



(21)申請案號：112129841

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : **C07D207/452(2006.01)**

(71)申請人：士峰科技股份有限公司 (中華民國) SHIFENG TECHNOLOGY CO., LTD. (TW)
臺南市安南區科技一路 20 號

(72)發明人：王品棠 WANG, PIN-TANG (TW) ; 李翔源 LI, XIANG-YUAN (TW) ; 古育承 GU, YU-CHENG (TW)

(74)代理人：呂長霖

(56)參考文獻：

TW 201331196A

CN 107089956A

JP H07-2767A

US 2018/0134657A1

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 17 頁

(54)名稱

雙馬來醯亞胺單體及其製備方法

(57)摘要

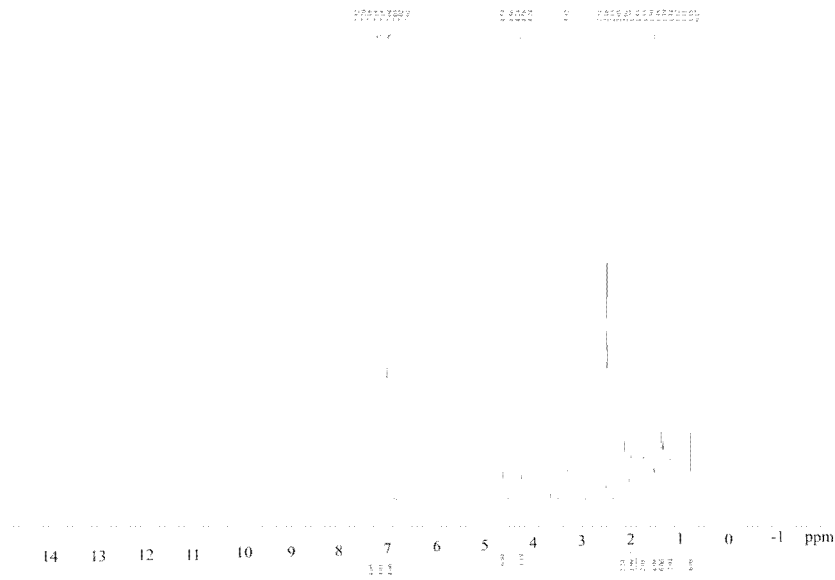
本發明提供一種雙馬來醯亞胺單體及其製備方法。該雙馬來醯亞胺單體的結構如式(I)所示，包含氫化雙酚 A 所構成的中心基團連接兩個馬來醯亞胺基團。該雙馬來醯亞胺單體的製備方法包含步驟：以氫化雙酚 A 為一起始反應物，在高於室溫下和 4-氟硝基苯進行醚化反應和氫化反應之後，形成一種二胺化合物，以及將該二胺化合物與馬來酸酐進行一第一合成反應，以獲得該雙馬來醯亞胺單體。該雙馬來醯亞胺單體的另一種製備方法包含步驟：以氫化雙酚 A 為一起始反應物，在高於室溫下和 N-(4-氟苯基)馬來醯亞胺進行一第二合成反應，以獲得該雙馬來醯亞胺單體。

A bismaleimide monomer and a method of preparing the bismaleimide monomer are provided. The bismaleimide monomer has a chemical structure as shown in formula (I), comprising hydrogenated bisphenol A as a core group connecting two maleimide groups. The method of preparing the bismaleimide monomer comprises steps of: using a hydrogenated bisphenol A as an initial reactant to carry out an etherification and a hydrogenation reaction with 4-fluoronitrobenzol at a temperature higher than room temperature to form a diamine compound; and carrying out a first synthesis reaction by using the diamine compound and maleic anhydride to obtain the bismaleimide monomer. Another method of preparing the bismaleimide monomer comprises steps of: using a hydrogenated bisphenol A as an initial reactant to carry out a second synthesis reaction with N-(4-fluorophenyl)maleimide at a temperature higher than room temperature to obtain the bismaleimide monomer.

指定代表圖：

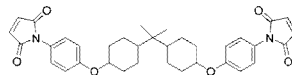
I854775

TW I854775 B



【第 1 圖】

特徵化學式：





公告本

I854775

【發明摘要】

【中文發明名稱】 雙馬來醯亞胺單體及其製備方法

【英文發明名稱】 BISMALIMIDE MONOMER AND METHOD OF

PREPARING THE SAME

【中文】

本發明提供一種雙馬來醯亞胺單體及其製備方法。該雙馬來醯亞胺單體的結構如式(I)所示，包含氫化雙酚A所構成的中心基團連接兩個馬來醯亞胺基團。該雙馬來醯亞胺單體的製備方法包含步驟：以氫化雙酚A為一起始反應物，在高於室溫下和4-氟硝基苯進行醚化反應和氫化反應之後，形成一種二胺化合物，以及將該二胺化合物與馬來酸酐進行一第一合成反應，以獲得該雙馬來醯亞胺單體。該雙馬來醯亞胺單體的另一種製備方法包含步驟：以氫化雙酚A為一起始反應物，在高於室溫下和N-(4-氟苯基)馬來醯亞胺進行一第二合成反應，以獲得該雙馬來醯亞胺單體。

