



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201429962 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102140606

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C07D405/14 (2006.01)

C07D491/044(2006.01)

C07D301/03 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/09 日本

2012-247380

2013/01/30 日本

2013-015642

(71)申請人：大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：井上寬子 INOUE, HIROKO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

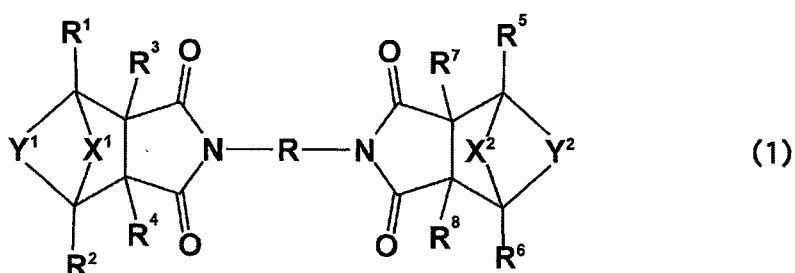
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 48 頁

(54)名稱

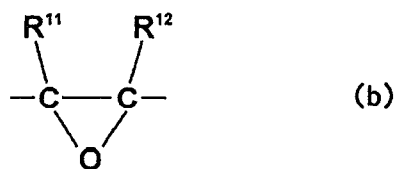
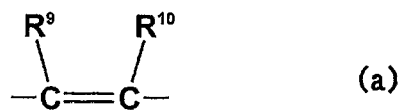
環氧化合物及其製造方法、以及硬化性環氧樹脂組成物

(57)摘要

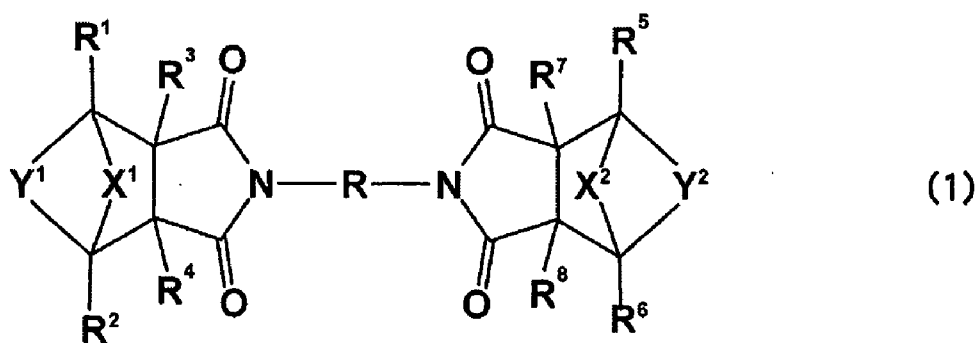
本發明的目的在於提供一種新穎環氧化合物，其可形成耐熱性高的硬化物。本發明的環氧化合物，係為下述式(1)所示的化合物，



[式(1)中，X¹、X² 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。R 表示具有 1 個以上之原子的 2 價基。R¹~R⁸ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。Y¹、Y² 為相同或不同，並表示下述式(a)所示的 2 價基、或下述式(b)所示的或 2 價基，



其中，式(1)的 $R^1 \sim R^{12}$ 中之至少 1 個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。又，式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(a)所示的 2 價基時， $R^1 \sim R^{10}$ 中之至少 1 個為可具有取代基的環氧化烯基]。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201429962 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102140606

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C07D405/14 (2006.01)

C07D491/044(2006.01)

C07D301/03 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/09 日本

2012-247380

2013/01/30 日本

2013-015642

(71)申請人：大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：井上寬子 INOUE, HIROKO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

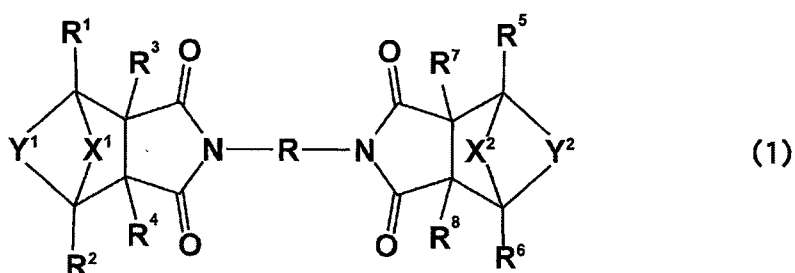
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 48 頁

(54)名稱

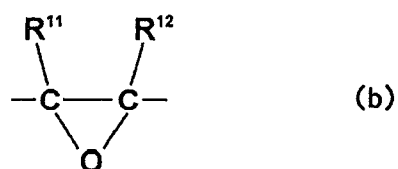
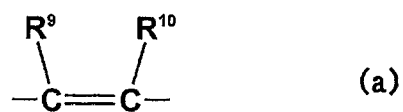
環氧化合物及其製造方法、以及硬化性環氧樹脂組成物

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種新穎環氧化合物，其可形成耐熱性高的硬化物。本發明的環氧化合物，係為下述式(1)所示的化合物，



[式(1)中，X¹、X² 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。R 表示具有 1 個以上之原子的 2 價基。R¹~R⁸ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。Y¹、Y² 為相同或不同，並表示下述式(a)所示的 2 價基、或下述式(b)所示的或 2 價基，



發明摘要

※ 申請案號：102140606

※ 申請日：102.11.8

 ※IPC 分類：C07D405/14(2006.01)
 C07D491/044(2006.01)
 C07D301/03(2006.01)
 C08L63/00(2006.01)
 C08G59/20(2006.01)

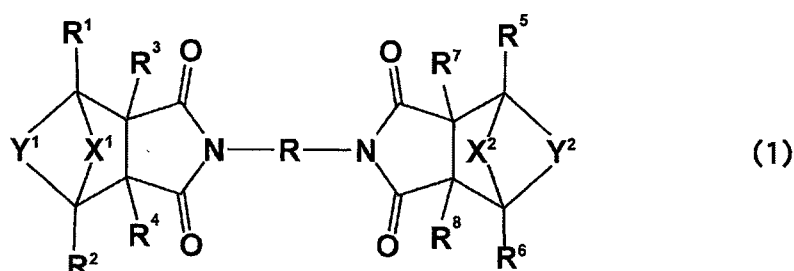
【發明名稱】(中文/英文)

環氧化合物及其製造方法、以及硬化性環氧樹脂組成物

【中文】

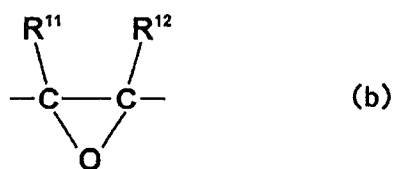
本發明的目的在於提供一種新穎環氧化合物，其可形成耐熱性高的硬化物。

本發明的環氧化合物，係為下述式(1)所示的化合物



[式(1)中， X^1 、 X^2 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。 R 表示具有1個以上之原子的2價基。 $R^1 \sim R^8$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。 Y^1 、 Y^2 為相同或不同，並表示下述式(a)所示的2價基、或下述式(b)所示的或2價基，





其中，式(1)的 $R^1 \sim R^{12}$ 中之至少 1 個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。又，式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(a)所示的 2 價基時， $R^1 \sim R^{10}$ 中之至少 1 個為可具有取代基的環氧化烯基]。

【英文】

無。

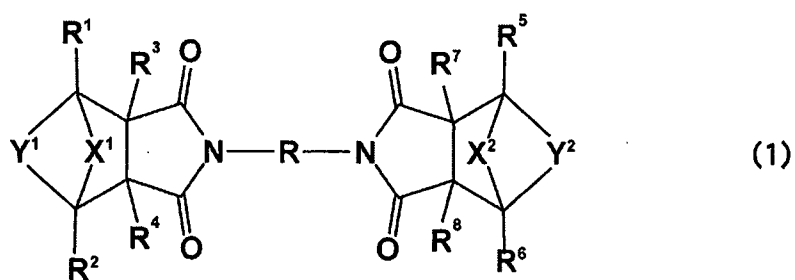
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

環氧化合物及其製造方法、以及硬化性環氧樹脂組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種新穎環氧化合物及其製造方法、以及包含上述環氧化合物的硬化性環氧樹脂組成物(硬化性組成物)。本發明係主張在2012年11月9日於日本申請之日本特願2012-247380號、及在2013年1月30日於日本申請之日本特願2013-015642號的優先權，並在此援用其內容。

【先前技術】

【0002】環氧樹脂具有優異的熱特性、機械特性、及電特性，因此係使用於接著劑、塗料、電子電器材料、結構材料等之各種用途。環氧樹脂之用途年年持續擴大，在如前述的狀況下，需要環氧樹脂之進一步的高機能化，近年來特別是對耐熱性的需求特性變高。

【0003】環氧樹脂之中，特別是脂環式環氧樹脂(具有脂環結構的環氧樹脂)，其作為透明性與耐熱性均優異的材料為人所知(例如，專利文獻1等)。然而，即使為如前述耐熱性高的脂環式環氧樹脂，特別是在使用於暴露於高溫的用途時，還是會產生耐熱性不足的問題。因此，現狀為希望開發耐熱性更優異的環氧樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開平5-160299號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

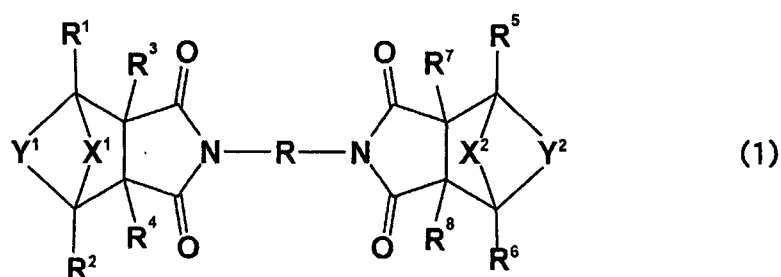
【0005】因此，本發明的目的在於提供一種新穎環氧化合物，其可形成耐熱性高的硬化物(樹脂硬化物)。

又，本發明之另一目的在於提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其可形成耐熱性高的硬化物(較佳為甚至處理性也為優異)。

[解決課題之手段]

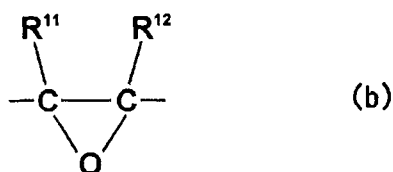
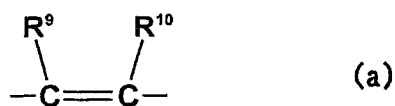
【0006】本案發明人為了解決前述問題而仔細探討的結果發現：利用具備環氧基與醯亞胺骨架兩者的特定結構之環氧化合物時，可形成耐熱性高的硬化物，進而完成本發明。

【0007】亦即，本發明提供一種環氧化合物，其係以下述式(1)表示。



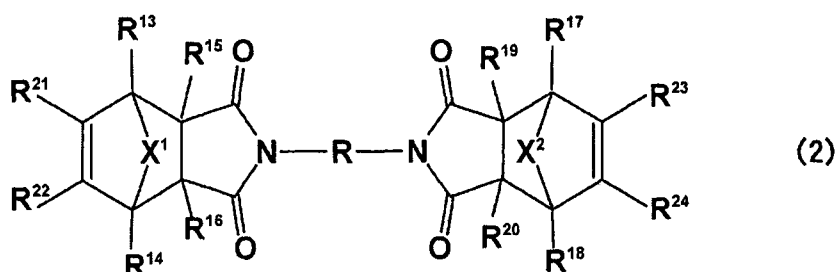
[式(1)中， X^1 、 X^2 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。 R 表示具有1個以上之原子的2價基。 $R^1 \sim R^8$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。 Y^1 、 Y^2 為相同或不同，並表示下述式(a)所

