

申請日期： 90.2.7

案號： 90102667

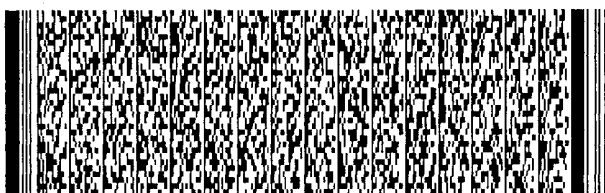
類別： 67C 43/35

公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	衍生自二烷氧基乙醛之新穎酚化合物、其製備方法及其應用
	英 文	New phenolic compounds derived from dialkoxyethanals, their preparation process and their application
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 威廉·迪狄爾 2. 埃斯馬德·佛洛倫斯
	姓 名 (英文)	1. WILHELM Didier 2. ESMARD Florence
	國 籍	1. 法國 2. 法國
	住、居所	1. 法國伊息慕里諾市馬塞爾·森巴特街9號 2. 法國康皮恩市R. I. 第67街15號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 克拉里特(法國)公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. CLARIANT (FRANCE)
	國 籍	1. 法國
	住、居所 (事務所)	1. 法國普特奧克市杰納勒爾·戈爾大道70號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 貝爾納·梅蒂維爾
	代表人 姓 名 (英文)	1. Bernard Metivier



本案已向

國(地區)申請專利

法國 FR

申請日期

2000/02/07 0001483

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

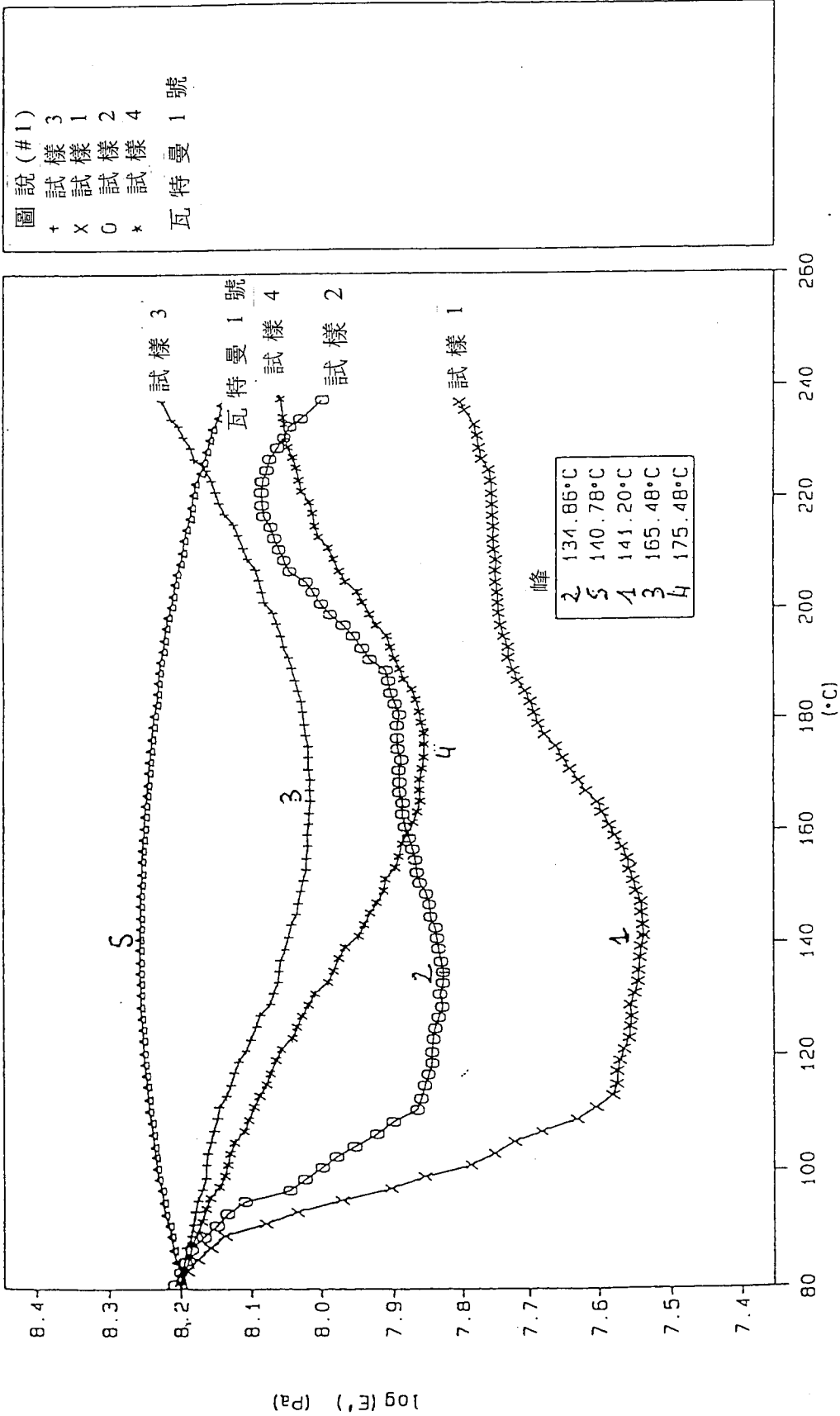
寄存號碼

無



公告本

圖 1

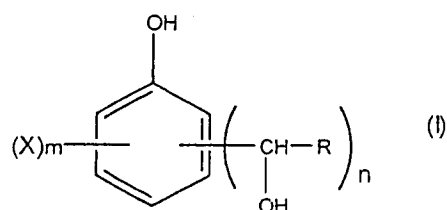


五、發明說明 (1)

本發明係有關衍生自二烷氧乙醛之新穎酚化合物及其製備方法及其應用。

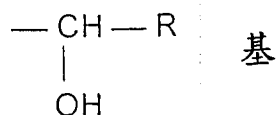
衍生自二烷氧乙醛類之新穎酚化合物有雙重效果。首先，可獲得帶有經保護之醛官能基之新穎酚化合物，其可用作為合成中間物。其次可製備酚形態之交聯劑，但其優點為於合成期間或使用期間不會釋放出甲醛。為了獲得了解此種交聯劑的效果可參考酚樹脂之一般參考文獻，科克歐絲瑪(Kirk-Othmer)先進百科第18期第4版，威利科技公司，1996年，603-644頁。

