

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95101466

※申請日期：95年01月13日

※IPC分類：C07C39/15, (2006.01)
C07C39/20, (2006.01)
C07J11/00, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 間苯二酚與甲基乙基酮的反應產物

(英) Reaction product of resorcin and methyl ethyl ketone

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 住友化學股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(英) 1. YONEKURA, HIROMASA

地 址：(中) 日本國東京都中央區新川二丁目二七番一號

(英) 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 布辰巳

(英) NUNO, TATSUMI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 中村智和

(英) NAKAMURA, TOMOKAZU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ； 2005/01/18 ； 2005-009949 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95101466

※申請日期：95年01月13日

※IPC分類：C07C39/15, (2006.01)
C07C39/20, (2006.01)
C07J11/00, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 間苯二酚與甲基乙基酮的反應產物

(英) Reaction product of resorcin and methyl ethyl ketone

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 住友化學股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(英) 1. YONEKURA, HIROMASA

地 址：(中) 日本國東京都中央區新川二丁目二七番一號

(英) 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 布辰巳

(英) NUNO, TATSUMI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 中村智和

(英) NAKAMURA, TOMOKAZU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ； 2005/01/18 ； 2005-009949 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關間苯二酚與甲基乙基酮的反應產物以及間苯二酚、甲醛和甲基乙基酮之反應產物。

【先前技術】

間苯二酚／甲醛樹脂為間苯二酚與甲醛反應所得樹脂，且從經由加熱所致物理性質的變化，與其他化學材料的反應性，及類似者之觀點供作為多種材料所用之黏著劑（參閱日本專利申請公開（JP-A）第2003-277308號）。

不過，上述專利文獻中所述間苯二酚／甲醛樹脂顯示在反應中的不良物理性質（似橡膠狀態），且顯示在樹脂內摻有未反應的間苯二酚，造成在樹脂內含有大量殘留的間苯二酚，因而導致由於殘留間苯二酚的逸出所造成工作環境惡化之問題。

【發明內容】

本發明的一項目的為提供可用為黏著劑成分之化合物。

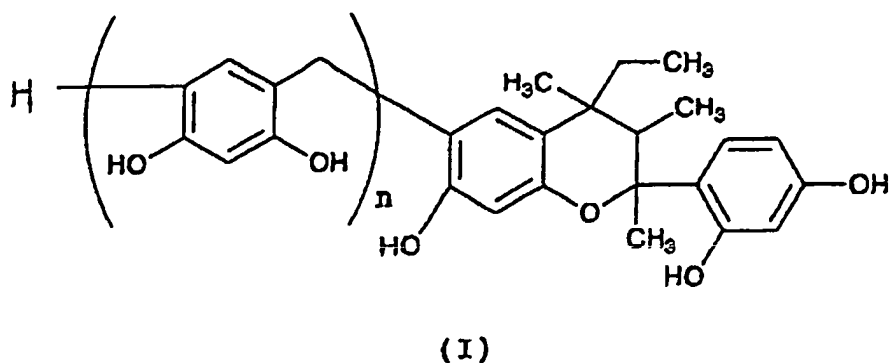
本發明的另一目的為提供具有低殘留間苯二酚含量的黏著劑組成物。

本案發明人經過精心研究，結果發現經由將間苯二酚、甲醛和甲基乙基酮在水、鹽和酸性觸媒的存在中反應所得樹脂，幾乎未有顯示上述問題且適合作為黏著劑成分。

亦即，本發明提供下列[1]至[9]項。

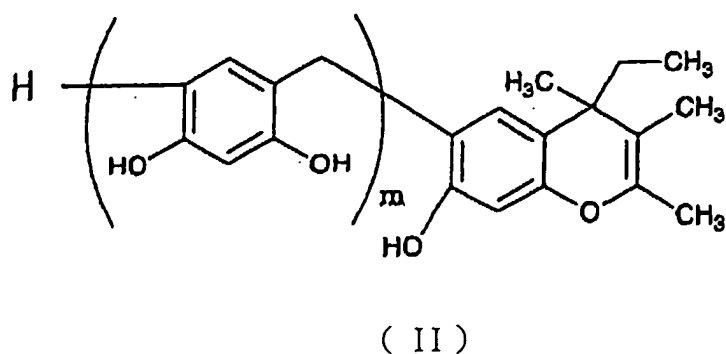
(2)

[1] 一種具下面式 (I) 的化合物



(於該式 (I) 中， n 表 0 至 2 的整數)

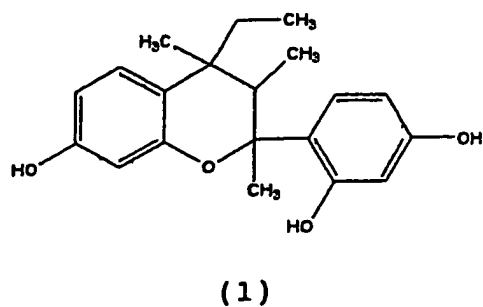
[2] 一種下面式 (II) 的化合物



(於該式 (II) 中， m 表 0 至 2 的整數)

[3] 根據 [1] 之化合物，其中該化合物為下式的化合物

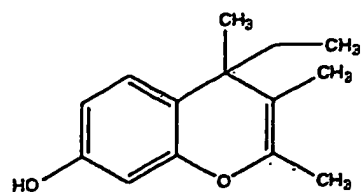
(1)



[4] 根據 [2] 之化合物，其中該化合物為下式的化合物

(2)

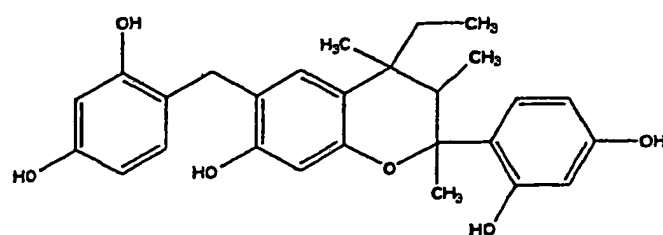
(3)



(2)

[5] 根據[1]之化合物，其中該化合物為下式的化合物

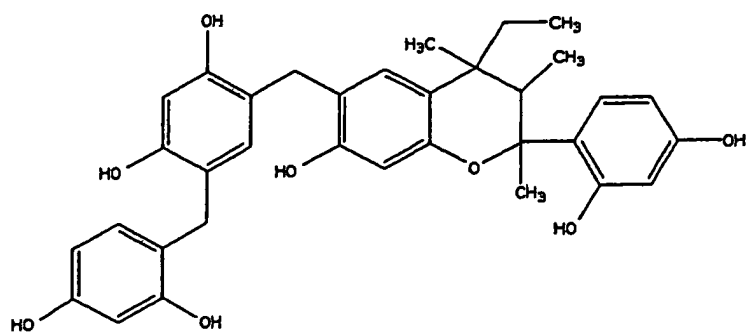
(3)



(3)

[6] 根據[1]之化合物，其中該化合物為下式的化合物

(4)

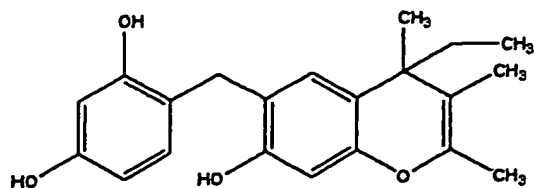


(4)

