



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103459366 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201280015689. 4

代理人 白丽 陈建全

(22) 申请日 2012. 03. 23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011-074662 2011. 03. 30 JP

2011-074663 2011. 03. 30 JP

C07C 217/28 (2006. 01)

C07C 213/02 (2006. 01)

C07C 233/20 (2006. 01)

C08F 20/58 (2006. 01)

C08G 59/50 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 09. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2012/057506 2012. 03. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02012/133182 JA 2012. 10. 04

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 天生聪仁 北川浩隆

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

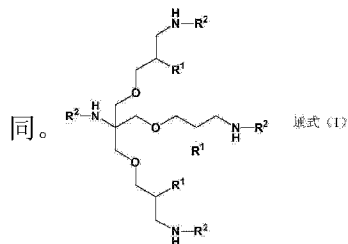
权利要求书1页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

聚醚化合物、使用了该聚醚化合物的固化剂以及该聚醚化合物的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供作为固化剂等有用的聚醚化合物、使用了该化合物的固化剂及该化合物的制造方法。本发明的聚醚化合物的特征在于，由下述通式(1)表示，式中，R<sup>1</sup>表示氢原子或甲基，R<sup>2</sup>表示氢原子或 -C(=O)-C(R<sup>3</sup>)=CH<sub>2</sub>，R<sup>3</sup>表示氢原子或甲基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及 R<sup>3</sup>可分别彼此相同也可不同。



1. 一种聚醚化合物,其特征在于,由下述通式(1)表示,



式中, R<sup>1</sup> 表示氢原子或甲基, R<sup>2</sup> 表示氢原子或 -C(=O)-C(R<sup>3</sup>)=CH<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> 表示氢原子或甲基, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 可分别彼此相同也可不同。

2. 根据权利要求 1 所述的聚醚化合物,其中,所述通式(1)中, R<sup>2</sup> 表示氢原子。

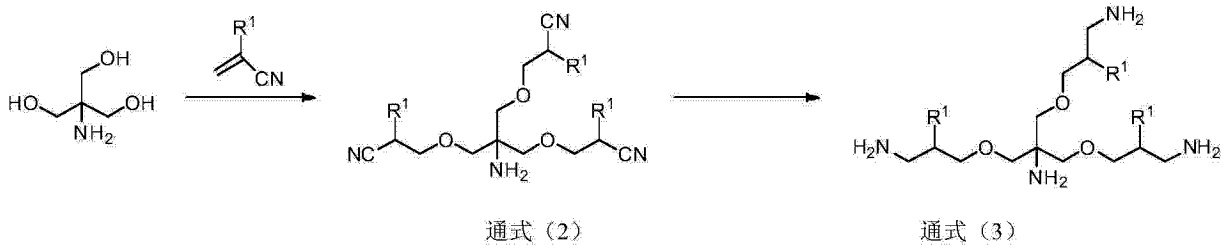
3. 根据权利要求 1 所述的聚醚化合物,其中,所述通式(1)中, R<sup>1</sup> 表示氢原子, R<sup>2</sup> 表示 -C(=O)-C(R<sup>3</sup>)=CH<sub>2</sub>。

4. 一种固化剂,其特征在于,使用了权利要求 1 ~ 3 任一项所述的聚醚化合物。

5. 一种下述通式(3)所示的聚醚化合物的制造方法,其特征在于,包含以下工序:

使三(羟基甲基)氨基甲烷与丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈发生反应而获得下述通式(2)所示的化合物的工序 ;和

将该通式(2)所示化合物还原的工序,



式中, R<sup>1</sup> 表示氢原子或甲基, R<sup>1</sup> 可分别彼此相同也可不同。

## 聚醚化合物、使用了该聚醚化合物的固化剂以及该聚醚化合物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚醚化合物、使用了该聚醚化合物的固化剂以及该聚醚化合物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 通过赋予热或光等能量进行聚合、固化的聚合性化合物作为各种聚合物或固化性树脂组合物的原料而被广泛利用于涂覆材料、涂料、印刷油墨、粘接剂、抗蚀材料等工业用途中。

[0003] 例如，环氧树脂(环氧化合物)由于其优异的特性和多样性，在土木建筑用粘接剂、半导体用密封剂、印刷电路板或高压电力用铸模机器用等的绝缘材料、锅炉用或汽车用等涂料等各种领域中被加以利用。

[0004] 通过利用聚合性化合物，可以提高所得成形体(固化物)的特性。例如，在使用配合有通过热发生固化的聚合性化合物的油墨或涂料形成图像后进行加热，使该化合物聚合而制成固化膜，由此可制作耐候性或耐久性优异的图像。

[0005] 聚合性化合物的固化可通过将固化剂与聚合性化合物一起并用来进行。作为固化剂，例如可举出 N, N- 亚甲基双丙烯酰胺等含丙烯酰胺基的聚合性化合物(参照非专利文献 1)。

[0006] 另外，环氧化合物的固化中使用的固化剂根据用途有多种多样。例如，作为加聚型的固化剂，可举出脂肪族多胺、脂环式多胺、芳香族多胺等多胺化合物(参照非专利文献 2)。

[0007] 特别是脂肪族多胺由于固化性高，因此作为常温固化型的固化剂使用。使用脂肪族多胺获得的固化物的机械物性优异，粘接性或耐化学试剂性也优异。作为这种脂肪族多胺，可举出二乙撑三胺、三乙撑四胺、三甲基六亚甲基二胺、2- 甲基五亚甲基二胺等。

[0008] 另一方面，期待开发出使用了新型化合物的新型固化剂。

[0009] 现有技术文献

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献 1 : 架橋剤ハンドブック(交联剂手册)、山下晋三、金子东助编、大成社发行

[0012] 非专利文献 2 : エポキシ樹脂技術協会(环氧树脂技术协会)编，総説エポキシ樹脂(总说环氧树脂)第 1 卷基础编 I, 环氧树脂技术协会, 123 ~ 146 页(2003 年)

### 发明内容

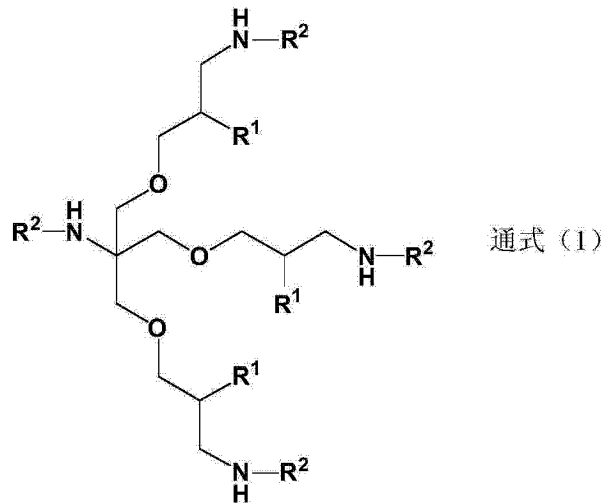
[0013] 发明要解决的课题

[0014] 本发明的课题在于提供作为固化剂等有用的聚醚化合物、使用了该化合物的固化剂及该化合物的制造方法。更具体地说，本发明的课题在于提供新型的多胺化合物、使用了该化合物的环氧固化剂及该化合物的制造方法。另外，本发明的课题在于提供新型的聚合

性化合物(多官能性化合物)及使用了该化合物的固化剂。

[0015] 可解决上述课题的本发明的聚醚化合物的特征在于,由下述表示。

[0016]



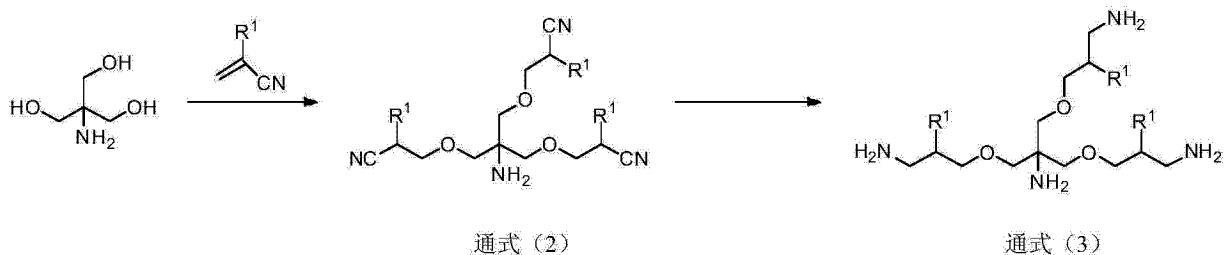
[0017] (式中,  $R^1$  表示氢原子或甲基,  $R^2$  表示氢原子或  $-C(=O)-C(R^3)=CH_2$ 。  $R^3$  表示氢原子或甲基。  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  可分别彼此相同也可不同。)

[0018] 本发明中优选的实施方式是,所述通式(1)中  $R^2$  表示氢原子,或者  $R^1$  表示氢原子且  $R^2$  表示  $-C(=O)-C(R^3)=CH_2$ 。