如此本發明之主題為衍生自式(I)二烷氧乙醛類之新穎酚化合物



其中

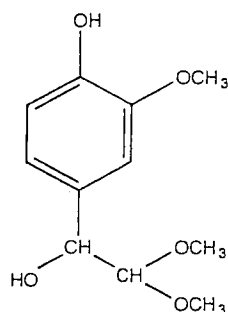
- R為含3至17個碳原子之二烷氧甲基，1,3-二氧伍圓-2-基其選擇性於峰4及/或峰5經以一或多個含1至8個碳原子之烷基取代，或1,3-二氧陸圓-2-基其選擇性於峰4及/或峰5及/或峰6由一或多個含1至8個碳原子之烷基取代，
- n之數值為1、2或3以及



五、發明說明 (2)

係位於環之OH基之鄰位及/或對位

- m表示0至4-n以及X表示官能基例如羥基或鹵原子如氯、氟、溴、碘或含1至8個碳原子之烷基或烷氧基，或含5至12個碳原子以及選擇性1或2個雜原子例如氮或氧之芳基，或羧基或-CO-Y-基，其中Y表示含1至8個碳原子之烷基或烷氧基團或醯胺基或胺基或巯基基團，但其條件為至少一個酚系環之鄰位或對位係經以氫取代，但J. Gardent及J. Likforman，癌症研究新進結果，1966，22，23-26所述化合物1。

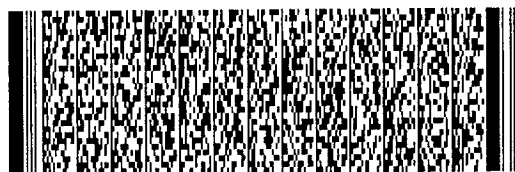
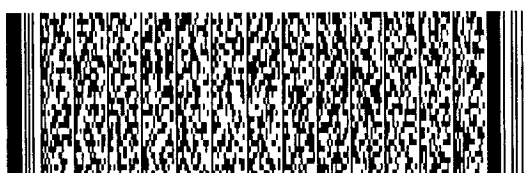
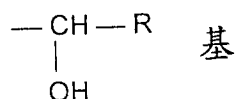


1

及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽除外。

特別本發明之主題為衍生自式(I)二烷氧乙醛類之新穎酚化合物其中：

- R為含3至10特別3至7個碳原子之二烷氧甲基，較佳為二甲氧甲基或二乙氧乙基
- n之值為2較佳為1，



五、發明說明 (3)

係位於環之OH基之鄰位或對位

- m 表示0或1
- X表示羥基或鹵原子例如氯或烷基如甲基、乙基、或第三丁基，或烷氧基如甲氧基或乙氧基，或羧基如羧酸甲酯或羧酸乙酯。

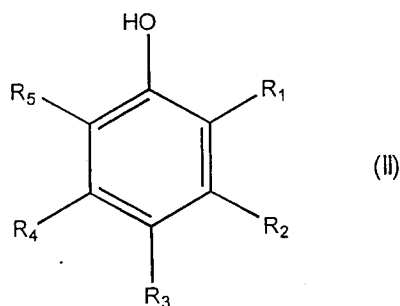
其它較佳情況下，當存在有數個X基時，其可完全相同。烷基含1至8個碳原子，較佳含有1至5個碳原子及特別1至3個碳原子。

以甚至更特定方式，本發明之主題為衍生自通式(I)二烷氧乙醛類之新穎酚化合物及特別下列化合物：

- 4-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚
- 2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚
- 4-氯-2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚
- 2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)4-甲基-酚
- 4-第三丁基-2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚
- 3-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)4-羥-甲基-苯甲酸酯。

本發明之主題亦為一種製備衍生自式(I)二烷氧乙醛類之酚化合物及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類之方法，其特徵在於事實上於鹼存在下：

- 式(II)酚

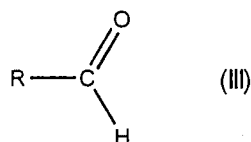


五、發明說明 (4)

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 可為羥基，鹵原子例如氯、氟、溴、碘或含1至8個碳原子之烷基或芳基或含1至8個碳原子之烷氧基或

含1至8個碳原子之酯基或醯胺基或胺基或巯基，但其條件為至少一個酚系環之鄰位或對位經以氫取代，

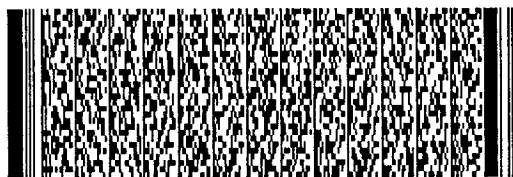
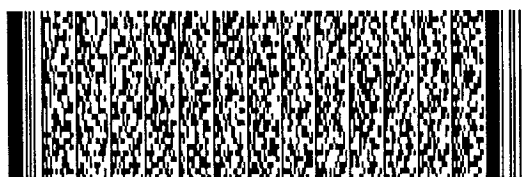
- 與式(III)醛反應



其中R為二烷氧甲基、1,3-二氧伍圓-2-基其選擇性於峰4及/或峰5由一或多個烷基取代，或1,3-二氧陸圓-2-基其選擇性於峰4及/或峰5及/或峰6由一或多個烷基取代俾獲得預期化合物。

本發明之較佳實務條件下，衍生自二烷氧乙醛類之酚化合物製備如下：每1莫耳式(II)酚有0.1至10莫耳式(III)醛以及0.1至2莫耳鹼被導入燒瓶內。全體於指定溫度反應一段指定時間。獲得粗反應混合物，其中若有所需可單離出預期產物。

於本發明之其它較佳條件下，於0.1至1莫耳鹼存在下相對於每1莫耳式(II)酚由0.1至5莫耳式III醛。



五、發明說明 (5)