[7] 根據[2]之化合物，其中該化合物為下式的化合物

(5)

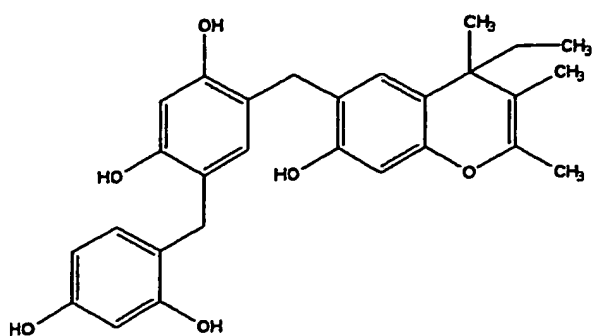
(4)



(5)

[8] 根據[2]之化合物，其中該化合物為下式的化合物

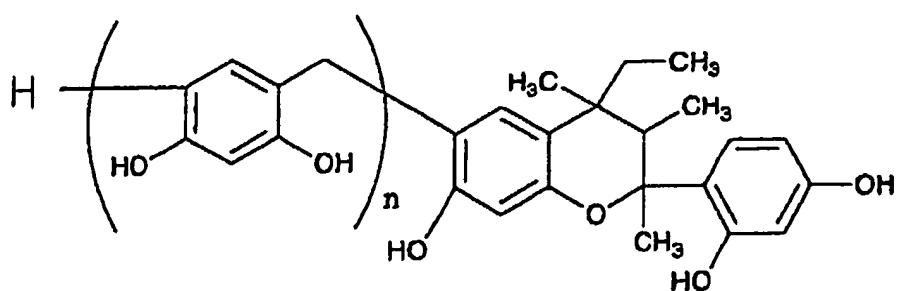
(6)



(6)

[9] 一種黏著劑組成物，其包含至少一種選自諸下式

(I) 化合物所組成群組之化合物

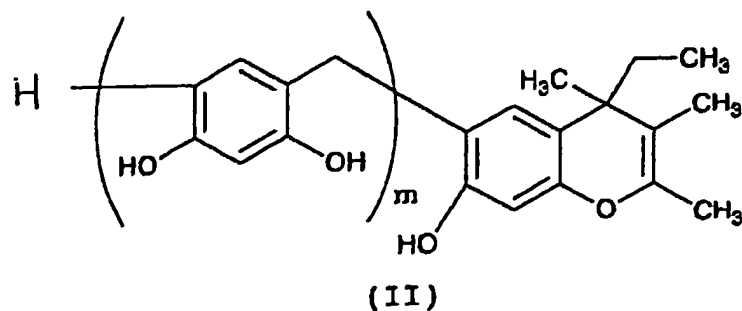


(I)

(於式(I)中，n表0至2的整數)

與至少一種選自諸下式(II)化合物所組成群組之化合物

(5)



(於該式 (II) 中， m 表 0 至 2 的整數)。

[10] 根據 [9] 之黏著劑組成物，其中該組成物係經由將間苯二酚、甲醛和甲基乙基酮在水、鹽和酸性觸媒的存在中反應而得。

[11] 根據 [10] 之黏著劑，其中該鹽為氯化鈣、硫酸鈉或氯化鈣和硫酸鈉的混合物。

[12] 根據 [10] 或 [11] 之黏著劑組成物，其中該鹽的用量針對每莫耳間苯二酚為 0.1 至 10 莫耳。

此處，化合物 (1) 和 (2) 係分別對應於間苯二酚與甲基乙基酮的反應產物。另外，化合物 (3) 和 (4) 係分別對應於間苯二酚、甲醛與甲基乙基酮的反應產物。更進一步者，化合物 (5) 和 (6) 係分別對應於間苯二酚、甲醛和甲基乙基酮之其他反應產物。

【實施方式】

下面要詳細說明本發明。

上述式 (I) 化合物 (後文中，於某些情況也簡稱為化合物 (I)) 與式 (II) 化合物 (後文中，於某些情況也簡稱為化合物 (II)) 以及其特定例子 (1) 至 (6) 係經由將包括下文所述四個程序的製造方法所製成的間苯二酚／

(6)

甲 醛 ／ 甲 基 乙 基 酮 樹 脂 中 的 成 分 ， 使 用 分 離 手 段 例 如 液 體 層 析 術 和 類 似 者 予 以 分 離 而 得 者 。

(第 一 程 序)

將 間 苯 二 酚 、 甲 醛 和 甲 基 乙 基 酮 在 水 、 鹽 和 酸 性 觸 媒 存 在 中 ， 需 要 時 予 以 加 熱 ， 而 進 行 反 應 之 程 序 。

(第 二 程 序)

將 第 一 程 序 所 得 反 應 液 體 用 鹼 予 以 中 和 之 程 序 。

(第 三 程 序)

將 第 二 程 序 中 所 得 中 和 後 的 反 應 液 體 分 離 成 有 機 相 與 水 相 之 程 序 。

(第 四 程 序)

將 第 三 程 序 中 分 離 後 所 得 有 機 相 予 以 濃 縮 之 程 序 。

下 面 針 對 每 一 程 序 例 示 製 造 間 苯 二 酚 ／ 甲 醛 ／ 甲 基 乙 基 酮 樹 脂 之 方 法 。

第 一 程 序 為 間 苯 二 酚 、 甲 醛 和 甲 基 乙 基 酮 的 反 應 程 序 ， 且 該 反 應 係 在 水 、 鹽 和 酸 性 觸 媒 存 在 中 ， 於 需 要 時 予 以 加 熱 而 進 行 。

本 發 明 所 用 甲 醛 包 括 甲 醛 水 溶 液 (例 如 ， 甲 醛 水 溶 液 的 甲 醛 濃 度 為 37重 量 %) 及 甲 醛 先 質 。 甲 醛 先 質 的 例 子 包 括 環 狀 甲 縮 醛 例 如 多 對 甲 醛 、 三 氧 雜 環 己 烷 和 類 似 者 以 及 鏈 甲 縮 醛 諸 如 甲 縮 醛 和 類 似 者 。 有 關 甲 醛 ， 較 佳 者 為 甲 醛

(7)

水溶液。

於上述反應中，甲醛對間苯二酚的莫耳比例通常為0.3到1莫耳／每莫耳間苯二酚，較佳者為0.4至0.8莫耳／每莫耳間苯二酚。另外，於上述方法中，甲基乙基酮對間苯二酚的莫耳比例通常為0.1至10莫耳／每莫耳間苯二酚，較佳者0.5至5莫耳／每莫耳間苯二酚。

可提及作為該鹽者為鈉鹽例如檸檬酸鈉、酒石酸鈉、乙酸鈉、氯化鈉、硫酸鈉和類似者；鈣鹽例如檸檬酸鈣、酒石酸鈣、氯化鈣和類似者；鎂鹽例如氯化鎂、和類似者。於此等鹽中，特別較佳者為氯化鈣和硫酸鈉。

鹽的用量相對於每莫耳間苯二酚通常在0.01至100莫耳，較佳者0.1至30莫耳，更佳者0.1至10莫耳，又更佳者1至10莫耳範圍。

於上述製造間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮樹脂的方法中，水的用量針對間苯二酚、甲醛和甲基乙基酮總量的每100重量份者通常在50至6000重量份，較佳者50至2000重量份，更佳者50至1000重量份每100重量份的範圍。在使用水溶液例如福馬林（formalin）作為甲醛之時，此水溶液中所含水也包括在上述用量之中。

