

293015

公告本

|      |                  |
|------|------------------|
| 申請日期 | 84 年 9 月 11 日    |
| 案 號  | 84109463         |
| 類 別  | C08F 12/02, 2/00 |

A4  
C4

293015

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

|   |               |   |
|---|---------------|---|
| 一、<br><del>發明</del><br><del>新型</del> 名稱 | 中 文           | 製備部份經第三-丁氧基化之聚(對-羟基苯乙烯)的方法  |
|   | 英 文           | Method for preparing partially tert-butoxylated poly(p-hydroxystyrene)                            |
| 二、<br><del>發明</del><br><del>創作</del> 人  | 姓 名           | (1) 土谷純司<br>(2) 竹村勝也<br>(3) 渡辺修   |
|   | 國 籍           | (1) 日本                      (2) 日本                      (3) 日本                                    |
|   | 住、居所          | (1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一<br><br>(2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一<br><br>(3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 |
| 三、申請人                                   | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 信越化學工業股份有限公司<br>信越化学工業株式会社  |
|   | 國 籍           | (1) 日本  |
|   | 住、居所<br>(事務所) | (1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號  |
|   | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 金川千尋  |

裝

訂

線



(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 1994 年 9 月 30 日 6-271909 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

發明背景技藝範圍

本發明係關於製備部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)的方法，該聚合物可作為防染劑物質及多種其他官能物質。

先前技藝

作為化學性強化阻礙物質主要聚合物之日本專利申請公開案(JP-A)45439/1984及115440/1987所揭示的樹脂中，聚羥基苯乙烯之部份羥基經由第三丁氧基羰氧基(縮寫成t-Boc)取代，此類樹脂具熱不安定性、合成複雜且昂貴，因為需要使用昂貴試劑以便引入t-Boc基。

此問題之一個解決方法是用部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)，其為部份羥基經第三丁氧基(縮寫成t-BuO)取代之聚羥基苯乙烯，根據JP-A211258/1992，其可用下列三種方法製備。

第一種方法是將第三丁氧基苯乙烯與羥基苯乙烯共聚合化，以便形成部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)，由於羥基苯乙烯是具有高自發性聚合力之單體，因此單體處理及聚合反應控制都很困難。

第二種方法是使聚羥基苯乙烯與異丁烯反應，以便引入t-BuO基而形成部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)，本方法經由複雜的合成途徑，其中包括將羥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

## 五、發明說明(2)

基被保護之羥基苯乙烯衍生物聚合化、自所得聚合物中將保護基去除、及藉由與異丁烯之加成反應將 t - B u O 基引入，因為異丁烯加成之發生不與其添加量成比例，因此很難引入所需量之 t - B u O 基。

第三種方法是實施聚(第三丁氧基苯乙烯)之部份消去反應，以便形成部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)，其僅需自聚(第三丁氧基苯乙烯)將部份 t - B u O 基消去，該聚(第三丁氧基苯乙烯)係第三丁氧基苯乙烯在酸式觸媒存在下經自由基或陰離子聚合反應而合成。但是因為反應是在催化方法中進行，無法僅由控制添加到反應中酸式觸媒的量，而製備含設定量 t - B u O 基之部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)。因為 t - B u O 基含量是控制防染性質例如在顯影劑中之溶解率的重要因素之一，因此 t - B u O 基含量之最佳化對於製造高感度、高解離度之防染劑非常重要，所以必須確實將 t - B u O 基含量控制至設定值。

頃嘗試在反應中進行 t - B u O 基消去程度之定量分析，並在達到所需消去程度時將反應終止，消去程度之分析係使用質子 - N M R、紅外光 ( I R ) 吸收光譜法及氣相層析法，雖然所得的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)的 t - B u O 基含量可用質子 - N M R 及 I R 光譜法直接測定，但聚合物必須充分純化以便可進行此項分析，其量測因此需要很長的時間，此與必須快速觀察消去反應之進行程度不符。在氣相層析法之情形下，量測自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

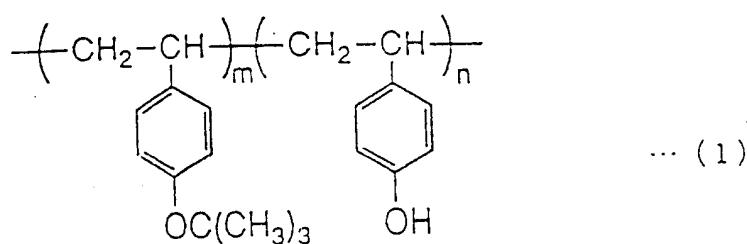
## 五、發明說明(3)