示的 2 價基、或下述式 (b) 所示的或 2 價基，



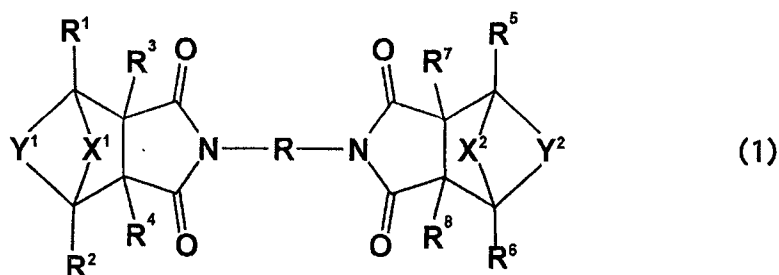
式 (a) 中， R^9 、 R^{10} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。式 (b) 中， R^{11} 、 R^{12} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。其中，式 (1) 的 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 中之至少 1 個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。又，式 (1) 的 Y^1 及 Y^2 同時為式 (a) 所示的 2 價基時， $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 中之至少 1 個為可具有取代基的環氧化烯基。]

【0008】又，本發明提供一種環氧化合物之製造方法，其係使下述式 (2) 所示的化合物與氧化劑反應，生成下述式 (1) 所示的環氧化合物。

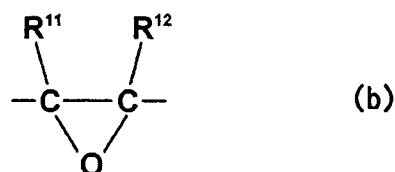
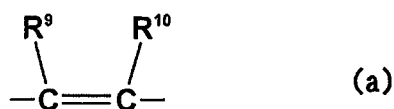


[式 (2) 中， X^1 、 X^2 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。 R 表示具有 1 個以上之原子的 2 價基。 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{24}$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有

取代基的烯基、或可具有取代基的烷基。其中，式(2)的 $R^{13} \sim R^{24}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基。]



[式(1)中， X^1 、 X^2 、 R 與前述相同。 $R^1 \sim R^8$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。 Y^1 、 Y^2 為相同或不同，並表示下述式(a)所示的2價基、或下述式(b)所示的或2價基，



式(a)中， R^9 、 R^{10} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。式(b)中， R^{11} 、 R^{12} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。其中，式(1)的 $R^1 \sim R^{12}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。又，式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(a)所示的2價基時， $R^1 \sim R^{10}$ 中之至少1

個為可具有取代基的環氧化烯基。]

【0009】又，本發明提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其係包含前述之環氧化合物。

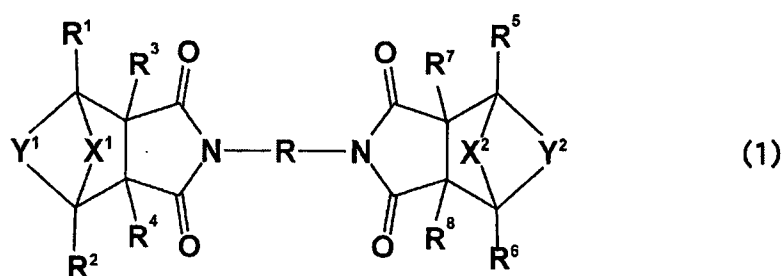
【0010】再者，提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其係於25℃為液態。

【0011】再者，提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其係包含在25℃為液態的脂環式環氧化合物。

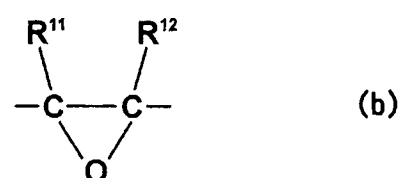
【0012】又，本發明提供一種硬化物，其係藉由將前述之硬化性環氧樹脂組成物硬化而得到。

【0013】亦即，本發明關於下述者。

(1)下述式(1)所示的環氧化合物。

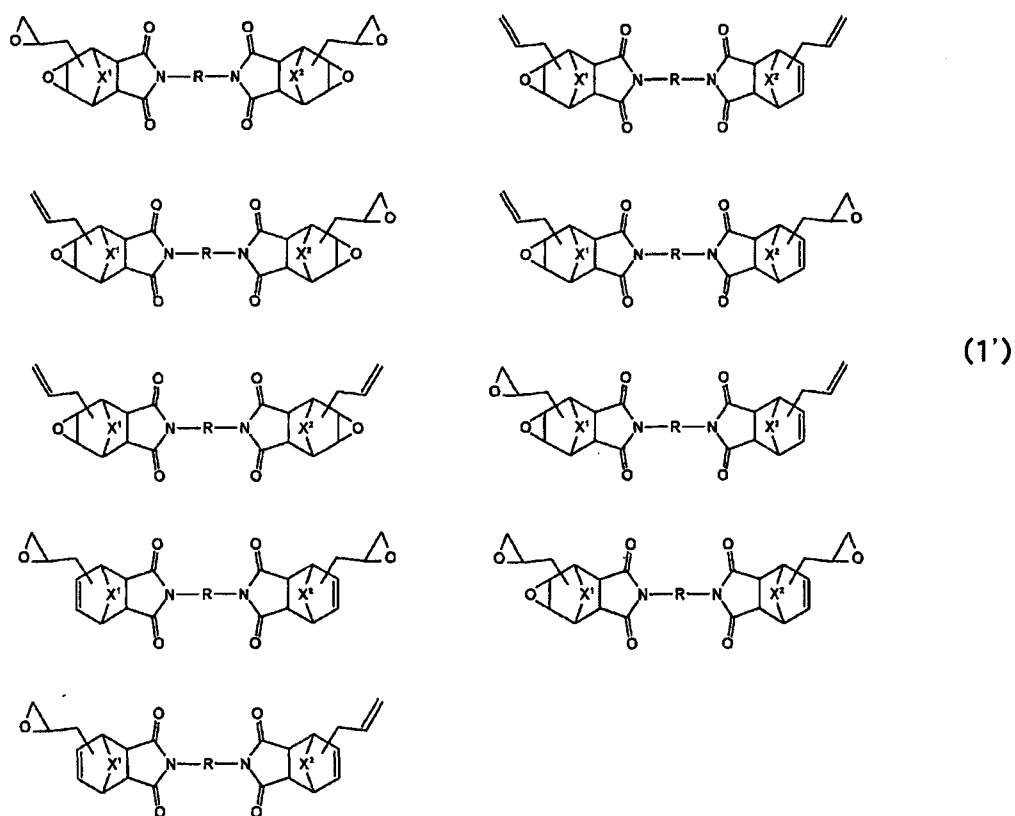


[式(1)中， X^1 、 X^2 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。 R 表示具有1個以上之原子的2價基。 $R^1 \sim R^8$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。 Y^1 、 Y^2 為相同或不同，並表示下述式(a)所示的2價基、或下述式(b)所示的或2價基，



式(a)中， R^9 、 R^{10} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。式(b)中， R^{11} 、 R^{12} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。其中，式(1)的 $R^1 \sim R^{12}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。又，式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(a)所示的2價基時， $R^1 \sim R^{10}$ 中之至少1個為可具有取代基的環氧化烯基。]

(2)如(1)記載之環氧化合物，其中前述式(1)所示的環氧化合物係選自於下述式(1')所示的化合物群組。

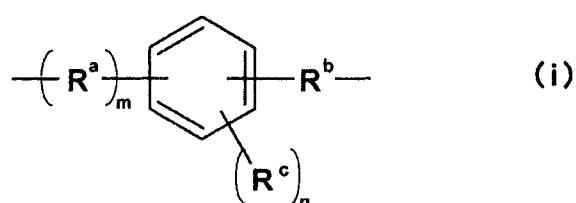


[式中， X^1 、 X^2 、及R係各別與式(1)的 X^1 、 X^2 、及R表示相同意思]

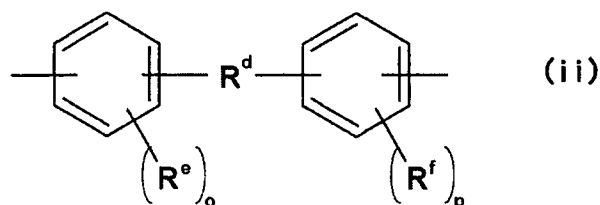
(3)如(1)或(2)記載之環氧化合物，其中 X^1 及 X^2 為亞甲基。

(4)如(1)至(3)中任一項記載之環氧化合物，其中R為2價烴基。

(5)如(1)至(4)中任一項記載之環氧化合物，其中R為伸烷基、下述式(i)所示的2價基、下述式(ii)所示的2價基、下述式(iii)所示的2價基、或下述式(iv)所示的2價基。

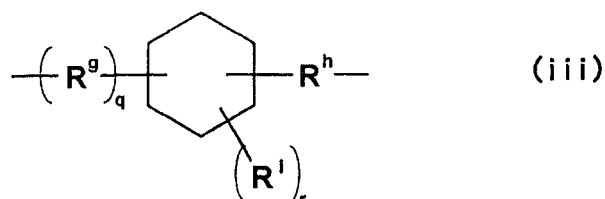


[式(i)中， R^a 、 R^b 為相同或不同，並表示碳數1~4的伸烷基、或碳數5~8的伸環烷基。 R^c 表示烷基、鹵原子、羥基、羧基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基、硫醇基、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、胺基、硝基、單或二烷基胺基、醯基胺基、環氧基、環氧丙基、醯基、氰基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、胺甲醯基、或磺基。 m 為0或1。 n 為0~4的整數。]

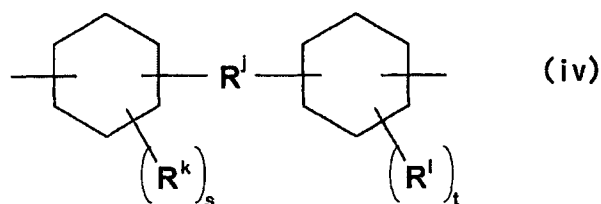


[式(ii)中， R^d 表示碳數1~4的伸烷基、或碳數5~8的伸環烷基。 R^e 、 R^f 為相同或不同，並表示烷基、鹵原子、羥基、羧基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基、硫醇基、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、

烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、胺基、硝基、單或二烷胺基、醯基胺基、環氧基、環氧丙基、醯基、氰基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、胺甲醯基、或磺基。o、p為相同或不同，且為0~4的整數。]



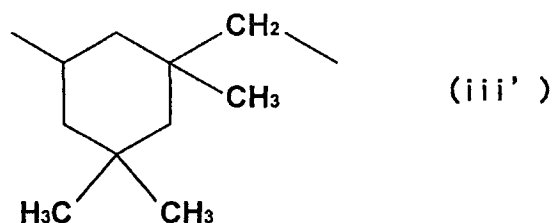
[式(iii)中， R^g 、 R^h 為相同或不同，並表示碳數1~4的伸烷基、或碳數6~12的伸芳基。 R^i 表示烷基、鹵原子、羥基、羧基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基、硫醇基、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、胺基、硝基、單或二烷胺基、醯基胺基、環氧基、環氧丙基、醯基、氰基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、胺甲醯基、或磺基。q表示0或1。r為0~10的整數。]



