IV)之氧雙鄰苯二甲酸酐之方法，



該方法包含以下步驟：

- a. 提供包含至少一種氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)、至少一種溶劑及至少一種有機相轉移催化劑之第一溶液；及
- b. 使該第一溶液與固體無機吸附物質接觸，該固體無機吸附物質具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈；以提供大體上不含該有機相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)的第二溶液。

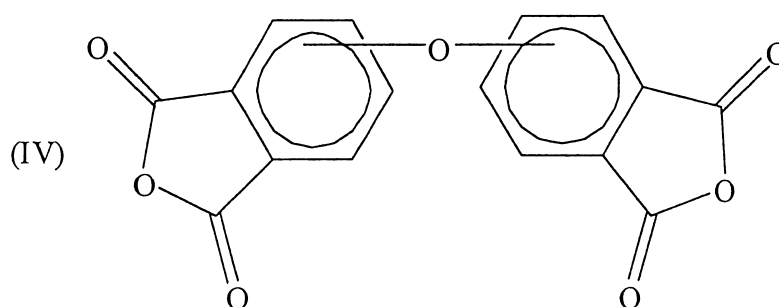
3. 如請求項2之方法，其中該接觸係在約50℃與約250℃之範圍內的溫度下進行。
4. 如請求項2之方法，其進一步包含使該氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)自該第二溶液結晶以提供一含有少於約150 ppm(parts per million)之有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐漿料。
5. 如請求項2之方法，其中該氧雙鄰苯二甲酸酐係選自由4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐、3,3'-氧雙鄰苯二甲酸酐及其混合物組成之群。
6. 如請求項2之方法，其中該氧雙鄰苯二甲酸酐係選自由4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐、3,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐及其混合物組成之群。
7. 如請求項2之方法，其中該氧雙鄰苯二甲酸酐係選自由3,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐、3,3'-氧雙鄰苯二甲酸酐及其混合物組成之群。
8. 如請求項2之方法，其中該氧雙鄰苯二甲酸酐具有結構(V)：



9. 如請求項2之方法，其中該至少一種溶劑係選自由氯苯、鄰二氯苯、對二氯苯、二氯甲苯、1,2,4-三氯苯、

二苯砜、苯乙醚、苯甲醚、藜蘆醚、甲苯、二甲苯、均三甲苯及其混合物組成之群。

10. 如請求項2之方法，其中該至少一種溶劑為鄰二氯苯。
11. 如請求項2之方法，其中該固體無機吸附物質係選自由二氧化矽、氧化鋁、沸石、無機離子交換化合物及其混合物組成之群。
12. 如請求項2之方法，其中該固體無機吸附物質為二氧化矽。
13. 如請求項2之方法，其中該固體無機吸附物質為氧化鋁。
14. 如請求項2之方法，其中該固體無機吸附物質具有約20%或大於20%顆粒孔徑在約10奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈。
15. 如請求項2之方法，其中該有機相轉移催化劑存在於該第一溶液中，其量對應於以最初存在之氧雙鄰苯二甲酸酐之量計介於約0.1與10莫耳百分比之間。
16. 如請求項2之方法，其中該有機相轉移催化劑存在於該第二溶液中，其量對應於從約2 ppm至約120 ppm。
17. 一種用於純化具有結構(IV)之氧雙鄰苯二甲酸酐之方法，



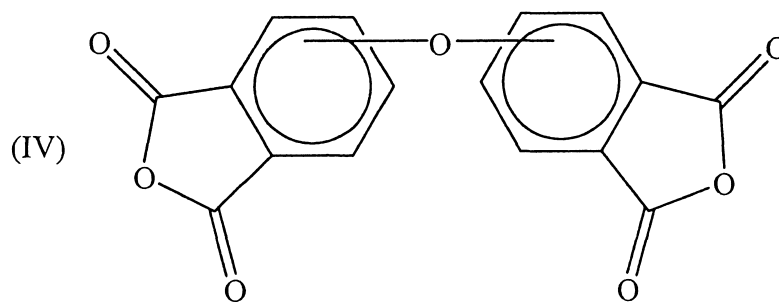
該方法包含以下步驟：

a. 提供一包含至少一種氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)、鄰二氯苯溶劑及鹵化六烷基胍相轉移催化劑之第一溶液；及

b. 使該第一溶液與二氧化矽接觸，該二氧化矽具有約0.5毫升/公克或大於0.5毫升/公克之總孔隙體積及約20%或大於20%顆粒孔徑在約3奈米至約20奈米範圍內之累積孔隙體積分佈；該接觸係在約50°C至約250°C之範圍內的溫度下進行以提供大體上不含該相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)的第二溶液。

18. 如請求項17之方法，其進一步包含使該氧雙鄰苯二甲酸酐(IV)自該第二溶液結晶以提供一含有少於約150 ppm之該相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐。

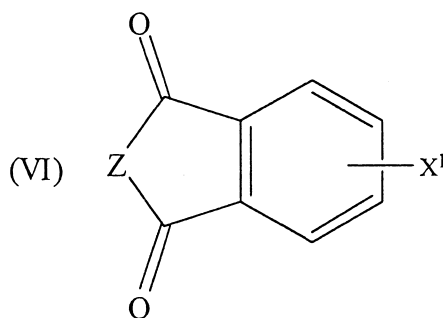
19. 一種用於製備具有結構(IV)之氧雙鄰苯二甲酸酐之方法，



該方法包含步驟(a)-(e)：

a. 在反應混合物中使至少一種經取代之苯二甲酸酐與至少一種無機碳酸鹽在至少一種溶劑中於至少一種有機相轉移催化劑的存在下接觸以提供一包含至少一種氧雙鄰苯二甲酸酐、至少一種溶劑及至少一種選自由鹼金屬

鹵化物鹽、鹼土金屬鹵化物鹽及其混合物組成之群之無機鹽的第一產物混合物，該氧雙鄰苯二甲酸酐係以對應於至少25重量%之該第一產物混合物總重量之量存在於該第一產物混合物中，該經取代之苯二甲酸酐具有結構VI，



其中Z為O且X¹係選自由氟基、氯基、溴基、碘基及硝基組成之群；

b.用至少一種溶劑稀釋該第一產物混合物以提供第二產物混合物，其中該氧雙鄰苯二甲酸酐係以對應於少於25重量%之該第二產物混合物總重量之量存在；

c.使大體上所有存在於該第二產物混合物中之氧雙鄰苯二甲酸酐均溶解以提供第三產物混合物，該第三產物混合物包含少於25 ppm之水，且其中該氧雙鄰苯二甲酸酐係以對應於少於25重量%之該第三產物混合物總重量之量存在；及

d.在高於該氧雙鄰苯二甲酸酐之結晶點溫度之溫度下過濾該第三產物混合物以提供該氧雙鄰苯二甲酸酐之第一溶液；及

e.使該第一溶液與二氧化矽接觸，該二氧化矽具有約

0.5 毫升/公克或大於 0.5 毫升/公克之總孔隙體積及約 20% 或大於 20% 顆粒孔徑在約 3 奈米至約 20 奈米範圍內之累積孔隙體積分佈；該接觸係在約 50°C 至約 250°C 之範圍內的溫度下進行以提供一大體上不含該有機相轉移催化劑之氧雙鄰苯二甲酸酐 IV 之第二溶液。

20. 如請求項 19 之方法，其進一步包含使該氧雙鄰苯二甲酸酐 IV 自該第二溶液結晶以提供一含有少於約 150 ppm 之該有機相轉移催化劑的經純化之氧雙鄰苯二甲酸酐。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

