

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年12月6日 (06.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/139191 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 45/42 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
C07C 47/57 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061107
- (22) 国際出願日: 2007年5月31日 (31.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-151973 2006年5月31日 (31.05.2006) JP  
特願2006-161694 2006年6月9日 (09.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本州化学工業株式会社 (HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋1丁目1番1号八重洲ダイビル Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 良知照 (YOSHITOMO, Akira) [JP/JP]; 〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115 本州化学工業株式会社 総合研究所内 Wakayama (JP). 岩井竜也 (IWAI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115 本州化学工業株式会社 総合研究所内 Wakayama (JP). 渡邊賢太郎 (WATANABE, Kentaro) [JP/JP]; 〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115 本州化学工業株式会社 総合研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 児玉喜博, 外 (KODAMA, Yoshihiro et al.); 〒1010021 東京都千代田区外神田2-17-2 延寿お茶の水ビル3F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF NOVEL POLYNUCLEAR POLY(FORMYLPHENOL)

(54) 発明の名称: 新規な多核体ポリ (ホルミルフェノール) 類の製造方法

(57) Abstract: A polynuclear poly(formylphenol) represented by the general formula (2) can be produced in an industrially simple manner and at a high purity, by reacting a polynuclear poly(hydroxymethylphenol) or a polynuclear poly(alkoxymethylphenol) with hexamethylene tetramine in the presence of an acid and then subjecting the resulting product to hydrolysis.

(57) 要約: 多核ポリ (ヒドロキシメチルフェノール) 類又は多核体ポリ (アルコキシメチルフェノール) 類を酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応させ、次いで反応生成物を加水分解させることによって目的とする一般式 (2) の多核ポリ (ホルミルフェノール) 類を、工業的に容易に、純度よく製造する。

WO 2007/139191 A1

## 明 細 書

## 新規な多核体ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、多核ポリ(ホルミルフェノール)類を、工業的に容易に、純度よく製造する方法に関し、さらに詳細には、多核ポリフェノール類から容易に得られる多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類を原料とし、酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応させ、次いで反応生成物を加水分解することで、工業的に容易に、収率よく高純度に製造する方法に関する。

## 背景技術

- [0002] 従来、フェノール類へのホルミル基の導入は、クロロホルムと水酸化ナトリウム水溶液を用いるReimer-Tiemann反応やヘキサメチレンテトラミンとトリフルオロ酢酸等の酸触媒を用いるDuff反応が知られている。これらはいずれもフェニル核へ直接ホルミル基を置換導入する反応で、前者の方法は、ハロゲン化炭化水素を多量に使用するうえに収率が低く、後者の方法は、本発明者らが検討したところ、本願比較例のように多核フェノール類に適用しても収率よく合成できないか、又は、反応時間が非常に長くなる場合が多い。

また、J. Chem. Soc., Perkin Trans. (1978年 318～321)には、フェノールを等量のアルキルマグネシウムブロマイドと反応させた後、ホルムアルデヒドと反応させて、ホルミル化する方法が開示されているが、この方法では高価なアルキルマグネシウムブロマイドを多量に用いるという欠点がある。

J. Chem. Soc., Perkin Trans. (1978年 1862～1865)には、フェノールを四塩化錫と反応させた後、ホルムアルデヒドと反応させて、ホルミル化する方法が開示されているが、この方法では高価な錫化合物を多量に使用しているうえ、工業化には、反応後の多量の廃水処理が必要で好ましくない。また、この文献中では、2-ヒドロキシベンジルアルコールも用いて塩化錫でサリチルアルデヒド類を合成しているが、本発明者らが検討したところ、多核ポリフェノールに適用してもうまくいかない。

- [0003] 特開昭52-136141号公報には、ヒドロキシメチルフェノール類を酸化してヒドロキ

シメチルベンズアルデヒド類を製造する方法が記載されているが、気液反応であるため攪拌状態等により反応収率が変わりやすいという純酸素を使用しており、工業化は困難と考えられる。

一方、ビス(ホルミルフェノール)類ないし多核ポリ(ホルミルフェノール)類の合成方法としては、サリチルアルデヒドとホルムアルデヒドを酸触媒で反応させる方法が、忠南大学校工業技術研究所論文集第4巻第2号(1977年)に記載されているが、原料の置換ベンズアルデヒド類が高価である上にホルムアルデヒド以外のカルボニル化合物と反応させる場合、反応性が低いためそのカルボニル化合物が反応する条件ではベンズアルデヒド類自体も重合してしまうため適用するのが難しい。

[0004] また、特開平5-125032にはビスフェノール類をテトラホルミル化する方法が記載されているが、収率が低く、また、ビスフェノール類に比べて多量のヘキサメチレンテトラミンと酸を使用するので、容積効率が悪く、工業的に実施できる方法ではない。

更に、WO2004/050231号公報には、5-ヨード-3-tert-ブチルサチリルアルデヒドと1, 3, 5-トリエチニルベンゼンをビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム、ヨウ化銅及びトリエチルアミンの存在下で反応させて、1, 3, 5-トリス[(5-tert-ブチル-3-ホルミル-4-ヒドロキシフェニル)エチニル]ベンゼンを得る方法が記載されているが高価な原料を使用している。

このように、多核ホルミルフェノール類を、工業的に容易に、収率よく高純度に製造することは、従来いずれの方法でも困難であった。

[0005] 特許文献1:特開昭52-136141号公報

特許文献2:特開平5-125032号公報

特許文献3:WO2004/050231号公報

非特許文献1:J. Chem. Soc., Perkin Trans. (1978年 318~321、1862~1865)

非特許文献2:忠南大学校工業技術研究所論文集第4巻第2号(1977年)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、多核ホルミルフェノール類を工業的に容易に、収率よく高純度に製造する方法に関する。詳細には、多核ポリフェノール類から容易に得られる多核ポリ(ヒド

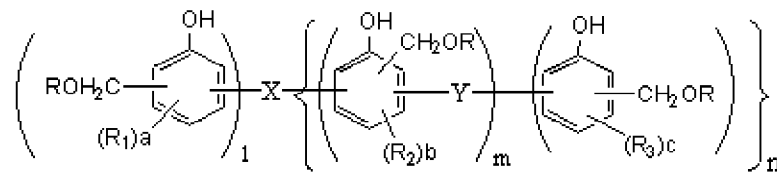
ロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類を原料として製造する方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、本発明における多核ポリフェノール類であるビスフェノール類ないし3以上のヒドロキシ置換フェニル核を有する多核ポリフェノール類のメチロール化などにより容易に得られるヒドロキシメチル置換又はアルコキシメチル置換ビスフェノール類ないし多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類を直接原料とし、これに酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンを反応させ、次いで反応生成物を加水分解させると、フェニル核に置換したヒドロキシメチル基、又は、アルコキシメチル基がホルミル基に変換され、収率よく目的の多核ホルミルフェノールであるビス(ホルミルフェノール)類ないし3以上のヒドロキシ置換フェニル核を有する多核ポリ(ホルミルフェノール)が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明によると、一般式(1)で表される多核ポリフェノール類を酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応させ、次いで反応生成物を加水分解させることを特徴とする一般式(2)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法が提供される。

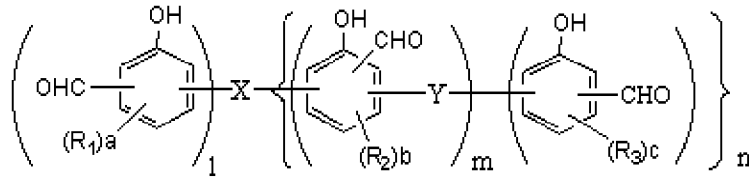
[0008] [化1]



一般式(1)

(式中、Rは同一であっても、異なってもよく、水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は同一であっても、異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、水酸基、ハロゲン基、ハロゲン化炭化水素基を示し、a及びcは0又は1～3の整数を示し、bは0又は1～2の整数を示し、l、nは1～3の整数を示し、mは0又は1～2の整数を示し、Xは結合基又は単結合を示し、Yは2価のアルキレン基を示す。

[0009] [化2]

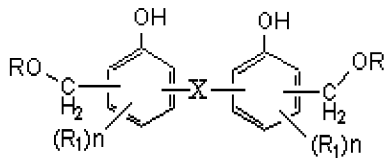


一般式(2)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びにa、b、c並びに1、m、n及びX、Yは一般式1のそれと同じである。)

前記一般式(1)で表される多核ポリフェノール類において、式中、mが0であり、Xは2価の結合基又は単結合で1+nは2である場合、多核ポリフェノール類は下記一般式(3)で表されるビスフェノール類であり、前記一般式(2)で表される多体ポリ(ホルミルフェノール)類が、同様に下記一般式(4)で表されるビス(ホルミルフェノール)類である、多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

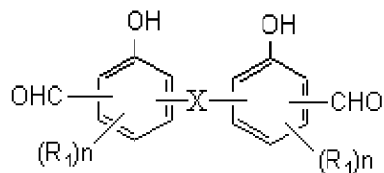
[0010] [化3]



一般式(3)

(式中、Rは同一であっても異なってもよく、水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、nは0又は1~3の整数を示し、 $R_1$ は同一でも異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、水酸基、ハロゲン基を示し、Xは2価の結合基又は単結合を示す。)

[0011] [化4]

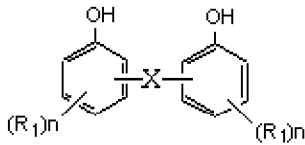


## 一般式(4)

(式中、 $R_1$ 、 $n$ 及び $X$ は一般式(3)のそれと同じである。)

[0012] また、前記一般式(3)で表されるビスフェノール類において $R$ が水素原子である場合の一般式(6)で表されるビス(ヒドロキシメチルフェノール)類が、一般式(5)で表されるビスフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させて得られることを特徴とする多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

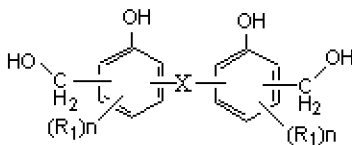
[0013] [化5]



## 一般式(5)

(式中、 $R_1$ 、 $n$ 及び $X$ は一般式(3)のそれと同じであり、水酸基の $o$ -位及び $p$ -位の少なくとも一つが未置換である。)

[0014] [化6]



## 一般式(6)

(式中、 $R_1$ 、 $n$ 及び $X$ は一般式(3)のそれと同じであり、ヒドロキシメチル基の置換位置は水酸基に対して $o$ -位又は $p$ -位である。)

[0015] 前記一般式(3)で表されるビスフェノール類において $R$ が芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基である場合のビス(アルコキシメチルフェノール)類が、上記一般式(5)で表されるビスフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させて得られる前記一般式(6)で表されるビス(ヒドロキシメチルフェノール)類を、さらに酸触媒下で下記一般式(7)のアルコールと反応させて得られることを特徴とする請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

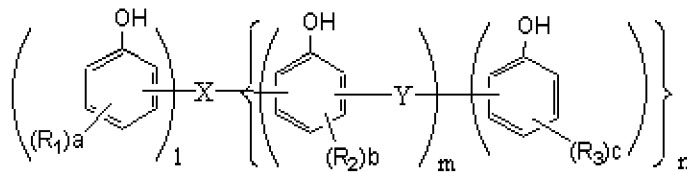


## 一般式(9)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びに $a$ 、 $b$ 、 $c$ 並びに $l$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $X$ 、 $Y$ は一般式(8)のそれと同じである。)

[0020] また、前記一般式(8)で表される多核ポリフェノール類において $R$ が水素原子である場合の下記一般式(11)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール類)が、下記一般式(10)で表される多核ポリフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させて得られることを特徴とする請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

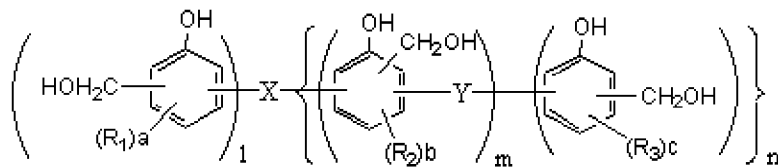
[0021] [化10]



