

【圖 1】



I881069

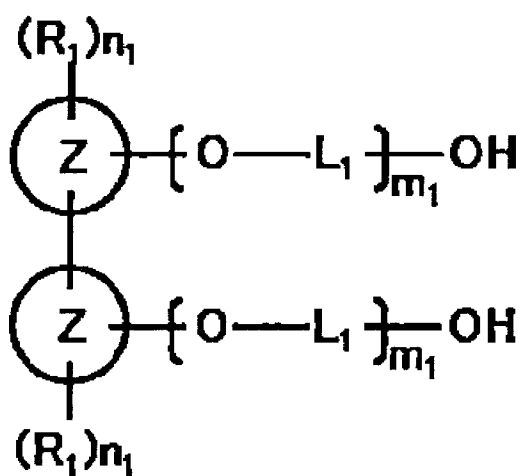
【發明摘要】

【中文發明名稱】

多環芳烴化合物、其結晶及其製造方法

【中文】

一種以下述式(1)表示之多環芳烴化合物，



(式中，Z為3個苯環鍵結成之多環芳烴，L₁為碳原子數1~15之伸烷基，R₁為碳原子數1~12之烴基，m₁為1~5之整數，n₁為0~8之整數)。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

多環芳烴化合物、其結晶及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明有關多環芳烴化合物、其結晶及其製造方法。

【先前技術】

【0002】近幾年來，以2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(有時省略為BN2EO)為代表之具有聯萘骨架之醇作為原料之聚碳酸酯、聚酯等之熱塑性樹脂材料由於光學特性、耐熱性、成形性等優異，故作為光學透鏡或光學薄片等之光學構件備受矚目。例如專利文獻1中，揭示由BN2EO所成之聚碳酸酯樹脂之折射率為1.668。且專利文獻2中揭示由6,6'-二苯基-2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘所成之聚碳酸酯樹脂之折射率為1.697。然而，隨著近幾年來之急速技術革新，而謀求折射率之進一步提高。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 國際公開第2014/073496號說明書

[專利文獻2] 國際公開第2019/043060號說明書

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】本發明之目的在於提供高折射率之新穎多環芳烴化合物、其結晶及其製造方法。

[用以解決課題之手段]

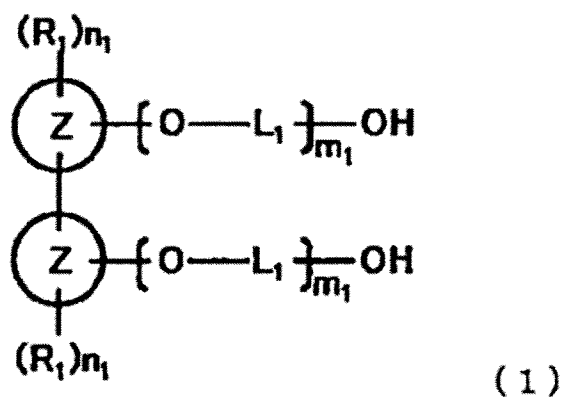
【0005】本發明人等發現藉由具有以下態樣之本發明可解決上述課題。

《態樣1》

一種以下述式(1)表示之多環芳烴化合物，

【0006】

[化1]



【0007】(式中，Z為3個苯環鍵結成之多環芳烴，L₁為碳原子數1~15之伸烷基，R₁為碳原子數1~12之烴基，m₁為1~5之整數，n₁為0~8之整數)。

【0008】

《態樣2》

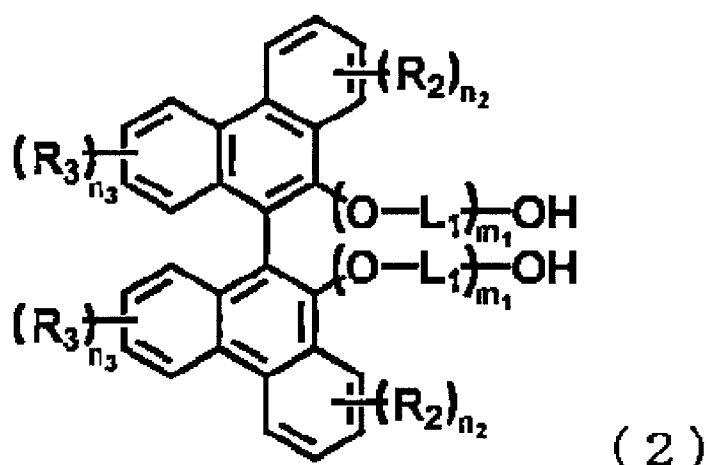
如態樣 1 之多環芳烴化合物，其中前述式 (1) 中之 Z 為菲基。

《態樣 3》

如態樣 1 或 2 之多環芳烴化合物，其中前述以式 (1) 表示之多環芳烴化合物係以下述式 (2) 表示之多環芳烴化合物，

【0009】

【化 2】



【0010】(式中， R_2 、 R_3 為碳原子數 1~12 之烴基， n_2 、 n_3 為 0~4 之整數， L_1 、 m_1 與前述式 (1) 相同)。

