

(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

美國 1992 年 9 月 23 日 07/950388 ☒無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

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

1. 發明範圍

本發明係關於有機芳族物質之合成，特定言之係關於經取代之苯乙烯類的合成。

2. 技藝背景

苯乙烯物質已使用在種種的應用上，並已發現到做為聚合物製造用之單體時特別有用。某種類之苯乙烯物質，具有烷氧羰氧（A C O）取代基之苯乙烯單體，為了設備製造近來已進行廣泛研究，做為可用在如塗料及石印刷之應用中的聚合物前驅物。舉例說明之，如1991年2月26日公布之美國專利第4,996,136號及1991年12月12日公布之美國專利申請案系列第07/806,971號（其將併入本文供參考）所揭示，第三-丁氧基羰氧基苯乙烯之共-及均聚物可用在供石印術之目的的聚合物製造上。再者，在鹼存在下從乙醯氧基苯乙烯中製得之4-羥基苯乙烯共聚物已揭示有腐蝕保護之用途。此聚合反應係例示於1988年3月16日公布之歐洲專利申請案第A20260104號，及1987年8月25日公布之美國專利第4,689,371號中，其中係在145℃下及鹼和自由基引發劑存在下令乙醯氧基苯乙烯及第二個經取代之苯乙烯反應，以生成含有羥基苯乙烯及其他經取代之苯乙烯部份的共聚物。

簡單的官能化作用，亦即令羥基苯乙烯起始物質中之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

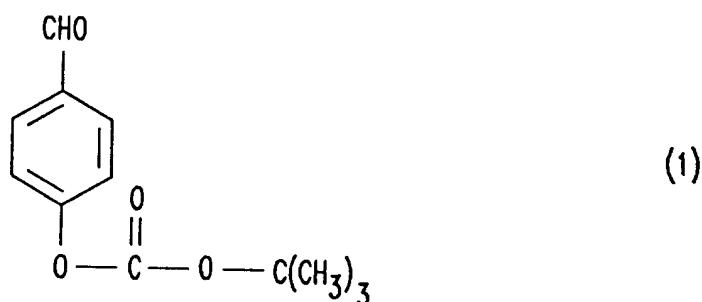
裝

訂

線

五、發明說明 (2)

羟基酯化，通常是非常困難的，此乃由於此類反應物的不安定性之故。所以，具有取代基之苯乙烯單體的製造通常係藉由首先令如重碳酸二—第三—丁酯之物質與經羟基取代之醯基苯如對—羟基苯甲醛反應以形成



然後在亞甲基 Wittig 試劑存在下令此中間物反應以生成如 1985 年 1 月 1 日之美國專利第 4,491,628 號所例示之苯乙烯。由於 Wittig 試劑的價格及源自多步驟程序的低產量之故，此方法是很昂貴的。

新近地，Allan E. Nader 等人已揭示出另一合成第三—丁氧羰氧基苯乙烯的方法。此過程係類似於 W.J. Dale 等人之 Journal of the American Chemical Society, 80 期，第 3645 頁 (1958 年)，及 B.B. Corson 等人之 Journal of Organic Chemistry, 23 期，第 544 頁 (1958 年) 所揭示之苯甲酸 4-乙烯基苯基酯的相同反應般，藉使用水性鹼裂解 4-乙醯氧基苯乙烯而從產生 4-羟基苯乙烯開始。緊接著此裂解後係如 F. Houlihan 等人之 Canadian Journal of Chemistry, 63 期，第 153 頁 (1985 年) 所揭示的令衍生於 4-羟基苯乙烯之酚塩進行相移轉經催化之第三—丁氧基羰氧基苯乙烯反應。該所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

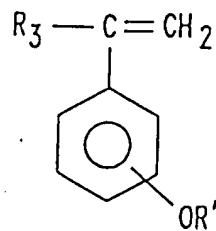
得之各步驟的組合可提供高粗產量的第三-丁氧基羰氧基苯乙烯。然而，如慣常般，此物質須藉由蒸餾純化，但蒸餾後之純化物質的產量並沒有記錄。