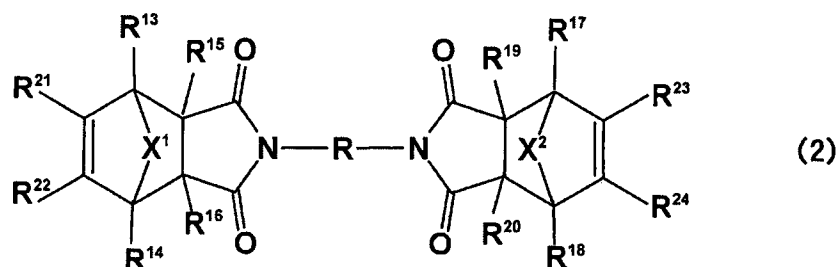
[式(iv)中， R^j 表示碳數1~4的伸烷基、或碳數6~12的伸芳基。 R^k 、 R^i 為相同或不同，並表示烷基、鹵原子、羥基、羧基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基、硫醇基、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、胺基、硝基、單或二烷胺基、醯基胺基、環氧基、環氧丙基、醯基、氰基、

異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、胺甲鹽基、或磺基。s、t 為相同或不同，且為 0~10 的整數。]

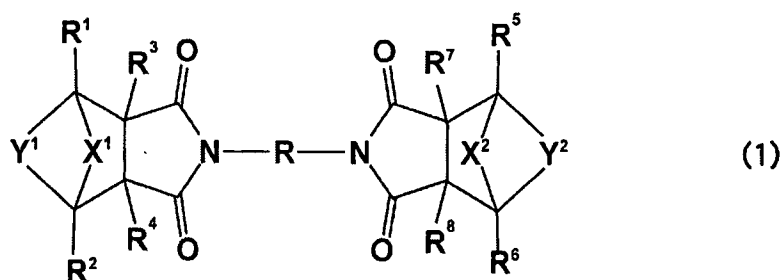
(6) 如 (5) 記載之環氧化合物，其中上述式 (iii) 所示的 2 價基為下述式 (iii') 所示的基。



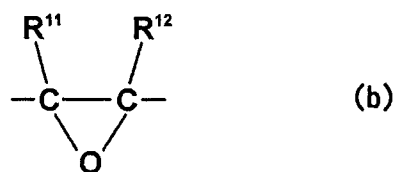
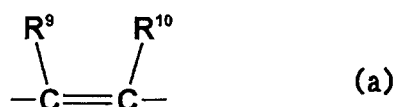
(7) 一種環氧化合物之製造方法，其係使下述式 (2) 所示的化合物與氧化劑反應，生成下述式 (1) 所示的環氧化合物。



[式 (2) 中， X^1 、 X^2 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。R 表示具有 1 個以上之原子的 2 價基。 $R^{13} \sim R^{24}$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基。其中，式 (2) 的 $R^{13} \sim R^{24}$ 中之至少 1 個為可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基。]



[式(1)中， X^1 、 X^2 、 R 與前述相同。 $R^1 \sim R^8$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。 Y^1 、 Y^2 為相同或不同，並表示下述式(a)所示的2價基、或下述式(b)所示的或2價基，



式(a)中， R^9 、 R^{10} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。式(b)中， R^{11} 、 R^{12} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。其中，式(1)的 $R^1 \sim R^{12}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。又，式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(a)所示的2價基時， $R^1 \sim R^{10}$ 中之至少1個為可具有取代基的環氧化烯基。]

(8)一種硬化性環氧樹脂組成物，其係包含如(1)至(6)中任一項記載之環氧化合物。

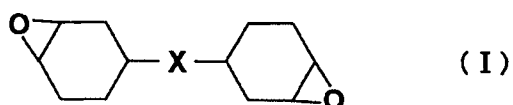
(9)如(8)記載之硬化性環氧樹脂組成物，其中相對於硬化性環氧樹脂組成物所含之環氧化合物的總量(100重量%)，如(1)至(6)中任一項記載之環氧化合物的含量為1～99重量%。

(10)如(8)或(9)記載之硬化性環氧樹脂組成物，其係於25℃為液態。

(11)如(8)至(10)中任一項記載之硬化性環氧樹脂組成物，其於25℃的黏度為1,000,000mPa·s以下。

(12)如(8)至(11)中任一項記載之硬化性環氧樹脂組成物，其係進一步包含在25℃為液態的脂環式環氧化合物。

(13)如(12)記載之硬化性環氧樹脂組成物，其中前述在25℃為液態的脂環式環氧化合物為下述式(I)所示的化合物。



[式(I)中，X表示單鍵或連結基。]

(14)如(12)或(13)記載之硬化性環氧樹脂組成物，其中相對於硬化性環氧樹脂組成物所含之環氧化合物的總量(100重量%)，前述在25℃為液態的脂環式環氧化合物的含量為1~99重量%。

(15)一種硬化物，其係藉由將如(8)至(14)中任一項記載之硬化性環氧樹脂組成物硬化而得到。

[發明之效果]

【0014】因為本發明的環氧化合物及包含該環氧化合物之本發明的硬化性環氧樹脂組成物具有上述構成，所以可形成耐熱性高的硬化物。本發明的環氧化合物，特別是對於其他的環氧化合物之溶解性佳的情況中，處理

性也優異。又，特別是本發明的硬化性環氧樹脂組成物，含有在室溫為液態的脂環式環氧化合物時，在室溫呈現液態的情況中，處理性也優異。

【圖式簡單說明】

【0015】

第1圖為實施例1所得到的環氧化合物(本發明的環氧化合物)之 ^1H -NMR光譜圖。

第2圖為實施例1所得到的環氧化合物(本發明的環氧化合物)之 ^{13}C -NMR光譜圖。

第3圖為實施例2所得到的環氧化合物(本發明的環氧化合物)之利用LC-MS測定得到的UV層析圖。

第4圖為實施例2所得到的環氧化合物(本發明的環氧化合物)之利用LC-MS測定得到的總離子層析圖。

第5圖(a)為實施例2所得到的環氧化合物之LC-MS層析圖的保持時間15~20分鐘之峰的質量光譜，(b)為 m/z 為595之物質的質量層析圖。

第6圖(a)為實施例2所得到的環氧化合物之LC-MS層析圖的保持時間20~22分鐘之峰的質量光譜，(b)為 m/z 為541之物質的質量層析圖。

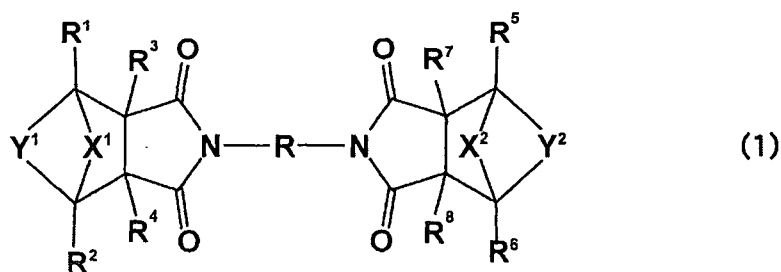
第7圖(a)為實施例2所得到的環氧化合物之LC-MS層析圖的保持時間23~26分鐘之峰的質量光譜，(b)為 m/z 為525之物質的質量層析圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0016】[環氧化合物]

本發明的環氧化合物為下述式(1)所示的化合物。



【0017】上述式(1)中， X^1 、 X^2 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。作為上述伸烷基，例如，可舉出亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、六亞甲基等之碳數為1~9的直鏈或分支鏈狀之伸烷基等。作為上述 X^1 、 X^2 ，特別是亞甲基較為理想。

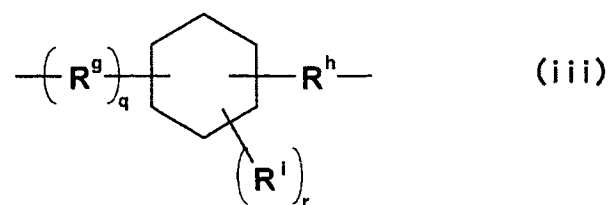
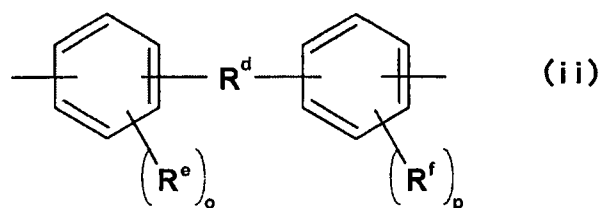
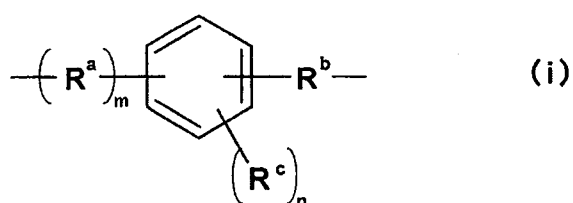
【0018】上述式(1)中，R係表示具有1個以上之原子的2價基(連結基)。作為上述連結基，例如，可舉出2價烴基。

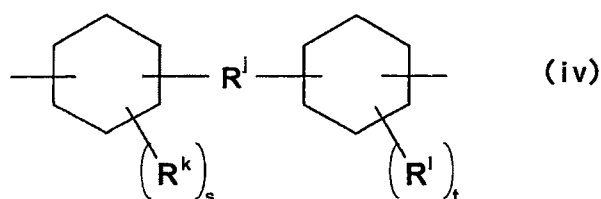
【0019】作為上述2價烴基，可舉出2價脂肪族烴基、2價脂環式烴基、2價芳香族烴基等。作為上述2價脂肪族烴基，例如，可舉出亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等之碳數為1~18的直鏈或分支鏈狀之伸烷基等。作為上述2價脂環式烴基，例如，可舉出1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、亞環戊基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、亞環己基等之2價伸環烷基(包含亞環烷基)等。作為上述2價芳香族烴基，例如，可舉出伸苯基、甲伸苯基、二甲基伸苯基、伸萘基等之伸芳基等。再者，上述2價脂環式烴基的脂環(脂肪族烴環)、2價芳香族烴基的芳香環，亦可具有烷基

、鹵原子、羥基、羧基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基、硫醇基、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、胺基、硝基、單或二烷胺基、醯基胺基、環氧基、環氧丙基、醯基、氰基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、胺甲醯基、磺基等之取代基(1價基)。

【0020】又，作為上述2價烴基，除此以外，可舉出2價脂肪族烴基、2價脂環式烴基、2價芳香族烴基之2種以上直接鍵結而形成的2價基(有時稱為「鍵結烴基」)。作為上述鍵結烴基，例如，可舉出伸烷基-伸芳基、伸烷基-伸芳基-伸烷基、伸環烷基-伸芳基-伸環烷基、伸環烷基-伸芳基-伸烷基、伸烷基-伸環烷基、伸環烷基-伸芳基、伸芳基-伸烷基-伸芳基、伸環烷基-伸烷基-伸環烷基等。

【0021】作為上述2價鍵結烴基，具體而言，例如，可舉出下述式(i)~(iv)所示的2價基等。





【0022】上述式(i)中， R^a 、 R^b 為相同或不同，並表示碳數1~4的伸烷基、或碳數5~8的伸環烷基。 R^c 表示式中所示之芳香環上的取代基(1價基)，例如，可舉出烷基、鹵原子、羥基、羧基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基、硫醇基、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、胺基、硝基、單或二烷胺基、醯基胺基、環氧基、環氧丙基、醯基、氰基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、胺甲醯基、磺基等。 m 為0或1。 n 表示式中所示之芳香環上的取代基之數，且為0~4的整數。再者，具有2個以上之 R^c 時，各別的 R^c 可為相同，亦可為不同。

