



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I865757 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：110111594

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C07C233/60 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

(30)優先權：2020/03/31 日本

2020-064473

(71)申請人：日商納美仕有限公司 (日本) NAMICS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：中井友也 NAKAI, YUYA (JP) ; 永田理惠子 NAGATA, RIEKO (JP)

(74)代理人：黃耀霆

(56)參考文獻：

TW 460440B

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 40 頁

(54)名稱

環氧胺加合物、硬化觸媒、樹脂組成物、密封材料、接著劑、硬化物及環氧胺加合物的製造方法

(57)摘要

本發明之目的係提供具有良好特性的環氧胺加合物、硬化觸媒、樹脂組成物、密封材料、接著劑及硬化物。本發明製作一種環氧胺加合物，其係於差示掃描量熱測定中，(升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度)/(升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度)之值為 1.00 以上且 1.10 以下，本發明並製作含有該環氧胺加合物之環氧樹脂的硬化觸媒、包含該硬化觸媒之樹脂組成物、包含該樹脂組成物之密封材料或接著劑、使該樹脂組成物硬化後的硬化物。



I865757

【發明摘要】

【中文發明名稱】 環氧胺加合物、硬化觸媒、樹脂組成物、密封材料、接著劑、硬化物及環氧胺加合物的製造方法

【中文】

本發明之目的係提供具有良好特性的環氧胺加合物、硬化觸媒、樹脂組成物、密封材料、接著劑及硬化物。本發明製作一種環氧胺加合物，其係於差示掃描量熱測定中，（升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度）／（升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度）之值為 1.00 以上且 1.10 以下，本發明並製作含有該環氧胺加合物之環氧樹脂的硬化觸媒、包含該硬化觸媒之樹脂組成物、包含該樹脂組成物之密封材料或接著劑、使該樹脂組成物硬化後的硬化物。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 環氧胺加合物、硬化觸媒、樹脂組成物、密封材料、接著劑、硬化物及環氧胺加合物的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種環氧胺加合物、硬化觸媒、樹脂組成物、密封材料、接著劑及硬化物。

【先前技術】

【0002】 單液型環氧樹脂系接著劑包含硬化觸媒作為主劑，而硬化觸媒被認為是最影響接著劑的可使用時間及硬化條件的材料。目前市面上有多種用於單液型環氧樹脂系接著劑之硬化觸媒，主流為熱固性樹脂或熱塑性樹脂經胺等官能基修飾之類型（日本特開昭 59-053526 號公報；特開平 3-177418 號公報）或將胺系硬化觸媒以高分子殼包覆之類型（特開 2000-080146 號公報）。

【發明內容】

【0003】 本發明之目的係提供一種具有良好特性的環氧胺加合物、硬化觸媒、樹脂組成物、密封材料、接著劑及硬化物。

【0004】 本發明之一實施態樣為一種環氧胺加合物，係於差示掃描量熱測定（DSC）中，（升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度）／（升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度）之值為 1.00 以上且 1.10 以下。該（升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度）／（升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度）之值可為 1.01 以上且 1.05 以下。於升溫速度 10°C/分之差示掃描量熱測定（DSC）中，熔融之

(最大熱流[mW/mg]) / (熔融熱[J/g])之絕對值可為 0.01 以上且 0.10 以下。
該 (最大熱流[mW/mg]) / (熔融熱[J/g])之絕對值可為 0.029 以上且 0.042 以下。加合於胺之化合物可具有聯苯骨架或萘基骨架，且可具有一個環氧基。

【0005】 本發明之其他實施態樣為一種環氧樹脂的硬化觸媒，含有上述任一個環氧胺加合物。

【0006】 本發明之另一實施態樣為一種樹脂組成物，含有上述硬化觸媒。

【0007】 本發明之又一實施態樣為一種密封材料或一種接著劑，含有上述樹脂組成物。

【0008】 上述樹脂組成物的硬化物亦為本發明之一實施態樣。

【0009】 本發明之再一實施態樣為一種環氧胺加合物的製造方法，係上述任一個環氧胺加合物的製造方法，包含將具有聯苯骨架或萘基骨架且具有一個環氧基之化合物與胺加合之步驟。

【0010】 與相關文獻之交互參照：本申請案係基於 2020 年 3 月 31 日申請之日本特許出願 2020-064473 主張優先權，藉由引用該基礎申請案而包含於本說明書。

【圖式簡單說明】

【0011】

〔第 1 圖〕 顯示於實施例作為硬化觸媒使用之化合物的結構式之圖。

〔第 2 圖〕 於實施例算出熔融峰值溫度時所得到的圖表。

【實施方式】

【0012】 根據本說明書的記載，發明所屬技術領域中具有通常知識者係

明瞭本發明的目的、特徵、優點及其構思，發明所屬技術領域中具有通常知識者可容易地根據本說明書的記載重現本發明。以下記載之發明的實施形態及具體實施例等，係表示本發明的較佳實施態樣，用於例示及說明，不用以限定本發明。發明所屬技術領域中具有通常知識者係明瞭，在本說明書所揭示之本發明的意圖及範圍內，可基於本說明書的記載進行各種變更及修飾。

【0013】 ==環氧胺加合物==

本實施形態之環氧胺加合物係於差示掃描量熱測定（DSC）中，（升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度）／（升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度）之值為 1.00 以上且 1.10 以下。

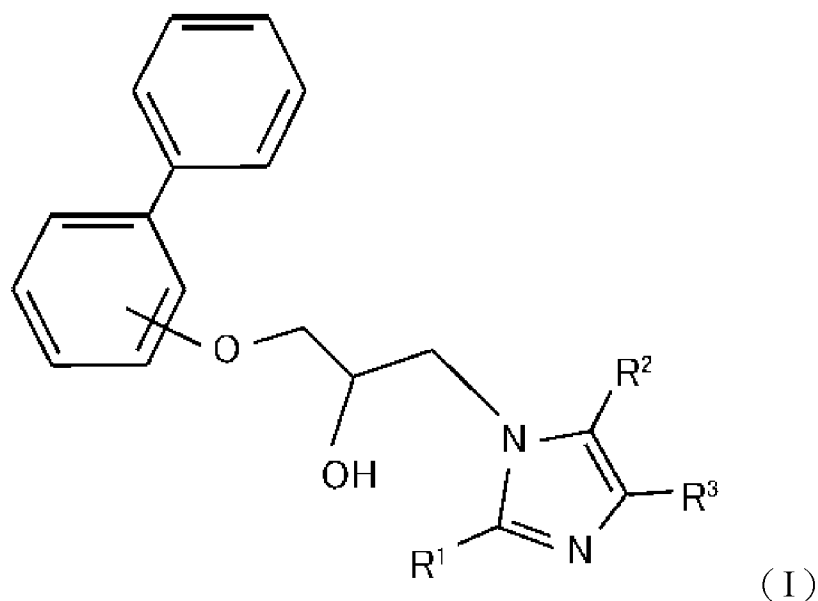
【0014】 展現此特性之環氧胺加合物可用於環氧樹脂等之熱固性樹脂的硬化觸媒。以下說明使用本發明之環氧胺加合物的硬化觸媒及樹脂組成物等。

【0015】 ==硬化觸媒==

<環氧胺加合物的 A 結構>

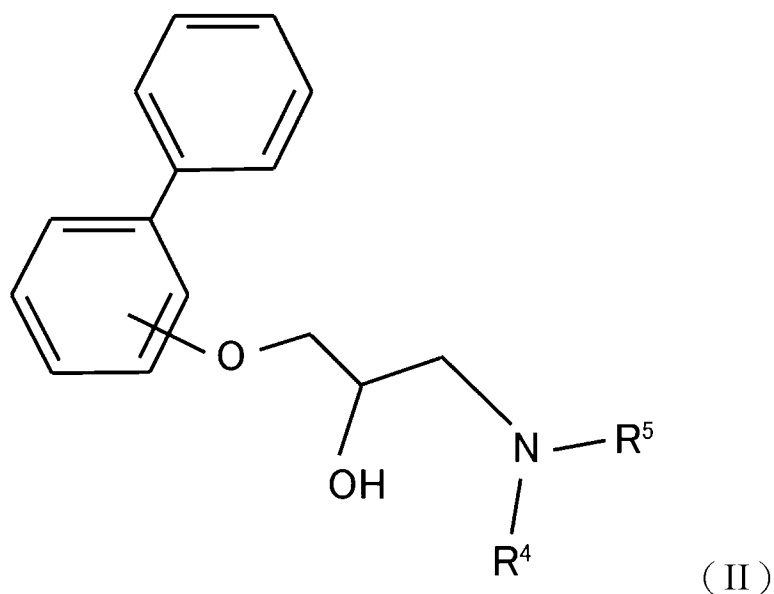
本實施形態之環氧樹脂的硬化觸媒含有環氧胺加合物，該環氧胺加合物具有下述結構式（I）～（IV）。又，本說明書中，硬化觸媒（curing catalyst）意指在主劑自聚合或主劑與硬化劑聚合時，具有促進其聚合開始及／或進行之機能的觸媒。

【0016】 化學式 1



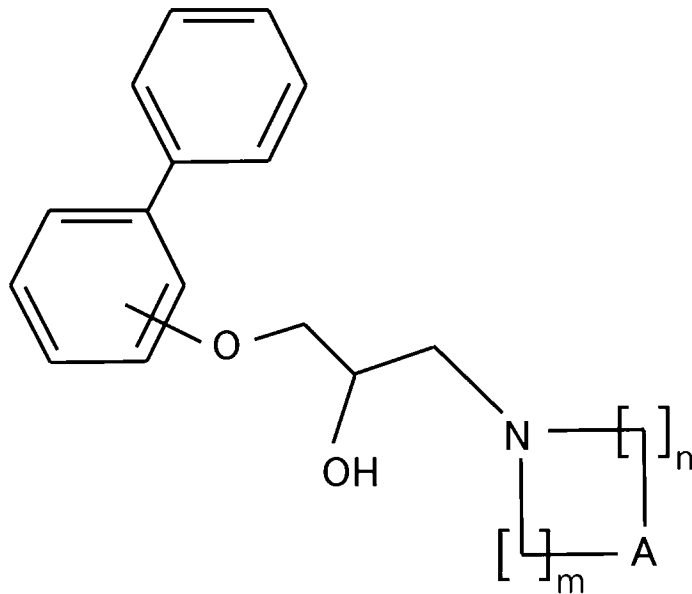
(式中， R^1 為選自氫、苯基及 C1~C17 之烷基的基， R^2 、 R^3 各自獨立為選自氫及 C1~C6 之烷基的基)。 R^1 可為選自苯基及 C1~C12 之烷基的基。 R^1 、 R^2 、 R^3 之烷基可為直鏈結構、分支結構或環狀結構。

【0017】 化學式 2



(式中， R^4 、 R^5 為選自氫、苯基及 C1~C6 之直鏈結構、分支結構、環狀結構的烷基、芳烷基、烯基、芳基的基)