發明摘述

頃發現，蒸餾第三-丁氧基羰氧基苯乙烯會有問題。從合成過程中一直必然存在的小量4-羥基雜質將使第三-丁氧基-羰基去保護，而依次地在蒸餾期間導致實質上較高量的4-羥基苯乙烯雜質的形成。此分解產物會在餾出液中發現。頃相信，因蒸餾而增加雜質之效應的發生，係因為如H. Ito, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 24期, 第2971頁(1986年)所述，酚部份催化了來自第三-丁氧基羰氧基中之異丁烯及二氧化碳的熱消去作用。因為在減壓下蒸餾第三-丁氧基羰氧基苯乙烯時需要足夠使此反應發生的溫度，所以於蒸餾期間所誘導之進一步的污染將實際地減低純產物的產量。

在本發明中，發現了一種供製造十分純之經取代苯乙烯類且大部份之應用都不需要蒸餾的單一反應序列，低溫之方法。實際上，令該所得之苯乙烯單體例如4-第三-丁氧基-羰氧基苯乙烯及4-甲烴碲氧基苯乙烯行自由基聚合反應而無需蒸餾此單體也是可行。此方法包括1)令如下式之受保護之酚：

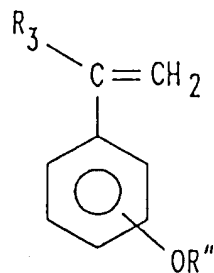
五、發明說明 (4)



(2)

(其中 R' 表示保護基如 $\left[\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-R_1 \end{array} \right]$, R_3 並不是很重

要的 (critical) 且係為如低碳烷基之部份, 而 R_1 表示氫或如 1 到 5 個碳原子之低碳烷基) 與水性鹼反應以除去保護基, 而無需分離作用, 2) 緊接著在鹼存在下立即地與醯基鹵、經鹵素取代之烷基、重碳酸酯、或酸酐反應,



(3)

以便直接形成其中 R'' 表示 SO_2R''' , 或 $\left[\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-OR''' \end{array} \right]$

或 $\left[\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-R''' \end{array} \right]$ 或 $\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ -C- \\ | \\ R''' \end{array} \right]$ R''' 表示烷基、芳基、經

取代烷基或芳基, 但條件是該取代基並不會很快地對如水解或酸/鹼中和等反應所誘發之令人不喜歡的鹼敏感, 而 R''' 表示 R'' 或 H。因為此方法係在室溫下於單一容器內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

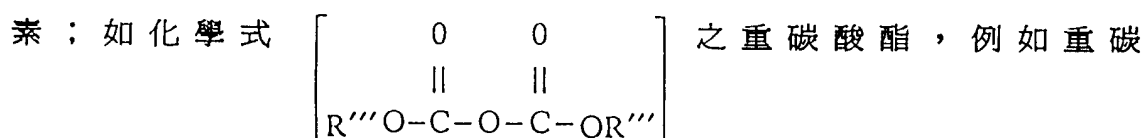
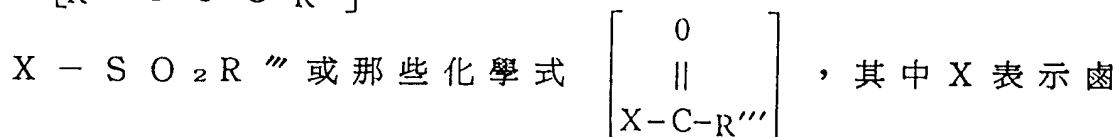
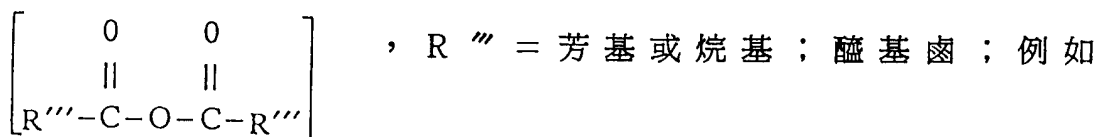
80年1月17日
A7
B7

五、發明說明 (5)

發生，而且係用相當便宜之試劑，如 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 之現成可用的鹼；再者又不需要純化作用，藉由簡單步驟並利用相當廉價之試劑即可獲得高產量。事實上，關於那些對自由基聚合反應敏感的單體而言，這些物質已經純到無需蒸餾即足以做為反應物，以便生成分子量超過 50,000 Daltons 的聚合物。此一結果可顯示出在該反應物中有非常少量的酚系雜質，因為此類雜質會抑制聚合反應。