## 一般式(10)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びに $a$ 、 $b$ 、 $c$ 並びに $l$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $X$ 、 $Y$ は一般式1のそれと同じであり、水酸基の $o$ -位又は $p$ -位の少なくとも一つが未置換である。但し、 $m$ が0の場合、 $X$ は3~6価の結合基で $l+n$ は3~6である。)

[0022] [化11]



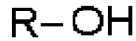
## 一般式(11)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びに $a$ 、 $b$ 、 $c$ 並びに $l$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $X$ 、 $Y$ は一般式1のそれと同じであり、ヒドロキシメチル基の置換位置は水酸基に対して $o$ -位又は $p$ -位である。但し、 $m$ が0の場合、 $X$ は3~6価の結合基で $l+n$ は3~6である。)

[0023] また、前記一般式(8)で表される多核ポリフェノール類において $R$ が芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基である多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類が、上記一般式(10)で表される多核ポリフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させて得られる前記一般式(11)

で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類を、さらに酸触媒存在下で下記一般式(12)のアルコールと反応させて得られること特徴とする請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

[0024] [化12]



一般式(12)

(式中、Rは芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示す。)

[0025] 本発明の製造方法において、目的化合物である多核ポリ(ホルミルフェノール)類は上記一般式(2)で表され、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は同一であっても、異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、水酸基、ハロゲン基、ハロゲン化炭化水素基を示し、好ましくは炭化水素基である。結合基Xとしては単結合又は2~6価の結合基であり、例えば炭化水素基、含酸素原子基、含硫黄原子基、含窒素原子基、含ハロゲン原子基等が挙げられるが、好ましくは炭化水素基である。結合基Yは2価のアルキレン基である。

また、a及びc(但し、一般式3~6においてはnで示している。)は0又は1~3の整数を示し、bは0又は1~2の整数を示し、l、nは1~3の整数を示し、mは0又は1~2の整数を示す。ここにおいて、mが0でありXは2価の結合基又は単結合で $1+n$ は2である場合は、多核体ポリ(ホルミルフェノール)類はビス(ホルミルフェノール)類であり、mが0でない場合、又はXは3~6価の結合基で $1+n$ は3~6の場合は、多核体ポリ(ホルミルフェノール)類は骨格構造に3以上のヒドロキシ置換フェニル核を有する多核ポリ(ホルミルフェノール)類である。

[0026] 従って、本発明の製造方法において、目的化合物である上記一般式(2)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類が、式中、mが0であり、Xは2価の結合基又は単結合で $1+n$ は2である場合、多核ポリ(ホルミルフェノール)類は上記一般式(4)で表されるビス(ホルミルフェノール)類で示される。ここで、上記一般式(4)において、Xは2価の結合基又は単結合であり、2価の結合基としては、本発明の製造方法が適用可能な結合基を有するビス(ホルミルフェノール)であれば特に制限はないが、例えば、

炭化水素基、含酸素原子基、含硫黄原子基、含窒素原子基、含ハロゲン原子基等を示し、炭化水素基としては、置換基を有していてもよい直鎖乃至分枝鎖状の飽和乃至不飽和炭化水素基、多環乃至単環の脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環炭化水素基等を挙げるができる。

[0027] 前記2価の炭化水素基としては、具体的には、例えば、炭素原子数は1~30、好ましくは1~15の、メチレン、エチレン、プロピレン、2, 2-プロピリデン、1, 1-プロピリデン、2, 2-ブチリデン、ヘキサメチレン、n-ドデシレン等のアルキレン基又はアルキリデン基で例示される2価非環式飽和炭化水素基、ビニレン、1, 2-エチンジイル、プロペニレン、2, 4-ヘキサジエン-1, 6-イルエン、2-ブテニレン、2-メチレン-1, 3-プロパンジイル等で例示される2価非環式不飽和炭化水素基、炭素原子数3~15、好ましくは5~10の、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、1, 4-シクロヘキシレン、1, 2-シクロヘキセニレン、2, 4-シクロヘキサジエン-1-イリデン等で例示される2価単環式脂環炭化水素基、P-フェニレン、2-プロピル-1, 4-フェニレン等のフェニレン基で例示される2価単環式芳香族炭化水素基、2, 3-インデニリデン、1, 2-ナフチレン、2, 7-フェナントリレン、9, 9-フルオレニリデン等で例示される2価縮合多環式炭化水素基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジイル、6-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジイル、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3,4-ジイル、アダマンタン-1, 3-ジイル等で例示される2価橋かけ環炭化水素基、スピロ[3.4]オクタン-7, 8-ジイル等で例示される2価スピロ炭化水素基、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル、P-ターフェニル-4, 4''-ジイル、1, 1'-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル、スチルベン-4, 4'-ジイル等で例示される2価多環集合炭化水素基、2-ピネン-10-イリデン、5-ノルボルネン-2, 3-ジイル等で例示されるテルペン炭化水素基等が挙げられる。

[0028] 上記2価炭化水素基が有してもよい置換基としては、結合基として作用しうる2価の置換基又は1価の置換基が挙げられ、具体的には、例えば、前記2価の炭化水素基又は前記2価の炭化水素基に対応する1価の炭化水素基、例えば、1価の非環式飽和炭化水素基、非環式不飽和炭化水素基、単環式脂環炭化水素基、単環式芳香

族炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、橋かけ環炭化水素基、多環集合炭化水素基、スピロ炭化水素基、テルペン炭化水素基等であり、具体的には、例えば、炭素原子数は1~30、好ましくは1~15の、メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-オクチル、n-ドデシル等のアルキル基で例示される1価非環式飽和炭化水素基、ビニル、アリル、ヘキサ-2,4-ジエン-1-イル、ブタン-2-エン-1-イル等で例示される1価非環式不飽和炭化水素基、炭素原子数3~15、好ましくは5~10の、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセン-1-イル、シクロヘキサ-2,5-ジエン-1-イル等の1価単環式脂環炭化水素基、フェニル、2-プロピルフェニル等のフェニル基で例示される1価単環式芳香族炭化水素基、インデン-2-イル、1-ナフチル、フェナントレン-2-イル、フルオレン-9-イル等で例示される1価縮合多環式炭化水素基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、6-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル、アダマンタン-2-イル等で例示される1価橋かけ環炭化水素基、スピロ[3.4]オクタン-7-イル等で例示される1価スピロ炭化水素基、1,1'-ビフェニル-4-イル、P-ターフェニル-4-イル、1,1'-ジフェニルメタン-4-イル、スチルベン-4-イル等で例示される1価多環集合炭化水素基、2-ピネン-10-イル、5-ノルボルネン-2-イル等で例示されるテルペン炭化水素基等が挙げられる。

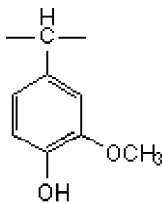
[0029] 上記置換基を有する炭化水素基として、メチルエチルメチレン、メチルイソブチルメチレン、シクロヘキシルメチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、ジフェニルメチレン、フェニルメチレン、ビフェニルメチレン等が挙げられる。

また、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子等の内の少なくとも一つを含む置換基として、例えば、1価のメキシ、エトキシ、シクロヘキシルオキシなどのアルコキシ基、フェノキシなどアリーールオキシ基、4-メキシフェニル基、2-メキシフェニル基、フリル基等のエーテル基を含む置換基、アセチル、プロピオニル、ブチリルベンゾイルなどアシル基等のカルボニル基を含む置換基、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アセトキシ、t-ブトキシ、ベンゾイルオキシなどアシルオキシ基等の1級、2級又は3級のエステル基を含む置換基、水酸基又は4-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニルメチル、3-ヒドロキシ-n-ブチル、2-ヒドロキシエチルオキシ

等の水酸基を含む置換基、フッ素原子等のハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、1価のアミノ基、2価のエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミノ基、スルフィド基等が挙げられる。

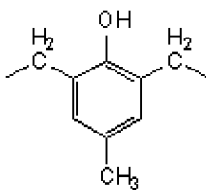
[0030] 従って、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子の内の少なくとも一つを含む置換基を有する2価炭化水素基としては、具体的には、例えば、ジ(トリフルオロメチル)メチレン基、4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメチレン基(化学式1)等の置換メチレン基などが挙げられ、また、例えば、ヒドロキシフェニレン基の両端にメチレン基を2つ有する下記化学式2の基、その他チオフェン-2-イル、フラン-2-イル、キノリン-2-イル、2H-ピラン-2-イル、1,4-ジヒドロ-4-ピリジル等の一価の複素環基等が挙げられる。

[0031] [化13]



化学式1

[0032] [化14]

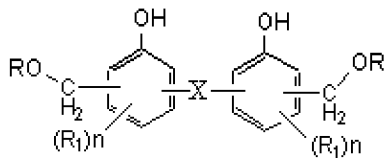


化学式2

[0033] 更に、結合基Xが、含酸素原子基、含硫黄原子基、含窒素原子基、含ハロゲン原子基である場合の2価の結合基としては、具体的には、例えば、カルボニル基、エーテル基、オキソカルボニル基(カルボキシレート基)、スルフィド基、スルホキサイド基、スルホン基、チオケトン基、チオカルボニル基、カルボニルジオキシ基、スルホニルジオキシ基、アゾ基、ヒドラゾ基、イミノ基、ウレイレン基等で例示される2価のヘテロ化合物基、又は、それらと炭化水素基を介して下記一般式(3)及び(4)のヒドロキシフェニル基を結合させている結合基として1,1'-ジフェニルエーテル-4,4'-ジカル

ボニル基、1, 1'-ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジカルボニル基、テレフタロイル基、4, 4'-メチレンジオキシジフェニル基、2, 6-ナフチレンジオキシ基、メチレンジオキシ基、マロニル基、サクシニル基、フマロイル基、マロイル基等を挙げることができる。結合基X全体として好ましいものは、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基のみの不飽和結合を含む炭化水素基、1級又は2級エステル基含有飽和炭化水素基、エーテル基含有飽和炭化水素基(1, 2-エポキシド、1, 3-エポキシド、アセタール基を除く)が好ましく、特に好ましくは、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基のみの不飽和結合を含む炭化水素基である。

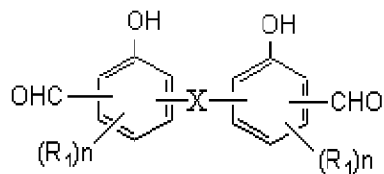
[0034] [化15]



一般式(3)

(式中、Rは同一であっても、異なってもよく、水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、nは0又は1~3の整数を示し、R<sub>1</sub>は同一でも異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、水酸基、ハロゲン基を示し、Xは2価の結合基又は単結合示す。)

[0035] [化16]



一般式(4)

(式中、R<sub>1</sub>、n及びXは一般式3のそれと同じである。)

[0036] また、一般式(4)のビス(ホルミルフェノール)類において、式中、R<sub>1</sub>は炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、水酸基、ハロゲン基を示し、nは0又は1~3の整数を示し、nが2又は3の場合、R<sub>1</sub>は同一でも異なってもよい。

R<sub>1</sub>としては、R<sub>1</sub>が炭化水素基である場合、前記した結合基Xに置換してもよい1価

の炭化水素基であり、具体的には、炭化水素基としては、置換基を有していてもよい直鎖乃至分枝鎖状の飽和乃至不飽和炭化水素基、多環乃至単環の脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環炭化水素基等を挙げることができる。