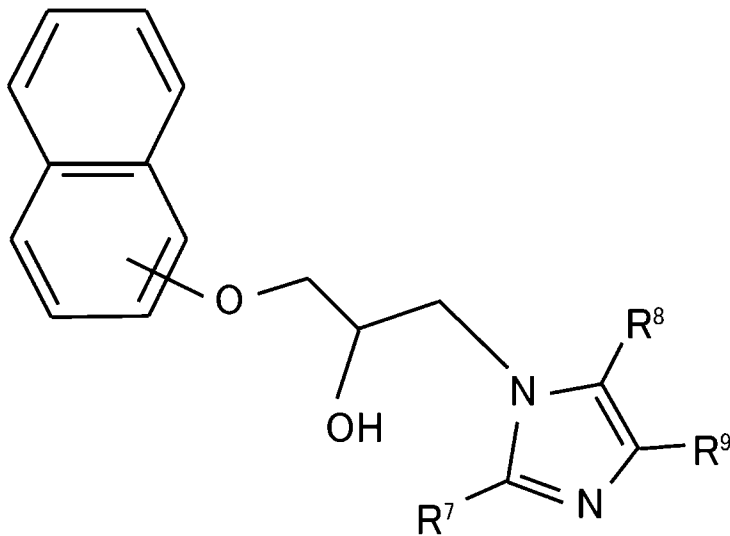
【0018】 化學式 3



(III)

(式中， n 及 m 分別為 1~4，且 n 與 m 之合計為 3~5， A 為 CH_2 、 O 、 NR^6 ， R^6 為選自氫、苯基及 $\text{C}1\sim\text{C}6$ 之直鏈結構、分支結構、環狀結構的烷基、芳烷基、烯基的基)

【0019】化學式 4



(IV)

(式中， R^7 為選自氫、苯基及 $\text{C}1\sim\text{C}17$ 之烷基的基， R^8 、 R^9 各自獨立為選自氫及 $\text{C}1\sim\text{C}6$ 之烷基的基)。 R^7 可為選自苯基及 $\text{C}1\sim\text{C}12$ 之烷基的基。 R^7 、 R^8 、 R^9 之烷基可為直鏈結構、分支結構或環狀結構。

【0020】 (I)~(III) 之環氧胺加合物為具有一個環氧基之聯苯化合物

與胺之反應所得到的化合物，(IV)之環氧胺加合物為具有一個環氧基之萘基化合物與胺之反應所得到的化合物。

【0021】 具有一個環氧基之聯苯化合物及萘基化合物可具有其他任意的取代基，例如可舉出鏈狀烷基（例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、正己基、異己基、正庚基、正辛基等）、環烷基（例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等）、烯丙基、芳基（例如苯基、苯甲基等）、醯基、醯氧基、烷氧基、鹵基、鹵化烷基、磺酸基、硝基、羧酸基等。於聯苯及萘基取代之一個環氧基可取代於任何位置。

【0022】 環氧結構較佳為具有聯苯骨架或萘基骨架，藉此使可使用時間延長。此效果的原理不限於以下的理論，推測係聯苯骨架或萘基骨架包含於環氧胺加合物中的環氧結構時，對於常溫之環氧胺加合物中的環氧樹脂（主劑）的溶解性降低，因此使可使用時間延長。在此，於環氧胺加合物中的環氧結構，隨著直接或經由碳—碳單鍵結合之芳香環的數量增加（例如蔥骨架），即使在高溫下，對環氧樹脂的溶解性亦降低，加熱時對環氧樹脂的溶解性亦降低故不佳。

【0023】 又，環氧胺加合物中的環氧結構為苯基骨架的情況下，可使用時間縮短。推測係由於所得到之加合物的分子間相互作用較低，故常溫下對於硬化觸媒之環氧樹脂的溶解性提高。

【0024】 又，由可使用時間的觀點而言，胺加合之環氧樹脂的環氧基數量較佳為 1。隨著胺加合之環氧樹脂所具有的環氧基增加，可使用時間惡化，推測此係因加合之胺基增加。

【0025】 加合之胺可舉出咪唑化合物、一級胺化合物或二級胺化合物。咪唑化合物中，較佳為咪唑、2-甲基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、2-

苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑，由兼顧硬化性及可使用時間之觀點而言，更佳為 2-甲基咪唑或 2-十一基咪唑。市售品可舉例如四國化成工業公司製的 2MZ-H、C11Z、C17Z、2PZ、2E4MZ 作為加合之咪唑化合物。與 2-甲基咪唑加合的情況下，由熔點之觀點而言，於聯苯取代之一個環氧基較佳為在鄰位（ortho）或間位（meta），更佳為鄰位。在鄰位，於 100°C 以上之硬化觸媒的擴散與硬化反應的平衡最好。於萘基取代之一個環氧基可位於 α 位或 β 位，較佳為 α 位。

【0026】 一級胺化合物或二級胺化合物不特別限定，可舉例如脂肪族胺、脂環族胺、芳香族胺等。

【0027】 脂肪族胺不特別限定，可舉例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、二丁胺等烷基胺等。

【0028】 脂環族胺不特別限定，可舉例如環丙胺、環丁胺、環戊胺、環己胺、異佛爾酮二胺胺、吡咯啉、哌啉、六亞甲基亞胺、N-甲基哌嗪、N-苯基哌嗪、嗎啉等。

【0029】 芳香族胺不特別限定，可舉例如苯胺、甲苯胺、苄胺、萘胺、二氨基二苯甲烷、二胺基二苯基砷等。

【0030】 <環氧胺加合物的製造方法>

(I) ~ (III) 之環氧胺加合物係可藉由使與上述化合物具有相同修飾的含咪唑環之甲基咪唑衍生物，與 2-{[(1,1'-聯苯)-2-基]氧}甲基}環氧乙烷、2-{[(1,1'-聯苯)-3-基]氧}甲基}環氧乙烷或 2-{[(1,1'-聯苯)-4-基]氧}甲基}環氧乙烷反應來製造，但製造方法不限定於此，可使用發明所屬技術領域中具有通常知識者公知的方法來製造。

【0031】 (IV) 之環氧胺加合物係可藉由使與上述化合物具有相同修飾的含咪唑環之甲基咪唑衍生物，與 2-(萘-1-基氧甲基)環氧乙烷或 2-(萘-2-基

氧甲基)環氧乙烷反應來製造，但製造方法不限定於此，可使用發明所屬技術領域中具有通常知識者公知的方法來製造。

【0032】 用於環氧胺加合物的合成反應之溶劑不特別限定，可舉例如苯、甲苯、二甲苯、環己烷、己烷、庚烷、辛烷、礦油精 (mineral spirit)、石腦油等烴類；二甲醚、二乙醚、甲乙醚等鏈狀醚類；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚類；乙腈、丙腈、丁腈等腈類；乙醯胺、甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺類；二甲基亞砷、二乙基亞砷等亞砷類；丙酮、甲乙酮 (MEK)、甲基異丁基酮 (MIBK)、異佛爾酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸-n-丁酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類；甲醇、乙醇、異丙醇、n-丁醇、乙二醇單丁醚 (butyl cellosolve)、二乙二醇丁醚 (butyl carbitol) 等醇類；水等。該等溶劑可單獨使用一種或將兩種以上併用。

【0033】 <環氧胺加合物的特徵>

該等環氧胺加合物不具有 BPA (雙酚 A) 骨架，因此，由硬化物不會產生被指出對生物健康有風險的 BPA，安全性高。例如，使用本發明揭示之環氧胺加合物作為雙酚 A 型環氧樹脂的硬化觸媒的情況下，與使用習知雙酚 A 型環氧胺加合物的情況相比，可顯著地抑制由硬化物產生 BPA。其原因推測係以聚合物的結構而言，BPA 僅由所聚合之雙酚 A 型環氧樹脂的末端產生。

【0034】 又如實施例所示，作為對環氧樹脂之硬化觸媒來使用時的可使用時間長，可展現充分的硬化性。該等效果的原理不限於以下的理論，但推測係常溫下包含於硬化觸媒之聯苯骨架或萘基骨架與環氧樹脂的親和性低，故可使用時間增長。又，於 100°C 以上聯苯骨架或萘基骨架與環氧樹脂的親和性提高，故硬化觸媒的擴散及硬化反應可均衡地進行。藉此，未反應之硬化觸媒的殘留量少，可藉由硬化形成均一的塗膜。

【0035】 該等環氧胺加合物的熔點可使用例如差示掃描量熱測定裝置

(DSC 204 F1 Phoenix (登錄商標)) (NETZSCH 製)，由以下步驟求得。首先，在鋁盤上將各樹脂組成物計量 5mg，以鋁製蓋子密封後，在該蓋子的中心以針穿孔來準備測定樣品。接著，將此測定樣品於氮氣氣氛下 (100mL/分)、25°C ~ 250°C 之溫度範圍、升溫速度 10°C/分之條件一邊升溫一邊測定熱流 (mW/mg)。將圖表上得到峰頂之溫度以解析軟體 (NETZSCH Proteus-Thermal Analysis 版本 6.1.0B) 算出，於本說明書中將該溫度稱為熔融峰值溫度。

【0036】 又，如上所述地算出熔融峰值溫度時，以裝置的解析軟體解析於峰值溫度之熱流 (即最大熱流) 及峰之面積 (即熔融熱)。並且，計算 (最大熱流 [mW/mg]) / (熔融熱 [J/g]) 之絕對值。接著，於 25°C ~ 250°C 之範圍、升溫速度 10°C/分及升溫速度 50°C/分之條件測定熱流 (mW/mg)，解析各條件下的熔融開始溫度 (°C)，算出 (升溫速度 50°C/分時之熔融開始溫度) / (升溫速度 10°C/分時之熔融開始溫度) 作為升溫速度相依度。

【0037】 (最大熱流 [mW/mg]) / (熔融熱 [J/g]) 之絕對值越大，則難以發生硬化觸媒在非意料之溫度範圍溶解於樹脂，故能夠期待可使用時間延長。又，升溫速度相依度越小，則立即發生硬化觸媒在意料之溫度範圍溶解於樹脂，故能夠期待維持充分的可使用時間並具有短時間之硬化性。

【0038】 該等環氧胺加合物的升溫速度相依度，以升溫速度 10°C/分及升溫速度 50°C/分之條件測定熱流 (mW/mg) 時的 (升溫速度 50°C/分時之熔融開始溫度) / (升溫速度 10°C/分時之熔融開始溫度)，較佳為 1.00 以上且 1.10 以下，更佳為 1.00 以上且 1.08 以下，又較佳為 1.00 以上且 1.05 以下。又，以升溫速度 10°C/分之條件測定熱流 (mW/mg) 時的最大熱流 / 熔融熱之絕對值較佳為 0.01 以上，更佳為 0.02 以上，又較佳為 0.029 以上，並且，較佳為 0.1 以下，更佳為 0.05 以下，又較佳為 0.042 以下。

【0039】 <硬化觸媒>

本說明書揭示之硬化觸媒可含有一種或數種上述環氧胺加合物。又，亦可含有上述環氧胺加合物以外的一種或數種其他硬化觸媒。

【0040】 其他硬化觸媒不特別限定，可舉例如用於單液型環氧樹脂系接著劑之市售硬化觸媒即熱塑性樹脂經胺等官能基修飾之類型的硬化觸媒，或將胺系硬化觸媒以高分子殼包覆之類型的硬化觸媒，但不限定於該等。硬化觸媒含有數個化合物的情況下，上述環氧胺加合物的比例不特別限定，相對於硬化觸媒總量，較佳為 1~100wt%，更佳為 10~100wt%，又較佳為 30~100wt%，特佳為 50~100wt%，最佳為 70~100wt%。

【0041】 == 樹脂組成物 ==

本說明書揭示之樹脂組成物含有環氧胺加合物及環氧樹脂，環氧胺加合物具有上述特性。環氧胺加合物可具有 (I) ~ (IV) 中任一結構式。環氧樹脂不特別限定，可為單官能基環氧樹脂或多官能基環氧樹脂。