發明說明

藉由酸酐、經鹵素取代之烷基、或醯基鹵與一由鹼和代表化學式 (2) (其他在化學式 (2) 之物質上的環取代基若沒有實際地妨礙到所需之反應並不排除在外) 之物質行交互作用所得之酚塩反應，無需分離中間物即可完成經取代之苯乙烯類的製造。對酸酐、醯基鹵、或經鹵素取代之烷基而言，各種的組合物都適合。酸酐、



五、發明說明 (6)

酸二—第三—丁酯；以及烷基鹵

$$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}'''-\text{C}-\text{R}'''' \\ | \\ \text{X} \end{array} \right], \text{ 其中 X 表}$$

示鹵素都可使用。然而，此所選擇之反應物較佳地應與反應介質，亦即水性鹼反應得十分緩慢（或毫不反應），如此與苯乙烯組成物的反應才不會過份受限制。在快速反應的情況中，較有利地係使用疏水性溶劑如二氯甲烷，以使水解反應變慢；或者在極具反應性的產物之情況中，對在無水溶劑中的反應而言，較佳地係將中間物羥基苯乙烯與鹼及所需要之反應物分開。

頃相信，該反應的進行係先經由最初反應物與兩個當量之鹼行交互作用而誘導出酚鹽形成，接著令此中間物（未分離）酚鹽與酸酐、醯基鹵、或烷基鹵反應。此反應需要藉由裂解一個在其他反應物的反應性中心上即存之鍵，以便在苯氧基的氧與此中心之間形成鍵結。（此裂解係藉由脫去典型地所謂的離去基，亦即一具有其母體酸之 $pK_a \leq 7$ 的特徵之基，而發生）。因此，一般而言，此反應係經由令該酚鹽與一帶有離去基之分子行交互作用而進行。

此反應（水解及隨後之酚鹽形成反應）係藉由如 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 之鹼，亦即藉由 pK_a 在 11 至 14 範圍之鹼而誘導出。雖然在此範圍之鹼將可促進反應，但如具有金屬部份之氫氧化鈉的鹼典型地應該避免，因為對電子的應用而言。其中如鈉之污染物相當不為人喜歡。化學

五、發明說明 (7)

計量過量的鹼是可以接受的，但若所需之產物對鹼不安定時此過量就應避免。然而，應有足量的鹼存在以誘導所需之反應程度。對照用試樣將可輕易地使用來測量相對於所需要之反應效率時的合適之鹼濃度。

通常，為了開始反應，該最初之苯乙烯反應物將以有效的攪拌加入鹼中。若是小量製造時，以一個整倍數量的添加是可行。然而，若大量進行且會放熱時，應控制此一添加，使超高的溫度上升不會發生。（通常溫度高於 35 °C 時會誘發不可接受的副反應，如聚合反應）。同樣地，酸酐、重碳酸酯或烷基鹵可與該經取代之苯乙烯一起加入或在該經取代之苯乙烯添加後才加入。在前項情況中，應選擇第二個反應物使不會過度地與鹼反應而妨礙到與該苯乙烯物質的實質反應。此第二個反應物的添加也應該被抑制，以使過高之溫度上升不會發生。

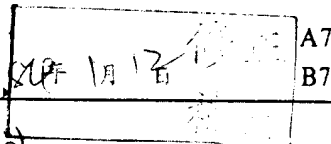
一般而言，該反應係在溫度範圍 5 °C 至 20 °C 內進行。如討論般，高於 35 °C 之溫度通常會誘發聚合物形成，因此應避免，然而，低於 5 °C 時，通常並不排除會導致反應速率變成不方便的緩慢。典型地，該反應係在大氣壓力下進行，但並不排除較高的壓力。典型地，對水性鹼而言，另外的溶劑並不必要。然而，添加或置換對酸及鹼皆具安定性的非水性溶劑也是可行的。也可以藉使用相移轉觸媒如氫氧化四丁基銨來催速反應，但如前文所討論，此舉並不佳。在自由基聚合法中使用酯類及藉由早先所述之反應序列且無需蒸餾所製成之醚類，以生成重量平均分子量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