【英文】

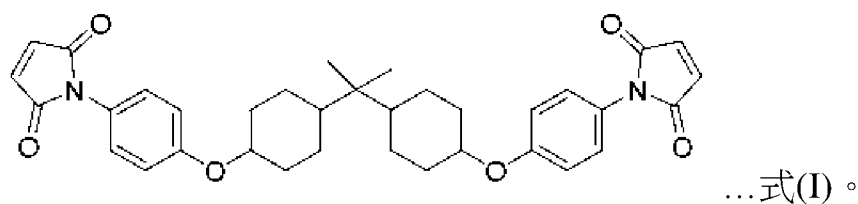
A bismaleimide monomer and a method of preparing the bismaleimide monomer are provided. The bismaleimide monomer has a chemical structure as shown in formula (I), comprising hydrogenated bisphenol A as a core group connecting two maleimide groups. The method of preparing the bismaleimide monomer comprises steps of: using a hydrogenated bisphenol A as an initial reactant to carry out an etherification and a hydrogenation reaction with 4-fluoronitrobenzol at a temperature higher than room

temperature to form a diamine compound; and carrying out a first synthesis reaction by using the diamine compound and maleic anhydride to obtain the bismaleimide monomer. Another method of preparing the bismaleimide monomer comprises steps of: using a hydrogenated bisphenol A as an initial reactant to carry out a second synthesis reaction with N-(4-fluorophenyl)maleimide at a temperature higher than room temperature to obtain the bismaleimide monomer.

【指定代表圖】 第1图

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 雙馬來醯亞胺單體及其製備方法

【英文發明名稱】 BISMALEIMIDE MONOMER AND METHOD OF

PREPARING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種雙馬來醯亞胺單體及其製備方法，特別是關於一種具有氫化雙酚A所構成的中心基團的雙馬來醯亞胺單體及其製備方法。

【先前技術】

【0002】 雙馬來醯亞胺高分子具有優異的耐熱性、耐水性、機械特性以及耐化性等，同時還有較佳的電氣特性，因上述特性使得雙馬來醯亞胺高分子常用於當作傳統電路基板材料做使用。隨著當前市場電子產品要求具有高頻化以及薄型化等方向發展，因此對基板材料性能也提出了更低介電常數、低介電損耗及較佳耐熱性質的要求。

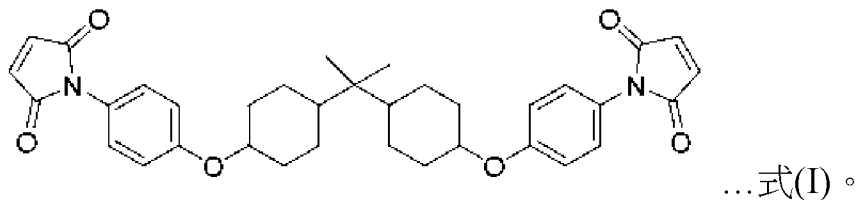
【0003】 為了滿足上述提及基板材料具低介電常數以及低介電損耗，常用方式有以下幾種：(1) 導入含氟元素之單體、(2) 導入佔有較大空間體積之官能基、(3) 導入長碳鏈結構等方式為最常使用。上述幾種方式皆存在一些問題，如含氟化合物對環境不友善，導入大空間體積之官能基以及長碳鏈結構則會耐熱性(Tg)有顯著變差之問題。

【0004】 故，有必要提供一種雙馬來醯亞胺單體及其製備方法，以解決習用技術中所存在的問題。

【發明內容】

【0005】本發明之主要目的在於提供一種雙馬來醯亞胺單體及其製備方法，可獲得具有氫化雙酚A所構成的中心基團的雙馬來醯亞胺單體。該雙馬來醯亞胺單體結構中不含氟及苯環等基團，可用來合成雙馬來醯亞胺高分子，所獲得的該雙馬來醯亞胺高分子具有低介電性，同時可保有較佳的Tg點，在甲苯溶劑中具有優異的溶解度，即使在常溫環境下也具有可溶解性。此外，該雙馬來醯亞胺單體的製造方法簡單，產率為70%以上。

