



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107810177 B

(45) 授权公告日 2021.04.02

(21) 申请号 201680036839.8

(22) 申请日 2016.05.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107810177 A

(43) 申请公布日 2018.03.16

(30) 优先权数据
10-2015-0071800 2015.05.22 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2016/005370 2016.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/190621 KO 2016.12.01

(73) 专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李承姬 金相佑 安起镐

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 顾晋伟

(51) Int.Cl.

C07C 255/54 (2006.01)

C08G 73/00 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08L 79/00 (2006.01)

审查员 马良晓

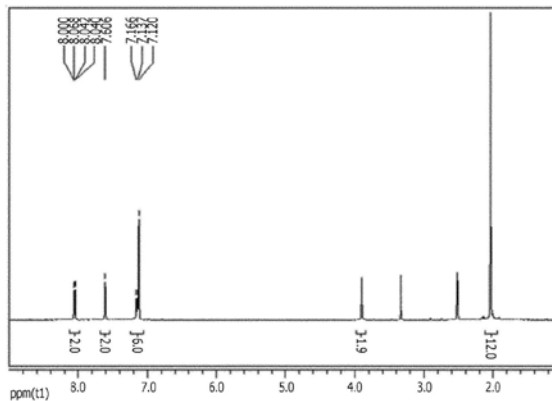
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

邻苯二甲腈化合物

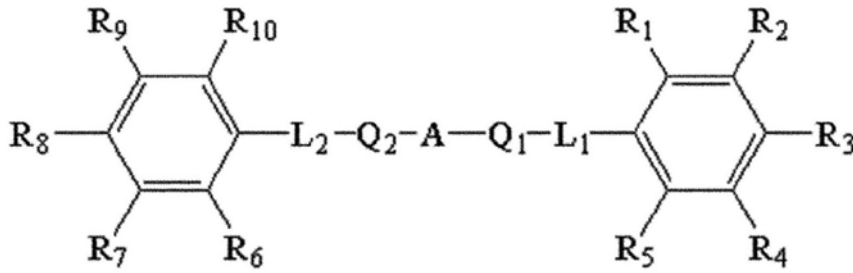
(57) 摘要

本申请涉及新的邻苯二甲腈化合物及其用途。所述邻苯二甲腈化合物具有新的结构,并且可以在邻苯二甲腈化合物可以应用的已知用途中表现出优异的效果。所述邻苯二甲腈化合物的用途可以例举例如邻苯二甲腈树脂、邻苯二甲腈染料、荧光增白剂、照相增感剂或酸酐的材料或前体。



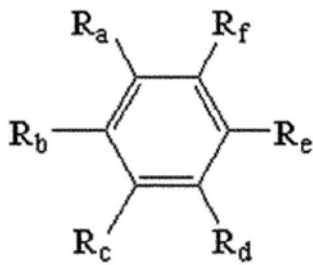
1. 一种邻苯二甲腈树脂, 包含衍生自下式1的化合物的聚合单元, 并且其中所述聚合单元是通过下式1的所述化合物与固化剂之间的反应形成的:

[式1]



其中, A为具有1至12个碳原子的亚烷基, Q₁和Q₂各自独立地为衍生自下式2的芳香族化合物的基团, L₁和L₂各自独立地为亚烷基或氧原子, R₁至R₁₀各自独立地为氢、烷基或氰基, 前提条件是R₁至R₅中的至少两者为氰基并且R₆至R₁₀中的至少两者为氰基:

[式2]



其中, R_a至R_f各自独立地为氢或烷基, 其中R_a至R_f中的两者形成共价键, 前提条件是形成所述共价键的两者中的任一者与式1中的L₁或L₂形成共价键并且另一者与式1中的A形成共价键, R_a至R_f中未形成所述共价键的取代基中的至少之一为烷基,

其中基于式2中的R_a至R_f之中与式1中的A形成共价键的取代基, 存在于对位的取代基与式1中的L₁或L₂形成共价键, 以及

其中基于式2中的R_a至R_f之中与式1中的A形成共价键的取代基, 存在于间位的两个取代基为烷基。

2. 根据权利要求1所述的邻苯二甲腈树脂, 其中在式1中, R₂至R₄中的任意两者为氰基, 以及R₇至R₉中的任意两者为氰基。

3. 一种可聚合组合物, 包含权利要求1中限定的化合物和固化剂。

4. 一种预聚物, 其为根据权利要求3所述的可聚合组合物的反应产物。

5. 一种复合物, 包含根据权利要求1所述的邻苯二甲腈树脂和填料。

6. 根据权利要求5所述的复合物, 其中所述填料为金属材料、陶瓷材料、玻璃、金属氧化物、金属氮化物或基于碳的材料。

7. 一种根据权利要求5所述的复合物的前体, 所述前体包含根据权利要求3所述的可聚合组合物或根据权利要求4所述的预聚物; 和填料。

8. 一种用于生产复合物的方法, 包括使根据权利要求7所述的前体固化的步骤。

邻苯二甲腈化合物

技术领域

[0001] 本申请要求基于2015年5月22日提交的韩国专利申请第10-2015-0071800号的优先权的权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0002] 本申请涉及邻苯二甲腈化合物,邻苯二甲腈树脂,可聚合组合物,预聚物,复合物,所述复合物的前体,及其生产方法和用途。