始



五、發明說明 (8)

下列的實施例乃解說本發明之合成方法中所用的條件。

實施例 14 - 第三 - 丁氧基羧氧基苯乙烯之合成

將 10.00 克 (6.17×10^{-2} 莫耳) 4 - 乙醚氧基苯乙烯加入於 25 wt % 之氫氧化四甲基銨溶液 (52 毫升, 15 莫耳 %, 過量) 中。攪拌 15 分鐘後, 可得到澄清黃色液體。將 13.46 克 (6.17×10^{-2} 莫耳) 重碳酸二 - 第三 - 丁酯邊攪拌地加入於此溶液中, 以使各相混合。1 至 2 個小時後可觀察到產物緩慢形成, 5 小時後此反應基本上可達成。藉由薄層色層分析可偵測到微量的殘留 4 - 羥基苯乙烯。以兩個 (15 毫升) 部份的乙醚萃取反應混合物。用 10 毫升 25 % 氫氧化四甲基銨 (TMAH) 清洗此乙醚萃取液, 再用蒸餾水以除去鹼。用 $MgSO_4$ 乾燥有機層, 並過濾之, 然後在真空中除去溶劑, 則可生成 11.87 克 (87 % 產量) 純的 4 - 第三 - 丁氧基羧氧基苯乙烯。此產物之分析顯示了:

IR (cm^{-1}): 2950, 1755, 1275, 1150;

1H NMR ($CDCl_3$, ppm):

1.54 (s, 9H),

5.20 (d (11Hz), 1H),

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

- 5 . 2 0 (d (1 1 H z) , 1 H) ,
5 . 6 7 (d (1 8 H z) , 1 H) ,
6 . 6 7 (d o f d (1 1 , 1 8 H z) , 1 H) ,
7 . 1 1 (d (8 H z) , 2 H) ,
7 . 3 8 (d (8 H z) , 2 H) 。

實施例 2

4 - 第三 - 丁氧基羧基苯乙烯之合成

除了各試劑是全部一次混合在一起之外，遵循實施 1 之步驟。處理後，可回收 1 1 . 4 0 克純產物 (8 1 % 產量) 。

實施例 3

4 - 甲烷碲氧基苯乙烯之合成

將約 1 0 0 克 ($6 . 1 7 \times 1 0^{-1}$ 莫耳) 4 - 乙醯氧基苯乙烯緩慢加入冷卻的並攪拌著之 2 5 % T M A H 溶液 (4 8 0 毫升) 中 (在添加期間溫度是維持在 2 5 °C 以下) 。約 1 / 2 至 1 小時的攪拌後，可獲得澄清黃色溶液。令此溶液冷卻至 5 °C，再邊攪拌地加入甲烷碲基氯 7 9 . 5 克 ($0 . 7 5 \times 1 0^{-1}$ 莫耳)，同時經由冰浴冷卻使溫度維持在 1 5 °C 以下。攪拌此反應混合物 1 / 2 小時直到在溶液中觀察到中性 p H 為止。之後，濾出該所得之結晶，用蒸餾水清洗，並以抽吸方式乾燥。將這些結晶物溶解於最少量的二氯甲烷中，並藉由添加己烷使之再結

五、發明說明 (10)

晶。在此方法中可回收到 76 克 (62 % 產量) 的白色結晶物。此產物之分析顯示了：

M P : 57 - 58 °C ;

I R (cm^{-1}) : 2980 , 1500 , 1385 ,
1180 , 1150 , 980 , 880 , 850 。

^1H N M R (CDCl_3 , p p m) :

3 . 14 (s , 3 H) ,

5 . 31 (d (11 H z) , 1 H) ,

5 . 74 (d (18 H z) ,

6 . 70 (d o f d (11 , 18 H z) , 1 H) ,

7 . 24 (d (9 H z) , 2 H) ,

7 . 44 (d (9 H z) , 2 H) 。

元素分析：理論值 (C : 54 . 53 , H : 5 . 09 ,

S : 16 . 17) , 實際值 (C : 54 . 35 ,

H : 5 . 19 , S : 16 . 22) 。

實施例 4

4 - 苄氧基苯乙烯之合成

將約 10 克 (6.17×10^{-2} 莫耳) 4 - 乙醯氧基
苯乙烯加入於 25 w t % T M A H 溶液 (51 毫升) 中。
待 15 分鐘的攪拌後，可獲得一澄清黃色溶液。邊攪拌地
將 10 . 6 克 (6.17×10^{-2} 莫耳) 苄基溴加入於此
溶液中。可觀察到產物結晶緩慢形成。藉由薄層色層分析

