[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 51/567

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98802209.5

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1124249C

[22] 申请日 1998.12.1 [21] 申请号 98802209.5

[30] 优先权

[32] 1997.12.2 [33] JP [31] 331456/1997

[32] 1998.5.7 [33] JP [31] 124937/1998

[86] 国际申请 PCT/JP98/05390 1998.12.1

[87] 国际公布 WO99/28287 英 1999.6.10

[85] 进入国家阶段日期 1999.8.2

[71] 专利权人 玛奈克股有限公司

地址 日本广岛县

[72] 发明人 坂田纯一 井上进介 门野晋一

[56] 参考文献

JP55127343A 1980.10.02 C07C51/36

US5021168A 1991.06.04 C07D307/89

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

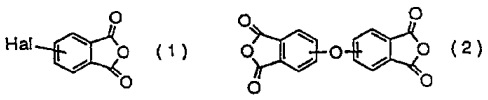
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 制备氧基－二邻苯二甲酸酐的方法

[57] 摘要

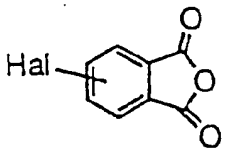
公开了一种制备氧基－二邻苯二甲酸酐的方法，它包括，使由式(1)代表的卤代－邻苯二甲酸酐，其中 Hal 代表 F、Cl、Br 或 I，与选自碳酸锂、碳酸钠、碳酸镁和碳酸钙的碳酸盐在溶剂中反应，制备出由式(2)代表的氧基－二邻苯二甲酸酐。



ISSN1008-4274

1. 一种制备氧基-二邻苯二甲酸酐的方法，它包括

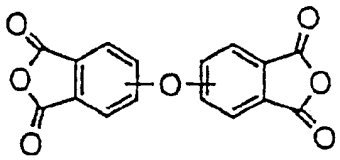
使由式(1)代表的卤代-邻苯二甲酸酐：



(1)

其中 Hal 代表 F、Cl、Br 或 I，

在作为相转移催化剂的一种鏻盐或锍盐存在下、与选自碳酸锂、碳酸钠、碳酸镁和碳酸钙的碳酸盐在溶剂中反应，碳酸盐相对于卤代－邻苯二甲酸酐的摩尔比为 0.5－0.4，制备出由式(2)代表的氧基-二邻苯二甲酸酐：



(2)

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的碳酸盐是直径为 50-750 微米的颗粒状碳酸钠或碳酸锂。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的反应是在作为共催化剂的碱金属碘化物或氟化物存在下进行的。

4. 根据权利要求 2 的方法，其中所述的反应是在作为共催化剂的碱金属碘化物或氟化物存在下进行的。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中所述的碱金属碘化物选自碘化锂、碘化钠和碘化钾。

6. 根据权利要求 4 的方法，其中所述的碱金属碘化物选自碘化锂、碘化钠和碘化钾。

7. 根据权利要求 5 的方法，其中所述的碱金属氟化物选自氟化

锂、氟化钠和氟化钾。

8. 根据权利要求 6 的方法，其中所述的碱金属氟化物选自氟化锂、氟化钠和氟化钾。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法，其中所述的反应是在 170-260℃的温度下进行的。

制备氧基-二邻苯二甲酸酐的方法

发明领域

本发明涉及制备氧基-二邻苯二甲酸酐的方法。氧基-二邻苯二甲酸酐是通过与各种二胺(类)反应而制备聚酰亚胺的重要起始原料。

背景技术

在文献中业已描述过各种制备氧基-二邻苯二甲酸酐的方法。很早以前，MARVEL等曾建议过一种以四甲基苯基醚的氧化反应为基础的方法(《美国化学学会杂志》80，1197-(1955))。因为它采用高毒性的高锰酸钾作为氧化剂，因此该氧化反应从工业制备的角度来看是不适合的。再者，在日本未审专利公开JP-A-122738/1978中，描述了一种通过使卤代邻苯二甲酸酐与烧碱在极性溶剂中反应、获得氧基-二邻苯二甲酸酐的方法，但通过这种反应获得的收率极其低。日本未审专利公开JP-A-136246/1980和127343/1980描述了一种通过硝基邻苯二甲酸酐与亚硝酸钠和碳酸盐在极性溶剂中反应、制备氧基-二邻苯二甲酸酐的方法。因为在反应期间产生有害的副产物一氧化氮，因此这些方法极少用于工业生产的目的。