上述酸性觸媒包括無機酸類例如鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸和類似者；雜多酸類例如磷鎢酸、磷鉬酸和類似者；鹵化金屬鹽類例如氯化鋅、氯化鋁和類似者；有機羧酸類例如三氯乙酸、乙酸、草酸和類似者；有機磺酸類例如甲烷磺酸、乙烷磺酸、對－甲苯磺酸、酚磺酸、和類似者。此等酸性觸媒係單獨使用或以混合物使用。有關酸性觸媒

(8)

，較佳者為鹽酸、硫酸和對－甲苯磺酸，且特別較佳者為鹽酸。

酸性觸媒的用量相對於每莫耳間苯二酚通常在0.0000001至5莫耳，較佳者0.00001至2莫耳，更佳者0.001至1莫耳範圍。

上述反應溫度通常在10至90℃，較佳者20至80℃的範圍內。

在水溶液例如福馬林作為上述反應中的甲醛時，該反應也可用下述方法促成：將甲基乙基酮先給到水、鹽、間苯二酚和酸性觸媒的混合物中，需要時在加熱之下，然後將福馬林滴到該溶液中。此外，可將福馬林和甲基乙基酮同時加到含水、鹽、間苯二酚與酸性觸媒的混合物中且於需要時在加熱下反應。另外，可將一部份福馬林滴到含水、鹽、間苯二酚和酸性觸媒的混合物中，然後，可將剩餘的福馬林和所有甲基乙基酮同時併行加入且於需要時在加熱下反應。

於第一程序中所得反應液體係在第二程序中用鹼中和。較佳者，該中和處理係儘可能快速地進行。有關上述鹼，係使用氨氣體或氨水溶液、氫氧化鈉或氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀或氫氧化鉀水溶液、碳酸鈉或碳酸鈉水溶液、碳酸鉀或碳酸鉀水溶液、氫氧化鈣或氫氧化鈣水溶液、及類似者。在使用氯化鈣作為上述反應中的鹽時，較佳者係使用氫氧化鈣固體或氫氧化鈣水溶液作為鹼。

在第二程序中所得中和後的反應液體係在第三程序中分離成有機相和水相。

(9)

於有機相中，存在著包含未反應間苯二酚的間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮樹脂。於水相中，存在著包含鹽的水溶液。

第三程序中所得有機相係在第四程序中濃縮。第四程序中的濃縮係經進行用以移除在第一程序中所保留在反應液體中的未反應甲基乙基酮。較佳者，該濃縮係在水存在中經由共沸蒸餾而進行。

共沸蒸餾可在大氣壓力下或在減壓下進行。共沸蒸餾中的水量通常加以上述有機相為基準的約0.5至10倍重量。

於濃縮完成後，所得間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮樹脂可用水恰當地稀釋，或者也可以添加鹼，例如上述鹼或類似者，以增強上述樹脂的水溶性。間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮樹脂的較佳濃度係在20至60重量%的範圍內。

有關本發明間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮樹脂中的較佳分子量分布，分子量為164至1400者佔有總量的約40重量%。有關本發明間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮樹脂中的特別較佳分子量分布，可滿足上述分子量分布且具有兩種衍生自甲基乙基酮的部份結構之低聚物成分佔有總量之約10重量%。

較佳者，所得間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮樹脂含有至少一種化合物(I)與至少一種化合物(II)。較佳者，所得間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮樹脂含有化合物(I)和化合物(II)的特定例子，即化合物(1)、化合物(2)、化合物(3)、化合物(4)、化合物(5)和化合

(10)

物 (6) 。

上述諸化合物 (化合物 (I) 、 (II) 與其特定例子之化合物 (1) - (6)) 可包含彼等的異構物。該黏著劑組成物也可包含上述諸化合物的異構物。

本發明可提供可用為黏著劑成分的化合物 (I) 和化合物 (II) , 及其特定例子之化合物 (1) 、化合物 (2) 、化合物 (3) 、化合物 (4) 、化合物 (5) 和化合物 (6) 。

另外, 本發明可提供含有上述化合物 (I) 和化合物 (II) 的以間苯二酚 / 甲醛 / 甲基乙基酮樹脂為基底的黏著劑組成物, 其比傳統間苯二酚 / 甲醛樹脂在黏著性上更為優異。特別是, 以含有化合物 (1) 至 (6) 的間苯二酚 / 甲醛 / 甲基乙基酮樹脂為基底的黏著劑組成物。

本發明間苯二酚 / 甲醛 / 甲基乙基酮樹脂可適當地用為黏著劑組成物, 因為其具有低殘留間苯二酚含量及低黏度之故。

實施例

至此要根據下面諸實施例進一步詳細說明本發明, 但毋庸贅言, 本發明並不受此等實施例所限制。

實施例 1

將 377.3 克氯化鈣和 520.8 克水給到一玻璃反應容器內且於冷卻下攪拌。於所得溶液中加入 121.1 克的間苯二酚和 31.2 克的 3.6% 鹽酸, 且將該溶液加熱到高達 54 至 74℃ 並保持

(11)

約 1 小時。

於所得溶液中，在約 1 小時期間，在將內部溫度保持在約 60℃ 之下，同時併行地滴加一含 53.6 克的 37% 福馬林水溶液和 66.9 克水之混合物，以及 110 克的甲基乙基酮。於滴加完畢之後，將該溶液保持在相同溫度下約 1 小時。

於熱絕緣完成之後，立即給入 1.5 克的氫氧化鈣且將該溶液保持在約 60℃ 下約 1 小時，然後，停止反應容器內的攪拌且使溶液靜置約 10 分鐘，再分離出有機相。

將上面所得有機相給到一蒸餾裝置內，且加入 300.0 克 60℃ 熱水，之後，在浴溫 100℃ / 100 至 80 kPa 的條件下攪拌進行共沸蒸餾。於共沸蒸餾之中，從系統取出甲基乙基酮 / 水的蒸餾混合物同時用冷卻管予以冷卻。當容器內的殘留液體量達到約 270 克時即完成共沸蒸餾且於共沸蒸餾完成之後將溶液冷卻到約 50℃。

在將甲基乙基酮 / 水混合物蒸餾出之後，於容器中的殘留液體中加入 30 克的 25% 氨水以使其具有鹼性 pH 值。然後，在約 50℃ 下攪拌該溶液約 1 小時。於此點的 pH 為 8.5。得到具有 50% 固體含量的約 300 克間苯二酚 / 甲醛 / 甲基乙基酮樹脂。此樹脂中的間苯二酚含量為 7.4%。

以液體層析術分析上述樹脂而得圖 1 中所示結果。該液體層析術所用條件為下面所示者。

裝置：LC10AT 型，為 Shimadzu Corp. 所製。

管柱：Cadenza CD-18 (4.6 mm F × 150 mm，填充料的球體直徑：3 微米，為 Imtakt Co. 所製)

管柱恆溫器溫度：40℃

(12)

