



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098435
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.

C08G 65/40 (2006.01) C08G 65/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7023461

(22) 출원일자 2008년09월25일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년09월25일

(86) 국제출원번호 PCT/SE2007/000210

국제출원일자 2007년03월05일

(87) 국제공개번호 WO 2007/102766

국제공개일자 2007년09월13일

(30) 우선권주장

0600484-0 2006년03월06일 스웨덴(SE)

(71) 출원인

페르스토르프 스페셜티 케미컬즈 에이비

스웨덴 에스-284 80 페르스토르프

(72) 발명자

톨리살로 주카

핀란드 에프아이엔-04400 자르벤파파 투팔란티 6
에이 17

(74) 대리인

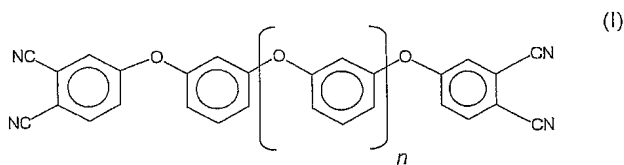
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 올리고페닐 에테르 스페이서 사슬을 가진 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 비스-프탈로니트릴은 식(I)에서 n이 2인 것이다:



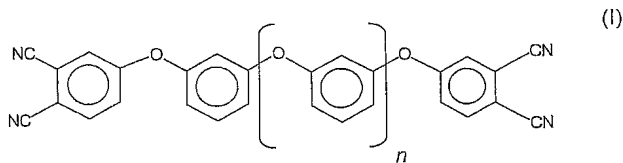
상기 방법은, (i) 구리염 및 리간드를 포함하는 촉매 조성물 및 염기의 존재 하에서 3-알콕시페놀과 m-디할로벤젠을 반응시켜 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 수득하는 단계, (ii) 수득한 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 탈알킬화제와 반응시켜 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 수득하는 단계, 및 (iii) 수득한 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 염기의 존재 하에서 4-니트로프탈로니트릴과 반응시켜 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페녹시]벤젠을 수득하는 단계를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

올리고페닐 에테르 스페이스 사슬(oligophenyl ether spacer chain)을 가진 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법으로서,

상기 비스-프탈로니트릴은 식(I)로 나타내어지고:



상기 식에서, n은 2이고, 상기 방법은,

- i) 구리염 및 리간드를 포함하는 촉매 조성물 및 염기의 존재 하에서 3-알콕시페놀과 m-디할로벤젠을 반응시켜 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 수득하는 단계,
- ii) 단계(i)에서 수득한 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 탈알킬화제(dealkylating agent)와 반응시켜 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 수득하는 단계, 및
- iii) 단계(ii)에서 수득한 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 염기의 존재 하에서 4-니트로프탈로니트릴과 반응시켜 식(I)로 나타내어지는 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페녹시]벤젠을 수득하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알콕시가 메톡시, 에톡시, 프로톡시 또는 부톡시인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알콕시가 아릴알콕시인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 아릴알콕시가 벤질옥시인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 할로가 브로모 또는 요오도인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(i)에서, 상기 3-알콕시페놀 대 상기 m-디할로벤젠의 몰비가 2~3:1인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(i)에서, 3-알콕시페놀 1몰에 대해 상기 염기 0.5~2몰이 존재하는 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(i)에서, m-디할로벤젠의 몰을 기준으로 계산했을 때, 상기 구리염이 0.1~10 몰%, 예를 들면 0.5~2 몰%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(i)에서, m-디할로벤젠의 몰을 기준으로 계산했을 때, 상기 리간드가 0.3~20 몰%, 예를 들면 1~6 몰%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3-알콕시페놀이 3-메톡시페놀인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 m-디할로벤젠이 1,3-디브로모벤젠인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구리염이 요오도구리(I)인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리간드가 N,N-디메틸글리신인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠이 1,3-비스(3-메톡시페녹시)벤젠인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(i)가 극성 비양성자성 용매의 존재 하에, 100~170℃의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 용매가 N-메틸-2-피롤리돈인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탈알킬화제가 브롬화수소산과 무수 아세트산의 혼합물인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 1,3-비스(3-메톡시페녹시)벤젠 1 중량부에 대해 48% 브롬화수소산 1~6 중량부, 예를 들면 2~3 중량부, 및 무수 아세트산 1~6 중량부, 예를 들면 2~3 중량부가 사용되는 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(ii)가 100~115℃의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(iii)에서, 상기 4-니트로프탈로니트릴 대 상기 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠의 몰비가 2~3:1인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(iii)에서, 상기 염기 대 상기 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠의 몰비가 2~3:1인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 염기가 알칼리 또는 알칼리 토금속 카보네이트인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 알칼리 또는 알칼리 토금속 카보네이트가 탄산칼륨인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(iii)가 극성 비양성자성 용매의 존재 하에, 25~80℃의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 용매가 N,N-디메틸포름아미드인 것을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