於本發明之其它較佳條件下，催化反應需要的鹼可為第三級胺如三丁基胺或三乙基胺，或鹼金屬氫氧化物如氫氧化鈉或氫氧化鉀，或鹼金屬碳酸鹽如碳酸鈉或碳酸鉀。

本發明之又另一較佳條件下，式III醛可為二甲氧乙醛，二乙氧乙醛，二丁氧乙醛，2-甲醯基-1,3-二氧伍園或5,5-二甲基2-甲醯基1,3-二噁烷。

本發明之主題亦即衍生自式(I)二烷氧乙醛之酚化合物及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽較佳可用作為藥物或農藥之合成中間物。也可用於製備不含甲醛之酚樹脂，製備各種基材例如纖維素基材、非織物基材、尼龍、聚酯、玻璃之不含甲醛之交聯劑。

最後本發明之一主題係使用衍生自通式(I)二烷氧乙醛之酚化合物及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類用作為合成中間物，或用作為不含甲醛之酚系樹脂製備中間物，或用作為不含甲醛之基材交聯劑，該等基材可為纖維素基材、非織基材、尼龍、聚酯或玻璃。

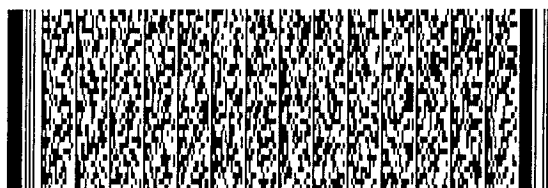
下列實例可供更為了解本發明。

實例1

於1升燒瓶內導入：

- 475.3克(5莫耳)99%酚
- 86.7克(0.5莫耳)二甲氧乙醛於60%水溶液
- 93.4克(0.5莫耳)三丁基胺。

反應混合物加熱至50℃，反應過程藉HPLC監視。經24小時反應後，混合物冷卻至周圍溫度。



五、發明說明 (6)

- 655 克所得粗製溶液含有過量酚，三乙基胺以及4-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚2以及2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚3之混合物，其相對於二甲氧乙醛之產率為71%對位化合物2以及27%鄰位化合物3，亦即總產率為98%。

反應混合物之純化可使用990克20%蘇打水溶液(5莫耳蘇打)中和反應混合物進行。然後獲得2相經分離。

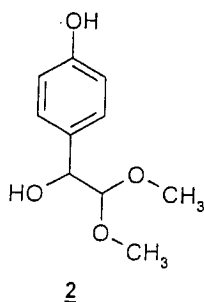
有機上相(90克)之三丁基胺含量大於98%。水性下相(1547克)藉860克20%鹽酸水溶液再度酸化至pH 5-6。

然後介質傾析其本身。酸化後的水相以500毫升甲基第三丁基醚(MTBE)萃取兩次。然後所得有機相經合併及真空濃縮獲得445克預期產物2及3及酚之混合物。酚於強迫真空(50℃毫米汞柱)下藉蒸餾去除。然後含低於5%酚之剩餘混合物由異丙醚/異丙醇混合物再結晶。

然後所得沈澱經過濾，以異丙醚洗滌及脫水獲得10.7克(產率10.2%)預期之對位化合物2。

第二次噴射於母液結果於相同條件下獲得額外15.6克(產率15.8%)對位化合物2。

¹H NMR, ¹³C NMR及質譜數分析皆符合預期對位化合物2。



五、發明說明 (7)

2 之質子光譜說明

3.12 ppm (s; 3H; O-CH₃)

3.30 ppm (s; 3H; O-CH₃)

4.19 ppm (d; J=6.6 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)

4.33 ppm (dd; J=4.3 Hz & J=6.3 Hz; 1H; CH-OH)

5.15 ppm (d; J=4.7 Hz; 1H; CH-OH)

6.87 ppm (AB 系統; JAB=8.6 Hz; 4H; 4H ϕ)

9.31 ppm (s; 1H; ϕ -OH)

2 之碳13光譜之說明

53.9 ppm; (1 CH₃; OCH₃)

54.9 ppm; (1 CH₃; OCH₃)

72.6 ppm; (1 CH; CH-OH)

107.4 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)

114.5 ppm; (2 CH; 2CH ϕ 於Cq-OH之鄰位)

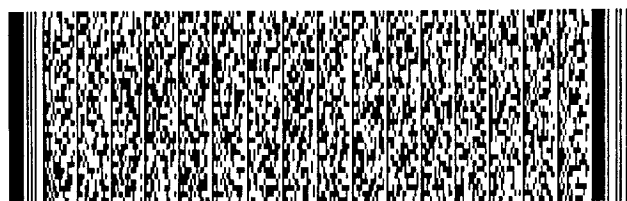
128.5 ppm; (2 CH; 2CH ϕ 於Cq-OH之間位)

132.2 ppm; (1 Cq; Cq ϕ -CH)

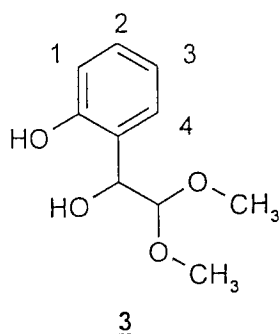
156.4 ppm; (Cq; Cq ϕ -OH)

此種對位化合物2之熔點為90.4℃。

剩餘母液(198克)係由富含鄰位化合物3之混合物組成。
混合物含有29.2%對位化合物2及14.5%鄰位化合物3。藉¹H
NMR分析此種混合物係與鄰位化合物3的存在符合。



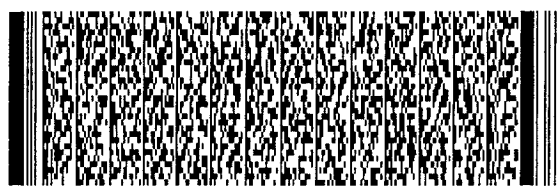
五、發明說明 (8)

