

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4056194号
(P4056194)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int. Cl. F 1
CO8G 69/04 (2006.01) CO8G 69/04
CO8G 69/28 (2006.01) CO8G 69/28
CO8G 73/10 (2006.01) CO8G 73/10

請求項の数 33 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-87495 (P2000-87495)
 (22) 出願日 平成12年3月27日(2000.3.27)
 (65) 公開番号 特開2001-270939 (P2001-270939A)
 (43) 公開日 平成13年10月2日(2001.10.2)
 審査請求日 平成16年9月28日(2004.9.28)

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100107984
 弁理士 廣田 雅紀
 (72) 発明者 石原 一彰
 愛知県江南市般若町東山78
 (72) 発明者 山本 尚
 愛知県名古屋市昭和区山手通1丁目17番
 地の1
 審査官 中川 淳子

最終頁に続く

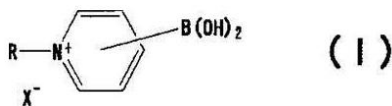
(54) 【発明の名称】 カルボン酸とアミンを用いたアミド縮合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒として一般式(Ⅰ)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩を用いることを特徴とするアミド縮合物の製造方法。

【化1】

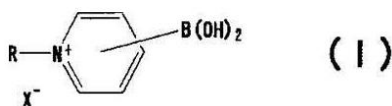


(式中、RはC1～4のアルキル基を示し、Xはハロゲン元素を示す。)

【請求項2】

カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒として一般式(Ⅰ)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩、又はそれらの反応物を用いることを特徴とするアミド縮合物の製造方法。

【化2】



(式中、RはC 1 ~ 4のアルキル基を示し、Xはハロゲン元素を示す。)

【請求項 3】

一般式 (I) で表される N - アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N - メチルピリジニウムホウ酸塩であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 4】

一般式 (I) で表される N - アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N - メチル - 4 - ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを特徴とする請求項 3 記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 5】

テトラアリアルホウ酸塩が、テトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ酸塩であることを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

10

【請求項 6】

テトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ酸塩が、テトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩であることを特徴とする請求項 5 記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 7】

カルボン酸とアミンとがそれぞれ多価カルボン酸と多価アミンであり、縮合物が縮合重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 8】

縮合重合体、ポリアミド、ポリイミド又はポリアミドイミドであることを特徴とする請求項 7 記載のアミド縮合物の製造方法。

20

【請求項 9】

多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せからなり、縮合重合体、ポリアミドであることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 10】

芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンであることを特徴とする請求項 9 記載のアミド縮合物の製造方法。

30

【請求項 11】

芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとが、テレフタル酸と p - フェニレンジアミンであることを特徴とする請求項 10 記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 12】

芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せが、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンであることを特徴とする請求項 9 記載のアミド縮合物の製造方法。

40

【請求項 13】

脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとが、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンであることを特徴とする請求項 12 記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 14】

多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族ジアミンからなり、縮合重合体、ポリイミドであることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 15】

多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族トリカルボン酸と芳香族ジアミンからなり、縮合重合体、ポリアミドイミドであることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のアミド縮合物

50

の製造方法。

【請求項 16】

溶媒が極性溶媒であることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 17】

溶媒が、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒であることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 18】

極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒として、極性溶媒が 30 ~ 50 重量% 混合されている混合溶媒を用いることを特徴とする請求項 17 記載のアミド縮合物の製造方法。

10

【請求項 19】

極性溶媒が、N - メチルピロリジノン、N - ブチルピロリジノン、クレゾールから選ばれる 1 又は 2 以上の溶媒であることを特徴とする請求項 16 ~ 18 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 20】

非極性溶媒が、トルエン、キシレン、メシチレン、ペンタメチルベンゼン、m - ターフェニルから選ばれる 1 又は 2 以上の溶媒であることを特徴とする請求項 17 ~ 19 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 21】

反応が、脱酸素雰囲気下で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

20

【請求項 22】

反応が、アルゴン雰囲気下で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 21 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 23】

反応が、200 ~ 300 で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 22 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項 24】

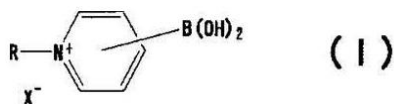
反応が、150 ~ 200 で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 22 のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