【0042】 單官能基環氧樹脂為具有一個環氧基的環氧樹脂，作為反應性稀釋劑用於環氧樹脂組成物的黏度調整已為習知。單官能基環氧樹脂大致分為脂肪族單官能基環氧樹脂及芳香族單官能基環氧樹脂。由揮發性的觀點而言，單官能基環氧樹脂的環氧當量較佳為 180~400g/eq。

【0043】 芳香族單官能基環氧樹脂可舉例如苯基環氧丙基醚、甲苯酚基環氧丙基醚、p-s-丁基苯基環氧丙基醚、苯基環氧乙烷、p-第三丁基苯基環氧丙基醚、o-苯基酚環氧丙基醚、m-苯基酚環氧丙基醚、p-苯基酚環氧丙基醚、N-環氧丙基鄰苯二甲醯亞胺等，但不限定於該等。該等之中，較佳為 p-第三丁基苯基環氧丙基醚及苯基環氧丙基醚，特佳為 p-第三丁基苯基環氧丙基醚。

【0044】 脂肪族單官能基環氧樹脂可舉例如正丁基環氧丙基醚、2-乙基己基環氧丙基醚、 α -環氧蒎烷、烯丙基環氧丙基醚、1-乙烯基-3,4-環氧環己

烷、1,2-環氧基-4-(2-甲基環氧乙烷基)-1-甲基環己烷、1,3-雙(3-環氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、新癸酸環氧丙基醚等，但不限定於該等。

【0045】多官能基環氧樹脂係指具有兩個以上環氧基之環氧樹脂。因此，本發明之樹脂組成物可包含二官能基環氧樹脂、三官能基環氧樹脂、四官能基環氧樹脂等。多官能基環氧樹脂大致分為脂肪族多官能基環氧樹脂及芳香族多官能基環氧樹脂。

【0046】脂肪族多官能基環氧樹脂可舉例如(聚)乙二醇二環氧丙基醚、(聚)丙二醇二環氧丙基醚、丁二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷二環氧丙基醚、聚四氫呋喃二環氧丙基醚、甘油二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、環己烷型二環氧丙基醚、雙環戊二烯型二環氧丙基醚這樣的二環氧樹脂；三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚這樣的三環氧樹脂；乙烯基(3,4-環己烯)二氧化物、2-(3,4-環氧基環己基)-5,1-螺-(3,4-環氧基環己基)-m-二噁烷這樣的脂環型環氧樹脂；四環氧丙基雙(胺基甲基)環己烷這樣的環氧丙基胺型環氧樹脂；1,3-二環氧丙基-5-甲基-5-乙基乙內醯脲這樣的乙內醯脲型環氧樹脂；及 1,3-雙(3-環氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷這樣的具有矽氧骨架之環氧樹脂等，但不限定於該等。

【0047】上述例子中，「環己烷型二環氧丙基醚」係具有如此結構之化合物：兩個環氧丙基分別經由醚鍵結合至具有一個環己烷環作為母結構之二價飽和烴基。「雙環戊二烯型二環氧丙基醚」係具有如此結構之化合物：兩個環氧丙基分別經由醚鍵結合至具有雙環戊二烯骨架作為母結構之二價飽和烴基。又，環己烷型二環氧丙基醚特佳為環己烷二甲醇二環氧丙基醚。

【0048】芳香族多官能基環氧樹脂係具有包含苯環等芳香環結構之多官能基環氧樹脂。雙酚 A 型環氧樹脂等以往常用的環氧樹脂包含許多此種環

氧樹脂。芳香族多官能基環氧樹脂可舉例如雙酚 A 型環氧樹脂；p-環氧丙基氧苯基二甲基參雙酚 A 二環氧丙基醚這樣的分支狀多官能基雙酚 A 型環氧樹脂；雙酚 F 型環氧樹脂；雙酚 E 型環氧樹脂；雙酚 S 型環氧樹脂；酚醛(novolac)型環氧樹脂；四溴基雙酚 A 型環氧樹脂；芴型環氧樹脂；聯苯芳烷基環氧樹脂；1,4-苯基二甲醇二環氧丙基醚這樣的二環氧樹脂；3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二環氧丙基氧聯苯這樣的聯苯型環氧樹脂；二環氧丙基苯胺、二環氧丙基甲苯胺、三環氧丙基-p-胺酚、四環氧丙基-m-間苯二甲胺這樣的環氧丙基胺型環氧樹脂；及含萘環環氧樹脂等，但不限定於該等。

【0049】 芳香族多官能基環氧樹脂較佳為雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂及環氧丙基胺型環氧樹脂，其中其環氧當量為 90~200g/eq 者為佳。

【0050】 <硬化劑>

本發明之樹脂組成物可包含一種或數種硬化劑。又，本說明書中，硬化劑係對作為主劑之環氧樹脂，藉由與環氧基反應形成交聯結構來使其硬化的化合物。

【0051】 本發明之樹脂組成物可含有的硬化劑不特別限定，包含具有與環氧樹脂的環氧基具反應性之活性基的化合物。硬化劑可舉例如胺及其衍生物等含氮化合物；羧酸末端聚酯、酸酐系、酚系硬化劑、雙酚 A 及甲酚酚醛樹脂、酚末端環氧樹脂等含氧化合物；硫醇化合物。

【0052】 胺及其衍生物等含氮化合物不特別限定，可舉例如三乙基四胺、四乙基五胺、m-間苯二甲胺、三甲基六亞甲基二胺、2-甲基五亞甲基二胺等脂肪族多胺、異佛爾酮二胺、1,3-雙胺基甲基環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、降冰片烯二胺、1,2-二胺基環己烷等脂環型多胺、N-胺基乙基哌嗪、1,4-雙(2-胺基-2-甲基丙基)哌嗪等哌嗪型多胺、二乙基甲苯二胺、二甲基硫甲苯二

胺、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、雙(甲基硫)甲苯二胺、二胺基二苯基甲烷、m-苯二胺、二胺基二苯基砒、二乙基甲苯二胺、三仲甲基雙(4-胺基苯甲酸酯)、聚四仲甲基氧-二-p-胺基苯甲酸酯等芳香族多胺類。市售品可舉例如 T-12(商品名,三洋化成工業公司製)(胺當量 116)、Epikure-W、Epikure-Z (Yuka Shell Epoxy 股份有限公司商品名)、jERCURE (登錄商標)-W、jERCURE (登錄商標)-Z (三菱化學股份有限公司商品名)、Kayahard A-A、Kayahard A-B、Kayahard A-S (日本化藥股份有限公司商品名)、Totoamine HM-205 (新日鐵住金化學股份有限公司商品名)、ADEKA HARDENER EH-101 (ADEKA 股份有限公司商品名)、EPOMIK Q-640、EPOMIK Q-643 (三井化學股份有限公司商品名)、DETDA80 (Lonza 公司商品名)、Totoamine HM-205 (新日鐵住金化學股份有限公司商品名)等。

【0053】 酸酐系硬化劑不特別限定,可舉例如甲基鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、烷基化四氫鄰苯二甲酸酐、甲基橋亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐 (methyl nadic anhydride)、經烯基取代之琥珀酸酐、戊二酸酐等。特佳為 3,4-二甲基-6-(2-甲基-1-丙烯基)-1,2,3,6-四氫鄰苯二甲酸酐、1-異丙基-4-甲基-雙環[2,2,2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、降冰片烷-2,3-二羧酸酐、甲基降冰片烷-2,3-二羧酸酐、甲基橋亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、經烯基取代之琥珀酸酐、二乙基戊二酸酐。酸酐系硬化劑係泛指具有酸酐性羥基之單體、寡聚物及聚合物,可舉例如酚醛樹脂及其烷基化物或烯丙基化物、甲酚酚醛樹脂、酚芳烷基(包含仲苯基、仲聯苯基骨架)樹脂、萘酚芳烷基樹脂、三酚甲烷樹脂、二環戊二烯型酚樹脂等。其中,較佳為烯丙基酚醛樹脂。

【0054】 硫醇化合物包含水解性的多官能基硫醇化合物、非水解性的多官能基硫醇化合物。

【0055】 水解性的多官能基硫醇化合物可舉例如三羥甲基丙烷參(3-巰

基)(丙酸酯)(SC有機化學公司製:TMMP)、參-[(3-巰基丙醯基氧)-乙基]-異氰脲酸酯(SC有機化學公司製:TEMPIC)、季戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)(SC有機化學公司製:PEMP)、三縮四乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)(SC有機化學公司製:EGMP-4)、二季戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)(SC有機化學公司製:DPMP)、季戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)(昭和電工公司製:Karenz MT(登錄商標)PE1)、1,3,5-參(3-巰基丁醯基氧乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(昭和電工公司製:Karenz MT(登錄商標)NR1)等。

【0056】非水解性的多官能基硫醇化合物可舉例如1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)乙炔脲(商品名:TS-G,四國化成工業公司製)、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)乙炔脲(商品名:C3 TS-G,四國化成工業公司製)、1,3,4,6-肆(巰基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a-甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a-甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a-甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a,6a-二甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a,6a-二苯基乙炔脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基乙炔脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基乙炔脲、季戊四醇三丙烷硫醇(商品名:PEPT,SC有機化學公司製)、季戊四醇四丙烷硫醇等。

【0057】非水解性的多官能基硫醇化合物係亦可使用分子內具有兩個以上硫醚鍵之三官能基以上聚硫醇化合物。如此之硫醇化合物可舉例如1,2,3-參(巰基甲基硫)丙烷、1,2,3-參(2-巰基乙基硫)丙烷、1,2,3-參(3-巰基丙基硫)丙烷、4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫代辛烷、5,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫代十一烷、4,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫代十一烷、4,8-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫代十一烷、肆(巰基甲基硫甲基)甲烷、肆(2-巰基乙基硫甲基)甲烷、肆(3-巰基丙基硫甲基)甲烷、1,1,3,3-肆(巰基甲基硫)