移動床：溶劑 A（0.1%（v/v）三氟乙酸水溶液），
溶劑 B（含 0.1%（v/v）三氟乙酸的乙腈）

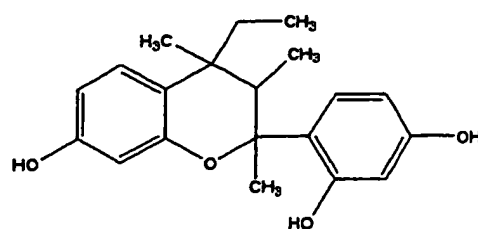
移動相流速：1 毫升/分（其中，起始的溶劑比例 A/B
為 0.8 毫升/0.2 毫升，加設濃度梯度使得在 40 分鐘後的溶劑
A 流速為 1 毫升）

樣品注射體積：10 微升

樣品濃度：4 毫克/毫升（溶劑：甲醇）

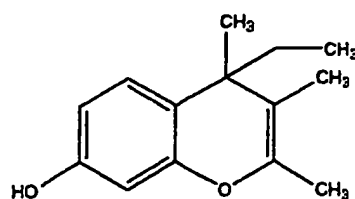
紫外線偵測器：波長 254 奈米

將在圖 1 中溶析時間為 21.8 分鐘及 26.3 分鐘的成分分部
進入管柱分離。於分級分離後，於 21.8 分鐘溶析時間的成分
根據其 $^1\text{H-NMR}$ 的結果（參閱圖 2，測量用溶劑為重二甲
亞砒）而鑑定為具有下式（1）之化合物。



(1)

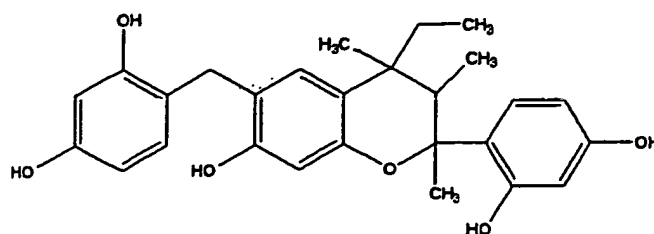
於圖 1 中溶析時間為 26.3 分鐘的成分根據其 $^1\text{H-NMR}$ 的
結果（參閱圖 3，測量用溶劑為重氫仿）鑑定為具有下面
圖（2）之成分。



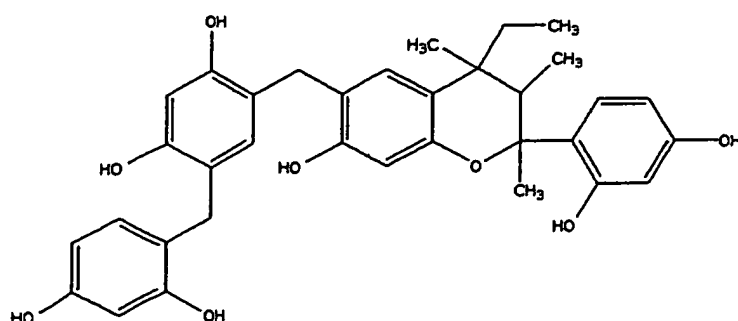
(2)

(13)

在圖 1 中溶析時間為 19.9 分鐘和 20.2 分鐘的成分根據 LC-MS 的結果為具有分子量分別為 450 和 572 者（參閱圖 4）而確定出與下面化合物（3）和（4）的分子量沒有差異。

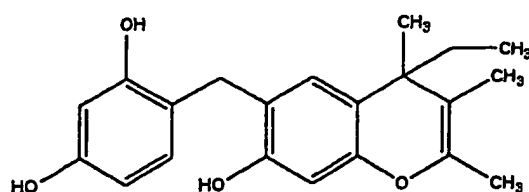


(3)



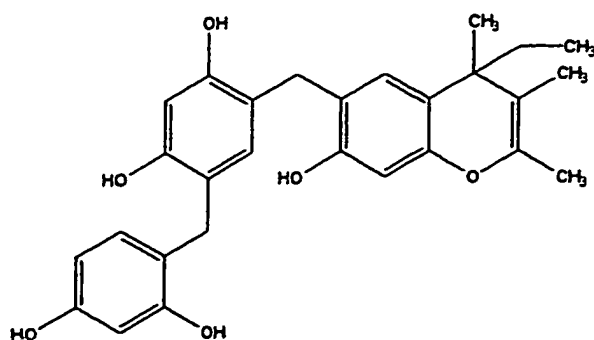
(4)

另外，在圖 1 中溶析時間分別為 23.45 分鐘和 24.65 分鐘的成分根據 LC-MS 的測量結果具有 340 和 462 之分子量（參閱圖 5，6），且確定與下面化合物（5）和（6）沒有差異。



(5)

(14)



(6)

比較實施例 1

以實施例 1 中的相同方式得到間苯二酚／甲醛樹脂，不同處在於沒有添加甲基乙基酮，在滴加甲醛完畢之後，將該溶液保持在約 60℃ 約 100 分鐘，且加入 15 克的 25% 氨水。得到約 300 克具有 50% 固體含量的間苯二酚／甲醛樹脂。於此樹脂內的間苯二酚含量為 8.1%。

比較實施例 2

以實施例 1 中的相同方式得到間苯二酚／甲醛樹脂，不同處在於沒有添加甲基乙基酮和氯化鈣，在滴加甲醛完畢之後，將該溶液保持在約 60℃ 約 120 分鐘，且加入 35 克的 25% 氨水。得到約 300 克具有 50% 固體含量的間苯二酚／甲醛樹脂。於此樹脂內的間苯二酚含量為 23.1%。

比較實施例 3

以實施例 1 中的相同方式得到間苯二酚／甲醛樹脂，不同處在於沒有添加甲基乙基酮和氯化鈣，且使用 177.5 克的 37% 福馬林水溶液。得到約 300 克的固體。所得固

(15)

體不能溶解於 THF 中，所以不能實施分析。

工業應用性

本發明以間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮為基底的樹脂組成物可用為黏著劑用以將木材與其他有機材料和類似者相黏著。

另外，本發明化合物（I）和化合物（II）以及彼等的特殊例子之化合物（1）至（6），以及分別含有化合物（1）至（6）的組成物可用在以間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮為基底的樹脂中作為黏著力增強性成分。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明以間苯二酚／甲醛／甲基乙基酮為基底的樹脂之液體層析術分析結果之圖。