3 之質子光譜之說明

- 3.17 ppm (s; 3H; OCH₃)
 3.30 ppm (s; 3H; OCH₃)
 4.39 ppm (d; J=5.9 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
 4.86 ppm (dd; J=5.5 Hz & J=5.5 Hz; 1H; CH-OH)
 5.16 ppm (d; J=5.5 Hz; 1H; CH-OH)
 6.76 ppm (多峰; 2H; H1 及 H3)
 7.02 ppm (m; J=7.0 Hz & J=2.0 Hz; H2)
 7.25 ppm (dd; J=2.0 Hz & J=8.2 Hz; H4)
 9.26 ppm (s; 1H; ϕ -OH)

3 之碳13光譜之說明

- 54.2 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
 54.3 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
 67.4 ppm; (1 CH; CH-OH)
 106.4 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)
 115.1 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C1)
 118.7 ppm; (1 Cq; Cq ϕ ; C3)
 127.8 ppm; (1 CH & 1 Cq; Cq ϕ -CH 及 Cq ϕ 於 C2)
 128.4 ppm; (1 CH; Cq ϕ 於 C4)



五、發明說明 (9)

154.6 ppm; (Cq; Cq ϕ -OH)

實例2

始於：

- 1 莫耳 酚
- 5 莫耳 60% 二甲氧乙醛水溶液
- 1 莫耳 蘇打 30% 於水中稀釋

及反應介質加熱至 60 °C 歷 5 小時，然後冷卻至周圍溫度，獲得粗製溶液含有 58.5% 4-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚2 及 5% 2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚3，以及相對於導入之酚之產率為 63.5%。

實例3

始於：

- 5 莫耳 酚
- 1 莫耳 60% 二甲氧乙醛水溶液
- 1 莫耳 錠型 100% 蘇打

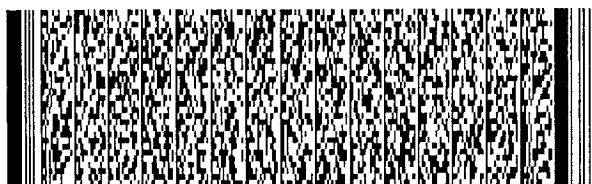
及反應介質於回流加熱 2 小時，獲得粗製溶液含有 35% 4-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚2 及 44% 2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚3，以及相對於導入之酚之產率為 79%。

實例4

始於：

- 1 莫耳 酚
- 5 莫耳 60% 二甲氧乙醛水溶液
- 1 莫耳 錠型 100% 蘇打

及回流加熱反應介質歷 3 小時，獲得粗製溶液相對於引



五、發明說明 (10)

進之酚含54% 4-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚₂。

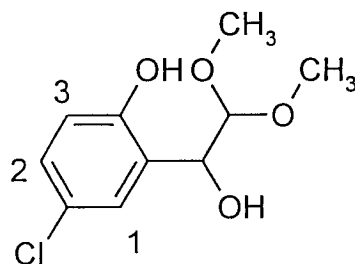
實例5

於500毫升燒瓶內導入：

- 262.4克(2莫耳)對氯酚
- 34.7克(0.2莫耳)二甲氧乙醛於60%水溶液
- 37.4克(0.2莫耳)三丁基胺。

反應混合物升高至60℃及任其於60℃反應14小時。混合物冷卻至周圍溫度及加入404克20%蘇打水溶液然後加入100毫升水。

水相以200毫升MTBE萃取然後使用100毫升MTBE作第二次萃取。然後水相藉20%鹽酸溶液中中和至pH 5，然後以200毫升再以100毫升MTBE萃取。所得有機相於減壓下濃縮及獲得318克粗製反應混合物。然後由此粗製反應混合物於減壓下蒸餾去除過量氯酚。然後獲得新穎粗製反應混合物其相對於使用的二甲氧乙醛含26% 4-氯-2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚₄以及剩餘量之氯酚。化合物₄可由甲苯再結晶純化(結晶產率：61%)獲得白色固體具下列特徵：



- 熔點：58℃

4

4之質子光譜之說明

五、發明說明 (11)

- 3.21 ppm (s; 3H; OCH₃)
 3.30 ppm (s; 3H; OCH₃)
 4.37 ppm (d; J=5.1 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
 4.86 ppm (dd; J=5.5 Hz & J=5.1 Hz; 1H; CH-OH)
 5.30 ppm (d; J=5.1 Hz; 1H; CH-OH)
 6.77 ppm (d; J=8.6 Hz; 1H; H₃)
 7.08 ppm (dd; J=8.6 Hz & J=2.7 Hz; 1H; H₂)
 7.26 ppm (d; J=2.7 Hz; 1H; H₁)
 9.62 ppm (s; 1H; ϕ -OH)

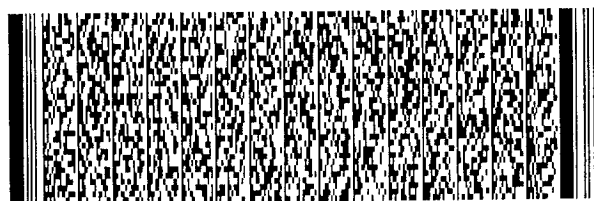
4 之碳13光譜之說明

- 54.4 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
 54.5 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
 66.7 ppm; (1 CH; CH-OH)
 106.1 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)
 116.6 ppm; (1 CH; CH ϕ 於3)
 122.3 ppm; (1 C_q; C_q ϕ -C1)
 127.4 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C2)
 128.0 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C1)
 130.2 ppm; (1 C_q; C_q ϕ -CH)
 153.5 ppm; (C_q; C_q ϕ -OH)

實例6

於250毫升燒瓶內導入：

- 108克(1莫耳)對甲酚
- 34.7克(0.2莫耳)二甲氧乙醛於60%水溶液



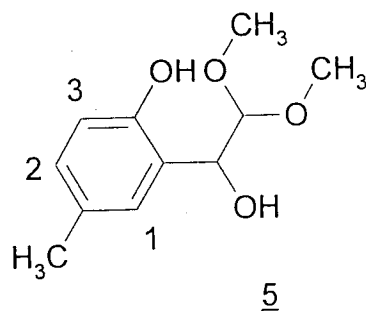
五、發明說明 (12)