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

可得知約 5 小時後反應會完成。濾出結晶物，用蒸餾水清洗，並以抽吸方式乾燥。在此方法中，可獲得 10.5 克 (81% 產量) 純的所需產物。此產物之分析顯示了：

MP : 68 - 69 °C (68 - 69 °C , T. Kametani, et al, Tetrahedron, 31, 235(1975);

IR (cm^{-1}) : 1630, 1605, 1510, 1240, 1020, 1000, 910, 840, 700 ;

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) :

4.96 (s, 2 H) ,

5.03 (d (11 Hz) , 1 H) ,

5.51 (d (16 Hz) , 1 H) ,

6.56 (d of d (11, 16 Hz) , 1 H) ,

6.82 (d (11 Hz) , 2 H) ,

7.21 (d (11 Hz) , 2 H) ,

7.28 (m, 5 H) 。

元素分析：理論值 (C : 85.68, H : 6.71) ,

實際值 (C : 85.67, H : 6.95) 。

實施例 5

4'-甲基苯甲酸 4-乙烯基苯基酯之合成

將約 100 克 (6.17×10^{-2} 莫耳) 4-乙醯氧基苯乙烯加入於攪拌著之 25 wt % 氫氧化四甲基銨 (

五、發明說明 (12)

4 2 . 5 毫升) 中。約 1 5 分鐘後可獲得澄清黃色溶液。令此溶液冷卻至 1 0 - 1 5 °C，再邊攪拌地緩慢加入對 - 甲苯甲醯氯 9 . 5 4 克 ($6 . 1 7 \times 1 0^{-2}$ 莫耳)，用時使溫度維持在 2 5 °C 以下。於添加期間可觀察到結晶形成。約 1 / 2 小時的攪拌後可觀察到中性 pH，並且經由薄層色層分析可觀察到該反應已達成了。濾出結晶物，用己烷清洗並以抽吸方式乾燥。在此方法中，可回收得到 1 3 克 (9 3 % 產量) 之純的 4 - 甲基苯甲酸 4 - 乙烯基苯基酯。此產物之分析顯示出：

M P : 9 1 - 9 2 °C ;

I R (cm^{-1}) : 1 7 3 0 , 1 6 0 5 , 1 2 7 0 ,
1 2 6 5 , 1 2 0 0 , 9 9 0 , 8 8 0 , 7 5 0 。

^1H N M R (CDCl_3 , p p m) :

2 . 3 8 (s , 3 H) ,

5 . 1 6 (d (1 1 H z) , 1 H) ,

5 . 6 3 (d (1 6 H z) , 1 H) ,

6 . 6 4 (d o f d (1 1 , 1 6 H z) , 1 H) ,

7 . 0 0 - 7 . 6 0 (m , 6 H) ,

8 . 0 0 (d (9 H z) , 2 H) 。

元素分析：理論值 (C : 8 0 . 6 4 , H : 5 . 9 3) ,

實際值 (C : 8 0 . 6 7 , H : 5 . 6 6) 。

實施例 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (13)

4 - 乙 醯 氧 基 苯 乙 烯 之 合 成

除了使用 10.0 克 (6.17×10^{-2} 莫耳) 重碳酸二乙酯替代重碳酸二第三 - 丁酯之外，遵循實施例 1 之步驟。1 小時後此反應將會完成。待處理後，可回收 11.84 克純的產物 (75% 產量)。此產物之分析顯示了：

IR (cm^{-1}) : 2980, 1760, 1505, 1370, 1260, 1220, 1060, 990, 900, 845, 780。

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) :

1.36 (t (8 Hz), 3H),
4.31 (q (8 Hz), 4H),
5.22 (d (11 Hz), 1H),
5.69 (d (18 Hz), 1H),
6.68 (d of d (11, 18 Hz), 1H),
7.13 (d (9 Hz), 2H),
7.40 (d (9 Hz), 2H)。