背景技术

[0003] 邻苯二甲腈可以用于各种应用。通过将使用邻苯二甲腈作为单体制备的树脂(邻苯二甲腈树脂)浸渍在填料例如玻璃纤维或碳纤维中而形成的复合物可以用作汽车、飞机或船舶的材料。用于生产该复合物的方法可包括例如将邻苯二甲腈和固化剂的混合物或通过该混合物的反应形成的预聚物与填料混合,然后使混合物固化(参见例如专利文献1)的方法。为了有效地制备该复合物,需要可聚合组合物或预聚物具有合适的可熔性和流动性,并且所谓的工艺窗口是宽的。

[0004] 邻苯二甲腈化合物的其他用途可包括作为酞菁染料的前体的用途。例如,邻苯二甲腈化合物可与金属配混以用作颜料。

[0005] 邻苯二甲腈化合物还可以用作荧光增白剂或照相增感剂的前体或者酸酐的前体等。例如,邻苯二甲腈化合物可以通过适当的氧化过程和脱水过程转化成酸酐,并且这样的酸酐也可以用作聚酰胺酸或聚酰亚胺的前体等。

[0006] [现有技术文献]

[0007] [专利文献]

[0008] (专利文献1) 韩国专利第0558158号

发明内容

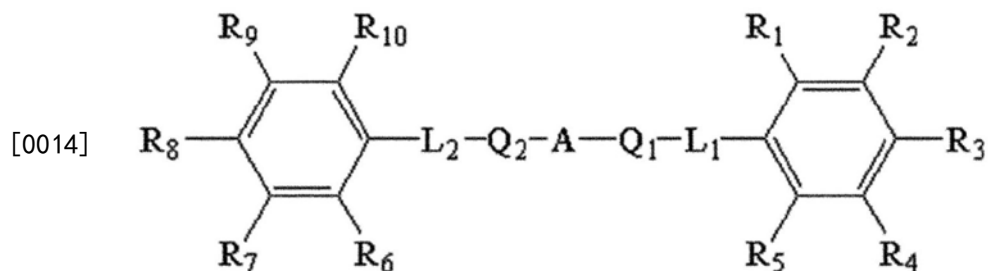
[0009] 技术问题

[0010] 本申请提供了新的邻苯二甲腈化合物及其用途。该化合物的用途可以包括已知可以应用邻苯二甲腈化合物的大多数应用,作为其实例,可以例举邻苯二甲腈树脂、可聚合组合物、预聚物、复合物、颜料、荧光增白剂、感光剂或酸酐的前体或原料。

[0011] 技术方案

[0012] 本申请涉及邻苯二甲腈化合物。该化合物可由下式1表示。

[0013] [式1]



[0015] 在式1中,A为具有1至20个碳原子的亚烷基或烷叉基, Q_1 和 Q_2 为被至少一个烷基取代的芳香族二价基团, L_1 和 L_2 各自独立地为亚烷基、烷叉基、氧原子或硫原子, R_1 至 R_{10} 各自独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基或氰基,前提条件是 R_1 至 R_5 中的至少两者为氰基并且 R_6 至 R_{10} 中的至少两者为氰基。

[0016] 在本申请中,除非另有说明,否则术语亚烷基或烷叉基可以是具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子或1至4个碳原子的亚烷基。亚烷基可以是线性的、支化的或环状的,并且可以任选地被一个或更多个取代基取代。

[0017] 在本申请中,除非另有说明,否则术语烷基或烷氧基可以是具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子或1至4个碳原子的烷基或烷氧基。烷基或烷氧基可以是线性的、支化的或环状的,并且可以任选地被一个或更多个取代基取代。

[0018] 在本申请中,除非另有说明,否则术语芳基可以意指衍生自苯、含苯化合物或前述物质的任一衍生物的一价基团。在此,作为含苯化合物,可以例举具有两个或更多个苯环共用两个碳原子而彼此稠合或者通过合适的连接基团连接的结构化合物。芳香族二价基团可以包含例如6至25个、6至20个、6至15个或6至12个碳原子,并且可以任选地被一个或更多个取代基取代。

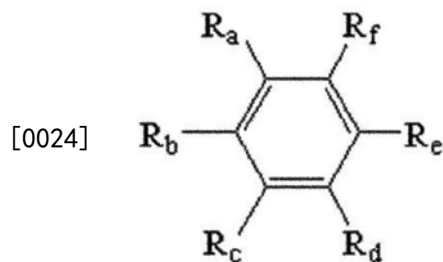
[0019] 在本申请中,除非另有说明,否则术语芳香族二价基团可以意指衍生自苯、含苯化合物或前述物质的任一衍生物的二价基团。在此,作为含苯化合物,可以例举具有两个或更多个苯环共用两个碳原子而彼此稠合或者通过合适的连接基团连接的结构化合物。芳香族二价基团可以包含例如6至25个、6至20个、6至15个或6至12个碳原子,并且可以任选地被一个或更多个取代基取代。在本申请中,术语二价基团或基团的形成可以意指其中苯、含苯化合物或衍生物与其他取代基例如式1中的A、 L_1 和/或 L_2 形成共价键的状态。因此,在本申请中,术语二价基团可以意指存在两个共价键的情况。