[0019] 本发明还包含以使用上述聚醚化合物为特征的固化剂。

[0020] 另外,本发明还包含下述通式(3)所示的聚醚化合物的制造方法,其特征在于,包含以下工序:使三(羟基甲基)氨基甲烷与丙烯腈和/或甲基丙烯腈发生反应而获得下述通式(2)所示的化合物的工序;和将该通式(2)所示的化合物还原的工序。

[0021]



[0022] (式中,  $R^1$  表示氢原子或甲基。  $R^1$  可分别彼此相同也可不同。)

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明,可以提供具有优异的聚合能力和/或固化能力的聚醚化合物。

#### 附图说明

[0025] 图1为实施例1中合成的多胺化合物(1)的<sup>1</sup>H-NMR光谱的图表图。

[0026] 图2为实施例1中合成的多胺化合物(1)的<sup>13</sup>C-NMR光谱的图表图。

[0027] 图3为实施例1中合成的多胺化合物(1)的红外吸收光谱的图表图。

[0028] 图4为表示实施例3中合成的多官能性化合物(1a)的<sup>1</sup>H-NMR光谱的图。

[0029] 图5为表示实施例3中合成的多官能性化合物(1a)的<sup>13</sup>C-NMR光谱的图。

[0030] 图6为表示实施例3中合成的多官能性化合物(1a)的红外吸收光谱的图。

[0031] 图 7 为表示实施例 3 中合成的多官能性化合物(1a)的利用 MS 获得的分析结果的图。

[0032] 图 8 为表示实施例 4 中合成的多官能性化合物(1b)的  $^1\text{H-NMR}$  光谱的图。

[0033] 图 9 为表示实施例 4 中合成的多官能性化合物(1b)的  $^{13}\text{C-NMR}$  光谱的图。

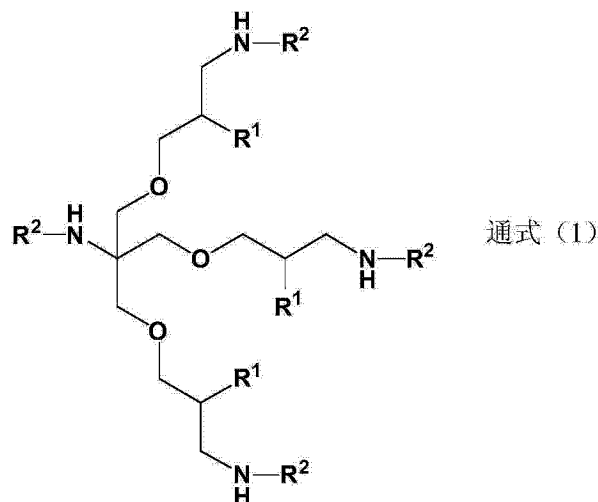
[0034] 图 10 为表示实施例 4 中合成的多官能性化合物(1b)的红外吸收光谱的图。

[0035] 图 11 为表示实施例 4 中合成的多官能性化合物(1b)的利用 MS 获得的分析结果的图。

### 具体实施方式

[0036] 本发明的聚醚化合物的特征在于,由下述通式(1)表示。

[0037]



[0038] (式中,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  与上述  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  含义相同。)

[0039] (多胺化合物)

[0040] 作为本发明的聚醚化合物的一个方式,例如可举出上述通式(1)中的  $\text{R}^2$  为氢原子的下述通式(3)所示的聚醚化合物(更具体地为多胺化合物)。本发明中,  $\text{R}^1$  优选为氢原子。

[0041]



[0042] (式中,  $\text{R}^1$  与上述  $\text{R}^1$  含义相同。)

[0043] 通式(3)所示的多胺化合物在分子内具有氨基、特别是具有 4 个反应性高的伯氨

基(-NH<sub>2</sub>),同时这些氨基在分子结构上立体地保持特定距离进行分布。因此,该多胺化合物作为环氧固化剂的性能优异。

[0044] 通式(3)所示的多胺化合物(环氧固化剂)在与环氧化合物混合时,引起加聚型的反应进行固化,生成所谓的环氧树脂。在环氧树脂生成时,通式(3)所示的多胺化合物可单独使用,也可组合使用除通式(3)所示多胺化合物以外的公知固化剂或固化促进剂的至少1种。并用公知的固化剂等时,还可在通式(3)所示的多胺化合物(环氧固化剂)中含有这些公知的固化剂等。

[0045] 作为可并用的公知的固化剂,可举出脂肪族多胺、脂环式多胺、芳香族多胺、特殊的多胺等。作为脂肪族多胺,可举出二乙撑三胺、三乙撑四胺、四乙撑五胺、间二甲苯二胺、三甲基六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、二乙基氨基丙基胺等。作为脂环式多胺,可举出异佛尔酮二胺、1,3-双氨基甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、降冰片烯二胺、1,2-二氨基环己烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷等。作为芳香族多胺,可举出二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、二氨基二苯基砜等。作为特殊的多胺,可举出聚氧化丙烯二胺、聚氧化丙烯三胺、聚环己基多胺混合物、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,5,10-四螺[5.5]十一烷、N-氨基乙基哌嗪等。

[0046] 作为可并用的公知的固化促进剂,可举出脂肪酸类、苯甲酸类、醇类、酚类、硫醇类等。具体地说,可举出エポキシ樹脂技術協会(环氧树脂技术协会)编,総説エポキシ樹脂(总说环氧树脂)第1卷基础编I,环氧树脂技术协会(2003年)的第3章2项的表5所记载的化合物。

[0047] 并用通式(3)所示的多胺化合物(环氧固化剂)和这些公知的固化剂等时,虽然会根据使用的目的或使用的环氧化合物的不同而有所不同,但公知固化剂等的使用量相对于通式(3)所示的多胺化合物(环氧固化剂)100质量份优选小于50质量份,更优选小于25质量份,进一步优选单独使用通式(3)所示的多胺化合物(环氧固化剂)。

[0048] 作为环氧树脂的生成中使用的环氧化合物,可举出缩水甘油醚型、缩水甘油酯型、缩水甘油胺型、氧化型等公知的环氧化合物。

[0049] 作为缩水甘油醚型,可举出Bis-A型环氧化合物、Bis-F型环氧化合物、High-Br型环氧化合物、酚醛清漆型环氧化合物、醇型环氧化合物。作为缩水甘油酯型,可举出氢化苯二甲酸型环氧化合物、二聚物酸型环氧化合物。作为缩水甘油胺型,可举出芳香族胺型环氧化合物、氨基苯酚型环氧化合物。作为酸化型,可举出脂环型环氧化合物。

[0050] 对于通式(3)所示的多胺化合物与环氧化合物的配合量比,在设成 $A=(\text{多胺配合量}/\text{活性氢当量})/(\text{环氧配合量}/\text{环氧当量})$ 时,优选 $0.1 < A < 10$ 的范围,更优选 $0.5 < A < 2$ ,进一步优选 $0.8 < A < 1.2$ 。

[0051] 这里,活性氢当量是指多胺化合物的分子量除以氨基的氢原子数所得的值。另外,环氧当量是指环氧化合物的分子量除以环氧基数所得的值。

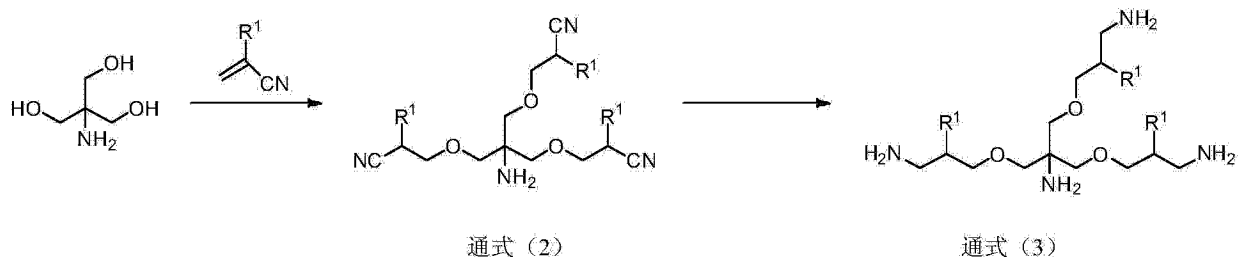
[0052] 本发明的多胺化合物可优选作为土木建筑用粘接剂、半导体用密封剂、印刷电路基板或高压电力用铸模机器用等的绝缘材料、锅炉用或汽车用等涂料等中使用的环氧化合物的固化剂来使用。

[0053] (多胺化合物的制造方法)

[0054] 通式(3)所示的聚醚化合物(更具体地为多胺化合物)的制造方法并无特别限定,

例如可举出经过以下工序来进行制造的方法：使三(羟基甲基)氨基甲烷与丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈发生反应而获得下述通式(2)所示的化合物的工序(第一工序)和将通式(2)所示的化合物还原的工序(第二工序)。

[0055]



[0056] (式中,  $R^1$  与上述  $R^1$  含义相同。)

[0057] [第一工序]

