

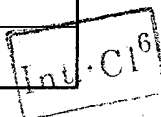
公告本

A4
C4

379213

申請日期	84.4.20
案 號	84103904
類 別	007 C 255/51

(以上各欄由本局填註)



發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文 英 文	以二苯乙炔為主之光學亮光劑之製備 "THE PREPARATION OF STILBENE-BASED OPTICAL BRIGHTENERS"
二、發明 人	姓 名 國 籍 住、居所	1. 高哲·塞伯德 2. 海慕特·舒密特 3. 格哈德·雪佛 4. 海慕特·雷克特 5. 曼佛瑞·豪普崔夫 6. 彼得·拉茲 7. 保羅·德拉威爾 均德國 1. 德國紐赫芬市佛利德利克-艾伯特街14號 2. 德國來恩河勞域沙芬市紐曼街11號 3. 德國海德堡市雪佛利普2號 4. 德國紐斯塔特市約翰-高特利-菲奇特街56號 5. 德國畢克威勒市雪芬尼克街10號 6. 德國來恩河勞域沙芬市沙曼街12號 7. 德國來恩河勞域沙芬市蒙登海曼街148號
三、申請人	姓 名 (名稱) 國 籍 住、居所 (事務所) 代 表 人 姓 名	德商巴地斯顏料化工廠 德國 德國來恩河勞域沙芬市卡爾-波斯街38號 1. 卡爾-菲得里契·班格 2. 克勞斯·狄特·藍芬

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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
德 1994.5.2 P4415351.1

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

五、發明說明 (1)

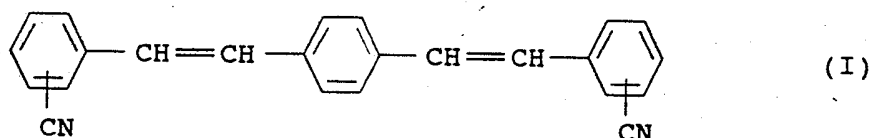
本發明關於一種製備雙(氰苯乙烯基)苯的新穎方法，此法於鹼和稀釋劑存在下，使對苯二甲醛與二烷基氰苄基膦酸酯反應。

EP-A-32 254 和 EP-A-64 303 揭示用上述提及的產物為反應物，以製備雙(氰苯乙烯基)苯。用酯類(如甲基二醇乙酸酯)為稀釋劑，用甲醇鈉為鹼。

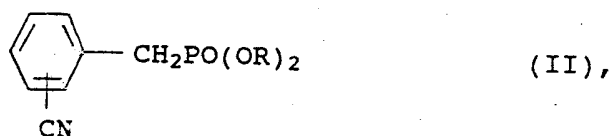
然而，已顯示使用甲醇鈉為鹼是不利的，因為在其存在下常形成副產物，且以雙(氰苯乙烯基)苯用作光學亮光劑時，對使用性質有不良影響。

本發明之目標為提供一種不再有此缺點的製備雙(氰苯乙烯基)苯的新穎方法。

我們已達成此目標，利用對苯二甲醛與通式 II 的膦酸酯反應



以製備通式 I 的二苯乙烯



，其中 R 為 C_1-C_6 -烷基，在一鹼存在的稀釋劑中，且使用的稀釋劑為兩相系統，其中一相為水另一相為與水不互溶

五、發明說明(2)

的有機溶劑，且於相轉移催化劑存在下進行反應。

出現於上述通式 II 中的所有烷自由基 R，可為直鍊或支鍊。

R 自由基的例子可為甲基，乙基，丙基，異丙基，丁基，異丁基，二級丁基，三級丁基，戊基，異戊基，新戊基，三級戊基，己基或 2-甲基戊基。

特別適用之與水不互溶的有機溶劑，為脂肪族烴或芳族烴，如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，異新烷，石油醚，甲苯，二甲苯，乙基苯，四氫苯，十氫苯，二甲基苯，石油溶劑，氯苯或二氯苯。

