

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年12月24日(24.12.2020)



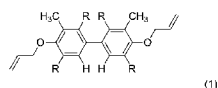
(10) 国際公開番号

WO 2020/256045 A1

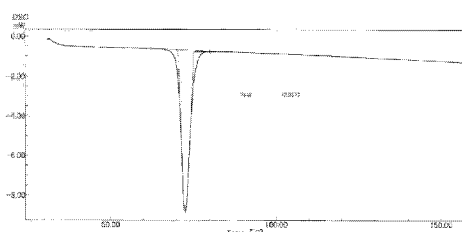
- (51) 国際特許分類:  
C07C 43/215 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)  
C08F 16/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/023893
- (22) 国際出願日: 2020年6月18日(18.06.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2019-114197 2019年6月20日(20.06.2019) JP  
特願 2019-237031 2019年12月26日(26.12.2019) JP
- (71) 出願人: 本州化学工業株式会社  
(HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋3-3-9  
メルクロスビル4階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大槻 大史 (OTSUKI, Masafumi);  
〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-1  
115 本州化学工業株式会社 総合研究所内  
Wakayama (JP). 木村 僚 (KIMURA, Ryo);  
〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-1  
115 本州化学工業株式会社 総合研究所内  
Wakayama (JP). 山根 健太郎 (YAMANE,  
Kentaro); 〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀  
2-5-115 本州化学工業株式会社 総合研究所内  
Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 山田 泰之, 外 (YAMADA, Yasuyuki et al.);  
〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-2  
1-2 ユニゾ水道橋ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: HEXAMETHYL-SUBSTITUTED/DIMETHYL-SUBSTITUTED 4,4'-BIS(2-PROPENE-1-YLOXY)-1,1'-BIPHENYL CRYSTAL

(54) 発明の名称: ヘキサメチル置換/ジメチル置換4,4'-ビス(2-プロペン-1-イルオキシ)-1,1'-ビフェニルの結晶体



【図1】



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a novel aryl ether that has a biphenol skeleton, wherein the aryl ether is crystalline at room temperature (25°C), has superior heat tolerance and preservation stability, and demonstrates suppressed volatility during a prepreg molding step. As a solution to this problem, the present invention provides a crystal of the compound shown in formula (1). (In the formula, R represents a hydrogen atom or a methyl group. The four Rs are all the same.)

(57) 要約: 常温(25°C)では結晶体であり、より優れた耐熱性や保存安定性を有し、さらに、プリプレグ成形工程における揮発性が抑制された、ビフェノール骨格を有する新たなアシルエーテル類を提供することを課題とする。解決手段として、下記式(1)で表される化合物の結晶体を提供する。(式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。ただし、4つのRは全て同一である。)

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

ヘキサメチル置換／ジメチル置換 4, 4' -ビス (2 -プロペン - 1 -イルオキシ) - 1, 1' -ビフェニルの結晶体

### 技術分野

[0001] 本発明は、ヘキサメチル置換／ジメチル置換 4, 4' -ビス (2 -プロペン - 1 -イルオキシ) - 1, 1' -ビフェニルの結晶体に関する。

### 背景技術

[0002] 熱硬化性樹脂の硬化剤として、アリル基を有する架橋剤が汎用されている。変性ポリフェニレンオキシドの汎用硬化剤であるトリアリルイソシアヌレートは、常温 (25℃) で液体であり、プリプレグ形成段階で溶媒と共に揮発しやすく、耐熱性が低いという問題点がある。

下記特許文献 1、2 には、ビフェノール骨格を有するアリルエーテル化合物類として、ビフェノール、4, 4' -ジヒドロキシ - 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェニル等のジアリルエーテル化合物について記載されており、そのうち、3, 3', 5, 5' -テトラメチル - 4, 4' -ビス (2 -プロペン - 1 -イルオキシ) - 1, 1' -ビフェニルの製造例が記載されている。当該化合物について、本発明者らが検討したところ、融点が約 50℃と、トリアリルイソシアヌレートと比較して融点が高く、耐熱性が改善されていることが確認された。しかしながら、プリプレグ成形工程では、通常 130~180 度程度の高温にさらされることから、それでもなお、当該化合物の揮発によるプリプレグ製造設備の汚染が懸念された。また、運搬途中や保管中における高温条件下では、融解が起こり結晶同士くっつき、取り扱い性が低下するおそれもあった。

これらの状況から、耐熱性、保存安定性に優れ、プリプレグ成形工程における揮発性が抑制された化学物質が求められていた。

### 先行技術文献

## 特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2012-111858号公報  
特許文献2：特開2011-213716号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、上述した事情を背景としてなされたものであって、常温（25℃）では結晶体であり、より優れた耐熱性や保存安定性を有し、さらに、プリプレグ成形工程における揮発性が抑制された、ビフェノール骨格を有する新たなアリルエーテル類の提供を課題とする。

### 課題を解決するための手段

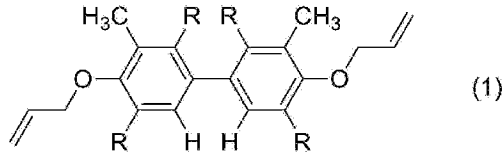
- [0005] ビフェノール骨格を有するアリルエーテル類の1つである、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ビス(2-プロペン-1-イルオキシ)-1, 1'-ビフェニル（以下、「化合物A」という。）または、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビス(2-プロペン-1-イルオキシ)-1, 1'-ビフェニル（以下、「化合物B」という。）は、製造されたことを報告する文献等は未だなく、その具体的な物性や化学的な性状等については未だ知られていない。

本発明者は、上述の課題解決のために「化合物A」と「化合物B」について鋭意検討した結果、「化合物A」と「化合物B」それぞれの製造及び結晶の取得に初めて成功し、さらに、その化学的性状は従来公知の化合物である3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビス(2-プロペン-1-イルオキシ)-1, 1'-ビフェニル（以下、「化合物X」という。）よりも優れた耐熱性、高温下での保存安定性を示し、さらに結晶体は良好な取り扱い性を有することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明にかかる結晶体を提供することにより、上記課題を解決することができるものである。

- [0006] 本発明は以下の通りである。

1. 下記式（1）で表される化合物の結晶体。



（式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。ただし、4つのRは全て同一である。）

2. 式（1）で表される化合物が、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ビス（2-プロペン-1-イルオキシ）-1, 1'-ビフェニルである、1. に記載の結晶体。

3. 示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度が70～75℃の範囲である2. に記載の結晶体。

4. 式（1）で表される化合物が、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビス（2-プロペン-1-イルオキシ）-1, 1'-ビフェニルである、1. に記載の結晶体。

5. 示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度が110～115℃の範囲である4. に記載の結晶体。

## 発明の効果

[0007] 本発明の「化合物A」（2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ビス（2-プロペン-1-イルオキシ）-1, 1'-ビフェニル）の結晶体または「化合物B」（3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビス（2-プロペン-1-イルオキシ）-1, 1'-ビフェニル）は、類似化学構造を有する「化合物X」（3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビス（2-プロペン-1-イルオキシ）-1, 1'-ビフェニル）に比べて、結晶性が良好であることから、晶析操作、ろ過操作を簡便に実施することができ、取り扱い性に優れている。

また、示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度は、「化合物X」が52℃であるのに対して、本発明の「化合物A」の結晶体は73℃、「化合物B」は112℃と高く、本発明の結晶体は、夏場の運搬や保管時における

ブロッキングや溶融固着などを低減することができる。

さらに、本発明の結晶体は、従来の汎用硬化剤であるトリアリルイソシアヌレートに比べて、化合物自体の5%重量減少温度が高いため、プリプレグ成形工程における揮発性が抑制されるという優れた効果を発揮する。

よって、上記の点から、本発明の結晶体は、工業的な使用において非常に有用である。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1で得られた「化合物A」の結晶体の示差走査熱量分析データを示すチャート図である。

[図2]実施例1で得られた「化合物A」の結晶体の粉末X線回折分析測定データを示すチャート図である。

[図3]実施例における「高温下での保存安定性並びに結晶体の取り扱い性の確認試験1」の、試験開始前の「化合物A」（左側）、「化合物X」（右側）の状態を示す写真である。