【0023】更詳細而言，作為上述式(i)所示的基，例如，可舉出伸苯基-亞甲基(伸苯基可為鄰伸苯基、間伸苯基、或對伸苯基之任一者，以下相同)、伸苯基-伸乙基、伸苯基-三亞甲基、伸苯基-四亞甲基、伸苯基-亞丁基、伸苯基-二級亞丁基、伸苯基-1,2-二甲基伸乙基、伸苯基-1,1-二甲基伸乙基等之伸苯基-伸烷基；伸苯基-1,2-伸環戊基、伸苯基-1,3-伸環戊基、伸苯基-1,4-伸環戊基、伸苯基-2-甲基-1,4-伸環戊基、伸苯基-2,3-二甲基-1,4-伸環戊基、伸苯基-1,2-伸環己基、伸苯基-1,4-伸環己基、伸苯基-2-甲基-1,3-伸環己基、伸苯基-3-甲基-1,4-伸環己基、伸苯基-3-乙基-1,4-伸環己基、伸苯基-1,3-伸環庚

基、伸苯基-3-甲基-1,4-伸環庚基、伸苯基-4-甲基-1,3-伸環庚基、伸苯基-1,3-伸環辛基、伸苯基-1,4-伸環辛基等之伸苯基-伸環烷基；鄰苯二甲基、間苯二甲基、對苯二甲基、亞甲基-伸苯基-伸乙基、亞甲基-伸苯基-三亞甲基、亞甲基-伸苯基-1,2-二甲基伸乙基、伸乙基-伸苯基-亞丁基、伸乙基-伸苯基-伸乙基、亞丁基-伸苯基-亞丁基、三亞甲基-伸苯基-二級亞丁基等之伸烷基-伸苯基-伸烷基；亞甲基-伸苯基-1,4-伸環戊基、伸乙基-伸苯基-1,3-伸環戊基、三亞甲基-伸苯基-1,3-伸環辛基等之伸烷基-伸苯基-伸環烷基；1,4-伸環戊基-伸苯基-1,4-伸環戊基、1,3-伸環戊基-伸苯基-3-乙基-1,4-伸環己基、1,3-伸環辛基-伸苯基-1,3-伸環辛基、1,4-伸環己基-伸苯基-1,3-伸環辛基等之伸環烷基-伸苯基-伸環烷基等。

【0024】上述式(ii)中， R^d 表示碳數1~4的伸烷基、或碳數5~8的伸環烷基。 R^e 、 R^f 表示式中所示之芳香環上的取代基(1價基)，且為相同或不同，並可舉出與上述式(i)的 R^e 同樣的基。 o 、 p 表示式中所示之各別的芳香環上之取代基的數，且為相同或不同，並為0~4的整數。再者，具有2個以上的 R^e 時，各別的 R^e 可為相同，亦可為不同。具有2個以上的 R^f 時，各別的 R^f 可為相同，亦可為不同。

【0025】更詳細而言，作為上述式(ii)所示的基，例如，可舉出伸苯基-亞甲基-伸苯基、伸苯基-伸乙基-伸苯基、伸苯基-三亞甲基-伸苯基、伸苯基-四亞甲基-伸苯基、伸苯基-亞丁基-伸苯基等之伸苯基-伸烷基-伸苯基；伸苯

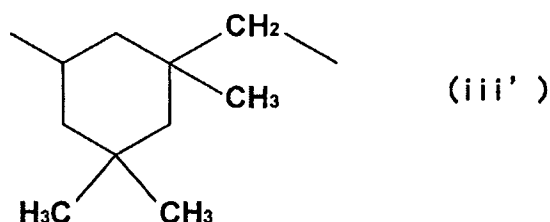
基-1,2-伸環戊基-伸苯基、伸苯基-1,3-伸環戊基-伸苯基、伸苯基-亞環戊基-伸苯基、伸苯基-1,2-伸環己基-伸苯基、伸苯基-1,3-伸環己基-伸苯基、伸苯基-1,4-伸環己基-伸苯基、伸苯基-亞環己基-伸苯基、伸苯基-1,3-伸環辛基-伸苯基、伸苯基-1,4-伸環辛基-伸苯基等之伸苯基-伸環烷基-伸苯基等。

【0026】上述式(iii)中， R^g 、 R^h 為相同或不同，並表示碳數1~4的伸烷基、或碳數6~12的伸芳基。 R^i 表示式中所示之環己烷環上的取代基，且為相同或不同，並可舉出與上述式(i)的 R^c 同樣的基。 q 表示0或1。 r 表示式中所示之環己烷環上的取代基之數，且為相同或不同，並為0~10的整數。再者，具有2個以上的 R^i 時，各別的 R^i 可為相同，亦可為不同。

【0027】更詳細而言，作為上述式(iii)所示的基，例如，可舉出1,2-伸環己基-亞甲基、1,3-伸環己基-亞甲基、1,4-伸環己基-亞甲基、亞環己基-亞甲基、1,2-伸環己基-伸乙基、1,3-伸環己基-伸乙基、1,4-伸環己基-伸乙基、亞環己基-伸乙基、亞甲基-1,5,5-三甲基-1,3-伸環己基(自異佛爾酮二胺除去2個胺基而形成的2價基)等之伸環己基-伸烷基；1,2-伸環己基-伸苯基、1,3-伸環己基-伸苯基、1,4-伸環己基-伸苯基等之伸環己基-伸芳基；亞甲基-1,2-伸環己基-亞甲基、亞甲基-1,3-伸環己基-亞甲基、亞甲基-1,4-伸環己基-亞甲基等之伸烷基-伸環己基-伸烷基；亞甲基-1,2-伸環己基-伸苯基、亞甲基-1,3-伸環己基-伸苯基、亞甲基-1,4-伸環己基-伸苯基等之伸烷基-伸

環己基-伸苯基；伸苯基-1,2-伸環己基-伸苯基、伸苯基-1,3-伸環己基-伸苯基、伸苯基-1,4-伸環己基-伸苯基等之伸芳基-伸環己基-伸芳基等。

【0028】作為上述式(iii)所示的基之具體例，例如，可舉出下述式(iii')所示的基。



【0029】上述式(iv)中， R^j 表示碳數1~4的伸烷基、或碳數6~12的伸芳基。 R^k 、 R^l 為式中所示之個別的環己烷環上之取代基，且為相同或不同，並可舉出與上述式(i)的 R^c 同樣的基。 s 、 t 表示式中所示之環己烷環上的取代基之數，且為相同或不同，並為0~10的整數。再者，具有2個以上的 R^k 時，各別的 R^k 可為相同，亦可為不同。具有2個以上的 R^l 時，各別的 R^l 可為相同，亦可為不同。

【0030】更詳細而言，作為上述式(iv)所示的基，例如，可舉出1,2-伸環己基-亞甲基-1,2-伸環己基、1,3-伸環己基-亞甲基-1,3-伸環己基、1,4-伸環己基-亞甲基-1,4-伸環己基、1,2-伸環己基-伸乙基-1,2-伸環己基、1,3-伸環己基-伸乙基-1,3-伸環己基、1,4-伸環己基-伸乙基-1,4-伸環己基等之伸環己基-伸烷基-伸環己基；1,2-伸環己基-伸苯基-1,2-伸環己基、1,3-伸環己基-伸苯基-1,3-伸環己基、1,4-伸環己基-伸苯基-1,4-伸環己基等之伸環己基-伸苯基-伸環己基等。

【0031】作為上述式(1)的R(連結基)，更可舉出2價烴基之1個以上與羰基、醚鍵、酯鍵、碳酸酯基、醯胺基等之具有雜原子的2價基之1個以上所鍵結而形成的2價基等。

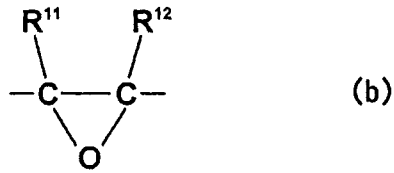
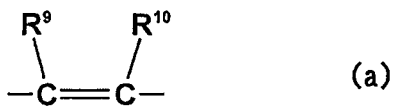
【0032】其中，作為上述式(1)中的R，特別是伸烷基(特別是六亞甲基)、上述式(i)所示的2價基(特別是苯二甲基)、上述式(ii)所示的2價基(特別是伸苯基-亞甲基-伸苯基)、上述式(iii)所示的2價基特為理想。

【0033】上述式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。作為上述烯基，可舉出乙烯基、烯丙基(2-丙烯基)、甲基烯丙基(2-甲基烯丙基)、1-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基等。上述環氧化烯基意指上述烯基具有的碳-碳不飽和雙鍵被環氧化的基，例如，可舉出環氧化烯丙基(環氧丙基)、環氧化甲基烯丙基(2-甲基環氧丙基)等。作為上述烷基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基等之碳數1~6的烷基等。

【0034】作為上述烯基、環氧化烯基、及烷基可具有的取代基，例如，可舉出碳數0~20(更佳為碳數0~10)的取代基等。作為上述取代基，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等之鹵原子；羥基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等之烷氧基(較佳為 C_{1-6} 烷氧基，更佳為 C_{1-4} 烷氧基)；烯丙氧基

等之烯氧基(較佳為C₂₋₆烯氧基，更佳為C₂₋₄烯氧基)；苯氧基、甲苯氧基、萘氧基等之可在芳香環具有C₁₋₄烷基、C₂₋₄烯基、鹵原子、C₁₋₄烷氧基等之取代基的芳氧基(較佳為C₆₋₁₄芳氧基)；苄氧基、苯乙氧基等之芳烷氧基(較佳為C₇₋₁₈芳烷氧基)；乙醯氧基、丙醯氧基、(甲基)丙烯醯氧基、苄醯氧基等之醯氧基(較佳為C₁₋₁₂醯氧基)；硫醇基；甲硫基、乙硫基等之烷硫基(較佳為C₁₋₆烷硫基，更佳為C₁₋₄烷硫基)；烯丙硫基等之烯硫基(較佳為C₂₋₆烯硫基，更佳為C₂₋₄烯硫基)；苯硫基、甲苯硫基、萘硫基等之可在芳香環具有C₁₋₄烷基、C₂₋₄烯基、鹵原子、C₁₋₄烷氧基等之取代基的芳硫基(較佳為C₆₋₁₄芳硫基)；苄硫基、苯乙硫基等之芳烷硫基(較佳為C₇₋₁₈芳烷硫基)；羧基；甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基等之烷氧羰基(較佳為C₁₋₆烷氧基-羰基)；苯氧羰基、甲苯氧羰基、萘氧羰基等之芳氧羰基(較佳為C₆₋₁₄芳氧基-羰基)；苄氧羰基等之芳烷氧羰基(較佳為C₇₋₁₈芳烷氧基-羰基)；胺基；甲基胺基、乙基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基等之單或二烷胺基(較佳為單或二-C₁₋₆烷胺基)；乙醯基胺基、丙醯基胺基、苄醯基胺基等之醯基胺基(較佳為C₁₋₁₁醯基胺基)；乙基氧雜環丁烷氧基等之含有氧雜環丁烷基的基；乙醯基、丙醯基、苄醯基等之醯基；側氧基；將該等之2個以上視需要而透過C₁₋₆伸烷基鍵結而成的基等。

【0035】上述式(1)中，Y¹、Y²為相同或不同，並表示下述式(a)所示的2價基、或下述式(b)所示的或2價基，



上述式(a)中， R^9 、 R^{10} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。上述式(b)中， R^{11} 、 R^{12} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。作為 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ 之可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、可具有取代基的烷基，可舉出與作為上述 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 示列者相同的基。

【0036】再者，上述式(1)的 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基。亦即，本發明的環氧化合物並沒有包含上述式(1)的 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 之全部為氫原子的化合物。