[0058] 在第一工序中,在碱的存在下使三(羟基甲基)氨基甲烷的羟基对丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈发生迈克尔加成反应,获得通式(2)所示的化合物。迈克尔加成反应虽然可以通过均相反应或两相反应(two phase system reaction)进行,但从抑制副产物生成的观点出发,优选通过均相反应进行。

[0059] 均相反应中,可以是大过量地使用丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈并在无溶剂下进行反应的方法、或者是使用溶剂进行反应的方法中的任一种,但为了控制反应温度,优选使用溶剂进行反应的方法。

[0060] 作为优选的溶剂,可举出甲苯等芳香族系溶剂、乙腈等腈系溶剂,四氢呋喃等醚溶剂、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺系溶剂、二甲基亚砜等亚砜系溶剂。其中,从作为原料的三(羟基甲基)氨基甲烷的溶解性和反应后的溶剂蒸馏除去的观点出发,更优选芳香族系溶剂、腈系溶剂、醚系溶剂,进一步优选甲苯、乙腈、四氢呋喃,特别优选甲苯、乙腈。

[0061] 作为第一工序中使用的碱,可举出共轭酸的  $pK_a$  为 13 以上的强碱。作为这种强碱,可举出氢氧化钠、氢氧化钾等氢氧化物、甲醇钠、叔丁醇钠、叔丁醇钾等金属醇盐,氢化钠等金属氢化物,胍、DBU 等有机强碱等。其中,从抑制副产物生成的观点出发,优选叔丁醇钠或叔丁醇钾等金属醇盐(叔醇的共轭碱)或氢氧化钾等氢氧化物。作为碱使用金属醇盐时,碱的添加量相对于三(羟基甲基)氨基甲烷 1 摩尔优选为 0.00001 ~ 1.0 摩尔,更优选为 0.00001 ~ 0.5 摩尔,进一步优选为 0.0001 ~ 0.1 摩尔,更进一步优选为 0.0005 ~ 0.05 摩尔,特别优选为 0.0005 ~ 0.002。作为碱使用氢氧化物时,碱的添加量优选为 0.1 ~ 2 摩尔,更优选为 0.5 ~ 1 摩尔。

[0062] 丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈的添加量在无溶剂下进行反应时,相对于三(羟基甲基)氨基甲烷 1 摩尔优选为 3 ~ 30 摩尔的范围,更优选为 4 ~ 10 摩尔,特别优选为 5 ~ 8 摩尔。使用溶剂进行反应时,丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈的添加量相对于三(羟基甲基)氨基甲烷 1 摩尔优选为 3 ~ 12 摩尔的范围,更优选为 3.3 ~ 10 摩尔,特别优选为 3.6 ~ 8 摩尔。

[0063] 反应温度从缩短反应时间和抑制副反应的观点出发,优选为  $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $90^{\circ}\text{C}$  的范围,更优选为  $0^{\circ}\text{C}$  ~  $80^{\circ}\text{C}$ ,特别优选为  $20^{\circ}\text{C}$  ~  $70^{\circ}\text{C}$ 。反应时间优选为 30 分钟 ~ 8 小时。

[0064] 反应气氛可以是大气,也可以是不活泼性气体,但为了避免因大气中的二氧化碳导致的碱失活,优选为不活泼性气体。作为不活泼性气体,可举出氮气、氩气等。

[0065] 反应结束后,优选添加 pKa 为 12 以下的化合物使反应停止。只要是 pKa 为 12 以下的化合物则无特别限定,碳酸氢钠或硫酸氢钠等无机化合物由于后处理简单,因此优选。反应的停止优选在将反应溶液冷却至 30℃ 以下后进行,更优选在 20℃ 以下进行,进一步优选在 10℃ 以下进行。

[0066] [第二工序]

[0067] 第二工序中,将上述通式(2)所示的中间体的腈基还原成氨基。该还原反应可以是任何的还原反应,但本发明中优选加氢反应。

[0068] 加氢反应只要是公知的方法则无特别限定,例如可举出非均相接触氢化反应。

[0069] 作为在非均相接触氢化反应中使用的催化剂,可举出拉尼(Raney)镍、拉尼钴等拉尼催化剂,在碳等载体上担载有钨、铂、铑、钌等催化剂金属的担载催化剂。其中,从反应选择性的观点出发,优选拉尼催化剂。

[0070] 作为第二工序中使用的溶剂,优选水或醇系溶剂,更优选水和醇的共溶剂,进一步优选水和甲醇的共溶剂。

[0071] 反应溶液中,为了抑制副反应,优选使氨共存。氨的添加方法可以是添加氨水作为溶剂的方法,也可以是导入氨气的方法。氨的添加量相对于反应溶液优选 1 摩尔/kg 以上,更优选为 3 摩尔/kg 以上,特别优选为 5 摩尔/kg 以上。

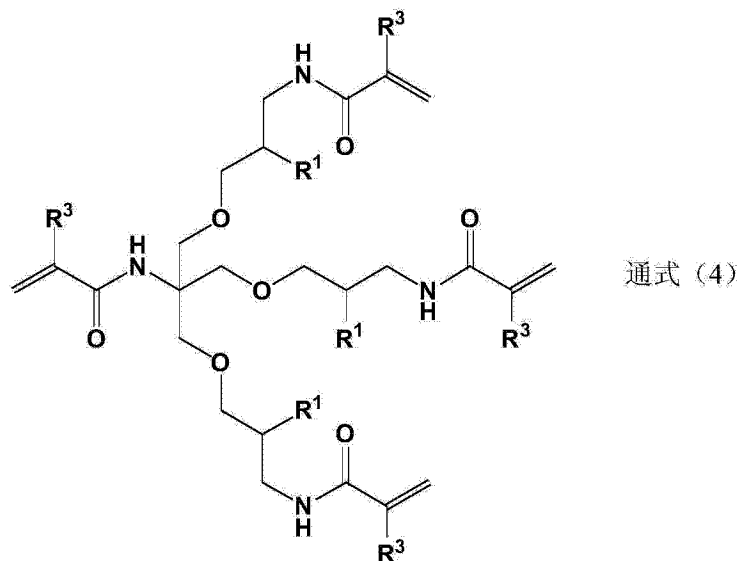
[0072] 氢压并无特别限定,可以在 0.1 ~ 12MPa 下进行。

[0073] 反应温度从缩短反应时间和抑制副产物的观点出发,优选为 0 ~ 100℃ 的范围,更优选为 10 ~ 50℃,特别优选为 20 ~ 35℃。反应时间优选为 2 小时 ~ 20 小时。

[0074] (多官能性化合物)

[0075] 作为本发明的聚醚化合物的另一方式,例如可举出上述通式(1)中的 R<sup>2</sup> 为 -C(=O)-C(R<sup>3</sup>)=CH<sub>2</sub> 的下述通式(4)所示的聚醚化合物(更具体地为多官能性化合物)。本发明中, R<sup>1</sup> 优选为氢原子。

[0076]



[0077] (式中, R<sup>3</sup> 与上述 R<sup>3</sup> 含义相同。)

[0078] 通式(4)所示的多官能性化合物在分子内作为聚合性基团具有 4 个丙烯酰胺基或甲基丙烯酰胺基,具有高的聚合能力及固化能力。该化合物通过赋予 α 射线、γ 射线、X 射

线、紫外线、可见光线、红外光线、电子射线等活性放射射线或热等能量而发生聚合,显示固化性。

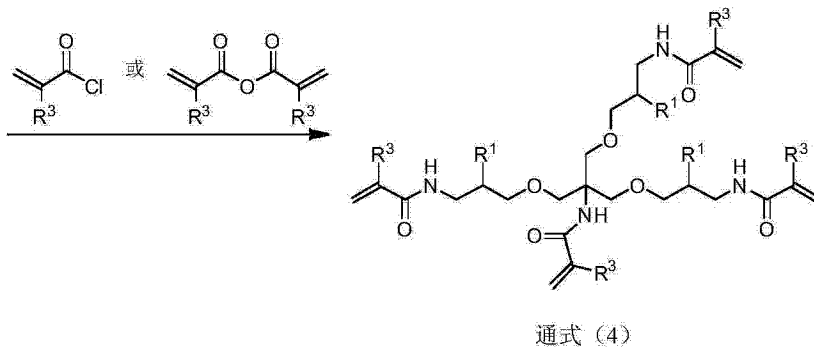
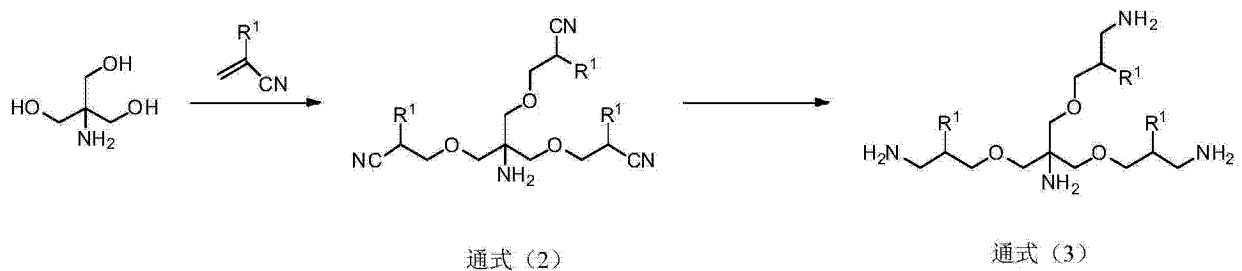
[0079] 通式(4)所示的多官能性化合物优选作为热固性化合物使用。例如,通过在该多官能性化合物中配合固化剂,可获得热固性树脂组合物。