[0037] 前記1価の炭化水素基としては、具体的には、例えば、炭素原子数は1~30、好ましくは1~15の、メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、t-オクチル、n-ドデシル等のアルキル基で例示される1価非環式飽和炭化水素基、ビニル、アリル、ヘキサ-2, 4-ジエン-1-イル、2-ブテン-1-イル等で例示される1価非環式不飽和炭化水素基、炭素原子数3~15、好ましくは5~10の、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-n-ブチルシクロヘキシル、2-シクロヘキセ-3-イル、シクロヘキサ-2, 5-ジエン-1-イル等で例示される1価単環式脂環炭化水素基、フェニル、2-プロピルフェニル等で例示される1価単環式芳香族炭化水素基、インデン-2-イル、1-ナフチル、フェナントレン-2-イル、フルオレン-9-イル等で例示される1価縮合多環式炭化水素基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、6-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル、アダマンタン-2-イル等で例示される1価橋かけ環炭化水素基、スピロ[3.4]オクタン-7-イル等で例示される1価スピロ炭化水素基、1, 1'-ビフェニル-4-イル、P-ターフェニル-4-イル、1, 1'-ジフェニルメタン-4-イル、スチルベン-4-イル等で例示される1価多環集合炭化水素基、2-ピネン-10-イル、5-ノルボルネン-2-イル等で例示されるテルペン炭化水素基、フラン-2-イル、2H-ピラン-2-イル等で例示される1価複素環炭化水素基等が挙げられる。また、これらの1価の炭化水素基に置換していてもよい置換基としては、結合基Xの2価炭化水素基に置換していてもよい1価の炭化水素基と同様である。

[0038] 含酸素原子炭化水素基としては、1以上の酸素原子が化学構造中に結合した炭化水素基であり、具体的には、例えば、メキシ、エトキシ、シクロヘキシルオキシなどのアルコキシ基、フェノキシなどアリアルオキシ基、4-メキシフェニル基、2-メキシフェニル基、フリル基等のエーテル基を含む置換基、アセチル、プロピオニル、ブチリルベンゾイルなどアシル基等のカルボニル基を含む置換基、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、t-ブトシキ、アセトキシ、ベンゾイルオキシなどアシルオキシ基等の

1級、2級又は3級のエステル基を含む置換基、4-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニルメチル、3-ヒドロキシ-n-ブチル、2-ヒドロキシエチルオキシ等の水酸基を含む置換基等が挙げられる。

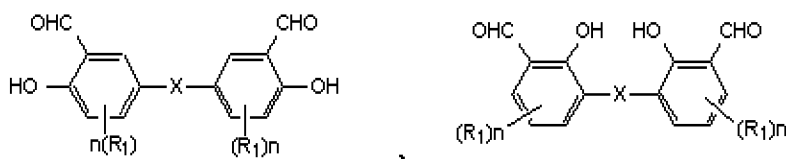
ハロゲン化炭化水素基としては、トリフルオロメチル、3-ブロモ-n-プロピル等が挙げられる。

[0039]  $R_1$  がハロゲン基である場合、具体的には、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。

好ましい $R_1$ は、炭素原子数1~20で、酸素原子数0~2のものであり、特に好ましくは、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数5~10のシクロアルキル基である。 $R_1$ が、 $\alpha$ -位に水酸基、エーテル基、ハロゲン基(臭素、塩素等)を有する炭化水素である場合、特にヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基である場合好ましくない。但し、 $n$ が2~3の場合、 $R_1$ の置換位置は同一であっても違っていてもよい。

[0040] また、一般式(4)で表されるビス(ホルミルフェノール)類において、ホルミル基の置換位置は、水酸基に対してオルソ位又はパラ位であることが好ましく、例えば、下記一般式(13)、(14)で表される化合物が好ましい。

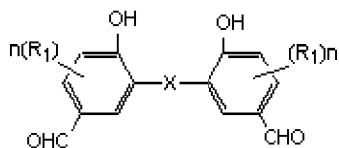
[0041] [化17]



一般式(13)

(式中、 $n$ 、 $R_1$ 、 $X$ は一般式3のそれと同じである。)

[0042] [化18]



一般式(14)

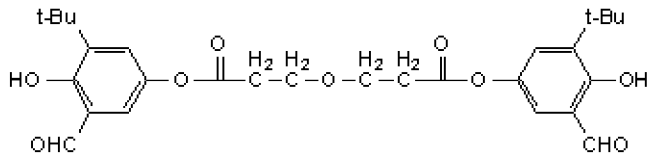
(式中、 $n$ 、 $R_1$ 、 $X$ は一般式3のそれと同じである。)

[0043] 従って、上記一般式(4)で表されるビス(ホルミルフェノール)類として、具体的化合

物としては、例えば、

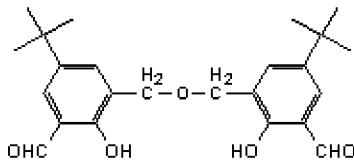
- 4,4'-メチレンビス(2-メチル-6-ホルミルフェノール)、  
 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ホルミルフェノール)、  
 4,4'-メチレンビス(2-ブロモ-6-ホルミルフェノール)、  
 2,2-ビス(3-ホルミル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 1,2-ビス(3-ホルミル-4-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)エタン、  
 3,3'-ジメチル-5,5'-ジホルミル-4,4'-ビフェノール、  
 1,3-ビス(3-ホルミル-4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、  
 1,3-ビス(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、

[0044] [化19]



化合物1

[0045] [化20]

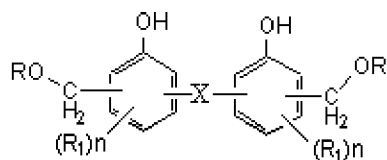


化合物2

等が挙げられる。

[0046] 本発明の製造方法においては、一般式(3)で表されるビスフェノール類を酸の存在下でヘキサメチレンテトラミンと反応させ、次いで反応生成物を加水分解させることにより、原料に対応した目的物である一般式(4)で表されるビス(ホルミルフェノール)類を製造することができる。

[0047] [化21]



## 一般式(3)

(式中、Rは同一であっても、異なってもよく、水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、nは0又は1～3の整数を示し、 $R_1$ は同一でも異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、水酸基、ハロゲン基を示し、Xは2価の結合基又は単結合を示す。)

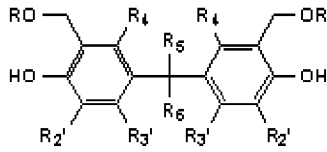
[0048] 本発明の製造方法において、直接の原料化合物である上記一般式(3)で表されるビスフェノール類において、式中、Rは水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、X、 $R_1$ 、nは一般式(4)のそれと同じ意味であり、したがって、X、 $R_1$ 、nは、具体的には上記一般式(4)におけるX、 $R_1$ 、nと同じであっても違っていてもよく、例えば、反応によりXの置換基や $R_1$ が加水分解されてもビスフェノール骨格が維持できていればよい。しかしながら、反応においてXや $R_1$ が安定、すなわち、変化しない方が好ましい。

また、同様に一般式(3)のビスフェノール類において、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の置換位置は、水酸基に対してオルソ位又はパラ位である化合物が好ましい。

[0049] 一方、Rは水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、置換又は非置換の飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキル基、アルコキシアリル基、フェニルアルキル基等が挙げられ、さらに1級又は2級の置換又は非置換のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えば、炭素原子数1～20のアルキル基であり、好ましくはメチル基、イソプロピル基、n-ブチル基等の炭素原子数1～10の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基である。

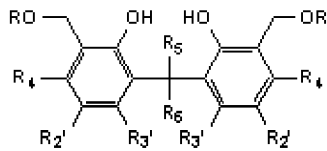
また、結合基Xとしては、結合基Xの同一炭素上に両方のヒドロキシフェニル基が結合しているものが好ましく、具体的には、例えば下記一般式(15)、(16)に示すような化合物が挙げられる。このような化学構造のビスフェノールを原料として用いると、Duff反応と比べて、収率が高くなる効果があり、好ましい。

[0050] [化22]



一般式(15)

[0051] [化23]



一般式(16)

[0052] 上記式中、Rは一般式(3)のそれと同じであり、 $R_2'$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ は各々独立して、水素原子又は一般式(3)の $R_1$ と同じであり、 $R_5$ 、 $R_6$ は一般式(3)の結合基Xの2価炭化水素基に置換してもよい1価の炭化水素基と同じか、又は、水素原子である。

好ましい $R_5$ 及び $R_6$ は、各々独立して水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数5~10のシクロアルキル基、又は結合基の炭素原子を含む環を形成した炭素原子数5~20の脂環式又は架橋環式のアリキリデン基である。

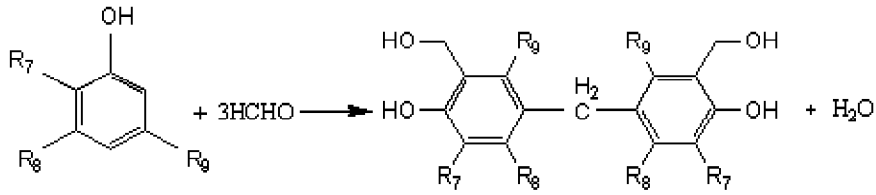
[0053] 上記一般式(15)、(16)においては、 $R_2'$ が、水素原子でなく置換基を有する場合は、原料が安価、高収率、晶析等により高純度品が得られやすい等の理由で好ましい。

一般式(16)においては、 $R_5$ 及び $R_6$ の少なくとも一つが水素原子である場合、一般式(16)化合物の対応する原料であるビスフェノール類が、 $R_2'$ にアルキル基を有するp-アルキルフェノール類とアルデヒド類を酸触媒で反応させて比較的容易に得られる場合が多い点で好ましい。

[0054] 一般式(15)において、 $R_5$ 及び $R_6$ が共に水素原子で $R_2'$ がアルキル基である場合には、原料フェノールであるO-アルキルフェノール類とホルムアルデヒドをアルカリ触媒の存在下で反応させて4,4'-メチレンビスフェノールを反応器から取り出すことなく、本発明の直接原料であるRが水素である一般式(15)で表されるビス(ヒドロキシメチルフェノール)類を得ることができるので、好ましい。

下記にその反応式を示す。

[0055] [化24]



(式中、 $R_7$ はアルキル基を示し、 $R_8$ 、 $R_9$ は水素原子又はアルキル基を示す。)

反応式1

[0056] 本発明の製造法における原料化合物である一般式(3)で表されるビスフェノール類としては、具体的化合物として、例えば、

4, 4'-メチレンビス(2-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール)、

4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチルフェノール)、

4, 4'-メチレンビス(2, 5-ジメチル-6-ヒドロキシメチルフェノール)、

4, 4'-メチレンビス(2-メトキシ-6-ヒドロキシメチルフェノール)、

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール)、

2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルフェニル)プロパン、

2, 2-ビス(3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

9, 9-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルフェニル)フルオレン、

2, 6-ビス{(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メチル}-4-メチルフェノール、

2, 6-ビス{(2, 5-ジメチル-3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル}-4-メチルフェノール、

2, 6-ビス{(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルフェニル)メチル}-4-メチルフェノール、

2, 4-ビス{(2, 5-ジメチル-3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル}-3, 6-ジメチルフェノール、

ビス[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルフェニル)メチル-2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル]メタン、

3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジ(ヒドロキシメチル)-4, 4'-ビフェノール、  
 1, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルフェニル)アダマンタン、  
 1, 4-ビス{1-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルフェニル)イソプロピル}ベンゼン、  
 3, 4-ビス(3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘキセン、  
 3, 4-ビス(3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、  
 等が挙げられる。

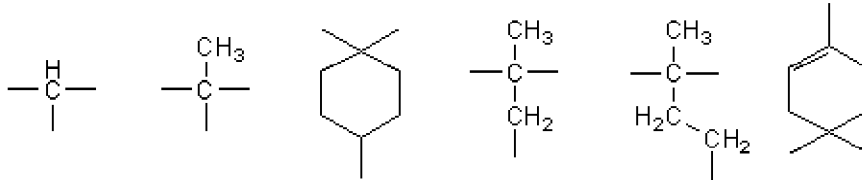
[0057] また、本発明の製造方法において、目的化合物である上記一般式(2)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類が、式中、 $m$ は0又は1~2の整数を示し、但し、 $m$ が0の場合、 $X$ は3~6価の結合基で $l+n$ は3~6である多核ポリ(ホルミルフェノール)類は3以上のヒドロキシ置換フェニル核を有する多核ポリ(ホルミルフェノール)類であり上記一般式(8)で示される。ここで、上記一般式(8)において、 $X$ は単結合又は2~6価の結合基を示し、但し、 $m$ が0の場合、 $X$ は3~6価の結合基を示す。 $X$ は2~4価の結合基が好ましい。2~6価の結合基としては、本発明の製造方法が適用可能な結合基を有する多核ポリ(ホルミルフェノール)であれば特に制限はないが、例えば、炭化水素基、含酸素原子基、含硫黄原子基、含窒素原子基、含ハロゲン原子基等を示し、2~6価の炭化水素基としては、置換基を有していてもよい、好ましくは炭素原子数1~30の直鎖乃至分枝鎖状の飽和乃至不飽和炭化水素基、多環乃至単環の脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は9, 9-フルオレニリデン等の縮合多環式炭化水素基、アダマンタン-2, 3-ジイル等の橋かけ環炭化水素基、スピロ[3.4]オクター-7, 8-ジイル等のスピロ炭化水素基、P-ターフェニル-4, 4'-ジイル等の多環集合炭化水素基、5-ノルボルネン-2, 3-ジイル等のテルペン炭化水素基、2, 5-チオフェンジイル等の複素環炭化水素基等が挙げられる。