元素分析：理論值 (C : 68.74, H : 6.29),
實際值 (C : 68.71, H : 6.40)。

實施例 7苯 甲 酸 4 - 乙 烯 基 苯 基 酯 之 合 成

將 10.0 克 (6.17×10^{-2} 莫耳) 4 - 乙 醯 氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

基苯乙烯加入於 42.5 毫升之 25 wt % TMAH。在一已塞好之 Erlenmeyer 瓶內，攪拌約 15 分鐘之後，即可獲得澄清黃色溶液。令此溶液冷卻至 10 °C，再將

13.9 克 (6.17×10^{-2} 莫耳) 苯甲酸酐加入於該攪拌著之溶液中。讓此攪拌著之反應混合物再回到室溫，且於 1 小時後反應便達成了。藉由濾出結晶產物，用蒸餾水清洗，再讓結晶風乾以進行處理。如此則可獲得

11.5 克純的苯甲酸 4-乙基苯基酯 (83 % 產量)。
此產物之分析顯示出：

MP : 75 - 76 °C, (75.5 - 76.5 °C, B.B.
Corson, 等人, Journal of Organic Chemistry, 23 期,
第 544 頁 (1958 年);

IR (cm^{-1}) : 1730, 1600, 1270,
1200, 1065, 1000, 905, 885,
705。

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) :

5.24 (d (11 Hz)) ,

5.71 (d (17 Hz), 1H) ,

6.71 (d of d (11, 17 Hz), 1H) ,

7.16 (d (8 Hz), 2H) ,

7.42 - 7.60 (m, 5H) ,

8.19 (d (8 Hz), 2H) 。

元素分析：理論值 (C : 80.34, H : 5.39) ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

實際值 (C : 8 0 . 3 7 , H : 5 . 5 5) 。

實施例 84 - 羥基苯乙烯之合成

邊攪拌地將 1 0 0 克 (6.17×10^{-1} 莫耳) 4-乙 醯 氧基苯乙烯緩慢加入於 4 2 . 5 毫升之 2 5 w t % T M A H 中。在添加期間，令此反應混合物冷卻以維持溫度低於 2 5 °C；半小時後將可獲得一澄清黃色溶液。待冷卻至 5 °C 後，將 C O ₂ 以氣泡方式通入該攪拌著之溶液中直到中性 p H 得到為止 (約 2 小時)。用約 2 0 0 毫升之醋酸乙酯與石油醚的 1 / 4 混合物以 5 0 毫升整倍數方式從此水性混合物中萃取粗 4 - 羥基苯乙烯 (油狀物)。爲了確使沒有鹼被帶入此有機萃取液中，可將 C O ₂ 以氣泡方式通入。用無水 M g S O ₄ 乾燥此溶液，過濾之，再於真空下除去溶劑。將含有少量醋酸乙酯之殘留物以輕微加熱方式溶解於最小量的石油醚中 (約 1 0 0 毫升) 中。冷卻 (0 °C) 後，可得到白色結晶之純的 4 - 羥基苯乙烯。濃縮該濾出液並進一步結晶，即可回收總量爲 6 7 . 6 克純的 4 - 羥基苯乙烯 (9 5 % 產量)。應在 - 5 °C 至 - 1 0 °C 下進行此物質的長時間貯存，否則聚合反應將因而發生。此產物分析顯示了：

M P : 6 8 - 6 9 °C , (7 3 . 5 °C , H. Schmid 及 P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 28期, 第 722 頁 (1945 年));

五、發明說明 (16)

 ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) :