[0080] 另外,通式(4)所示的多官能性化合物可作为固化剂使用。该多官能性化合物由于具有优异的固化能力,因此使用了该多官能性化合物的固化剂具有优异的固化性,优选用于印刷油墨、各种涂料、抗蚀剂、粘接剂、涂覆材料等用途中。使用了通式(4)所示多官能性化合物的固化剂还可根据用途等适当含有其他的固化剂、聚合引发剂、溶剂等。

[0081] (多官能性化合物的制造方法)

[0082] 通式(4)所示的聚醚化合物(更具体地为多官能性化合物)的制造方法并无特别限定,例如可举出经过以下工序进行制造的方法:使三(羟基甲基)氨基甲烷与丙烯腈和/或甲基丙烯腈发生反应而获得下述通式(2)所示的化合物的工序(第一工序);将通式(2)所示的化合物还原而获得通式(3)所示的化合物的工序(第二工序);以及使通式(3)所示的化合物与丙烯酰氯和/或甲基丙烯酰氯发生反应而进行酰化的工序(第三工序)。

[0083]



[0084] [第一工序及第二工序]

[0085] 第一工序及第二工序的详细情况如上所述。

[0086] [第三工序]

[0087] 第三工序中,在碱性水溶液的共存下,使丙烯酰氯和/或甲基丙烯酰氯与上述通式(3)所示的多胺化合物的氨基反应,向分子内导入聚合性基团。在第三工序中,通过使用丙烯酰氯和甲基丙烯酰氯这两者,作为最终产物可获得在同一分子内具有丙烯酰胺基和甲基丙烯酰胺基的多官能性化合物。

[0088] 第三工序中,还可代替丙烯酰氯和/或甲基丙烯酰氯而使用二丙烯酸酐和/或二甲基丙烯酸酐。

[0089] 作为第三工序中使用的碱,可举出氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠等。碱的使用量相对于通式(3)所示的多胺化合物 1 摩尔优选为 4.4 ~ 12.0 摩尔,更优选为 6.0 ~ 8.0 摩尔。

[0090] 第三工序从缩短反应时间和抑制副反应的观点出发,优选在反应温度为 -10 ~ 30℃、反应时间为 30 分钟 ~ 6 小时下进行。

[0091] 第三工序中获得的通式(4)所示的多官能性化合物可通过常规方法由反应生成液中进行分离、回收。例如,可通过使用了有机溶剂的抽提操作、使用了不良溶剂的晶析、使用了硅胶的柱色谱法等进行回收。

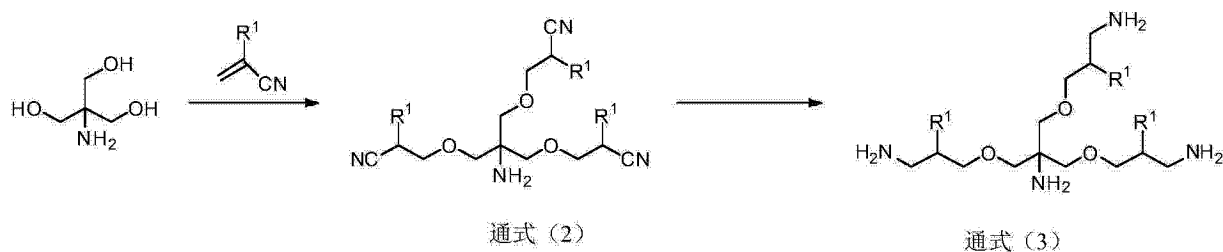
[0092] 实施例

[0093] 以下根据实施例更详细地说明本发明,但本发明并非限于此。此外,只要无特别限定,则“份”及“%”为质量标准。

[0094] 实施例 1:多胺化合物(1)的合成

[0095] 根据下述方案合成通式(3)所示的本发明的多胺化合物(1) (R<sup>1</sup> 为氢原子)。

[0096]



[0097] [第一工序]

[0098] 在 3L 容积的三口烧杯中添加三(羟基甲基)氨基甲烷 145.3g (1.2 摩尔)、叔丁醇钠 115mg (1.2 毫摩)、乙腈 1.2L,一边在氮气气流下进行搅拌一边加热至 55℃。向其中用 30 分钟的时间滴加丙烯腈 286.7g (5.4 摩尔)后,在 55℃下搅拌 1 小时至反应溶液达到均匀。之后,冷却至 20℃,搅拌 1 小时,再冷却至 0℃,搅拌 4 小时。接着,一边在 0℃下搅拌一边添加碳酸氢钠 6.0g 使反应停止后,进行过滤,除去无机盐。通过对滤液进行减压浓缩,获得通式(2)所示的中间体(R<sup>1</sup> 为氢原子) 343.3g。

[0099] [第二工序]

[0100] 在 1L 容积的高压釜中放入所得的中间体 24.0g、Ni 催化剂 48.0g (拉尼镍 2400、W. R. Grace & Co. 公司制)、甲醇 300ml 和 25% 氨水 300ml 进行密闭。用氮气将高压釜内置换 2 次后,导入 10Mpa 的氢,在 25℃下反应 16 小时。反应结束后,用氮气将高压釜内置换后,将反应液取出。通过硅藻土过滤将反应液中的 Ni 催化剂过滤出去后,对滤液进行减压浓缩,由此获得通式(3)所示的本发明的多胺化合物(1) 23.8g。

[0101] 利用 <sup>1</sup>H-NMR 光谱、<sup>13</sup>C-NMR 光谱、红外吸收光谱对所得多胺化合物(1)进行鉴定。将鉴定数据的图表示于图 1 ~ 3。这里,<sup>1</sup>H-NMR 光谱和 <sup>13</sup>C-NMR 光谱均是内标为 TMS、测定溶剂为氘代氯仿。

[0102] 环氧固化性的评价 1

[0103] 将所得多胺化合物(1) 0.37g 和 2,2-双(4-缩水甘油氧基苯基)丙烷(东京化成) 1.70g 进行搅拌以充分地混合,制备样品液 A。将样品液 A 在 25℃下静置 3 天后,通过目视和触感确认了样品液 A 发生了固化。

[0104] 环氧固化性的评价 2

[0105] 将所得多胺化合物(1)0.37g和1,4-丁烷二缩水甘油醚(和光纯药)1.01g进行搅拌以充分地混合,制备样品液B。将样品液B在25℃下静置3天后,通过目视和触感确认了样品液B发生了固化。

[0106] 环氧固化性的评价 3

[0107] 将所得多胺化合物(1)0.37g和1,2-环己烷二羧酸二缩水甘油酯(东京化成)1.42g进行搅拌以充分地混合,制备样品液C。将样品液C在25℃下静置3天后,通过目视和触感确认了样品液C发生了固化。

[0108] 实施例 2:多胺化合物(2)的合成

[0109] 除了在实施例1中代替丙烯腈286.7g(5.4摩尔)而使用甲基丙烯腈301.9g(5.4摩尔)以外,与实施例1同样地合成通式(3)所示的本发明多胺化合物(2)(R<sup>1</sup>为甲基)。