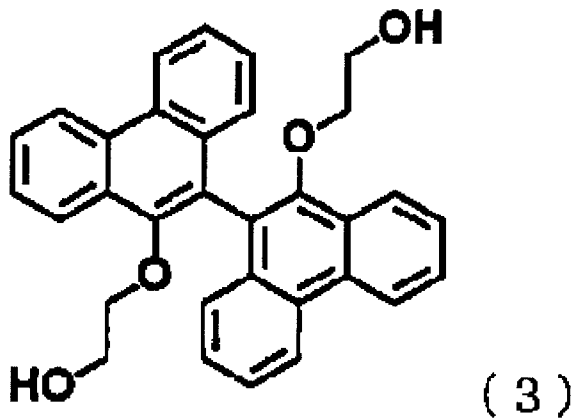
【0011】

《態樣 4》

如態樣 1 至 3 中任一項之多環芳烴化合物，其中前述以式 (1) 表示之多環芳烴化合物係以下述式 (3) 表示之 10,10'-雙(2-烴基乙氧基)-9,9'-聯菲，

【0012】

【化3】



【0013】

《態樣5》

如態樣1至4中任一項之多環芳烴化合物，其HPLC純度為95面積%以上。

《態樣6》

如態樣1至5中任一項之多環芳烴化合物，其中多環芳烴化合物溶解於二甲基甲醯胺之5重量%溶液之百分比單位色數(以下亦稱為APHA)為100以下。

《態樣7》

一種如態樣4之多環芳烴化合物之結晶，其於230~250℃之範圍具有以示差掃描熱量分析之吸熱峰。

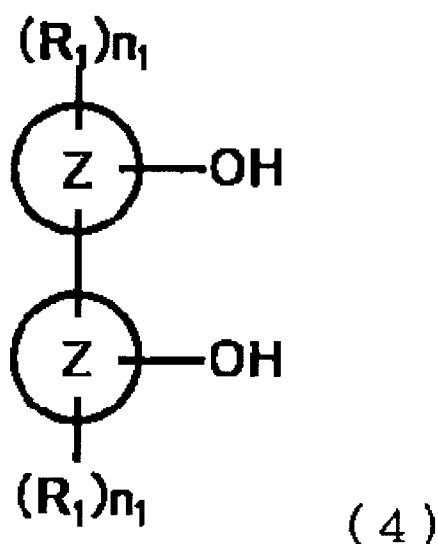
《態樣8》

一種如態樣1之多環芳烴化合物之製造方法，其係使下述式(4)表示之多環芳烴化合物與碳酸仲乙酯在鹼存在

下反應，製造以前述式(1)表示之多環芳烴化合物之方法，且使用非質子性極性溶劑作為反應溶劑，

【0014】

【化4】



【0015】(式中，Z為3個苯環鍵結成之多環芳烴， R_1 為碳原子數1~12之烴基， n_1 為0~8之整數)。

【0016】

《態樣9》

如態樣8之多環芳烴化合物之製造方法，其中使用二甲基甲醯胺作為反應溶劑。

[發明效果]

