分案本

A4
C4

434213

申請日期	87-06-18
案號	87109741
類別	C07C 39/17

（以上各欄由本局填註）

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	製備及純化3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇之方法㈡
	英文	Preparation and purification of 3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	魏史夫 (Stefan WESTERNACHER)
	國籍	德國籍
	住、居所	德國科米派城喬丹街5號 Judenstr.5, 47906 Kempen, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國籍	德國
	住、居所（事務所）	德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人姓名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

434213

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6
大　　類：	B6
IPC分類：	

本案已向：

德　國（地區）　申請專利，申請日期：西元1997年7月3日　案號：19728379.9，☑有　□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

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 1 ）

本發明係關於製備及純化3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇之方法，其係經由將異丙烯基酚、其二聚物或寡聚物異構化，且隨後蒸餾反應混合物。

已知有多種製備以下稱為雙酚氫茚之3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇之方法。

據此US-A 2 754 285及US-A 2 819 249揭示經由α-甲基苯乙烯之酸催化二聚法之氫茚製備方法，隨後將氫茚磺化，然後用氫氧化鉀皂化。

US-A 2 979 534揭示經由分解雙酚所的的單體異丙烯基酚可在芳族磺酸或無機酸存在下，在110至160℃的溫度下二聚化而形成雙酚氫茚，雙酚分解及氫茚形成也可在單一步驟下進行，即使從苯/環己烷再結晶後，此方法只能得到熔點為1695-166℃之低純度產物。

US-A 3 264 357揭示經由兩種異構形式之二聚異丙烯基酚混合物與酚在強酸存在下之反應而製備雙酚，其中報導在沒有反應性酚存在下，在90℃之溫度下形成雙酚氫茚，根據US-A 3 264 358，雙酚氫茚可得自兩種異構形式之二聚異丙烯基酚混合物與強酸觸媒之反應，例如在沸騰的濃氫氯酸中調和2小時。

US-A 3 288 864揭示經由單體異丙烯基酚在Friedel-Crafts觸媒存在及50至150℃之溫度下之自身縮合反應製備雙酚氫茚，且JP-A 60/35150揭示異丙烯基酚或其寡聚物在固體觸媒例如氧化鋁或石膏粉存在下之異構化反應。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（2）

根據US-A 4 334 106，可從異丙烯基酚或其寡聚物在鹵化羧酸或甲酸中，在0至90℃的溫度下之反應製備雙酚氫茚。

根據JP-A 5/294879，可從A型雙酚在活化黏土存在下之熱分解反應得到雙酚氫茚，且US-A 3 271 463揭示在90至150℃下，用硫酸水溶液處理A型雙酚時，雙酚氫茚以副產物形成，兩種方法同時都形成相當大量之螺雙氫茚雙酚，且此必須經由再結晶法從芳族烴類分離。

前述方法在許多情形下，仍然無法滿足工業化生產雙酚氫茚供作為生產塑料之起始物質使用，需要經由再結晶之昂貴純化以便得到此目的所需之高純度雙酚氫茚，現在發現一種不需要進行再結晶步驟之方法。

本發明提供雙酚氫茚之製備及純化方法，其中將異丙烯基酚、其二聚物或寡聚物或其混合物在酸觸媒存在下異構化，視需要經由添加鹼將反應混合物中和化，隨後經由蒸餾法例如分餾法從反應混合物分離雙酚氫茚。

異丙烯基酚或其二聚物或寡聚物或其混合物在根據本發明之方法中作為起始物質使用，這些化合物可輕易地獲得或製備，例如經由US-A 3 288 864或US-A 4 201 877揭示之方法。

異構化反應較宜在溶劑存在下進行，多種不同的溶劑適於作為溶劑使用，實例為烴類例如石油醚、環己烷、苯、甲苯或二甲苯；醇類例如甲醇、正丙醇或正丁醇；羧酸類例如甲酸或乙酸、丙酸；鹵化羧酸類例如三氯乙酸或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（5）

三氯乙酸；氯化烴類例如二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯或四氯化碳，經取代之芳族例如氯苯或硝基苯、二甲亞碸、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺或N-甲基吡咯酮也適合，較宜使用氯苯，溶劑的量較宜為異丙烯基酚使用量之二至三倍。

異構化反應是在酸觸媒存在下進行，布朗斯特酸或路易士酸可作為根據本發明方法之觸媒使用，實例為無機酸例如氫氯酸或硫酸、有機酸例如磺酸或鹵化羧酸、三氟化硼及金屬鹵化物例如$AlCl_3$、$FeCl_3$或$ZnCl_2$，除此之外可使用不均勻的觸媒系統，例如固定床形式，實例為酸性離子交換樹脂、沸石、過渡金屬或稀土金屬之氧化物或氫氧化物或混合的氧化物、雜多元酸、Al_2O_3、SiO_2及其混合物，較宜使用路易士酸且特別較宜使用三氟化硼作為觸媒，在本發明方法的一個較佳具體實施例中，在加熱至溫度範圍為60至110℃且較宜為70至90℃後，將0.002至5重量%且較宜為0.3至0.5重量%之觸媒添加至反應混合物中，以異丙烯基酚的使用量為基準，且視需要可逐份加入。

異構化反應較宜在0至160℃的溫度範圍下進行，特別較宜在110至150℃且最宜在130至140℃的溫度範圍進行，使反應發生1至600分鐘，特別較宜為2至60分鐘。