芳族烴特別佳的使用為二甲苯。

適用鹼基的例子為鹼金屬或鹼土金屬的氫氧化物或碳酸鹽，如氫氧化鋰，鈉，鉀或鈣，或碳酸鹽。

特別一提為由鹼金屬氫氧化物(尤其是其水溶液形式)所形成的鹼，特別強調為 25 至 50 重量百分比的氫氧化鈉水溶液。

適用的相轉移催化劑皆為，如描述於 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第 5 版，A 19 冊，293 至 298 頁，1991。此類傳統產物。

例如特別一提為由四級銨鹽所形成，如四烷基銨鹽，特別是氯或溴的相關物，如氯化甲基三丁基銨，溴化甲基三丁基銨，氯化甲三辛基銨，氯化甲三癸基銨，氯化苄基三甲基銨或氯化苄基三乙基銨。

最好使用氯化或溴化四烷基銨，特別提及為以溴化四丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

基銨或溴化甲基三辛基銨製造。

通常每莫耳對苯二甲醛使用1至5莫耳當量，較佳為1.2至4莫耳當量的鹼。

以對苯二甲醛和磷酸酯的重量為基準，通常使用100至200重量百分比，較佳從140至160重量百分比的稀釋劑。

根據本發明，使用兩相系統為稀釋劑。此兩相系統一般含有的水和有機溶劑體積的比例從1:1至1:5，較佳從1:1.5至1:3。

以稀釋劑的重量為基準，通常相轉移催化劑的使用從0.3至1.0重量百分比，較佳為0.5至0.8重量百分比。

根據本發明的方法，通常在0至50℃，較佳在10至35℃下進行反應。

通式I二苯乙烯之氟基，相對於CH=CH基，可任意在鄰，間，對位。此外，亦可為通式I的對稱或非對稱二苯乙烯，或這些產物的混合物。

例如，一開始可用對苯二甲醛與通式II的鄰，間或對-氟取代酸酯反應，然後再與磷酸酯II的另一異構物反應。

製備通式I對稱二苯乙烯之新穎方法為，於上述提及的溫度下，秤重加入對苯二甲醛於水，有機溶劑，相轉移催化劑，鹼及磷酸酯的混合物中並攪拌。通常反應於攪拌2至20小時後完成，若必要，對稱二苯乙烯於酸化後，藉抽氣濾出，清洗並乾燥。

製備通式I非對稱二苯乙烯之新穎方法為，混合水，有

五、發明說明(4)

機溶劑，相轉移催化劑，對苯二甲醛和一部份通式 II 膦酸酯（以對苯二甲醛用量為基礎），於上述提及的溫度下攪拌 2 至 8 小時的期間，再秤入部份的鹼，接著再攪拌 1 至 6 小時，加入剩下的膦酸酯（為其它形式的異構物），於 2 至 8 小時的反應期間，再量入剩下的鹼並攪拌。接著再攪拌 1 至 8 小時，反應混合物可用上述方法獲得。

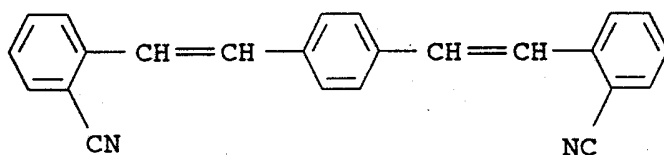
此一可連續式或分批式進行的新穎方法，提供高產率及高純度的所需產物。此外避免使用鹼金屬醇鹽。使用的有機溶劑是容易去除並可重複使用。