[図4]実施例における「高温下での保存安定性並びに結晶体の取り扱い性の確認試験1」の、40℃で20時間保管後の「化合物A」（左側）、「化合物X」（右側）の状態を示す写真である。

[図5]実施例における「高温下での保存安定性並びに結晶体の取り扱い性の確認試験1」の、50℃で20時間保管後の「化合物A」（左側）、「化合物X」（右側）の状態を示す写真である。

[図6]実施例における「高温下での保存安定性並びに結晶体の取り扱い性の確認試験1」の、60℃で20時間保管後の「化合物A」（左側）、「化合物X」（右側）の状態を示す写真である。

[図7]実施例2で得られた「化合物B」の結晶体の示差走査熱量分析データを示すチャート図である。

[図8]実施例2で得られた「化合物B」の結晶体の粉末X線回折分析測定データを示すチャート図である。

[図9]実施例における「高温下での保存安定性並びに結晶体の取り扱い性の確認

認試験 2」の、試験開始前の「化合物 B」（左側）、「化合物 X」（右側）の状態を示す写真である。

[図10]実施例における「高温下での保存安定性及びに結晶体の取り扱い性の確認試験 2」の、40℃で20時間保管後の「化合物 B」（左側）、「化合物 X」（右側）の状態を示す写真である。

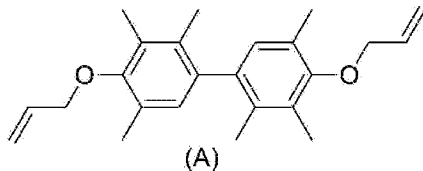
[図11]実施例における「高温下での保存安定性及びに結晶体の取り扱い性の確認試験 2」の、70℃で20時間保管後の「化合物 B」（左側）、「化合物 X」（右側）の状態を示す写真である。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

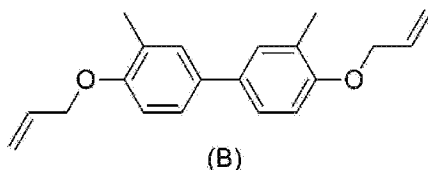
本発明の「化合物 A」（2, 2', 3, 3', 5, 5' -ヘキサメチル-4, 4' -ビス(2-プロペン-1-イルオキシ) -1, 1' -ビフェニル) は、下記化学式で表される化合物である。

[化1]



本発明の「化合物 B」（3, 3' -ジメチル-4, 4' -ビス(2-プロペン-1-イルオキシ) -1, 1' -ビフェニル) は、下記化学式で表される化合物である。

[化2]

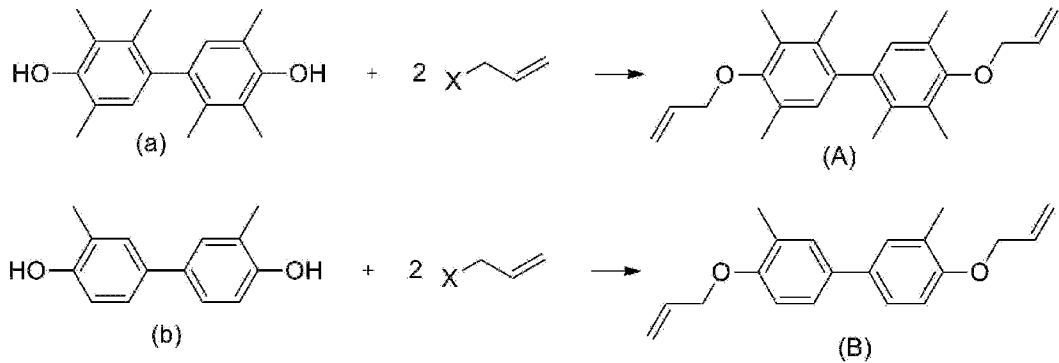


[0010] <製造方法>

本発明の「化合物 A」、「化合物 B」の製造方法については、特に制限はないが、例えば、下記反応式で示されるように、公知の 4, 4' -ジヒドロ

キシ-2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチルビフェニル（以下、「化合物 a」という。）や、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル（以下、「化合物 b」という。）と、塩化アリル等のハロゲン化アリルとを反応させてジエーテル体を得る製造方法が挙げられる。

[化3]



[0011] (原料)

原料の1つである「化合物 a」または「化合物 b」は、市販されているので、本発明の「化合物 A」または「化合物 B」を製造するために、その市販品を使用してもよいし、公知の製造方法に従い製造したものを使用しても良い。その純度は、特に限定されないが、通常、95%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。

もう1つの原料であるハロゲン化アリルとしては、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル等が挙げられる。中でも、反応効率の点から臭化アリルが好ましい。ハロゲン部分が異なる2種以上のハロゲン化アリルを併用してもよい。

このハロゲン化アリルの使用量は、「化合物 a」または「化合物 b」の1つのヒドロキシル基に対して1~10当量、好ましくは1~5当量、より好ましくは1~3当量使用する。

[0012] (反応条件)

上記製造方法における反応温度は、20~120℃の範囲が好ましく、40~80℃の範囲がより好ましく、60~70℃の範囲がさらに好ましい。反応温度が高くと、副生成物が増加し「化合物 A」または「化合物 B」の収

率が低下する傾向がある。また、反応温度が低すぎると、反応速度が低下し効率的ではない。

反応圧力は、通常、常圧下で行われるが、加圧または減圧下で行ってもよい。

上記製造方法では、「化合物 a」または「化合物 b」を塩基によりフェノキシド化して、求核性を高めて、反応を行う。塩基としては、特に限定されないが、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物のほか、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基などが好適に使用することができる。中でも、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムが好ましい。この塩基の使用量は、「化合物 a」または「化合物 b」の 1 つのヒドロキシル基に対して 1～5 当量が好ましく、1～3 当量がより好ましく、1～2 当量がさらに好ましい。

さらに、反応を促進させる目的で触媒を使用してもよい。触媒としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム等の臭化アルカリ金属塩、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等のヨウ化アルカリ金属塩、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム等のハロゲン化アンモニウム塩が挙げられる。触媒の使用量は、「化合物 a」または「化合物 b」の 1 つのヒドロキシル基に対して 0.05～3 当量が好ましく、0.1～1 当量がより好ましく、0.2～0.5 当量がさらに好ましい。

#### [0013] (反応溶媒)

上記製造方法において、反応溶媒は使用しなくてもよいが、工業的生産時の操作性や反応速度の向上などの理由で使用することが好ましい。反応溶媒としては、上記反応温度において反応容器から留出せず、反応に不活性であれば特に制限はなく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジエトキシエタン等のエーテル類、

アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、また、極性を調整するために適宜2種以上を併用してもよい。中でも、N-メチルピロリドン、アセトニトリルが好ましい。

[0014] (反応後処理)

反応の終点は、液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー分析にて確認することができる。未反応の「化合物a」または「化合物b」が消失し、目的物「化合物A」または「化合物B」の増加が認められなくなった時点を反応の終点とするのが好ましい。反応時間は、反応温度等の反応条件により異なるが、通常1～30時間程度で終了する。

反応終了後、反応液から目的とする「化合物A」または「化合物B」を精製、単離するのが好ましく、例えば、常法に従い、反応終了後、中和、水洗、晶析、ろ過、蒸留、カラムクロマトグラフィーによる分離などの後処理操作を行い、「化合物A」または「化合物B」を得ることができる。さらに純度を高めるため、常法に従い蒸留や再結晶、カラムクロマトグラフィーによる精製を行ってもよい。

[0015] (晶析)

本発明の結晶体は、上記製造方法により得られた粗生成物を、晶析することにより得ることができる。

晶析工程に用いる「化合物A」または「化合物B」としては、反応液を処理して得られる粗結晶、該粗結晶を再結晶した結晶、「化合物A」または「化合物B」を含む溶液から溶媒を留出除去された残液等が挙げられる。非晶質のものでもよい。

晶析に使用できる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、酢酸エ

チル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、N-メチルピロリドン等のアミド類、水などが挙げられ、水と混和する溶媒に関しては水溶液として用いても良い。また、これらの晶析溶媒は、単独で用いても良いし、2種類以上混合して使用しても良い。中でも、晶析に使用する溶媒としては、アセトニトリルと水の併用並びにメチルイソブチルケトンとメタノールの併用が好適である。