30

【請求項 25】

一般式 (I) で表される N - アルキルピリジニウムホウ酸塩を有効成分として含有することを特徴とするアミド縮合用触媒。

【化 3】



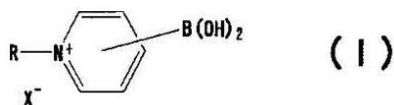
(式中、R は C 1 ~ 4 のアルキル基を示し、X はハロゲン元素を示す。)

【請求項 26】

一般式 (I) で表される N - アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩、又はそれらの反応物を有効成分として含有することを特徴とするアミド縮合用触媒。

40

【化 4】



(式中、R は C 1 ~ 4 のアルキル基を示し、X はハロゲン元素を示す。)

【請求項 27】

一般式 (I) で表される N - アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N - メチルピリジニウムホウ酸塩であることを特徴とする請求項 25 又は 26 記載のアミド縮合用触媒。

【請求項 28】

50

一般式 (I) で表される N - アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N - メチル - 4 - ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを特徴とする請求項 2 7 記載のアミド縮合用触媒。

【請求項 2 9】

テトラアリアルホウ酸塩が、テトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ酸塩であることを特徴とする請求項 2 6 ~ 2 8 のいずれか記載のアミド縮合用触媒。

【請求項 3 0】

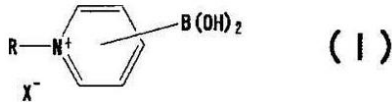
テトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ酸塩が、テトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩であることを特徴とする請求項 2 9 記載のアミド縮合用触媒。

10

【請求項 3 1】

一般式 (I) で表されることを特徴とする N - アルキルピリジニウムホウ酸塩。

【化 5】



(式中、R は C 1 ~ 4 のアルキル基を示し、X はハロゲン元素を示す。)

【請求項 3 2】

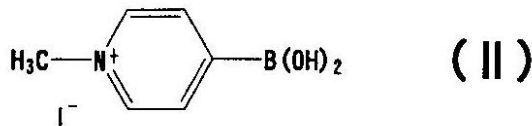
一般式 (I) 中における R がメチル基であることを特徴とする請求項 3 1 記載の N - アルキルピリジニウムホウ酸塩。

20

【請求項 3 3】

式 (II) で表されることを特徴とする N - メチル - 4 - ピリジニウムホウ酸ヨウ化物。

【化 6】



30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アミド縮合物、特にポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドからなる縮重合物の製造方法に係り、さらに詳しくは、N - アルキルピリジニウムホウ酸塩、又は N - アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩とからなるアミド縮合触媒を用いて、多価アミンと多価カルボン酸の混合物等を溶媒中で反応させるポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等のアミド縮合物の製造方法や、N - アルキルピリジニウムホウ酸塩、又は N - アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩を有効成分とするアミド縮合用触媒や、新規な N - アルキルピリジニウムホウ酸塩化合物に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

ポリアミド主鎖にアミド結合を有し、耐摩擦性、弾性、耐薬品性、染色性に優れており繊維材料として大量に使用され、また、機械的性質、耐摩耗性、耐熱性、耐油性に優れ、摩擦係数が小さいため、種々の機械部品や電機部品に使われる他、フィルムとしても使用されている。ポリイミドは主鎖にイミド結合を有する最も耐熱性に優れたプラスチックの一つであり、航空機、輸送機器、電気・電子機器などにおいて信頼性が重要視される部品に使用されている。ポリアミドイミドは主鎖にアミド及びイミド結合を有し、加工性や耐摩

50

耗性に優れ、各種成形材料や電気絶縁用ワニスとして用いられている。これらポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドの製造法としては、例えば以下に示すように、様々な方法が提案されている。

【0003】

特開昭49-106597号公報には、珪素、ゲルマニウム、錫及び鉛の各化合物の少なくとも1種を重縮合触媒として、芳香族ジアミン及び芳香族ジカルボン酸ジエステルを、あるいは芳香族アミノカルボン酸エステルを無溶媒下に加熱して重縮合反応を行う高分子量芳香族ポリアミドの製法が記載されている。

【0004】

特開昭59-8728号公報には、芳香族アミノカルボン酸および/または芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとの混合物を極性溶媒中に於いて脱水触媒の存在下に約160