수득된 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페닐]벤젠이 재결정되고, 재결정 후에 98% 이상의 순도를 가지는 것

을 특징으로 하는 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법.

청구항 27

프탈로니트릴 수지의 제조용으로서의, 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 따른 방법에서 수득된 상기 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페놀시]벤젠의 용도.

청구항 28

1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 3-알콕시할로 방향족 화합물과 반응시켜 하이드록시 종결(hydroxyterminated) 방향족 에테르 올리고머를 생성하는 공정에서 사용되는, 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 방법의 단계(ii)에서 수득되는 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠의 용도.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 3-알콕시할로 방향족 화합물이 3-메톡시브로모벤젠인 공정에서의 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠의 용도.

청구항 30

제28항 또는 제29항에 있어서,

수득된 상기 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머를 4-니트로프탈로니트릴과 반응시켜, n이 4인 상기 식(I)의 비스-프탈로니트릴 모노머를 생성하는 공정에서의 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠의 용도.

청구항 31

제28항에 있어서,

수득된 상기 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머를 3-알콕시할로 방향족 화합물과 반응시켜 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머를 생성하는 공정에서의 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠의 용도.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 3-알콕시할로 방향족 화합물이 3-메톡시브로모벤젠인 공정에서의 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠의 용도.

청구항 33

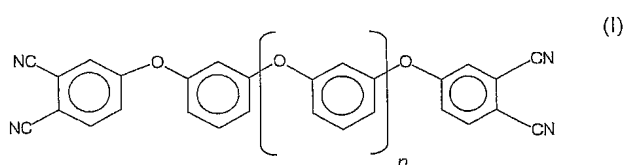
제31항 또는 제32항에 있어서,

수득된 상기 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머를 4-니트로프탈로니트릴과 반응시켜, n이 6인 상기 식(I)의 비스-프탈로니트릴 모노머를 생성하는 공정에서의 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠의 용도.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 올리고페닐 에테르 스페이서 사슬(oligophenyl ether spacer chain)을 가진 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 모노머는 식(I)으로 나타내어진다:



<2>

<3> 보다 구체적으로, 본 발명은 상기 식에서 n이 2인 모노머를 제조하는 새로운 방법에 관한 것이다. 또 다른 측

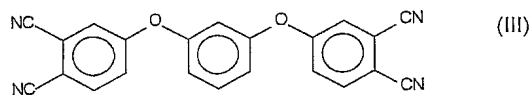
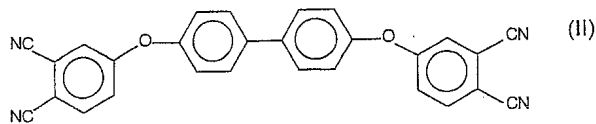
면에서, 본 발명은 본 발명에 따른 방법으로 얻어지는 중간 생성물을, n이 4 또는 6인 식(I)의 비스-프탈로니트릴 모노머를 수득하는 공정에 이용하는 용도에 관한 것이다.

배경 기술

<4> 프탈로니트릴(PN) 수지는 본래 1980년대 초에 미국 해군 연구소에 의해 폴리이미드 수지의 고온 대체물로서 개발되었다. PN 수지는 비스-프탈로니트릴 모노머로부터 유도된 열경화성 물질(thermoset)이다. 이러한 모노머는 경화제의 존재 하에서 트리아진 네트워크를 형성하는 부가방식 반응에서 중합을 일으킨다. 완전 경화된 수지는 양호한 열적, 산화적 안정성을 나타내며, 고온에서 장기간 기계적 성질을 유지한다. 또한, 상기 모노머의 골격 구조를 형성하는 벤젠환은 매우 안정하다. 이러한 성질들의 조합은, 제조되는 복합체가 높은 내화성을 가진다는 것을 의미한다.