[0020] 作为可任选地取代本申请中的烷基、烷氧基、芳基、芳香族基团、亚烷基或烷叉基的取代基,可以例举卤素,例如氯或氟;环氧基,例如缩水甘油基、环氧烷基、缩水甘油氧基或脂环族环氧基;丙烯酰基;甲基丙烯酰基;异氰酸酯基;硫醇基;烷基;烷氧基;或者芳基,但不限于此。

[0021] 在式1的化合物中, Q_1 和 Q_2 各自为芳香族二价基团,前提条件是芳香族二价基团被至少一个烷基取代。

[0022] 在一个实例中,芳香族基团可以为衍生自来源于下式2至4的任一芳香族化合物的芳香族化合物的基团。

[0023] [式2]

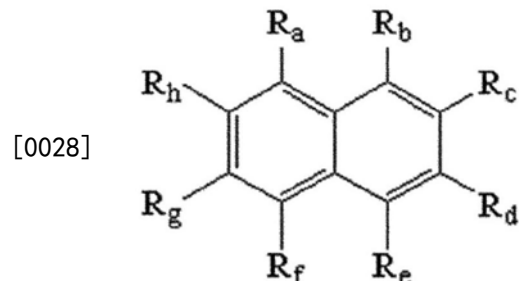


[0025] 当由式2形成的基团为式1中的 Q_1 时,式2中的 R_a 至 R_f 中的两者形成共价键,前提条件是形成共价键的取代基中的任一者可与式1中的 L_1 形成共价键并且另一者可与式1中的A

形成共价键,而当该基团为式1中的 Q_2 时,式2中的 R_a 至 R_f 中的两者形成共价键,前提条件是形成共价键的取代基中的任一者可与式1中的 L_2 形成共价键并且另一者可与式1中的A形成共价键。

[0026] R_a 至 R_f 中未形成共价键的取代基各自可以独立地为氢、烷基、烷氧基或芳基,其中至少一者为烷基。

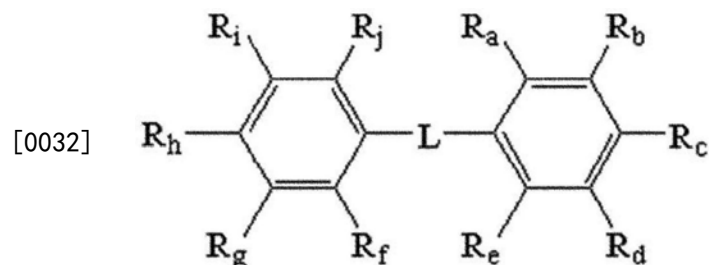
[0027] [式3]



[0029] 当由式3形成的基团为式1中的 Q_1 时,式3中的 R_a 至 R_h 中的两者形成共价键,前提条件是形成共价键的取代基中的任一者可与式1中的 L_1 形成共价键并且另一者可与式1中的A形成共价键,而当该基团为式1中的 Q_2 时,式3中的 R_a 至 R_h 中的两者形成共价键,前提条件是形成共价键的取代基中的任一者可与式1中的 L_2 形成共价键并且另一者可与式1中的A形成共价键。

[0030] R_a 至 R_h 中未形成共价键的取代基各自可以独立地为氢、烷基、烷氧基或芳基,其中至少一者为烷基。

[0031] [式4]



[0033] 在式4中, L 可以为亚烷基、烷基、氧原子或硫原子。在另一方面,当由式4形成的基团为式1中的 Q_1 时,式4中的 R_a 至 R_h 中的两者形成共价键,前提条件是形成共价键的取代基中的任一者可与式1中的 L_1 形成共价键并且另一者可与式1中的A形成共价键,而当该基团为式1中的 Q_2 时,式4中的 R_a 至 R_h 中的两者形成共价键,前提条件是形成共价键的取代基中的任一者可与式1中的 L_2 形成共价键并且另一者可与式1中的A形成共价键。

[0034] R_a 至 R_h 中未形成共价键的取代基各自可以独立地为氢、烷基、烷氧基或芳基,其中至少一者可为烷基。

[0035] 取代芳香族二价基团的烷基的数量没有特别限制,并且可以为例如1至12个、1至8个、1至4个或1至2个。

[0036] 在一个实例中,式1中的芳香族基团 Q_1 和 Q_2 可由上式2的芳香族化合物形成。在这种情况下,基于式2中的 R_a 至 R_f 之中与A形成共价键的取代基,存在于至少邻位、间位或对位的取代基(合适地在对位的取代基)可以为与 L_1 和/或 L_2 形成共价键的基团。

[0037] 此外,在以上结构中,基于式2中的 R_a 至 R_f 之中与A形成共价键的取代基,存在于至

少邻位、间位或对位的取代基(合适地存在于邻位或间位或者存在于间位的取代基中的至少之一)可以为烷基,例如,存在于间位的两个取代基均可以为烷基。

[0038] 在式1中,A为亚烷基或烷叉基,并且可以为例如具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子或1至4个碳原子的亚烷基或烷叉基。