10

【0005】

特開昭61-14219号公報には、多価カルボン酸類から選ばれた1種又はそれ以上とジイソシアネート類の1種又はそれ以上とをアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及び/又はアルカリ金属炭酸水素塩から選ばれた1種又はそれ以上の触媒存在下に反応させるポリアミド及び/又はポリアミド酸の製造において、実質的にスルホレン及び/又はイソプロピルスルフォラニルエーテルを含有しないスルホランを溶媒として使用する高重合度化の容易なポリアミド及び/又はポリアミド酸の安定な製造法が記載されている。

【0006】

特開平8-333450号公報には、特定の芳香族ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物の反応によりポリイミドを得る際に、水溶性エーテル化合物、水溶性アルコール化合物、水溶性アミド化合物、水溶性ケトン化合物、水から選ばれる2種以上の混合溶媒中で反応を行いポリイミド前駆体とした後、熱的又は化学的にイミド化する、残溶媒が少なく寸法安定性が良好なポリイミドの製造方法が記載されている。

20

【0007】

特開平8-302015号公報には、特定の分子量を有し、かつ特定の構造単位からなる、広い沸点範囲の有機溶剤に溶解し、その溶解度も高く、成形加工性に優れ、軟化温度を有しながら耐熱性に優れた、ワニス、成形品等に有用なポリイミドが記載されている。

【0008】

特開平8-239470号公報には、特定の芳香族ジアミンと特定の芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させることにより、低い表面自由エネルギーと高いガラス転移温度を有し、撥水撥油性でかつ耐熱性のポリイミド樹脂の製造方法が記載されている。

30

【0009】

特開昭57-133126号公報には、三塩基性酸無水物およびジイソシアネート化合物を第3級アミン触媒の存在下で重縮合反応させるに際し、反応をスルホラン溶媒中で行うポリアミドイミドの製造方法が記載されている。

【0010】

特開昭62-297329号公報には、芳香族トリカルボン酸および/または芳香族トリカルボン酸無水物と芳香族ジアミンとを脱水触媒および溶媒の存在下に加熱重縮合反応せしめて芳香族ポリアミドイミドを製造する方法において、溶媒としてニトロベンゼン、o-ニトロトルエン及びベンゾニトリルから成る群より選ばれた化合物を用いる芳香族ポリアミドイミドの製造方法が記載されている。

40

【0011】

他方、本発明者らは、3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸や3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルホウ酸等の電子求引基をもつアリアルホウ酸が、カルボン酸とアミンのアミド縮合反応において触媒となることを報告している(J.Org.Chem.1996,61,4196-4197)。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

50

本発明の課題は、加熱による直接縮合反応により、カルボン酸とアミン、特に多価カルボン酸と多価アミンから、高収率でかつ黒色への変色を伴う等の副反応を併発することなく、反応後の精製が容易なポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、特に直接重縮合反応で合成することが困難とされる芳香族ポリアミド（アラミド）、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドの製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

前記のように、本発明者らはアリアルホウ酸がカルボン酸とアミンのアミド縮合反応において触媒となることを既に報告しているが、かかるアリアルホウ酸をポリアミド製造における触媒として用いる重縮合反応の場合は、重縮合により生成するオリマーやダイマーが溶けた状態にないと重合が進まないことから、重縮合反応系における溶媒の選択が重要であり、アリアルホウ酸と適当な溶媒とを組合せ用いると、加熱による直接重縮合反応により、ポリアミド、特に直接重縮合反応で合成することが困難とされる芳香族ポリアミド（アラミド）を高収率で製造し得ることや、芳香族ポリアミドの直接重縮合反応における反応温度を200以上で行う場合、溶媒としてペンタメチルベンゼンやm-ターフェニル等の非極性芳香族性溶媒を用いると、黒色への変色を伴う副反応を併発することが無いことを見い出している（PCT/JP00/01390）。