丙烷、1,1,2,2-肆(巰基甲基硫)乙烷、1,1,5,5-肆(巰基甲基硫)-3-硫代戊烷、1,1,6,6-肆(巰基甲基硫)-3,4-二硫代己烷、2,2-雙(巰基甲基硫)乙硫醇、3-巰基甲基硫-1,7-二巰基-2,6-二硫代庚烷、3,6-雙(巰基甲基硫)-1,9-二巰基-2,5,8-三硫代壬烷、3-巰基甲基硫-1,6-二巰基-2,5-二硫代己烷、1,1,9,9-肆(巰基甲基硫)-5-(3,3-雙(巰基甲基硫)-1-硫代丙基)3,7-二硫代壬烷、參(2,2-雙(巰基甲基硫)乙基)甲烷、參(4,4-雙(巰基甲基硫)-2-硫代丁基)甲烷、肆(2,2-雙(巰基甲基硫)乙基)甲烷、肆(4,4-雙(巰基甲基硫)-2-硫代丁基)甲烷、3,5,9,11-肆(巰基甲基硫)-1,13-二巰基-2,6,8,12-四硫代十三烷、3,5,9,11,15,17-陸(巰基甲基硫)-1,19-二巰基-2,6,8,12,14,18-六硫代十九烷、9-(2,2-雙(巰基甲基硫)乙基)-3,5,13,15-肆(巰基甲基硫)-1,17-二巰基-2,6,8,10,12,16-六硫代十七烷、3,4,8,9-肆(巰基甲基硫)-1,11-二巰基-2,5,7,10-四硫代十一烷、3,4,8,9,13,14-陸(巰基甲基硫)-1,16-二巰基-2,5,7,10,12,15-六硫代十六烷、8-[雙(巰基甲基硫)甲基]-3,4,12,13-肆(巰基甲基硫)-1,15-二巰基-2,5,7,9,11,14-六硫代十五烷、4,6-雙[3,5-雙(巰基甲基硫)-7-巰基-2,6-二硫代庚基硫]-1,3-二硫雜環己烷、4-[3,5-雙(巰基甲基硫)-7-巰基-2,6-二硫代庚基硫]-6-巰基甲基硫-1,3-二硫雜環己烷、1,1-雙[4-(6-巰基甲基硫)-1,3-二硫雜環己烷基硫]-1,3-雙(巰基甲基硫)丙烷、1-[4-(6-巰基甲基硫)-1,3-二硫雜環己烷基硫]-3-[2,2-雙(巰基甲基硫)乙基]-7,9-雙(巰基甲基硫)-2,4,6,10-四硫代十一烷、3-[2-(1,3-二硫雜環丁烷基)]甲基-7,9-雙(巰基甲基硫)-1,11-二巰基-2,4,6,10-四硫代十一烷、9-[2-(1,3-二硫雜環丁烷基)]甲基-3,5,13,15-肆(巰基甲基硫)-1,17-二巰基-2,6,8,10,12,16-六硫代十七烷、3-[2-(1,3-二硫雜環丁烷基)]甲基-7,9,13,15-肆(巰基甲基硫)-1,17-二巰基-2,4,6,10,12,16-六硫代十七烷等脂肪族聚硫醇化合物;4,6-雙[4-(6-巰基甲基硫)-1,3-二硫雜環己烷基硫]-6-[4-(6-巰基甲基硫)-1,3-二硫雜環己烷基硫]-1,3-二硫雜環己烷、4-[3,4,8,9-肆(巰基甲基硫)-11-巰基-2,5,7,10-四硫代十一烷

基]-5-巰基甲基硫-1,3-二硫雜環戊烷、4,5-雙[3,4-雙(巰基甲基硫)-6-巰基-2,5-二硫代己基硫]-1,3-二硫雜環戊烷、4-[3,4-雙(巰基甲基硫)-6-巰基-2,5-二硫代己基硫]-5-巰基甲基硫-1,3-二硫雜環戊烷、4-[3-雙(巰基甲基硫)甲基-5,6-雙(巰基甲基硫)-8-巰基-2,4,7-三硫代辛基]-5-巰基甲基硫-1,3-二硫雜環戊烷、2-{雙[3,4-雙(巰基甲基硫)-6-巰基-2,5-二硫代己基硫]甲基}-1,3-二硫雜環丁烷、2-[3,4-雙(巰基甲基硫)-6-巰基-2,5-二硫代己基硫]巰基甲基硫甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2-[3,4,8,9-肆(巰基甲基硫)-11-巰基-2,5,7,10-四硫代十一烷基硫]巰基甲基硫甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2-[3-雙(巰基甲基硫)甲基-5,6-雙(巰基甲基硫)-8-巰基-2,4,7-三硫代辛基]巰基甲基硫甲基-1,3-二硫雜環丁烷、4-{1-[2-(1,3-二硫雜環丁烷基)]-3-巰基-2-硫代丙基硫}-5-[1,2-雙(巰基甲基硫)-4-巰基-3-硫代丁基硫]-1,3-二硫雜環戊烷等具有環結構之聚硫醇化合物。

【0058】 <樹脂組成物的構成比例>

樹脂組成物中之硬化觸媒的比例不特別限定，樹脂組成物為不包含硬化劑之環氧均聚物的情況下，相對於樹脂組成物中的環氧樹脂，硬化觸媒的比例較佳為 0.1~50wt%，更佳為 0.1~30wt%，又較佳為 0.1~20wt%。

【0059】 樹脂組成物包含硬化劑的情況下，相對於樹脂組成物中的環氧樹脂，硬化觸媒的比例較佳為 0.01~10wt%，更佳為 0.01~5wt%，又較佳為 0.01~1wt%。

【0060】 <樹脂組成物的其他成分>

本發明之硬化性組成物除了主劑、硬化觸媒、硬化劑以外，可依需要含有例如下述者。

【0061】 · 安定劑

為了提升儲藏安定性並延長可使用時間，對本發明之樹脂組成物可添加安定劑。可使用習知的各種安定劑作為以環氧樹脂作為主劑之單液型接著劑

的安定劑，較佳為選自由液狀硼酸酯化合物、鋁螯合物及有機酸所組成之群組的至少一種。

【0062】液狀硼酸酯化合物可舉例如 2,2'-氧雙(5,5'-二甲基-1,3,2-氧硼雜環己烷)、三甲基硼酸酯、三乙基硼酸酯、三-正丙基硼酸酯、三異丙基硼酸酯、三正丁基硼酸酯、三戊基硼酸酯、三烯丙基硼酸酯、三己基硼酸酯、三環己基硼酸酯、三辛基硼酸酯、三壬基硼酸酯、三癸基硼酸酯、三(十一基)硼酸酯、三(十六基)硼酸酯、三(十八基)硼酸酯、參(2-乙基己氧基)硼烷、雙(1,4,7,10-四氧雜十一基)(1,4,7,10,13-五氧雜四癸基)(1,4,7-三氧雜十一基)硼烷、三苯甲基硼酸酯、三苯基硼酸酯、三-*o*-甲苯基硼酸酯、三-*m*-甲苯基硼酸酯、三乙醇胺硼酸酯等。

【0063】鋁螯合物可使用例如鋁螯合物 A (川研 Fine Chemical 股份有限公司製)。有機酸可使用例如巴比妥酸。

【0064】·填充劑

本發明之樹脂組成物可添加填充劑。

【0065】填充劑的具體例子可舉出氧化矽填充劑、玻璃填充劑、氧化鋁填充劑、氧化鈦填充劑、氮化硼填充劑、氮化鋁填充劑、滑石填充劑、碳酸鈣填充劑、樹脂填充劑(例如、聚四氟乙烯(PTFE)填充劑、矽橡膠填充劑等)、銀、銅或鎳等導電性填充劑等。填充劑的形狀不特別限定，可為中空狀、球狀或非固定形狀。又，填充劑可為經表面處理者。

【0066】·耦合劑

本發明之樹脂組成物可添加耦合劑。耦合劑較佳為矽烷耦合劑，可使用環氧系、胺基系、乙烯基系、甲基丙烯酸基系、丙烯酸基系、巰基系等各種矽烷耦合劑。該等矽烷耦合劑可單獨使用一種或將兩種以上併用。

【0067】矽烷耦合劑例如為具有烯基之矽烷耦合劑，可舉出乙烯基三甲

氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-1003、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-171、Toray Dow Corning 公司製 Z-6300、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILXL10、日美商事公司製 Sila-Ace S210 等）、乙烯基三乙氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBE-1003、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-151、Toray Dow Corning 公司製 Z-6519、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILGF56、日美商事公司製 Sila-Ace S220 等）、乙烯基三乙醯氧基矽烷（市售品可舉出旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILGF62）、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷（市售品可舉出 Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-172）、乙烯基甲基二甲氧基矽烷（市售品可舉出 Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-2171、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILXL12 等）、辛烯基三甲氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-1083）、烯丙基三甲氧基矽烷（市售品可舉出 Toray Dow Corning 公司製 Z-6825）、p-苯乙炔基三甲氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-1403 等）。具有丙烯酸基之矽烷耦合劑可舉例如 3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-5103 等）等，具有甲基丙烯酸基之矽烷耦合劑可舉出 3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-502、Toray Dow Corning 公司製 Z-6033 等）、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-503、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-174、Toray Dow Corning 公司製 Z-6030、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILGF31、日美商事公司製 Sila-Ace S710 等）、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBE-502）、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷（信越化學工業公司製 KBE-

503、Momentive Performance Materials Japan 公司製 Y-9936)、甲基丙烯醯氧基辛基三甲氧基矽烷(信越化學工業公司製 KBM-5803)等,具有環氧基之矽烷耦合劑可舉出 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷(市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-303、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-186、Toray Dow Corning 公司製 Z-6043、日美商事公司製 Sila-Ace S530 等)、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷(市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-402、Toray Dow Corning 公司製 Z-6044、日美商事公司製 Sila-Ace S520 等)、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-403、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-187、Toray Dow Corning 公司製 Z-6040、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILGF80、日美商事公司製 Sila-Ace S510 等)、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(市售品可舉出信越化學工業公司製 KBE-402)、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(市售品可舉出信越化學工業公司製 KBE-403、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-1871、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILGF82 等)、環氧丙氧基辛基三甲氧基矽烷(市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-4803)等,具有胺基之矽烷耦合劑可舉出 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷(信越化學工業公司製 KBM-602、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-2120、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILGF-95、日美商事公司製 Sila-Ace S310 等)、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-603、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-1120、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-1122、Toray Dow Corning 公司製 Z-6020、Toray Dow Corning 公司製 Z-6094、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILGF-91、日美商事公司製 Sila-Ace S320 等)、3-胺基丙基

三甲氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-903、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-1110、Toray Dow Corning 股份有限公司製 Z-6610、日美商事公司製 Sila-Ace S360 等）、3-胺基丙基三乙氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBE-903、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-1100、Toray Dow Corning 公司製 Z-6011、日美商事公司製 Sila-Ace S330 等）、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBE-9103、日美商事公司製 Sila-Ace S340 等）、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-573、Momentive Performance Materials Japan 公司製 Y-9669、Toray Dow Corning 公司製 Z-6883 等）、N,N'-雙[3-(三甲氧基矽基)丙基]乙二胺（市售品可舉出日美商事公司製 Sila-Ace XS1003）、N-(乙烯基苯甲基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷之鹽酸鹽（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-575、Toray Dow Corning 公司製 Z-6032、日美商事公司製 Sila-Ace S350 等）等，具有異氰脲酸酯基之矽烷耦合劑可舉出參-(三甲氧基矽基丙基)異氰脲酸酯（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-9659），具有巰基之矽烷耦合劑可舉出 3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-802、Toray Dow Corning 公司製 Z-6852 等）、3-巰基丙基三甲氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBM-803、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-189、Toray Dow Corning 公司製 Z-6062、日美商事公司製 Sila-Ace S810 等）、3-巰基丙基三乙氧基矽烷（市售品可舉出 Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-1891、Toray Dow Corning 公司製 Z-6911）等，具有脲基之矽烷耦合劑可舉出 3-脲基丙基三烷氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBE-585）、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷（市售品可舉出 Momentive Performance Materials

Japan 公司製 A-1160) 等，具有硫醚基之矽烷耦合劑可舉出雙(三乙氧基矽基丙基)四硫醚，具有硫酯基之矽烷耦合劑可舉出 3-辛醯基硫-1-丙基三乙氧基矽烷（市售品可舉出 Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-LINK599），具有異氰酸基之矽烷耦合劑可舉出 3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷（市售品可舉出信越化學工業公司製 KBE-9007、Momentive Performance Materials Japan 公司製 A-1310 等）、3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷（市售品可舉出 Momentive Performance Materials Japan 公司製 Y-5187、旭化成 Wacker Silicone 公司製 GENIOSILGF40 等）等。

【0068】 · 其他添加劑

在不損害本發明目的之範圍內，對本發明之樹脂組成物可添加其他添加劑，例如碳黑、鈦黑、離子捕捉劑、整平劑、抗氧化劑、消泡劑、搖變劑、黏度調整劑、難燃劑、著色劑、溶劑等。各添加劑的種類、添加量係與一般方法相同。