【0017】依據本發明，可提供高折射率且色相、純度均良好之新穎多環芳烴化合物。且可獲得加工性、生產性、處理性優異之新穎多環芳烴化合物之結晶。

【圖式簡單說明】

【0018】

[圖1]係顯示實施例1所得之10,10'-雙(2-羥基乙氧基)-9,9'-聯菲化合物之NMR圖譜的圖。

[圖2]係顯示實施例1所得之10,10'-雙(2-羥基乙氧基)-9,9'-聯菲化合物之示差掃描熱量測定(DSC)曲線的圖。

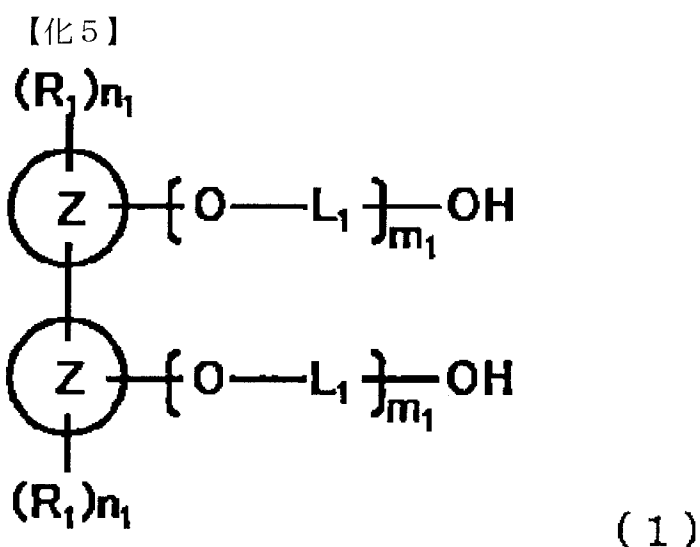
[圖3]係顯示實施例2所得之10,10'-雙(2-羥基乙氧基)-9,9'-聯菲化合物之示差掃描熱量測定(DSC)曲線的圖。

【實施方式】

《多環芳烴化合物》

【0019】本發明之新穎多環芳烴化合物係以下述式(1)表示。

【0020】



【0021】(式中，Z為3個苯環鍵結成之多環芳烴，L₁為碳原子數1~15之伸烷基，R₁為碳原子數1~12之烴基，m₁

為1~5之整數， n_1 為0~8之整數)。

【0022】式(1)中之Z為3個苯環鍵結成之多環芳烴，更佳為蔥、菲、丙烯合萘(phenalene)，更佳為菲。

【0023】式(1)中之 L_1 為碳原子數1~15之伸烷基，較佳為碳原子數1~12之伸烷基，更佳為碳原子數1~4之伸烷基，特佳為伸乙基。

【0024】式(1)中之 R_1 為碳原子數1~12之烴基，作為烴基可例示烷基、環烷基、芳基、萘基、芳烷基等。作為烷基之具體例較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基等之 C_{1-6} 烷基，更佳為 C_{1-4} 烷基，又更佳為 C_{1-3} 烷基，其中特佳為甲基、乙基。

【0025】又，作為環烷基之具體例較佳為環戊基、環己基等之 C_{5-8} 環烷基，更佳為 C_{5-6} 環烷基。

【0026】又，作為芳基之具體例較佳為苯基、烷基苯基(單或二甲基苯基、甲苯基、2-甲基苯基、二甲苯基等)、萘基，更佳為苯基。

【0027】又，作為芳烷基之具體例可較佳地例示苜基、苜乙基等之 C_{6-10} 芳基- C_{1-4} 烷基等。

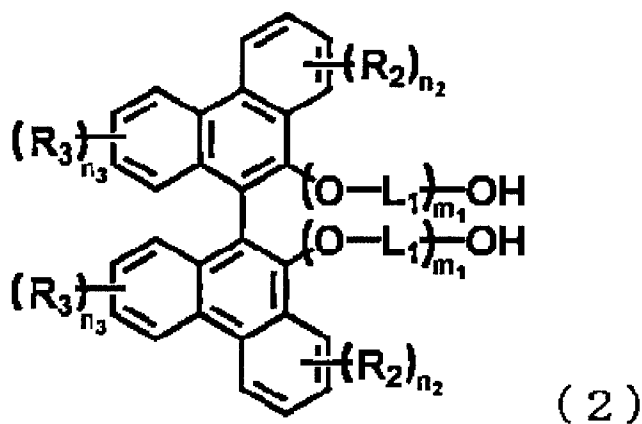
【0028】式(1)中之 m_1 為1~5之整數，較佳為1~2之整數，更佳為1。

【0029】式(1)中之 n_1 為0~8之整數，較佳為0~4之整數，更佳為0。

【0030】又，以式(1)表示之多環芳烴化合物中，較佳為以下述式(2)表示之聯菲化合物。

【 0031 】

【化6】



【 0032 】 (式中， R_2 、 R_3 為碳原子數 1~12 之烴基， n_2 、 n_3 為 0~4 之整數， L_1 、 m_1 與前述式(1)相同)。