【0014】

しかし、一般的にポリアミドはこれら非極性芳香族性溶媒に難溶解性であり、そのため10～30%のN-メチルピロリジノン、クレゾール等の極性溶媒を前記非極性芳香族性溶媒と混合してアミド化反応に使用していた。そこで、生成するポリアミドの大部分が溶解し、攪拌効率や重合度の向上が期待できるN-メチルピロリジノンやN-ブチルピロリジノン等の極性溶媒中においてもアミド縮合重合反応活性を示す触媒について鋭意研究した結果、アミド縮合触媒として、本発明者らが新たに合成した新規化合物N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物単独使用、あるいは該N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物と既知化合物であるナトリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボラートとを併用することにより、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒中ばかりでなく、極性溶媒中においてもアミド化が効率よく進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち本発明は、カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒として一般式(I)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩を用いることを特徴とするアミド縮合物の製造方法(請求項1)や、カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒として一般式(I)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩、又はそれらの反応物を用いることを特徴とするアミド縮合物の製造方法(請求項2)や、一般式(I)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチルピリジニウムホウ酸塩であることを特徴とする請求項1又は2記載のアミド縮合物の製造方法(請求項3)や、一般式(I)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを特徴とする請求項3記載のアミド縮合物の製造方法(請求項4)や、テトラアリアルホウ酸塩が、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸塩であることを特徴とする請求項2～4のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項5)や、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸塩が、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩であることを特徴とする請求項5記載のアミド縮合物の製造方法(請求項6)や、カルボン酸とアミンとがそれぞれ多価カルボン酸と多価アミンであり、縮合物が縮合重合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項7)や、縮合重合物が、ポリアミド、ポリイミド又はポリアミドイミドで

10

20

30

40

50

あることを特徴とする請求項7記載のアミド縮合物の製造方法(請求項8)や、多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せからなり、縮合重合物がポリアミドであることを特徴とする請求項7又は8記載のアミド縮合物の製造方法(請求項9)や、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンであることを特徴とする請求項9記載のアミド縮合物の製造方法(請求項10)や、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとが、テレフタル酸とp-フェニレンジアミンであることを特徴とする請求項10記載のアミド縮合物の製造方法(請求項11)や、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せが、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンであることを特徴とする請求項9記載のアミド縮合物の製造方法(請求項12)や、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとが、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンであることを特徴とする請求項12記載のアミド縮合物の製造方法(請求項13)や、多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族ジアミンからなり、縮合重合物がポリイミドであることを特徴とする請求項7又は8記載のアミド縮合物の製造方法(請求項14)や、多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族トリカルボン酸と芳香族ジアミンからなり、縮合重合物がポリアミドイミドであることを特徴とする請求項7又は8記載のアミド縮合物の製造方法(請求項15)や、溶媒が極性溶媒であることを特徴とする請求項1~15のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項16)や、溶媒が、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒であることを特徴とする請求項1~15のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項17)や、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒として、極性溶媒が30~50重量%混合されている混合溶媒を用いることを特徴とする請求項17記載のアミド縮合物の製造方法(請求項18)や、極性溶媒が、N-メチルピロリジノン、N-ブチルピロリジノン、クレゾールから選ばれる1又は2以上の溶媒であることを特徴とする請求項16~18のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項19)や、非極性溶媒が、トルエン、キシレン、メシチレン、ペンタメチルベンゼン、m-ターフェニルから選ばれる1又は2以上の溶媒であることを特徴とする請求項17~19のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項20)や、反応が、脱酸素雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1~20のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項21)や、反応が、アルゴン雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1~21のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項22)や、反応が、200~300で行われることを特徴とする請求項1~22のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項23)や、反応が、150~200で行われることを特徴とする請求項1~22のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法(請求項24)に関する。

【0016】

また本発明は、一般式(I)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩を有効成分として含有することを特徴とするアミド縮合用触媒(請求項25)や、一般式(I)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩、又はそれらの反応物を有効成分として含有することを特徴とするアミド縮合用触媒(請求項26)や、一般式(I)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチルピリジニウムホウ酸塩であることを特徴とする請求項25又は26記載のアミド縮合用触媒(請求項27)や、一般式(I)で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを特徴とする請求項27記載のアミド縮合用触媒(請求項28)や、テトラアリアルホウ酸塩が、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸塩であることを特徴とする請求項26~28のいずれか記載のアミド縮合用触媒(請求項29)や、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸塩が、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホ

10

20

30

40

50

ウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩であることを特徴とする請求項 2 9 記載のアミド縮合用触媒（請求項 3 0）や、一般式（I）で表されることを特徴とする N - アルキルピリジニウムホウ酸塩（請求項 3 1）や、一般式 [I] 中における R がメチル基であることを特徴とする請求項 3 1 記載の N - アルキルピリジニウムホウ酸塩（請求項 3 2）や、式 [II] で表されることを特徴とする N - メチル - 4 - ピリジニウムホウ酸ヨウ化物（請求項 3 3）に関する。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