晶析溶媒の使用量は、各溶媒における「化合物A」または「化合物B」の溶解度が大きく関係するが、目的物に対して概略0.5~10重量倍が好ましい。2種類以上混合して使用する場合には、溶解度を考慮して適宜調整することができるが、例えば、2種類の溶媒を1:10~10:1の割合の範囲で、好ましくは1:5~5:1の割合の範囲で、より好ましくは1:3~3:1の割合の範囲で使用することができる。

結晶を析出させる温度としては20~50℃が好ましく、20~25℃がより好ましい。結晶を析出させる際は、種晶を用いなくてもよいが、種晶を用いた方が好ましく、種晶なしで析出させた結晶を種晶として用いればよい。最終の冷却温度としては、0~20℃が好ましく、10~20℃がより好ましい。上記温度まで冷却後、析出した結晶をろ過操作により分離する。

晶析工程における操作は、上記晶析溶媒を使用して、例えば、冷却晶析や貧溶媒添加晶析（良溶媒に「化合物A」または「化合物B」が溶けている溶液に対して、溶解度を低くするような貧溶媒を添加する晶析）により行うことができる。中でも、貧溶媒添加晶析により行うことが好適である。貧溶媒添加晶析により行う場合の貧溶媒の添加方法は、結晶の析出に応じて適宜調整することができるが、必要な貧溶媒の量を連続的に添加してもよいし、一括に添加してもよい。

晶析により得られた結晶を乾燥することにより、晶析において使用した溶媒を除去することができる。この乾燥は、晶析により得られた結晶を、減圧下好ましくは40~70℃、より好ましくは減圧下40~50℃において実

施することができる。乾燥する際は常圧でも減圧下でも良いが、工業的に実施する場合には、減圧下において実施する方がより効率的に、晶析において使用した溶媒を除去できることから好適である。

[0016] <本発明の結晶体>

本発明の「化合物A」の結晶体は、示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度が70～75℃の範囲にあることが好ましい。中でも、当該吸熱ピークトップ温度が71～74.5℃の範囲にある結晶体が好ましく、71～74℃の範囲にある結晶体がより好ましい。

本発明の「化合物B」の結晶体は、示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度が110～115℃の範囲にあることが好ましい。中でも、当該吸熱ピークトップ温度が111～114℃の範囲にある結晶体が好ましく、111～113℃の範囲にある結晶体がより好ましい。

本発明のそれぞれの結晶体は、通常、その純度が95～100%の範囲にある。その純度は97～100%の範囲が好ましく、98～100%の範囲がより好ましい。

「化合物A」(2, 2', 3, 3', 5, 5' -ヘキサメチル-4, 4' -ビス(2-プロペン-1-イルオキシ)-1, 1' -ビフェニル)の結晶体または「化合物B」(3, 3' -ジメチル-4, 4' -ビス(2-プロペン-1-イルオキシ)-1, 1' -ビフェニル)の結晶体は、類似化学構造を有する「化合物X」(3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ビス(2-プロペン-1-イルオキシ)-1, 1' -ビフェニル)に比べて、結晶性が良好であることを見出し、本発明を完成させたものである。そして、本発明は、晶析操作、ろ過操作を簡便に実施することができ、取り扱い性に優れるという効果を発揮する。

また、示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度は、「化合物X」は52℃であるのに対して、本発明の「化合物A」の結晶体は73℃、「化合物B」の結晶体は112℃と高く、本発明の結晶体は、夏場の運搬や保管時におけるブロッキングや溶融固着などを低減することができる。

さらに、本発明の結晶は、従来の汎用硬化剤であるトリアリルイソシアヌレートに比べて化合物自体の5%重量減少温度が高いため、プリプレグ成形工程における揮発性が抑制されるという優れた効果を発揮する。

よって、上記の点から、工業的な使用において非常に有用である。

## 実施例

[0017] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

分析方法は以下の通りである。

### <分析方法>

#### 1. 示差走査熱量分析 (DSC)

結晶体をアルミパンに精密に秤量し、示差走査熱量測定装置（（株）島津製作所製：DSC-60）を用いて、酸化アルミニウムを対照として下記操作条件により測定した。

（操作条件）

昇温速度 : 10°C/min

測定温度範囲 : 30~300°C

測定雰囲気 : 開放、窒素50mL/min

サンプル量 : 2~3mg

#### 2. 純度分析

装置 : （株）島津製作所製 ProminenceUFLC（液体クロマトグラフィー）

ポンプ : LC-20AD

カラムオーブン : CTO-20A

検出器 : SPD-20A

カラム : HALO C18（内径3mm、長さ75mm）

オーブン温度 : 50°C

流量 : 0.7mL/min

移動相 : (A) 0.2体積%酢酸水溶液、(B) メタノール

グラジエント条件 : (A) 体積%（分析開始からの時間）

50% (0min) → 100% (7.5min) → 100% (15min)

試料注入量 : 10  $\mu$ L

検出波長 : 280 nm

### 3. NMR分析

フーリエ変換核磁気共鳴AVANCE III HD 400 (BRUKER製) を用い、重水素化クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) 中で合成物の $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを測定した。

### 4. 5%重量減少温度の分析 (示差熱・熱重量分析装置: DTG)

結晶体8~12 mgをアルミパンに秤量し、示差熱・熱重量分析装置 ((株) 島津製作所製: DTG-60A) を用いて、下記操作条件により測定した。

(操作条件)

昇温速度 : 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

測定温度範囲 : 30~400  $^{\circ}\text{C}$

測定雰囲気 : 開放、窒素50 mL/min

### 5. 粉末X線回折 (XRD)

結晶体0.1 gをガラス試験板の試料充填部に充填し、下記装置と下記条件により測定した。

装置 : (株) リガク製: SmartLab (粉末X線回折装置)

X線源 :  $\text{CuK}\alpha$

スキャン軸 :  $2\theta/\theta$

モード : 連続

測定範囲 :  $2\theta = 5^{\circ} \sim 90^{\circ}$

ステップ : 0.01  $^{\circ}$

スピード計測時間 :  $2\theta = 33.9^{\circ} / \text{min}$

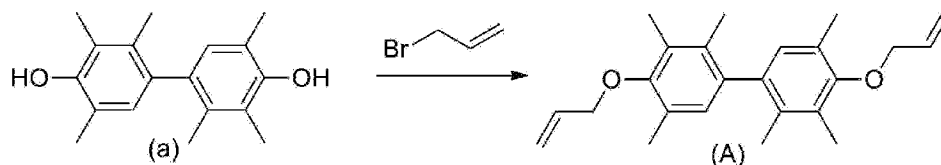
IS : 2/3

RS : 20.00 mm

出力 : 40 kV、30 mA

## [0018] &lt;実施例 1&gt;

2, 2', 3, 3', 5, 5' -ヘキサメチル-4, 4' -ビス (2-プロペン-1-イルオキシ) -1, 1' -ビフェニル (「化合物 A」) の合成  
[化4]



「化合物 a」10.0 g、アセトニトリル25.0 g、炭酸カリウム15.0 gを4つ口フラスコに仕込み、60℃まで昇温し、同温で3時間攪拌した。次いで、反応液の温度を60～70℃に保ちながら、臭化アリル12.1 gを滴下した。24時間攪拌後、反応液の温度を室温(20℃)まで下げ、メタノール25.0 g、水50.0 gを加え、析出した結晶をろ過し、粉末24.1 gを取得した。

得られた粉末にアセトニトリル20.0 gを室温(20℃)で添加し完全に溶解させ、そこに水40.0 gを一括で添加したところ結晶が析出した。この結晶をろ過し、乾燥を行い「化合物 A」の結晶体を9.2 g取得した。NMR分析により、得られた結晶体は目的物であることを確認した。

収率は「化合物 a」に対して、71.0 mol%であった。

高速液体クロマトグラフィー測定による純度は98.0%、示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度は73℃であった。

示差走査熱量分析データを示すチャート図を図1に示す(試料量: 2.311 mg)。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.91 (s, 6H, Me $\times$ 2)、2.24 (s, 6H, Me $\times$ 2)、2.27 (s, 6H, Me $\times$ 2)、4.32-4.34 (td, 4H, CH $_2$ )、5.27-5.31 (td, 2H, allyl)、5.45-5.51 (td, 2H, allyl)、6.11-6.21 (td, 2H, allyl)、6.78 (s, 2H, Ar)。