<5> 다양한 프탈로니트릴 모노머 및 폴리머가, 다수의 특허 및 특허 출원서에 기재되어 있는데, 그러한 특허 문헌은 일반적으로 프탈로니트릴 모노머의 제조 방법 및 중합 방법을 교시한다. 개시된 모노머는 전형적으로 2개의 프탈로니트릴기를 가지며, 이 2개의 기는 연결되는 스페이서 사슬의 각 단부에 하나씩 존재한다. 상기 모노머는 경화될 수 있고, 그 결과 시아노기들 사이에 가교결합이 일어날 수 있다.

<6> 미국특허 제4,587,325호는 실시예 1 및 5에서, 2개의 비스-프탈로니트릴 모노머, 즉 식(II)의 4,4'-비스(3,4-디시아노페녹시)비페닐 및 식(III)의 1,3-비스(3,4-디시아노페녹시)벤젠을 개시한다:



<7>

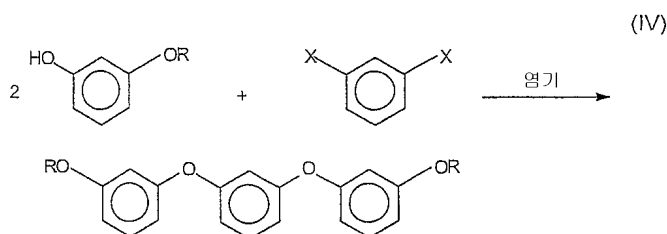
<8> 상기 모노머들은 4-니트로프탈로니트릴을 방향족 디올과 반응시킴으로써 제조되고, 두 모노머 모두는 PN 수지의 제조시 전구체로서 사용될 수 있다. 그러나, 이들 모노머는 처리 온도가 비교적 높고, 모노머의 높은 융점으로 인해 공정 윈도우(processing window)가 좁다는 단점을 가진다. 4,4'-비스(3,4-디시아노페녹시)비페닐의 융점은 약 235℃이고, 1,3-비스(3,4-디시아노페녹시)벤젠의 융점은 약 184℃이다.

<9> 국제 특허출원 공보 WO 03/091312호는, 올리고머계 또는 폴리머계 방향족 에테르 스페이서 사슬을 가진 비스-프탈로니트릴 모노머는 상대적으로 낮은 융점을 가질 것으로 예측되므로 PN 수지에서 더 유용할 것이라고 교시한다. 융점과 경화 온도 사이에 넓은 윈도우를 가진 화합물은 경화 속도 및 경화시의 점도를 제어하기 위해 바람직하다. 상기 열경화성 물질은 또한 말단 프탈로니트릴 모이어티들 사이의 스페이서 사슬이 짧은 시스템에 비해 향상된, 인성(toughness) 및 가공성(processability)과 같은 물리적 성질을 가진다. 일반적으로 인성 및 취성(brittleness)은 가교결합 밀도가 낮을수록 향상된다. 이것은 스페이서 사슬의 길이가 더 긴 PN 모노머를 사용함으로써 달성될 수 있다. 상기 특허 출원서에서, 발명자들은 레조르시놀과 같은 m-디하이드록시 방향족 화합물을 1,3-디브로모벤젠과 같은 m-디할로 방향족 화합물과 반응시킴으로써 형성된 하이드록시 종결(hydroxyterminated) 방향족 에테르 올리고머의 제조에 대한 실시예를 개시한다. 상기 반응은 구리염 및 탄산 세슘의 존재 하에서 울만(Ullmann) 합성법에 의해 실행된다. 방향족 에테르 올리고머의 사슬 길이는 m-디하이드록시 방향족 및 m-디할로 방향족 화합물의 몰비에 의해 조절된다. 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머는 4-니트로프탈로니트릴과 추가로 반응하여 식(I)의 비스-프탈로니트릴 모노머를 형성하는데, 에테르 스페이서 사슬은 이론적으로 2, 4, 6, 또는 8개인 상기 식에서의 n에 대응하여 평균 3, 5, 7 또는 9개의 방향족기를 포함한다.