[0039] 在式1中, L_1 和 L_2 为亚烷基、烷叉基、氧原子或硫原子,并且 L_1 和 L_2 可以彼此相同或不同。 L_1 和 L_2 的合适实例可以包括亚烷基、烷叉基或氧原子,例如, L_1 和 L_2 二者可以为氧原子,但不限于此。

[0040] 在式1中, R_1 至 R_{10} 各自独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基或氰基,前提条件是 R_2 至 R_4 中的至少两者为氰基并且 R_7 至 R_9 中的至少两者为氰基。除氰基之外, R_1 至 R_{10} 的合适实例可以包括氢、烷基或烷氧基;或者氢或烷基,但不限于此。在一个实例中,式1中的 R_2 、 R_3 、 R_7 和 R_8 可以为氰基,剩余的取代基各自可以独立地为氢、烷基、烷氧基或芳基;氢、烷基或烷氧基;或者氢或烷基。

[0041] 式1的化合物具有如上所述芳香族基团被烷基取代的结构。因此,该化合物可以表现出低的加工温度和合适的起始温度以及宽的工艺窗口。此外,该化合物可以表现出优异的耐热性。在本申请中,术语加工温度可以意指该化合物以及下述包含其的可聚合组合物或预聚物等以可加工状态存在的温度。这样的加工温度可以为例如熔化温度(T_p)或玻璃化转变温度(T_g)。

[0042] 因此,该化合物可以提供具有优异的可固化性,表现出合适的加工温度和宽的工艺窗口,并且可以形成具有优异物理特性的复合物的可聚合组合物和预聚物。

[0043] 在一个实例中,该化合物的加工温度可以为 50°C 至 250°C 、 80°C 至 200°C 或 90°C 至 150°C 。这样的范围有利于实现能够表现出合适的流动性和可加工性,确保宽的工艺窗口并且形成具有优异物理特性的复合物的可聚合组合物或预聚物。

[0044] 式1的化合物可以有效地用于已知所谓的邻苯二甲腈化合物可适用的各种应用。例如,所述邻苯二甲腈化合物可以有效地用作能够产生所谓的邻苯二甲腈树脂的原料或前体。该化合物可表现出合适的熔化温度,具有优异的与固化剂的反应性,并且表现出宽的工艺窗口,以有效地应用于该应用中。除上述应用之外,该化合物可用作染料(例如酞菁染料)的前体或者荧光增白剂、照相增感剂或酸酐的前体或原料等。

[0045] 式1的化合物可以通过已知合成有机化合物的方法来合成。例如,式1的化合物可以通过使具有酚羟基的芳香族化合物与具有至少2个氰基的芳香族化合物反应的方法(例如,硝基置换法)等来合成。在有机化学领域中,能够形成式1的化合物的结构的芳香族化合物是已知的,并且可以考虑期望的结构来全部使用这样的化合物生产上述化合物。

[0046] 本申请还涉及该化合物的用途。作为该化合物的用途,可以例举邻苯二甲腈树脂、酞菁染料、荧光增白剂、照相增感剂或酸酐的原料或前体,如上所述。作为用途的一个实例,例如,本申请可涉及邻苯二甲腈树脂。邻苯二甲腈树脂可包含衍生自式1的化合物的聚合单元。在本申请中,术语衍生自某一化合物的聚合单元可意指通过该使化合物的聚合或固化而形成的聚合物的骨架。

[0047] 按重量计,邻苯二甲腈树脂可以包含40%或更多、45%或更多、50%或更多、55%或更多、60%或更多、65%或更多、70%或更多、75%或更多、80%或更多、85%或更多或者90%或更多的邻苯二甲腈化合物的聚合单元。在邻苯二甲腈树脂中以上述比例包含的邻苯

二甲腈化合物的聚合单元可以是式1的化合物的聚合单元或式1的化合物与另外的邻苯二甲腈化合物的混合物的聚合单元。在另一实例中,比例可以小于100%,或者为99%或更小。

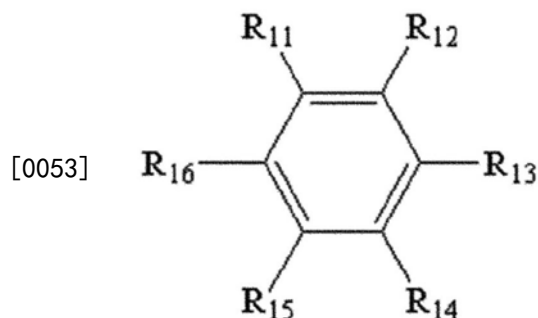
[0048] 此外,除式1的化合物的聚合单元之外,邻苯二甲腈树脂还可包含其他邻苯二甲腈化合物的聚合单元。在这种情况下,能够选择和使用的邻苯二甲腈化合物的种类没有特别限制,并且可以使用已知可用于形成邻苯二甲腈树脂并控制其物理特性的已知化合物。作为这样的化合物的实例,可以例举美国专利第4,408,035、5,003,039、5,003,078、5,004,801、5,132,396、5,139,054、5,208,318、5,237,045、5,292,854或5,350,828号中公开的化合物,但不限于此。

[0049] 在邻苯二甲腈树脂中,式1的化合物的聚合单元可以通过使上述化合物与固化剂反应而形成的聚合单元。在这种情况下,可用的固化剂的种类没有特别限制,只要其可以与式1的化合物反应形成聚合物即可,例如,可以使用已知可用于形成邻苯二甲腈树脂的任何化合物。这样的固化剂在多个文献包括上述美国专利中是已知的。