本発明のアミド縮合物の製造方法は、カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒として N - アルキルピリジニウムホウ酸塩、又は N - アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩とを用いることを特徴とする。上記カルボン酸としては、1 価のカルボン酸又は多価カルボン酸を例示することができ、同様に上記アミンとしては 1 価のアミン又は多価アミンを例示することができる。特に、多価カルボン酸と多価アミン、多価カルボン酸と多価アミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、本発明のアミド縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させることにより製造することができる縮合重合物としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドを挙げることができる。ポリアミドとしては、例えば芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンから得られる芳香族アミン（アラミド）、例えば脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンから得られる脂肪族アミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンあるいは脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミンから得られるセミアロマチックタイプのポリアミドを挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

本発明において用いられる多価カルボン酸としては、分子内に 2 以上のカルボキシル基を有するものであればどのようなものでもよく、ジカルボン酸としてはフマル酸、マロン酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ジフェニルエーテル - 4, 4 - ジカルボン酸、ピリジン - 2, 6 - ジカルボン酸等を、トリカルボン酸としてはブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、ベンゼン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、ナフタレン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸等を、テトラカルボン酸としてはブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、シクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、ベンゼン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸、3, 3, 4, 4 - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3, 4, 4 - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸等をそれぞれ具体的に例示することができる。そして、ポリアミドの製造にはジカルボン酸が、ポリイミドの製造にはテトラカルボン酸が、ポリアミドイミドの製造にはトリカルボン酸が通常使用される。また、多価カルボン酸は、フマル酸やシクロヘキサン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸とテレフタル酸などの芳香族多価カルボン酸に大別することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明において用いられる多価アミンとしては、分子内に 2 以上のアミノ基を有するものであればどのようなものでもよく、ジアミンとしてはジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、m - キシリジンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、トルイレンジアミン、4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4 - ジアミノビフェニル、3, 3 - ジメチル - 4, 4 - ジアミノビフェニル、4, 4 - ジアミノジフェニルスルフィド、2, 6 - ジアミノナフタレン、4, 4 - ビス（p - アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4, 4 - ビス（m - アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4, 4 - ビス（p - アミノフェノキシ）ベンゾフェノフェン、4, 4 - ビス（m - アミノフェノキシ）ベンゾフェノフェン、4, 4 - ビス（p - アミノフェニルメルカプト）ベンゾフェノン、4, 4 - ビス（p - アミノフェニルメルカプト）ジフェニルスルホン等を、トリアミンとしては、4, 4, 4 - トリア

10

20

30

40

50

ミノトリフェニルメタン、トリアムテレン等を具体的に例示することができる。また、多価アミンは、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族多価アミンと p - フェニレンジアミンなどの芳香族多価アミンに大別することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明において用いられるアミノカルボン酸としては、分子内にカルボキシル基とアミノ基とを有するものであればどのようなものでよく、 - アミノウンデカン酸、アミノドデカン酸、p - アミノ安息香酸、m - アミノ安息香酸、6 - アミノナフタレン - 2 - カルボン酸、4 - (p - アミノフェノキシ) 安息香酸、3 - (p - アミノフェノキシ) 安息香酸、4 - (m - アミノフェノキシ) 安息香酸、3 - (m - アミノフェノキシ) 安息香酸等を具体的に例示することができる。

10

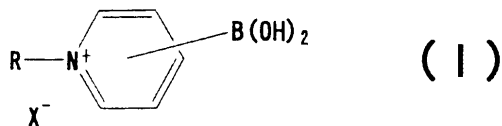
【 0 0 2 1 】

本発明において用いられるアミド縮合触媒としては、一般式 [I] (式中、R は C 1 ~ 4 のアルキル基を示し、X はハロゲン元素を示す。) で表される N - アルキルピリジニウムホウ酸塩、あるいは N - アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩とを有効成分とし、多価カルボン酸と多価アミン等のカルボン酸とアミン、多価カルボン酸と多価アミンとアミノカルボン酸等のカルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を溶媒の存在下に重縮合等縮合させる反応を触媒することができるものであれば特に制限されるものではないが、アミド縮合触媒として N - アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩を併用することや、N - アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩との反応物を用いることが好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