【0069】 = 樹脂組成物的利用方法 =

本說明書揭示之樹脂組成物作為單液型環氧樹脂，例如可用於電子零件用之密封材料或填充材料、點膠材料（dam）、導電性或絕緣性接著劑、晶片黏著材料、薄膜、塗覆劑、遮蔽材料等。亦可用於其他例如塗料、管線用材料、儲槽用材料等複合材料、地板材料、薄膜等土木建築材料、接著劑等，但利用方法不限於該等。

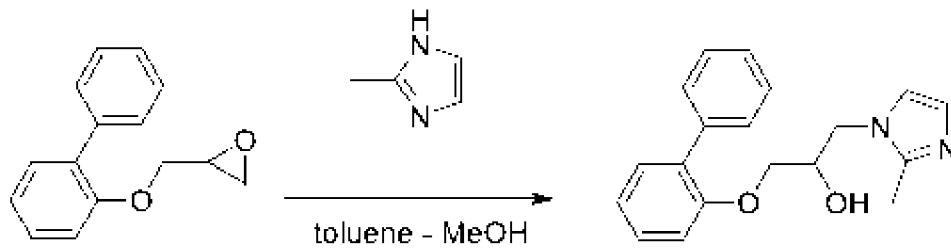
【0070】 實施例：

= 化合物的合成方法 =

【0071】

（化合物 1）1-[[[1,1'-聯苯]-2-基]氧]-3-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇之
合成

化學式 5



【0072】 將 2-甲基-1-*H*-咪唑（四國化成工業公司製，150g、1.83mol）在室溫溶解於甲苯（443mL）及甲醇（121mL）之混合溶劑，將所得到之溶液加熱至 80℃ 一邊攪拌一邊回流。對所得到之溶液，以滴下速度 3.75mL/min 添加將 2-[[([1,1'-聯苯]-2-基)氧]甲基]環氧乙烷（三光社公司製，210g、0.913mol、還氧當量 230g/eq）在室溫溶解於甲苯（363mL）之溶液。滴下總量後，將所得到之混合物於 80℃ 攪拌 75 分鐘。之後將所得到之反應物使用蒸發器於 50℃ 蒸餾去除溶劑，得到粗產物（392g）。又，將在此得到之粗產物作為化合物 1'。

【0073】 將所得之粗產物（380g）添加至甲醇（1514mL），加熱至 50℃，一邊攪拌一邊使其溶解。之後濃縮至甲醇的總量為 1226mL，進行抽氣過濾。將所得到之溶液再度加熱至 50℃ 後，於室溫一邊攪拌一邊放置 16 小時。將所得到之懸浮液抽氣過濾後，以純水（600mL×4 次）清洗過濾物。將所得到之過濾物於 40℃ 之乾燥機乾燥 178 小時，藉此得到 1-[[([1,1'-聯苯]-2-基)氧]-3-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇（134g、產率 60%）之白色固體。產物的物性測定值如下。

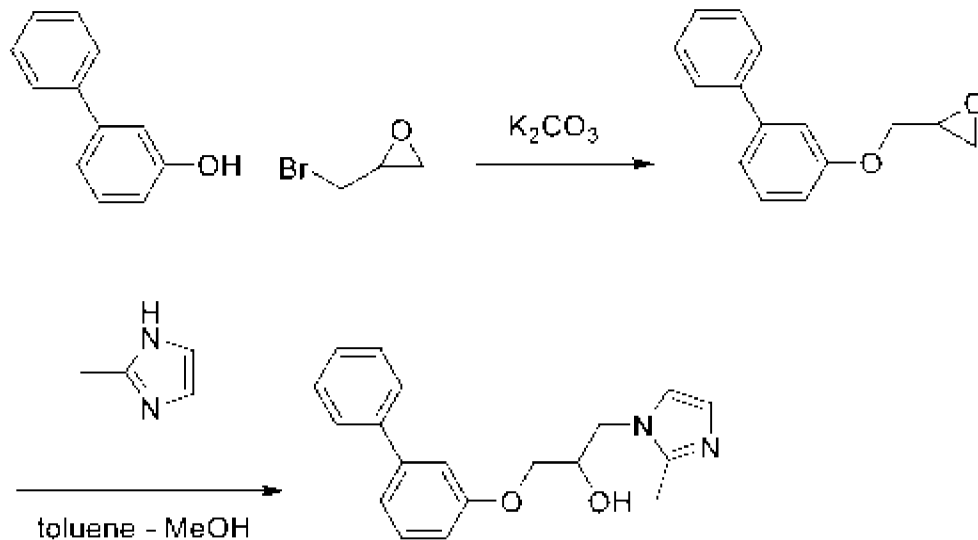
【0074】 1-[[([1,1'-聯苯]-2-基)氧]-3-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇

¹H NMR (400 MHz, METHANOL-*d*₄) δ ppm 2.15 (s, 3 H) 3.80 - 3.90 (m, 2 H) 3.95 - 4.07 (m, 3 H) 6.73 (d, 1 H) 6.81 (d, 1 H) 7.02 - 7.07 (m, 2 H) 7.28 - 7.34 (m, 3 H) 7.41 (t, 2 H) 7.50 - 7.54 (d, 2 H).

HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₂₀N₂O₂ [M+H]⁺ Exact Mass : 309.153, found 309.159.

【0075】 (化合物 2) 1-[[[1,1'-聯苯]-3-基]氧]-3-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇之合成

化學式 6



【0076】 首先，將 3-苯基酚（東京化成工業公司製，33.7g、198mmol）及碳酸鉀（東京化成工業公司製，35.5g、257mmol）加入至溴基環氧丙烷（epibromohydrin）（東京化成工業公司製，48.7mL、593mmol），加熱至 120 °C，攪拌 4.5 小時。將所得到之溶液冷卻至室溫，加入二氯甲烷（300mL），將固體過濾，將以二氯甲烷清洗該固體而得到之液體加入過濾液，以減壓蒸餾去除溶劑。將所得到之固體溶解於二氯甲烷（200mL），加入矽膠（silica gel）（150g），於減壓下濃縮，將所得到之溶液以中壓管柱層析（矽膠 200g，正己烷/氯甲烷=50/50~35/65）精製，回收包含目的物之區段並濃縮，得到 2-[[[1,1'-聯苯]-3-基]氧]甲基}環氧乙烷（37.0g、164mmol）之無色油狀物。

【0077】 接著，將 2-甲基-1*H*-咪唑（四國化成工業公司製，40.3g、491mmol）溶解於甲苯（130mL）及甲醇（30mL）之混合溶劑，將所得到之

溶液加熱至 80°C，將 2-{[(1,1'-聯苯)-3-基]氧}甲基}環氧乙烷 (37.0g、164mmol) 之甲苯 (230mL) 溶液用 2 小時滴下。之後，於 80°C 攪拌 4 小時。將所得到之溶液冷卻至室溫，於減壓下濃縮，將所得到之固體以甲醇 (50mL) 配成懸浮液，加熱至 60°C 並使其溶解後，加入純水 (100mL)，之後冷卻至室溫時分離為兩層。進一步在冰浴內攪拌，過濾取得析出之固體，以純水清洗，於減壓下乾燥。將所得到之固體以甲醇 (150mL) 配成懸浮液，加熱至 60°C 並使其溶解，之後冷卻至室溫。過濾取得析出之固體，以純水清洗，於減壓下乾燥，得到 1-[(1,1'-聯苯)-3-基]氧]-3-(2-甲基-1H-咪唑-1-基)丙-2-醇 (27.8g、產率 55%) 之無色固體。產物的物性測定值如下。

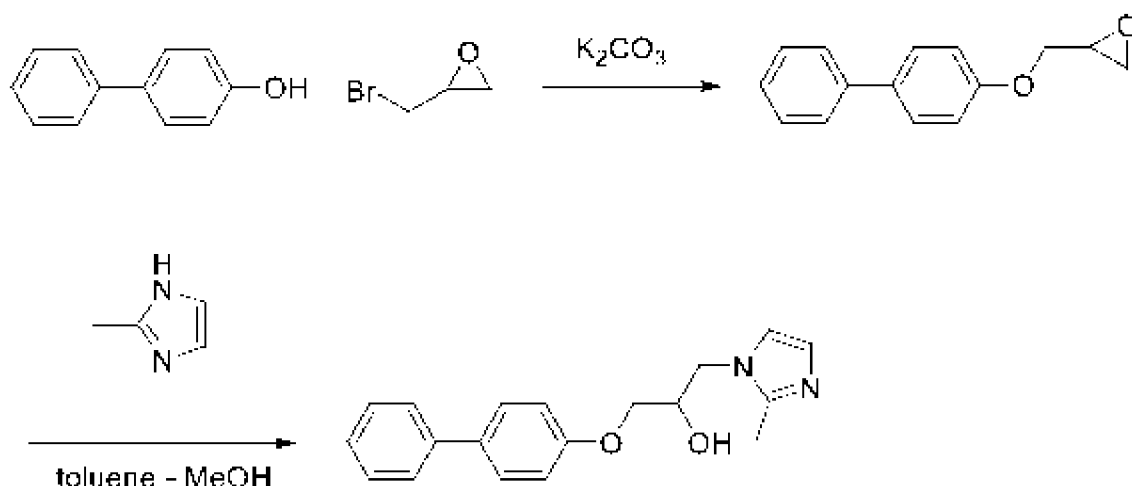
【0078】 1-[(1,1'-聯苯)-3-基]氧]-3-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇

¹H NMR (400 MHz, METHANOL-*d*₄) δ ppm 2.37 (s, 3 H) 3.95 - 3.99 (m, 2 H) 4.08 - 4.12 (m, 1 H) 4.18 - 4.24 (m, 2 H) 6.79 - 6.80 (m, 1 H) 6.92 (dd, 1 H) 7.02 - 7.03 (m, 1 H) 7.16 - 7.21 (m, 2 H) 7.29 - 7.36 (m, 2 H) 7.41 (t, 2 H) 7.58 (d, 2 H).

HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₂₀N₂O₂ [M+H]⁺ Exact Mass : 309.160, found 309.159.