- 37.4 克(0.2 莫耳)三丁基胺。

反應混合物升高至60℃及任其於60℃反應25小時。混合物冷卻至周圍溫度及加入198.5克20%蘇打水溶液。去除含大半三丁基胺之上清液。然後結果所得水相以100毫升MTBE萃取兩次。然後水相以20%鹽酸水溶液中中和至pH 5，然後以100毫升MTBE萃取。

於減壓下濃縮有機相後，獲得117.5克粗製反應混合物，相對於導入的二甲氧乙醛，含有2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-4-甲基-酚 $\underline{5}$ ，產率36%以及過量對甲酚。

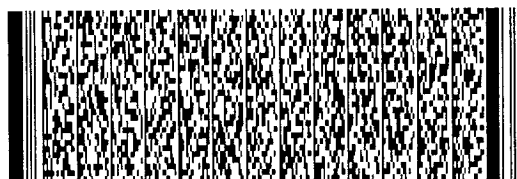
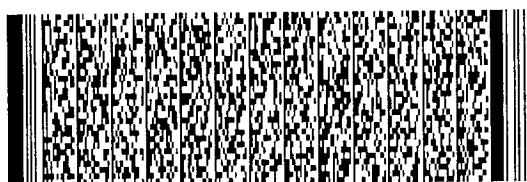
減壓蒸餾去除過量對甲酚後，相對於導入的二甲氧乙醛，獲得預期化合物 $\underline{5}$ 具有產率29%。



其光譜特徵如下：

5 之質子光譜之說明

- 2.19 ppm (s; 3H; ϕ -CH₃)
- 3.18 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 3.32 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 4.39 ppm (d; J=5.5 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
- 4.33 ppm (d; J=5.9 Hz; 1H; CH-OH)
- 5.12 ppm (s 寬; 1H; CH-OH)



五、發明說明 (13)

6.66 ppm (d; $J=8.2$ Hz; 1H; H3)

6.85 ppm (dd; $J=7.8$ Hz & $J=1.6$ Hz; 1H; H2)

7.06 ppm (d; $J=1.6$ Hz; 1H; H1)

9.03 ppm (s; 1H; ϕ -OH)

5 之碳13光譜之說明

20.3 ppm; (1 CH₃; ϕ CH₃)

54.1 ppm; (2 CH₃; OCH₃)

67.5 ppm; (1 CH; CH-OH)

106.3 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)

114.9 ppm; (1 CH; CH ϕ 於C3)

126.8 ppm; (1 C_q; C_q ϕ)

127.4 ppm; (1 C_q; CH ϕ)

128.1 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C2)

128.7 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C1)

152.3 ppm; (C_q; C_q ϕ -OH)

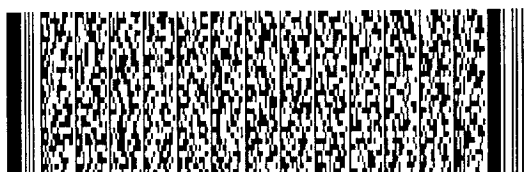
實例7

於燒瓶內導入;

- 150 克(1 莫耳)對第三丁基酚
- 34.7 克(0.2 莫耳)二甲氧乙醛於60%水溶液
- 37.4(0.2 莫耳)三丁基胺。

反應混合物提升至60℃及任其於60℃反應28小時。

獲得粗製反應混合物，相對於導入的二甲氧乙醛含有41%之4-第三丁基-2-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-酚₆。此種粗製反應混合物冷卻至周圍溫度其加入1600克水然後加

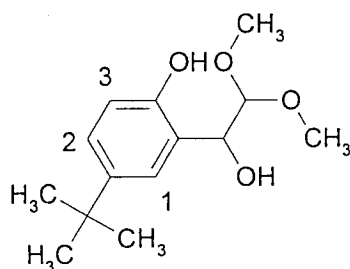


五、發明說明 (14)

入170克20%蘇打水溶液。水相以200毫升MTBE萃取3次，然後藉20%鹽酸水溶液中中和至pH 5。

然後水相以500毫升MTBE萃取，所得有機相於減壓下濃縮，獲得91.7克粗製反應混合物含過量對第三丁基酚及預期產物6。

於減壓下蒸餾去除過量對第三丁基酚後，獲得預期產物6，相對於導入之二甲氧乙醛之產率為34%。由環己烷再結晶後獲得預期產物6，相對於導入之二甲氧乙醛具有產率28%。



其特徵如下：

6

- 熔點：86 °C

6 之質子光譜說明

1.23 ppm (s; 9H; $\phi-(CH_3)_3$)

3.17 ppm (s; 3H; OCH₃)

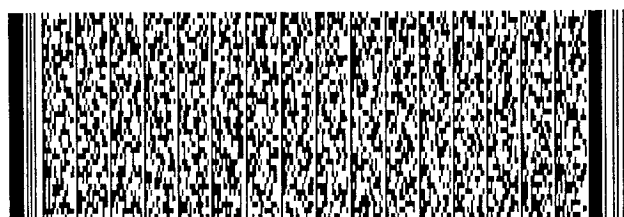
3.30 ppm (s; 3H; OCH₃)

4.39 ppm (d; J=5.9 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)

4.83 ppm (dd; J=5.5 Hz & 5.5 Hz; 1H; CH-OH)

5.15 ppm (d; 1H; J=5.1 Hz; CH-OH)

6.66 ppm (d; J=8.6 Hz; 1H; H₃)



五、發明說明 (15)

7.07 ppm (dd; $J=7.8$ Hz & $J=2.7$ Hz; 1H; H2)

7.28 ppm (d; $J=2.2$ Hz; 1H; H1)

9.04 ppm (s; 1H; ϕ -OH)

6 之碳13光譜之說明

31.4 ppm; (3 CH₃; ϕ -(CH₃)₃)

33.7 ppm; (1 C_q; C_q Tbu)

54.2 ppm; (2 CH₃; OCH₃)

67.8 ppm; (1 CH; CH-OH)