<10> WO 03/091312에 개시된 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법은 적어도 다음과 같은 단점을 나타낸다. 실시예에서 사용된 반응 조건은 스페이서 사슬 길이가 넓게 분포된 비스-프탈로니트릴 모노머들의 복합 혼합물을 포함하는 생성물을 형성한다. 얻어진 생성물은 또한 산성 수용액으로부터 분리되므로, 하이드록시 및 할로겐 종결 올리고머와 같은 모든 수 불용성 부산물이 생성물에 잔존한다. 이에 따라 경화 단계에서 생성물의 반응을 제어하는 데 큰 어려움이 초래될 수 있다. 따라서, 그러한 혼합물은 향상된 물리적 성질과 함께 양호한 열적 및 산화적 안정성이 요구되는 PN 수지용 전구체로서는 바람직하지 않다.

발명의 상세한 설명

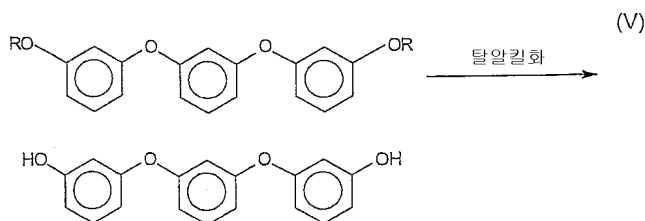
- <11> 올리고머계 방향족 에테르 스페이서 사슬을 가진 고순도의 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법에 대한 요구가 있는 것으로 밝혀졌다. 본 발명은 예상치 않게, n이 2인 상기 식(I)의 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조 방법으로서 예를 들면 98%보다 높은 고순도의 생성물을 생성하는 새로운 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:
- <12> i) 구리염 및 리간드를 포함하는 촉매 조성물 및 염기의 존재 하에서 3-알콕시페놀과 m-디할로벤젠을 반응시켜 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 수득하는 단계,
- <13> ii) 단계(i)에서 수득한 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 탈알킬화제(dealkylating agent)와 반응시켜 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 수득하는 단계, 및
- <14> iii) 단계(ii)에서 수득한 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 염기의 존재 하에서 4-니트로프탈로니트릴과 반응시켜 식(I)로 나타내어지는 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페녹시]벤젠을 수득하는 단계.
- <15> 본 발명에 따른 방법의 단계(i)에서 3-알콕시페놀은 m-디할로벤젠과 반응하여 하기 반응 스킴(IV)에 예시된 바와 같이 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 형성한다:



- <16>
- <17> 상기 식에서, R은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸기와 같은 저급 알킬기, 또는 벤질기와 같은 알킬아릴기이고, X는 브롬 또는 요오드와 같은 할로겐이다. 따라서, 상기 알콕시는 바람직하게는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 또는 벤질옥시와 같은 아릴알콕시이고, 상기 할로는 마찬가지로 요오드 또는 브로모인 것이 바람직하다. 상기 3-알콕시페놀은, 본 발명의 바람직한 실시예에서, 3-메톡시페놀이고, 상기 m-디할로벤젠은 마찬가지로 1,3-디브로모벤젠인 것이 바람직하다. 적합한 물비는, 예를 들면, m-디할로벤젠 1몰에 대해 3-알콕시페놀 2~3몰이다. 본 발명의 실시예에서, 상기 반응은 디메틸 설펝사이드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및/또는 N-메틸-2-피롤리돈과 같은 하나 이상의 극성 비양성자성 용매(aprotic solvent)의 존재 하에서 수행된다. 가장 바람직한 용매는 N-메틸-2-피롤리돈이다. 상기 반응은 염기와 촉매를 사용하는 Ullmann 에테르 합성법으로서 실행된다. 적합한 염기는 알칼리 및 알칼리 토금속 비카보네이트, 카보네이트, 하이드록사이드 및 알코올레이트이다. 카보네이트가 일반적으로 바람직한 염기이고, 가장 바람직한 카보네이트는 탄산칼륨이다. 염기의 적합한 양은 반응 매질에 존재하는 3-알콕시페놀 1몰에 대해 0.5~2몰이다. 촉매는 Ullmann 에테르 촉매로서, 예를 들면 구리염과 같은 금속염이다. 가장 바람직한 구리염은 요오드화구리(I) 및/또는 브롬화구리(I)이다. 또 다른 적합한 구리 화합물로는, 제한되지는 않지만, 염화구리(I), 브롬화구리(II), 황산구리(II) 및 아세트산구리(II)가 포함된다. 촉매의 적합한 양은 일반적으로 상기 m-디할로벤젠의 물을 기준으로 계산했을 때 0.1~10 몰%, 예를 들면 0.5~2 몰% 범위 내이다. 상기 반응의 활성도는 예를 들면 구리염을 반응 매질 중에 더 잘 용해되도록 적절한 리간드를 첨가함으로써 더욱 향상될 수 있다. 구리 촉매화 Ullmann 에테르 합성 용으로 몇 가지 효과적인 리간드가 개발되었는데, 그 예로는 지방족 디아민, 1,10-페난트롤린 및 그의 유도체, 비텐테이트 및 모노텐테이트 포스핀, 아미노산 유도체 및 2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디온 등이다. 특히 N,N-디메틸글리신은 본 발명의 단계(I)의 반응 조건 하에서 효과적인 리간드인 것으로 입증되었다. 리간드의 적합한 양은 상기 m-디할로벤젠의 물 기준으로 계산했을 때 0.3~20 몰%, 예를 들면 1~6 몰%이다.
- <18> 상기 단계(i)의 전형적인 과정은 다음과 같이 기술될 수 있다:
- <19> 3-메톡시페놀과 같은 3-알콕시페놀을 반응 용기에 넣는다. N-메틸-2-피롤리돈과 같은 용매를 상기 반응제 및 생성물을 용해하기에 충분한 양 이상의 양으로 첨가한다. 탄산칼륨과 같은 염기를 예를 들면 3-알콕시페놀 1몰에 대해 0.5~2몰 범위로 첨가하고, 반응 중에 형성되는 물을 공비혼합 방식으로 제거할 수 있도록 최종적으로 톨루엔과 같은 적합한 용매를 충분한 양으로 상기 혼합물에 첨가한다. 가장 바람직하게는, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스의 스트림을 반응 용기로 통과시킨다. 온도를 130~170℃로 상승시켜 톨루엔-물 공비혼합물을 증류 제거한다. 반응 혼합물을 130~170℃에서 1~4시간 동안 유지하여 나머지 물과 톨루엔을 증류 제거한다.