得られた「化合物 A」の結晶体について、5%重量減少温度を測定したと

ころ、242℃であった。

また、XRDの主なピーク（5%を超える相対強度を有するもの）を表1に示す。表1に示すとおり、実施例1で得られた「化合物A」の特徴的な $2\theta$  (deg)は、5.8、11.6、15.7、17.4、18.3、19.6、21.7、24.3、26.6であった。この粉末X線回折分析測定データを示すチャート図（部分拡大図）を図2に示す。

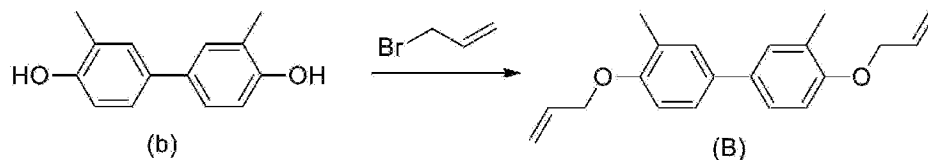
[0019] [表1]

回折角 $2\theta$ (deg)	格子間距離 d(Å)	相対積分 強度 (%)
5.8	15.263	100
11.6	7.630	23
15.7	5.629	26
16.9	5.230	8
17.1	5.191	9
17.4	5.090	18
18.3	4.838	9
19.6	4.522	6
21.7	4.083	17
23.8	3.743	5
24.3	3.657	8
26.6	3.342	12
29.9	2.986	5

[0020] <実施例2>

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビス(2-プロペン-1-イルオキシ)-1, 1'-ビフェニル(「化合物B」)の合成

[化5]



「化合物b」10.0g、アセトニトリル25g、炭酸カリウム15gを4つ口フラスコに仕込み、60℃まで昇温し、同温で3時間攪拌した。次いで、反応液の温度を60~70℃に保ちながら、臭化アリル12.1gを滴下した。24時間攪拌後、反応液の温度を室温(20℃)まで下げ、メタノー

ル25g、水50gを加え、析出した結晶をろ過し、粉末21.3gを取得した。

得られた粉末をアセトニトリル100gでリスラリーを行い、それをろ過して粉末16.9gを得た。次いで、得られた粉末にメチルイソブチルケトン50gを室温(20℃)で添加し完全に溶解させ、そこにメタノール50gを一括で添加して、結晶を析出させた。得られた結晶をろ過し、乾燥を行い「化合物B」の結晶体を5.0g取得した。NMR分析により、得られた結晶体は目的物であることを確認した。収率は「化合物b」に対して、36mol%であった。

高速液体クロマトグラフィー測定による純度は99.4%、示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度は112℃であった。

示差走査熱量分析データを示すチャート図を図7に示す。

$^1\text{H-NMR}$  : 2.33 (s, 6H, Me $\times$ 2)、4.58–4.60 (td, 4H, CH $_2$ )、5.29–5.32 (td, 2H, allyl)、5.44–5.49 (td, 2H, allyl)、6.06–6.16 (m, 2H, =CH–)、6.86–6.88 (d, 2H, Ar)、7.31–7.34 (dd, 2H, Ar)、7.35–7.36 (d, 2H, Ar)。

得られた「化合物B」の結晶体について、5%重量減少温度を測定したところ、234℃であった。

また、XRDの主なピーク(4%を超える相対強度を有するもの)を表2に示す。表2に示すとおり、実施例1で得られた「化合物B」の特徴的な $2\theta$ (deg)は、7.2、14.5、21.7であった。この粉末X線回折分析測定データを示すチャート図(部分拡大図)を図8に示す。

[0021]

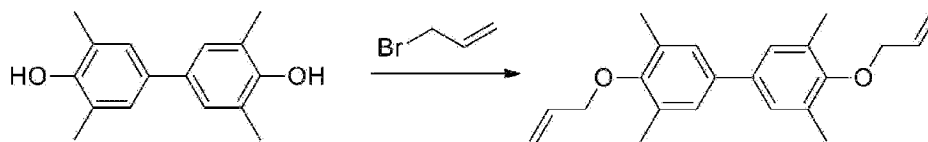
[表2]

回折角 2θ (deg)	格子間距離 d(Å)	相対積分 強度 (%)
6.9	12.732	9
7.2	12.225	100
14.1	6.275	7
14.5	6.120	55
21.7	4.083	10
22.2	4.010	4

## [0022] &lt;比較例 1 &gt;

実施例 1 と同じ製造方法による 3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ビス (2 -プロペン-1 -イルオキシ) -1, 1' -ビフェニル (「化合物 X」) の結晶体の合成トライ 1

## [化6]



4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェニル 1. 1 g、アセトニトリル 2. 5 g、炭酸カリウム 1. 7 g を試験管に仕込み、60℃まで昇温し、同温で 3 時間攪拌した。次いで、反応液の温度を 60~70℃に保ちながら、臭化アリル 2. 4 g を滴下した。24 時間攪拌後、温度を室温まで下げ、メタノール 2. 5 g、水 5 g を加えたが、溶液が 2 層に分離し「化合物 X」の結晶を得ることはできなかった。

## [0023] &lt;比較例 2 &gt;

「化合物 X」の結晶体の合成トライ 2

4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェニル 1. 1 g、アセトン 2. 5 g、炭酸カリウム 1. 7 g を試験管に仕込み、60℃まで昇温し、同温で 3 時間攪拌した。次いで、反応液の温度を 60~70℃に保ちながら、臭化アリル 2. 4 g を滴下した。24 時間攪拌後、反応液の温度を室温 (20℃) まで下げ、酢酸ブチル 5. 0 g、水 5. 0 g 加え

て攪拌し、静置後水層を除去した。残った油層に水 5.0 g を加えて攪拌し、静置後水層を除去する操作を 2 回繰り返して、無機塩を除去した。そして、残った油層の溶媒を減圧蒸留により除去した。この蒸留残渣を室温で 10 時間程度放置したが、結晶が析出しなかった。

そこで、 $-20^{\circ}\text{C}$  の冷凍庫で 24 時間程度冷却したところ、オイルの全体が結晶状に固化しており、「化合物 X」の結晶 0.9 g を取得することができた。

[0024] <比較例 3>

「化合物 X」の結晶体の合成トライ 3

4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル 27.6 g、N-メチルピロリドン 70.0 g、炭酸カリウム 47.2 g を 4 つ口フラスコに仕込み、 $60^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、同温で 3 時間攪拌した。次いで、反応液の温度を  $60\sim 70^{\circ}\text{C}$  に保ちながら、臭化アリル 44.6 g を滴下した。24 時間攪拌後、反応液の温度を室温 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) まで下げ、シクロヘキサン 61.2 g、水 134.0 g 加えて攪拌し、静置後水層を除去した。残った油層に水 60.0 g を加えて攪拌し、静置後水層を除去する操作を 3 回繰り返して、無機塩を除去した。そして、残った油層の溶媒を減圧蒸留により除去した。

この蒸留残渣を  $25^{\circ}\text{C}$  まで冷却後、上記比較例 2 で取得した種結晶を添加し、メタノール 39.8 g 加え、結晶を析出させた。この結晶をろ過し、乾燥を行い「化合物 X」の結晶体を 15.6 g 取得した。

比較例 1～3 の結果より、「化合物 X」は種結晶を使用しないと、本発明の結晶体である「化合物 A」または「化合物 B」と同様の方法では、結晶体を得られないことが明らかとなった。

収率は 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルに対して、52.8 mol% であった。

高速液体クロマトグラフィー測定による純度は 97.2%、示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度は  $52^{\circ}\text{C}$  であった。

得られた「化合物X」の結晶体について、5%重量減少温度を測定したところ、245℃であった。

[0025] <高温下での保存安定性並びに結晶体の取り扱い性の確認試験1>

「化合物A（本発明の結晶体）」

実施例1で得られた「化合物A」の結晶体0.1gを、直径約3cmの円筒形の容量20mLのガラス製サンプル瓶に入れ、ふたをしたものを3つ用意した。図3の左側にその1つの状態を示す。