106.3 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)

114.5 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C3)

124.3 ppm; (1 CH; C_q ϕ ; C2)

125.0 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C1)

126.7 ppm; (1 C_q; CH ϕ -CH)

140.5 ppm; (1 C_q; C_q ϕ)

152.2 ppm; (C_q; C_q ϕ -OH)

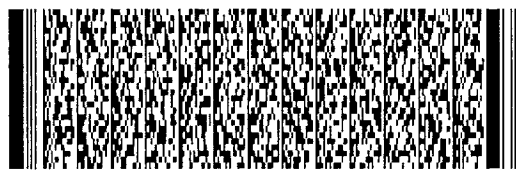
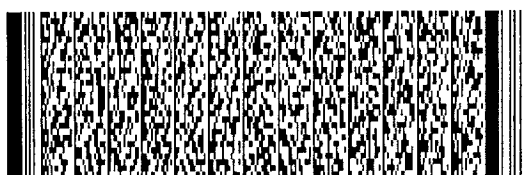
實例8

於燒瓶內導入;

- 17.3 克(0.1 莫耳)二甲氧乙醛於60%水溶液
- 125.4 克(1 莫耳)癒創木酚
- 18.7(0.1 莫耳)三丁基胺

混合物加熱至60℃及任其於此溫度反應24小時伴以恆常攪拌。

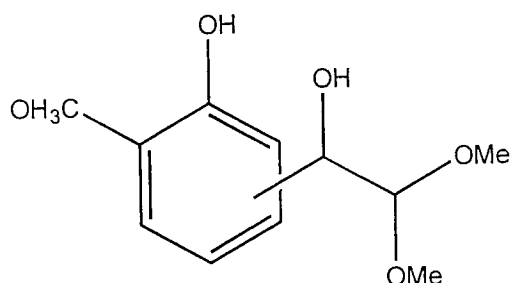
冷卻後，獲得161克粗製反應混合物，特別含過量癒創木酚、三丁基胺及以兩種異構物形式存在的縮合產物，可



五、發明說明 (16)

能為鄰位及間位之酚之羥基其比例為72/28。

65克此種粗製混合物於減壓下濃縮俾去除大半水，然後去除過量癒創木酚及三丁基胺獲得7.6克富含預期化合物之褐色油狀殘餘物，然後藉CPG/質譜術結合分析獲得下述光譜：



7a,b

第1(大量)異構物7a:

MS/IE: 228 (M+)

主要節段: 210, 196, 167, 165, 153, 151, 137, 133, 125, 109, 93, 81, 75, 65, 53, 47

第2(小量)異構物7b:

MS/IE: 228 (M+)

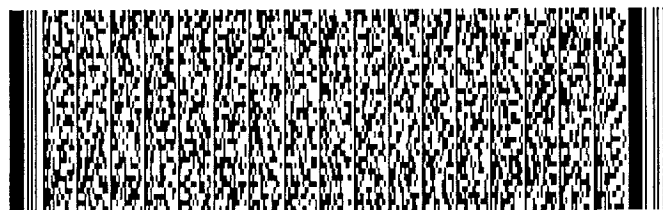
主要節段: 210, 196, 167, 165, 153, 151, 137, 133, 125, 109, 93, 81, 75, 65, 53, 47

實例9

於燒瓶內導入;

- 35.1克(0.2莫耳)二甲氧乙醛於60%水溶液
- 153.7克(1莫耳)對羥苯甲酸甲酯
- 37.4(0.2莫耳)三丁基胺

任混合物於60℃反應23小時伴以恆常攪動然後進一步於

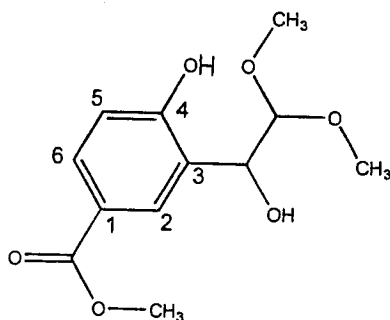


五、發明說明 (17)

70-75 °C 反應 27 小時。

混合物冷卻至周圍溫度，過量對羥苯甲酸甲酯沈澱出。

過濾後獲得 92 克褐色濾液，富含 3-(1-羥-2,2-二甲氧-乙基)-4-羥-甲基苯甲酸酯 8，其光譜特徵如下：

8質子光譜之說明

3.19 ppm (s; 3H; O-CH₃)

3.30 ppm (s; 3H; O-CH₃)

3.78 ppm (s; 3H; COOCH₃)

4.37 ppm (d; J=5.1 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)

4.9 ppm (d; J=5.5 Hz; 1H; CH-OH)

6.84 ppm (d; J=8.6 Hz; 1H; H₅)

7.69 ppm (dd; J=8.4 Hz & J=2.2 Hz; 1H; H₆)

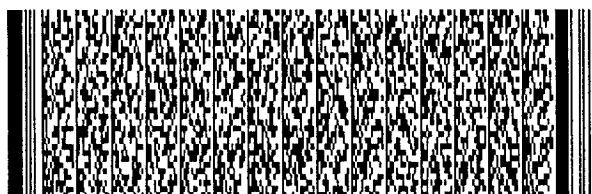
7.94 ppm (d; J=2 Hz; 1H; H₂)

碳13光譜之說明

51.6 ppm; (1 CH₃; COOCH₃)

54.4 ppm; (1 CH₃; OCH₃)

54.5 ppm; (1 CH₃; OCH₃)



五、發明說明 (18)

66.7 ppm; (1 CH; CH-OH)
 106.4 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)
 115.0 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C5)
 120.3 ppm; (1 Cq; Cq ϕ -COOMe; C1)
 128.3 ppm; (1 Cq; Cq ϕ -Ch; C3)
 129.6 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C2 或 C6)
 130.3 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C6 或 C2)
 159.2 ppm; (1 Cq; Cq ϕ -OH; C4)
 166.1 ppm; (1 Cq; COOMe)