3-알콕시페놀 1몰에 대해, 1,3-디브로모벤젠과 같은 m-디할로벤젠 0.3~0.5몰을 첨가한 다음, m-디할로벤젠의 몰을 기준으로 계산하여 요오드화구리(I)와 같은 촉매 0.5~2 몰%, 및 N,N-디메틸글리신과 같은 리간드 1~6 몰%를 첨가한다. 반응 혼합물을 100~160℃에서 5~24시간 동안 또는 반응이 완결될 때까지 교반한다. 20~40℃로 냉각한 후, 톨루엔과 같은 적합한 용매를 첨가한 다음, 혼합물로부터 무기염을 여과한다. 여과액을 먼저 10% NaOH와 같은 수계 염기로 세척한 다음, 물로 세척하고 최종적으로 1% NaCl 수용액으로 세척한다. 계속해서, 60~100℃에서 예를 들면 30 mbar의 진공 하에서 증류함으로써 용매/물을 제거하여 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 얻고, 이것을 추가로 정제하거나, 적합한 경우에는 정제하지 않고 단계(ii)에서 사용한다.

<20> 상기 단계(i)에서 수득한 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 본 발명에 따른 방법의 단계(ii)에서, 하기 반응 스킴(V)에 예시한 바와 같이 탈알킬화하여 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 얻는다:



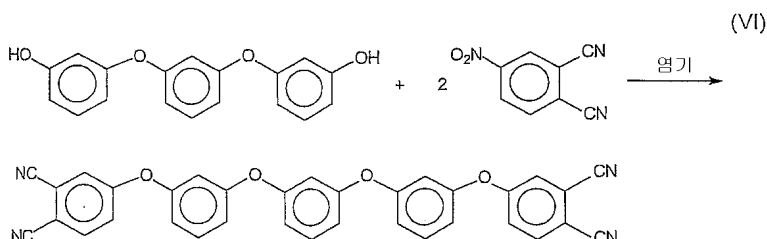
<21>

<22> 상기 식에서, R은 앞에 기재한 것과 동일하다. 문헌에 따르면, 알킬아릴 에테르의 분열(cleaving)에 유용한 반응제로는 매우 다양한 것들이 있으며, 그 예를 들면 무수 술폰산, N-메틸-2-피롤리돈 중의 NaS, 디메틸 설폭사이드 중의 NaCN, AlBr₃, AlCl₃, BBr₃, BCl₃ 및 48% HBr과 H₂ 및 벤질 에테르용 Pd/C 등이다. 스킴(V)에 제시된 바와 같은 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 탈알킬화하는 적합한 방법은, 제한되지는 않지만, 분열제로서 48% 브롬화수소산 및 아세트산의 혼합물을 사용하는 것이다. 아세트산은 혼합물의 수분 함량을 감소시켜 반응 속도를 증가시키기 위해 무수물로서 첨가하는 것이 바람직하다. 48% 브롬화수소산 및 무수 아세트산의 적합한 양은, 존재하는 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠 1 중량부에 대해 1~6 중량부, 예를 들면 2~3 중량부이다.

<23> 상기 단계(i)의 전형적인 과정은 다음과 같이 기술될 수 있다:

<24> 본 발명의 단계(i)에서 얻어진 1,3-비스(3-메톡시페녹시)벤젠과 같은 1,3-비스(3-알콕시페녹시)벤젠을 상기 에테르 올리고머 1 중량부에 대해 48% 브롬화수소산 2~3 중량부와 혼합하고, 그 혼합물을 80~100℃로 가열한다. 계속해서, 상기 에테르 올리고머 1 중량부에 대해 무수 아세트산 2~3 중량부를 80~100℃에서 10~60분 동안에 상기 반응 혼합물에 첨가한다. 반응 혼합물을 100~115℃에서 4~20시간 동안 또는 반응이 완결될 때까지 교반한다. 20~40℃로 냉각한 후, 물 및 메틸 이소부틸 케톤과 같은 적합한 용매를 첨가한다. 20~40℃에서 교반한 후 상을 분리하고, 유기층을 물로 세척한다. 최종적으로 유기층을 60~100℃에서, 예를 들면, 30 mbar의 진공 하에서 증발시켜 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 얻고, 이것을 추가로 정제하거나, 적합한 경우에는 정제하지 않고 단계(iii)에서 사용한다.

<25> 상기 단계(ii)에서 수득한 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 본 발명에 따른 방법의 단계(iii)에서, 하기 반응 스킴(VI)에 예시한 바와 같이 4-니트로프탈로니트릴과 반응시켜 1,3-비스[3-(3,4-디시아노-페녹시)페녹시]벤젠을 얻는다:



<26>

<27> 페닐 에테르 스페이서 사슬을 구비한 비스-프탈로니트릴 모노머는 전형적으로, 하이드록시 종결 방향족 에테르 및 4-니트로프탈로니트릴을 용매 중에 용해하고, 염기의 존재 하에서 가열함으로써 제조된다. 상기 반응은 디메틸 설폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 또는 N-메틸-2-피롤리돈과 같은 극성 비양성자성 용매 중에서 수행된다. 적합한 염기는 알칼리 및 알칼리 토금속 비카보네이트, 카보네이트, 하이드록사이드 및 알코올레이트이다. 카보네이트가 바람직한 염기이고, 가장 바람직한 카보네이트는 탄산칼륨이다. 4-니트로프탈로니트릴 및 상기 염기의 적합한 양은 반응 매질에 존재하는 3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠 1몰에 대

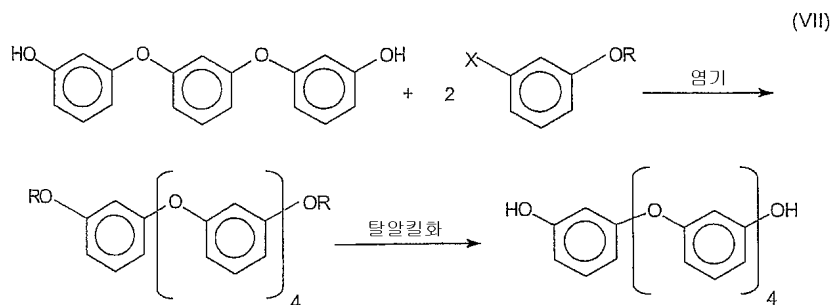
해 2~3몰이다.

