

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-1252

(P2010-1252A)

(43) 公開日 平成22年1月7日 (2010. 1. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 39/17 (2006.01)	C 0 7 C 39/17 C S P	4 H 0 0 6
C 0 7 C 47/57 (2006.01)	C 0 7 C 47/57	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

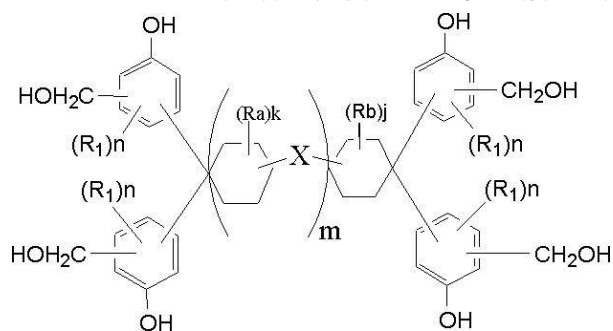
(21) 出願番号	特願2008-161883 (P2008-161883)	(71) 出願人	000243272
(22) 出願日	平成20年6月20日 (2008. 6. 20)		本州化学工業株式会社
			東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 1 号
		(74) 代理人	100105061
			弁理士 児玉 喜博
		(74) 代理人	100150681
			弁理士 佐藤 莊助
		(74) 代理人	100122954
			弁理士 長谷部 善太郎
		(72) 発明者	良知 照
			和歌山県和歌山市小雑賀 2-5-115
			本州化学工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	岩井 電也
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テトラキス (ヒドロキシメチルフェノール) 類およびそのホルミル化誘導体のテトラキス (ホルミルフェノール) 類

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規なテトラキス (ヒドロキシメチルフェノール) 類およびそのホルミル化誘導体の新規なテトラキス (ホルミルフェノール) 類を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) で表されるテトラキス (ヒドロキシメチルフェノール) 類およびヒドロキシメチル基の代りにフォルミル基を有する一般式で表されるテトラキス (ホルミルフェノール) 類が提供される。一般式 (1)

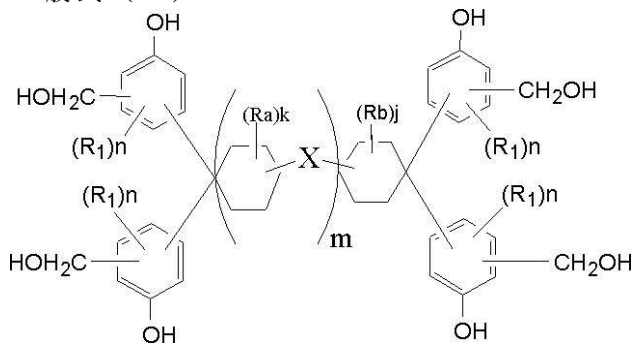


(式中、Ra、Rbは各々独立して炭素原子数 1～8 のアルキル基を示し、k、j は 0 又は 1～4 の整数を示し、R₁ は炭素原子数 1～8 のアルキル基又は炭素原子数 1～8 のアルコキシ基を示し、n は 0 又は 1～3 の整数を示し、X は単結合又は 2 価の結合基を示し、m は 0 又は 1 の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるテトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）類
一般式（１）

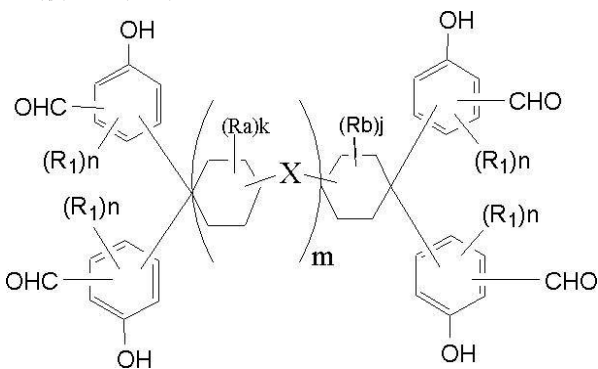


10

（式中、Ra、Rbは各々独立して炭素原子数 1～8 のアルキル基を示し、k、j は 0 又は 1～4 の整数を示し、R₁ は炭素原子数 1～8 のアルキル基又は炭素原子数 1～8 のアルコキシ基を示し、n は 0 又は 1～3 の整数を示し、X は単結合又は 2 価の結合基を示し、m は 0 又は 1 の整数を示す。）