【 0033 】 式(2)中之 R_2 、 R_3 為碳原子數 1~12 之烴基，具體與上述式(1)中之 R_1 相同。

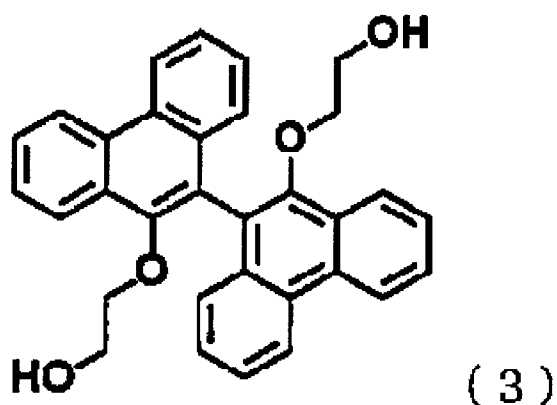
【 0034 】 式(2)中之 n_2 、 n_3 為 0~4 之整數，較佳為 0~2 之整數，更佳為 0。

【 0035 】 式(2)中之 L_1 、 m_1 與上述式(1)中之 L_1 、 m_1 相同。

【 0036 】 作為以式(2)表示之聯菲化合物之具體例較佳為 2,2'-雙(2-烴基乙氧基)-1,1'-聯菲、3,3'-雙(2-烴基乙氧基)-4,4'-聯菲、10,10'-雙(2-烴基乙氧基)-9,9'-聯菲，特佳為以下述式(3)表示之 10,10'-雙(2-烴基乙氧基)-9,9'-聯菲。

【 0037 】

【化7】



【0038】本發明之多環芳烴化合物以HPLC測定之HPLC純度較佳為95面積%以上，更佳為97面積%以上，又更佳為98面積%以上。

【0039】本發明之多環芳烴化合物於將該化合物溶解於二甲基甲醯胺之5重量%溶液之APHA較佳為100以下，更佳為70以下，又更佳為50以下。APHA若為100以下則化合物之色相變良好而較佳。

【0040】

《多環芳烴化合物之結晶》

本發明所得之以上述式(3)表示之化合物之結晶較佳於230~250℃之範圍具有以示差掃描熱量分析之吸熱峰，更佳於235~250℃之範圍具有吸熱峰，又更佳於240~248℃之範圍具有吸熱峰，特佳於243~246℃之範圍具有吸熱峰。本發明所得之以上述式(3)表示之化合物之結晶係加工性、生產性、處理性優異且色相、純度均良好。

【0041】

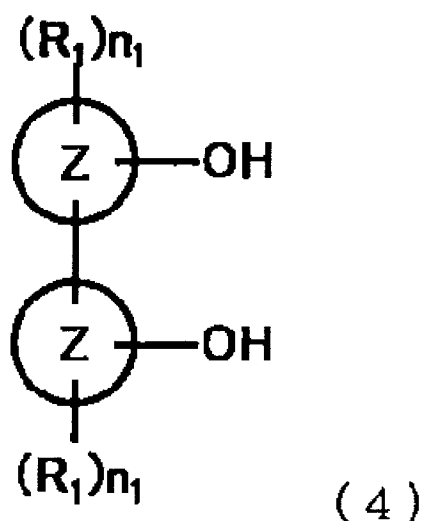
《多環芳烴化合物之製造方法》

本發明之多環芳烴化合物可藉由使下述式(4)表示之

多環芳烴化合物與碳酸仲乙酯在非質子性極性溶劑及鹼存在下反應而製造。

【0042】

【化8】



【0043】(式中，Z為3個苯環鍵結成之多環芳烴， R_1 為碳原子數1~12之烴基， n_1 為0~8之整數)。

【0044】作為本發明之製造方法使用之非質子性極性溶劑舉例為N-甲基吡咯啉酮、二氯甲烷、四氫呋喃、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲醯胺、乙腈、二甲基亞砷、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等，較佳為二甲基甲醯胺。

【0045】本發明之製造方法使用之非質子性極性溶劑之使用量，相對於以式(4)表示之多環芳烴化合物較佳為0.1~10重量倍，更佳為0.3~7重量倍，又更佳為0.5~5重量倍。溶劑之使用量若少於0.1重量倍，則有以式(4)表示之多環芳烴化合物或生成之以式(1)表示之多環芳烴化合物攪拌變困難之情況。溶劑之使用量若多於10重量倍，則有反應時間延遲或容積效率降低等之生產效率惡化而不利於