【0037】本發明的環氧化合物為在分子內具有至少1個以上之環氧基的化合物。亦即，上述式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為上述式(a)所示的2價基時， $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 中之至少1個為可具有取代基的環氧化烯基。

【0038】作為本發明的環氧化合物，其中尤以下述[i]～[iv]的化合物較為理想。

[i]上述式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(b)所示之2價基(特別是 R^{11} 及 R^{12} 同時為氫原子之2價基)的化合物

[ii]上述式(1)的 $R^1 \sim R^4$ 中之至少1個(特別是1個)為可具有取代基的環氧化烯基(例如，環氧丙基、2-甲基環氧丙基)，而且 $R^5 \sim R^8$ 中之至少1個(特別是1個)為可具有取代基的環氧化烯基(例如，環氧丙基、2-甲基環氧丙基)之化合物

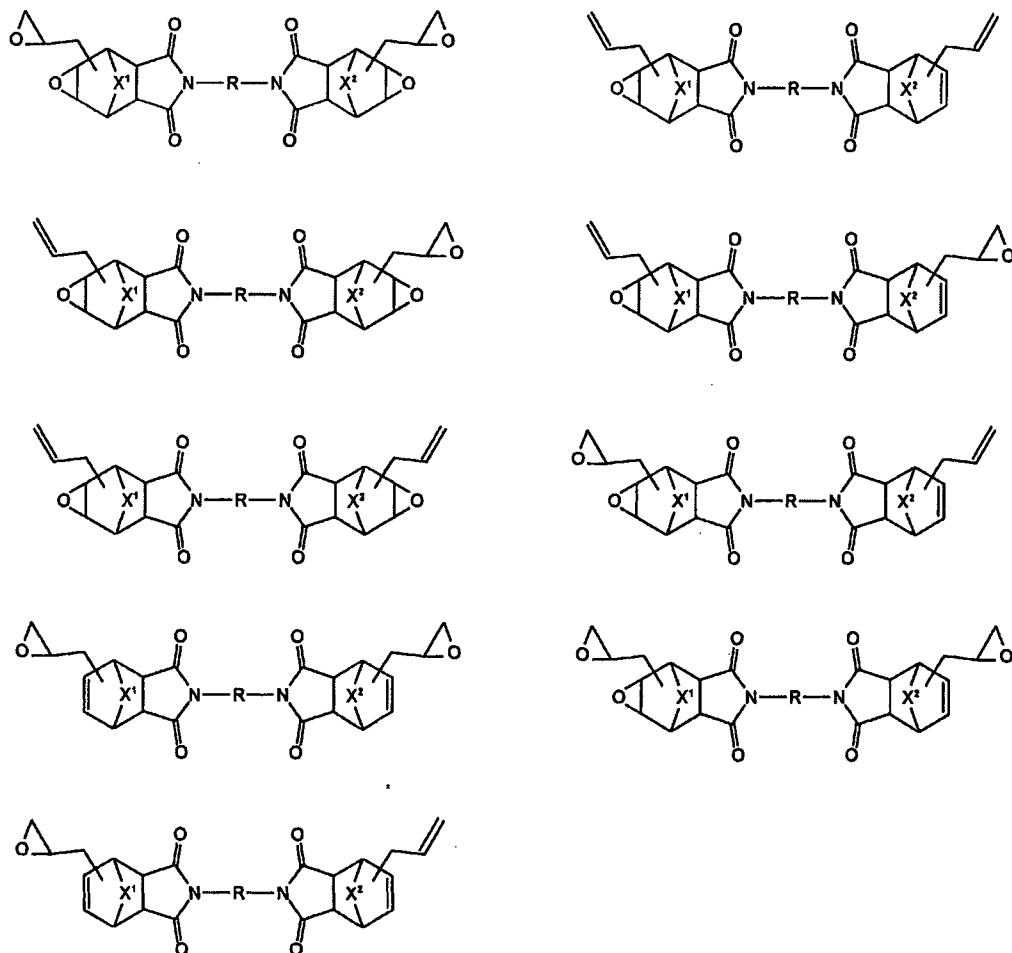
[iii]上述式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(b)所示的2價基(特別是 R^{11} 及 R^{12} 同時為氫原子的2價基)， $R^1 \sim R^4$ 中之至少1個(特別是1個)為可具有取代基的環氧化烯基(例如，環氧丙基、2-甲基環氧丙基)，而且 $R^5 \sim R^8$ 中之至少1個(特別是1個)為可具有取代基的環氧化烯基(例如，環氧丙基、2-甲基環氧丙基)之化合物

[iv]上述式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(b)所示的2價基(特別是 R^{11} 及 R^{12} 同時為氫原子之2價基)， $R^1 \sim R^4$ 中之至少1個(特別是1個)為可具有取代基的烷基(例如，碳數1~4的烷基，特別是甲基)，而且 $R^5 \sim R^8$ 中之至少1個(特別是1個)為可具有取代基的烷基(例如，碳數1~4的烷基，特別是甲基)之化合物

特別是其係為上述[i]~[iv]的化合物，其中上述式(1)的R為伸烷基(特別是六亞甲基)、上述式(i)所示的2價基(特別是苯二甲基)、上述式(ii)所示的2價基(特別是伸苯基-亞甲基-伸苯基)、或上述式(iii)所示的2價基(特別是式(iii')所示的2價基)較為理想。

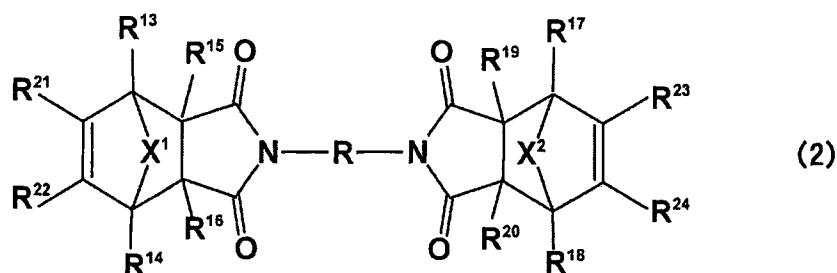
【0039】作為本發明的環氧化合物，具體而言，例如，可舉出下述式所示的化合物等。再者，下述式的R係與前述相同，表示具有1個以上之原子的2價基。又，下述

式的 X^1 、 X^2 係與前述相同，可相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結。再者，下述式中，係包含對應的各種異構物(結構異構物、立體異構物等)。



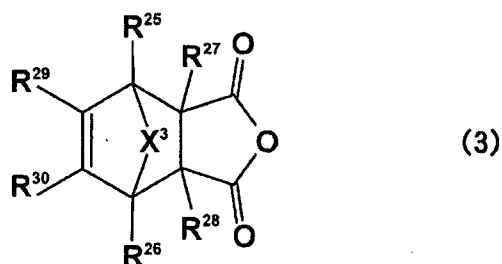
【0040】[環氧化合物之製造方法]

本發明的環氧化合物，可藉由使下述式(2)所示的化合物與氧化劑反應，生成本發明的環氧化合物(上述式(1)所示的化合物)的製造方法而製造。



【0041】上述式(2)所示的化合物為本發明的環氧化合物之前驅物。上述式(2)中的 X^1 、 X^2 、 R 係與上述式(1)之者相同。上述式(2)中的 $R^{13} \sim R^{24}$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基。作為 $R^{13} \sim R^{24}$ 之可具有取代基的烯基、可具有取代基的烷基，可舉出與作為上述 $R^1 \sim R^8$ 示列者相同的基。再者，上述式(2)的 $R^{13} \sim R^{24}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基。

【0042】上述式(2)所示的化合物，例如，可藉由使下述式(3)所示的化合物(酸酐)與下述式(4)所示的化合物(二胺)反應而得到。



【0043】上述式(3)中的 X^3 係表示與上述式(2)中的 X^1 或 X^2 相同者。上述式(3)中的 $R^{25} \sim R^{30}$ 係表示與上述式(2)中的 $R^{13} \sim R^{24}$ 相同者，表示氫原子、可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基。其中，上述式(3)的 $R^{25} \sim R^{30}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基。

【0044】上述式(4)中的 R 係表示與上述式(2)(及上述式(1))的 R 相同者，表示具有1個以上之原子的2價基。

【0045】上述式(3)所示的化合物與上述式(4)所示的化合物之反應，可利用公至乃至慣用的方法進行。具體而言，例如，可依據日本特開平7-53516號公報所記載的方法實施反應，形成上述式(2)所示的化合物。

【0046】作為上述式(2)所示的化合物，可使用市售品，例如，可使用商品名「BANI-M」、商品名「BANI-X」、商品名「BANI-H」(以上均為丸善石油化學(股)製)等。

【0047】上述式(2)所示的化合物與氧化劑之反應，可在溶媒之存在下進行，亦可在溶媒之非存在下進行。作為上述溶媒，只要是可均勻地溶解上述式(2)所示的化合物與氧化劑者即可，並沒有特別限定，例如，可舉出第三丁醇等之醇；己烷、庚烷、辛烷等之脂肪族烴；環己烷等之脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯、乙苯等之芳香族烴；氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等之鹵化烴；乙酸乙酯等之酯；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺；乙腈、丙腈、苄腈等之腈；丙酮等之酮；乙酸等之有機酸等。其中，作為溶媒，鹵化烴、酯(特別是乙酸乙酯)較為理想。再者，溶媒可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

【0048】上述溶媒的使用量，並沒有特別限定，但相對於上述式(2)所示的化合物100重量份，較佳為100～2000重量份，更佳為250～1000重量份。

【0049】作為上述氧化劑，可使用可環氧化碳-碳不飽和雙鍵(伸乙基性不飽和結合)之周知乃至慣用的氧化劑

，且沒有特別限定，可舉出過氧化氫、過氧甲酸、過氧乙酸、三氟過氧乙酸、過氧苯甲酸、間氯過氧苯甲酸(mCPBA)、二甲基二環氧乙烷等之有機過酸化物；Salen錯合物等之側氧基錯合物；單過氧鄰苯二甲酸鎂、過一硫酸氫鉀等之過氧化物鹽等。其中，從在小規模的處理性之觀點，間氯過氧苯甲酸較為理想。另一方面，從製造步驟之簡易度的觀點，過氧化氫或過氧乙酸較為理想。又，根據可在均勻層反應，利用過氧乙酸的反應更為理想。上述氧化劑，可利用周知乃至慣用的方法得到，且其製造方法並沒有特別限定。例如，過氧乙酸，可利用乙醛之空氣氧化製造，具體而言，係利用德國公開專利公報1418465號或日本特開昭54-3006所記載的方法等製造。根據該方法，相較於由過氧化氫合成有機過氧化羧酸，並利用溶媒萃取而製造有機過氧化羧酸的情況，因為可連續且大量地合成高濃度的有機過氧化羧酸，所以實質上可廉價地得到。

【0050】上述氧化劑的使用量，並沒有特別限定，但相對於上述式(2)所示的化合物具有之碳-碳不飽和雙鍵1當量，較佳為0.1～4.0當量，更佳為1.0～1.2當量。再者，藉由控制氧化劑的使用量，可控制上述式(2)所示的化合物之環氧化率，且可生成環氧當量不同之各種本發明之環氧化合物。

【0051】上述式(2)所示的化合物與氧化劑之反應，例如，可藉由相對於上述式(2)所示的化合物之溶液添加氧化劑，並視需要加熱而進行。氧化劑之添加，可一次進

行，亦可逐次或連續地進行。

【0052】使上述式(2)所示的化合物與氧化劑反應之際的溫度(反應溫度)，可根據使用的氧化劑之種類等調整，並沒有特別限定，但 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 較佳，更佳為 $0\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，進一步更佳為 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。反應溫度未滿 -20°C 時，反應速度及反應之進行變不充分，且有式(1)所示的環氧化合物之產率下降的情況。另一方面，反應溫度超過 100°C 時，容易引起氧化劑或生成物之分解反應，且有式(1)所示的環氧化合物之產率下降的情況。