上記2~6価の炭化水素基には、結合基として作用しうる2価の置換基或いは、1価の置換基を有していても良い。

[0058] これらの内、好ましい $X$ としては、例えば、下記化学式で示される3価の飽和乃至不飽和炭化水素基、メチン基(化学式3)、エチリジン基(化学式4)、シクロヘキサン-1

, 1, 4-トリル基(化学式5)、プロピリジン基(化学式6)、プロパン-1, 2, 3-トリル基、ブタン-1, 3, 3-トリル基(化学式7)、1, 4, 4-シクロヘキサン-1-エン-トリル基(化学式8)、

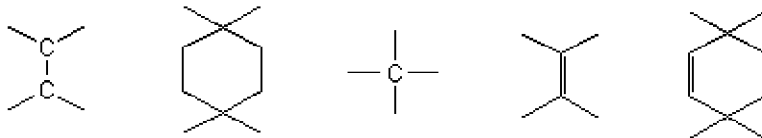
[0059] [化25]



化学式3 化学式4 化学式5 化学式6 化学式7 化学式8

[0060] 例えば、下記化学式で示される4価の飽和乃至不飽和炭化水素基、エタン-1, 1, 2, 2-テトライル基(化学式9)、1, 1, 4, 4-シクロヘキサン-テトライル基(化学式10)、メタンテトライル基(化学式11)、エチレンジイリデン基(化学式12)、1, 1, 4, 4-シクロヘキサン-2-エン-テトライル基(化学式13)、

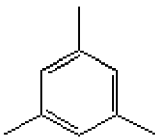
[0061] [化26]



化学式9 化学式10 化学式11 化学式12 化学式13

[0062] 例えば、下記化学式で示される芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0063] [化27]



ベンゼントリイル基(化学式14)

[0064] 更に、結合基Xが、含酸素原子基、含硫黄原子基、含窒素原子基、含ハロゲン原子基である場合の2~6価の結合基としては、具体的には、例えば、ケトン基、エーテル基、オキシカルボニル基(カルボキシレイト基)、スルフィド基、スルホキサイド基、スルホン基、チオケトン基、チオカルボニル基、カルボニルジオキシ基、スルホニルジオキシ基、アゾ基、ヒドラゾ基、イミノ基、ウレイレン基、ハロゲン原子基を有する炭化水

素基等で例示される2～6価のヘテロ原子を有する鎖状乃至環状化合物基などを挙げることができる。

また、Yは2価のアルキレン基を示し、好ましくは炭素原子数1～5の直鎖ないし分枝鎖状飽和炭化水素基を挙げることができる。

- [0065] また、一般式(9)の多核ポリ(ホルミルフェノール)類において、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は同一であっても、異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、水酸基、ハロゲン基、ハロゲン化炭化水素基を示し、a及びcは0又は1～3の整数を示し、bは0又は1～2の整数を示す。

炭化水素基としては、置換基を有していてもよい1価の直鎖乃至分枝鎖状の飽和乃至不飽和炭化水素基、多環乃至単環の脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環炭化水素基等を挙げることができる。

- [0066] 前記1価の炭化水素基としては、具体的には、例えば、炭素原子数は1～30、好ましくは1～15の、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*t*-オクチル、*n*-ドデシル等のアルキル基で例示される1価非環式飽和炭化水素基、ビニル、アリル、ヘキサ-2, 4-ジエン-1-イル、ブタ-2-エン-1-イル等で例示される1価非環式不飽和炭化水素基、炭素原子数3～15、好ましくは5～7の、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-シクロヘキセ-3-イル、シクロヘキサ-2, 5-ジエン-1-イル等で例示される1価単環式脂環族炭化水素基、フェニル、2-プロピルフェニル等で例示される1価単環式芳香族炭化水素基、1-ナフチル、フェナントレン-2-イル等の1価の多環芳香族炭化水素基、インデン-2-イル、フルオレン-9-イル等で例示される1価縮合多環式炭化水素基、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル、6-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル、アダマンタン-2-イル等で例示される1価橋かけ環式炭化水素基、スピロ[3.4]オクター-7-イル等で例示される1価スピロ炭化水素基、1, 1'-ビフェニル-4-イル、*p*-ターフェニル4-イル、1, 1'-ジフェニルメタン-4-イル、スチルベン-4-イル等で例示される1価多環集合炭化水素基、2-ピネン-10-イル、5-ノルボルネン-2-イル等で例示されるテルペン炭化水素基、フラン-2-イル、2H-ピラン-2-イル、等で例示される1価複素環炭化水素基等が挙げられる。

[0067] 含酸素原子炭化水素基としては、1以上の酸素原子が化学構造中に結合した炭化水素基であり、具体的には、例えば、メキシ、エトキシ、シクロヘキシルオキシなどのアルコキシ基、フェノキシなどアリアルオキシ基、4-メキシフェニル基、2-メキシフェニル基、フリル基等のエーテル基を含む置換基、アセチル、プロピオニル、ブチリルベンゾイルなどアシル基等のカルボニル基を含む置換基、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アセトキシ、ベンゾイルオキシなどアシルオキシ基等の1級、2級又は3級のエステル基を含む置換基、4-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニルメチル、3-ヒドロキシ-n-ブチル、2-ヒドロキシエチルオキシ等の水酸基を含む置換基、フラン-2-イル、2H-ピラン-2-イル等で例示される1価複素環炭化水素基等が挙げられる。

ハロゲン基としては、具体的には、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。ハロゲン化炭化水素基としては、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

好ましい $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、炭素原子数1~20で、酸素原子数0~2のものであり、特に好ましくは、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数5~10のシクロアルキル基である。

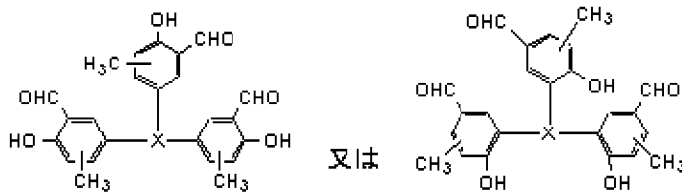
[0068] また、a,cが2~3の場合、或いはbが2の場合、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ の置換位置は同一であっても違っていてもよい。

更に、l、nは1~3の整数を示し、mは0又は1~2の整数を示し、但し、mが0の場合、 $l+n$ は3~6である。好ましいl、n、mは、mが0で $l+n$ が3又は4、mが1でl、nが共に1である。また、置換基 $R_1$ 、 $R_3$ は同一で、しかもOH基に対する置換位置も同じであることが好ましい。また、mが0の場合、OH基はフェニル核上の結合基Xの結合位置に対し4位にあることが好ましく、mが0でない場合は、OH基はフェニル核上の結合基X及びYの結合位置に対し2位にあることが好ましい。

[0069] また、一般式(9)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類において、ホルミル基の置換位置は、水酸基に対してオルソ位又はパラ位であることが好ましい。

例えば、下記一般式(17)、(18)、(19)で表される化合物が挙げられる。

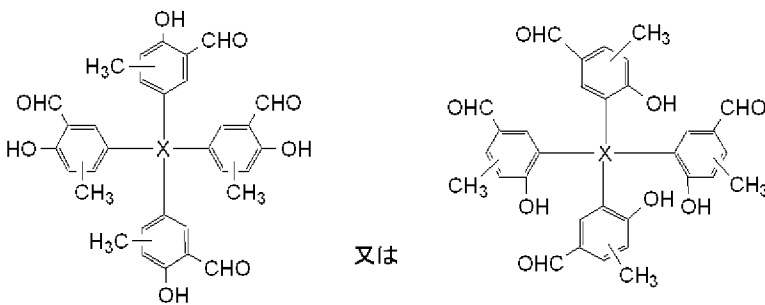
[0070] [化28]



一般式(17)

(式中、一般式9において、Xが3価の結合基であり、 $R_1$ 、 $R_3$ がメチル基でa及びcが1であり、mが0で1+nは3である場合。)

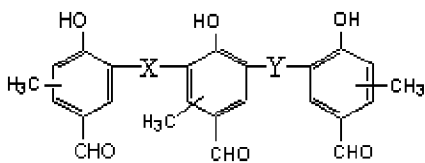
[0071] [化29]



一般式(18)

(式中、一般式9において、Xが4価の結合基であり、 $R_1$ 、 $R_3$ がメチル基でa及びcが1であり、mが0で1+nは4である場合。)

[0072] [化30]



一般式(19)

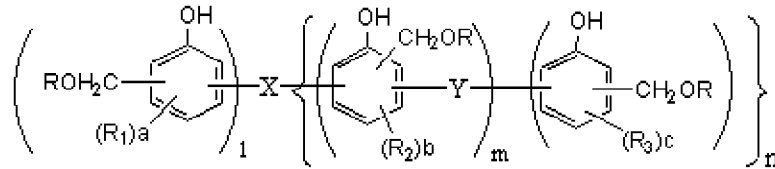
(式中、一般式9において、Xが2価の結合基であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ がメチル基でa、b及びcが1であり、mが1でl及びnは1である場合。)

[0073] 従って、上記一般式(9)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類として、具体的化合物としては、例えば1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等が挙げられる。

[0074] 本発明の製造方法においては、一般式(8)で表される多核ポリフェノール類を酸の

存在下でヘキサメチレンテトラミンと反応させ、次いで反応生成物を加水分解させることにより、原料に対応した目的物である一般式(9)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)化合物を製造することができる。

[0075] [化31]



一般式(8)

(式中、Rは同一であっても、異なってもよく、水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は同一であっても、異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、水酸基、ハロゲン基、ハロゲン化炭化水素基を示し、a及びcは0又は1～3の整数を示し、bは0又は1～2の整数を示し、l、nは1～3の整数を示し、mは0又は1～2の整数を示し、Xは結合基又は単結合を示し、Yは2価のアルキレン基を示し、但しmが0の場合、Xは3～6価の結合基で1+nは3～6を示す。)

[0076] 本発明の製造方法においては、目的物である一般式(9)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)化合物は、相当する原料の一般式(8)で表される多核ポリフェノール類を酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応させ、次いで反応生成物を加水分解させて製造される。この反応により、原料化合物である上記一般式(8)で表される多核ポリフェノール化合物中のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基がホルミル基に転換され、目的物である一般式(9)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)化合物が得られる。

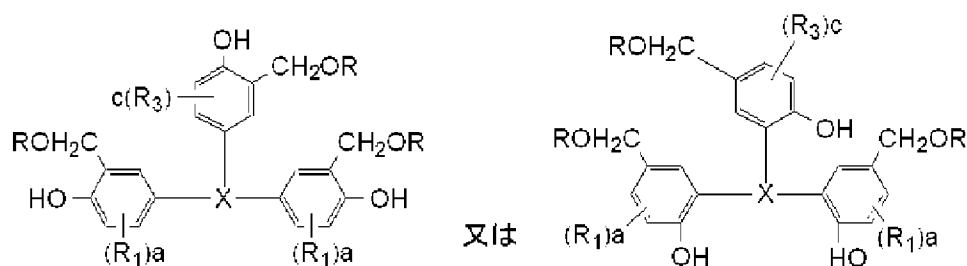
従って、上記一般式(8)で表される多核ポリフェノール類において、式中、l、m、n及びYは、一般式(9)のそれと同じであり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びにa、b、c及びXは、一般式(9)のそれと同じであっても違っていてもよい。例えば、Xが1価の酸分解性基を有している場合、それが反応中、分解しても、アルコキシメチル基又はヒドロキシメチル基がホルミル化され、もとの多核体骨格が維持できていればよく、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びにa、b、c及びXが、一般式(9)のそれと同一である必要はないが、同じである方が好まし