【0006】為達上述之目的，本發明的一實施例提供一種雙馬來醯亞胺單體，其具有如下式(I)的結構：

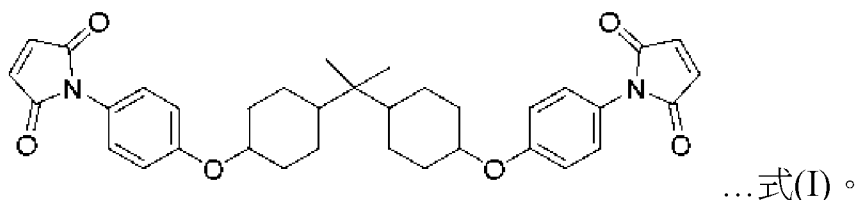


【0007】本發明的另一實施例提供一種雙馬來醯亞胺單體的製備方法，該方法包含下列步驟：

【0008】以氫化雙酚A為一起始反應物，在高於室溫下和4-氟硝基苯進行一醚化反應，以形成一中間產物；

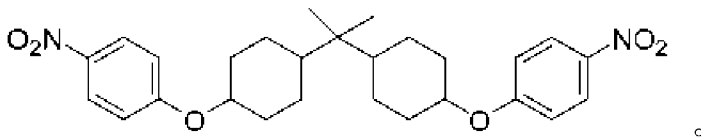
【0009】對該中間產物進行一氫化反應，以獲得一二胺化合物；以及

【0010】以該二胺化合物與馬來酸酐進行一第一合成反應，以獲得一雙馬來醯亞胺單體，其中該雙馬來醯亞胺單體具有如下式(I)的結構：

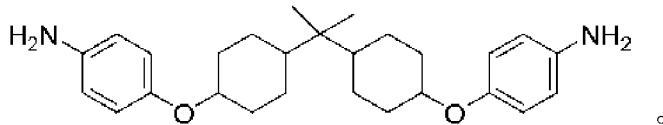


【0011】在本發明的一實施例中，在該步驟(1)中，在溫度80-140°C進行該醚化反應。

【0012】 在本發明的一實施例中，在該步驟(1)中，該中間產物包含



【0013】 在本發明的一實施例中，在該步驟(2)中，該二胺化合物包含

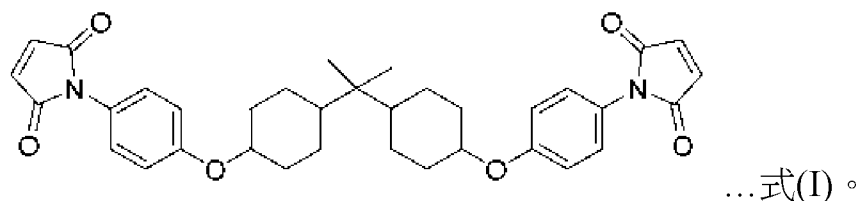


【0014】 在本發明的一實施例中，在該步驟(2)中，以Pd/C為一催化劑，在60-100°C的溫度進行該氫化反應。

【0015】 在本發明的一實施例中，在該步驟(3)中，在溫度40-80°C進行反應。

【0016】 本發明的再一實施例提供一種雙馬來醯亞胺單體的製備方法，該製備方法包含下列步驟：

以氫化雙酚A為一起始反應物，在高於室溫下和N-(4-氟苯基)馬來醯亞胺進行一第二以氫化雙酚A為一起始反應物，在高於室溫下和N-(4-氟苯基)馬來醯亞胺進行一第二合成反應，以獲得一雙馬來醯亞胺單體，其中該雙馬來醯亞胺單體具有如下式(I)的結構：



【0017】 在本發明的一實施例中，該第二合成反應在氮氣中溫度80-140°C下進行。

【圖式簡單說明】

【0018】

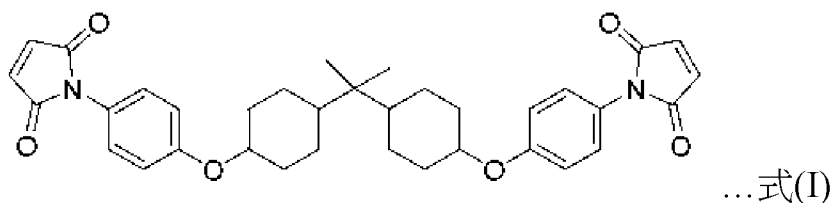
第1圖：本發明一實施例的雙馬來醯亞胺單體的核磁共振 ($^1\text{H NMR}$)

圖譜。

【實施方式】

【0019】 為了讓本發明之上述及其他目的、特徵、優點能更明顯易懂，下文將特舉本發明較佳實施例，作詳細說明如下。本發明所提到的單數形式“一”、“一個”和“所述”包括複數引用，除非上下文另有明確規定。例如，術語“一化合物”或“至少一種化合物”可以包括多個化合物，包括其混合物；本發明文中提及的「%」若無特定說明皆指「重量百分比 (wt%)」；數值範圍（如10%~11%的A）若無特定說明皆包含上、下限值（即 $10\% \leq A \leq 11\%$ ）；數值範圍若未界定下限值（如低於0.2%的B，或0.2%以下的B），則皆指其下限值可能為0（即 $0\% \leq B \leq 0.2\%$ ）；各成份的「重量百分比」之比例關係亦可置換為「重量份」的比例關係。上述用語是用以說明及理解本發明，而非用以限制本發明。

【0020】 本發明的一實施例提供一種雙馬來醯亞胺單體，該雙馬來醯亞胺單體的主要結構包含氫化雙酚A所構成的中心基團，以及以醚鏈連接在該中心基團的兩個馬來醯亞胺基團，其結構如下式(I)所示：



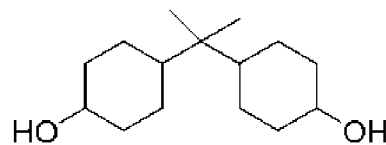
【0021】 本發明的另一實施例提供上述雙馬來醯亞胺單體的製備方法，其主要包含步驟：（S1）以氫化雙酚A為一起始反應物，在高溫下和4-氟硝基苯進行一醚化反應，以形成一中間產物；（S2）對該中間產物進行一氫化反應，以獲得一二胺化合物；以及（S3）以該二胺化合物與馬來酸酐進行一第一合成反應，以獲得上述式(I)所示的雙馬來醯亞胺單體。