[0050] 在一个实例中,可以使用胺化合物(例如芳香族胺化合物)或羟基化合物作为固化剂。在本申请中,羟基化合物可意指在分子中包含至少一个或两个羟基的化合物。能够使邻苯二甲腈化合物固化形成树脂的固化剂已知是各种各样的,并且这样的固化剂在大多数情况下可以应用于本申请。

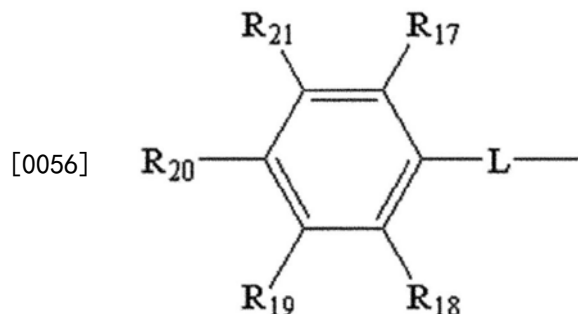
[0051] 固化剂的一个实例可以包括下式5的化合物。

[0052] [式5]



[0054] 在式5中,R₁₁至R₁₆各自独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、羟基、氨基或下式6的取代基,其中R₁₁至R₁₆中的至少两者为羟基、氨基或下式6的取代基。

[0055] [式6]



[0057] 在式6中,L为单键、氧原子、硫原子、亚烷基或烷叉基,以及R₁₇至R₂₁各自独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、羟基或氨基,其中R₁₇至R₂₁中的至少之一为羟基或氨基。

[0058] 在式5中,羟基、氨基或式6的取代基(其中存在2个或更多个,例如2至5个、2至4个、2至3个或2个)可以以彼此邻位、间位或对位存在。

[0059] 此外,在式6中,基于式6的L,羟基或氨基(其中存在至少一个,例如一个)可以存在于邻位、间位或对位。

[0060] 本申请还涉及可聚合组合物。可聚合组合物可以包含如上所述的式1的化合物。可聚合组合物还可包含与式1的化合物一起的固化剂。

[0061] 按重量计,可聚合组合物可以包含40%或更多、45%或更多、50%或更多、55%或更多、60%或更多、65%或更多、70%或更多、75%或更多、80%或更多、85%或更多或者90%或更多的邻苯二甲腈化合物。在可聚合组合物中以上述比例包含的邻苯二甲腈化合物可以是上式1的化合物或上式1的化合物与另外的邻苯二甲腈化合物的混合物。在另一实例中,比例可以小于100%,或者为99%或更小。

[0062] 作为包含在可聚合组合物中的固化剂,例如,可以使用诸如已描述的那些的固化剂。

[0063] 可聚合组合物中的固化剂的比例没有特别限制。可以例如考虑组合物中包含的可固化组分(例如式1的化合物)的比例或种类来调节比例使得可以确保期望的可固化性。例如,可以以每摩尔包含在可聚合组合物中的式1的化合物约0.02摩尔至2.5摩尔、约0.02摩尔至2.0摩尔或约0.02摩尔至1.5摩尔的量包含固化剂。然而,上述比例只是本申请的实例。通常,如果可聚合组合物中的固化剂的比例高,则工艺窗口趋于变窄,而如果固化剂的比例低,则可固化性趋于变得不足,因此可以考虑这一点来选择适当的固化剂比例。

[0064] 本申请的可聚合组合物在具有优异的可固化性的同时可以表现出合适的加工温度和宽的工艺窗口。

[0065] 在一个实例中,可聚合组合物的加工温度可以为50°C至250°C、80°C至200°C或90°C至150°C。在这种情况下,可聚合组合物的工艺窗口即式1的化合物和固化剂的加工温度(T_p)与固化温度(T_c)之差($T_c - T_p$)的绝对值可以为30°C或更大、50°C或更大、或者100°C或更大。在一个实例中,固化温度(T_c)可以高于加工温度(T_p)。这样的范围可以有利于例如在通过使用可聚合组合物生产下述复合物的过程中确保合适的可加工性。在此,虽然工艺窗口的上限没有特别限制,但是例如加工温度(T_p)与固化温度(T_c)之差($T_c - T_p$)的绝对值可以为400°C、300°C或更小、或者200°C或更小。

[0066] 可聚合组合物还可以包含各种添加剂,包括除式1的化合物之外的其他邻苯二甲腈化合物等。作为这样的添加剂的实例,可以例举各种填料。可以用作填料的材料种类没有特别限制,并且可根据预期用途使用任何已知的合适填料。作为示例性填料,可以例举金属材料、陶瓷材料、玻璃、金属氧化物、金属氮化物或基于碳的材料等,但不限于此。此外,填料的类型也没有特别限制,并且可以是各种形式,例如纤维材料如聚芳酰胺纤维、玻璃纤维或陶瓷纤维;或者由该材料形成的织造织物、非织造织物、线或绳;微粒,包括纳米颗粒;多边形或其他无定形形式。在此,作为基于碳的材料,可以例举石墨、石墨烯或碳纳米管等,或者其衍生物或异构体(例如氧化物)等。然而,可聚合组合物还可包含的组分不限于以上所述,并且根据目的,还可包含已知适用于生产所谓的工程塑料(例如聚酰亚胺、聚酰胺或聚苯乙烯)的各种单体或其他添加剂而没有限制。