それぞれ40℃、50℃、60℃に保温された水バスに入れ、20時間保持した。その後、サンプル瓶を逆さにして結晶体の流動性を確認した。図4、5、6の左側にその状態を示す。

その結果、40℃、50℃、60℃何れの温度で保管した結晶体もサンプル瓶の底にほとんど張り付くことなく、結晶体の0.098gが逆さにしたサンプル瓶のふた部分に落下した。

すなわち、サンプル瓶からの「化合物A」の結晶体の排出率は98%であった。

「化合物X」

次に、上記比較例3で得られた「化合物X」の結晶体を使用して同様に試験を行い、「化合物X」の保存安定性並びに結晶体の取り扱い性を確認した。図3の右側に試験開始前の状態を示す。

その結果、50℃並びに60℃で保管した結晶体は、溶融が起こり液状に変化した。図5、6の右側にその状態を示す。

40℃で保管した結晶体は、サンプル瓶の底に固まりになって張り付いており、結晶体の0.051gが落下した。図4の右側にその状態を示す。

すなわち、サンプル瓶からの「化合物X」の結晶体の排出率は51%であった。

(結果)

以上のことから、本発明の「化合物A」の結晶体は、従来公知の「化合物X」の結晶体と比べて、高温下における保存安定性並びに結晶体の取り扱い

性に優れることが明らかになった。

[0026] <高温下での保存安定性並びに結晶体の取り扱い性の確認試験 2 >

「化合物 B (本発明の結晶体)」

実施例 2 で得られた「化合物 B」の結晶体を使用して、「高温下での保存安定性並びに結晶体の取り扱い性の確認試験 1」と同様の試験を行った。図 9 の左側に試験開始前の状態を示す。

それぞれ 40℃、70℃に保温された水バスに入れ、20 時間保持した。その後、サンプル瓶を逆さにして結晶体の流動性を確認した。図 10、11 の左側にその状態を示す。

その結果、40℃、70℃何れの温度で保管した結晶体もサンプル瓶の底にほとんど張り付くことなく、結晶体が逆さにしたサンプル瓶のふた部分に落下した。

サンプル瓶からの「化合物 B」の結晶体の排出率は、40℃で保管した場合 97%であり、70℃で保管した場合は 99%であった。

「化合物 X」

次に、上記比較例 3 で得られた「化合物 X」の結晶体を使用して同様に試験を行い、「化合物 X」の保存安定性並びに結晶体の取り扱い性を確認した。図 9 の右側に試験開始前の状態を示す。

その結果、70℃で保管した結晶体は、溶融が起こり液状に変化した。図 11 の右側にその状態を示す。

40℃で保管した結晶体は、サンプル瓶の底に固まりになって張り付いており、結晶体の一部が落下した。図 10 の右側にその状態を示す。

サンプル瓶からの「化合物 X」の結晶体の排出率は 38%であった。

(結果)

以上のことから、本発明の「化合物 B」の結晶体は、従来公知の「化合物 X」の結晶体と比べて、高温下における保存安定性並びに結晶体の取り扱い性に優れることが明らかになった。

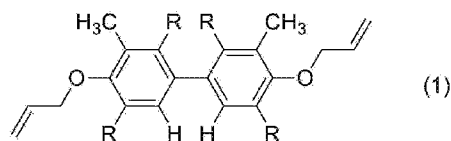
[0027] <比較例 4 >

市販品のトリアリルイソシアヌレート（東京化成工業（株）製）の5%重量減少温度を測定したところ、176℃であった。

このことから、本発明の「化合物A」または「化合物B」の結晶体は、従来汎用されているトリアリルイソシアヌレートと比べて著しく重量減少温度が高く、熱安定性に優れ、揮発分による汚染を抑制することができることが明らかになった。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表される化合物の結晶体。



（式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。ただし、4つのRは全て同一である。）

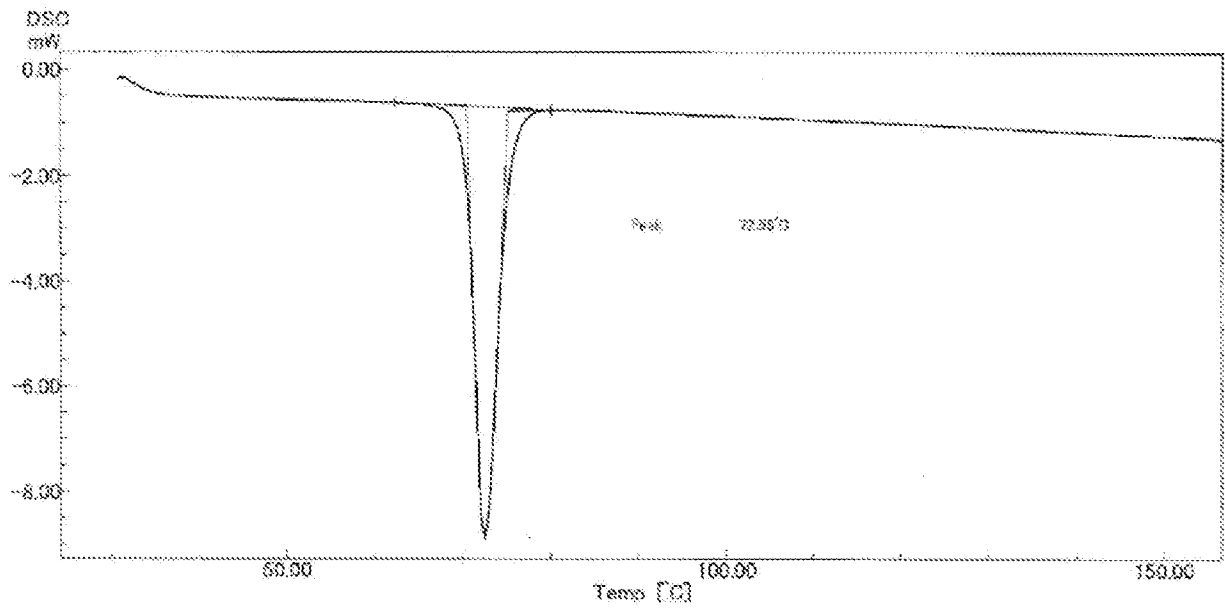
[請求項2] 式（1）で表される化合物が、2, 2', 3, 3', 5, 5' -ヘキサメチル-4, 4' -ビス（2-プロペン-1-イルオキシ）-1, 1' -ビフェニルである、請求項1に記載の結晶体。

[請求項3] 示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度が70～75℃の範囲である請求項2に記載の結晶体。