【0079】 (化合物 3) 1-[(1,1'-聯苯)-4-基]氧]-3-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇之合成

化學式 7



【0080】 首先，將 4-苯基酚（東京化成工業公司製，5.00g、29.4mmol）及碳酸鉀（東京化成工業公司製，5.28g、38.2mmol）加入至溴基環氧丙烷（東京化成工業公司製，7.23mL、88.1mmol），加熱至 120℃，攪拌 3 小時。將所得到之溶液冷卻至室溫後，加入二氯甲烷（30mL），將固體過濾，將以二氯甲烷清洗固體而得到之清洗液加入過濾液，將所得到之溶液於減壓下濃縮。將所得到之固體以中壓管柱層析（矽膠 100g，正己烷/二氯甲烷=50/50~35/65）精製，回收包含目的物之區段並濃縮，得到 2-([(1,1'-聯苯]-4-基)氧]甲基}環氧乙烷（5.49g、24.3mmol）之無色固體。

【0081】 接著，將 2-甲基-1H-咪唑（東京化成工業公司製，3.98g、48.5mmol）溶解於甲苯（8mL）及甲醇（4mL）之混合溶劑，加熱至 80℃ 後，將 2-([(1,1'-聯苯]-4-基)氧]甲基}環氧乙烷(5.49g、24.3mmol)之甲苯(35mL)溶液用 1 小時滴下。之後，於 80℃ 攪拌 3.5 小時。將所得到之溶液冷卻至室溫後，於減壓下濃縮。將所得到之固體以甲醇（15mL）配成懸浮液，過濾取得固體，將以甲醇清洗固體而得到之液體加入過濾液，將所得到之溶液於減壓下濃縮。將所得到之固體以中壓管柱層析（矽膠 100g，二氯甲烷/甲醇=98/2~90/10）精製，回收包含目的物之區段並濃縮，得到 1-([(1,1'-聯苯]-4-基)氧]-

3-(2-甲基-1H-咪唑-1-基)丙-2-醇 (4.53g、14.7mmol、產率 61%) 之無色固體。
產物的物性測定值如下。

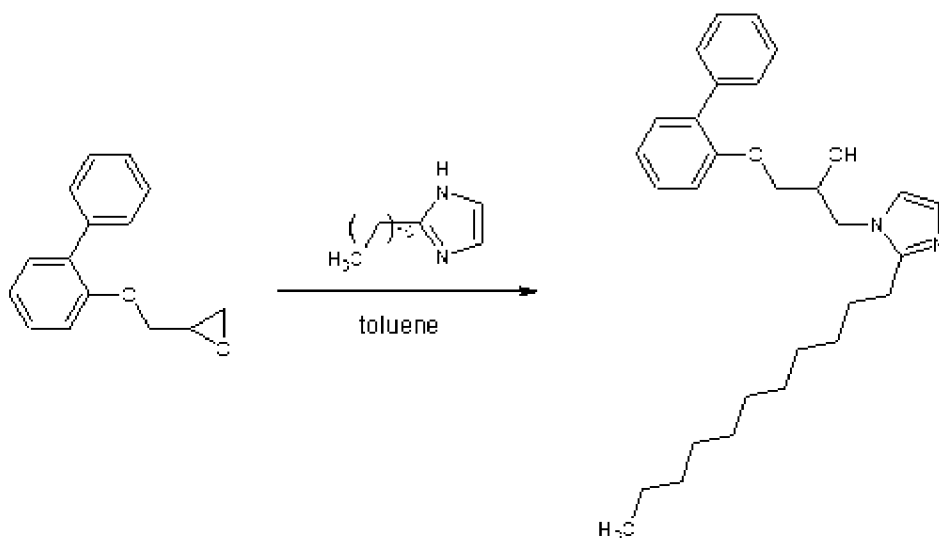
【0082】 1-([1,1'-聯苯]-4-基氧)-3-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇

¹H NMR (400 MHz, METHANOL-*d*₄) δ ppm 2.37 (s, 3 H) 3.91 - 3.99 (m, 2 H) 4.08 - 4.12 (m, 1 H) 4.16 - 4.24 (m, 2 H) 6.80 (d, 1 H) 7.00 - 7.04 (m, 3 H) 7.26 (t, 1 H) 7.38 (t, 2 H) 7.51 - 7.56 (m, 4 H).

HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₂₀N₂O₂ [M+H]⁺ Exact Mass : 309.160, found 309.159.

【0083】 (化合物 4) 1-([1,1'-聯苯]-2-基氧)-3-(2-十一基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇之合成

化學式 8



【0084】 將 2-十一基-1*H*-咪唑 (四國化成工業公司製, 53.07g、239mmol) 溶解於甲苯 (64mL), 加熱至 80°C 後, 將 2-{([1,1'-聯苯]-2-基)氧}甲基}環氧乙烷 (三光社公司製, 30.0g、133mmol) 之甲苯 (190mL) 溶液用 4.5 小時滴下, 之後, 於相同溫度攪拌 4 小時。將反應溶液冷卻至室溫後, 於減壓下濃縮, 得到殘渣 (84.4g)。將所得到之殘渣 (67.1g) 以中壓管柱層析 (矽膠, 二氯甲烷/甲醇=99/1~90/10) 精製, 回收包含目的物之區段並濃

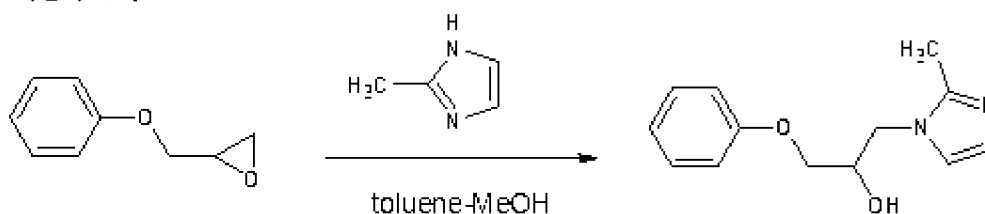
縮，得到 1-([1,1'-聯苯]-2-基)氧]-3-(2-十一基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇 (35.6g) 之無色固體。將所得到之 1-([1,1'-聯苯]-2-基)氧]-3-(2-十一基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇 (35.6g) 加入乙腈 (200mL)，於超音波清洗施加 30 分鐘超音波，過濾並以乙腈清洗 (10mL×5)，將固體於減壓下乾燥，得到 1-([1,1'-聯苯]-2-基)氧]-3-(2-十一基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇 (30.8g、68.7mmol、產率 65%) 之無色固體。產物的物性測定值如下。

【0085】 1-([1,1'-聯苯]-2-基)氧]-3-(2-十一基-1*H*-咪唑-1-基)丙-2-醇

¹H NMR (400 MHz, METHANOL-*d*₄) δ ppm 0.87 (t, 3 H) 1.15 - 1.30 (m, 16 H) 1.51 - 1.55 (m, 2 H) 2.46 (t, 2 H) 3.83 - 3.89 (m, 2 H) 3.94 - 4.00 (m, 2 H) 4.02 - 4.04 (m, 1 H) 6.76 (d, 1 H) 6.84 (s, 1 H) 7.01 - 7.05 (m, 2 H) 7.27 - 7.32 (m, 3 H) 7.40 (t, 2 H) 7.53 (d, 2 H).

HRMS (ESI) calcd for C₂₉H₄₀N₂O₂ [M+H]⁺ Exact Mass : 449.316, found 449.316.

【0086】 (化合物 5) 1-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)-3-苯氧基丙-2-醇之合成化學式 9

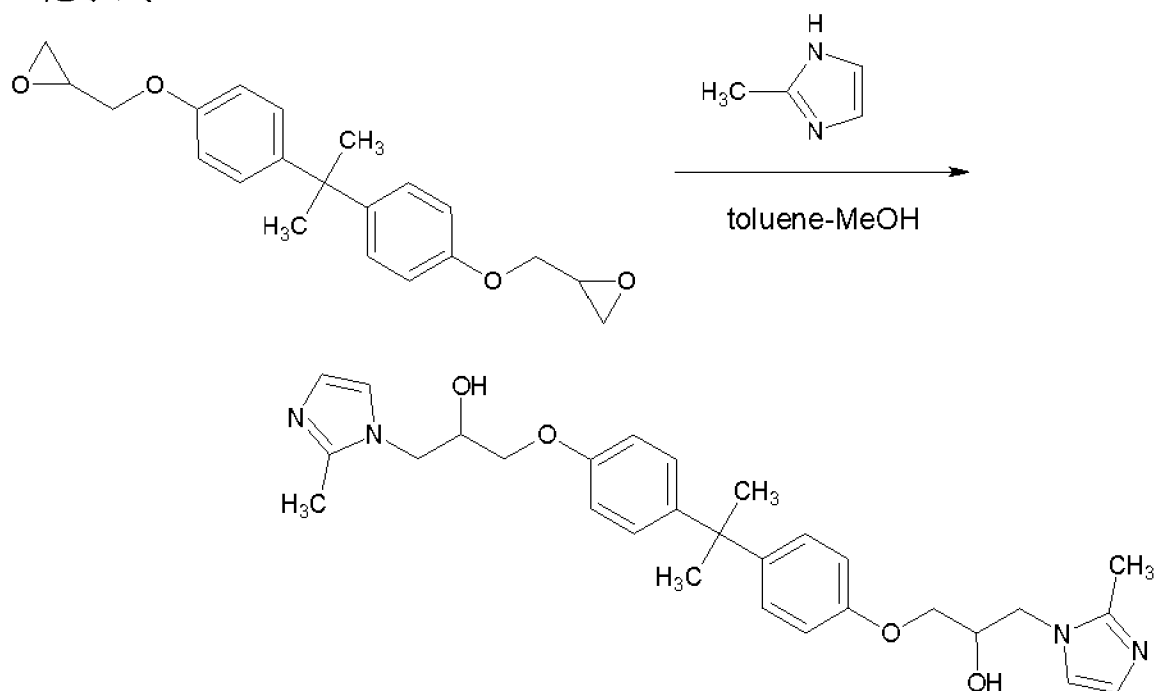


【0087】 將 2-甲基-1*H*-咪唑 (四國化成工業公司製，21.8g、266mmol) 溶解於甲苯 (78.7mL) 及甲醇 (17.7mL) 之混合溶劑，加熱至 80°C，將 2-(苯氧基甲基)環氧乙烷 (Nagase ChemteX 公司製，Denacol EX-141，22.0g、147mmol) 之甲苯 (38.1mL) 溶液用 1 小時滴下，之後，於相同溫度攪拌 1 小時。將所得到之溶液冷卻至室溫，於減壓下蒸餾去除溶劑，得到 1-(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)-3-苯氧基丙-2-醇 (47.85g) 之黃色固體。產物之鑑定係藉由 ¹H NMR

進行，確認到已得到目的物。

【0088】（化合物 6） α, α' -[(1-甲基亞乙基)雙(4,1-伸苯基氧亞甲基)]雙[2-甲基-1*H*-咪唑-1-乙醇]之合成

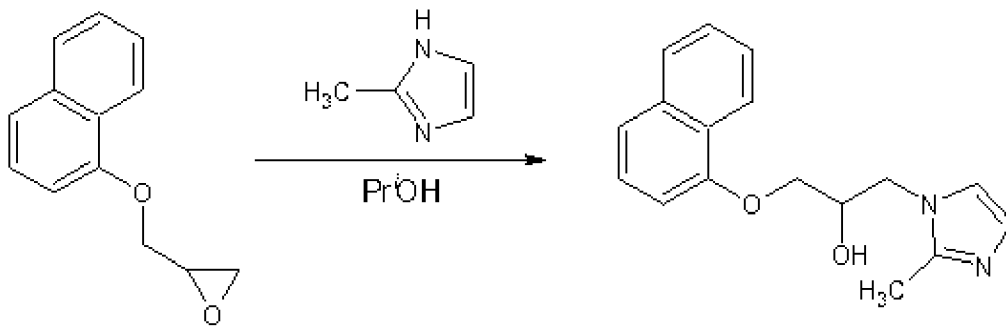
化學式 10



【0089】將 2-甲基-1*H*-咪唑（四國化成工業公司製，43.8g、533mmol）溶解於甲苯（60.6mL）及甲醇（16.8mL）之混合溶劑，加熱至 80°C，將 2,2'-{丙-2,2-二基雙[(4,1-伸苯基)氧亞甲基]}雙(環氧乙烷)(大阪曹達公司製，48.0g、133mmol)之甲苯（83.2mL）溶液用 2 小時滴下，之後，於 80°C 攪拌 2 小時。將所得到之溶液冷卻至室溫，於減壓下蒸餾去除溶劑，得到 α, α' -[(1-甲基亞乙基)雙(4,1-伸苯基氧亞甲基)]雙[2-甲基-1*H*-咪唑-1-乙醇]（112.9g）之黃色固體。產物之鑑定係藉由 ¹H NMR 進行，確認到已得到目的物。

【0090】（化合物 7）1-(2-甲基咪唑-1-基)-3-萘-1-基氧丙-2-醇之合成

化學式 11



將 Curezol 2MZ-H (四國化成工業公司製, 1.29g、15.7mmol) 溶解於 2-丙酮 (3.5mL) 加熱至 60°C 後, 少量地逐步加入 3-(1-萘氧基)-1,2-環氧丙烷 (Dalian Research and Design Institute of Chemical Industry 製, 3.00g、15mmol), 之後於相同溫度攪拌 2.5 小時。將反應溶液冷卻至室溫, 過濾取得析出之固體, 以 2-丙酮清洗, 於 50°C 減壓乾燥, 得到目的物 2.03g (產率 47%)。產物的物性測定值如下。

【0091】

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 2.28 (s, 3 H), 3.98 - 4.13 (m, 3H), 4.15 - 4.27

(m, 2 H), 5.70 (bs, 1H), 6.71 (d 1.2Hz, 1 H), 6.93 (d 7.6Hz, 1 H), 7.05 (d 1.2Hz, 1H), 7.40 (dd 7.6Hz, 7.6Hz, 1 H), 7.44 - 7.56 (m, 3 H), 7.82 - 7.92 (m, 1H), 8.25-8.31 (m, 1H).