如上述，通式 I 的二苯乙烯，特別是對聚酯樹脂，為良好的光學亮光劑。

下列實例用以詳細說明本發明。

實例 1

1200 ml 的二甲苯，620 ml 的水，10 克氯化甲基三辛銨相轉移催化劑，793.15 克 (3.00 莫耳) 二乙烯鄰-氰基苄基膦酸酯（純度 95.7%），和 290 克 (3.63 莫耳) 的 50 重量百分比氫氧化鈉水溶液，於 30℃ 混合。接著在此溫度於 3.5 小時的反應期間，秤入 249.1 克 (1.67 莫耳) 的對苯二甲醛（純度 89 百分比）並攪拌，此混合物先在 30℃ 攪拌 2 小時然後在 20℃ 攪拌 2 小時。沉澱物以抽氣過濾，此固體先以 1000 ml 的二甲苯再用 1500 ml 的水清洗。殘餘物在 60℃ 減壓乾燥。可獲得 420 克 (84%) 具通式

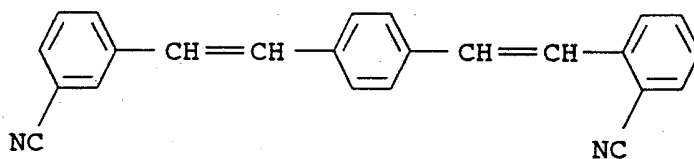


五、發明說明 (5)

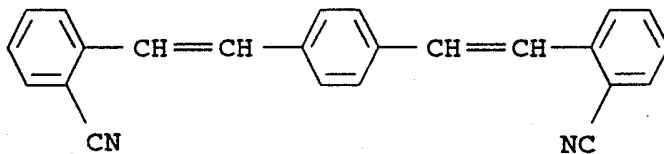
的化合物。

實例 2

1000 ml 的二甲苯，350 ml 的水，10 克氯化甲基三辛銨相轉移催化劑，431.7 克 (1.58 莫耳) 二乙烯鄰 - 氰基苄基膦酸酯 (純度 92%)，和 208.2 克 (1.50 莫耳) 的對苯二甲醛 (純度 96.4%) 於 35℃ 混合。接著在此溫度下，於 4 小時反應期間，先秤入 148.8 克 (0.93 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，然後再秤入 99.2 克 (0.62 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，接著攪拌此混合物 2 小時。加入 405.7 克 (1.50 莫耳) 的二乙烯間 - 氰基苄基膦酸酯 (純度 93.1%)。然後在 35℃，1 小時的反應期間加入 640 克 (4 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，在此溫度下再攪拌 8 小時。冷卻至室溫，在此溫度攪拌 1 小時，沉澱物以抽氣過濾，固體先以 1500 ml 的甲醇再用 1650 ml 的水清洗。殘餘物在 60℃ 減壓乾燥。可獲得 334 克 (67%) 的混合物，含有百分之 82.3 具通式



的化合物及百分之 9.3 % 具通式

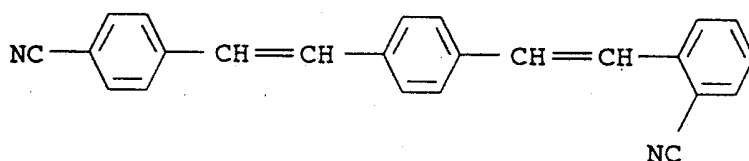


五、發明說明(6)