[0067] 本申请还涉及通过可聚合组合物即包含式1的化合物和固化剂的可聚合组合物的反应而形成的预聚物。

[0068] 在本申请中,术语预聚物状态可意指这样的状态:其中可聚合组合物中的式1的化

合物和固化剂处于聚合一定程度的状态(例如,发生所谓的A阶段或B步骤的聚合状态),未达到完全聚合的状态,并且表现出合适的流动性例如允许加工下面将描述的复合物。在一个实例中,预聚物状态是可聚合组合物的聚合进行到一定程度的状态,并且可以是固态例如组合物在室温下的粉尘或粉末。在本申请中,术语室温是自然温度,该温度未升高或降低,并且可以意指例如约10°C至30°C、约15°C至30°C、约20°C至30°C、约25°C或23°C的温度。

[0069] 预聚物也可表现出优异的可固化性、合适的加工温度和宽的工艺窗口。

[0070] 例如,预聚物的加工温度可以为50°C至250°C、80°C至200°C或90°C至150°C。在这种情况下,预聚物的工艺窗口即预聚物的加工温度(T_p)与固化温度(T_c)之差(T_c-T_p)的绝对值可以为30°C或更大、50°C或更大、或者100°C或更大。在一个实例中,固化温度(T_c)可以高于加工温度(T_p)。这样的范围可以有利于例如在通过使用预聚物生产下述复合物的过程中确保合适的可加工性。在此,虽然工艺窗口的上限没有特别限制,但是例如加工温度(T_p)与固化温度(T_c)之差(T_c-T_p)的绝对值可以为400°C或更小、300°C或更小、或者200°C或更小。

[0071] 除上述组分之外,预聚物还可以包含任何已知的添加剂。作为这样的添加剂的实例,可以例举上述填料等,但不限于此。

[0072] 本申请还涉及复合物。复合物可以包含上述邻苯二甲腈树脂和填料。如上所述,通过本申请的式1的化合物可以实现优异的可固化性、合适的加工温度和宽的工艺窗口,因此可以容易地形成包含各种填料的具有优异物理特性的所谓的增强树脂复合物(增强聚合物复合物)。由此形成的复合物可以包含邻苯二甲腈树脂和填料,并且可以用于例如各种应用,包括耐用品如汽车、飞机或船舶等。

[0073] 填料的种类没有特别限制,并且可以考虑预期用途来适当地选择。填料的具体实例如上所述,但不限于此。

[0074] 此外,填料的比例没有特别限制,并且可以根据预期用途以适当的范围设定。

[0075] 本申请还涉及用于生产复合物的前体,其中前体可以包含例如如上所述的可聚合组合物和填料或如上所述的预聚物和填料。

[0076] 复合物可以使用前体以已知的方式制备。例如,可以通过使前体固化来形成复合物。

[0077] 在一个实例中,前体可通过加热等以熔体状态将可聚合组合物或预聚物与填料共混来制备,所述可聚合组合物通过以溶体状态将上述式1的化合物与固化剂配混而制备。例如,上述复合物可以通过将由此产生的前体模制成期望的形状,然后使其固化来制备。可聚合组合物或预聚物具有合适的加工温度和宽的工艺温度以及优异的可固化性,使得在上述过程中可以有效地进行模制和固化。

[0078] 在上述过程中,用于形成预聚物等的方法、用于通过将这样的预聚物与填料配混并对其加工和固化来生产复合物的方法等可以根据已知的方法进行。

[0079] 本申请还可涉及包含所述化合物的酞菁染料的前体、荧光增白剂的前体或照相增感剂的前体或者衍生自所述化合物的酸酐。用于使用所述化合物形成这些前体的方法或用于使用所述化合物生产酸酐的方法没有特别限制,并且可以使用能够使用邻苯二甲腈化合物生产这些前体或酸酐的所有已知方法。

[0080] 有益效果

[0081] 本申请可以提供邻苯二甲腈化合物及其用途。邻苯二甲腈化合物具有新的结构，并且可以在邻苯二甲腈化合物可以应用的已知应用中表现出优异的效果。作为这样的邻苯二甲腈化合物的用途，可以例举例如所谓的邻苯二甲腈树脂、酞菁染料、荧光增白剂、照相增感剂或酸酐的原料或前体。