圖2為顯示出本發明化合物（1）的¹H-NMR之圖。

圖3為顯示出本發明化合物（2）的¹H-NMR之圖。

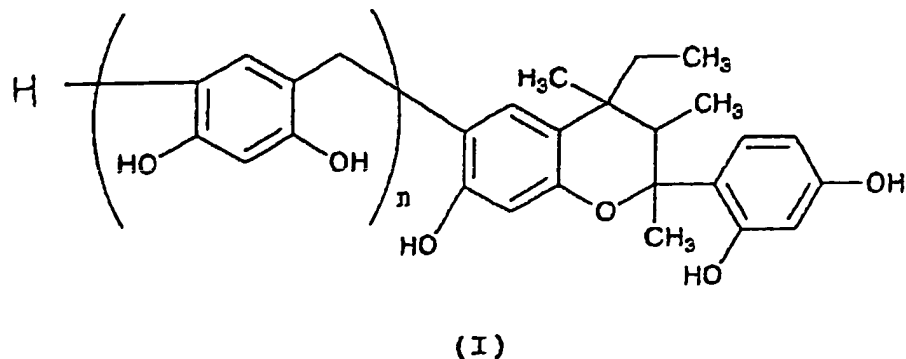
圖4為顯示出本發明化合物（3）和（4）的質譜分析術的圖表之圖。

圖5為顯示出本發明化合物（5）的質譜分析術的圖表之圖。

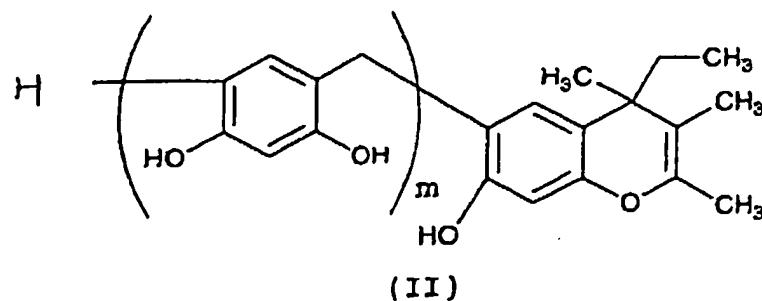
圖6為顯示出本發明化合物（6）的質譜分析術的圖表之圖。

五、中文發明摘要

發明名稱：間苯二酚與甲基乙基酮的反應產物
一種下面式 (I) 或 (II) 之化合物



(於式 (I) 中，n 表 0 至 2 之整數)

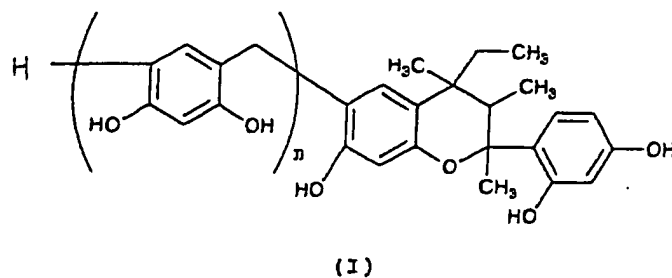


(於式 (II) 中，m 表 0 至 2 之整數)。

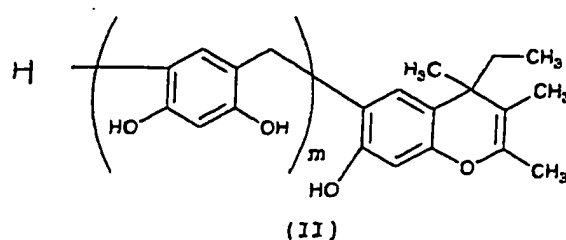
六、英文發明摘要

發明名稱：REACTION PRODUCT OF RESORCIN AND METHYL ETHYL KETONE

A compound of the following formula (I) or (II).



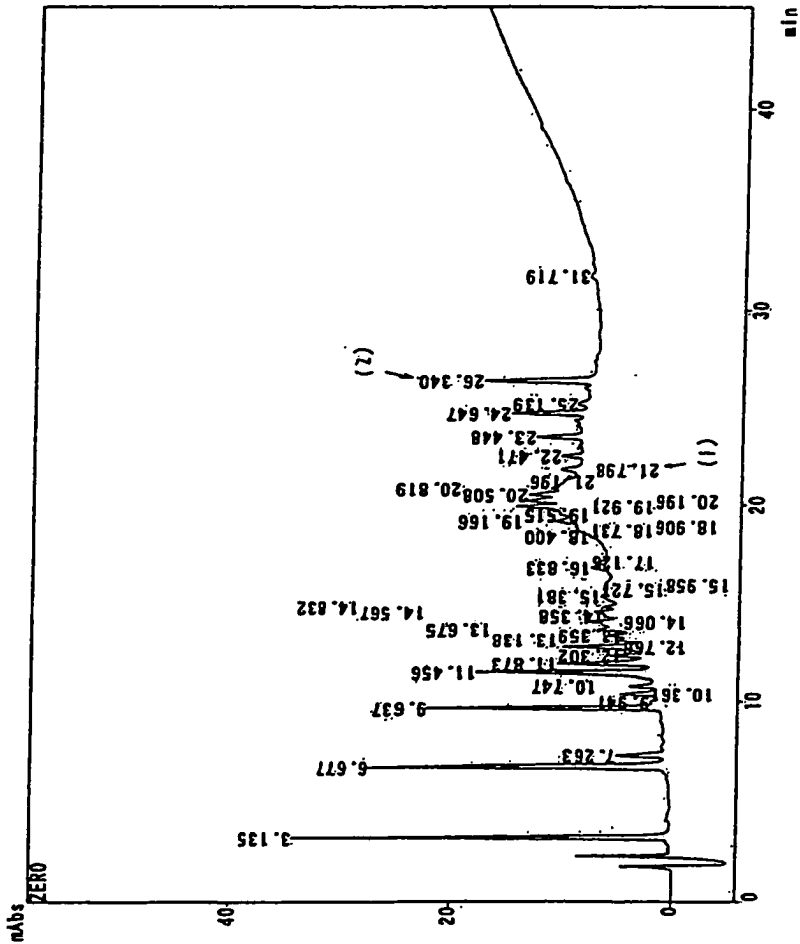
(in the formula (I), n represents an integer of 0 to 2)



(in the formula (II), m represents an integer of 0 to 2)