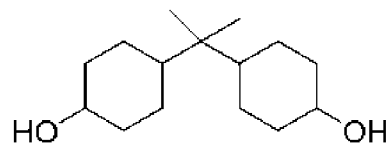
【0022】本發明將於下文逐一詳細說明上述各步驟的實施細節及其原理。

【0023】本發明一實施例之雙馬來醯亞胺單體的製備方法首先是：

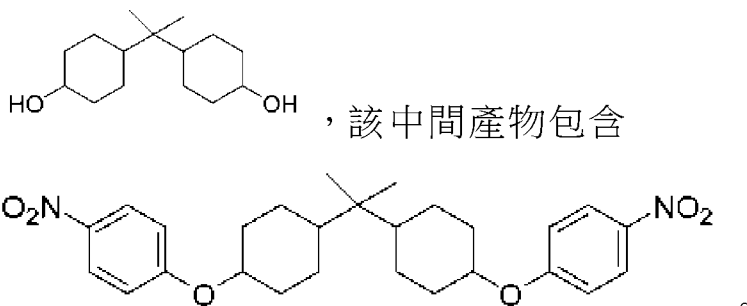
(S1) 以氫化雙酚A為一起始反應物，在高於室溫下和4-氟硝基苯

()進行一醚化反應，以形成一中間產物。在本步驟中，該氫化雙



酚A的主要結構為，但不限於此，也可以是其衍生物。例如，該氫化雙酚A的六元環上可帶有烷基，但不帶有鹵基，如氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)等基團。在一實施例中，該醚化反應可在溫度80-140°C下進行，可例如80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C或140°C，但不限於此，也可以是80-140°C之間為整數或不為整數的其他溫度。較佳地，該醚化反應中使用的溶劑可例如是二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基甲醯胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亞砷(DMSO)等。

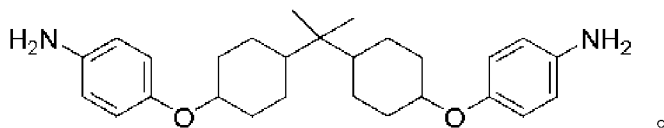
【0024】在本發明的一實施例中，當該氫化雙酚A為



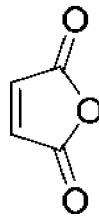
【0025】本發明一實施例之雙馬來醯亞胺單體的製備方法接著是：

(S2) 對該中間產物進行一氫化反應，以獲得一二胺化合物。在本步驟中，

該氫化反應以 Pd/C 為一催化劑，在 60-100°C 的溫度下進行，可例如 60°C、70°C、80°C、90°C 或 100°C，但不限於此，也可以是 60-100°C 之間為整數或不為整數的其他溫度。較佳地，該氫化反應中使用的溶劑可例如是乙醇(EtOH)、四氫呋喃(THF)、二甲基甲醯胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)。在一實施例中，該二胺化合物包含

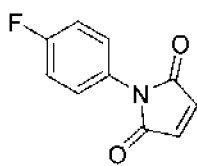


【0026】本發明一實施例之雙馬來醯亞胺單體的製備方法接著是：

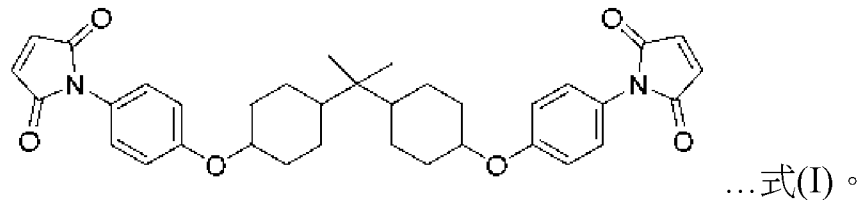


(S3) 以該二胺化合物與馬來酸酐()進行一第一合成反應，以獲得上述式(I)所示的雙馬來醯亞胺單體。在本步驟中，在溫度40-80°C進行該第一合成反應，可例如40°C、50°C、60°C、70°C或80°C，但不限於此，也可以是40-80°C之間為整數或不為整數的其他溫度。較佳地，該第一合成反應中使用的溶劑可例如是丙酮(Acetone)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基甲醯胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等。

【0027】本發明的再一實施例提供一種雙馬來醯亞胺單體的製備方法，主要包含步驟：(P1) 以氫化雙酚A為一起始反應物，在高於室溫下和



N-(4-氟苯基)馬來醯亞胺()進行一第二合成反應，以獲得如上所述的該雙馬來醯亞胺單體，該雙馬來醯亞胺單體具有如下式(I)的結構：

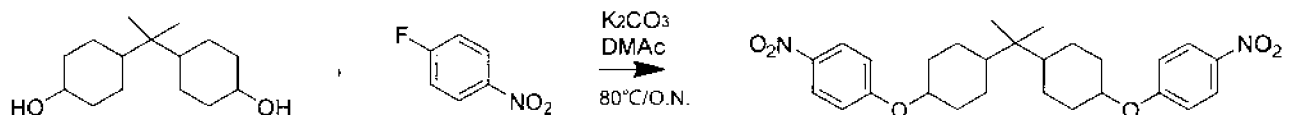


【0028】 在本發明的一實施例中，該第二合成反應在氮氣中溫度80-140°C下進行，可例如80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C或140°C，但不限於此，也可以是80-140°C之間為整數或不為整數的其他溫度。較佳地，該第二合成反應中使用的溶劑可例如是二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亞砜(DMSO)等。