【0092】 == 樹脂組成物的特性 I ==

本實施例係顯示本說明書揭示之包含硬化觸媒的樹脂組成物具有優異的特性。

【0093】 首先, 準備第 1 表記載之化合物 1~7 及 1' 作為硬化觸媒。各化合物的結構式係如第 1 圖所示。化合物 1~7 及 1' 之合成方法係如上述。熔點 (熔融峰值溫度) 係使用差示掃描量熱測定裝置 (DSC 204 F1 Phoenix (登

錄商標)) (NETZSCH 製) 來測定。首先，在鋁盤上將所合成之化合物計量 5mg，以鋁製蓋子密封後，在該蓋子的中心以針穿孔來準備測定樣品。接著，將此測定樣品於氮氣氣氛下 (100mL/分)、25°C ~ 250°C 之溫度範圍、升溫速度 10°C/分之條件一邊升溫一邊測定熱流 (mW/mg)。將圖表上得到峰值之溫度 (本說明書中稱為熔融峰值溫度)，其相當於熔點，以解析軟體 (NETZSCH Proteus-Thermal Analysis 版本 6.1.0B) 算出。化合物 1~4 及 7 (結晶物) 有得到明確的熔融峰值，但化合物 5 (油狀) 及化合物 6 (固形物) 未得到明確的熔融峰值。

【0094】 第 1 表

化合物	環氧樹脂	咪唑	熔融峰值溫度(°C)
1	o-苯基酚環氧丙基醚	2-甲基咪唑	160
2	m-苯基酚環氧丙基醚	2-甲基咪唑	134
3	p-苯基酚環氧丙基醚	2-甲基咪唑	173
4	o-苯基酚環氧丙基醚	2-十一基咪唑	88
5	苯基環氧丙基醚	2-甲基咪唑	無
6	雙酚 A 型環氧樹脂	2-甲基咪唑	無
1'	o-苯基酚環氧丙基醚	2-甲基咪唑	109
7	1-萘基環氧丙基醚	2-甲基咪唑	177

【0095】 將化合物 1~7 及 1' 以研鉢磨碎後，以手一邊攪拌一邊加入環氧樹脂 EXA835LV (DIC 公司製，雙酚 A 型環氧樹脂與雙酚 F 型環氧樹脂之混合物)。又，該等之比例係硬化觸媒 12wt%、環氧樹脂 88wt%。藉由攪拌均勻混合至一定程度後，以研鉢磨碎至沒有凝集，使用行星式攪拌脫泡裝置於真空下進行攪拌及脫泡，得到樹脂組成物。

【0096】 將樹脂組成物於製作時及 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50\%\text{RH}\pm 10\%\text{RH}$ 之環境下保管 24 小時後，使用 E 型黏度計（TVE-25H：東機產業公司製，轉子名稱： $3^{\circ}\times\text{R}9.7$ ）於 5rpm、 25°C 以預先設定之適當範圍（H、R 或 U）測定，算出（24 小時後的黏度／製作時的黏度）作為可使用時間。膠化時間（gel time）係使用膠化試驗機（GT-D-15A：Yu-kari 技研公司製）來測定。將加熱板設於 120°C ，以試驗棒將樹脂組成物轉印至加熱板上。硬度達到即使以試驗棒接觸樹脂組成物仍不會改變形狀的時間作為膠化時間。其結果如第 2 表所示。

【0097】 第 2 表

實施例、比較 例編號		實施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
硬化觸媒		化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 7	化合物 1'	化合物 5	化合物 6
硬 化 觸 媒 的 評 價 結 果	最大熱 流(mW)	-5.52	-5.61	-4.67	-2.82	-3.18	-0.59	ND	ND
	熔融熱 (J/g)	139	135	160	82	116	107	ND	ND
	最大熱 流／熔 融熱(絕 對值)	0.040	0.042	0.029	0.035	0.027	0.006	ND	ND
	升溫速 度相依 度	1.01	1.03	1.01	1.05	1.01	1.11	ND	ND
樹 脂 組 成 物 評 價	可使用 時間 24 小時 後之增 黏倍率 (倍)	1.00	1.10	1.00	1.00	1.01	UM	UM	UM
	120°C	1 分	1 分	1 分	3 分	1 分	-	-	-

結 果	膠化時 間	19 秒	12 秒	40 秒	11 秒	3 秒			
--------	----------	------	------	------	------	-----	--	--	--

ND：無法偵測

UM：無法測定

【0098】 本實施例中，使用化合物 1 的粗產物即化合物 1' 來測定特性，顯示精製程度會影響樹脂的特性。又，本說明書中，粗產物係指未經過再結晶或層析精製等精製步驟者。

【0099】 首先，如上所述地算出熔融峰值溫度時，以裝置的解析軟體解析於峰值溫度之熱流（即最大熱流）及峰之面積（即熔融熱）。並且，計算（最大熱流[mW/mg]）／（熔融熱[J/g]）之絕對值。

【0100】 接著，於 25°C～250°C 之範圍、升溫速度 10°C/分及升溫速度 50°C/分之條件測定硬化觸媒的熱流（mW/mg），解析各條件下的熔融開始溫度（°C），算出（升溫速度 50°C/分時之熔融開始溫度）／（升溫速度 10°C/分時之熔融開始溫度）作為升溫速度相依度（第 2 表）。此外，熔融開始溫度係在比熔融峰值溫度更低溫之側，熔融峰值曲線的切線當中斜率最大的切線與 DSC 之基線（baseline）的交點之溫度。

【0101】 如第 2 圖所示，無論精製與否，熔融熱為幾乎相同程度，但高度精製之化合物的最大熱流／熔融熱之絕對值增大，升溫速度相依度減小。（最大熱流[mW/mg]）／（熔融熱[J/g]）之絕對值大且升溫速度相依度小之實施例 1～5（使用化合物 1～4 及 7 的情況）中，製作樹脂組成物後即使經過 24 小時其黏度幾乎不改變，但（最大熱流[mW/mg]）／（熔融熱[J/g]）之絕對值小且升溫速度相依度大之比較例 1（化合物 1'）、以及無法偵測熔融峰值（表中以 ND 表示）且無法算出（最大熱流[mW/mg]）／（熔融熱[J/g]）及升溫速度相依度之比較例 2、3（化合物 5、6）中，24 小時後黏度升高至無法

測定之程度（表中以 UM 表示）。像這樣，實施例之樹脂組成物的可使用時間較長。

【0102】 又，實施例 1~5 係於 120°C 膠化。此外，比較例 1~3 中，由於可使用時間短，無法承受實際使用，故未測定膠化時間。

【0103】 像這樣，相較於化合物 1 的粗產物即化合物 1'（比較例 1）、單官能基苯基環氧加合物（比較例 2）、二官能基環氧加合物（比較例 3），本說明書揭示之環氧胺加合物係可使用時間良好且具有充分的硬化性，因此能夠得到具有更良好的特性之樹脂組成物。

【0104】 == 樹脂組成物的特性 II ==

本實施例 6~8 中，包含化合物 1 及環氧樹脂之樹脂組成物，無論環氧樹脂之種類均具有優異的特性。

【0105】 實施例 6~8 中，使用化合物 1 作為硬化觸媒，使用 EXA835LV（DIC 公司製，雙酚 A 型環氧樹脂與雙酚 F 型環氧樹脂之混合物）、YDF8170（日鐵 Chemical&Material 公司製，雙酚 F 型環氧樹脂）、CDMDG（昭和電工公司製，脂肪族環氧樹脂）作為環氧樹脂。該等環氧樹脂之硬化係分別經由環氧均聚合、藉由酸酐之硬化反應、藉由酚系之硬化反應。又，除了用於膠化時間之測定的加熱設為 150°C 以外，以與第 2 表的情況相同的實驗條件進行可使用時間及膠化時間之測定。

【0106】 第 3 表

實施例、比較例 編號		實施例		
		6	7	8
硬化觸媒	化合物 1(wt%)	12	1	1
環氧樹脂	EXA835LV(wt%)		4	57
	YDF8170(wt%)		38	
	CDMDG(wt%)	88		
酸酐	YH306(wt%)		57	
酚樹脂	MEH8005(wt%)			42
評價結果	可使用時間 24 小時 後之增黏倍率(倍)	1.0	1.2	1.4
	150°C 膠化時間	7 分	2 分	6 分 30 秒

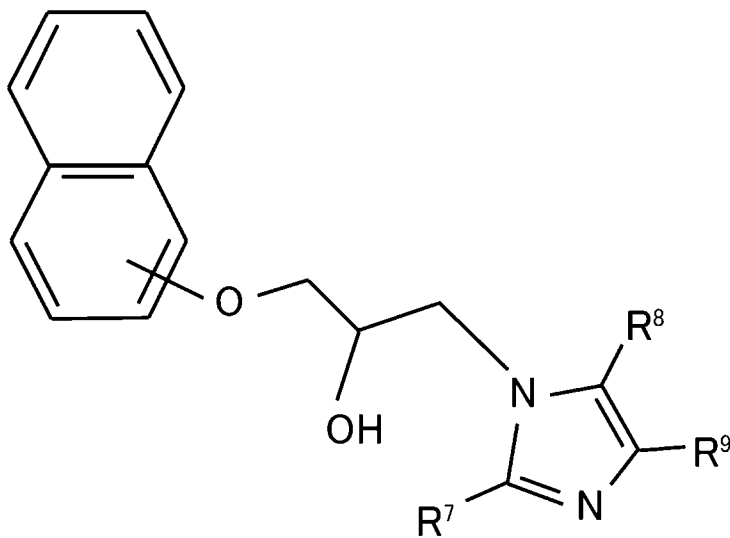
【0107】 如實施例 6~8 所示，即使環氧樹脂為脂肪族環氧樹脂，或者即使硬化劑為酸酐或酚樹脂，本說明書揭示之環氧胺加合物具有良好的可使用時間，且可充分地硬化。