圖 1



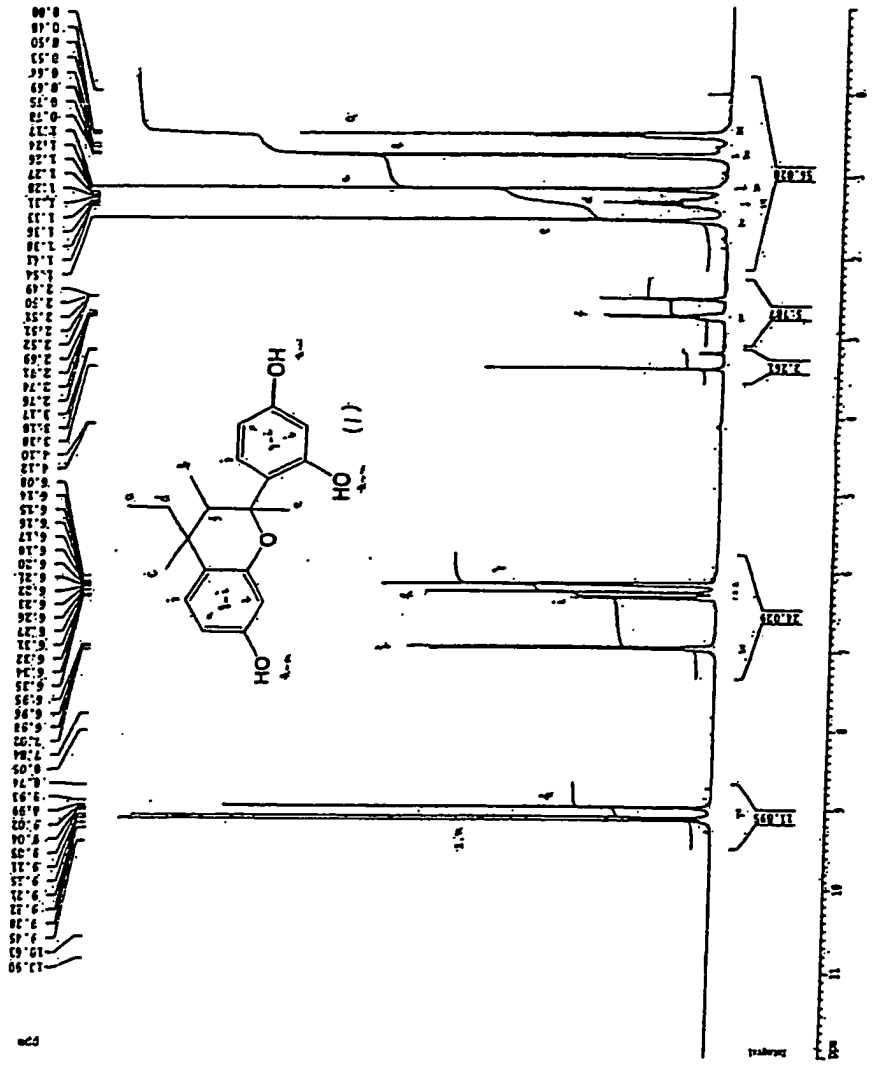
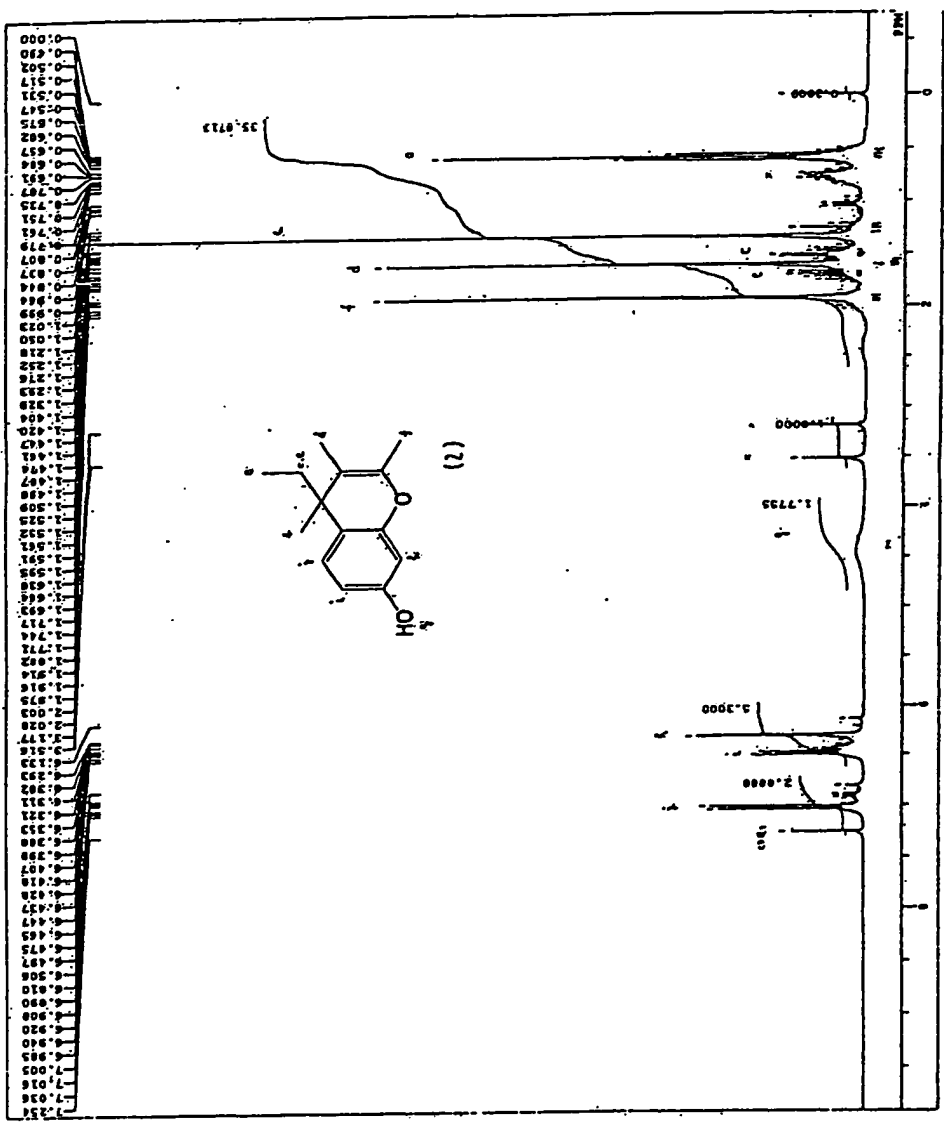