在日本未审专利公开JP-A-96183/1988中，揭示了一种通过卤代-邻苯二甲酸酐与碳酸钾和氟化钾或氟化铯在极性溶剂中反应、制备氧基-二邻苯二甲酸酐的方法。然而，此方法是以水参与的反应为基础的，并且因为由于有水的存在而造成低的反应率，因而它不能提供充分的收率。

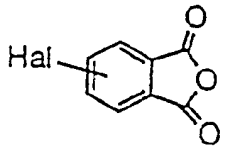
日本未审专利JP-A-50071/1991揭示了一种通过在碳酸钾存在下将羟基-邻苯二甲酸酐和卤代-邻苯二甲酸酐脱去卤化氢、获得氧基-二邻苯二甲酸酐的方法。然而，此方法需要通过将卤代-邻苯二甲酸酐水解而制备羟基-邻苯二甲酸酐，因此不能说它是一种具有工

业化优点的制备方法。

在日本未审专利 JP-A-254673/1989 中，揭示了一种通过卤代-邻苯二甲酸酐与碳酸钾在氟化钾催化剂存在下直接制备氧基-二邻苯二甲酸酐的方法。此方法需要仔细搅拌，因为此方法是以净(neat)反应或其相似反应为基础的，因此它难于使反应率稳定。此外，在此方法中，只限于使用碳酸钾，且当在此方法中使用另一种碳酸盐如碳酸钠来代替碳酸钾时，反应物呈高粘度，因为反应物未呈现出充分的可流动性，因而反应不能完全。

发明概述

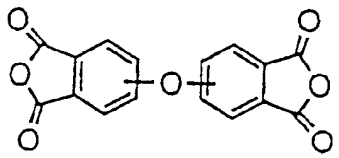
本发明涉及一种制备氧基-二邻苯二甲酸酐的方法，它包括，使由式(1)代表的卤代-邻苯二甲酸酐:



(1)

其中 Hal 代表 F、Cl、Br 或 I，

与选自碳酸锂、碳酸钠、碳酸镁和碳酸钙的碳酸盐在溶剂中反应，制备出由式(2)代表的氧基-二邻苯二甲酸酐:



(2)

优选实施方案描述

根据本发明，可以通过在反应中采用不为碳酸钾的碳酸盐和溶剂制备出氧基-二邻苯二甲酸酐。碳酸盐的形状可以是粉末或颗粒，且优选的是，使用颗粒状碳酸盐导致反应更有效。例如，已发现，当采用通常称作“苏打灰”(soda ash)的颗粒状碳酸钠时，可以以 90 % 的反应率获得产物。

可以采用的碳酸盐选自碳酸锂、碳酸镁和碳酸钙，且优选碳酸

钠。当反应是在采用碳酸钾的溶剂中进行时，因为反应不完全，因此不能提供预定的反应率。可以采用于本发明方法中的碳酸盐的形状可以是粉状或颗粒状，且优选是直径优选为 50-750 微米、且更优选为 150-750 微米的颗粒状碳酸盐。从收率的角度来考虑，碳酸盐与卤代-邻苯二甲酸酐的摩尔比有利地是在大约 0.5 附近，且优选摩尔比是 0.5-0.4。

进行本发明方法时，反应温度通常是在 170-260℃的范围内。可采用的催化剂是能够耐受此温度的鏻盐 - 或锍盐相转移催化剂。这些催化剂可以包括例如三苯基膦、四苯基溴化鏻、四丁基氯化鏻、三乙基碘化锍、三苯基溴化锍等。以卤代-邻苯二甲酸酐为基准，催化剂的用量按重量计是 0.1-10%，优选是按重量计 0.3-5%。再者，使用碱金属碘化物或碱金属氟化物作为共催化剂将使反应性提高，且还提供产物几乎无颜色的优点。可采用的碱金属碘化物包括碘化锂、碘化钠、碘化钾等，而可采用的碱金属氟化物包括氟化锂、氟化钠、氟化钾等。以卤代-邻苯二甲酸酐为基准，可采用的共催化剂的用量按重量计为 0.05-5%，优选按重量计 0.1-2%。