經濟之情況，又有長期加熱操作成為副反應物增加或著色原因之情況。

【0046】本發明之製造方法中，以式(4)表示之多環芳烴化合物與碳酸伸乙酯之使用量(莫耳比)較佳為1：1.9~1：2.9，更佳為1：2~1：2.7，又更佳為1：2.1~1：2.5。碳酸伸乙酯之使用量若少於1：1.9，則有反應時間變長的情況。且因以式(4)表示之多環芳烴化合物以未反應狀態殘留，或因以式(4)表示之多環芳烴化合物1莫耳與碳酸伸乙酯1莫耳反應所得之副生成物變多，而有收率或純度降低之情況。碳酸伸乙酯之使用量若多於1：2.9，則因以式(4)表示之多環芳烴化合物1莫耳與碳酸伸乙酯3莫耳以上反應所得之副生成物變多，而有收率或純度降低之情況。

【0047】本發明之製造方法中，反應溫度未特別限定，但較佳為150℃以下，更佳為140~40℃，又更佳為130~70℃。反應溫度過高時，有因副反應物增加而收率降低或成為色相惡化原因之情況。反應溫度過低時有反應無法快速進行之情況。

【0048】作為本發明之製造方法所使用之鹼舉例為氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鋇、氧化鎂、碳酸鈉、碳酸鉀等，較佳為氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀，更佳為碳酸鉀。

【0049】本發明之製造方法所使用之鹼的使用量並未特別限定，但相對於以式(4)表示之多環芳烴化合物1莫

耳，較佳為 0.01~0.5 莫耳，更佳為 0.05~0.3 莫耳。鹼的使用量少時，有反應不進行或反應延遲之情況。使用量多時，有因副生成物增加而收率或純度降低、成為著色原因之情況。

[實施例]

【0050】 以下藉由實施例更詳細說明本發明，但只要不超過其要旨，則本發明不限定於以下實施例。

【0051】 又，實施例中，如以下進行各種測定。

(1)HPLC測定

使用日立製高速液體層析儀 L-2350，於以下表 1 所示之測定條件進行測定。實施例中若未特別指明，則係 HPLC 中將溶劑除外而修正之面積百分率值。

【0052】

【表 1】

管柱		野村化學 Develosil ODS-MG-5	
管柱溫度	℃	40	
檢測波長	nm	253	
流量	ml/min	1	
注入量	μl	10	
溶離液 A	-	乙腈	
溶離液 B	-	0.1%TFA aq.	
梯度		有	
時間	min	A(%)	B(%)
0		30	70
5		30	70
60		85	15
65		100	0
80		100	0
81		30	70

【 0053】

(2)NMR測定

將實施例所得之化合物溶解於 CDCl_3 ，使用日本電子公司製 JNM-AL400(400MHz)測定。

溶劑： CDCl_3

(3)示差掃描熱量測定(DSC)

使用 TA Instruments 製 Discovery DSC25，以氮氣流下，升溫速度： $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 測定。

【 0054】(4) 折射率 (n_D)

將實施例所得之化合物溶解於二甲基亞砷，作成特定濃度之溶液，各濃度之溶液的折射率，使用 ATAGO 公司製 DR-M2 阿倍折射計，測定於 25°C 之 D 線折射率。自各濃度之測定結果外插至濃度 100% 之值作為實施例所得之化合物的折射率 (n_D)。

【 0055】

(5) APHA 測定

將測定試料 0.5g 溶解於二甲基甲醯胺 10ml 之溶液放入 ϕ 25mm 之試管中，使用日本電色製工業(股)製 TZ6000 測定。

【 0056】

[實施例 1]

於氮氣環境下，於配備攪拌機、冷卻器、溫度計之燒瓶中，添加 10,10'-二羥基-9,9'-聯菲 10.00g、碳酸仲乙酯 5.24g、碳酸鉀 0.36g 及二甲基甲醯胺 20ml，於 120°C 反應 5 小時。反應液冷卻後，添加二甲基甲醯胺 15ml、10% NaOH 水溶液 2ml，於 110°C 進行 3 小時鹼化處理。反應液冷卻後，邊於蒸餾水中攪拌邊滴下反應液，回收所得結晶。回收之結晶以蒸餾水清洗洗淨後，回收結晶並乾燥，獲得 10,10'-雙(2-羥基乙氧基)-9,9'-聯菲之白色結晶 10.3g (收率 84%)。所得結晶純度為 97.27%，APHA 為 70，示差掃描熱量分析之吸熱峰為 237°C，折射率為 1.713。且所得之