<28> 상기 단계(iii)의 전형적인 과정은 다음과 같이 기술될 수 있다:

<29> 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠을 반응제와 생성물을 용해하기에 충분한 양 이상의 양으로 N,N-디메틸포름아미드와 같은 용매와 혼합한다. 계속해서, 4-니트로프탈로니트릴 및 탄산칼륨과 같은 염기를, 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠 1몰에 대해 2~3몰의 비율로 첨가한다. 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스의 스트림을 반응 용기로 통과시킨다. 온도를 25~80℃로 상승시키고, 3~12시간 동안 또는 반응이 완결될 때까지 유지시킨다. 고온의 반응 혼합물을 여과하여 무기염을 제거한다. 혼합물로부터 목표로 하는 생성물을 침전시키기에 충분한 양 이상의 양으로, 메탄올과 같은 적합한 침전제를 여과액에 첨가한다. 이어서, 생성물이 결정화될 때까지, 예를 들면 -10~30℃의 온도에서 혼합물을 교반한다. 고체 생성물을 포집하고 메탄올과 같은 적합한 용매로 세척한다. 얻어진 조생성물(crude product)은 적합한 용매, 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드와 메탄올의 혼합물 중에서 재결정시켜 추가로 정제함으로써, 순도가 예를 들어 >98%인 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페녹시]벤젠을 수득한다.

<30> 본 발명의 신규 방법에 의하면, 약 120℃의 용점을 가진 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페녹시]벤젠과 같은 고순도의 비스-프탈로니트릴 모노머를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법은 적어도 다음과 같은 이점을 제공한다: (1) 예컨대 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페녹시]벤젠을 기재로 하는 PN 수지 시스템은 이렇게 비교적 낮은 용점을 가지므로, 식(II) 및 (III)에 개시된 4,4'-비스(3,4-디시아노페녹시)비페닐 및 1,3-비스(3,4-디시아노페녹시)벤젠과 같은 PN 수지를 기재로 하는 수지 시스템에 비해 더 낮은 공정 온도 및 더 넓은 공정 윈도우를 나타내고, (2) 생성물의 순도가 높기 때문에, 경화 단계에서의 반응 제어의 어려움은 실질적으로 감소되거나, 경우에 따라서는 완전 해소될 수 있다.

<31> 또한, 상기 단계(II)에서 얻어지는 중간체인 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠은, 하기 반응 스킴(VII)에 예시하는 바와 같이, 3-알콕시할로 방향족 화합물을 사용한 Ullmann 에테르 반응 및 탈알킬화에 의해, 훨씬 더 긴 올리고페닐 에테르 스페이서 사슬을 가진 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머를 제조하는 데 유용하다:



<32>

<33> 상기 식에서, R 및 X는 앞에서 정의한 것과 동일한 것이면 적합하다. 적합한 3-알콕시할로 방향족 화합물의 예는 3-메톡시브로모벤젠이다. 다른 바람직한 반응제, 염기, 탈알킬화제 및 반응 조건 등은 앞에서 개시한 바와 같다. 얻어지는 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머는 4-니트로프탈로니트릴과 더욱 반응을 진행하여, n이 4인 식(I)의 비스-프탈로니트릴 모노머를 생성하도록 할 수 있다. 얻어지는 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머는 또한 상기 3-알콕시할로 방향족 화합물과의 제2 반응 및 제2 탈알킬화를 통해 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머를 생성한 다음, 4-니트로프탈로니트릴과의 반응에 의해 n이 6인 식(I)의 비스-프탈로니트릴 모노머를 생성하도록 할 수 있다.

<34> 얻어지는 하이드록시 종결 방향족 에테르 올리고머는 물론 상기 3-알콕시할로 방향족 화합물과 반응하기 전에 상기 3-알콕시할로 방향족 화합물과의 반응 및 탈알킬화 공정을 반복적으로 거칠 수 있으며, 최종적으로 4-니트로프탈로니트릴과의 반응 후, n이 8, 10, 12 등인 식(I)의 비스-프탈로니트릴 모노머를 생성할 수 있다.

실시예

<35> 추가적 노력을 기울이지 않고도, 당업자는 이상과 같은 설명을 이용하여 본 발명을 충분히 활용할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서, 이하의 바람직한 실시예는 단지 예시적인 것이며, 결코 본 개시 내용의 잔여 부분을 제한하는 것으로 해석해서는 안될 것이다. 이하에서, 실시예 1 내지 3은 본 발명의 방법 중 단계(i) 내지 (iii)의 실시예에 따른 비스-프탈로니트릴 모노머의 제조에 관한 것이다.