在異構化反應後，視需要經由添加鹼使反應混合物中和化，中和化作用較宜在60至100℃的溫度範圍下進行，特別較宜在70至90℃進行，大量不同的鹼適合供中和化使用，實例為金屬氫氧化物例如NaOH、KOH、$Mg(OH)_2$、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 4 ）

$Ca(OH)_2$；醇鹽例如甲醇鈉、乙醇鈉、酚鈉、甲醇鉀、乙醇鉀、酚鉀、甲醇鈣、乙醇鈣、酚鈣、異丙醇鋁；羧酸鹽例如甲酸鈉、乙酸鈉、苯甲酸鈉、甲酸鈣、乙酸鈣；碳酸鹽例如碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈣、碳酸鎂、$(NH_4)_2CO_3$；碳酸氫鹽例如$NaHCO_3$、$KHCO_3$、或NH_4HCO_3；$(NH_4)_2CO_3$與NH_4HCO_3之混合物；氨、胺類例如三乙胺、二乙胺、乙胺、三甲胺、二甲胺、甲胺及其在水或與反應介質不互溶之有機溶劑中的溶液，較宜使用氫氧化鈉水溶液作為鹼，如果使用的鹼與反應混合物形成兩相系統，在中和化後將含雙酚氫茚之有機相分離。

然後經由分步結晶法從中和化的反應混合物或從含雙酚氫茚之有機相分離雙酚氫茚。

雖然UA-A 4 366 328揭示雙酚氫茚在150℃的溫度下就分解並形成相對應的氫茚，經由在減壓下加速分解反應，可在高產率下經由蒸餾法從反應混合物成功地得到高純度之雙酚氫茚，在此先將低沸點成份(例如溶劑及未反應之提出物)去除，然後蒸餾出雙酚氫茚，此較宜在10^{-3}至10^{1}毫巴的壓力範圍及160至230℃之溫度下進行，特別較宜在10^{-2}至10^{0}毫巴及175至205℃之溫度。低沸點成份之分離及雙酚之蒸餾可在單一步驟或依序進行，另一種替代方法是在前後縱排的兩個蒸餾管柱中進行分離，在第一個管柱之底部得到高沸點成份，且低沸點成份以頂部產物在第二個管柱獲得，同時在第二個管柱底部得到雙酚氫茚，此蒸餾法較

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 5 ）

宜在惰性氣體例如氮氣或氬氣下進行，在蒸餾前可經由通入惰性氣體，使反應混合物不含氧氣。

由於其高純度，用根據本發明方法製備之雙酚氫茚，顯著適於作為製造高級塑料例如聚碳酸酯類之起始物質使用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（6）

實例

將800克二聚異丙烯基酚溶解在2000毫升氯苯，將反應混合物加熱至80℃，然後加入2.8毫升BF_3-醚鹽，將反應溶液加熱至沸騰，然後在132℃下保持迴流40分鐘，然後在80℃經由加入氫氧化鈉溶液(1.164克NaOH在300毫升水中)將反應溶液中的觸媒中和化，將水相分離並取出有機相供蒸餾，在1毫巴的壓力下先將溶劑及未反應之提出物蒸餾去除，最後在198℃的頂部溫度下，分離出440克含有92%雙酚氫茚之餾份產物(相當於55%最初稱重量之異丙烯基酚)。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

製備及純化3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇之方法(二)

本發明係關於製備及純化3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇之方法，其係經由將異丙烯基酚、其二聚物或寡聚物或其混合物異構化，且隨後蒸餾反應混合物。

英文發明摘要（發明之名稱：

Preparation and purification of 3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

專利代理人 蔡中曾 李師

The present invention relates to a process for the preparation and purification of 3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol by isomerisation of isopropenylphenol, its dimers or oligomers or mixtures thereof and subsequent distillation of the reaction mixture.

專利代理人 蔡中曾 李師

（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
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

1.一種製備及純化3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇之方法，其中

a)在0.002至5重量%之酸觸媒存在下，於0至160℃之溫度間將異丙烯基酚、其二聚物或寡聚物或其混合物異構化，

b)視需要經由添加鹼在60至100℃之溫度間將反應混合物中和化，

c)隨後經由蒸餾法，在10^{-3}至10^{1}毫巴之壓力下且於160至230℃之溫度間，從反應混合物中分離出3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇，此產物無需任何進一步之純化處理（包括萃取、洗滌及再結晶）即可直接用作生產塑膠用之起始物質。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）.

五、發明說明（6）

實例

將800克二聚異丙烯基酚溶解在2000毫升氯苯，將反應混合物加熱至80℃，然後加入2.8毫升BF_3-醚鹽，將反應溶液加熱至沸騰，然後在132℃下保持迴流40分鐘，然後在80℃經由加入氫氧化鈉溶液(1.164克NaOH在300毫升水中)將反應溶液中的觸媒中和化，將水相分離並取出有機相供蒸餾，在1毫巴的壓力下先將溶劑及未反應之提出物蒸餾去除，最後在198℃的頂部溫度下，分離出440克含有92%雙酚氫茚之餾份產物(相當於55%最初稱重量之異丙烯基酚)。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

1.一種製備及純化3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇之方法，其中

a)在0.002至5重量%之酸觸媒存在下，於0至160℃之溫度間將異丙烯基酚、其二聚物或寡聚物或其混合物異構化，

b)視需要經由添加鹼在60至100℃之溫度間將反應混合物中和化，

c)隨後經由蒸餾法，在10^{-3}至10^{1}毫巴之壓力下且於160至230℃之溫度間，從反應混合物中分離出3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇，此產物無需任何進一步之純化處理（包括萃取、洗滌及再結晶）即可直接用作生產塑膠用之起始物質。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）.