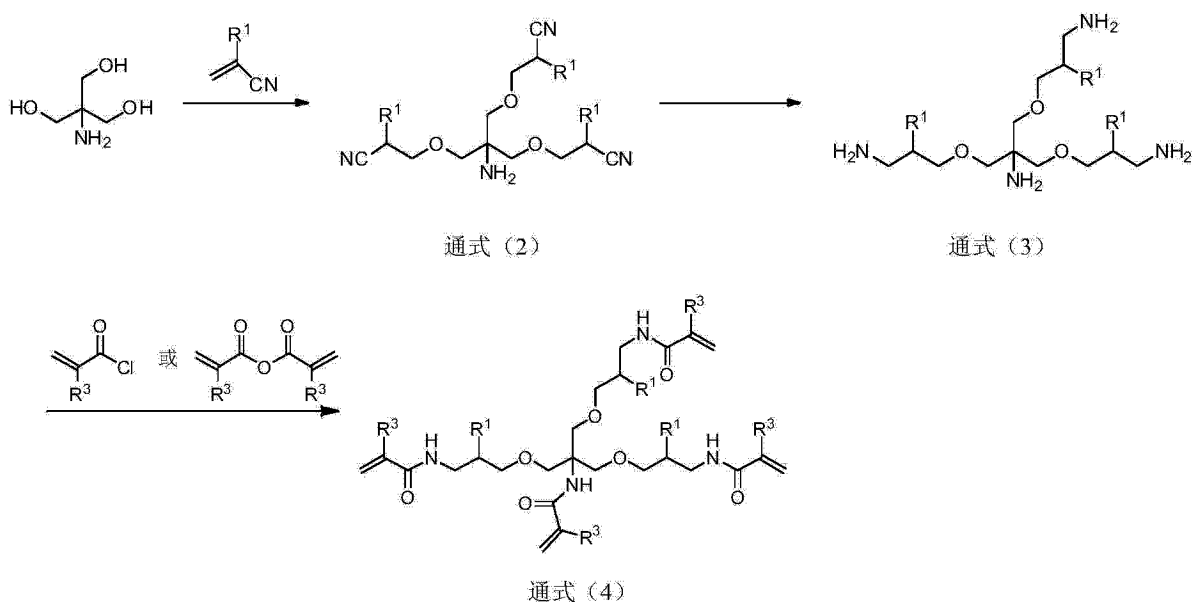
[0110] 环氧固化性的评价 4

[0111] 将所得多胺化合物(2)0.426g和2,2-双(4-缩水甘油氧基苯基)丙烷(东京化成)1.70g进行搅拌以充分地混合,制备样品液D。将样品液D在25℃下静置3天后,通过目视和触感确认了样品液D发生了固化。

[0112] 实施例 3

[0113] 根据下述方案合成通式(4)所示的多官能性化合物的R<sup>1</sup>及R<sup>3</sup>为氢原子的化合物(以下称作多官能性化合物(1a))。

[0114]



[0115] [第一工序]

[0116] 在具备搅拌棒的1L容积的三口烧瓶中添加三(羟基甲基)氨基甲烷(东京化成工业公司制)121g(1当量)、50%氢氧化钾水溶液84ml、甲苯423ml进行搅拌,在水浴下将反应体系中维持在20~25℃,向其中用2小时的时间滴加丙烯腈397.5g(7.5当量)。滴加后搅拌1.5小时,接着将甲苯540ml追加至反应体系中。将所得反应混合物移至分液漏斗中将水层除去。利用硫酸镁对残留的有机层进行干燥后,进行硅藻土过滤,在减压下进行溶剂蒸馏除去,从而获得通式(2)所示的中间体(丙烯腈加成体)。所得丙烯腈加成体的<sup>1</sup>H-NMR、利用

MS 获得的分析结果显示与已知物良好的一致性,因此不再进行进一步精制而直接用于之后的还原反应。

[0117] [第二工序]

[0118] 在 1L 容积的高压釜中放入所得丙烯腈加成体 24g、Ni 催化剂 48g (拉尼镍 2400、W. R. Grace & Co. 公司制)、25% 氨水 : 甲醇 = 1 : 1 溶液 600ml 使其混悬,将反应容器密封。向反应容器中导入 10Mpa 的氢,在反应温度为 25℃ 下反应 16 小时。

[0119] 使用  $^1\text{H-NMR}$  确认原料(丙烯腈加成体)的消失,对所得反应混合物进行硅藻土过滤,利用甲醇对硅藻土洗涤数次。从滤液中将溶剂减压蒸馏除去,由此获得通式(3)所示的中间体(胺体)。所得胺体不再进行进一步精制而直接用于之后的反应。

[0120] [第三工序]

[0121] (多官能性化合物(1a)的合成)

[0122] 在具备搅拌器的 2L 容积的三口烧瓶中添加所得胺体 30g、 $\text{NaHCO}_3$  120g (14 当量)、二氯甲烷 1L、水 50ml,在冰浴下向其中用 3 小时的时间滴加丙烯酰氯 92.8g (10 当量),之后在室温下搅拌 3 小时。使用  $^1\text{H-NMR}$  确认原料(胺体)的消失后,将溶剂从所得反应混合物中减压蒸馏除去,利用硫酸镁对反应混合物进行干燥,进行硅藻土过滤。将溶剂从所得滤液中减压蒸馏除去,使用柱色谱法(乙酸乙酯 / 甲醇 = 4 : 1)进行精制,从而获得常温下为黄色的液体(收率为 40%)。

[0123] 在下述测定条件下利用  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IR、MS 对所得黄色液体进行鉴定。将鉴定数据示于图 4 ~ 7。

[0124]  $^1\text{H-NMR}$  溶剂 : 氘代氯仿、内标 : TMS

[0125]  $^{13}\text{C-NMR}$  溶剂 : 氘代氯仿、内标 : TMS

[0126] IR : 涂布在铜箔上测定反射光谱,转换成吸光度。

[0127] MS 溶剂 :  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}=9/1$ 、10mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

[0128] 由图 4 所示的  $^1\text{H-NMR}$  的数据可知,由于相对于 3.75ppm 附近的单峰(母骨架来源的峰)的积分比 6,5.6ppm 附近的丙烯酸来源的 1 个氢的峰的积分比为 4,因此可知该化合物具有 4 个丙烯酰胺基。由图 5 所示的  $^{13}\text{C-NMR}$  的数据可知,由于羰基、烯烃的峰在特征性位置观测到,可确认总碳数与总峰数的一致,因此可知是多官能性化合物(1a)所示的结构。另外,由图 6 所示的 IR 数据可知,存在丙烯酰胺的吸收。进而可知,由图 7 所示的 MS 的数据获得的分子量与多官能性化合物(1a)的分子量一致。

[0129] 由这些结果确认了,实施例 3 获得的黄色液体具有多官能性化合物(1a)所示的结构(上述方案所示的通式(4)所示多官能性化合物的  $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  为氢原子的结构)。

[0130] 实施例 4

[0131] 根据上述方案合成通式(4)所示的多官能性化合物的  $\text{R}^1$  为氢原子、 $\text{R}^3$  为甲基的化合物(以下称作多官能性化合物(1b))。

[0132] [第一工序、第二工序]

[0133] 与实施例 3 的第一工序及第二工序同样地获得通式(3)所示的中间体(胺体)。所得胺体不再进行进一步精制而直接用于之后的还原反应。

[0134] [第三工序]

[0135] (多官能性化合物(1b)的合成)

[0136] 在具备搅拌器的 2L 容积的三口烧瓶中添加所得胺体 20g、 $\text{NaHCO}_3$  80.5g(14 当量)、二氯甲烷 684ml、水 32ml,在冰浴下向其中用 3 小时的时间滴加二甲基丙烯酸酐 105.5g(10 当量),之后在室温下搅拌 2 小时。使用  $^1\text{H-NMR}$  确认原料(胺体)的消失后,将溶剂从所得反应混合物中减压蒸馏除去,利用硫酸镁对反应混合物进行干燥,进行硅藻土过滤。将溶剂从所得滤液中减压蒸馏除去,使用柱色谱法(乙酸乙酯/甲醇 =4:1)进行精制,从而获得常温下为绿黄色的液体(收率为 43%)。

[0137] 在下述测定条件下利用  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IR、MS 对所得绿黄色液体进行鉴定。将鉴定数据示于图 8 ~ 11。

[0138]  $^1\text{H-NMR}$  溶剂:氘代氯仿、内标:TMS

[0139]  $^{13}\text{C-NMR}$  溶剂:氘代氯仿、内标:TMS

[0140] IR:涂布在铜箔上测定反射光谱,转换成吸光度。

[0141] MS 溶剂:MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ =9/1、10mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

[0142] 由图 8 所示的  $^1\text{H-NMR}$  的数据可知,由于相对于 3.72ppm 附近的单峰(母骨架来源的峰)的积分比 6,5.3ppm 附近的甲基丙烯酸来源的 1 个氢的峰的积分比为 4,因此可知该化合物具有 4 个甲基丙烯酰胺基。由图 9 所示的  $^{13}\text{C-NMR}$  的数据可知,由于羰基、烯烃的峰在特征性位置观测到,可确认总碳数与总峰数的一致,因此可知是多官能性化合物(1b)所示的结构。另外,由图 10 所示的 IR 数据可知,存在甲基丙烯酰胺的吸收。进而可知,由图 11 所示的 MS 的数据获得的分子量与多官能性化合物(1b)的分子量一致。

[0143] 由这些结果确认了,实施例 4 获得的绿黄色液体具有多官能性化合物(1b)所示的结构(上述方案所示的通式(4)所示多官能性化合物的  $\text{R}^1$  为氢原子、 $\text{R}^3$  为甲基的结构)。

[0144] 固化性的评价

[0145] 按照下述顺序评价实施例 3 及 4 中合成的多官能性化合物(1a)及(1b)的热固性。

[0146] 固化性的评价如下进行:将由多官能性化合物(1a)或(1b)、自由基聚合引发剂及有机溶剂构成的样品溶液涂布在铜版上,对其进行加热,评价自由基聚合的进行及加热前后的触感,由此进行评价。其中,自由基聚合的进行如下确认:使用 FT-IR (VARIAN3100 (商品名)、VARIAN 公司制),观察因加热所导致的丙烯酸基来源的  $806\text{cm}^{-1}$  峰的减少。详细情况如下所示。