附图说明

[0082] 图1示出了制备例1的化合物的NMR结果。

[0083] 图2示出了制备例2的化合物的NMR结果。

[0084] 图3示出了制备例3的化合物的NMR结果。

具体实施方式

[0085] 将通过实施例和比较例具体描述本申请的邻苯二甲腈树脂等，但是该树脂等的范围不限于以下实施例。

[0086] 1.NMR、DSC和TGA分析

[0087] 使用设备(Agilent 500MHz NMR装置)根据制造商手册(使用的溶剂:DMSO(d6)(二甲基亚砜-d6))进行NMR分析。

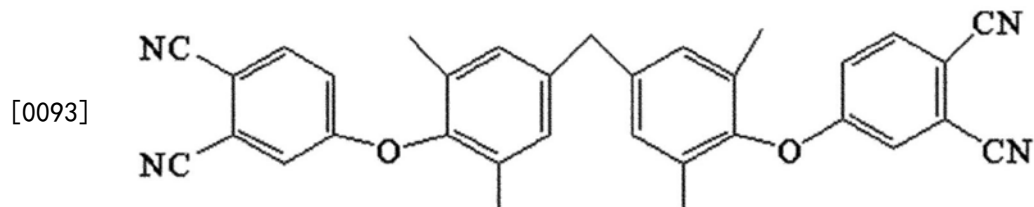
[0088] 此外,对于DSC(差示扫描量热法)分析,使用来自TA Instrument的Q20系统在N₂流气氛下在以约10°C/分钟的速率将温度从35°C升高至450°C时进行测量。

[0089] 此外,对于TGA(热重分析)分析,使用来自Mettler-Toledo的TGA e850在N₂流气氛下在以约10°C/分钟的速率将温度从25°C升高至800°C时对化合物进行测量,并在N₂流气氛下在以约10°C/分钟的速率将温度从25°C升高至900°C时对可聚合组合物进行测量。

[0090] 制备例1

[0091] 通过硝基置换反应合成下式A的化合物。将41.0g双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷(CAS号5384-21-4)和150mL DMF(二甲基甲酰胺)置于500mL烧瓶(三颈圆底烧瓶)中并在室温下进行搅拌。向混合物中添加55.4g 4-硝基邻苯二甲腈,通过进一步向其中添加50g DMF并搅拌混合物来使其溶解。向其中添加66.3g碳酸钾和50g DMF,并在搅拌下将温度升高至85°C。在反应进行约5小时之后,接着冷却至室温,将冷却的反应溶液倒入0.2N盐酸水溶液中进行中和并沉淀,并过滤沉淀物,然后用水洗涤。将过滤的产物在100°C的真空烘箱中干燥1天以除去水和残留溶剂,获得期望的化合物。所制备的化合物的NMR分析结果在图1中示出。

[0092] [式A]

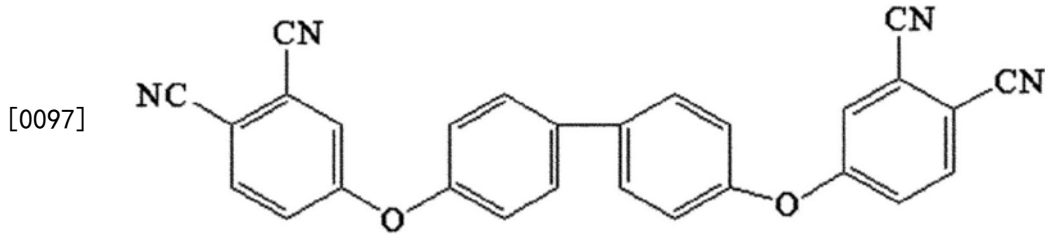


[0094] 制备例2

[0095] 也通过硝基置换反应合成下式B的化合物。将27.9g 4,4'-二羟基联苯和100mL DMF(二甲基甲酰胺)置于500mL烧瓶(三颈圆底烧瓶)中并在室温下进行搅拌。向混合物中添

加51.9g 4-硝基邻苯二甲腈,通过进一步向其中添加50g DMF并搅拌混合物来使其溶解。向其中添加62.2g碳酸钾和50g DMF,并在搅拌下将温度升高至85℃。在反应进行约5小时之后,接着冷却至室温,将冷却的反应溶液倒入0.2N盐酸水溶液中以进行中和并沉淀,并过滤沉淀物,然后用水洗涤。将过滤的产物在100℃的真空烘箱中干燥1天以除去水和残留溶剂,获得期望的化合物。所制备的化合物的NMR分析结果在图2中示出。

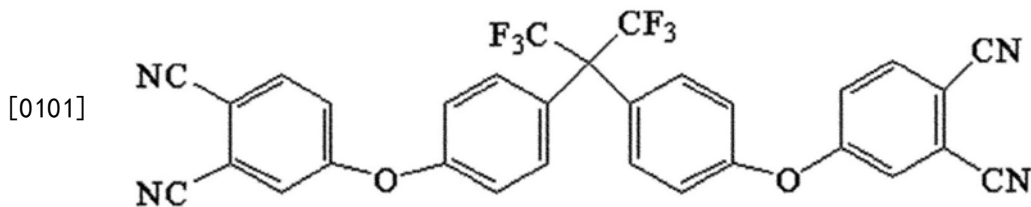
[0096] [式B]



[0098] 制备例3

[0099] 也通过硝基置换反应合成下式C的化合物。将0.4g 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷和150mL DMF(二甲基甲酰胺)置于500mL烧瓶(三颈圆底烧瓶)中并在室温下进行搅拌。向混合物中添加51.9g 4-硝基邻苯二甲腈,通过进一步向其中添加50g DMF并搅拌混合物来使其溶解。向其中添加62.2g碳酸钾和50g DMF,并在搅拌下将温度升高至85℃。在反应进行约5小时之后,接着冷却至室温,将冷却的反应溶液倒入0.2N盐酸水溶液中以进行中和并沉淀,并过滤沉淀物,然后用水洗涤。将过滤的产物在100℃的真空烘箱中干燥1天以除去水和残留溶剂,获得期望的化合物。所制备的化合物的NMR分析结果在图3中示出。