實例10

本實例目的係顯示衍生自式(I)二烷氧乙醛之酚化合物及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類之熱交聯性質。

a) 試樣之製備試樣1

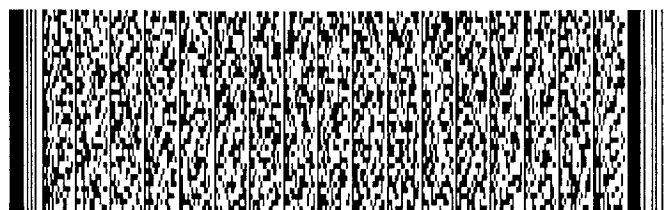
5克實例1所述結晶化合物溶解於5克蒸餾水。然後瓦特曼1號紙浸漬以所得溶液(pH 約5)。

一旦浸漬後，讓紙滴水，於周圍溫度乾燥12小時然後於40℃乾燥1小時。

試樣2

4.4克實例1所述結晶化合物及0.3克六水合氯化鎂溶解於4.4克蒸餾水。

然後瓦特曼1號紙浸漬所得溶液。一旦浸漬後讓紙滴水，於周圍溫度乾燥12小時然後於40℃乾燥1小時。



五、發明說明 (19)

試樣3

瓦特曼1號紙浸漬實例4所得粗製溶液。

一旦浸漬後，讓紙滴水，於周圍溫度乾燥12小時然後於40℃乾燥1小時。

試樣4

4.2克氯化鎂六水合物溶解於100克實例4之粗製溶液。

然後瓦特曼1號紙浸漬所得溶液。一旦浸漬後讓紙滴水，於周圍溫度乾燥12小時然後於40℃乾燥1小時。

b) 製備妥試樣之ATMD之測量

然後不同紙試樣於下述條件下接受ATMD試驗：

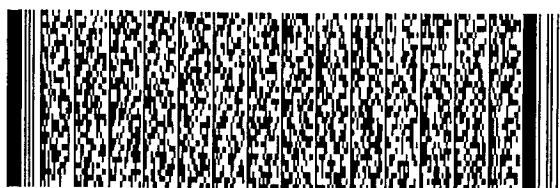
- 裝置：ATMD MKIII(流變學計量術)-感應器：混合至500℃
- 模式：「雙束模式」(雙重彎折懸臂樑)
- 頻率：1赫
- 加熱速率，溫度：4.0℃/分鐘，由30℃至240℃
- 試樣維度：2 × 10 × 0.2 毫米

經由相對於溫度之E'模量(彈性模量)之變化變成可目測觀察交聯：參考附圖。

各例中，發現經由高於110℃之溫度 $\log(E')$ 節距之增加及變化進行交聯。

至於試樣1及2其分別未含有或含有催化劑，交聯係始於約135℃-140℃；至於試樣3及4其分別未含或含有催化劑，交聯係始於約165℃及175℃。

發現單獨瓦特曼1號紙於相同條件下對該類型的模量未



五、發明說明 (20)

造成任何改變。



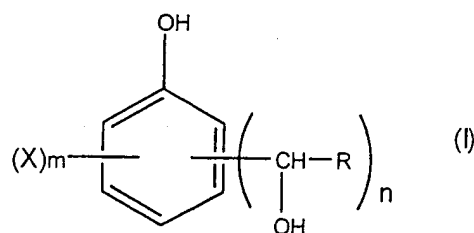
圖式簡單說明

圖1表示抗彎彈性模量相關於溫度之變化。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：衍生自二烷氧基乙醛之新穎酚化合物、其製備方法及其應用)

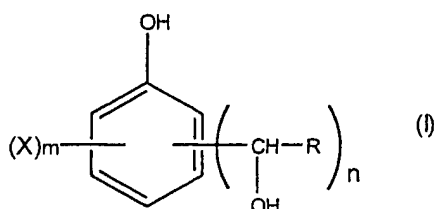
新穎式(I)酚化合物



- R=C₃-C₁₇ 二烷氧基甲基，1,3-二氧伍圈-2-基其選擇性於峰4及/或5由一或多個C₁-C₈烷基取代，或1,3-二氧陸圈-2-基其選擇性於峰4及/或5及/或6由一或多個C₁-C₈烷基取代，
- n=1、2或3

英文發明摘要 (發明之名稱：New phenolic compounds derived from dialkoxyethanals, their preparation process and their application)

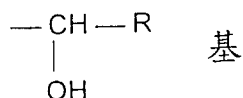
New phenolic compounds of formula (I)



- R=C₃-C₁₇ dialkoxymethyl group, 1,3-dioxolan-2-yl group optionally substituted on peaks 4 and/or 5 by one or more C₁-C₈ alkyls or 1,3-dioxan-2-yl group optionally substituted on peaks 4 and/or 5 and/or 6 by one or more C₁-C₈ alkyls.



四、中文發明摘要 (發明之名稱：衍生自二烷氧基乙醛之新穎酚化合物、其製備方法及其應用)

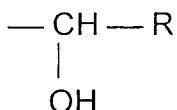


係位於環之OH的鄰位及/或對位

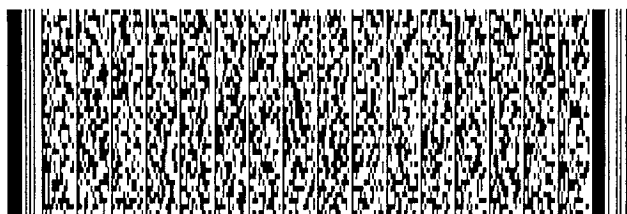
$m=0$ 至 $4-n$ ， X =官能基例如OH或Hal或 C_1-C_8 烷基或烷氧基或 C_5-C_{12} 芳基以及選擇性1或2個雜原子例如N或O或羧基或 $-CO-Y-$ 基此處 $Y=C_1-C_8$ 烷基或烷氧基或醯胺基或胺基或巯基，但其條件為酚環之鄰位或對位中之至少一個位置係由氫取代，及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺形成之鹽。

英文發明摘要 (發明之名稱：New phenolic compounds derived from dialkoxyethanals, their preparation process and their application)