【0029】 為使本發明之雙馬來醯亞胺單體，及其製備方法更明確且易於了解，請參考下述實際操作流程，但其並非用以限制本發明之雙馬來醯亞胺單體的結構及其製備方法中所包含的各個步驟。

【0030】 實驗1：酰化反應合成中間產物

【0031】 反應式如下：



【0032】 1. 將393克的氫化雙酚A(HBPA)、484.44克的4-氟硝基苯(4-Fluornitrobenzol)與2.95公升的二甲基乙醯胺(DMAc)依序加入玻璃反應釜中通氮氣下攪拌至全溶。

【0033】 2. 加入677.86克的K₂CO₃後，保持溫度80°C進行反應整夜。

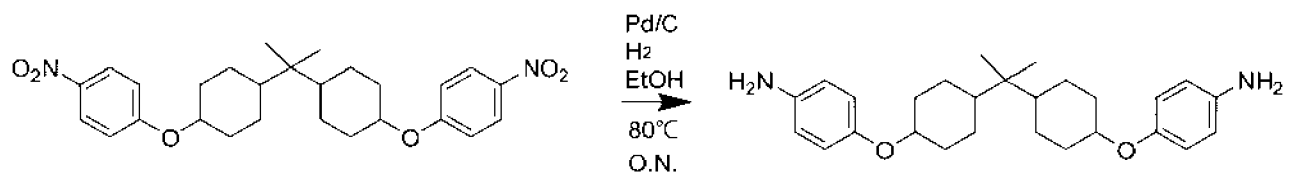
【0034】 3. 冷卻至室溫後取15公升純水投入反應液中進行析出、攪拌。

【0035】 4. 過濾上述反應液，取固體投入甲醇中進行再結晶，然後過濾取出結晶，將得到的固體用真空烘箱進行乾燥，最終可得亮黃色晶體，產率為75.54%。對該亮黃色晶體進行核磁共振分析獲得以下檢測結果：

【0036】 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.17(t, 4H, ArH), 7.14(d, 4H, ArH), 4.80(s, 0.75H, =CH/cis), 4.44(m, 1.25H, =CH/trans), 2.21(d, 2.5H, =CH₂/cis), 1.99(d, 1.5H, =CH₂/trans), 1.74(d, 2H, =CH), 1.34(m, 12H, =CH₂), 0.75(t, =CH₃).

【0037】 實驗2：氫化反應生成二胺化合物

【0038】 反應式如下：



【0039】 1. 取上述實驗1所得的600克的中間產物裝入反應瓶內，再加入48克10% Pd/C、6公升乙醇進行攪拌均勻。

【0040】 2. 將反應系統升溫至80°C，取373.44克水合聯氨(Hydrazine monohydrate)逐步緩慢進行滴加，待滴加完後保持溫度在迴流狀態下持續反應至反應結束。

【0041】 3. 反應液降至室溫後，在反應液中加入6公升四氫呋喃(THF)，攪拌後進行過濾。

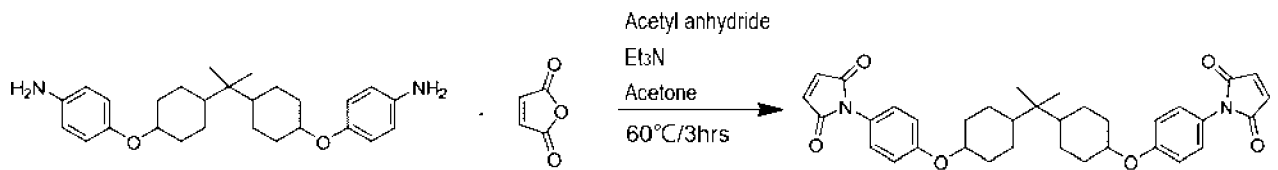
【0042】 4. 取濾液進行減壓濃縮大致除去THF後，再將此濃縮液投入12公升純水中進行攪拌、過濾，並以純水對取得的固體進行淋洗。

【0043】 5. 將得到的固體用真空烘箱進行乾燥，最終可得米白色固體，產率為82.12%。對該米白色固體產物進行核磁共振分析獲得以下檢測結果：

【0044】 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 6.64(t, 4H, ArH), 6.48(t, 4H, ArH), 4.57(s, 4H, =NH₂), 4.27 (s, 0.72H, =CH/cis), 3.88(m, 1.28H, =CH/trans), 2.04(d, 2.5H, =CH₂/cis), 1.92(d, 1.5H, =CH₂/trans), 1.67(d, 2H, =CH), 1.25(m, 12H, =CH₂), 0.73(t, 6H, =CH₃).