消去反應所產生之異丁烯、第三丁醇及第三丁基氫的濃度，且部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)的 t - B u O 基含量係由這些濃度測出，此方法因為直接測量反應溶液，因此可以快速分析，但是由於部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)的 t - B u O 基含量係間接自消去化合物的量計算出來，而彼等在反應溶液中的濃度非常低，因此很難有足夠程度之再現性的精確測量。

發明簡述

因此本發明之目的是提供一種製備經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)的方法，其中可用簡單方式精確地控制 t - B u O 基含量並且具有高產率。

本發明係關於一種製備下列結構式的經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)的方法：



其中  $m / m + n$  為 0.05 至 0.40 且  $n / m + n$  為 0.60 至 0.95，於有機溶劑中在溫度範圍為 30 至 100 °C 及酸式觸媒存在下，加熱聚(對-第三丁氧基苯乙烯)使其反應而消去部份的第三丁氧基，頃發現將酸式觸媒對 t - B u O 基之莫耳比例設定於 0.050 : 1 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

發

訂

五、發明說明 ( 4 )

2 . 0 : 1 , 通常在水中測定所得的部份經第三丁氧基化之聚 ( 對 - 羥基苯乙炔 ) 的溶解度變化 , 以便計算第三丁氧基之消去程度 , 及當達到所需的消去程度時將反應終止 , 如此可製造部份經第三丁氧基化之聚 ( 對 - 羥基苯乙炔 ) , 其 t - B u O 基含量為 5 至 4 0 莫耳 % , 且相對於設定值之誤差範圍為 ± 2 % 。

「丁氧基化」聚 ( 對 - 羥基苯乙炔 ) 係指聚 ( 對 - 羥基苯乙炔 ) 中含丁氧基 , t - B u O 基含量或比例係以式 ( 1 ) 之  $m / ( m + n )$  表示。

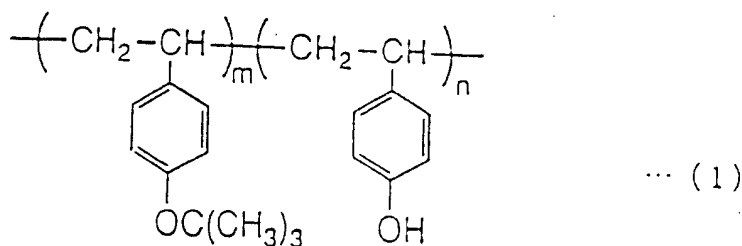
附圖之簡要說明

圖 1 . 為顯示實例 1 中 t - B u O 基含量 ( % ) 對反應溶液中水之重量比例的函數圖。

圖 2 . 為顯示實例 2 中 t - B u O 基含量 ( % ) 對反應溶液中水之重量比例的函數圖。

實施本發明之最佳模式

根據本發明係製備下式部份經第三丁氧基化之聚 ( 對 - 羥基苯乙炔 ) :



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(5)

其中  $m / m + n$  為 0.05 至 0.40 且  $n / m + n$  為 0.60 至 0.95，其係在有機溶劑中於些許溫度及在酸式觸媒存在下，使聚(對-第三丁氧基苯乙烯)反應而消去部份 t-BuO 基，酸式觸媒對聚(對-第三丁氧基苯乙烯)中 t-BuO 基之莫耳比例範圍為 0.050 : 1 至 2.0 : 1，從所得的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)的溶解度變化，定量測定第三丁氧基之消去程度，然後當達到所需的消去程度時將反應終止。

反應溫度範圍為 30 至 100 °C，50 至 60 °C 較佳，反應溫度高於 100 °C 時，反應速率增加如此多使得全部 t-BuO 基可在短時間內消去，使得難於控制消去程度；反應溫度低於 30 °C 將減緩反應速率，使得製造所要消去程度之聚合物的反應需耗費非常長的時間。

此處所用的有機溶劑為一種極性溶劑，例如丙酮、1,4-二噁烷、四氫呋喃、及甲基異丁基酮本身或二或多種之摻合物，丙酮較佳，因為起始反應物及產物在其中有高溶解度且成本低。