<36> 실시예 1

<37> 3-메톡시페놀 64.8g, N-메틸-2-피롤리돈 60ml, 탄산칼륨 72.2g, 및 톨루엔 100ml를, 온도계, 기계식 교반기, 증류 기구 및 질소 입구를 구비한 500ml 용량의 3구 반응용 플라스크에 넣었다. 질소 기류를 상기 용기로 통과시켰다. 상기 혼합물을 150℃로 가열하고, 톨루엔-물의 공비혼합물을 혼합물로 증류 제거했다. 반응중에 형성되는 물과 잔여 톨루엔을 증류 제거하면서 150℃에서 2시간 동안 교반을 계속했다. 140℃로 냉각한 다음, 1,3-디브로모벤젠 51.4g, 요오드화구리(I) 0.40g 및 N,N-디메틸글리신 0.66g을 반응 혼합물에 첨가했다. HPLC 분석에 의해 반응이 완결된 것으로 나타날 때까지 140℃에서 11시간 동안 교반을 계속했다. 반응 혼합물을 20~25℃로 냉각하고, 톨루엔 200ml를 첨가한 다음, 무기염을 제거하기 위해 여과했다. 여과 케익을 톨루엔으로 40ml씩 2회 세척하고, 세척액을 여과액과 합쳤다. 이 여과액에 10% NaOH 수용액 200ml를 첨가하고, 혼합물을 15분간 교반한 다음 층분리시켰다. 유기층을 물 200ml로 세척하고, 최종적으로 1% NaCl 수용액 200ml로 세척했다. 마지막으로, 80~85℃에서 20 mbar 진공 하의 증발에 의해 유기층으로부터 톨루엔을 제거하여 1,3-비스(3-메톡시페녹시)벤젠 66.9g을 적색을 띤 오일로서 수득했다.

<38> 실시예 2

<39> 실시예 1에서 얻어진 1,3-비스(3-메톡시페녹시)벤젠 65.8g 및 48% 브롬화수소산 170g을, 온도계, 기계식 교반기 및 응축기를 구비한 1000ml 용량의 3구 반응용 플라스크에 넣었다. 혼합물을 90℃로 가열하고 무수 아세트산 162g을 90~105℃에서 적하 깔때기를 이용하여 20분 이내에 첨가했다. HPLC 분석에 의해 반응이 완결된 것으로 나타날 때까지 105~111℃에서 10시간 동안 교반을 계속했다. 반응 혼합물을 20~25℃로 냉각하고, 물 200ml 및 메틸 이소부틸 케톤 150ml를 가했다. 혼합물을 15분간 교반한 다음 층분리시켰다. 메틸 이소부틸 케톤층을 물 200ml로 세척하고, 80~85℃에서 20 mbar 진공 하에 건조될 때까지 증발시켜 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠 63.3g을 적색을 띤 점성 오일로서 수득했다.

<40> 실시예 3

<41> 실시예 2에서 얻어진 1,3-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠 62.2g, N,N-디메틸포름아미드 160ml, 4-니트로프탈로니트릴 70g 및 탄산칼륨 70g을, 온도계, 기계식 교반기, 응축기 및 질소 입구를 구비한 500ml 용량의 3구 반응용 플라스크에 넣었다. 질소 기류를 상기 용기로 통과시켰다. 상기 혼합물을 58~60℃로 가열하고, HPLC 분석에 의해 반응이 완결된 것으로 나타날 때까지 상기 온도에서 5시간 동안 교반을 계속했다. 상기 온도에서 반응 혼합물을 여과하여 무기염을 제거하고, 여과 케익을 N,N-디메틸포름아미드로 30ml씩 2회 세척했다. 세척액을 여과액과 합치고 메탄올 800ml를 가했다. 이어서, 생성물이 결정화될 때까지 상기 혼합물을 20~25℃에서 교반했다. 0~5℃로 냉각한 다음, 흡입 여과에 의해 고체 생성물을 포집하고 메탄올로 세척했다. 조생성물을 메탄올 180ml와 N,N-디메틸포름아미드 80ml의 혼합물로부터 재결정시키고, 60℃에서 건조하여 1,3-비스[3-(3,4-디시아노페녹시)페놀시]벤젠 47.9g을 옅은 갈색의 분말로서 수득했다. 얻어진 생성물은 118~122℃의 융점 및 98.6%의 순도(HPLC)를 나타냈다.