圖2

圖 3



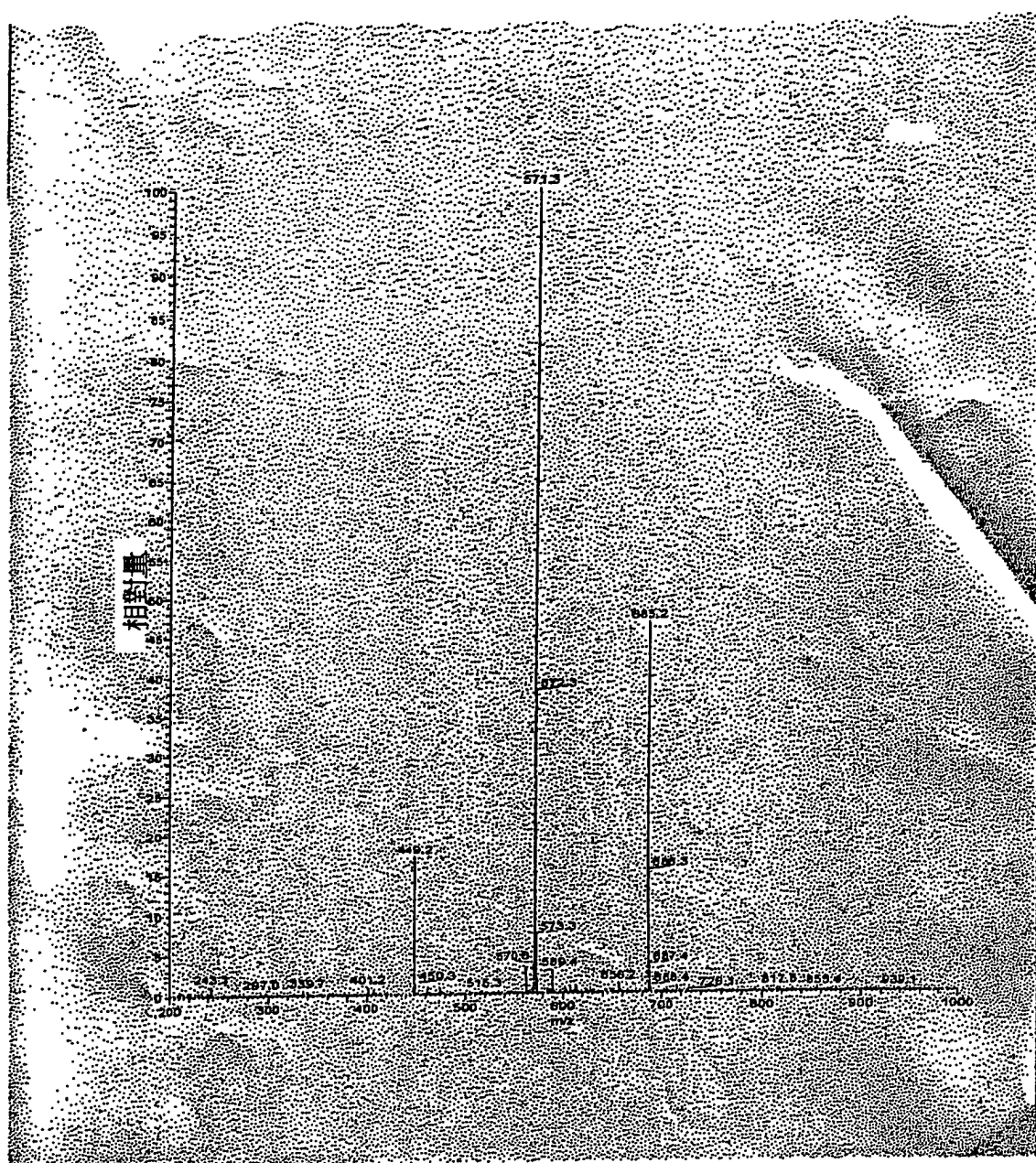


圖4

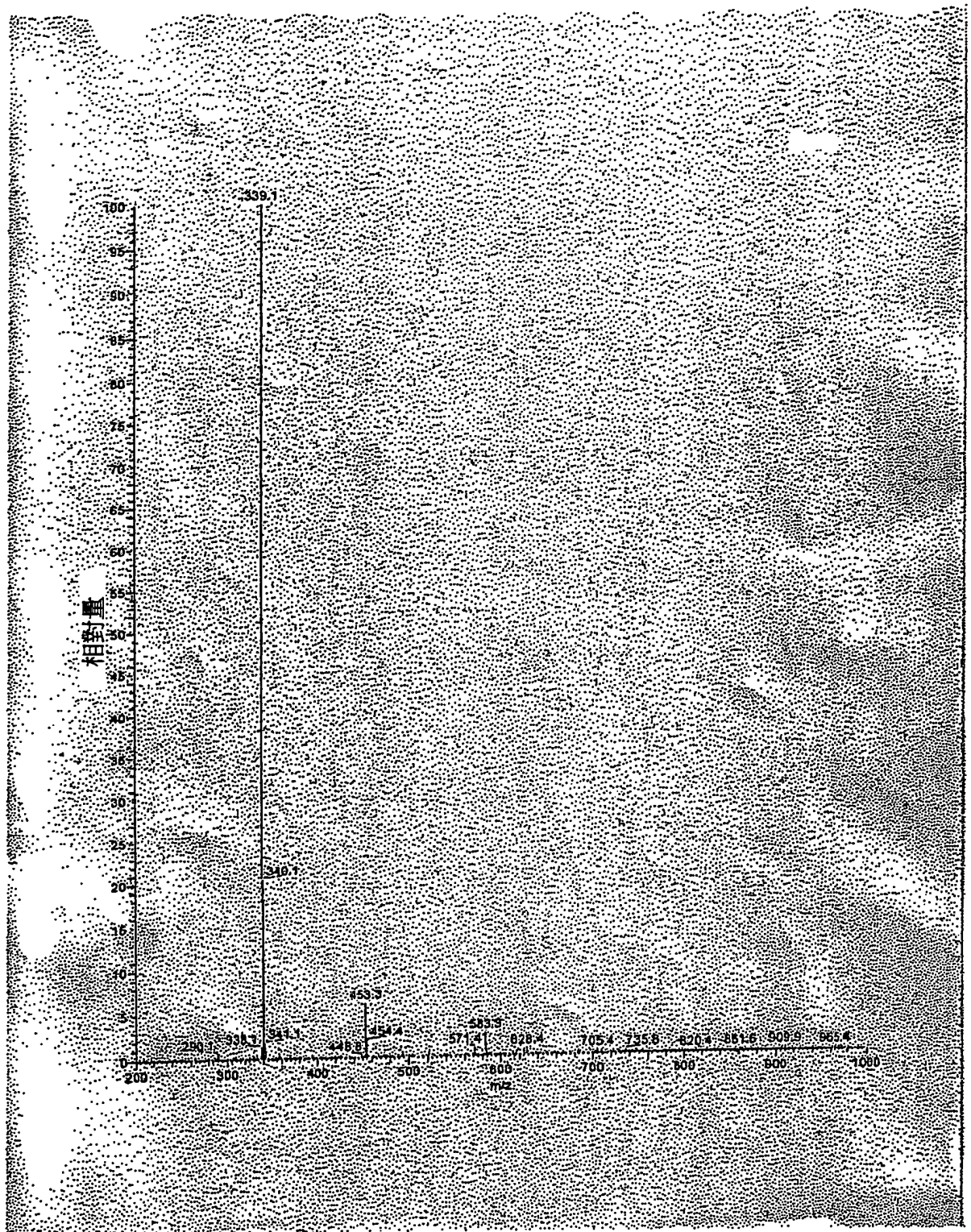


圖5

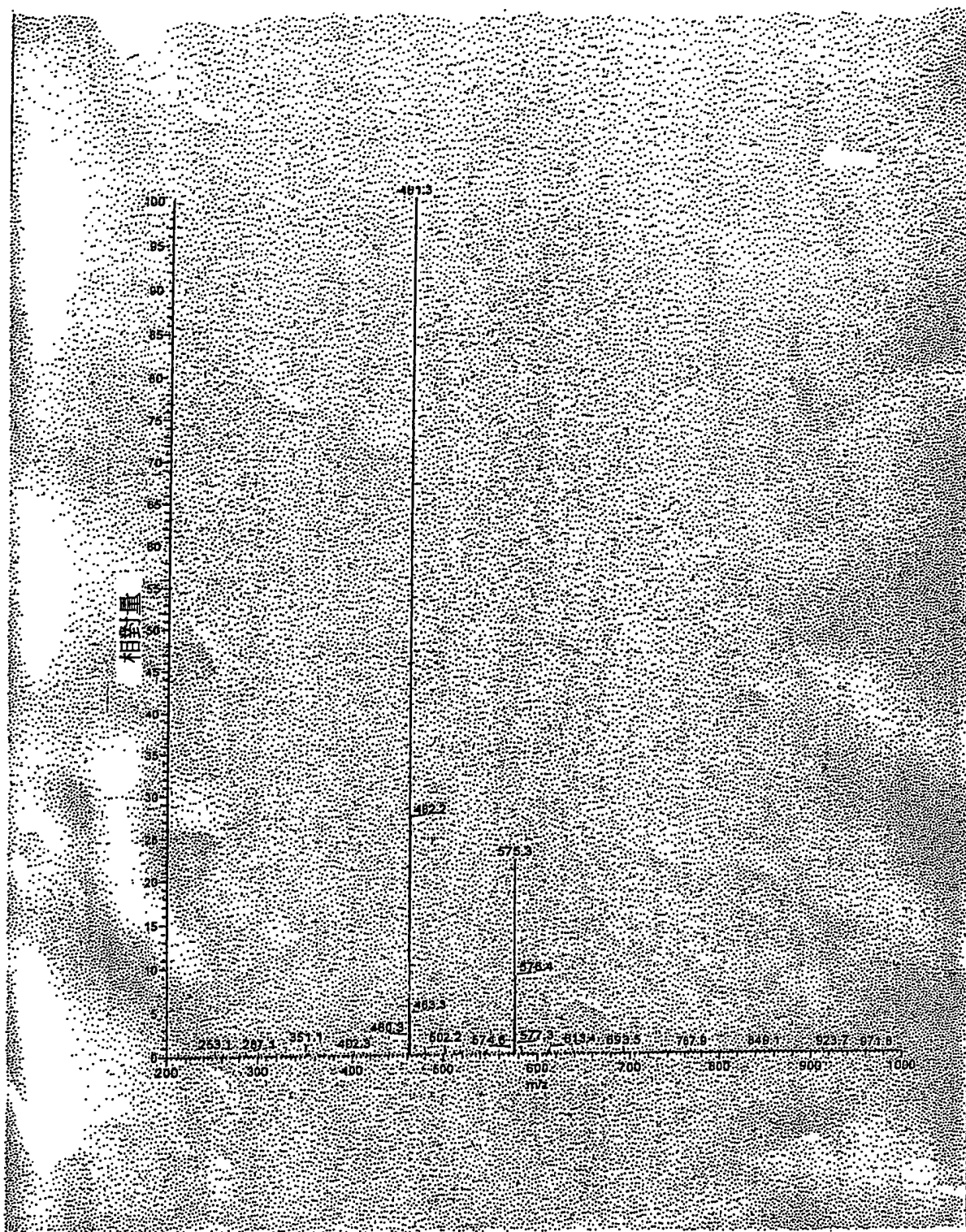


圖6

七、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



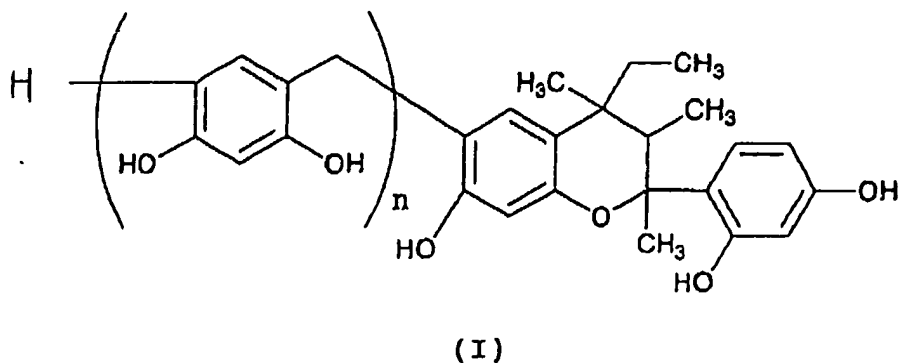
100 7-18

第095101466號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 100 年 7 月 18 日修正

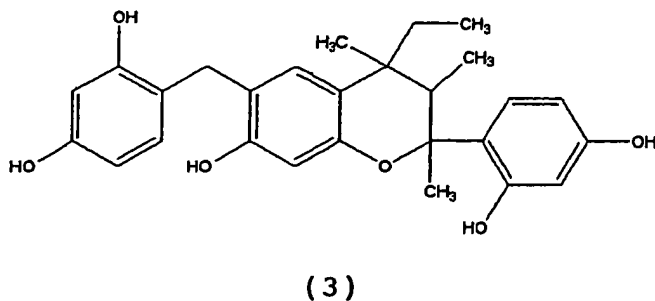
十、申請專利範圍

1. 一種具有下面式 (I) 之化合物：

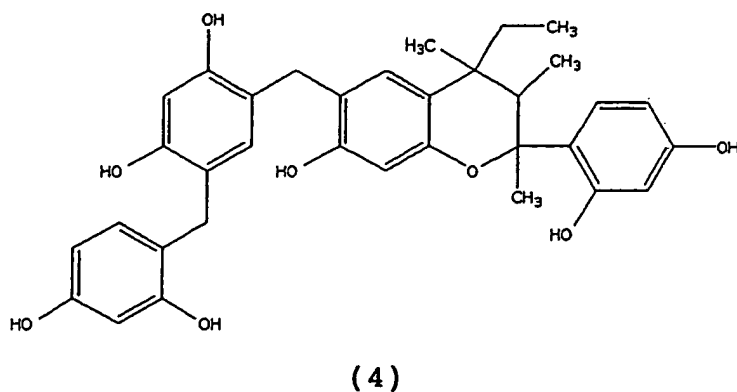


(於式 (I) 中，n 表示 1 或 2 的整數)。

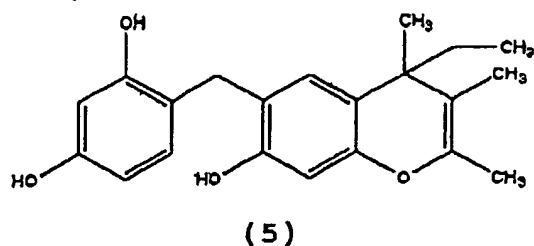
2. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物為具有下式之化合物 (3)：