【0045】 實驗3：合成雙馬來醯亞胺單體

【0046】 反應式如下：



【0047】 1. 取實驗3所得的600克的二胺化合物裝入反應瓶內，加入966毫升丙酮並攪拌均勻至溶解（A液）。

【0048】 2. 取164.38克馬來酸酐(Maleic anhydride)裝入燒杯內，加入644毫升丙酮並攪拌均勻至溶解（B液）。

【0049】 3. 將上述步驟2中的B液緩慢滴加入步驟1所製備的A液中，滴加完成後再升溫至40°C並保持溫度反應3小時。

【0050】 4. 取15.42克三乙胺、312克醋酸酐，以及28.35克四水醋酸錳分批投入反應液中，投完後升溫至60°C並保持溫度反應3小時。

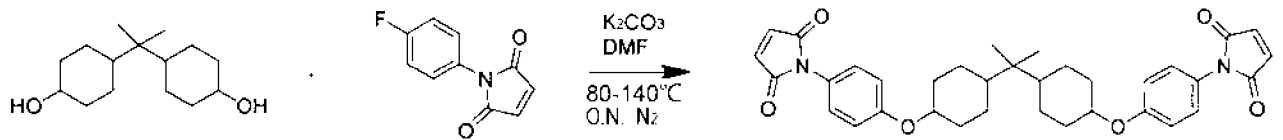
【0051】 5. 將反應液降至室溫後，投入4.5公升甲醇於反應液中進行攪拌、過濾並淋洗。

【0052】 6. 將得到的固體用真空烘箱進行乾燥，最終可得米黃色固體，產率為70%。對該米黃色固體產物進行核磁共振分析獲得如第1圖所示的檢測結果：

【0053】 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.19(t, 4H, ArH), 7.14(d, 4H, ArH), 7.01(d, 4H, malecimide-CH), 4.63 (s, 0.9H, =CH/cis), 4.25(m, 1.1H, =CH/trans), 2.13(d, 2H, =CH₂/cis), 2.00(d, 2H, =CH₂/trans), 1.74(d, 2H, =CH), 1.38(m, 12H, =CH₂), 0.77(s, 6H, =CH₃).

【0054】 實驗4：雙馬來醯亞胺單體的另一種製備方法

【0055】 反應式如下：



【0056】 1. 100克HBPA、166.99克N-(4-氟苯基)馬來醯亞胺 (N-(4-fluorophenyl)maleimide)與750毫升DMF依序投入玻璃反應釜中通氮氣下攪拌至全溶。

【0057】 2. 在步驟1的混合液中再加入143.74克的K₂CO₃，接著保持溫度於80°C進行反應過夜。

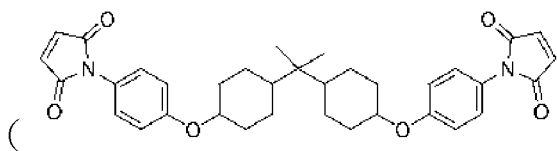
【0058】 3. 將反應液冷卻至室溫後，加入50%甲醇水(2.25L)進行析出攪拌並過濾，以甲醇淋洗析出的固體。

【0059】 4. 將得到的固體用真空烘箱進行乾燥，最終可得到米黃色固體，產率為80%。對該米黃色固體產物進行核磁共振分析獲得以下檢測結果(第1圖)：

【0060】 ¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 7.19(t, 4H, ArH), 7.14(d, 4H, ArH), 7.01(d, 4H, maleimide-CH), 4.63 (s, 0.9H, =CH/cis), 4.25(m, 1.1H, =CH/trans), 2.13(d, 2H, =CH₂/cis), 2.00(d, 2H, =CH₂/trans), 1.74(d, 2H, =CH), 1.38(m, 12H, =CH₂), 0.77(s, 6H, =CH₃).

【0061】 實驗5：各種雙馬來醯亞胺高分子的基礎性質的比較

【0062】 將本發明的雙馬來醯亞胺單體

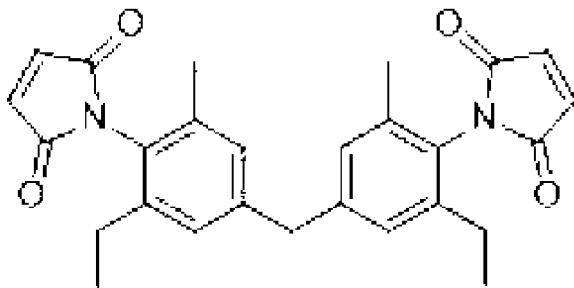


() 合成高分子後，和其他已公開的雙馬來醯亞胺高分子(對比例1-4)的物理特性比較如下表1。

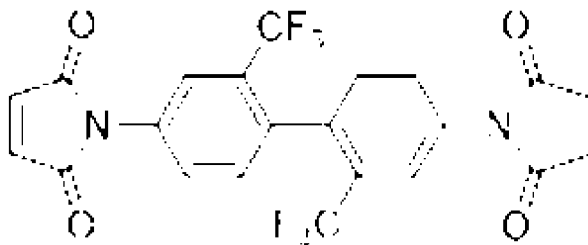
【0063】 表1

測試項目	本發明實施例	對比例1	對比例2	對比例3	對比例4
Tg(°C)	176	204	181	215	42
Dk(10GHz)	2.5	3.3	2.5	2.71	2.4
Df(10GHz)	0.0021	0.02	0.0022	0.0041	0.0023
甲苯溶解度	O	X	△	X	O
吸水率(%)	0.13	0.33	0.15	0.23	0.14