在有機溶劑中聚(對-第三丁氧基苯乙烯)之較佳起始濃度為約 10 至 20 重量%。

酸式觸媒之實例包括氫氯酸、硫酸、磷酸、氫溴酸、對-甲苯磺酸、醋酸、及三氟醋酸，以氫氯酸較佳。酸式觸媒對聚(對-第三丁氧基苯乙烯)中 t-BuO 基之莫耳比例範圍為 0.050 : 1 至 2.0 : 1，0.10 : 1 至 0.50 : 1 較佳，當酸式觸媒之莫耳比例低於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

長

訂

## 五、發明說明(6)

0.050時，因為反應速率太低及酸式觸媒可經去活化，因此很難生產具有所需消去程度之部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)，當酸式觸媒之莫耳比例高於2.0時，反應速率太快使得全部t-BuO基可在短時間內消去，所以也很難控制消去程度。

藉由適當選擇上述的反應情形，可控制消去程度至或多或少之範圍，雖然該控制較不精確且缺乏再現性。尤其是當需要使用部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)作為防染劑物質時，必須使消去程度相對於設定值之誤差控制在±2%內，因為t-BuO基含量對防染性質影響很大，例如在顯影劑中之溶解率。

本發明係基於發現當消去程度增加時，親水性之酚系羥基數增加且部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)在水中的溶解度改變，藉由在反應過程中進行消去程度之定量分析，當達到所需消去程度時將反應終止，可生產t-BuO基含量與設定值之誤差在±2%內的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)。

當水添加到反應溶液時，隨著消去程度變化而有不同現象，在消去程度低時，添加少量的水可觀察到樹脂之沈澱物，當消去程度增加時，必須添加更多量的水才能觀察到樹脂沈澱物，水的添加量與所得樹脂之t-BuO基含量間有精確的關係。

更特定地說，藉由取樣反應溶液、將水添加至樣品、並測定樣品由於樹脂沈澱而形成白色混濁所需添加的水量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(7)

，可測出反應溶液之消去程度，此種測定消去程度之方式簡單且快速，由於所生產的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)可直接測定，因此可精確分析。

在上述情形下啓動消去反應後，連續進行分析，當消去程度達到設定值時，可藉由冷卻反應系統及添加鹼例如吡啶、三乙胺、及氫氧化鈉水溶液將反應終止，鹼的添加量較宜至少等於消去反應之酸式觸媒的用量。

其次藉由水等之添加使產生白色樹脂沈澱，將其自丙酮-水系統再沈澱，用水洗滌並視需要重複這些處理步驟，將最終產物的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)分離並純化。

如此所收集的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)，其 t - B u O 基含量與設定值間之誤差在  $\pm 2\%$  內，因為在消去反應過程中沒有副反應如主鏈斷裂及交聯反應發生，其產率以起始聚(對-第三丁氧基苯乙烯)為準實質上為 100%。

所得的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)，其聚合程度(對應於式(1)之  $m+n$ )為約 10 至 600 且分子量分佈 ( $M_w/M_n$ ) 約等於起始聚(對-第三丁氧基苯乙烯)分子量分佈之分析可用凝膠滲透層析法(GPC)進行，所得樹脂可用質子-NMR及IR光譜法測定其分子結構並用膜滲法及光散射法測定其分子量。

根據本發明，藉由簡單的方法使聚(對-第三丁氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 8 )

苯乙炔) 在酸式觸媒存在下進行部份消去反應，可在高產率下生產部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙炔)，其 t - B u O 基含量與設定值間之誤差可適切地控制在 ± 2 % 內。

### 實例

本發明之下列實例係供說明之用途，而非用於限制本發明。

### 實例比較

在 1 升的分離式燒瓶中，填入 5 0 . 0 克聚(對-第三丁氧基苯乙炔)及 4 0 0 毫升丙酮，充分攪拌後，用熱水浴加熱其內含物，開使迴流後，逐滴加入 2 0 . 7 克 1 0 重量% 氫氯酸歷時 1 0 至 2 0 分鐘，根據酸式觸媒對聚(對-第三丁氧基苯乙炔)之 t - B u O 基之莫耳比例及 t - B u O 基含量間之關係，可得到 1 6 . 0 % 之 t - B u O 基含量，繼續迴流再歷時 8 小時，使反應溶液冷卻後，加入 4 0 毫升吡啶將反應終止，將反應溶液倒入大量的水中，沈澱出白色樹脂粉末，將部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙炔)分離且藉由重複自丙酮-水系統之再沈澱將其純化，其產率相對於起始聚(對-第三丁氧基苯乙炔)為實質地定量性，同時 t - B u O 基含量在 1 0 . 5 至 2 1 . 4 % 間變化且批次間無法重複，因此很難僅將酸式觸媒的添加量最佳化而控制 t - B u O 基含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