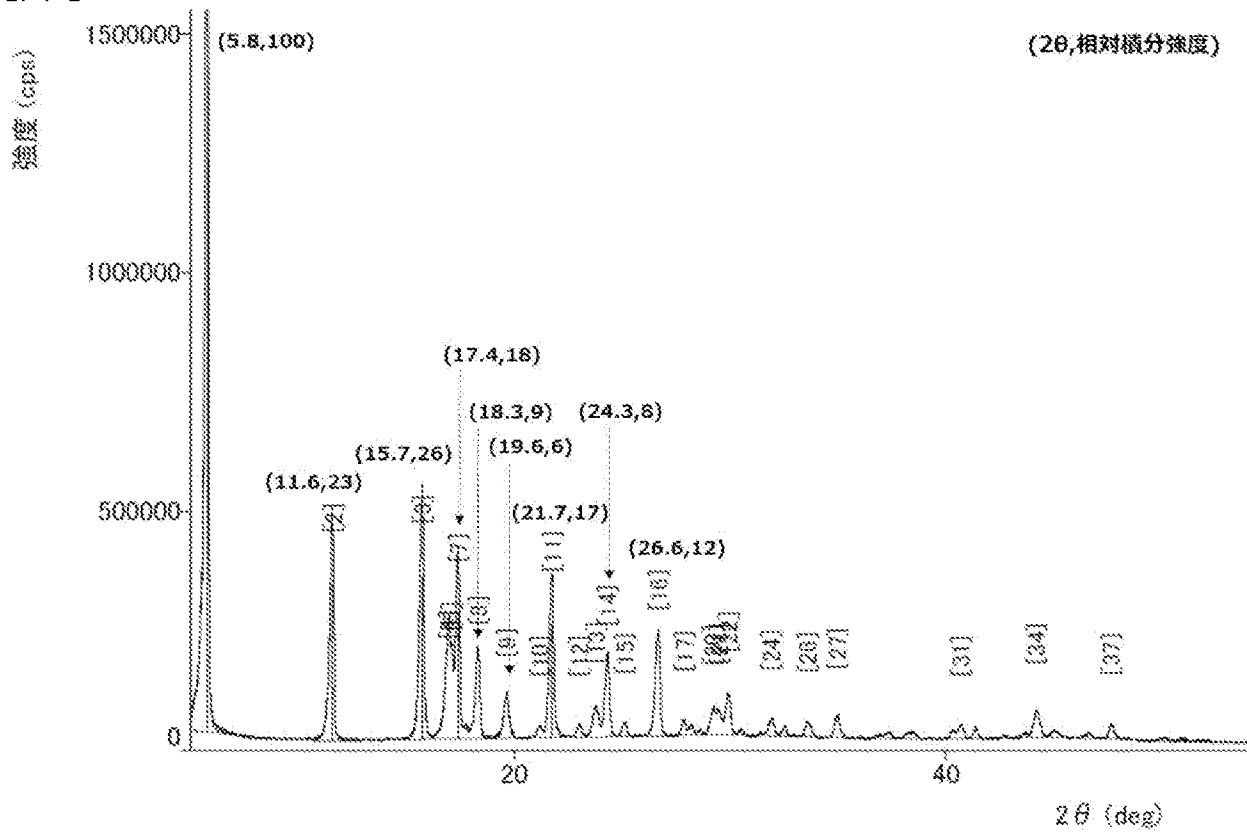
[請求項4] 式（1）で表される化合物が、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ビス（2-プロペン-1-イルオキシ）-1, 1' -ビフェニルである、請求項1に記載の結晶体。

[請求項5] 示差走査熱量分析による吸熱ピークトップ温度が110～115℃の範囲である請求項4に記載の結晶体。

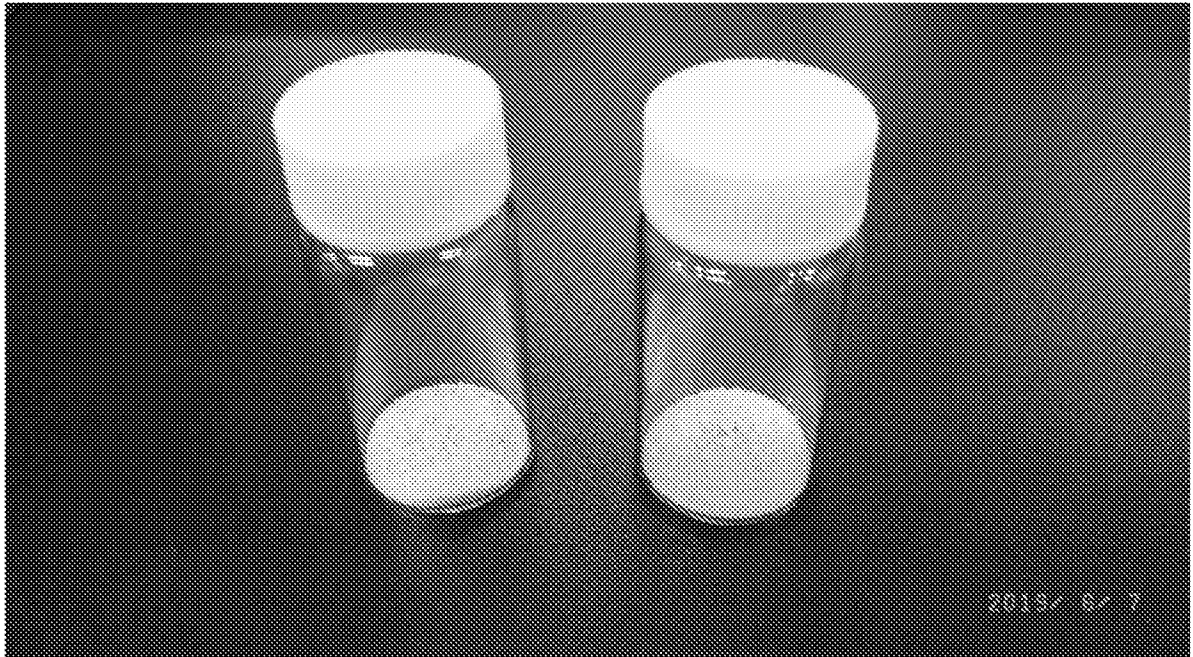
[図1]



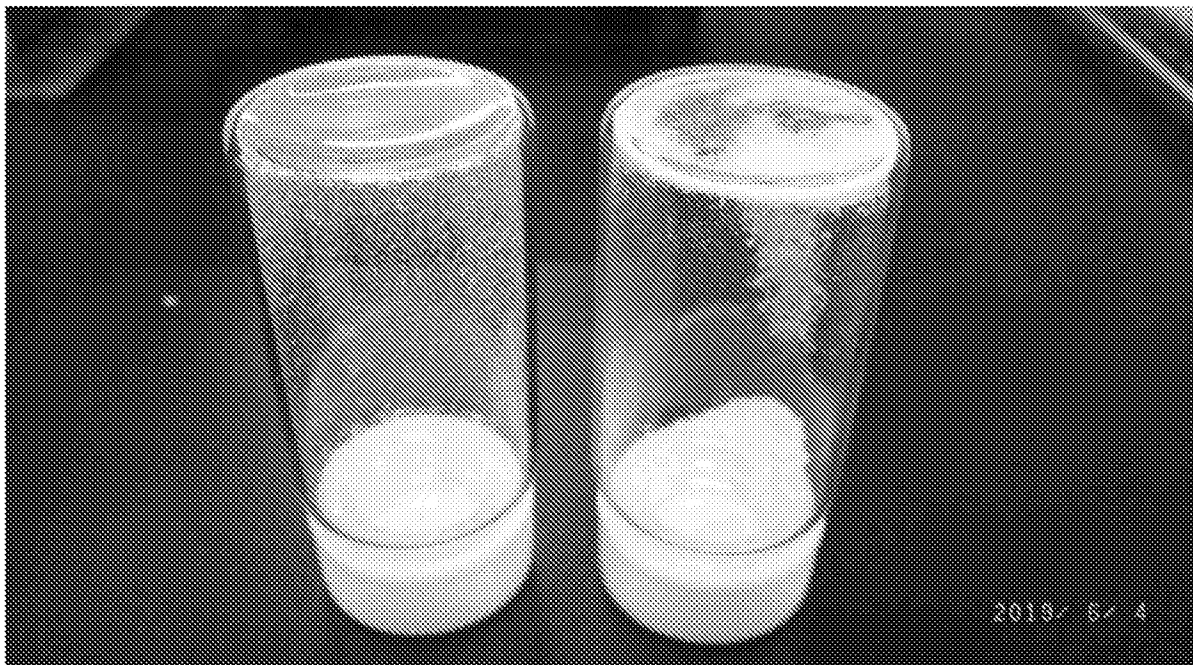
[図2]