在反应中可采用溶剂。意欲采用的溶剂必须具有接近于反应温度(170-260℃)的沸点，且在反应中不沉淀。例如可以采用多氯苯如 1,2-二氯苯和 1,2,4-三氯苯，多氯甲苯如 1,2-二氯甲苯。也可以采用脱水了的共沸溶剂，例如环丁砜。以卤代-邻苯二甲酸酐为基准，意欲采用的用量按重量计为 50-600%，优选按重量计为 100-200%。

为了分离氧基-二邻苯二甲酸酐，接下来将所得的滤液冷却，获得氧基-二邻苯二甲酸酐。如果需要，滤液可以浓缩，使收率增加。当采用环丁砜时，在让滤液于水中分散后，使沉淀出的氧基-二邻苯二甲酸酐进行固-液分离。所得的氧基-二邻苯二甲酸通过加热或采用乙酸酐闭环，获得氧基-二邻苯二甲酸酐。

根据本发明的方法，由于反应是在溶剂存在下进行的，因而与净反应相比，难于产生树脂组分且不上色，因此，本发明方法可以节

省用于脱色和纯化的时间和劳力。因此可以获得优选在电子材料用途中所需的高纯度的氧基-二邻苯二甲酸酐，

实施例

实施例 1

将 90.8g (0.4mol) 4-溴-邻苯二甲酸酐和 150g 1,2-二氯甲苯装入反应器中，并在 210℃下加热。之后，用 90 分钟的时间，间断地向反应器中加入直径为 200-500 微米的 21.2g (0.20mol)颗粒状碳酸钠、4.5g (0.011mol)四苯基溴化鏻和 2.1g (0.013mol)碘化钾，接着在加入后搅拌 3 小时。高效液相色谱测试表明，反应率(收率)为 90%。将反应产物冷却到 150℃，接着热过滤。在将滤液冷却后，分离出 4-氧基-二邻苯二甲酸酐(量: 50.9g(收率: 80.2%)。如果需要将产物纯化，则可采用乙酸来洗涤。

实施例 2

将 73.0g (0.40mol) 3-氯-邻苯二甲酸酐和 200g 1,2,4-三氯苯装入反应器中，并在 220℃下加热。之后，用 90 分钟的时间，间断地向反应器中加入直径为 200-500 微米的 14.8g (0.20mol)颗粒状碳酸锂、3.5g (0.015mol)三乙基碘化锍和 1.8g (0.031mol)氟化钾，接着在加入后搅拌 4 小时。高效液相色谱测试表明，收率为 88%。将反应产物冷却到 150℃，接着热过滤。在将滤液冷却后，分离出 3-氧基-二邻苯二甲酸酐(量: 49.6g(收率: 79.9%)。如果需要将产物纯化，则可采用乙酸来洗涤。

实施例 3

将 90.8g (0.4mol) 4-溴-邻苯二甲酸酐和 150g 脱水了的环丁砜装入反应器中，并在 200℃下加热。之后，用 90 分钟的时间，间断地向反应器中加入直径为 200-500 微米的 21.2g (0.20mol)颗粒

状碳酸钠、4.5g (0.011mol)三苯基膦和2.1g (0.013mol)碘化钾，接着在加入后搅拌4小时。高效液相色谱测试表明，收率为85%。将反应产物冷却到150℃，接着热过滤。在将滤液冷却后，加入500ml 5%乙酸水溶液中，接着在90℃下加热搅拌2小时，以使氧基-二邻苯二甲酸酐开环，获得一种四羧酸。冷却后，将产物进行固-液分离，接着使所得的氧基-二邻苯二甲酸通过在20g 1,2-二氯苯中在220℃下加热3小时来闭环。氧基-二邻苯二甲酸的闭环完毕时，体系的状态由白色混浊液变成透明与微混浊之间的状态。在热过滤产物后，将滤液冷却，接着分离出4-氧基-二邻苯二甲酸酐(量: 49.0g(收率: 79.0%)。如果需要将产物纯化，则可采用乙酸来洗涤。

对比实施例1

在与实施例1相同的条件下进行反应，不同的是，用直径为200-500微米的颗粒状碳酸钾代替颗粒状碳酸钠。4-氧基-二邻苯二甲酸酐的收率为37.1%。

因此，与采用碳酸钾在溶剂中的反应相比，本发明方法以更高收率和更简单的反应提供氧基-二邻苯二甲酸酐。