## 五、發明說明(9)

。

實例 1

在 1 升的分離式燒瓶中，填入 50.0 克聚(對-第三丁氧基苯乙烯)及 400 毫升丙酮，充分攪拌後，用熱水浴加熱其內含物，開使迴流後，逐滴加入 25.9 克 10 重量% 氫氯酸歷時 10 至 20 分鐘，其所得酸式觸媒對聚(對-第三丁氧基苯乙烯)之 t-BuO 基的莫耳比例為 0.25，繼續迴流再歷時 8 小時，在一定間隔下自反應溶液採集 4 毫升之樣品，將水緩慢地加至樣品中，以便測定使反應溶液樣品變成白色混濁所需添加的水量，圖 1 顯示 t-BuO 基含量(%)與反應溶液中水重量比例之函數圖。

假定 t-BuO 基含量之設定值為 16.0%，進行相同反應並在一定間隔下採集反應溶液樣品，當添加至樣品中的水量達到圖 1 中 16.0% t-BuO 基含量所對應的反應溶液中水之重量比例時，將反應溶液自水浴中移出並使其冷卻，然後加入 40 毫升吡啶將反應終止，將反應溶液倒入大量的水中，沈澱出白色樹脂粉末，所得的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)之 t-BuO 基含量為 16.0%，其與設定值非常吻合。

實例 2

在 1 升的分離式燒瓶中，填入 50.0 克聚(對-第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

## 五、發明說明 ( 10 )

三丁氧基苯乙烯)及400毫升丙酮,充分攪拌後,用熱水浴加熱其內含物,開使迴流後,逐滴加入15.6克10重量%氫氯酸歷時10至20分鐘,其所得酸式觸媒對聚(對-第三丁氧基苯乙烯)之t-BuO基的莫耳比例為0.15,繼續迴流再歷時8小時,在一定間隔下自反應溶液採集4毫升之樣品,將水緩慢地加至樣品中,以便測定使反應溶液樣品變成白色混濁所需添加的水量,圖2顯示t-BuO基含量(%)與反應溶液中水重量比例之函數圖。

假定t-BuO基含量之設定值為28.0%,進行相同反應並在一定間隔下採集反應溶液樣品,當添加至樣品中的水量達到圖1中28.0%t-BuO基含量所對應的反應溶液中水之重量比例時,將反應溶液自水浴中移出並使其冷卻,然後加入40毫升吡啶將反應終止,將反應溶液倒入大量的水中,沈澱出白色樹脂粉末,所得的部份經第三丁氧基化之聚(對-羥基苯乙烯)之t-BuO基含量為28.0%,其與設定值非常吻合。

日本專利申請編號271909/1994併於本文供參考。

雖然部份較佳具體實例頃經揭示,經由上述指示可進行許多改良及變化,因此必須了解在附錄的申請專利範圍內,本發明可用特定揭示之外的方式進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

製備部份經第三丁氧基化之聚(對-  
- 羥基苯乙炔)的方法

本發明係關於製備部份經第三丁氧基化之聚(對-  
- 羥基苯乙炔)的方法，其係於有機溶劑中在溫度範圍為30  
- 100℃及酸式觸媒存在下，使聚(對-第三丁氧基苯  
乙炔)反應而消去部份的第三丁氧基，其中酸式觸媒/  
- B u O基之莫耳比例範圍為0.050至2.0。在消  
去反應過程中，測定所得的部份經第三丁氧基化之聚(對  
- 羥基苯乙炔)的溶解度變化，以便計算第三丁氧基之消  
去程度，當達到所需的消去程度時將反應終止，經由簡單  
的方法可在高產率下製造 t - B u O 含量控制良好之聚(對  
- 羥基苯乙炔)。