【0053】使上述式(2)所示的化合物與氧化劑反應的時間(反應時間)，並沒有特別限定，但 $30\sim 1440$ 分鐘較佳，更佳為 $60\sim 720$ 分鐘，進一步更佳為 $180\sim 360$ 分鐘。反應時間未滿 30 分鐘時，反應之進行變不充分，且有式(1)所示的環氧化合物之產率下降的情況。另一方面，反應時間超過 1440 分鐘時，容易引起氧化劑或生成物之分解反應，且有式(1)所示的環氧化合物之產率下降的情況。

【0054】再者，上述式(2)所示的化合物與氧化劑之反應，可在常壓進行，亦可在減壓或加壓下進行。實施上述反應之際的環境，只要是不阻礙反應者，則沒有特別限定，例如，亦可為任何空氣環境、氮氣環境、氬氣環境等。又，上述反應，亦可以批式、半批式、連續式等之任一方法進行。

【0055】上述式(2)所示的化合物與氧化劑之反應，例如，可藉由添加硫代硫酸鈉、亞硫酸鈉等之還原劑使其

結束。又，上述反應所產生的副生成物酸，可藉由將氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉等之鹼添加於反應溶液中而予以中和。

【0056】上述反應結束後，作為生成物之式(1)所示的化合物，例如，可藉由過濾、濃縮、蒸餾、萃取、晶析、再結晶、管柱層析等之分離手段、或組合該等之分離手段而分離精製。

【0057】本發明的環氧化合物，如上述式(1)所示，在分子內具有1個以上的環氧基，因此可藉由使其與酸酐或多元胺等之周知乃至慣用的環氧硬化劑反應，或使其進行陽離子聚合，而形成硬化物，且該硬化物會發揮起因於本發明的環氧化合物具有的醯亞胺骨架所致之優異的耐熱性。

【0058】[硬化性環氧樹脂組成物]

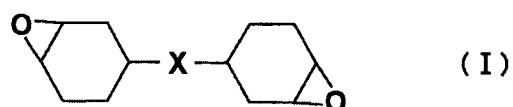
本發明的硬化性環氧樹脂組成物，係為包含本發明的環氧化合物作為必要成分的硬化性組成物。藉由包含本發明的環氧化合物作為必要成分，藉由使該硬化性環氧樹脂組成物而得到的硬化物係發揮優異的耐熱性。再者，本發明的硬化性環氧樹脂組成物，可單獨包含本發明的環氧化合物之1種，亦可包含2種以上。

【0059】本發明的硬化性環氧樹脂組成物之本發明的環氧化合物之含量，並沒有特別限定，但相對於硬化性環氧樹脂組成物所含之環氧化合物的總量(100重量%)，較佳為1～99重量%，更佳為5～95重量%。

【0060】從處理性優異的觀點，本發明的硬化性環氧

樹脂組成物在室溫(例如， 25°C)為液態較為理想。更詳細而言，本發明之硬化性環氧樹脂組成物的 25°C 之黏度並沒有特別限定，但較佳為 $1,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下(例如， $1\sim 1,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$)，更佳為 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。 25°C 的黏度超過 $1,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 時，有處理變困難的情況。再者， 25°C 的黏度，例如，可使用數位黏度計(型號「DVU-EII型」、Tokimec(股)製)，以轉子：標準 $1^{\circ}34'\times\text{R24}$ 、溫度： 25°C 、旋轉數： $0.5\sim 10\text{rpm}$ 之條件測定。

【0061】本發明的硬化性環氧樹脂組成物，其係進一步包含在 25°C 為液態的脂環式環氧化合物(以下有時簡稱為「脂環式環氧化合物」)較為理想。根據前述，即使本發明的環氧化合物為在 25°C 為固體的環氧化合物，也可不使用有機溶劑等之溶媒等，而輕易得到在 25°C 為液態的硬化性環氧樹脂組成物，並提升處理性。作為上述脂環式環氧化合物，例如，可舉出下述式(I)所示的化合物等。



【0062】上述式(I)中，X表示單鍵或連結基(具有1個以上之原子的2價基)。作為上述連結基，例如，可舉出2價烴基、羰基、醚鍵、酯鍵、碳酸酯基、醯胺基、將該等複數個連結而成的基等。

【0063】本發明的硬化性環氧樹脂組成物之上述脂環式環氧化合物的含量，並沒有特別限定，但相對於硬化

性環氧樹脂組成物所含之環氧化合物的總量(100重量%)，較佳為1～99重量%，更佳為5～95重量%。

【0064】本發明的硬化性環氧樹脂組成物，可單獨包含上述脂環式環氧化合物之1種，亦可包含組合2種以上。再者，作為上述脂環式環氧化合物，可使用市售品，例如，可舉出商品名「CELLOXIDE 2021P」、商品名「CELLOXIDE 2081」、商品名「CELLOXIDE 3000」、商品名「CELLOXIDE 2000」、商品名「EPOLEAD GT400」、商品名「CELVENUS B0084」、商品名「CELVENUS B0177」(以上均為DAICEL(股)製)等。

【0065】本發明的硬化性環氧樹脂組成物，亦可包含本發明的環氧化合物、上述脂環式環氧化合物以外的成分(有時稱為「其他成分」)。作為上述其他成分，例如，可舉出本發明的環氧化合物或上述脂環式環氧化合物以外的環氧化合物；硬化劑(例如，酸酐或多元胺等)、與硬化觸媒等之環氧化合物反應或進行環氧化合物之陽離子聚合，用以使硬化性環氧樹脂組成物硬化的成分；消泡劑、整平劑、偶合劑、界面活性劑、二氧化矽或氧化鋁等之無機充填劑、阻燃劑、著色劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、離子吸附體、顏料、離型劑、螢光體等之慣用的添加劑等。

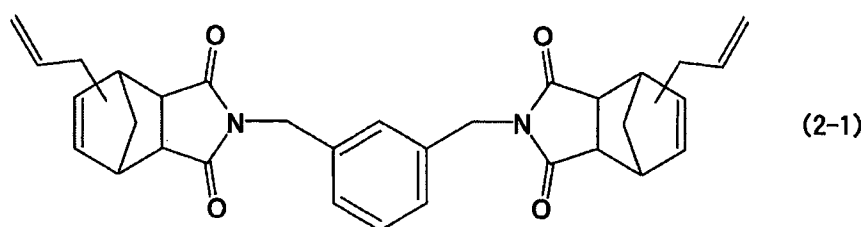
[實施例]

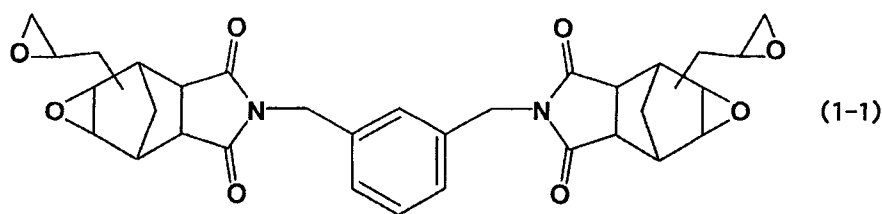
【0066】以下基於實施例進一步詳細地說明本發明，但本發明並沒有限定於該等之實施例。

【0067】實施例1

在經氮氣取代後之內容量200ml的燒瓶加入商品名「BANI-X」(丸善石油化學(股)製、下述式(2-1)所示的化合物)6.5g(0.013mol)、及二氯甲烷32.5ml，持續攪拌使其均勻地溶解。在該溶液，於25℃花費15分鐘添加間氯過氧苯甲酸13.75g(含水、純度70%、4.4當量、0.056mol)後，在37℃進行7小時反應。以NMR確認原料消失後，冷卻至室溫，於反應溶液加入10%硫代硫酸鈉水溶液(100ml)，並停止反應。在將該溶液移至分液漏斗且分離水層後，在有機層加入10%氫氧化鈉水溶液(30ml)中和副產物之苯甲酸。將該有機層以水清洗2次，並分離水層。

之後，以蒸發器在30℃、3mmHg、30分鐘之條件除去溶媒等之低沸點成分，接著，使用減壓乾燥機進行乾燥6小時，得到生成物(環氧化合物7.2g、產率98%)。進行得到的生成物之 ^1H -NMR光譜測定(參照第1圖)及 ^{13}C -NMR光譜測定(參照第2圖)之結果，確認得到的生成物係為下述式(1-1)所示的化合物。再者，從在LC-MS測定中，相對於原料之式(2-1)所示的化合物(BANI-X)中確認有 $(M+1)=509(m/z)$ 之峰，根據生成物中則確認有 $(M+1)=573(m/z)$ 及 $(M-1)=571(m/z)$ 之峰，也可證實該鑑別。





【0068】實施例 2

在經氮氣取代後之內容量 200ml 的燒瓶加入商品名「BANI-X」(丸善石油化學(股)製、上述式(2-1)所示的化合物) 20g(0.039mol)、及乙酸乙酯 110ml，持續攪拌使其均勻地溶解。在該溶液，於 27~37℃ 花費 70 分鐘添加 30 重量%過氧乙酸之乙酸乙酯溶液 21.9g 後，在 37~53℃ 進行 6 小時反應。以 NMR 確認原料消失後，冷卻至室溫，於反應溶液加入 10% 氫氧化鈉水溶液 (75.7ml)，並停止反應。在將該溶液移至分液漏斗且分離水層後，將有機層以水清洗 2 次，並分離水層。

之後，以蒸發器在 30℃、3mmHg、30 分鐘之條件除去溶媒等之低沸點成分，接著，使用減壓乾燥機在 40℃ 進行乾燥 6 小時，得到生成物(環氧化合物 16.0g、產率 71%)。

進行上述所得到的生成物之 LC-MS 測定。第 3 圖表示上述利用 LC-MS 測定得到的 UV 層析圖，第 4 圖表示總離子層析圖。又，第 5 圖的 (a) 表示上述以 LC-MS 測定得到之層析圖 (LC-MS 層析圖) 的保持時間 15~20 分鐘之峰的質量光譜，(b) 表示 m/z 為 595 之物質的質量層析圖。第 6 圖的 (a) 表示上述 LC-MS 層析圖的保持時間 20~22 分鐘之峰的質量光譜，(b) 表示 m/z 為 541 之物質的質量層析圖。第

7圖的(a)表示上述LC-MS層析圖的保持時間23～26分鐘之峰的質量光譜，(b)表示 m/z 為525之物質的質量層析圖。第5圖的(a)之 m/z 為595的物質，係確認為在式(2-1)所示的化合物之碳-碳雙鍵4個全部被環氧化的化合物(分子量572)加成鈉離子者。又，第6圖的(a)之 m/z 為541的物質，係確認為在式(2-1)所示的化合物之碳-碳雙鍵2個被環氧化的化合物(分子量540)加成質子者。又，第7圖的(a)之 m/z 為525的物質，係確認為在式(2-1)所示的化合物之碳-碳雙鍵1個被環氧化的化合物(分子量524)加成質子者。如前述，利用LC-MS測定，可確認上述所得到的化合物至少包含式(2-1)所示的化合物之碳-碳雙鍵1個被環氧化的化合物、2個被環氧化的化合物、及4個全部被環氧化的化合物。

【0069】製造例1

(雙環己基-3,3'-二環氧化物之製造)