【0108】 根據本發明，可提供具有良好特性的環氧胺加合物、硬化觸媒、樹脂組成物、密封材料、接著劑及硬化物。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種環氧胺加合物，係具有下述結構式 (IV) 之環氧胺加合物，或係具有聯苯骨架且具有一個環氧基之化合物加合於胺所得到之環氧胺加合物，該環氧胺加合物係於差示掃描量熱測定中，(升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度) / (升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度) 之值為 1.00 以上且 1.10 以下，



(IV)

式中，R⁷ 為選自氫、苯基及 C1~C17 之烷基的基，R⁸、R⁹ 各自獨立為選自氫及 C1~C6 之烷基的基。

【請求項 2】 如請求項 1 之環氧胺加合物，其中，該 (升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度) / (升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度) 之值為 1.01 以上且 1.05 以下。

【請求項 3】 如請求項 1 或 2 之環氧胺加合物，其中，於升溫速度 10°C/分之差示掃描量熱測定中，熔融之 (最大熱流[mW/mg]) / (熔融熱[J/g]) 之絕對值為 0.01 以上且 0.10 以下。

【請求項 4】 如請求項 3 之環氧胺加合物，其中，該 (最大熱流[mW/mg]) / (熔融熱[J/g]) 之絕對值為 0.027 以上且 0.042 以下。

【請求項 5】 如請求項 3 之環氧胺加合物，其中，該（最大熱流[mW/mg]）／（熔融熱[J/g]）之絕對值為 0.029 以上且 0.042 以下。

【請求項 6】 一種環氧樹脂的硬化觸媒，含有如請求項 1~5 中任一項之環氧胺加合物。

【請求項 7】 一種樹脂組成物，含有如請求項 6 之硬化觸媒。

【請求項 8】 一種密封材料，含有如請求項 7 之樹脂組成物。

【請求項 9】 一種接著劑，含有如請求項 7 之樹脂組成物。

【請求項 10】 一種硬化物，係如請求項 7 之樹脂組成物的硬化物。

【請求項 11】 一種環氧胺加合物的製造方法，係如請求項 1~5 中任一項之環氧胺加合物的製造方法，包含將具有聯苯骨架且具有一個環氧基之化合物與胺加合之步驟。

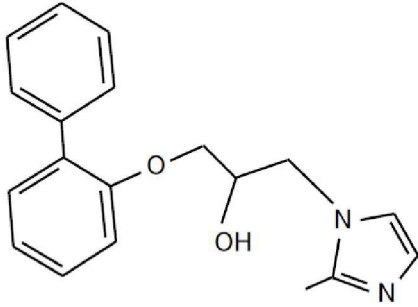
【請求項 12】 一種環氧胺加合物的製造方法，係如請求項 1~5 中任一項之環氧胺加合物的製造方法，包含將具有萘基骨架且具有一個環氧基之化合物與胺加合之步驟。

【請求項 13】 一種環氧胺加合物作為環氧樹脂的硬化觸媒之用途，該環氧胺加合物係具有聯苯骨架或萘基骨架之化合物加合於胺所得到之環氧胺加合物，該環氧胺加合物係於差示掃描量熱測定中，（升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度）／（升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度）之值為 1.00 以上且 1.10 以下。

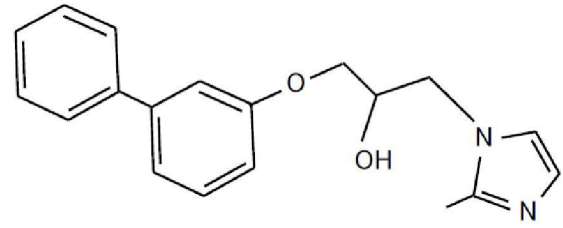
【請求項 14】 一種環氧胺加合物作為環氧樹脂的硬化觸媒之用途，該環氧胺加合物係不具有苯基骨架且具有一個環氧基之化合物加合於胺所得到之環氧胺加合物，該環氧胺加合物係於差示掃描量熱測定中，（升溫速度 50°C/分的熔融開始溫度）／（升溫速度 10°C/分的熔融開始溫度）之值為 1.00 以上且 1.10 以下。

【發明圖式】

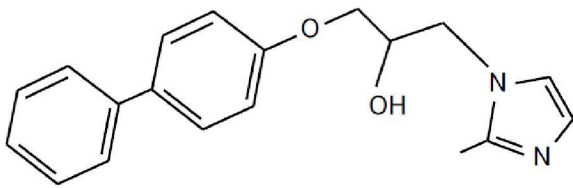
化合物 1



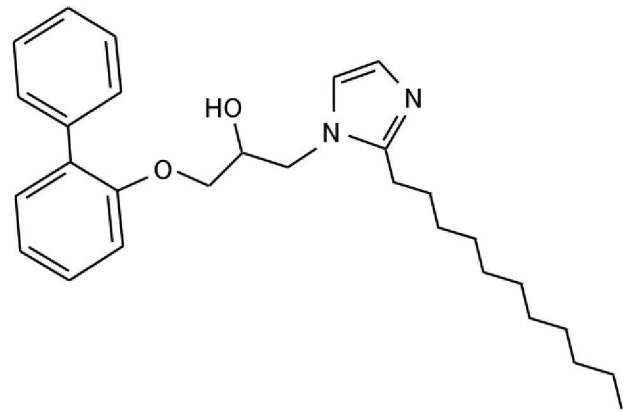
化合物 2



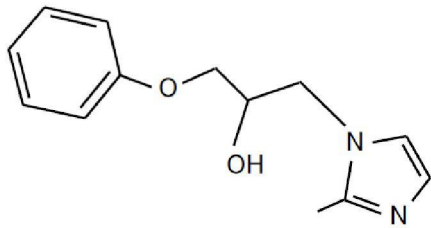
化合物 3



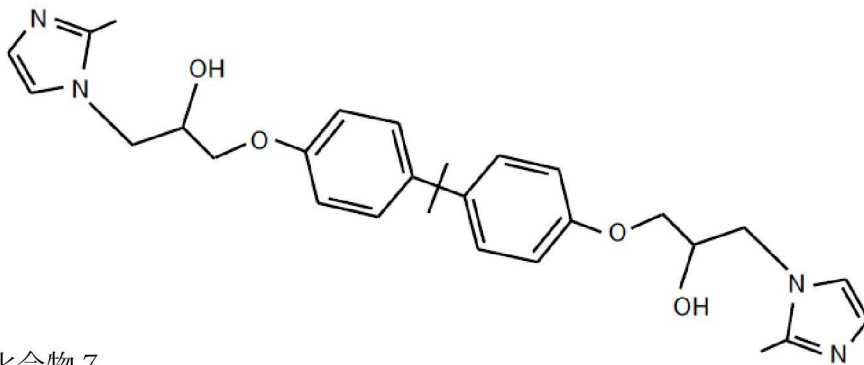
化合物 4



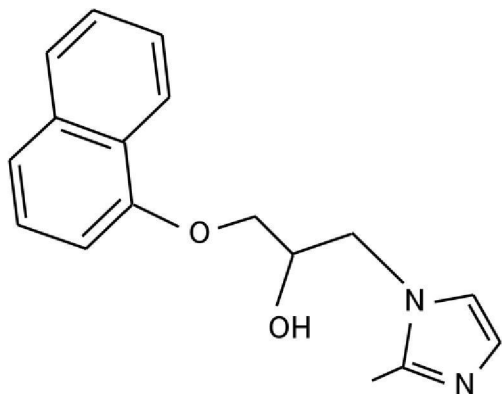
化合物 5



化合物 6

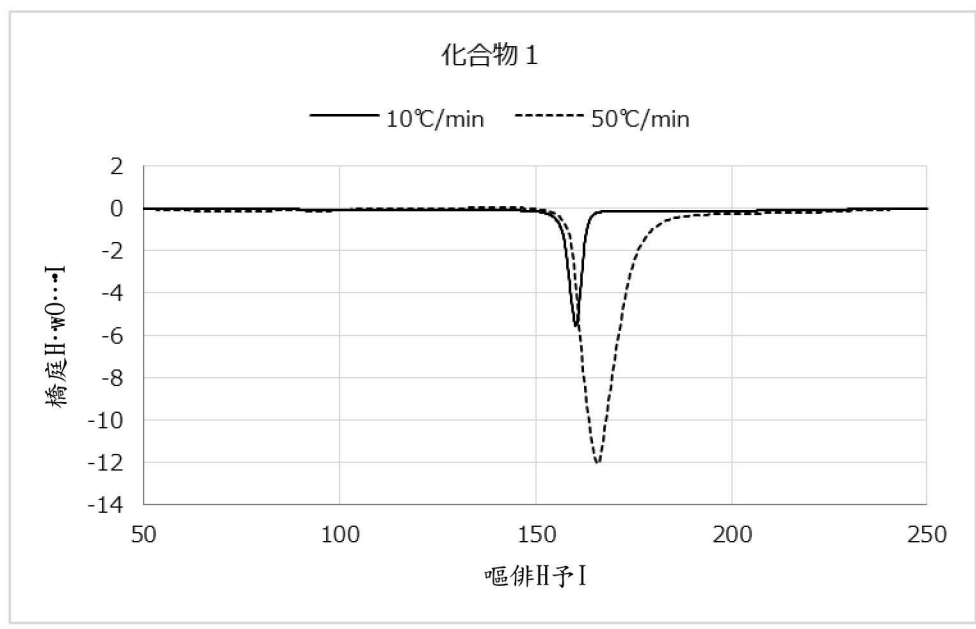


化合物 7

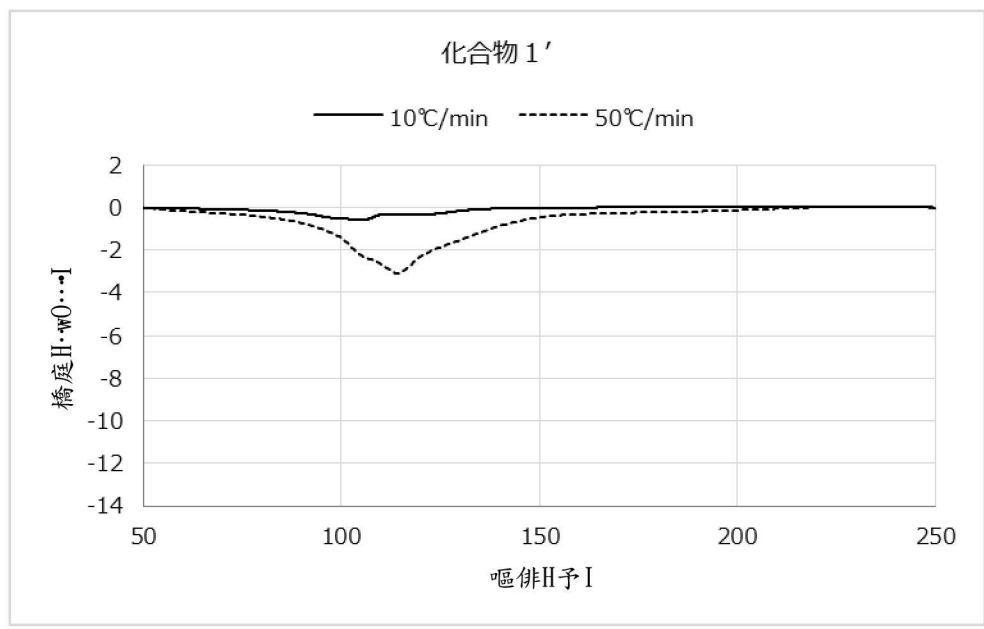


【第 1 圖】

化合物 1



化合物 1'



【 第 2 圖 】