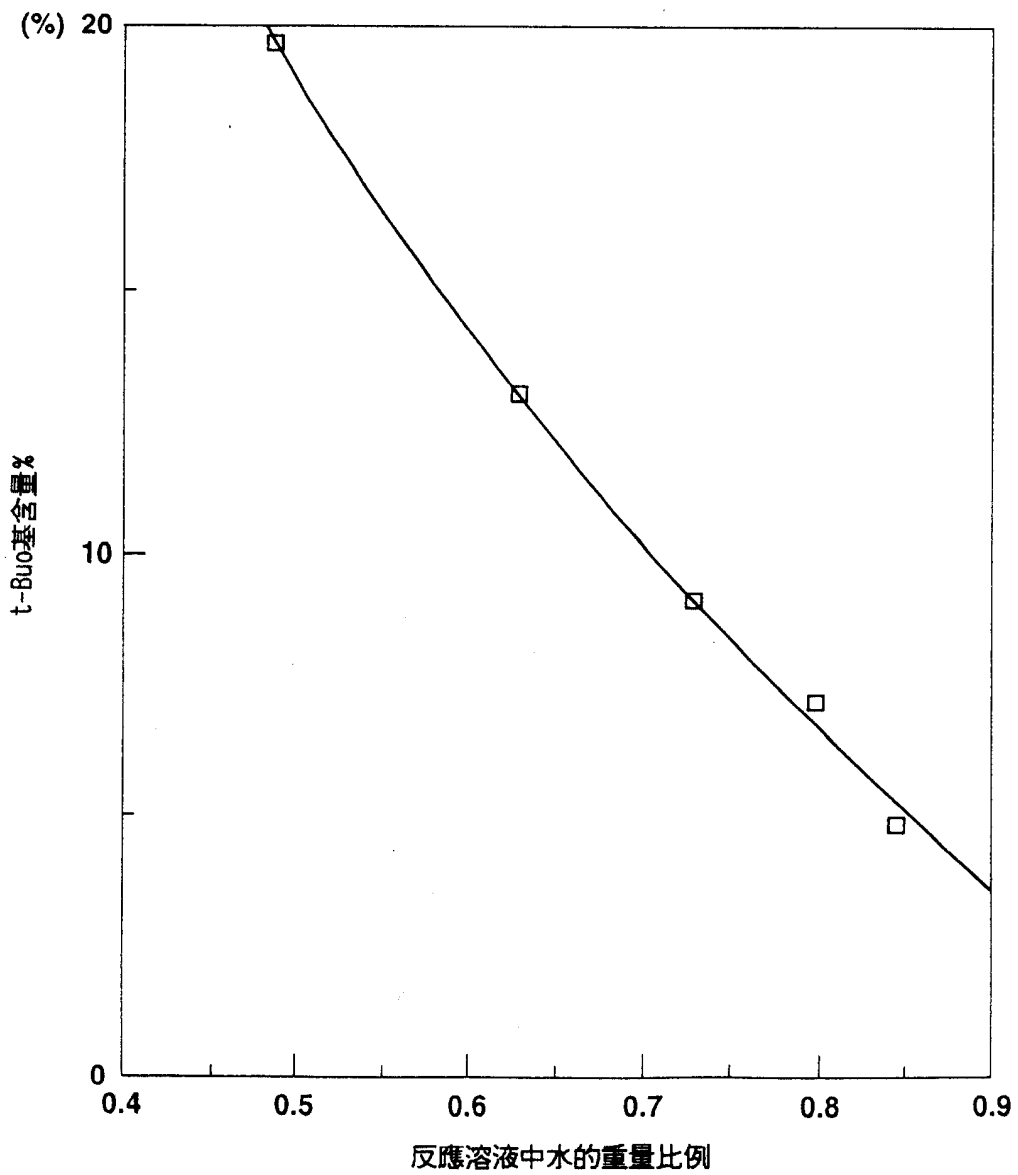
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