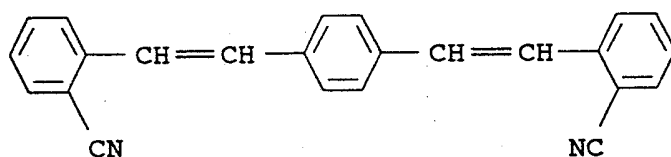
的化合物。

實例 3

1000 ml 的二甲苯，350 ml 的水，10 克氯化甲基三辛銨相轉移催化劑，431.7 克 (1.58 莫耳) 二乙烯鄰-氰基苄基膦酸酯 (純度 92%)，和 208.2 克 (1.50 莫耳) 的對苯二甲醛 (純度 96.4%) 於 35℃ 混合。接著在此溫度下，於 4 小時反應期間，先秤入 148.8 克 (0.93 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，然後再秤入 99.2 克 (0.62 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，接著攪拌此混合物 2 小時。加入 407.2 克 (1.50 莫耳) 的二乙烯對-氰基苄基膦酸酯 (純度 92.7%)。然後在 35℃，1 小時的反應期間，加入 640 克 (4 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，在此溫度下再攪拌 8 小時。冷卻至室溫，在此溫度攪拌 1 小時，沉澱物以抽氣過濾，固體先以 1500 ml 的甲醇再用 1650 ml 的水清洗。殘餘物在 60℃ 減壓乾燥。可獲得 354 克 (71%) 的混合物，含有百分之 87 具通式



的化合物及百分之 8.3 具通式

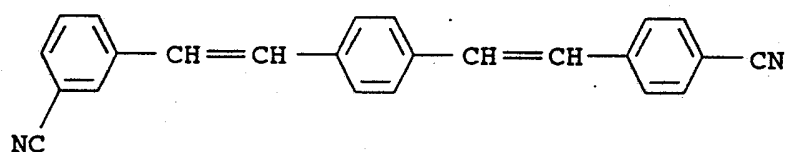


五、發明說明(7)

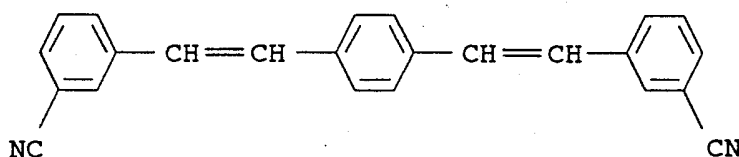
的化合物。

實例 4

1000 ml 的二甲苯，350 ml 的水，10 克氯化甲基三辛銨相轉移催化劑，429.4 克 (1.58 莫耳) 二乙烯間-氰基苄基膦酸酯 (純度 93.1%)，和 208.2 克 (1.50 莫耳) 的對苯二甲醛 (純度 96.4%) 於 35℃ 混合。接著在此溫度下，於 4 小時反應中，先秤入 148.8 克 (0.93 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，然後再秤入 99.2 克 (0.62 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，接著攪拌此混合物 2 小時。加入 420.3 克 (1.50 莫耳) 的二乙烯對-氰基苄基膦酸酯 (純度 90.3%)。然後在 35℃，1 小時的反應期間，加入 640 克 (4 莫耳) 25 重量百分比氫氧化鈉水溶液，在此溫度下再攪拌 8 小時。冷卻至室溫，在此溫度攪拌 1 小時，沉澱物以抽氣過濾，固體先以 1500 ml 的甲醇再用 1650 ml 的水清洗。殘餘物在 60℃ 減壓乾燥。可獲得 342 克 (69%) 的混合物，含有百分之 80 具通式



的化合物及百分之 6 % 具通式

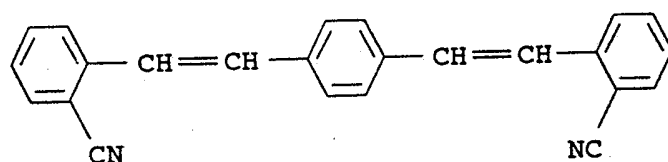


五、發明說明 (8)

的化合物。

實例 5

660 克 (2.37 莫耳) 二乙烯鄰 - 氰基苄基膦酸酯加入 1 公升氯苯中，然後再加入 500 ml 的水及 12 克的氯化甲基三辛銨相轉移催化劑至混合物中。接著一滴滴慢慢加入 580 克 25 重量百分比的氫氧化鈉水溶液，於此期間溫度上升至約 35℃。此後於 2 小時的反應期間，加入 167 克 (1.185 莫耳) 的對苯二甲醛，此期間內部溫度保持在 35℃ 至 40℃ 之間。完全加入之後，混合物於此溫度攪拌 4 小時，接著一滴滴加入 110 克的濃硫酸。沉澱物以抽氣過濾並以 600 ml 的氯苯清洗。接著以蒸氣吹除氯苯，濾塊以水清洗數次。可獲得 314 克 (80%) 具通式