10,10'-雙(2-羥基乙氧基)-9,9'-聯菲之 NMR 圖譜示於圖 1，示差掃描熱量分析結果示於圖 2。

【0057】

[實施例 2]

實施例 1 所得之結晶 10.3g 溶解於氯仿 10ml 後，添加己烷 100ml 進行再結晶。回收結晶並乾燥，獲得 10,10'-雙(2-羥基乙氧基)-9,9'-聯菲之白色結晶 8.4g。所得結晶純度為 98.96%，APHA 為 50，示差掃描熱量分析之吸熱峰為 245℃。且所得之示差掃描熱量分析結果示於圖 3。

【0058】

[比較例 1]

除了將實施例 1 之二甲基甲醯胺 20ml 變更為甲苯 70ml，將反應溫度自 120℃ 變更為 110℃ 以外，藉與實施例 1 同樣方法進行反應。7 小時反應後之反應液若進行 HPLC 分析，則目的物之 10,10'-雙(2-羥基乙氧基)-9,9'-聯菲約 4%，原料的 10,10'-二羥基-9,9'-聯菲殘存約 90%，反應速度顯著較慢，無法獲得目的物。

【0059】

[比較例 2]

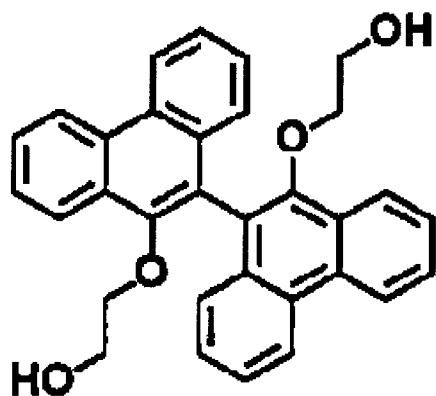
如國際公開 2019/043060 號之記載，合成 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-6,6'-二苯基-1,1'-聯萘，測定該化合物之折射率結果為 1.694。

[產業上之可利用性]

【0060】本發明所得之新穎多環芳烴化合物由於為高折射率，故適合作為形成構成以光學透鏡或光學薄膜為代表之光學構件之樹脂的單體。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種以下述式(3)表示之多環芳烴化合物，其係10,10'-雙(2-羥基乙氧基)-9,9'-聯菲，