[0147] (固化性的评价 1)

[0148] 将多官能性化合物(1a) 250mg、作为自由基聚合引发剂的 AIBN (偶氮二异丁腈) 25mg 溶解在甲醇 1ml 中,制备评价用样品液 1A。称量  $10\mu\text{l}$  的该评价用样品液 1A 涂布在铜版上。

[0149] 利用 FT-IR 测定涂布有样品液的铜版,确认了丙烯酸基来源的  $806\text{cm}^{-1}$  峰。之后,在氮气气氛下、烘箱中于  $100^\circ\text{C}$  下将该铜版加热 1 小时。再次利用 FT-IR 测定加热后的铜版,丙烯酸基来源的  $806\text{cm}^{-1}$  峰减少。由该结果确认了,发生了多官能性化合物(1a)的自由基聚合。

[0150] 另外,在评价加热前后的触感时,加热后的样品板即便触碰也没有粘性,即使用指腹进行擦拭,与擦拭前相比也没有变化。由此确认了,通过加热,涂布在铜版上的样品液发生了固化。

[0151] (固化性的评价 2)

[0152] 接着,对多官能性化合物(1b)利用与上述多官能性化合物(1a)相同的方法进行固化性的评价。结果确认了,多官能性化合物(1b)也具有与多官能性化合物(1a)同等程度的固化性。