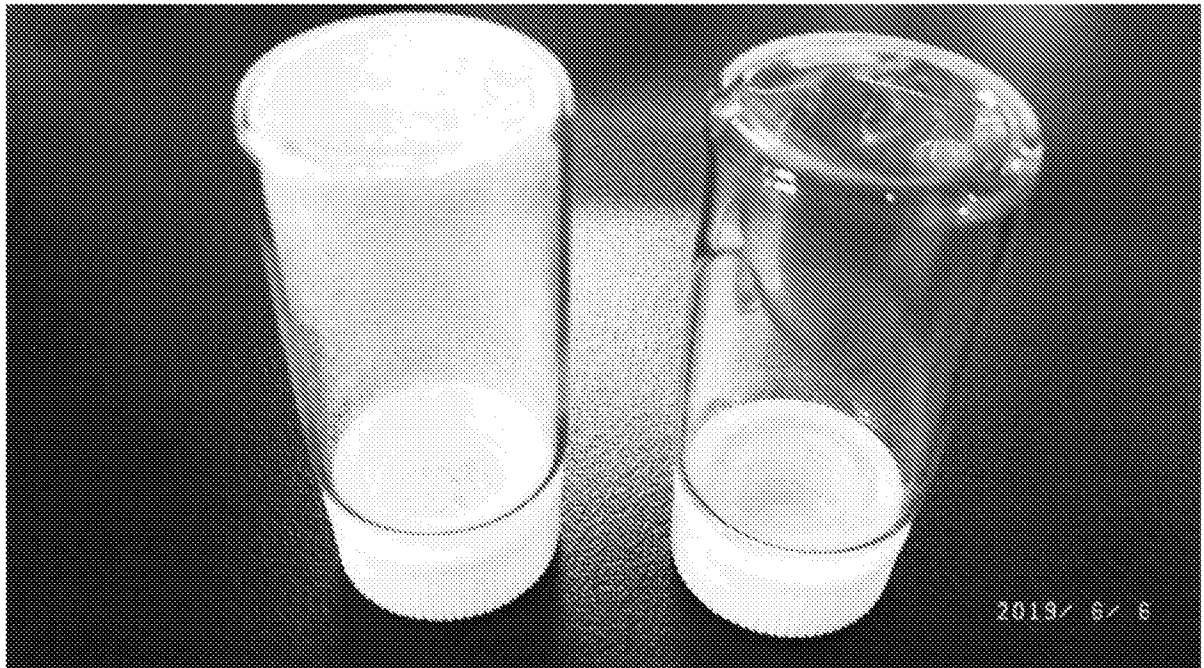
[図3]



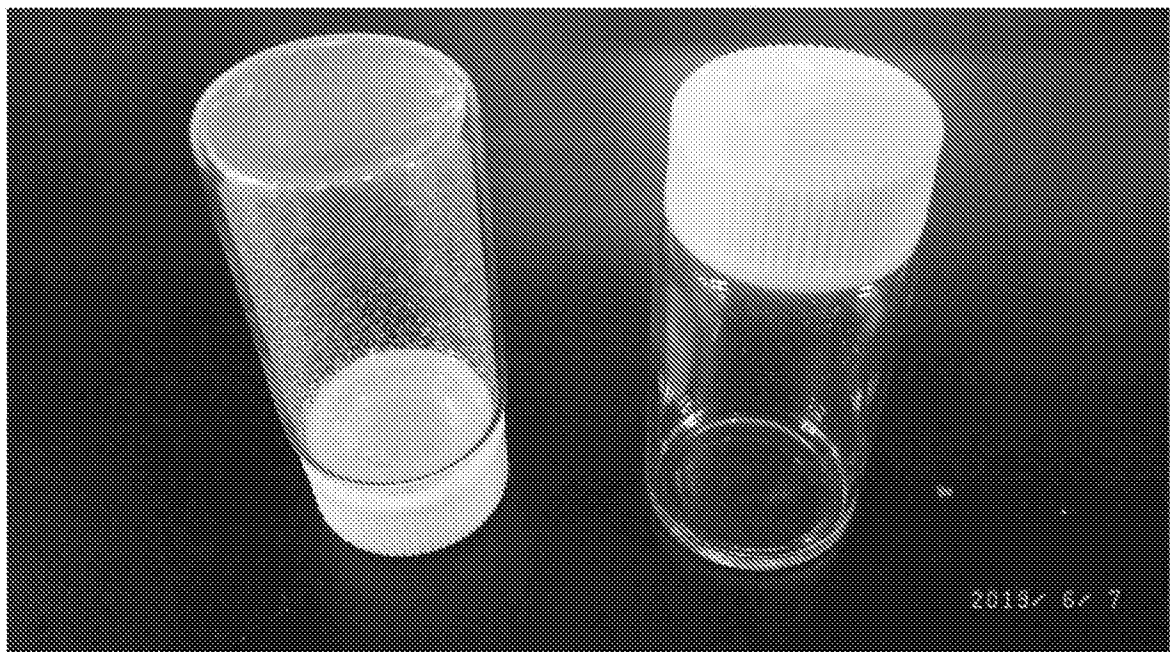
[図4]



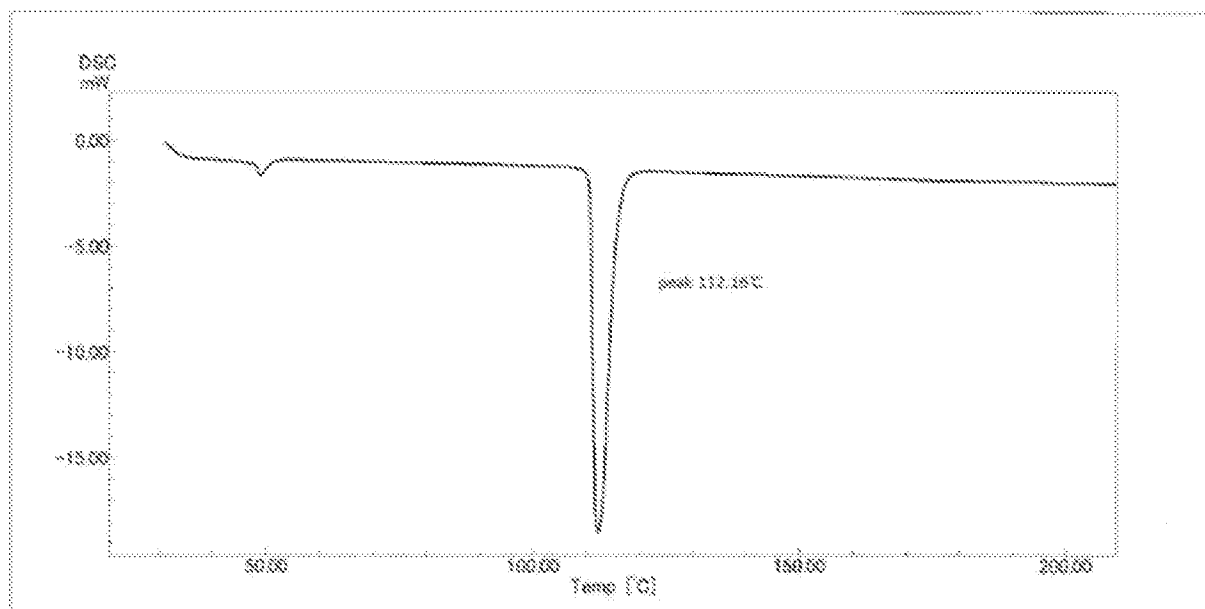
[図5]



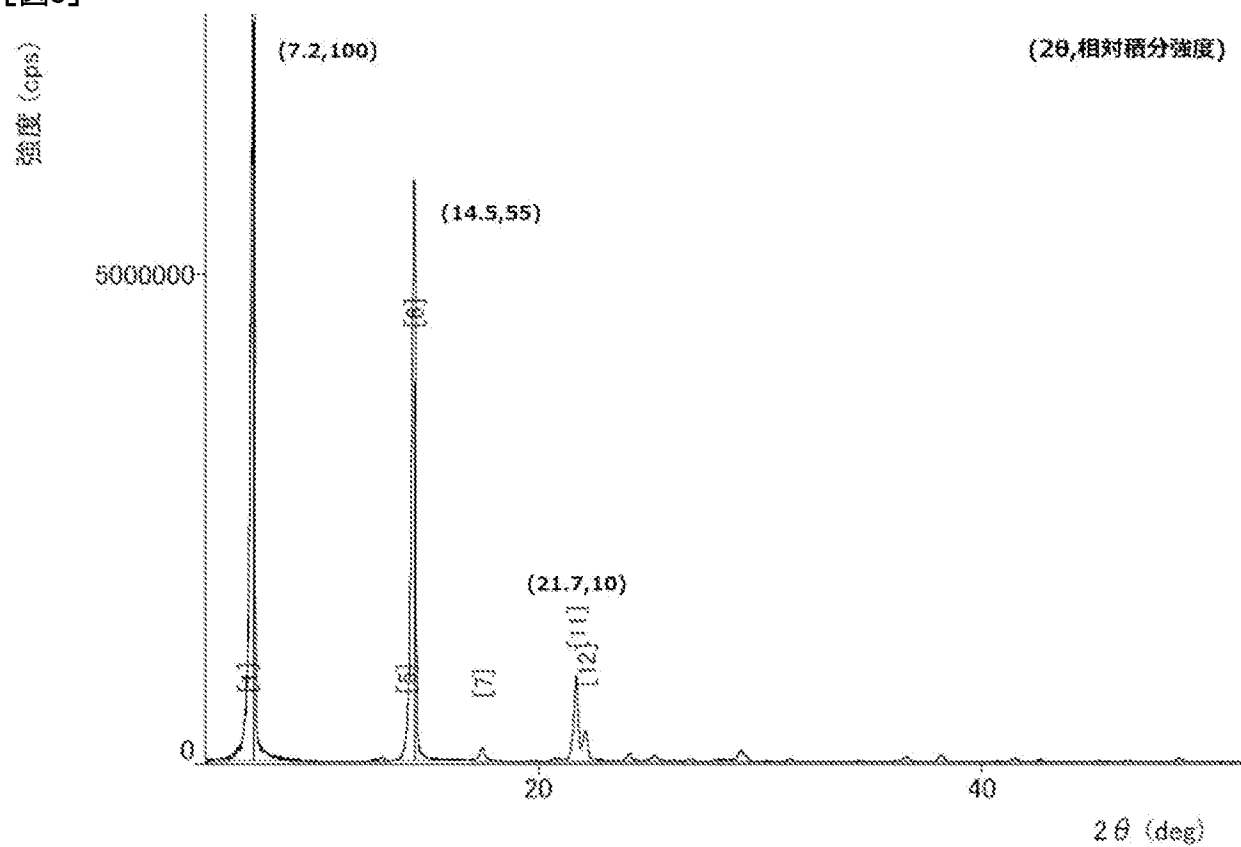
[図6]