將雙環己基-3,3'-二烯406g、乙酸乙酯1217g加入反應器，持續將氮氣吹送至氣相部，而且，一邊控制反應系內之溫度成為37.5℃，一邊花費約3時間滴加30重量%過氧乙酸之乙酸乙酯溶液(水分率0.41重量%)457g。過氧乙酸溶液之滴加結束後，在40℃熟成1小時，結束反應。再者，在30℃水洗反應結束後的粗液，於70℃/20mmHg進行低沸點化合物之去除，得到生成物415g(產率85%、環氧乙烷氧濃度：14.7重量%)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 光譜測定，確認得到生成物為雙環己基-3,3'-二環氧化物。

【0070】實施例3

在實施例2所得到的環氧化合物20重量份與製造例1所得到的雙環己基-3,3'-二環氧化物(3,4,3',4'-二環氧雙環己烷)(環氧當量103)80重量份添加商品名「RIKACID MH700F」(酸酐當量：163)227.1重量份，於50℃熔融混合後，添加乙二醇2.0重量份與商品名「U-CAT 12XD」0.5重量份，於25℃攪拌5分鐘，得到液態的硬化性環氧樹脂組成物。之後，藉由將上述所得到的硬化性環氧樹脂組成物澆鑄至鋁杯，進行升溫，在100℃加熱2小時，接著在150℃加熱2小時使其硬化，得到硬化物(硬化物樣本)。

【0071】實施例4

在實施例2所得到的環氧化合物50重量份與製造例1所得到的雙環己基-3,3'-二環氧化物(3,4,3',4'-二環氧雙環己烷)(環氧當量103)50重量份添加商品名「RIKACID MH700F」(酸酐當量：163)199.8重量份，於50℃熔融混合後，添加乙二醇2.0重量份與商品名「U-CAT 12XD」0.5重量份，於25℃攪拌5分鐘，得到液態的硬化性環氧樹脂組成物。之後，藉由將上述所得到的硬化性環氧樹脂組成物澆鑄至鋁杯，進行升溫，在100℃加熱2小時，接著在150℃加熱2小時使其硬化，得到硬化物(硬化物樣本)。

【0072】比較例1

將硬化性環氧樹脂組成物之組成變更爲如表1所示，除此以外係與實施例3同樣進行，得到硬化性環氧樹脂組成物及硬化物。

【0073】・5%重量減少溫度[Td(5%)]、10%重量減少溫度[Td(10%)]

使用熱重量分析裝置(TGA)(「EXSTAR6000 TG/DTA6200」、SII Nanotechnology(股)製)，在氮氣環境中，以升溫速度10℃/分鐘的條件，測定硬化物之5%重量減少溫度及10%重量減少溫度。

【0074】硬化性環氧樹脂組成物之組成及硬化物物性之評價結果係示於表1。

【0075】[表1]

				比較例1	實施例3	實施例4
硬化性環氧樹脂組成物	環氧化合物	雙環己基-3,3'-二環氧化物	重量份	100	80	50
		實施例2所得到的環氧化合物	重量份	0	20	50
	稀釋劑	乙二醇	重量份	2.0	2.0	2.0
	酸酐系硬化劑	RIKACID MH700F	重量份	146.7	227.1	199.8
	觸媒	U-CAT 12XD	重量份	0.5	0.5	0.5
硬化物	耐熱性(TG/DTA)	Td(5%)	℃	332.1	338.6	344.5
	30-400℃(10℃/分鐘)	Td(10%)	℃	343.3	346.5	351.5

[產業上之可利用性]

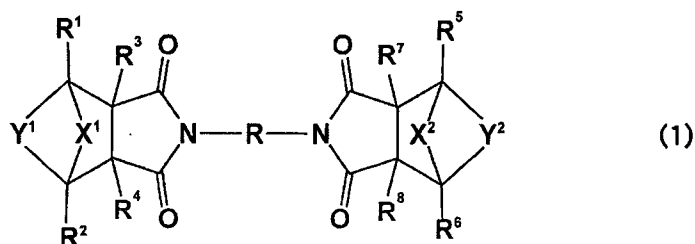
【0076】藉由使本發明的環氧化合物或包含該環氧化合物的硬化性環氧樹脂組成物硬化而得到的硬化物，會發揮優異的耐熱性。因此，該等可作為耐熱性高的環氧樹脂利用。

【符號說明】

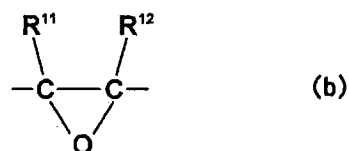
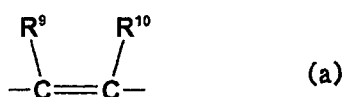
無。

申請專利範圍

1. 一種環氧化合物，其係以下述式(1)表示，

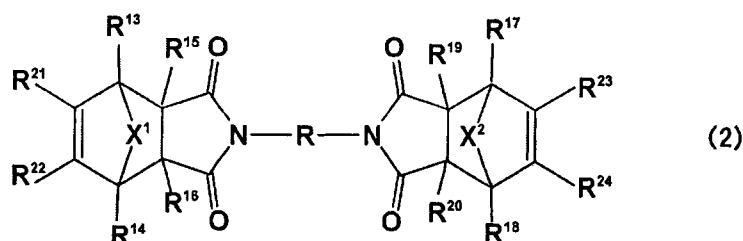


[式(1)中， X^1 、 X^2 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結； R 表示具有1個以上之原子的2價基； $R^1 \sim R^8$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基； Y^1 、 Y^2 為相同或不同，並表示下述式(a)所示的2價基、或下述式(b)所示的或2價基，

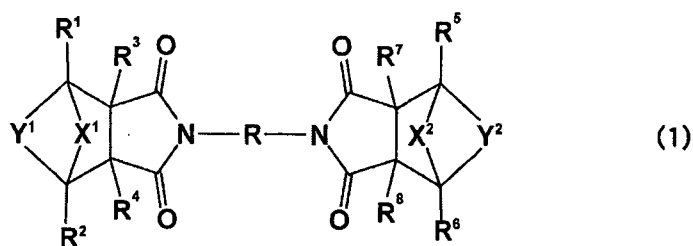


式(a)中， R^9 、 R^{10} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基；式(b)中， R^{11} 、 R^{12} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基；其中，式(1)的 $R^1 \sim R^{12}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基；又，式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(a)所示的2價基時， $R^1 \sim R^{10}$ 中之至少1個為可具有取代基的環氧化烯基]。

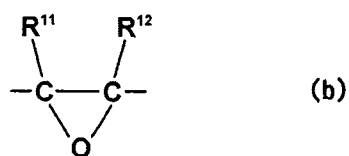
2. 一種環氧化合物之製造方法，其係使下述式(2)所示的化合物與氧化劑反應，生成下述式(1)所示的環氧化合物，



[式(2)中， X^1 、 X^2 為相同或不同，並表示伸烷基、氧原子、硫原子、或非鍵結；R表示具有1個以上之原子的2價基； $R^{13} \sim R^{24}$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基；其中，式(2)的 $R^{13} \sim R^{24}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、或可具有取代基的烷基]；



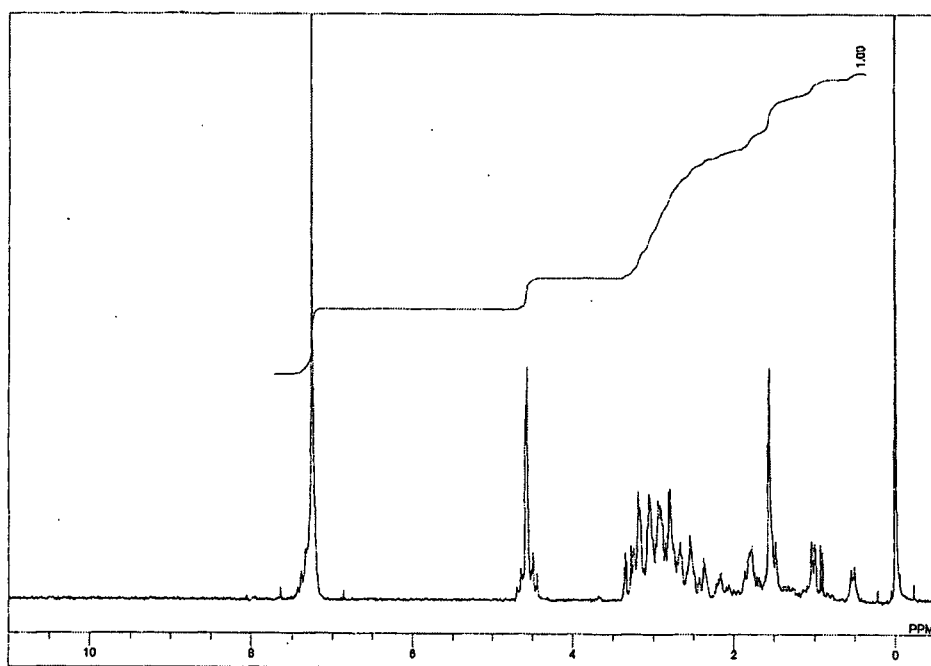
[式(1)中， X^1 、 X^2 、R與前述相同； $R^1 \sim R^8$ 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基； Y^1 、 Y^2 為相同或不同，並表示下述式(a)所示的2價基、或下述式(b)所示的或2價基，



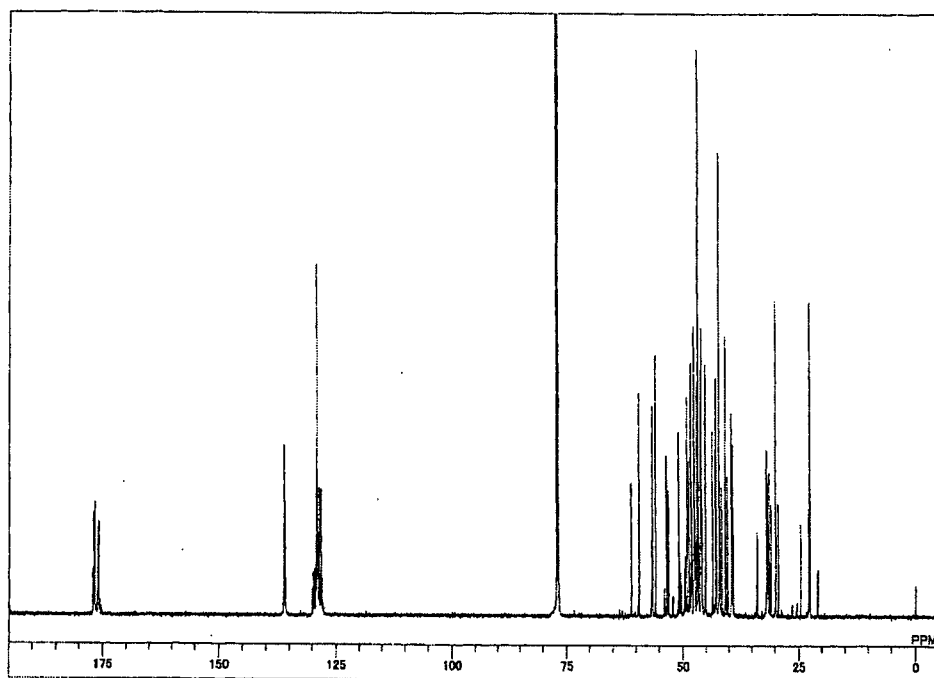
式(a)中， R^9 、 R^{10} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基；式(b)中， R^{11} 、 R^{12} 為相同或不同，並表示氫原子、可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基；其中，式(1)的 $R^1 \sim R^{12}$ 中之至少1個為可具有取代基的烯基、可具有取代基的環氧化烯基、或可具有取代基的烷基；又，式(1)的 Y^1 及 Y^2 同時為式(a)所示的2價基時， $R^1 \sim R^{10}$ 中之至少1個為可具有取代基的環氧化烯基]。