的蒼黃色結晶產物 (熔點 221 至 225℃)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：以二苯乙烯為主之光學亮光劑之製備)

一種製備雙(氰苯乙烯基)苯的方法，此法於鹼和相轉移催化劑存在下，使對苯二甲醛與二烷基氰苄基磷酸酯於兩相系統中反應，其中一相為水，另一相為與水不互溶的有機溶劑。

英文發明摘要 (發明之名稱： "THE PREPARATION OF STILBENE-BASED OPTICAL BRIGHTENERS")

A process for preparing bis(cyanostyryl)benzenes by reacting terephthalaldehyde with dialkyl cyanobenzylphosphonates in a two-phase system, one phase of which is water and the other phase of which is a water-immiscible organic solvent, in the presence of a base and of a phase transfer catalyst.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

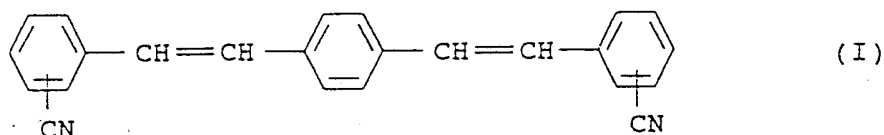
訂

線

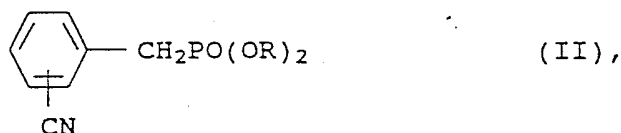
8842

六、申請專利範圍

1. 一種製備通式 I 二苯乙烯之方法，



該方法藉使對苯二甲醛與通式 II 的磷酸酯反應，



- 其中 R 為 C₁-C₈-烷基，在鹼金屬或鹼土金屬的氫氧化物或碳酸鹽存在之稀釋劑中反應，其中所使用的稀釋劑為兩相系統，其中一相為水另一相為與水不互溶的脂族或芳族烴，且反應係於四級銨鹽之存在下進行。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應於 0 至 50℃ 進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用的稀釋劑係水和與水不互溶之脂族或芳族烴的重量比例為 1:1 至 1:5 之兩相系統。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用由水和芳族烴組成之兩相系統為稀釋劑。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該四級銨鹽係氯化或溴化四烷基銨。

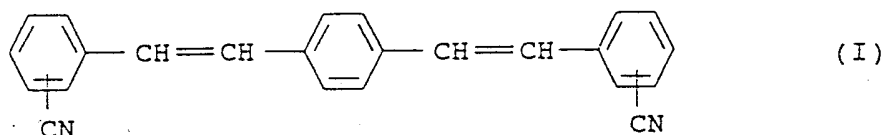
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

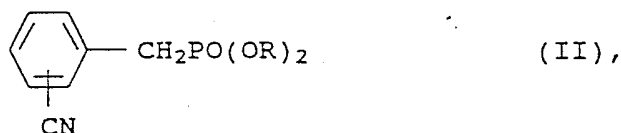
8842

六、申請專利範圍

1. 一種製備通式 I 二苯乙烯之方法，



該方法藉使對苯二甲醛與通式 II 的磷酸酯反應，



- 其中 R 為 C₁-C₈-烷基，在鹼金屬或鹼土金屬的氫氧化物或碳酸鹽存在之稀釋劑中反應，其中所使用的稀釋劑為兩相系統，其中一相為水另一相為與水不互溶的脂族或芳族烴，且反應係於四級銨鹽之存在下進行。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應於 0 至 50℃ 進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用的稀釋劑係水和與水不互溶之脂族或芳族烴的重量比例為 1:1 至 1:5 之兩相系統。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用由水和芳族烴組成之兩相系統為稀釋劑。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該四級銨鹽係氯化或溴化四烷基銨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