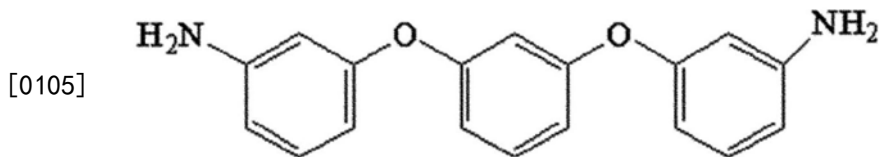
[0100] [式C]



[0102] 制备例4

[0103] 作为下式D的化合物(m-APB),购买并使用来自TCI的产品而无需进一步纯化。

[0104] [式D]



[0106] 制备例1至3的化合物的物理特性如熔化温度(Tm)概述于下表1中。

[0107] [表1]

[0108]

	Tm(单位:℃)	800℃下的剩余物(单位:%)
制备例1	193	73
制备例2	235	1.1
制备例3	183	0.5

[0109] 实施例1

[0110] 通过将固化剂(制备例4的化合物)和4g制备例1中合成的式A的化合物配混使得每摩尔式A的化合物存在12摩尔固化剂来制备可聚合组合物。可以在约200℃下使混合物熔化并快速冷却5分钟来制备前体(预浸料)。

[0111] 比较例1

[0112] 以与实施例1中相同的方式制备可聚合组合物,不同之处在于使用制备例2中的式B的化合物代替制备例1中合成的式A的化合物,并评估物理特性。

[0113] 比较例2

[0114] 以与实施例1中相同的方式制备可聚合组合物,不同之处在于使用制备例3中的式C的化合物代替制备例1中合成的式A的化合物,并评估物理特性。

[0115] 上述实施例1以及比较例1和2的物理特性测量结果概述于下表2中。

[0116] [表2]

	T_m (单位: °C)	放热起始温度 (单位: °C)	工艺窗口 (单位: °C)	900℃下的剩余物 (单位: %)
[0117] 实施例 1	186	296	110	75
比较例 1	233	263	30	64
比较例 2	230	280	70	52

[0118] 由表1和2的结果可以确定,本申请的特定式的化合物表现出低的加工温度(熔化温度, T_m)和合适的起始温度以及宽的工艺窗口,并且可以看出,该化合物具有优异的耐热性。

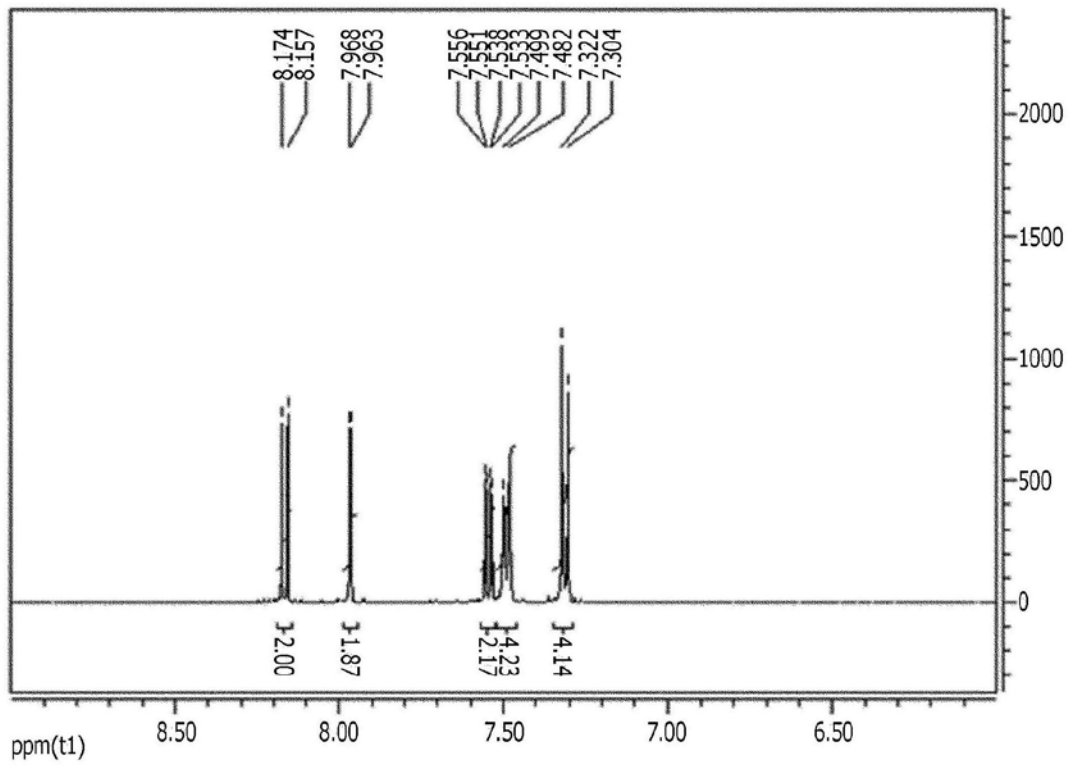


图3