い。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一であっても、異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、水酸基、ハロゲン基、ハロゲン化炭化水素基を示し、a及びcは0又は1～3の整数を示し、bは0又は1～2の整数を示し、l、nは1～3の整数を示し、mは0又は1～2の整数を示し、Xは結合基又は単結合を示し、Yは2価のアルキレン基を示し、Rは水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、但し、mが0の場合、l+nは3～6を示す。

[0077] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>並びにa、b、c並びにl、m、n及びX、Yは、具体的には、一般式(9)についての上記記載のそれと同じである。同様に、好ましいl、n、mは、mが0でl+nが3又は4、mが1でl、nが共に1である。また、置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一で、しかもOH基に対する置換位置も同じであることが好ましい。また、mが0の場合、OH基はフェニル核上の結合基Xの結合位置に対し4位にあることが好ましく、mが0でない場合は、OH基はフェニル核上の結合基X及びYの結合位置に対し2位にあることが好ましい。Rは、具体的には一般式(3)のそれと同じである。

また、一般式(8)で表される多核ポリフェノール類においても、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の置換位置は、水酸基に対してオルソ位又はパラ位であることが好ましく、水酸基のその他のo-位及びp-位に置換基を有している場合が収率よく合成できる理由でより好ましい。ただし、一般式(8)のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも一つがα-位に水酸基、エーテル基又はハロゲン基(臭素、塩素等)を有する炭化水素基、特にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基であることは好ましくない。一般式(8)で表される多核ポリフェノール類として例えば、下記一般式(20)、(21)、(22)で表される化合物が挙げられる。

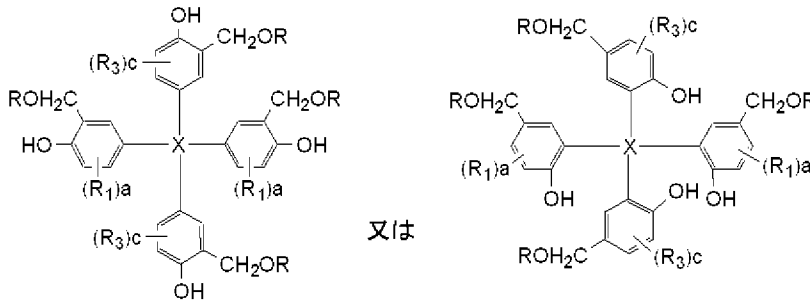
[0078] [化32]



一般式(20)

(式中、一般式8において、Xが3価の結合基であり、mが0でl+nは3である場合。)

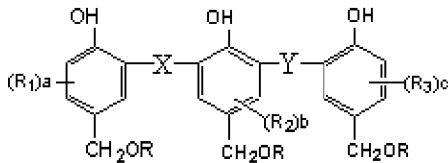
[0079] [化33]



一般式(21)

(式中、一般式8において、Xが4価の結合基であり、mが0で1+nは4である場合。)

[0080] [化34]

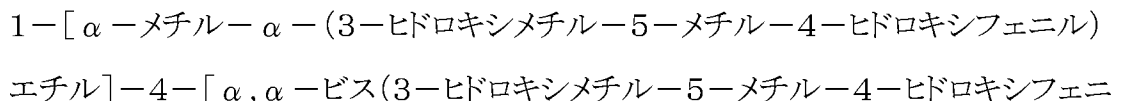


一般式(22)

(式中、一般式8において、Xが2価の結合基であり、mが1で1及びnは1である場合。)

[0081] 一方、Rは水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基としては、置換又は非置換の飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキル基、アルコキシアルキル基、フェニルアルキル基等が挙げられ、さらに1級又は2級の置換又は非置換のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えば、炭素原子数1～20のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数1～10の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基である。具体的には、例えば、メチル、エチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

[0082] 従って、本発明の製造法における原料化合物である一般式(8)で表される多核ヒドロキシメチルフェノール類又は多核アルコキシメチルフェノール類としては、具体的化合物として、例えば、



ル)エチル]ベンゼン、

1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-メトキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(3-メトキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、

1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-ブトキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(3-ブトキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、

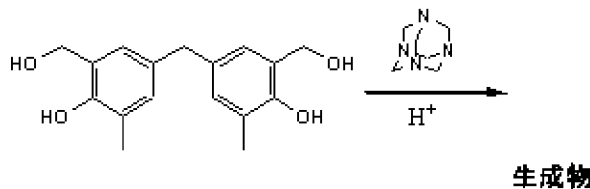
等が挙げられる。

[0083] 本発明の製造方法によると、芳香族環にホルミル基を導入する方法として従来知られているDuff反応が、未置換のベンゼン環を直接ホルミル化する反応であるのに対し、芳香族環に結合するヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を、ホルミル化することができるのである。この反応の機構は不明であるが、中間体としてシッフ塩基様の何らかの塩基が生成し、それを加水分解することでホルミル化されるのではないかと推測される。

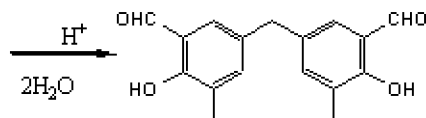
[0084] 本発明の製造方法を、反応式で、例えば、4,4'-メチレンビス(2-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール)から、酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応させた後、得られた反応生成物を加水分解することにより4,4'-メチレンビス(2-メチル-6-ホルミルフェノール)とする場合について下記反応式(2)に示す。

[0085] [化35]

・第1反応 (ヘキサメチレンテトラミンとの反応)



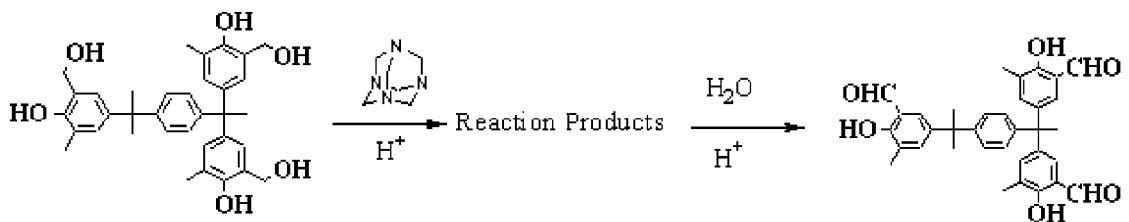
・第2反応 (加水分解)



[反応式(2)]

[0086] また、例えば、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(3-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン(化学式15)から、酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応させた後、得られた反応生成物を加水分解することにより1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン(化学式16)とする場合について下記反応式(3)に示す。

[0087] [化36]



化学式15

化学式16

反応式(3)

[第一反応(ヘキサメチレンテトラミンとの反応)][第2反応(加水分解反応)]

[0088] 本発明の製造方法において、上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類を酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応する場合において、用いられる酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などの鉱酸、p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸、白土、酸性白土、ゼオライト等のシリカアルミナ系固体触媒、塩化錫、塩化鉄、フッ化ホウ素のようなLewis酸、酢酸、ギ酸、蔞酸、安息香酸等の脂肪族、芳香族の有機カルボン酸ないしトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリブromo酢酸、モノフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸、フルオロ安息香酸等のハロゲン化有機カルボン酸、ホウ酸などの無機の弱酸などが挙げられる。

これらのうちでは、有機カルボン酸やホウ酸が好ましく、液状のハロゲン化有機カルボン酸が特に好ましい。

反応に用いられる酸の量としては、酸の種類により、その添加量の範囲、又は、最適な酸の量は違ってくるが、通常、多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核

ポリ(アルコキシメチルフェノール)類1モルに対して0.1~100モル倍程度の範囲、好ましくは1~50モル倍程度の範囲である。例えば、多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類が上記一般式(3)で表されるビスフェノール類の場合のトリフルオロ酢酸の場合は、ビスフェノール類1モルに対して1~30モル倍の範囲、好ましくは5~20モル倍の範囲である。

また、例えば、上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類が上記一般式(8)で表される3以上のヒドロキシ置換フェニル核を有する多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類の場合のトリフルオロ酢酸の場合は、多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類1モルに対して $(1+m+n) \times 0.5$ モル倍~ $(1+m+n) \times 15$ モル倍の範囲、好ましくは、 $(1+m+n) \times 2.5$ モル倍~ $(1+m+n) \times 10$ モル倍程度の範囲である。例えば $(1+m+n)$ が3の場合は、好ましくは、7.5モル倍~30モル倍の範囲であり、 $(1+m+n)$ が4の場合は、好ましくは、10モル倍~40モル倍の範囲である。

[0089] また、ヘキサメチレンテトラミンとしては、その態様に制限はなく、例えば、ヘキサメチレンテトラミンの原料であるアンモニアとホルムアルデヒドを反応系に加えて生成したヘキサメチレンテトラミンでもよい。

ヘキサメチレンテトラミンの量としては上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類1モルに対し、式中、 $1+m+n$ の合計モル数以上であれば、特に制限はないが、過剰になると容積効率が低下するので、通常、10モル倍以下の範囲であり、好ましくは、 $(1+m+n) \times 1.05$ モル倍~ $(1+m+n) \times 1.5$ モル倍の範囲である。

[0090] 例えば、多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類が上記一般式(3)で表されるビスフェノール類の場合、ビスフェノール類1モルに対し、2モル倍以上であれば、特に制限はないが、過剰になると容積効率が低下するので、通常、2~10モル倍の範囲、好ましくは2~5モル倍の範囲、さらに好ましくは2.1~3モル倍の範囲である。

また、例えば、多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメ

チルフェノール)類が上記一般式(8)で表される3以上のヒドロキシ置換フェニル核を有する多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類であり、 $(l+m+n)$ が3の場合、好ましくは3.1~4.5モル倍の範囲であり、 $(l+m+n)$ が4の場合、好ましくは4.2~6モル倍の範囲である。

[0091] 反応に際し、溶媒は用いても又、用いなくてもよい。反応原料が溶解し、反応組成物を攪拌することができれば特に必要はないが、用いる酸あるいは原料の融点が高い場合、反応する温度で反応液粘度が高い等攪拌が困難な場合は用いる方が好ましい。

用いられる溶媒としては、反応を阻害しなければ特に制限はないが、例えば、エーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の鎖状又は環状の脂肪族エーテル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の好ましくは1級又は2級の脂肪族エステル、メタノール、エタノール、ブタノール等の炭素数1~4の低級脂肪族アルコール、シクロヘキサノール等の脂環式アルキルアルコール、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素或いはこれらの混合物などが挙げられる。好ましくは、芳香族炭化水素である。

[0092] 反応に際し、反応原料の仕込み方法、順序には制限はなく、用いる原料の性状等に応じて、適宜その方法、順序を選択すればよい。例えば、酸とヘキサメチレンテトラミンと溶媒が存在してもよい溶液に、原料の上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類を加えてもよく、多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類と溶媒が存在してもよい溶液に酸とヘキサメチレンテトラミンを加えてもよく、あるいは、多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類とヘキサメチレンテトラミンと溶媒が存在してもよい溶液に酸を加えてもよい。酸として有機カルボン酸を用いる場合には有機カルボン酸とヘキサメチレンテトラミンが存在する溶液に原料の多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類を加える方法が好ましい。

反応温度、圧力は、反応が円滑に遂行出来る状態であれば、特に限定されないが、反応温度は、通常、 $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $0\sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらに好

ましくは50～90℃の範囲である。また、反応圧力は、微減圧～微加圧の範囲、好ましくは常圧程度である。

[0093] 本発明の製造方法においては、上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類を酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応して得られた反応中間生成物を、加水分解して目的の上記一般式(2)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類を得る。