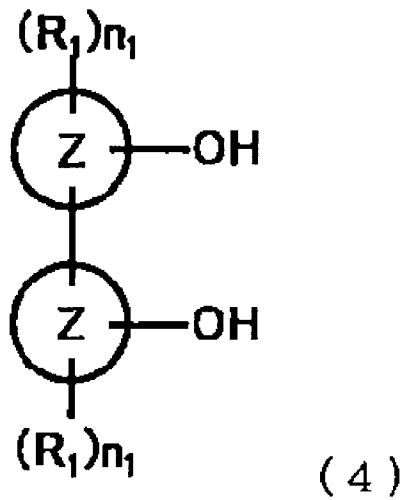


【請求項2】如請求項1之多環芳烴化合物，其HPLC純度為95面積%以上。

【請求項3】如請求項1或2之多環芳烴化合物，其中多環芳烴化合物溶解於二甲基甲醯胺之5重量%溶液之APHA為100以下。

【請求項4】一種如請求項1或2之多環芳烴化合物之結晶，其於230~250°C之範圍具有以示差掃描熱量分析之吸熱峰。

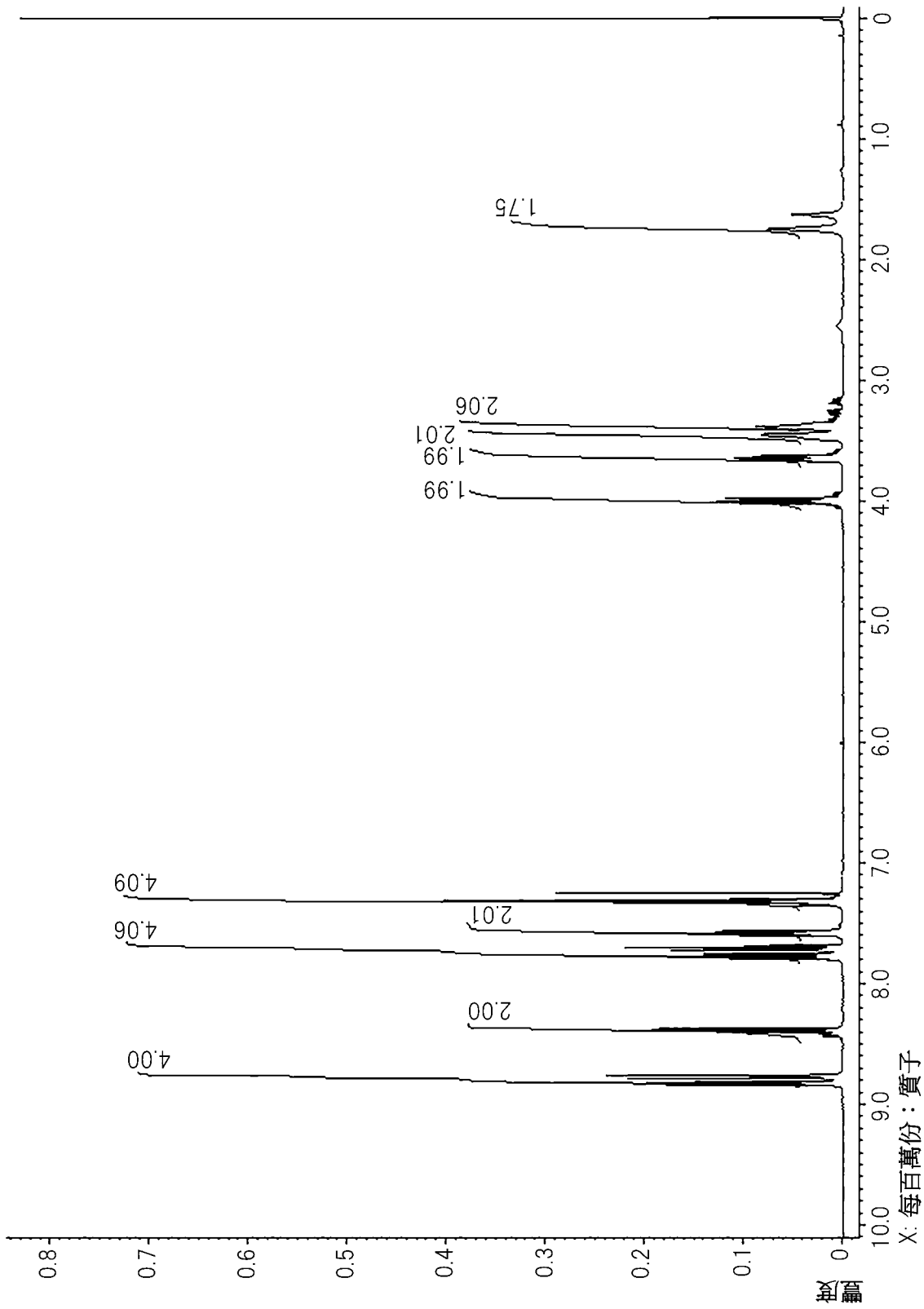
【請求項5】一種如請求項1之多環芳烴化合物之製造方法，其係使下述式(4)表示之多環芳烴化合物與碳酸仲乙酯在鹼存在下反應，製造以前述式(3)表示之多環芳烴化合物之方法，且使用非質子性極性溶劑作為反應溶劑，