<sup>1</sup>H-NMR 光谱

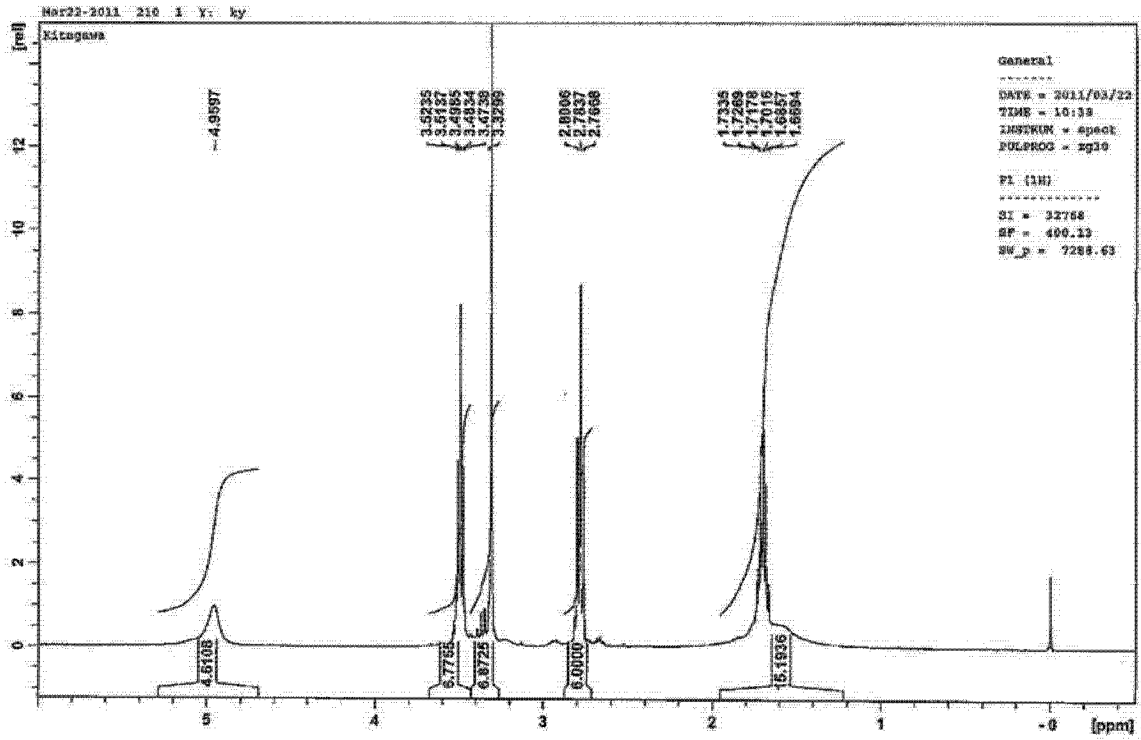


图 1

<sup>13</sup>C-NMR 光谱

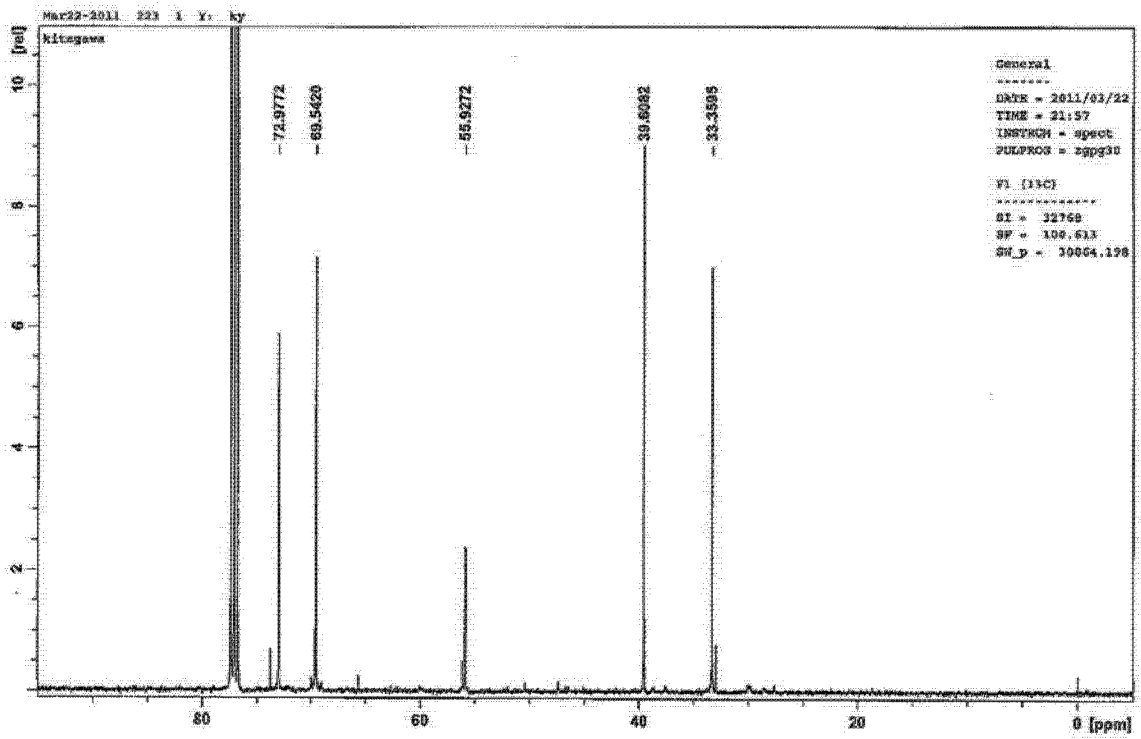


图 2

红外吸收光谱

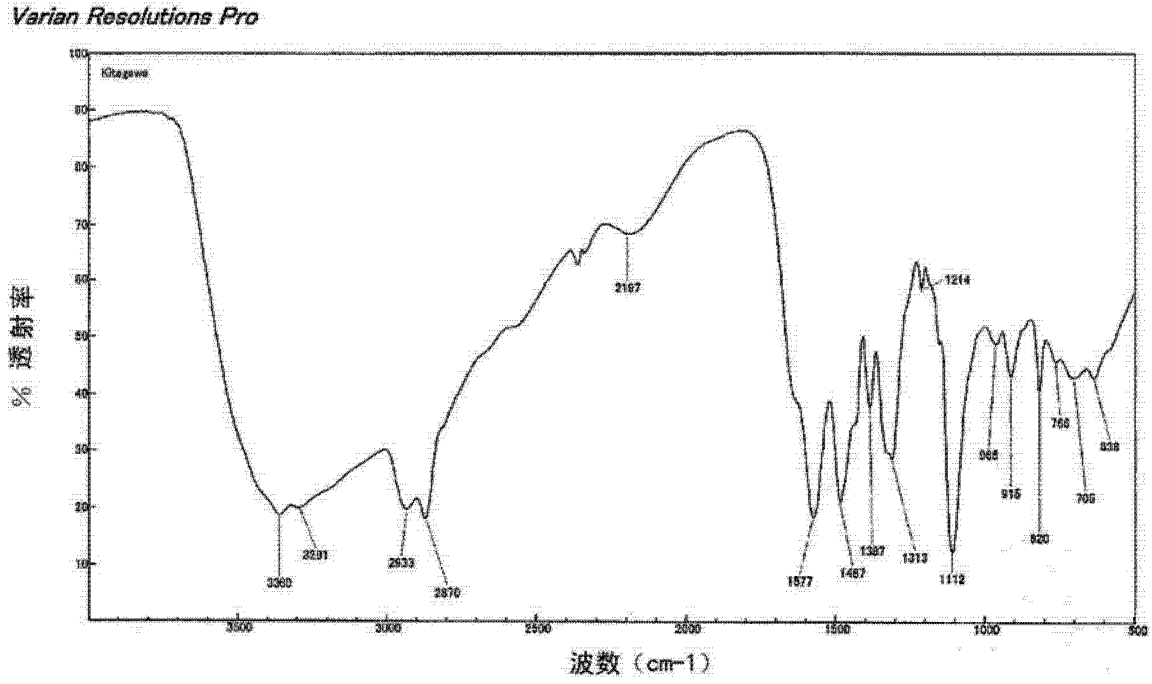


图 3

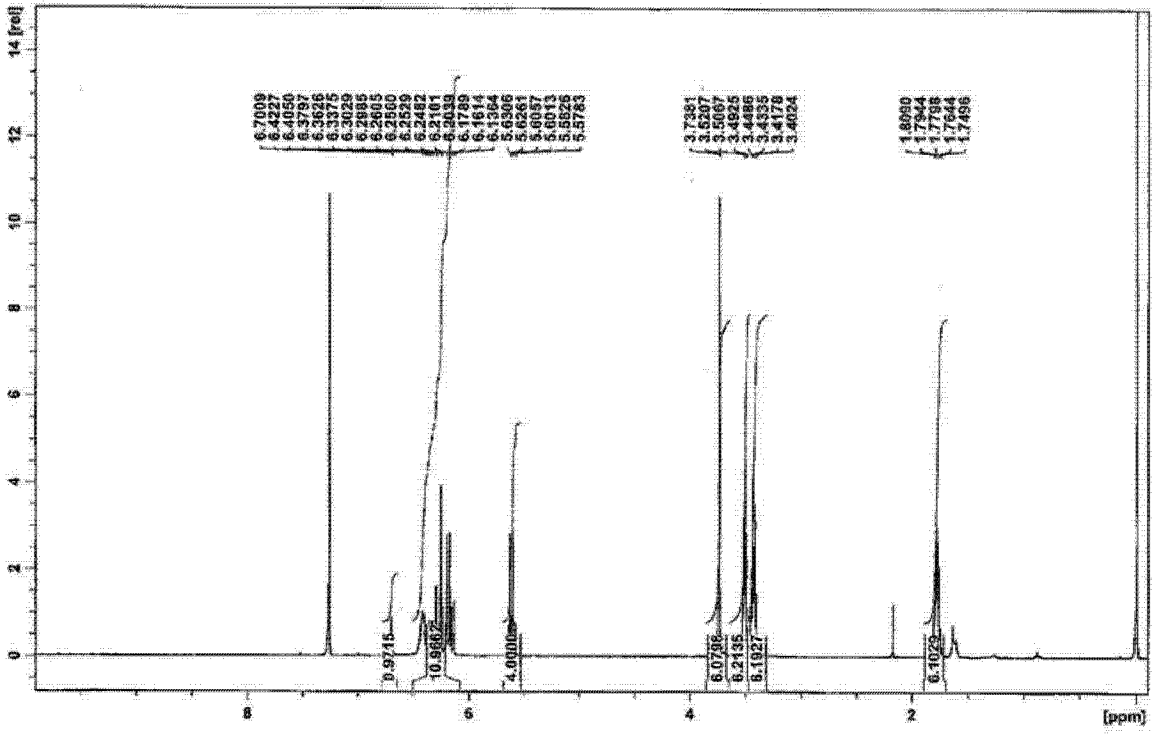


图 4



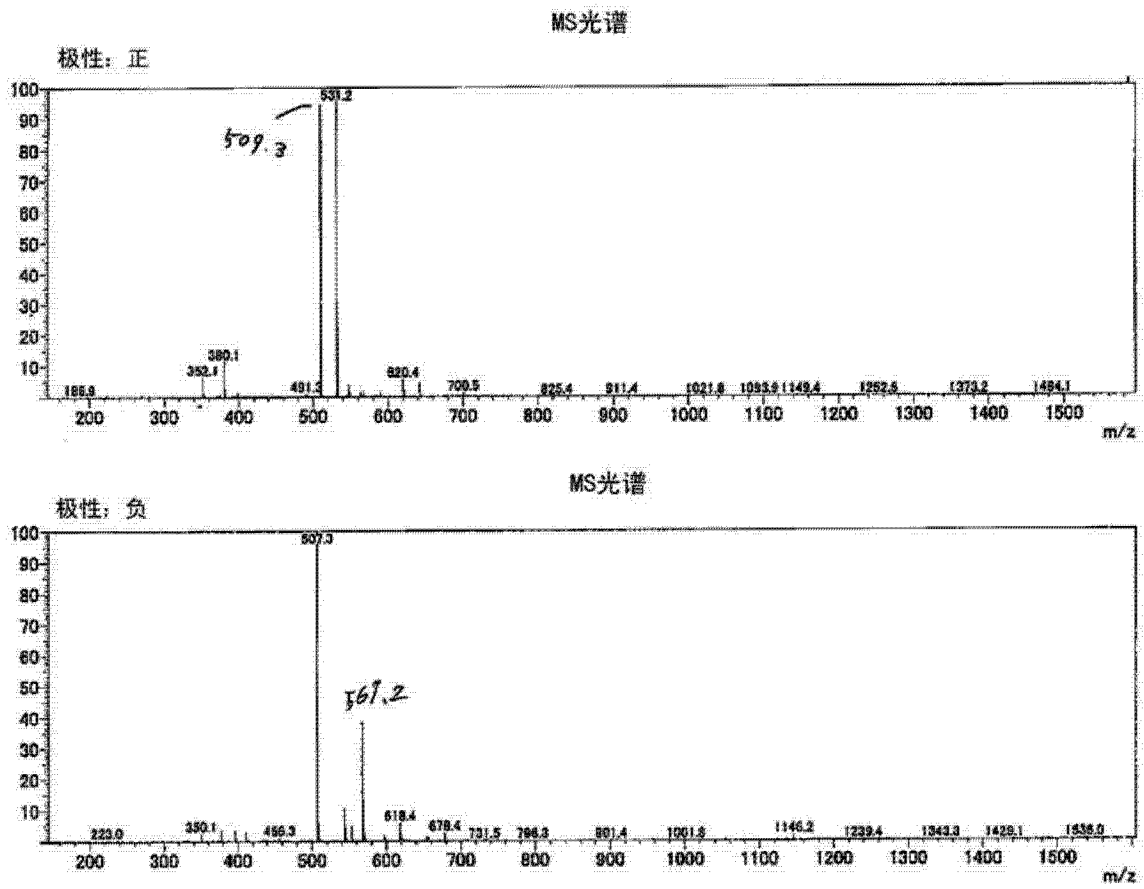