[0094] 加水分解反応においては、ヘキサメチレンテトラミンと反応して得られた反応中間生成物は濾別等で分離して、或いは必要に応じて更に精製して用いてもよいが、反応の効率性、収率の向上などの点から、上記ヘキサメチレンテトラミンとの反応生成混合物をそのまま用いるのが好ましい。また、反応に際し、触媒は用いてもよいし、また、用いなくてもよいが、好ましくは、触媒を用いる。用いる触媒としては、酸触媒又はアルカリ触媒が用いられる。原料の上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類のフェニル核又は結合基X中に1級エステルを有する場合は、アルカリで加水分解し易いので、酸触媒が好ましい。また、例えば、ヘキサメチレンテトラミンとの反応に際して用いた酸を、そのまま加水分解触媒として用いてもよく、この場合には、反応が遅ければ酸を追加添加してもよい。

あるいはまた、公知の酸触媒を新たに添加して用いてもよい。しかしながら、強酸は、使用量が多すぎるとホルミル基やエステル基が分解して収率が低下するので注意が必要である。

[0095] 用いられる酸の量としては、通常、上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類に対して0.1～100モル倍の範囲、好ましくは、1～20モル倍程度の範囲である。

従って、加水分解に用いられる酸触媒としては、塩酸、硫酸などの鉱酸、p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン、リン酸又は酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の有機カルボン酸などが挙げられる。加水分解に用いられるアルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド等の有機塩基が挙げられる。

[0096] また、加水分解反応に際して、反応組成物中の水の量は、反応が円滑に遂行出来る範囲であれば、特に制限されないが、容積効率等の点で、原料の上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類に対して、通常、 $(1+m+n) \times 1$ モル倍～ $(1+m+n) \times 40$ モル倍の範囲、好ましくは、 $(1+m+n) \times 10$ モル倍～ $(1+m+n) \times 25$ モル倍の範囲である。例えば、多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類が上記一般式(3)で表されるビスフェノール類の場合、原料のビスフェノール類に対して、通常、2～80モル倍の範囲、好ましくは20～50モル倍の範囲である。

反応温度、圧力は、反応が円滑に遂行出来る状態であれば、特に限定されないが、反応温度は、通常、 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらに好ましくは $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また、反応圧力は、微減圧～微加圧の範囲、好ましくは常圧程度である。

[0097] 反応終了後は、公知の方法に従い、得られた反応終了混合物から目的物の粗製物ないし精製物を収率よく得ることができる。例えば、反応終了混合物中の目的物が結晶として析出している場合は目的物をそのまま濾別してもよく、また、結晶として析出していなければ、反応終了混合物に貧溶媒を加えて目的物を析出分離させてもよい。

その際、反応終了混合物中の酸触媒のアルカリ水による中和或いはアルカリ触媒の酸による中和は、必ずしも必要ではなく、例えば、酸触媒を用いた場合は、反応終了混合物に酸触媒を中和するに必要な適宜の量の水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水を加えて、 $\text{pH}4 \sim 7$ 程度まで中和した後、上記目的物の分離析出操作、例えば、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、エーテル等の水と分離可能な溶媒を加えて水層と目的物を含む油層を分離する等の分離析出操作を行ってもよく、あるいは又、反応終了混合物の酸触媒を中和することなしに目的物を析出分離した後、得られた粗製目的物を水洗して酸を除去しても良い。

特に、反応に使用した酸がトリフルオロ酢酸等の低沸点の酸の場合は、後者の方法では、反応終了混合物の酸触媒は中和処理されていないので、蒸留で回収して

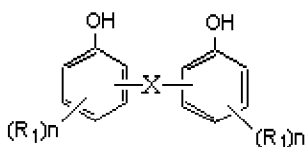
そのまま再利用することもできる。

[0098] このような操作の後、さらに必要に応じて目的物の精製のために、得られた粗製目的物に水とトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン又はエーテル等の水と分離可能な溶媒を加えて溶解した後、水層を分離すると共に油層を水洗し、目的物を含む油層を得る。

次いで得られた油層から溶媒を留去した後、これに晶析溶媒を添加し、晶析、濾過することによって、目的物の粗結晶を得ることができる。粗結晶の純度が低いならば、必要に応じて上記の再結晶操作を更に1回～複数回行ってもよい。

[0099] 本発明の製造方法において、直接原料として用いられる一般式(1)で表される多核ポリフェノール類は、特に、その製造方法は限定されるものではないが、例えば、上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類が上記一般式(3)で表されるビス(フェノール)類である場合、例えば、下記一般式(5)で表されるビスフェノール類から、公知のヒドロキシメチル化反応又はアルコキシメチル化反応などにより容易に得ることができる。

[0100] [化37]

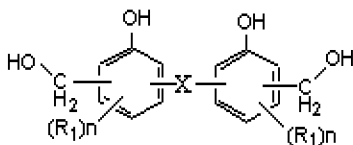


一般式(5)

(式中、R<sub>1</sub>、n及びXは一般式3のそれと同じである。)

[0101] 反応生成物としては、例えば、一般式(3)で表されるビスフェノール類においてRが水素原子である場合の下記一般式(6)で表されるビス(ヒドロキシメチルフェノール)類が挙げられる。

[0102] [化38]



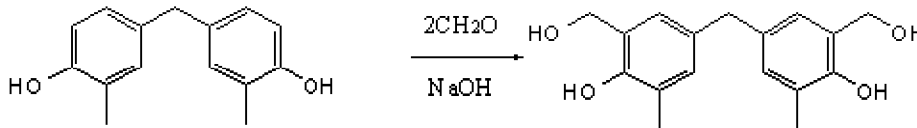
一般式(6)

(式中、 $R_1$ 、 $n$ 及び $X$ は一般式3のそれと同じである。)

[0103] ビスフェノール類として4, 4'-メチレンビス(2-メチルフェノール)の場合について  
の下記反応式(4)に例示するようにビスフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルム  
アルデヒドと反応させることにより製造することができる。ホルムアルデヒドやアルカリ  
等の安価な原料を用いて容易に製造できる化合物を原料とすることは、経済的な点  
で好ましい。原料であるビスフェノール類の水酸基に対して $o$ -位及び $p$ -位のうち  
ひとつだけ置換基がなく、その他の位置に置換基を有する場合には、収率がよく高  
純度品が得られやすいので、さらに好ましい。

[0104] また、ビス(アルコキシメチルフェノール)類は、下記反応式(5)に例示するよう  
に、  
得られたビス(ヒドロキシメチフェノール)類を更に酸触媒の存在下で下記一般式(7)  
で表されるアルコールと反応させることにより容易に製造することができる。一般式(7)  
で表されるアルコールとしては、1級又は2級アルコールが好ましく、メタノール、 $n$ -  
ブタノール、メキシエタノール、エチレングリコール等が挙げられる。

[0105] [化39]



反応式(4)

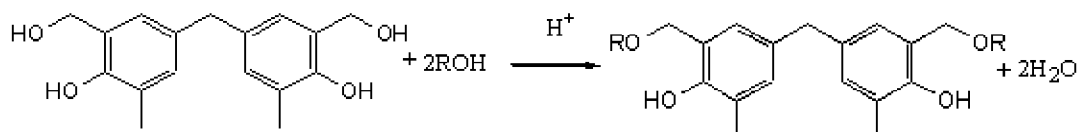
[0106] [化40]

**R-OH**

一般式(7)

(式中、 $R$ は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化  
水素基を示す。)

[0107] [化41]

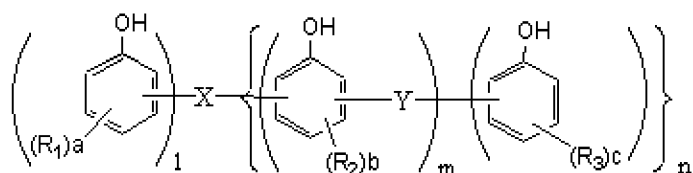


反応式(5)

(式中、Rは芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示す。)

[0108] また、例えば、上記一般式(1)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類が上記一般式(8)で表される3以上のヒドロキシ置換フェニル核を有する多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類である場合、例えば、下記一般式(10)で表される多核体ポリフェノール類から、公知のヒドロキシメチル化反応又はアルコキシメチル化反応などにより容易に得ることができる。

[0109] [化42]

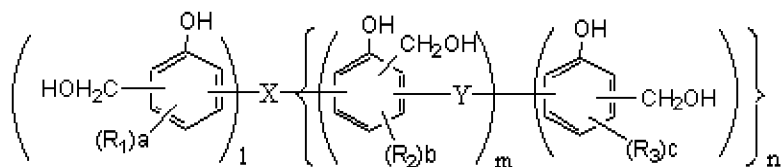


一般式(10)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びにa、b、c並びに1、m、n及びX、Yは一般式8のそれと同じであり、水酸基のo-位又はp-位の少なくとも一つが未置換である。)

[0110] 反応生成物としては、例えば、上記一般式(8)で表される多核ポリフェノール類においてRが水素原子である場合の下記一般式(11)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類は、

[0111] [化43]



一般式(11)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びにa、b、c並びに1、m、n及びX、Yは一般式8のそれと同じであり、ヒドロキシメチル基の置換位置は水酸基に対してo-位又はp-位である。)

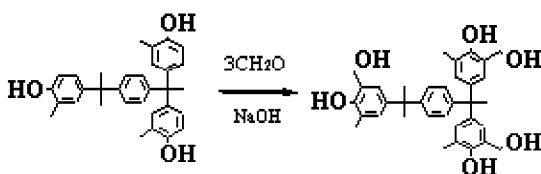
[0112] で表され、このような多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類は、多核ポリフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させる特開2003-300922号公報記載のような公知の方法により容易に製造することができる。例えば、多核ポリフ

エノール類として1- $[\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha, \alpha$ -ビス(5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンの場合について下記反応式(6)に例示する。このようにホルムアルデヒドやアルカリ等の安価な原料を用いて容易に製造できる化合物を原料とすることは、経済的な点で好ましい。また、原料である一般式(10)の多核ポリフェノール類の水酸基に対してo-位及びp-位の置換基のうち一つだけ水素原子である場合には、収率がよく高純度品が得られやすいので、さらに好ましい。

[0113] 一方、多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類は、その製造方法としては、例えば、上記で得られた多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類を更に酸触媒の存在下で下記一般式(12)で表されるアルコールと反応させることにより容易に製造することができる。一般式(12)で表されるアルコールにおいて好ましいアルコール及び具体例としては、一般式(7)のそれと同じである。

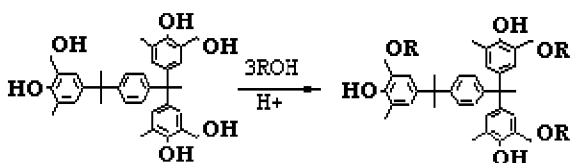
このような製造方法は、例えば、下記反応式(6)で得られた多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類としてトリ(ヒドロキシメチル)化合物である1- $[\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha, \alpha$ -ビス(3-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンの場合について、下記反応式(7)に例示する。

[0114] [化44]



反応式(6)

[0115] [化45]

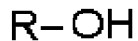


反応式(7)

(式中、Rは芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化

水素基を示す。)

[0116] [化46]



一般式(12)

(式中、Rは芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示す。)

[0117] また、本発明の製造方法においては、出発原料として一般式(1)で表される多核ポリフェノールを用いるに際し、目的化合物に対応した多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)を用いるか、あるいは又多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)を用いるかは、その選択に特に制限はなく、製造方法、高純度化の容易性、化合物の安定性、毒性、反応選択性等を考慮して適宜決めることができる。

#### 発明の効果

[0118] 本発明の製造方法によると、一般式(1)で表される多核ポリフェノール類を原料とし、酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応させ、次いで反応生成物を加水分解させることにより、実施容易で、高収率、高容積効率で、レジスト材料、重合用触媒或いは樹脂等の原料として有用な多核ホルミルフェノール類を製造することができる。

さらに、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の置換位置、置換基数a、b、c、置換基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、X、Yの内容によっては、原料の多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類又は多核体ポリ(アルコキシメチルフェノール)類を、対応する多核ポリフェノールから容易に製造することができるので、多核ポリフェノール類から一貫して、工業的に実施容易でしかも高収率、高効率に多核ポリ(ホルミルフェノール)類を製造方法することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0119] (実施例)

##### 実施例1

4, 4'-メチレンビス(2-メチル-6-ホルミルフェノール)の合成(化学式17)；

容量5Lの4つ口フラスコにトリフルオロ酢酸1140.0g(10.0mol)を仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度30℃程度において、ヘキサメチレンテトラミン315.0g(2.