【 化 5 】



【 0 0 2 3 】

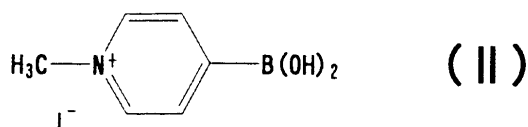
上記 N - アルキルピリジニウムホウ酸塩としては、N - メチルピリジニウムホウ酸、N - エチルピリジニウムホウ酸、N - プロピルピリジニウムホウ酸、N - n - ブチルピリジニウムホウ酸、又は N - t - ブチルピリジニウムホウ酸の、塩素化物、臭素化物又はヨウ素化物等のハロゲン化物を挙げることができるが、N - 4 - メチルピリジニウムホウ酸ハロゲン化物、N - 3 - メチルピリジニウムホウ酸ハロゲン化物が好ましく、中でも式 [II] で表される N - メチル - 4 - ピリジニウムホウ酸ヨウ化物を好適に例示することができる。かかる N - メチル - 4 - ピリジニウムホウ酸ヨウ化物等の N - アルキルピリジニウムホウ酸塩は、例えば、文献 (M.Lamothe; P.J.Pauweis; K.Belliard; P.Schambel; S.Halazy J.M.ed.Chem.1997,40,3542) 記載の方法に準じて合成した 4 - ピリジンホウ酸から、文献 (Eg gert, H. ; Frederiksen, J. ; Morin, C. ; Norrild, J.C. J.Org.Chem.1999,64,3846) 記載の方法に準じて、ホウ酸エステル類を合成し、これにハロゲン化アルカリを添加して加水分解することにより合成することができる。

30

40

【 0 0 2 4 】

【 化 6 】



【 0 0 2 5 】

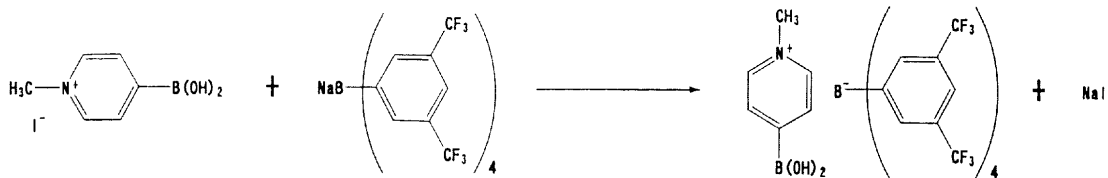
50

上記テトラアリアルホウ酸塩としては、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩を例示することができ、より具体的には、ナトリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボラート、カリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボラート等を挙げることができる。かかるナトリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボラート等は、文献(Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A.F. Jr. Organometallics 1992, 11, 3920)記載の方法に準じて合成することができる。また、上記N-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩との反応物としては、以下に示すN-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物とナトリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボラートとの反応式により得られる反応物を具体的に示すことができる。

10

【0026】

【化7】



20

【0027】

上記アミド縮合触媒を用いた本発明のアミド縮合物の製造方法は、前記多価カルボン酸と多価アミンをモノマーとする縮合重合物の製造に適用した場合特に有利であり、かかる縮合重合物としては、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せを用いたポリアミド、例えば、テレフタル酸とp-フェニレンジアミンを用いたアラミドや、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンを用いたナイロン6,6や、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族ジアミンを用いたポリイミドや、芳香族トリカルボン酸と芳香族ジアミンを用いたポリアミドイミド等を例示することができる。

【0028】

本発明のアミド縮合物の製造方法における溶媒としては特に制限されるものではないが、極性溶媒あるいは極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒を例示することができ、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒を用いる場合、極性溶媒が30~50重量%混合されている混合溶媒を用いることが好ましい。上記極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリジノン(N-メチル-2-ピロリドン)、N-ブチル-2-ピロリジノン(N-ブチル-2-ピロリドン)、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-ピロリドン、クレゾール、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ε-ブチロラクトン、フェノール等を例示することができ、また、非極性溶媒としては、ペンタメチルベンゼン、m-ターフェニル、キシレン、トルエン、メシチレン、ベンゼン、エチルベンゼン、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ナフタレン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン(テトラリン)を例示することができる。