- 3.一種硬化性環氧樹脂組成物，其係包含如請求項1之環氧化合物。
- 4.如請求項3之硬化性環氧樹脂組成物，其係於25℃為液態。
- 5.如請求項3或4之硬化性環氧樹脂組成物，其係進一步包含在25℃為液態的脂環式環氧化合物。
- 6.一種硬化物，其係藉由將如請求項3至5中任一項之硬化性環氧樹脂組成物硬化而得到。

圖式

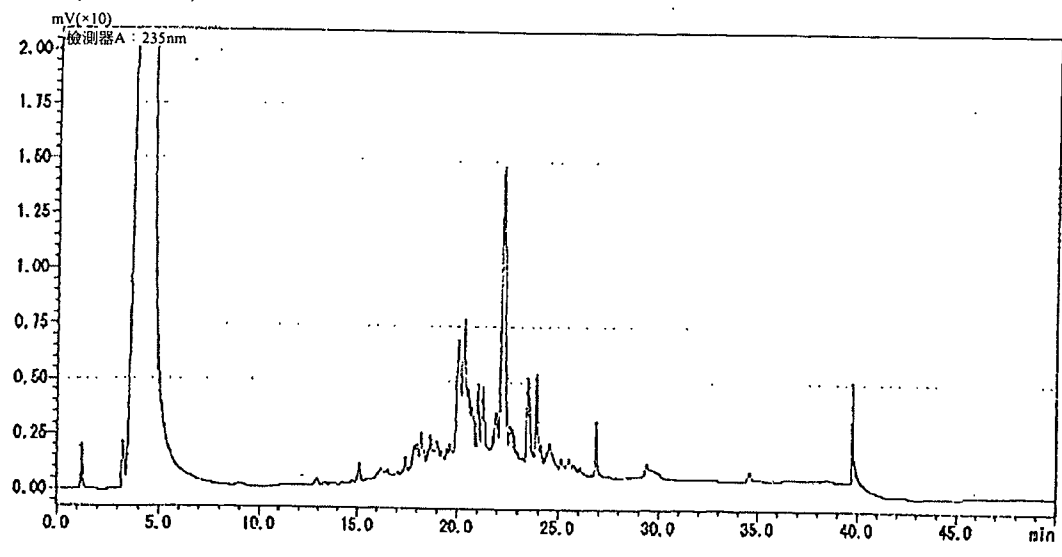


第1圖



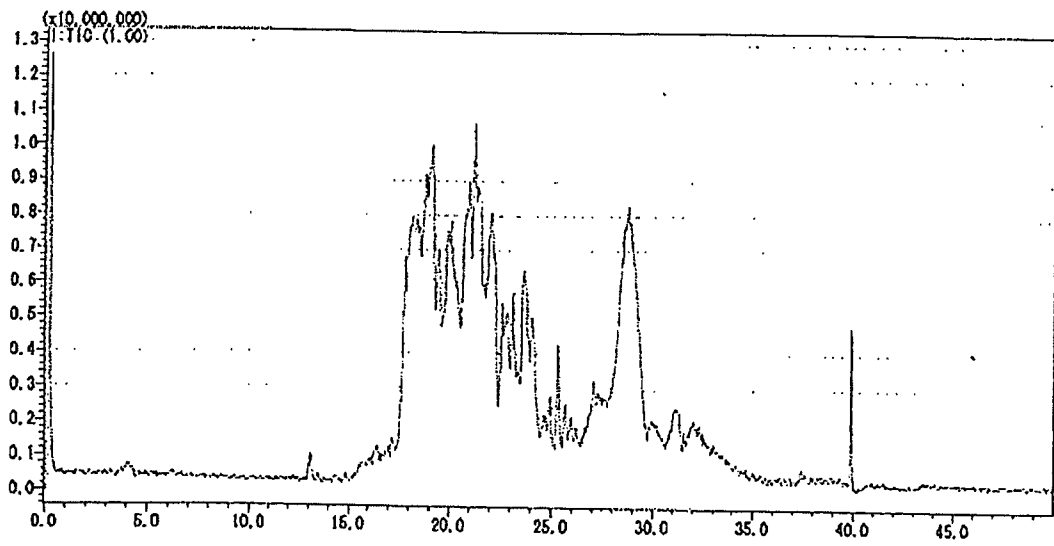
第2圖

LC層析(UV 235nm)



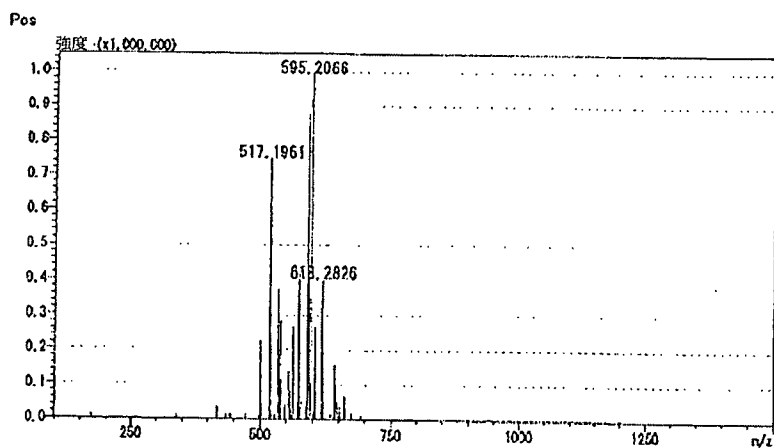
第3圖

TIC(Pos)

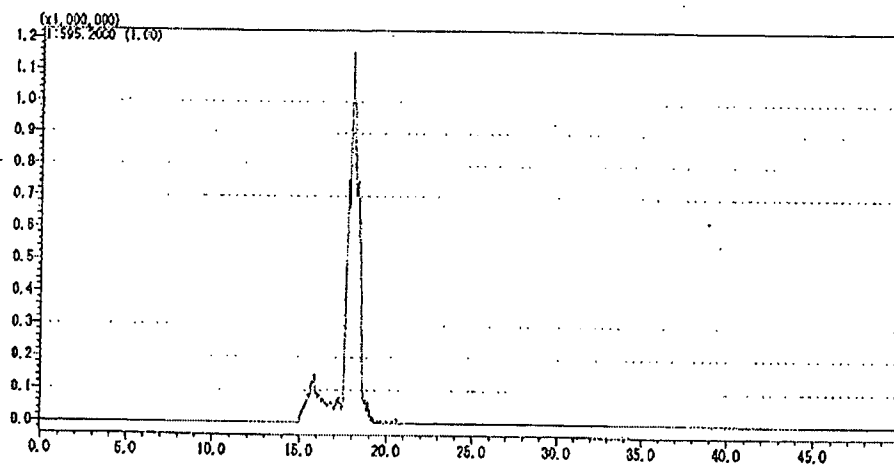


第4圖

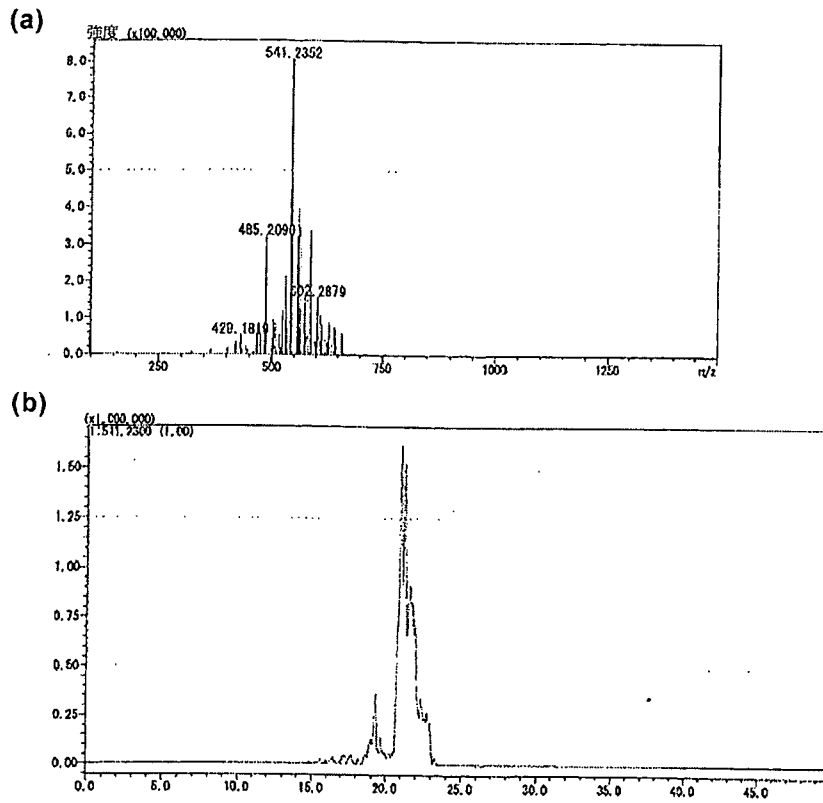
(a)



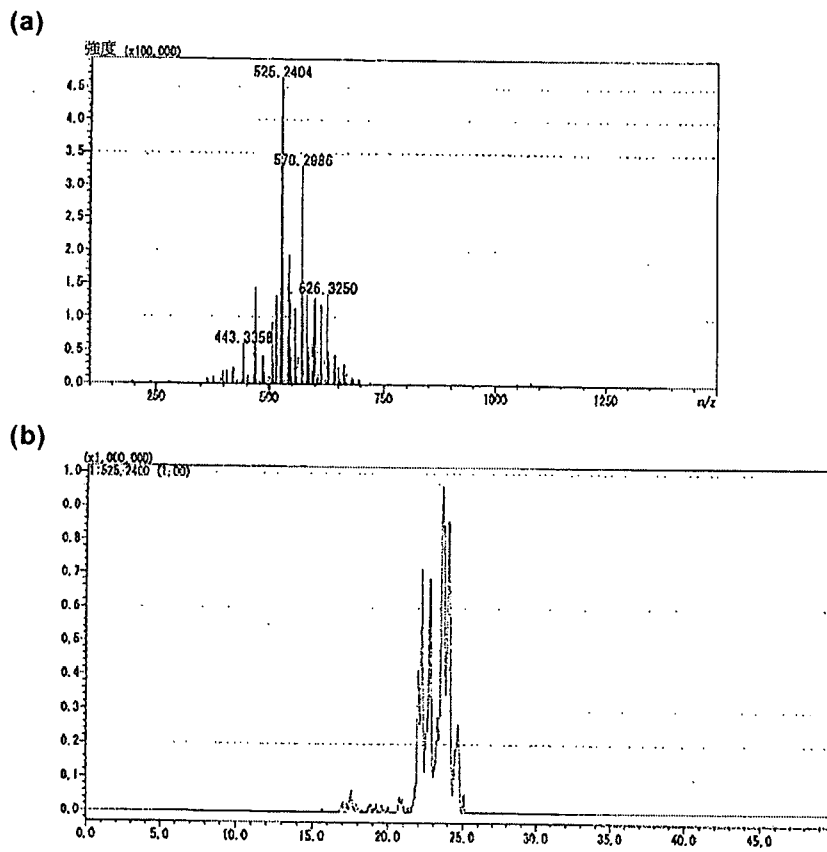
(b)



第5圖



第6圖



第7圖