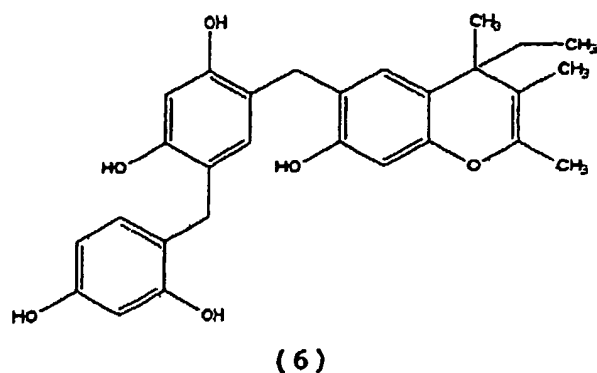
3. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物為具有下式之化合物 (4)：



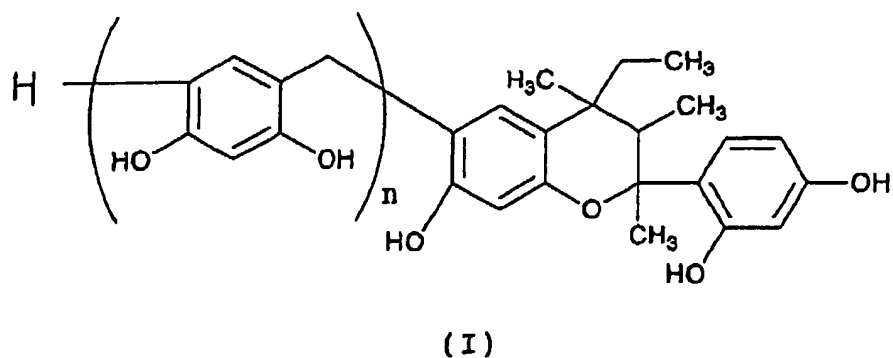
4. 一種具有下式 (5) 之化合物：



5. 一種具有下式 (6) 之化合物：



6. 一種黏著劑組成物，其包含至少一種選自具有下面式 (I) 的化合物所組成群組之化合物



(於式 (I) 中，n 表示 1 或 2 的整數)

與至少一種選自具有下面式 (II) 的化合物所組成群組之化合物



(於式 (II) 中, m 表示 1 或 2 的整數)。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之黏著劑組成物，其中該組成物係經由將間苯二酚、甲醛和甲基乙基酮在水、鹽和酸性觸媒的存在下反應而得。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之黏著劑組成物，其中該鹽為氯化鈣、硫酸鈉或氯化鈣和硫酸鈉的混合物。

9. 根據申請專利範圍第 7 項之黏著劑組成物，其中該鹽的用量相對於每莫耳的間苯二酚為 0.1 至 10 莫耳。