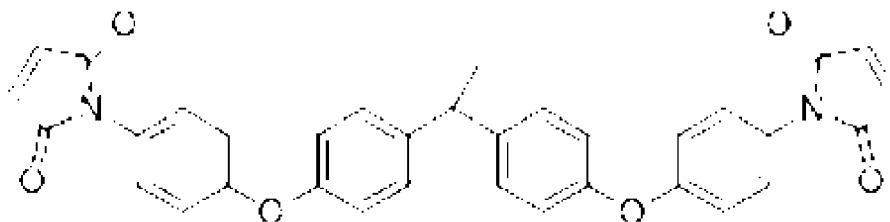
【0064】 對比例1：



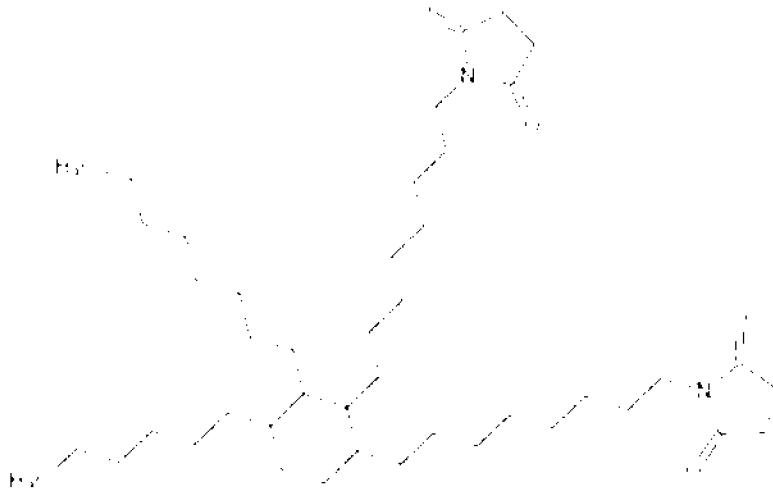
【0065】 對比例2：



【0066】 對比例3：



【0067】 對比例4：

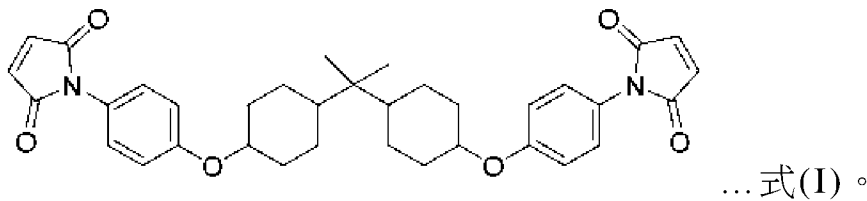


【0068】 從表1可知，本發明的雙馬來醯亞胺單體合成的高分子與對比例1-4中具有多苯環結構之雙馬來醯亞胺高分子相比，本發明單體所合成的雙馬來醯亞胺高分子在甲苯溶劑中具有較優異的溶解度，特別是在常溫環境下即具有可溶解性。介電特性項目的數據則可明顯得知，本發明的雙馬來醯亞胺高分子表現性能與對比例2（含氟結構）相當，因此可有效取代含氟之雙馬來醯亞胺高分子來達成低介電特性的目的。此外，在不含有氟的雙馬來醯亞胺高分子中，低介電特性需要為長碳鏈的核心結構，且不含有苯環等剛性基團，此等結構雖可達到降低介電特性目的，但同時也導致Tg點過低，限制了這些高分子在半導體上的應用。反之，使用本發明之雙馬來醯亞胺單體所聚合成之雙馬來醯亞胺高分子則可保有較佳的Tg點。

【0069】 雖然本發明已以較佳實施例揭露，然其並非用以限制本發明，任何熟習此項技藝之人士，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種更動與修飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

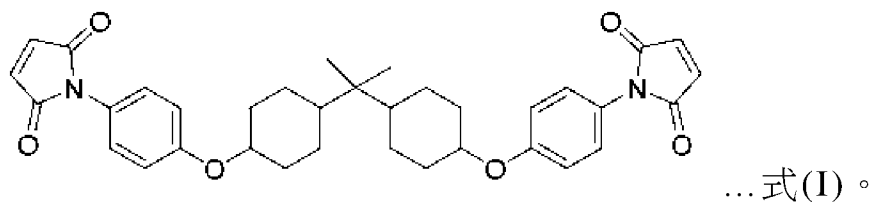
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種雙馬來醯亞胺單體，其具有如下式(I)的結構：



【請求項2】 一種雙馬來醯亞胺單體的製備方法，包含下列步驟：

- (1) 以氫化雙酚 A 為一起始反應物，在高於室溫下和 4-氟硝基苯進行一醚化反應，以形成一中間產物；
- (2) 對該中間產物進行一氫化反應，以獲得一二胺化合物；以及
- (3) 以該二胺化合物與馬來酸酐進行一第一合成反應，以獲得一雙馬來醯亞胺單體，其中該雙馬來醯亞胺單體具有如下式(I)的結構：