5 . 1 2 (d (1 1 H z) , 1 H) ,

5 . 5 9 (d (1 8 H z) , 1 H) ,

5 . 5 5 (s broad , 1 H) ,

6 . 6 3 (d of d (1 1 , 1 8 H z , 1 H) ,

6 . 7 7 (d (8 H z) , 2) ,

7 . 2 8 (d (8 H z) , 2 H) 。

實施例 94 - 三氯基乙醯氧基苯乙烯

將約 1 0 . 0 克 ($6 . 1 7 \times 1 0^{-2}$ 莫耳) 4 - 乙醯氧基苯乙烯溶解於 4 8 毫升之 2 5 w t % T M A H 中。令此溶液冷卻至 5 °C , 再邊攪拌地將 1 2 . 6 克 ($6 . 9 5 \times 1 0^{-2}$ 莫耳) 三氯基乙醯氧加入。1 5 分鐘反應後用 2 0 毫升二氯甲烷萃取此混合物, 以 1 0 毫升 T M A H 溶液清洗, 接著用數次 1 0 毫升整倍數之水清洗。用硫酸鎂乾燥有機層並過濾之, 並在真空下除去溶劑。在此形式中可分離出 3 克 (1 8 % 產量) 4 - 三氯基乙醯氧基苯乙烯。產物之分析顯示出:

M P : 3 7 - 3 9 °C ;

I R : (cm^{-1}) : 1 7 7 5 , 1 6 0 0 , 1 2 1 0 , 8 5 0 。 ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

- 5 . 2 9 (d (1 1 H z) , 1 H) ,
5 . 7 4 (d (1 7 H z) , 1 H) ,
6 . 7 0 (d o f d (1 1 , 1 7 H z) , 1 H) ,
7 . 1 8 (d (9 H z) , 2 H) ,
7 . 4 6 (d (9 H z) , 2 H) 。

元素分析：理論值 (C : 4 5 . 2 4 , H : 4 5 . 1 8)
, C 1 : 4 0 . 0 6) , 實際值 (C : 4 5 . 1 8 , H :
2 . 4 2 , C 1 : 3 9 . 9 3) 。

實施例 1 04 - 三氯基乙醯氧基苯乙烯之合成

邊攪拌地將約 1 0 . 0 克 ($6 . 1 7 \times 1 0^{-2}$ 莫耳)
4 - 乙醯氧基苯乙烯溶解於 4 2 . 5 毫升之 2 5 w t % 氫
氧化四甲基銨中。冷卻此溶液至 5 °C , 並將 1 2 . 6 3 克
($6 . 9 5 \times 1 0^{-2}$ 莫耳) 溶解於 1 5 0 毫升二氯甲烷中
之三氯基乙醯氧基加入於此溶液中。此一添加係藉由攪拌緩
慢地進行, 同時以冰浴冷卻以避免使此反應混合物加熱超
過 1 5 °C 。 1 5 分鐘反應後, 藉由分離出二氯甲烷層, 以
3 × 4 0 毫升 6 w t % 氫氧化四甲基銨及數次 4 0 毫升整
倍數的蒸餾水清水而進行處理。用硫酸鎂乾燥該已清洗之
有機層, 並在矽膠上過濾之, 然後在真空中除去溶劑。從
石油醚中使殘留物再結晶, 則可獲得 1 0 . 2 克 (6 2 %
產量) 之 4 - 三氯基乙醯氧基苯乙烯。

五、發明說明 (18)

實施例 1 14 - 第三 - 丁氧基羰氧基苯乙烯之聚合

在氮氣壓下，將 4 - 第三 - 丁氧基羰氧基苯乙烯 (5 . 0 0 克， $(2 . 2 7 \times 10^{-2}$ 莫耳) 及 0 . 0 3 克 A I B N 溶解於 5 毫升無水甲苯中。令此溶液凍結熔化以除去溶解的氧，然後在氮氣壓下及 7 0 °C 下加熱 1 2 小時。之後，令此反應混合物冷卻，用 ~ 1 0 毫升二氯甲烷稀釋之，再放入石油醚中沈澱兩次，接著用甲醇清洗。如此可獲得 3 . 7 5 克聚合物 (7 5 % 產量)。光譜學上的特徵可確定此物質是如早先在文獻，J. M. J. Frechet, E. Eichler, H. Ito, C. G. Willson, 之 Polymer, 2 4 期，第 9 9 5 頁 (1 9 8 3 年) 所述之聚 (4 - 第三 - 丁氧基羰氧基苯乙烯)。分子量： M_w ，2 0 6，0 0 0， D ：1 . 7 4。