- $n=1, 2$ or 3 , the group or groups



are in o and/or p position of the OH of the cycle m =from 0 to $4-n$, X =functional group such as OH or Hal or C_1-C_8 alkyl or alkoxy group or C_5-C_{12} aryl group and optionally 1 or 2 heteroatoms such as N or O, or carboxy or $-CO-Y$ group where $Y=C_1-C_8$



四、中文發明摘要 (發明之名稱：衍生自二烷氧基乙醛之新穎酚化合物、其製備方法及其應用)

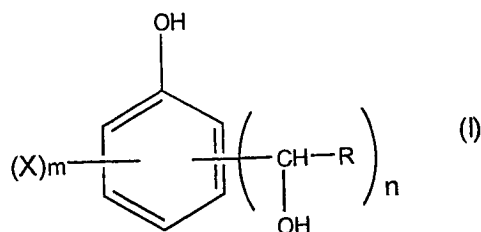
英文發明摘要 (發明之名稱：New phenolic compounds derived from dialkoxyethanals, their preparation process and their application)

alkyl or alkoxy or amido or amino or thiol group, on condition that at least one of the ortho or para positions of the phenolic cycle is substituted by a hydrogen, and their salts with the alkali metals, alkaline-earth metals and amines.



六、申請專利範圍

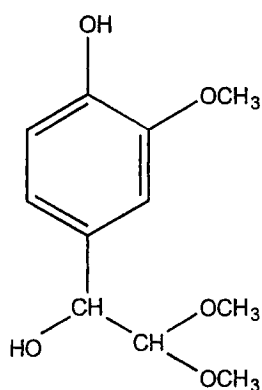
1. 一種新穎酚化合物，其係衍生自式(I)二烷氧乙醛



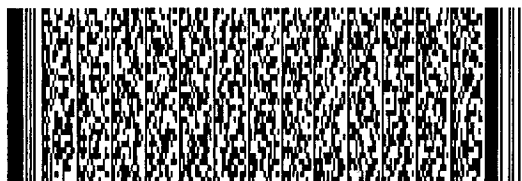
及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類，

其中

- R 為含3至7個碳原子之二(C₁-C₄)烷氧甲基；
- n 為1；
- m 為0或1；
- X 為氯、氟、溴、碘、含1至6個碳原子之烷基、含1至6個碳原子之烷氧基，或-CO-Y-基，其中Y表示含1至6個碳原子之烷氧基團，但化合物1除外



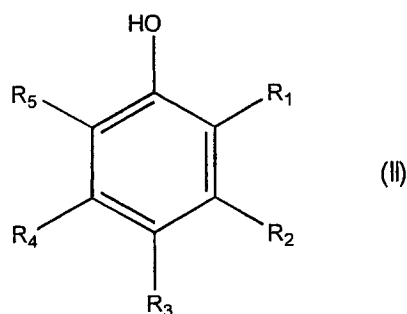
1



六、申請專利範圍

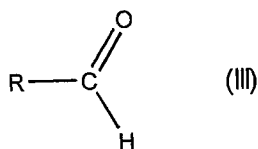
2. 一種製備衍生自式(I)二烷氧乙醛類之酚化合物及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類之方法，其特徵為下述事實：

- 式(II)酚



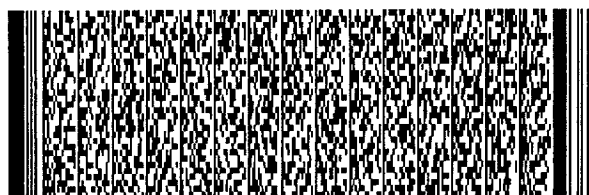
其中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅可為氫或具有定義於申請專利範圍第1項之X之意義，但其條件為至少一個酚系環之鄰位或對位經以氫取代，

- 與式(III)醛反應



其中R具有申請專利範圍第1項所定義之意義

- 該種反應係於鹼存在下，於溫度介於50℃及反應介質之回流溫度之間，歷時2至28小時進行。



六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中，1莫耳式II酚係與0.1至10莫耳式III醛於0.1至2莫耳鹼存在下反應。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中，1莫耳式II酚係與0.1至5莫耳式III醛於0.1至1莫耳鹼存在下反應。

5. 如申請專利範圍第2至4項中任一項之方法，其中，該鹼係由第三級胺類組成。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中，該鹼係由三丁基胺或三乙基胺組成。

7. 如申請專利範圍第2至4項中任一項之方法，其中，該鹼為鹼金屬氫氧化物。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中，該鹼係由氫氧化鈉或氫氧化鉀組成。

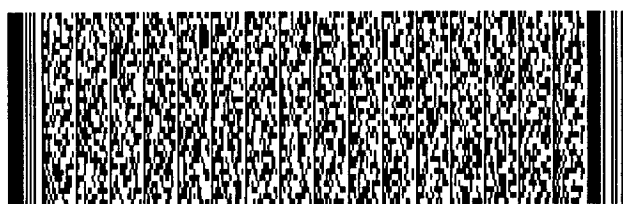
9. 如申請專利範圍第2至4項中任一項之方法，其中，該鹼為鹼金屬碳酸鹽。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中，該鹼為碳酸鈉或碳酸鉀。

11. 如申請專利範圍第2至4項中任一項之方法，其中，該式III產物為二甲氧乙醛，二乙氧乙醛，二丁氧乙醛，2-甲醯基-1,3-二氧伍圓或5,5-二甲基2-甲醯基1,3-二噁烷。

12. 如申請專利範圍第1項之式(I)酚化合物，及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類，係作為合成中間物。

13. 如申請專利範圍第1項之式(I)酚化合物，及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類，係作為製備不含甲醛



六、申請專利範圍

之酚系樹脂之中間物。

14. 如申請專利範圍第1項之式(I)酚化合物，及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類，係作為不含甲醛之交聯劑。

15. 如申請專利範圍第1項之式(I)酚化合物，及其與鹼金屬、鹼土金屬及胺類形成之鹽類，係作為纖維素基材、非纖維基材、尼龍、聚酯或玻璃之交聯劑。