(式中，Z為菲基， R_1 為碳原子數1~12之烴基， n_1 為0)。

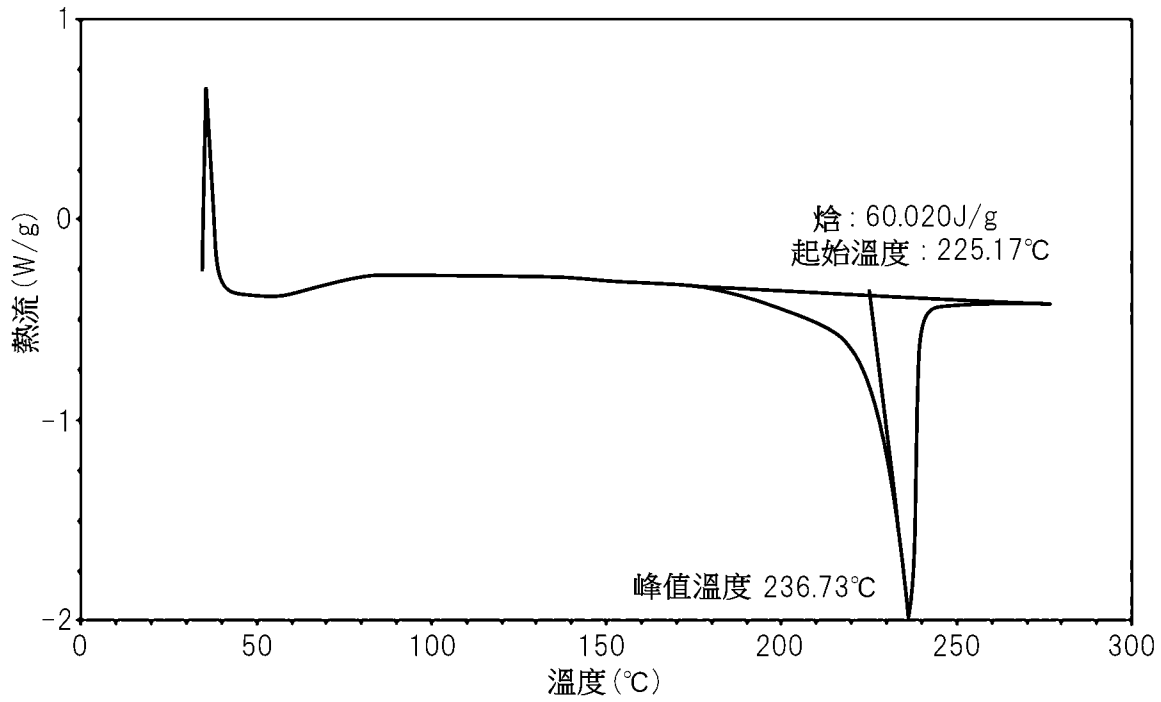
【請求項6】如請求項5之多環芳烴化合物之製造方法，其中使用二甲基甲醯胺作為反應溶劑。

【發明圖式】

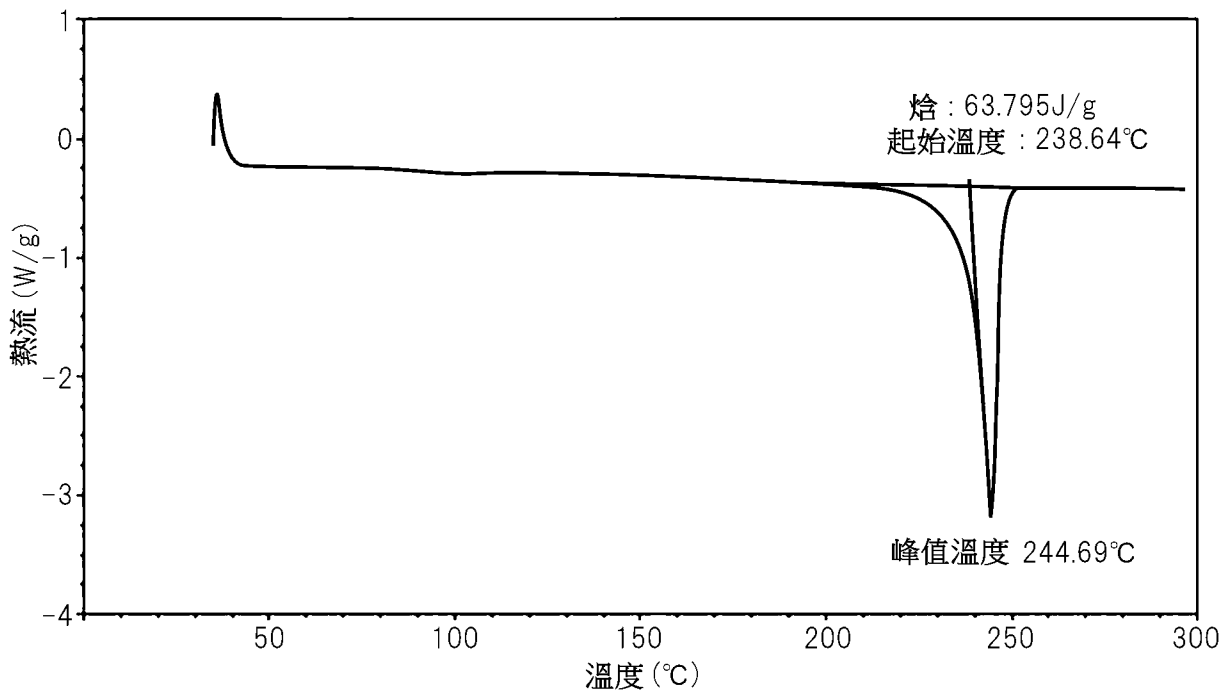


【圖1】

7B5228



【圖 2】



【圖 3】