图 7

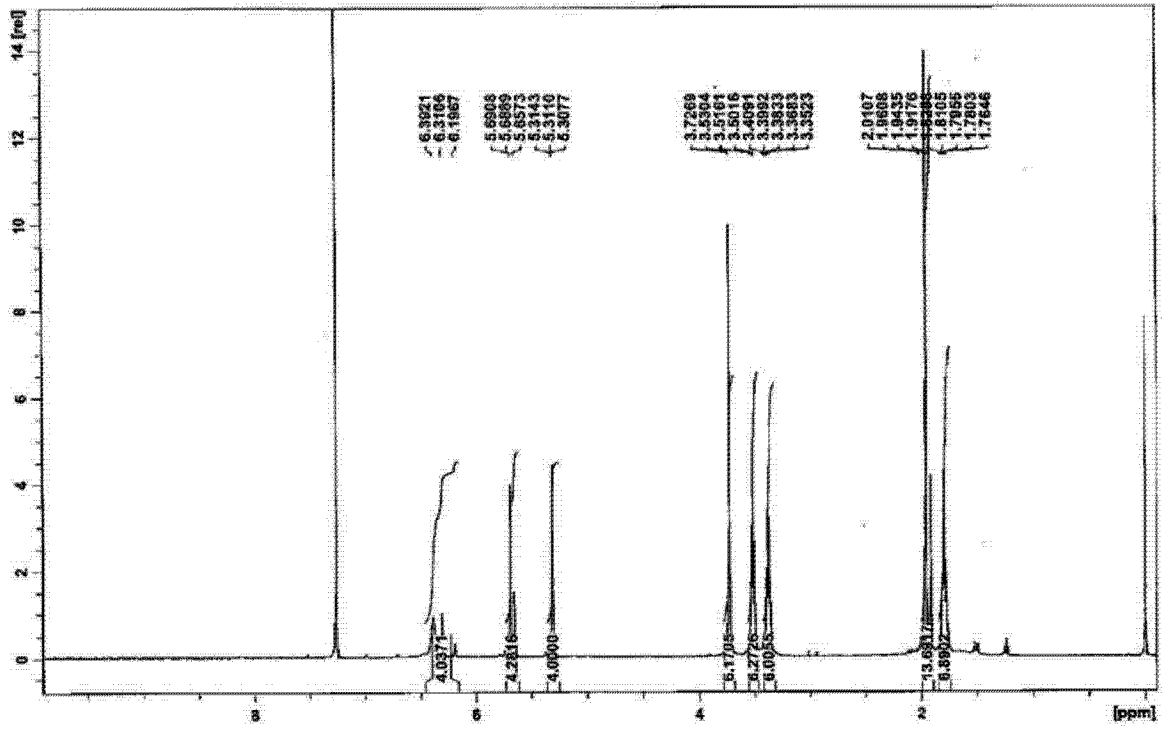


图 8

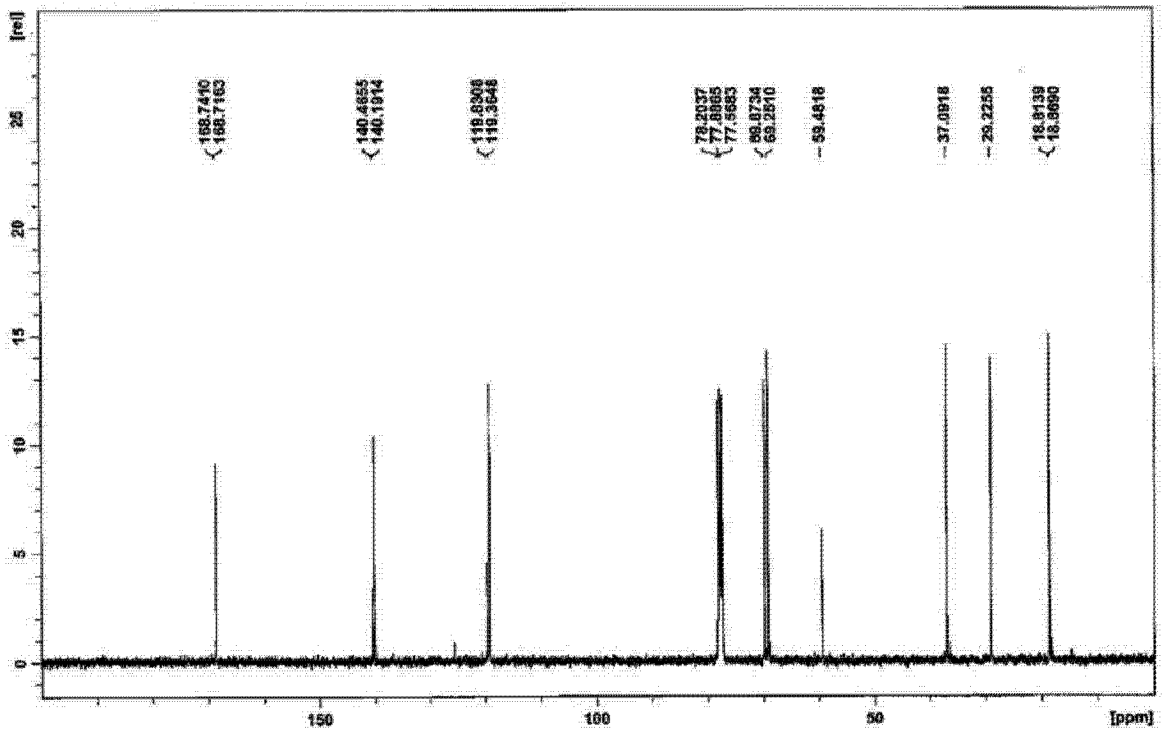


图 9

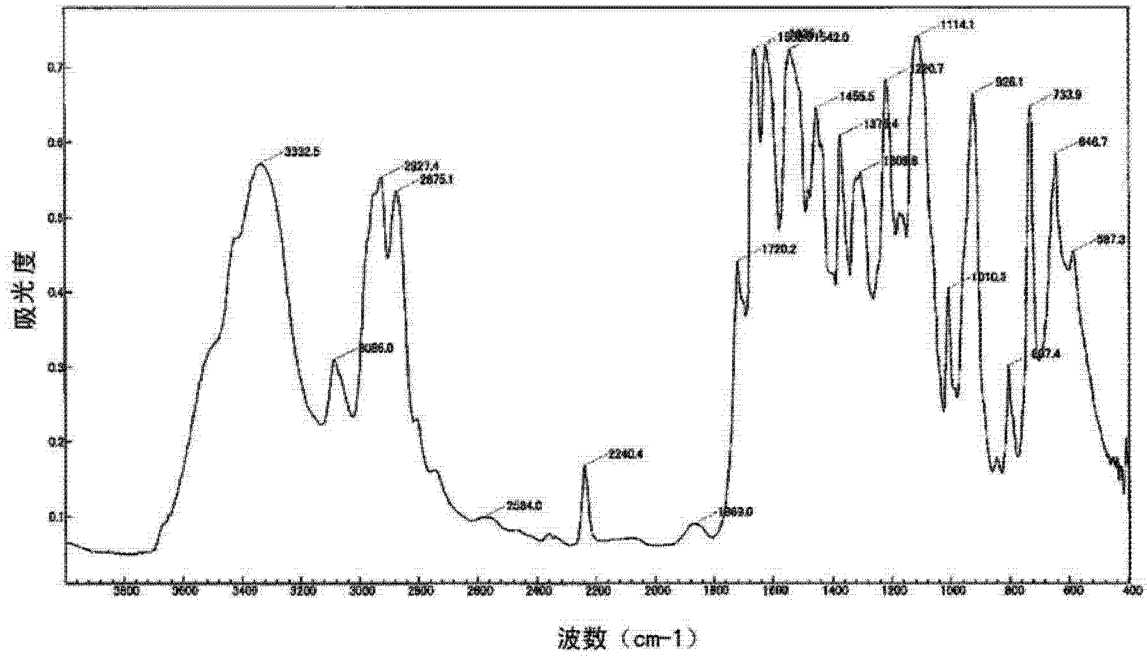
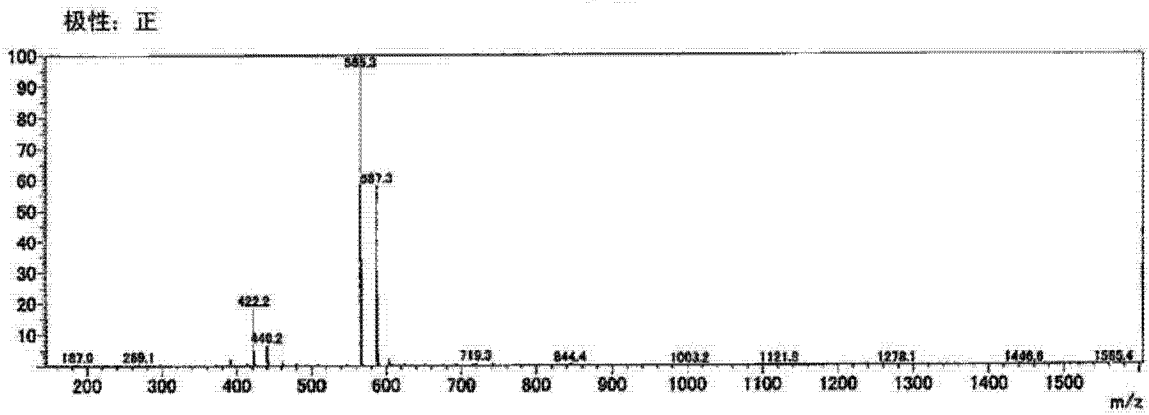


图 10

MS光谱



MS光谱

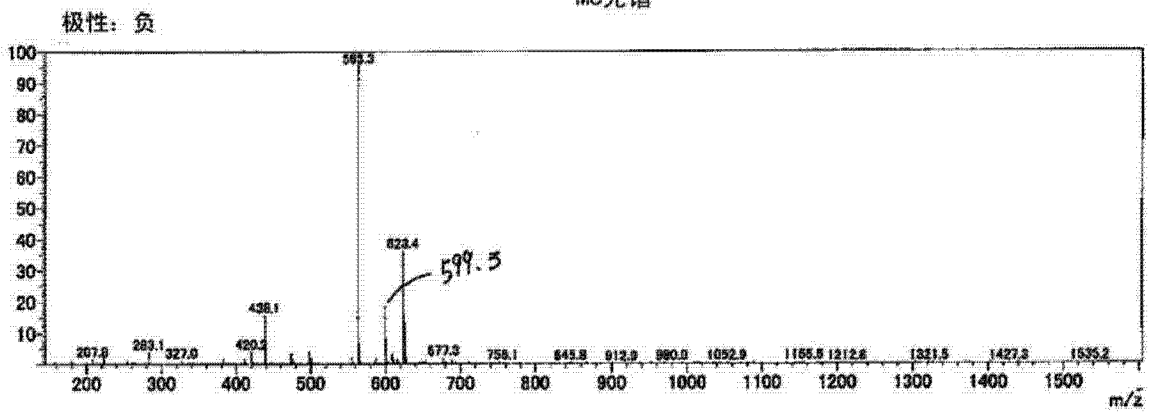


图 11