[図7]



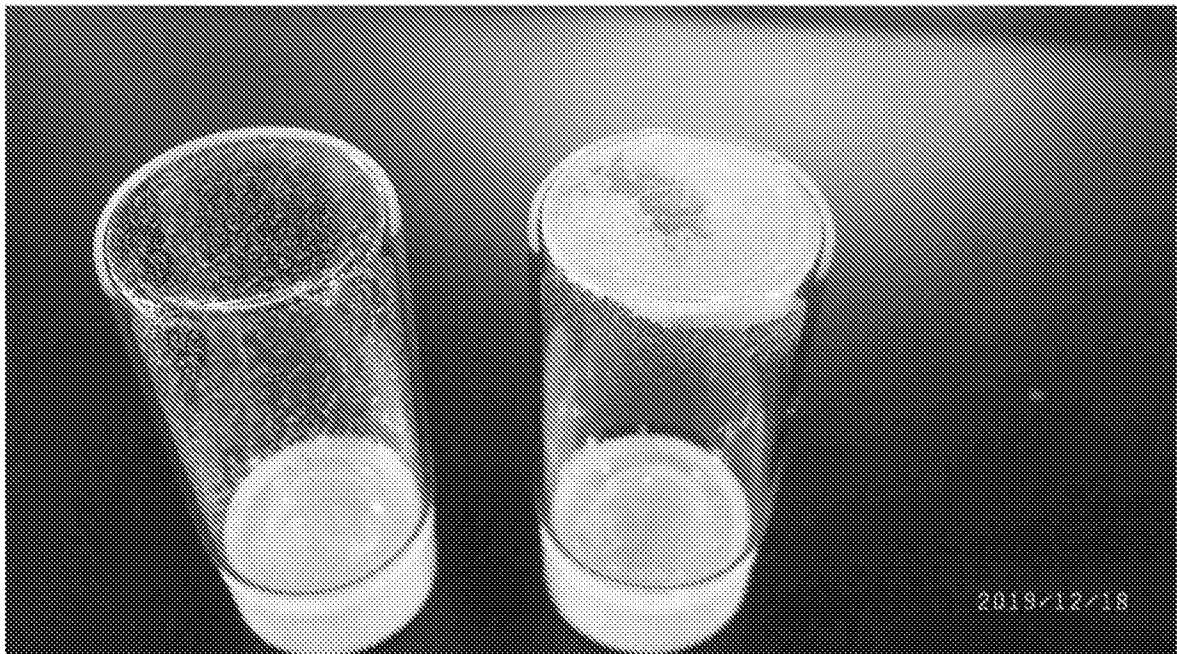
[図8]



[図9]



[図10]



[図11]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/023893

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C07C43/215 (2006.01) i, C08F16/32 (2006.01) i, H05K1/03 (2006.01) i  
 FI: C07C43/215CSP, C08F16/32, H05K1/03610S

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07C43/215, C08F16/32, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/073960 A1 (SHOWA DENKO KK) 01.07.2010 (2010-07-01), claims, examples, etc.	1-5
A	WO 2010/084823 A1 (CHISSO CORPORATION) 29.07.2010 (2010-07-29), claims, examples, etc.	1-5
A	JP 2014-169428 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 18.09.2014 (2014-09-18), claims, examples, etc.	1-5
A	JP 2014-34580 A (AJINOMOTO CO., INC.) 24.02.2014 (2014-02-24), claims, examples, etc.	1-5
P, X	US 2019/0194408 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 27.06.2019 (2019-06-27), claims, examples	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03.09.2020	Date of mailing of the international search report 24.09.2020
-------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/023893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 2019/0194383 A1 (ITEQ CORPORATION) 27.06.2019 (2019-06-27), claims, examples	1-5
P, X	CN 110938357 A (ITEQ (WUXI) CO., LTD.) 31.03.2020 (2020-03-31), claims, examples, etc.	1-5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/023893

WO 2010/073960 A1	01.07.2010	US 2011/0263882 A1 claims, examples EP 2383264 A1 KR 10-2011-0063848 A CN 102264712 A
WO 2010/084823 A1	29.07.2010	JP 2014-167127 A US 2011/0272631 A1 claims, examples EP 2380947 A1 EP 2889358 A1 KR 10-2011-0117098 A CN 102292412 A
JP 2014-169428 A	18.09.2014	(Family: none)
JP 2014-34580 A	24.02.2014	(Family: none)
US 2019/0194408 A1	27.06.2019	TW 201927890 A CN 109957059 A
US 2019/0194383 A1	27.06.2019	TW 201927888 A CN 109957203 A
CN 110938357 A	31.03.2020	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 43/215(2006.01)i; C08F 16/32(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C07C43/215 CSP; C08F16/32; H05K1/03 610S		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C43/215; C08F16/32; H05K1/03 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/073960 A1 (昭和電工株式会社) 01.07.2010 (2010 - 07 - 01) 請求の範囲、実施例等	1-5
A	WO 2010/084823 A1 (チツソ株式会社) 29.07.2010 (2010 - 07 - 29) 請求の範囲、実施例等	1-5
A	JP 2014-169428 A (日本化薬株式会社) 18.09.2014 (2014 - 09 - 18) 特許請求の範囲、実施例等	1-5
A	JP 2014-34580 A (味の素株式会社) 24.02.2014 (2014 - 02 - 24) 特許請求の範囲、実施例等	1-5
P, X	US 2019/0194408 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27) Claims, Examples	1-5
P, X	US 2019/0194383 A1 (ITEQ Corporation) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27) Claims, Examples	1-5
P, X	CN 110938357 A (ITEQ (WUXI) CO., LTD.) 31.03.2020 (2020 - 03 - 31) 特許請求の範囲、実施例等	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 03.09.2020		国際調査報告の発送日 24.09.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 直子 4H 4507 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/023893

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2010/073960	A1	01.07.2010	US	2011/0263882	A1	
					Claims, Examples		
				EP	2383264	A1	
				KR	10-2011-0063848	A	
				CN	102264712	A	
-----							
WO	2010/084823	A1	29.07.2010	JP	2014-167127	A	
				US	2011/0272631	A1	
					Claims, Examples		
				EP	2380947	A1	
				EP	2889358	A1	
				KR	10-2011-0117098	A	
				CN	102292412	A	
-----							
JP	2014-169428	A	18.09.2014	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2014-34580	A	24.02.2014	(ファミリーなし)			
-----							
US	2019/0194408	A1	27.06.2019	TW	201927890	A	
				CN	109957059	A	
-----							
US	2019/0194383	A1	27.06.2019	TW	201927888	A	
				CN	109957203	A	
-----							
CN	110938357	A	31.03.2020	(ファミリーなし)			
-----							