30

40

【0029】

本発明のアミド縮合物の製造方法における縮合反応は、脱酸素雰囲気下あるいはアルゴン雰囲気下で行うことが好ましい。脱酸素雰囲気は不活性ガスの存在下で反応を行うことにより達成することができる。アルゴン雰囲気は、アルゴンを流下しながら縮合反応を行うことが好ましく、反応中アルゴン雰囲気とすることで、脱水と脱酸素雰囲気が同時に達成できる。芳香族多価カルボン酸と芳香族多価アミンとを重縮合する重縮合反応においては、攪拌下200~300、好ましくは300で行うことができ、他方、1価のカルボ

50

ン酸と1価のアミンとを縮合する縮合反応や、脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アミンとを重縮合する重縮合反応においては、攪拌下150~200、好ましくは150で行うことができる。これらの縮合反応によって得られるアミドや、重縮合反応によって得られるポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドの精製は、従来公知の方法で行うことができる。また、本発明によると、副反応が生じていないことから、従来法に比してその精製が非常に容易である。

【0030】

【実施例】

本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。

10

実施例1 (N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物の合成)

N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物を以下に示す反応式により合成した。マグネティックスターラーチップを装備した丸底フラスコ上に、水素化カルシウムを入れたソックスレー管を設置する。このフラスコ中で、前記文献(J. Med. Chem. 1997, 40, 3542)に従い、n-ブチルリチウムと4-ピリジン臭素化物とから4-ピリジンホウ酸を合成した。この4-ピリジンホウ酸(1mmol、123.0mg)を無水ジオキサン(5ml)中に分散させ、1当量のネオペンチルグリコール(104.2mg)を加え、この混合物を3時間加熱還流させた後、ジオキサンを濃縮除去することによって、定量的に相当するホウ酸エステル(白色粉末、191mg)を得た。このホウ酸エステルのプロトンNMRの結果を以下に示す。¹H-NMR(300MHz、DMSO-d₆)、 δ : 0.944(s、6H、グリコール上のメチル基)、3.762(s、4H、グリコール上のメチレン)、7.549, 7.554, 7.563, 7.568(dd、2H、ピリジン環上の2位)、8.558, 8.562, 8.571, 8.576(dd、2H、ピリジン環上の3位)。

20

【0031】

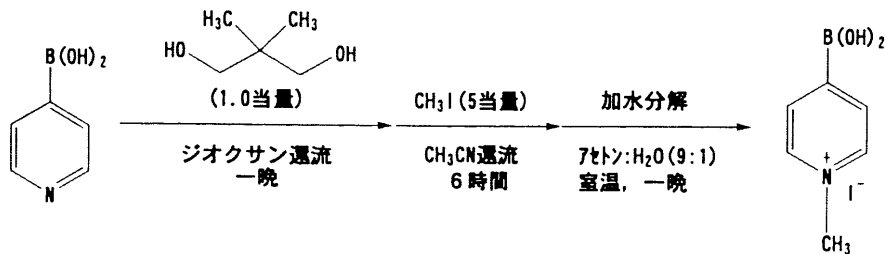
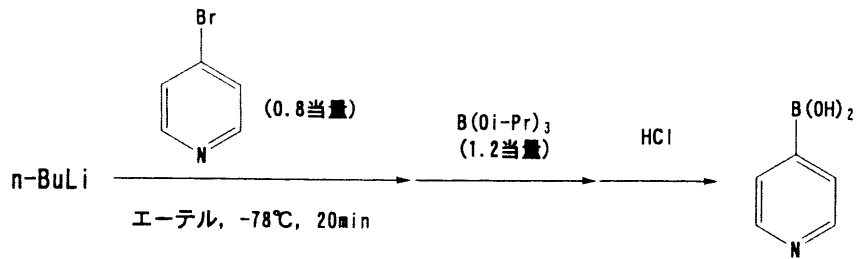
次に上記ホウ酸エステルを同じフラスコ中でアセトニトリル(5ml)中に溶解させ、これに5当量のヨウ化メチル(312 μ l)を加えた混合溶液を3時間加熱還流させた。加熱後すぐに反応溶液は黄色になり、3時間後、アセトニトリルを濃縮除去し、残った黄色の固形物をアセトン-水混合溶媒(9ml-1ml)に溶解させ、この溶液を室温で一晩かき混ぜた。その後アセトンを濃縮除去し、残った水溶液をエーテル(20ml)で最低10回以上抽出した。このとき、TLCにてグリコールが水相に残っていないかモニターしながら行った。グリコールを抽出除去した後、水相を分取し、水を濃縮除去して、残った黄色の固形物をメタノール(2ml)に溶解させ、過剰のエーテルを加え、生成物を分散させた。しばらく室温でかき混ぜた後、生成物はペーストとしてフラスコ壁に粘着するので、上澄みを除去する操作を2回繰り返した後、生成物を真空中で乾燥させることで、淡黄色の固形物を得た(185.5mg、収率70%)。そのプロトンNMRの以下の結果から、この淡黄色の固形物がN-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを確認した。¹H-NMR(300MHz、DMSO-d₆)、 δ : 4.214(s、3H、メチル基)、7.48(br、2H、ピリジン環上の2位)、8.55(br、2H、ピリジン環上の3位)。