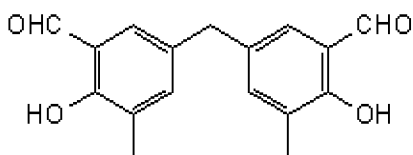
25mol)を添加し、次いで攪拌下に、4, 4'-メチレンビス(2-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール) 288. 0g(1.0mol、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による純度93%)を温度40°Cにおいて3時間かけて添加し、反応を行った。添加終了後、温度を85°Cに昇温して、更に攪拌下に3時間、後反応を行った。反応終了後、得られた反応終了液を一部採取し、加水分解した後、HPLCにより分析したところ目的物と思われる主成分の組成値が70%であった。

次いで、得られた反応終了液に水800. 0gを加え、温度60°Cに於いて1時間加水分解反応を行った。この反応中に結晶が析出した。反応終了後、得られた反応終了混合液に16%水酸化ナトリウム水溶液1471. 0gを加えて中和を行い、更に、メチルイソブチルケトン50gとメタノール50gを添加した後、冷却し、析出した結晶を濾過して粗生成物302. 3gを得た。

得られた粗生成物を容量2Lの4つ口フラスコに仕込み、そこにメチルイソブチルケトン369. 2gとトルエン255. 6gを加えて、温度70°Cに維持し、30分間スラリー状態で攪拌した後、冷却して、析出した結晶を濾過、乾燥して、HPLCによる純度が95. 8%の黄色粉末結晶196. 8gを得た。4,4'-メチレンビス(2-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール)に対する収率は69. 3%であった。

NMR及び質量分析の結果、得られた結晶は目的物であることを確認した。

[0120] [化47]



化学式17

[0121] 融点: 155. 4°C(示差走査熱量分析 peaktopによる)

分子量: 283(M-H)<sup>-</sup>(質量分析 LC-MS(APCI)による)

プロトンNMR同定結果(400MHz、溶媒:DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準:テトラメチルシラン)

[0122] [表1]

シフト値(ppm)	プロトン数	シグナル	帰属
2.17	6	s	-CH <sub>3</sub>
3.86	2	s	-CH <sub>2</sub> -
7.37-7.44	4	m	Ph-H
10.00	2	s	Ph-OH
10.88	2	s	-CHO

## [0123] 実施例2

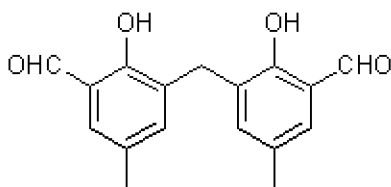
ビス(ヒドロキシメチルフェノール)化合物からの2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ホルミルフェノール)の合成(化学式18);

トリフルオロ酢酸546. 4g(4. 8mol)を容量2Lの4つ口フラスコに仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度30°C程度においてヘキサメチレンテトラミン123. 2g(0. 88mol)を添加し、次いで攪拌下に2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール)115. 3g(0. 4mol、HPLCによる純度89%)を温度60°Cで2時間かけて添加し反応を行った。添加終了後、温度を85°Cに昇温して、更に攪拌下に4時間後反応を行った。反応終了後、得られた反応終了混合液を一部採取し、実施例1と同様にしてHPLC分析したところ目的物と思われる主成分の組成値が76%であった。

次いで得られた反応終了液に水320. 0gを加え、温度60°Cで1時間加水分解反応を行った。この反応中に結晶が析出した。反応終了後、得られた反応終了混合液に16%水酸化ナトリウム水溶液830. 0gを加えて中和を行い、更にトルエン220. 0gとシクロヘキサン280. 0gを添加した後、冷却し、析出した結晶を濾過、乾燥して、HPLCによる純度が95. 6%の黄色粉末81. 5gを得た。2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール)に対する収率は71. 7%であった。

NMR分析及び質量分析の結果、得られた結晶は目的物であることを確認した。

## [0124] [化48]



## 化学式18

[0125] 融点 160. 3°C、168. 5°C(示差走査熱量分析 peaktop)

分子量 283(M-H)<sup>-</sup> (質量分析 LC-MS(APCI)による)

プロトンNMR同定結果(400MHz、溶媒:DMSO—d<sub>6</sub>、内部標準:テトラメチルシラン)

[0126] [表2]

シフト値(ppm)	プロトン数	シグナル	帰属
2.23	6	s	-CH <sub>3</sub>
3.90	2	s	-CH <sub>2</sub> -
7.20-7.44	4	m	Ph-H
9.98	2	s	Ph-OH
10.96	2	s	-CHO

[0127] 実施例3

ビス(アルコキシメチルフェノール)化合物からの2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ホルミルフェノール)の合成;

トリフルオロ酢酸13. 7g(0. 12mol)を容量200mlの4つロフラスコに仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度30°Cにおいてヘキサメチレンテトラミン2. 8g(0. 02mol)を添加し、次いで攪拌下に2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-メトキシメチルフェノール)6. 3g(0. 01mol、HPLCによる純度90%)を温度60°Cで2時間かけて添加し反応を行った。添加終了後、温度を85°Cに昇温して、更に攪拌下に4時間後反応を行った。

反応終了後、得られた反応終了液を一部採取し、実施例2と同様にしてHPLCにより分析したところ目的物の主成分の組成値(AREA %)は73%であった。

[0128] 実施例4

4, 4'-メチレンビス(2, 5-ジメチル-6-ホルミルフェノール)の合成(化学式17);

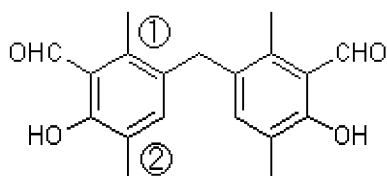
トリフルオロ酢酸171. 0g(1. 5mol)を容量1Lの4つロフラスコに仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度25°C程度において、ヘキサメチレンテトラミン47. 3g(0. 34mol)を添加し、次いで攪拌下に、4, 4'-メチレンビス(2, 5-ジメチル-6-ヒドロキ

シメチルフェノール) 47.4g (0.15mol) を温度 50°C において 2.5 時間かけて添加し反応を行った。添加終了後、温度を 80°C に昇温して、更に攪拌下に 20 時間、後反応を行った。次いで得られた反応終了混合液に水 150.0g を加えて温度 70°C で 1 時間加水分解反応を行った後(反応中に結晶が析出した)、これに 16% 水酸化ナトリウム水溶液 245.7g を加えて中和を行い、更に温度 80°C で 1 時間保持した後、冷却し、析出した結晶を濾過して粗結晶 72.3g を得た。次いで、得られた粗結晶を 1L 容量の 4 つロフラスコに仕込み、メチルイソブチルケトン 70.0g とトルエン 50.0g を添加し、温度 80°C で 1 時間保持(溶液はスラリー状態であった)した後、冷却し、析出した結晶を濾過、乾燥して、HPLC による純度が 94.6% の黄色粉末 45.3g を得た。

4,4'-メチレンビス(2,5-ジメチル-6-ヒドロキシメチルフェノール) に対する収率は 82.1% であった。

NMR 分析及び質量分析の結果、得られた結晶は目的物であることを確認した。

[0129] [化49]



化学式19

[0130] 融点 200.7°C (示差走査熱量分析 peaktopによる)

分子量 311 (M-H)<sup>-</sup> (質量分析 LC-MS (APCI) による)

プロトン NMR 分析結果 (400MHz、溶媒: DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準: テトラメチルシラン)

[0131] [表3]

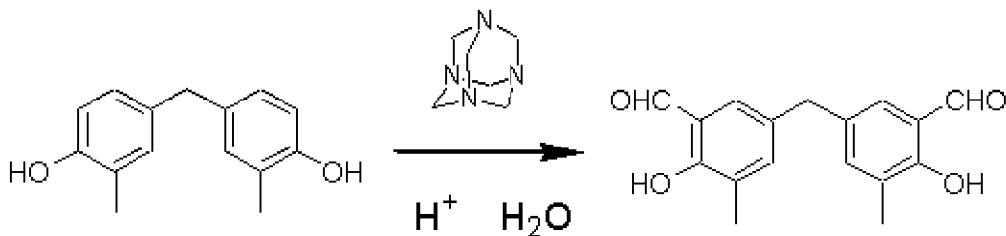
シフト値(ppm)	プロトン数	シグナル	帰属
2.07	6	s	-CH <sub>3</sub> (②)
2.46	6	s	-CH <sub>3</sub> (①)
3.84	2	s	-CH <sub>2</sub>
7.00	2	s	Ph-H
10.41	2	s	Ph-OH
12.25	2	s	-CHO

## [0132] 比較例1

Duff反応による4, 4'-メチレンビス(2-メチルフェノール)からの4, 4'-メチレンビス(2-メチル-6-ホルミルフェノール)の合成(反応式8);

トリフルオロ酢酸13.7g(0.12mol)を200ml容量の4つ口フラスコに仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度30°C程度においてヘキサメチレンテトラミン2.8g(0.02mol)を添加し、次いで攪拌下に、4, 4'-メチレンビス(2-メチルフェノール)2.3g(0.01mol)を温度40°Cにおいて2時間かけて添加し反応を行った。添加終了後、温度85°Cに昇温して攪拌下に3時間後反応を行った。後反応終了後、得られた反応液を一部採取し、実施例1と同様にしてHPLCにより分析したが、目的物と思われる主成分の選択率は低く、その後更に、後反応を12時間続けて、得られた反応終了液を同様にしてHPLCにより分析したが、目的物と思われる主成分の組成値(AREA%)は、わずか7%であった。

## [0133] [化50]



反応式8

## [0134] [実施例5]

1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha, \alpha$ -ビス(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベン

## ゼンの合成

容量1Lの4つ口フラスコにトリフルオロ酢酸410.4g(3.6mol)を仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度30°C程度において、ヘキサメチレンテトラミン92.4g(0.66mol)を添加し、次いで攪拌下に、トリ(ヒドロキシメチル)化合物である1- $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha, \alpha$ -ビス(3-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン111.4g(0.2mol、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による純度92.4%)を温度60°Cにおいて2時間かけて添加し反応を行った。添加終了後、温度を85°Cに昇温して、更に攪拌下に5時間後反応を行った。

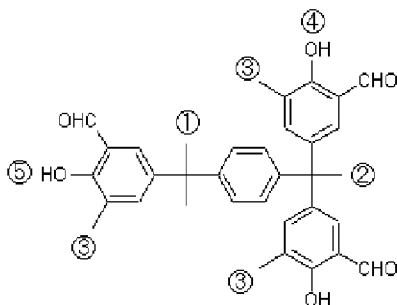
次いで、得られた反応終了液に水240gを加え、温度60°Cに於いて1時間加水分解反応を行った。この反応中に粘性のある固体が析出した。反応終了後、得られた反応終了混合液にトルエン220gを加えた後、温度70°Cまで昇温して固体を溶解した後、10分間静置し、水層を分離した。得られた油層に16%水酸化ナトリウム水溶液32.8gを加えて中和を行い、更に水を加えて攪拌、静置した後、水層を分離して、得られた油層を70°Cで10kPaになるまで減圧濃縮した後、これに酢酸エチル30gを添加した。次いでこれを50°Cまで冷却し、更にそこにシクロヘキサン200gを加えて冷却し、析出した結晶を濾過、乾燥して淡黄色粉末52.7g(高速液体クロマトグラフィーによる純度93.2%)を得た。NMR分析及び質量分析により目的物であることを確認した。

融点(示差走査熱量分析 peaktop):143.0°C

分子量:549(M-H)<sup>-</sup>(質量分析 LC-MS(APCI)による)

プロトン核磁気共鳴分析法(400MHz、溶媒:DMSO-d<sub>6</sub>)

[0135] [化51]



[0136] [表4]