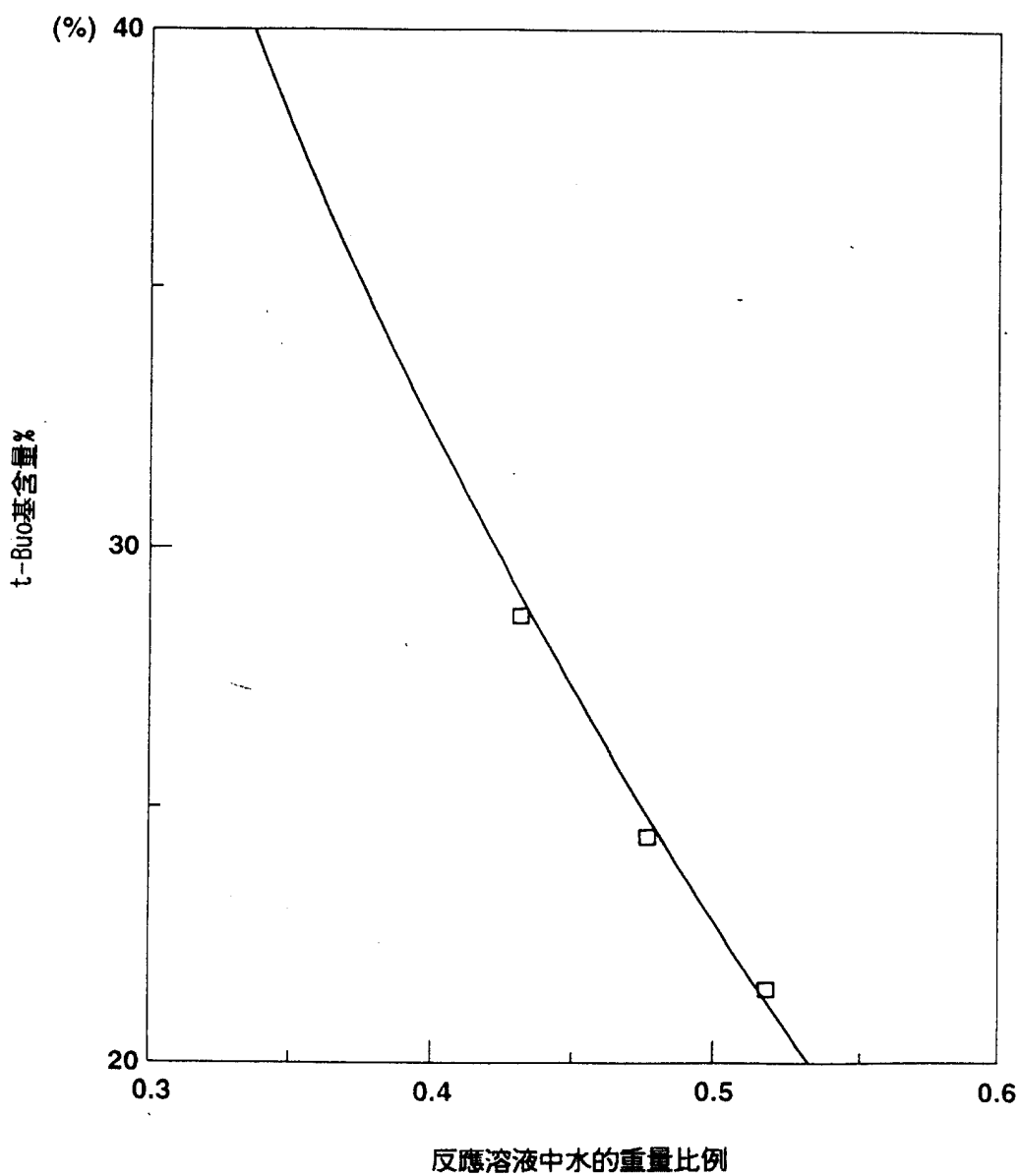
紙

## 英文發明摘要(發明之名稱: )



第1圖

293015



第 2 圖

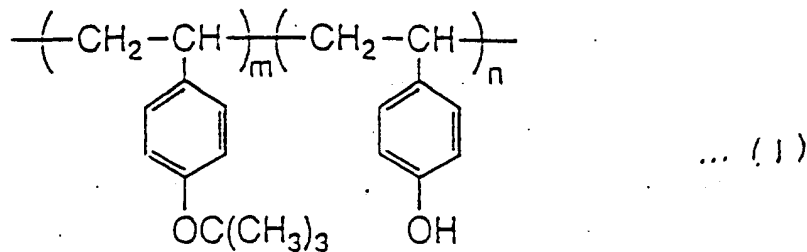
六、申請專利範圍

附件 A：第 8 4 1 0 9 4 6 3 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 5 年 9 月 呈

1. 一種製備具下列結構式之經第三丁氧基化之聚（對-羥基苯乙烯）的方法：



其中  $m / m + n$  為 0.05 至 0.40 且  $n / m + n$  為 0.60 至 0.95，包括的步驟為：

於有機溶劑中在溫度範圍為 30 至 100 °C 及酸式觸媒存在下，加熱聚（對-第三丁氧基苯乙烯），酸式觸媒對 t-BuO 基之莫耳比例範圍為 0.050 至 2.0，使進行消去部份第三丁氧基之反應；

定量地測定所得的部份經第三丁氧基化之聚（對-羥基苯乙烯）在水中的溶解度變化，以便計算第三丁氧基之消去程度，及

當達到所需的消去程度時將反應終止。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

衣

訂