30

40

【0032】

【化8】



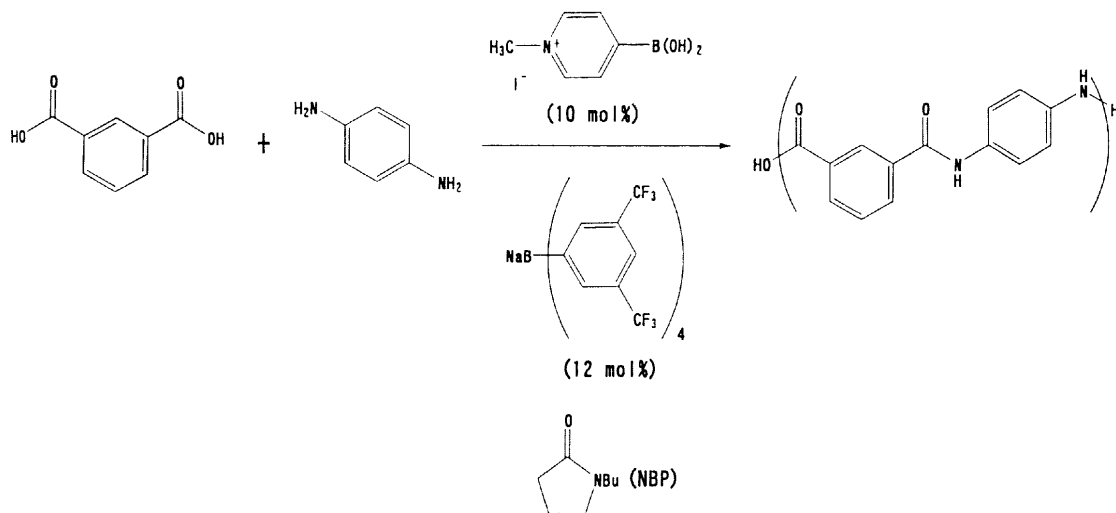
【0033】

実施例2(アラミドの合成)

以下の反応式に示される重縮合反応によりアラミドを合成した。イソフタル酸(2 mmol、332.4 mg)、p-フェニレンジアミン(2 mmol、216.4 mg)、ナトリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート(0.24 mmol、212.8 mg)、N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物(0.2 mmol、42.8 mg)、N-ブチル-2-ピロリジノン(2 ml)の混合物をシュレンクに入れ、300 で3日間攪拌した。その間、脱水するためにアルゴンをゆっくり流し続けた(約20 ml/min)。反応終了後、室温まで冷却し、N-ブチル-2-ピロリジノンを減圧蒸留することにより除去した。残留した固体にアセトン50 mlを加えて濾過することで粉末状のアラミドの粗生成物を得た。更に、この粗生成物をメタノール(50 ml)中で1時間加熱還流した後、室温まで冷却し、濾過する操作を3回繰り返すことで精製した。最後に、減圧下100 で1時間加熱乾燥して目的とするアラミドを得た(469.9 mg、収率99%)。

【0034】

【化9】



アルゴン気流下, 300°C, 72h

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によると、加熱による直接重縮合反応により、多価カルボン酸と多価アミン等から、高収率でかつ黒色への変色を伴う等の副反応を併発することなく、反応後の精製が容易なポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、特に直接重縮合反応で合成することが困難とされる芳香族ポリアミド（アラミド）芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドを高収率で製造することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭59-008728(JP,A)
特開昭62-297329(JP,A)
国際公開第00/053662(WO,A1)
特開昭62-043420(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 69/04-69/06
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)