1H-NMR (400MHz) 測定結果 (内部標準: テトラメチルシラン)

シフト値(ppm)	プロトン数	シグナル	帰属
1.64	6	s	-CH <sub>3</sub> (①)
2.11	3	s	-CH <sub>3</sub> (②)
2.14	9	s	-CH <sub>3</sub> (③)
6.98~7.53	10	m	Ph-H
9.94	2	s	Ph-OH(④)
10.02	1	s	Ph-OH(⑤)
10.92	3	s	-CHO

[0137] [実施例6]

トリフルオロ酢酸2.85g(0.025mol)を容量100mlの4つロフラスコに仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度30°Cにおいてヘキサメチレンテトラミン0.64g(0.0046mol)を添加し、次いで攪拌下に1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha, \alpha$ -ビス(3-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン0.77g(0.00139mol、高速液体クロマトグラフィー分析による純度92.4%)を温度50°Cで5分かけて添加し反応を行った。添加終了後、これにトルエン2.85gを加え、温度を85°Cに昇温して、更に攪拌下に4時間後反応を行った。反応終了後、得られた反応終了液を一部採取し、加水分解した後、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ目的物と思われる主成分の組成値(面積比)が60.9%であった。

[0138] [比較例2]

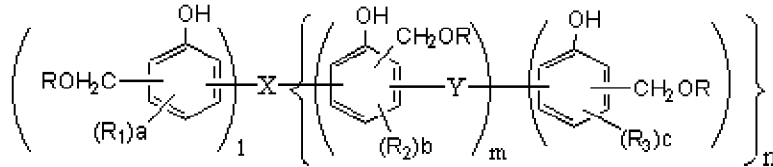
トリフルオロ酢酸2.85g(0.025mol)を容量100mlの4つロフラスコに仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度30°Cにおいてヘキサメチレンテトラミン0.64g(0.0046mol)を添加し、次いで攪拌下に1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha, \alpha$ -ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン0.65g(0.00139mol、HPLCによる純度97.6%)を温度50°Cで5分かけて添加し反応を行った。添加終了後、これにトルエン2.85gを加え、温度を85°Cに昇温して、4時間反応させたが、原料の結晶が多く溶け残っていたため、更に攪

拌下に4時間後反応を行った。反応終了後、得られた反応終了液を一部採取し、加水分解した後、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ原料はほとんど反応していたが、目的物と思われる主成分の組成値(面積比)が18.4%であった。

請求の範囲

- [1] 一般式(1)で表される多核ポリフェノール類を酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応させ、次いで反応生成物を加水分解させることを特徴とする一般式(2)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法。

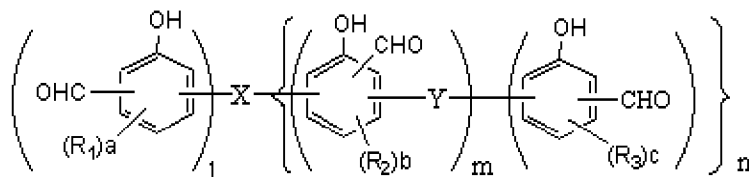
[化52]



一般式(1)

(式中、Rは同一であっても、異なってもよく、水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一であっても、異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、水酸基、ハロゲン基、ハロゲン化炭化水素基を示し、a及びcは0又は1～3の整数を示し、bは0又は1～2の整数を示し、l、nは1～3の整数を示し、mは0又は1～2の整数を示し、Xは結合基又は単結合を示し、Yは2価のアルキレン基を示す。

[化53]

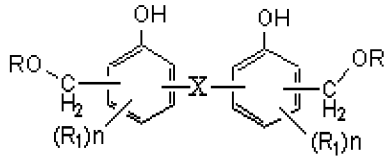


一般式(2)

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>並びにa、b、c並びにl、m、n及びX、Yは一般式1のそれと同じである。)

- [2] 前記一般式(1)で表される多核ポリフェノール類において、式中、mが0であり、Xは2価の結合基又は単結合でl+nは2である場合、多核ポリフェノール類は下記一般式(3)で表されるビスフェノール類であり、前記一般式(2)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類が、同様に下記一般式(4)で表されるビス(ホルミルフェノール)類である、請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法。

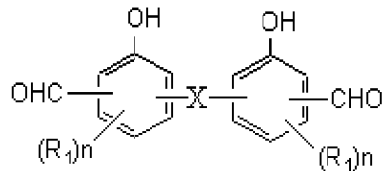
[化54]



一般式(3)

(式中、Rは同一であっても異なってもよく、水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、nは0又は1～3の整数を示し、 $R_1$ は同一でも異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、水酸基、ハロゲン基を示し、Xは2価の結合基又は単結合を示す。)

[化55]

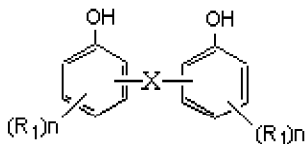


一般式(4)

(式中、 $R_1$ 、n及びXは一般式(3)のそれと同じである。)

- [3] 前記一般式(3)で表されるビスフェノール類においてRが水素原子である場合の一般式(6)で表されるビス(ヒドロキシメチルフェノール)類が、一般式(5)で表されるビスフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させて得られることを特徴とする請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法。

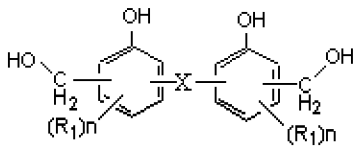
[化56]



一般式(5)

(式中、 $R_1$ 、n及びXは一般式(3)のそれと同じであり、水酸基のo-位及びp-位の少なくとも一つが未置換である。)

[化57]



一般式(6)

(式中、R<sub>1</sub>、n及びXは一般式(3)のそれと同じであり、ヒドロキシメチル基の置換位置は水酸基に対してo-位又はp-位である。)

- [4] 前記一般式(3)で表されるビスフェノール類においてRが芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基である場合のビス(アルコキシメチルフェノール)類が、上記一般式(5)で表されるビスフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させて得られる前記一般式(6)で表されるビス(ヒドロキシメチルフェノール)類を、さらに酸触媒下で下記一般式(7)のアルコールと反応させて得られることを特徴とする請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法。

[化58]

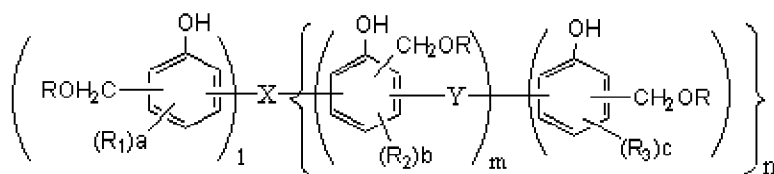
**R-OH**

一般式(7)

(式中、Rは芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示す。)

- [5] 上記一般式(1)で表される多核ポリフェノール類において、式中、mは0又は1~2の整数を示し、但し、mが0の場合、Xは3~6価の結合基で1+nは3~6である、多核ポリフェノール類は下記一般式(8)で表される多ポリフェノール類であり、上記一般式(2)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類が、同様に下記一般式(9)で表される多核ポリ(ホルミルフェノール)類である、請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法。

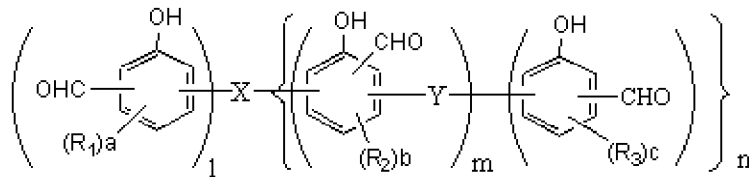
[化59]



一般式(8)

(式中、Rは同一であっても、異なってもよく、水素原子又は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は同一であっても、異なってもよく、炭化水素基、含酸素原子炭化水素基、水酸基、ハロゲン基、ハロゲン化炭化水素基を示し、a及びcは0又は1～3の整数を示し、bは0又は1～2の整数を示し、l、nは1～3の整数を示し、mは0又は1～2の整数を示し、Xは結合基又は単結合を示し、Yは2価のアルキレン基を示し、但し、mが0の場合、Xは3～6価の結合基でl+nは3～6を示す。)

[化60]

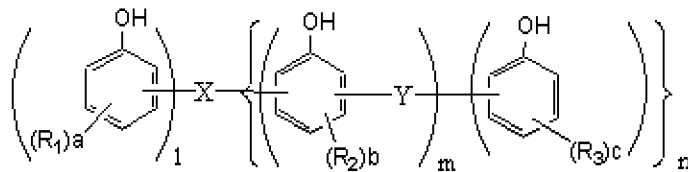


一般式(9)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びにa、b、c並びにl、m、n及びX、Yは一般式(8)のそれと同じである。)

- [6] 前記一般式(8)で表される多核ポリフェノール類においてRが水素原子である場合の下記一般式(11)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール類)が、下記一般式(10)で表される多核ポリフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させて得られることを特徴とする請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法。

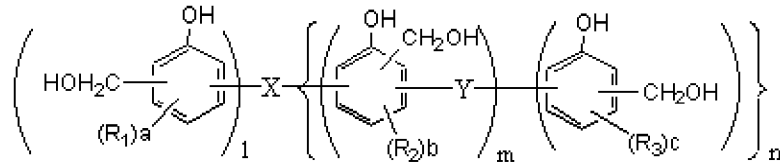
[化61]



一般式(10)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びにa、b、c並びにl、m、n及びX、Yは一般式1のそれと同じであり、水酸基のo-位又はp-位の少なくとも一つが未置換であり、但し、mが0の場合、Xは3～6価の結合基でl+nは3～6である。)

[化62]



一般式(11)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 並びに $a$ 、 $b$ 、 $c$ 並びに $l$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $X$ 、 $Y$ は一般式1のそれと同じであり、ヒドロキシメチル基の置換位置は水酸基に対して $o$ -位又は $p$ -位であり、但し、 $m$ が0の場合、 $X$ は3~6価の結合基で $l+n$ は3~6である。)

- [7] 前記一般式(8)で表される多核ポリフェノール類において $R$ が芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基である多核ポリ(アルコキシメチルフェノール)類が、上記一般式(10)で表される多核ポリフェノール類をアルカリ触媒の存在下でホルムアルデヒドと反応させて得られる前記一般式(11)で表される多核ポリ(ヒドロキシメチルフェノール)類を、さらに酸触媒存在下で下記一般式(12)のアルコールと反応させて得られること特徴とする請求項1記載の多核ポリ(ホルミルフェノール)類の製造方法。

[化63]

**R-OH**

一般式(12)

(式中、 $R$ は芳香族炭化水素基、水酸基、エーテル基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を示す。)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/061107

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07C45/42(2006.01)i, C07C47/57(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C45/42, C07C47/57, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. B. FONTECHA et al., Dalton Transactions, 2005, no.5, p.923-929, Experimental	1-7
A	JP 2002-193872 A (Sumika Fine Chemicals Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims & EP 1122234 A2 & US 2001/0020110 A1	1-7
A	JP 7-61948 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), Claims; Par. No. [0003] & US 5471004 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
27 June, 2007 (27.06.07)

Date of mailing of the international search report  
10 July, 2007 (10.07.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/061107

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-339191 A (Shiratori Pharmaceutical Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2003-300922 A (Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), 21 October, 2003 (21.10.03), Examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07C45/42(2006.01)i, C07C47/57(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C45/42, C07C47/57, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)  
 REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J. B. FONTECHA et al., Dalton Transactions, 2005, no. 5, p. 923-929, Experimental	1-7
A	JP 2002-193872 A (住化ファインケム株式会社) 2002. 07. 10, 請求項、 & EP 1122234 A2 & US 2001/0020110 A1	1-7
A	JP 7-61948 A (武田薬品工業株式会社) 1995. 03. 07, 請求項、段落【0003】、& US 5471004 A	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
 27. 06. 2007

国際調査報告の発送日  
 10. 07. 2007

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4H	3345
小林 均		
電話番号 03-3581-1101 内線	3443	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-339191 A (白鳥製薬株式会社) 1993. 12. 21, 請求項、実施例、 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2003-300922 A (本州化学工業株式会社) 2003. 10. 21, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 7