實施例 1 24 - 甲烴碲氧基苯乙烯之聚合

在氮氣壓下，將 4 - 甲烴碲氧基苯乙烯 (4 . 0 0 克， $2 . 0 2 \times 10^{-2}$ 莫耳) 及 0 . 1 3 克 A I B N 溶解於 5 毫升無水甲苯中。令此溶液凍結熔化以除去溶解的氧。然後在氮氣壓下及 7 0 °C 下加熱此溶液 1 2 小時。之後，將黏膠般之反應混合物溶解於 2 0 毫升丙酮中，並令其於甲醇中沈澱兩次。乾燥後，可回收 3 . 2 克聚合物 (8 0 % 產量)。該產物之分析顯示出：

五、發明說明 (19)

元素分析：理論值 (C : 54 . 53 , H : 5 . 08 ,
S : 16 . 16) , 實際值 (C : 53 . 75 ,
H : 5 . 21 , S : 15 . 35) 。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , ppm) :

1 . 45 — 1 . 65 (broad m , 3 H) ,
3 . 10 (s , 3 H) , 6 . 59 (m , 2 H) ,
7 . 02 (m , 2 H) ;

IR : 3034 , 2938 , 2855 , 1500 ,
1366 , 1150 , 870 。

分子量 : M_w , 249 , 000 ; D : 2 . 70 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

使製得之經取代苯乙烯類在無需蒸餾下反應以製備聚合物的方法
藉由一簡單、低溫的技巧可合成經取代之苯乙烯。在鹼存在下受保護之酚苯乙烯與酸酐、重碳酸酯、經鹵素取代之烷基、或鹽基氯反應，可生成經羰基取代之苯乙烯。因為避免使用蒸餾，而使得雜質量降低，此乃因為該產物相當純無需此一蒸餾即可使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：Process for making a polymer by reacting the resulting substituted styrenes without distillation

Abstract

Substituted styrenes are synthesized by a simple, low temperature technique. A protected phenol styrene is reacted with an acid anhydride, dicarbonate, a halogen substituted alkyl, or an acid chloride in the presence of base to form a carbonyl substituted styrene. Unexpected yield decrease due to distillation is avoided because the product is sufficiently pure to be used without such distillation.

訂

線

公告

附錄本

2(a) :

第 82105647

號專利申請案中文說明書修正頁
民國 85 年 8 月 5 日

申請日期	82 年 7 月 15 日
案 號	82105647
類 別	C08F 28/00, C08F 11/08, C07C 15/46

85. 8. 30 修正
年 月 日
補充 A4
C4

Int. Cl. 各欄由本局填註)

297817

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	使製得之經取代苯乙烯類在無需蒸餾下反應以製備聚合物的方法
	英 文	Process for making a polymer by reacting the resulting substituted styrenes without distillation
二、發明 創作人	姓 名	(1) 法蘭西斯·郝里瀚 Houlihan, Francis Michael
	國 籍	(1) 加拿大 (1) 美國新澤西州〇七九四六彌林頓米威街一二七號 127 Midvale Avenue, Millington, New Jersey 07946, USA
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 美國電話電報股份有限公司 AT&T Corp.
	國 籍	(1) 美國 (1) 美國紐約州·紐約市美州大道三十二號
	住、居所 (事務所)	32 Avenue of the Americas, New York, NY 10013-2412, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 皮·汪爾德 Wilde, P. V. D.

六、申請專利範圍

85.8.30 修正
年 月 日 補充

附件 1(a)：

第 82105647 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 85 年 8 月 修正

1. 一種使製得之經取代 4 - 羥基苯乙烯類在無需蒸餾下反應以製備聚合物的方法，其特徵在於該經取代 4 - 羥基苯乙烯係藉用鹼處理一受保護之酚而製得，然後在鹼存在下令該所生成之去保護的酚與一包括有一組由鹽基鹵、經鹵素取代之烷基、重碳酸酯或酸酐所組成之試劑行交互作用，其中該經取代 4 - 羥基苯乙烯無需事先蒸餾即可進行該反應。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼係包含具有 $C_1 - C_4$ 烷基之氫氧化四烷基銨。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合物之重量平均分子量至少 50,000 Dalt-tons。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該重碳酸酯係包含重碳酸二 - 第三 - 丁酯。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹽基鹵係包含如化學式 $X - SO_2 - R'''$ (其中 X 表示鹵素而 R''' 表示芳基或烷基) 之化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