【請求項3】 如請求項 2 所述的雙馬來醯亞胺單體的製備方法，其中在該步驟(1)中，在溫度 80-140°C 進行該醚化反應。

【請求項4】 如請求項 2 所述的雙馬來醯亞胺單體的製備方法，其中在

該步驟(1)中，該中間產物包含 。

【請求項5】 如請求項 2 所述的雙馬來醯亞胺單體的製備方法，其中在

該步驟(2)中，該二胺化合物包含 。

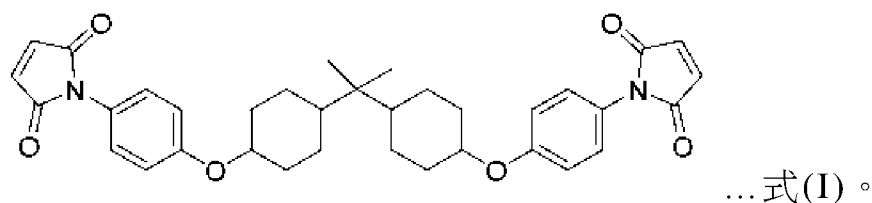
【請求項6】 如請求項 2 所述的雙馬來醯亞胺單體的製備方法，其中在

該步驟(2)中，以 Pd/C 為一催化劑，在 60-100°C 的溫度進行該氫化反應。

【請求項7】 如請求項 2 所述的雙馬來醯亞胺單體的製備方法，其中在該步驟(3)中，在溫度 40-80°C 進行該第一合成反應。

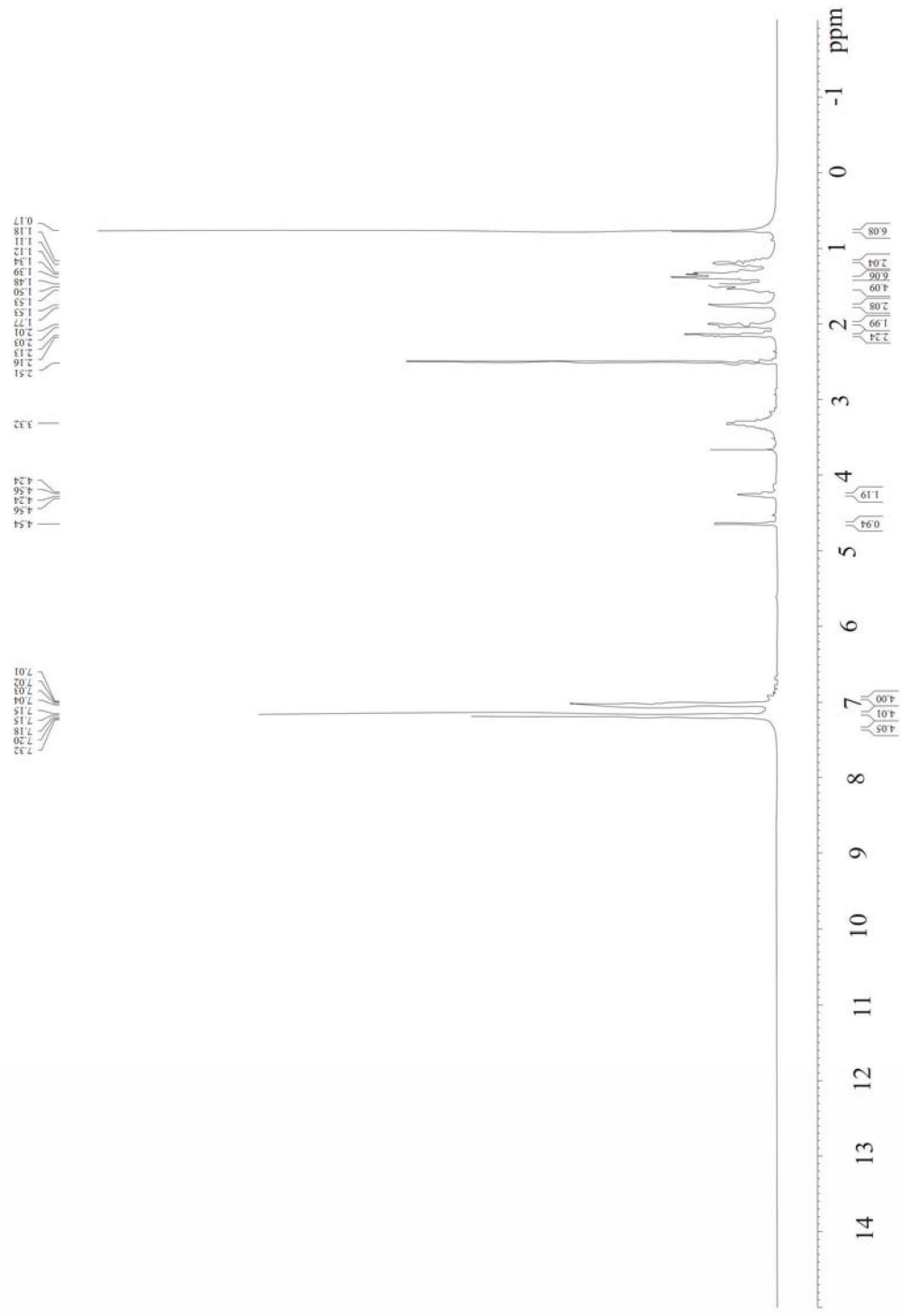
【請求項8】 一種雙馬來醯亞胺單體的製備方法，包含下列步驟：

以氫化雙酚 A 為一起始反應物，在高於室溫下和 N-(4-氟苯基)馬來醯亞胺進行一第二合成反應，以獲得一雙馬來醯亞胺單體，其中該雙馬來醯亞胺單體具有如下式(I)的結構：



【請求項9】 如請求項8所述的雙馬來醯亞胺單體的製備方法，其中該第二合成反應在氮氣中溫度80-140°C下進行。

【發明圖式】



【第 1 圖】