【請求項 2】

下記一般式（２）で表されるテトラキス（ホルミルフェノール）類
一般式（２）



20

（式中、Ra、Rb、k、j、R₁、n、X 及び m は一般式 1 のそれと同じである。）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なテトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）類に関し、さらにそのような化合物をホルミル化することにより誘導されてもよい新規なテトラキス（ホルミルフェノール）類に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子部品用エポキシ樹脂や感光性レジスト等の原料は、微細加工技術等に対応して反応性、耐熱性など更なる改良が求められてきており、このような要求に応えるために、新しい原料化合物が求められてきている。このような化合物として多核ポリ（ヒドロキシメチルフェノール）類、及びこれを原料としホルミル化することにより誘導されてもよい多核ポリ（ホルミルフェノール）類は、分子末端のフェニル核に反応性に富むヒドロキシ基とヒドロキシメチル基又はホルミル基を有し、しかも中心構造の選択が化合物の製造上比較的容易であるため、更なる改良要求に応えるための原料化合物として適している。特に、高い反応性と耐熱性を有する構造として、分子端の 2 つのシクロヘキシル環に、一つのヒドロキシメチル基又はホルミル基を持つフェノール基を 2 つ有するテトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）またはテトラキス（ホルミルフェノール）はこのような要求に応える構造の新規化合物であることを見出し本発明を完成した。

30

40

50

【0003】

従来、分子末端のヒドロキシフェニル基にヒドロキシメチル置換基を有する多核ヒドロキシメチルフェノール類としては、例えば4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)等のビスフェノール、2, 2-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]プロパン等のテトラキスフェノール(特許文献1)、1-[α -メチル- α -(3'-ヒドロキシメチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(3''-ヒドロキシメチル-5''-メチル-4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン(特許文献2)、またペンタメチロール化テトラフェノール(特許文献3:実施例9)など幾つかの化合物が知られている。

10

【0004】

しかしながら、中心のビスシクロヘキサン又はシクロヘキサン骨格の両末端シクロヘキシル環の各々同一炭素原子に結合した2つのヒドロキシフェニル基にそれぞれ1つのヒドロキシメチル基が結合しているテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)は知られていない。

また、従来、分子末端のヒドロキシフェニル基にホルミル基を核置換基として有する多核フェノール類としては、1-[α -メチル- α -(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(3-ホルミル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンなどのトリス(ヒドロキシホルミルフェニル)化合物(特許文献4)など幾つかの化合物が知られている

20

しかし、上記したようなテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)をホルミル化することにより誘導されてもよい、ビスシクロヘキシルの両末端シクロヘキシル環の各々同一炭素原子に結合した2つのヒドロキシフェニル基にさらにホルミル基が結合したテトラキス(ホルミルフェノール)は知られていない。

【0005】

【特許文献1】特開2003-300923号公報

【特許文献2】特開2003-300922号公報

【特許文献3】特開2006-117899号公報

【特許文献4】国際公開第2007/142353号パンフレット

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明は、新規なテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)類、さらにそのような化合物をホルミル化することにより誘導されてもよい、新規なテトラキス(ホルミルフェノール)類を提供することにある。

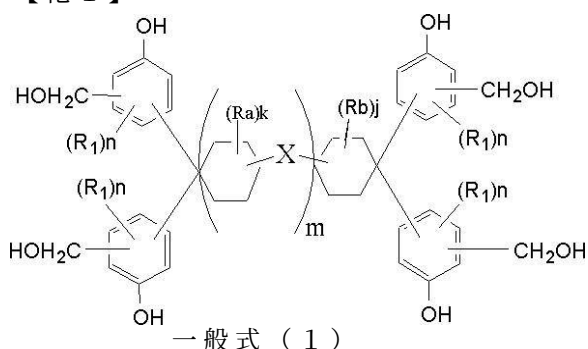
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による新規化合物は下記一般式(1)で表されるテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)類である。

【化1】

40



(式中、Ra、Rbは各々独立して炭素原子数1~8のアルキル基を示し、k、jは0又は

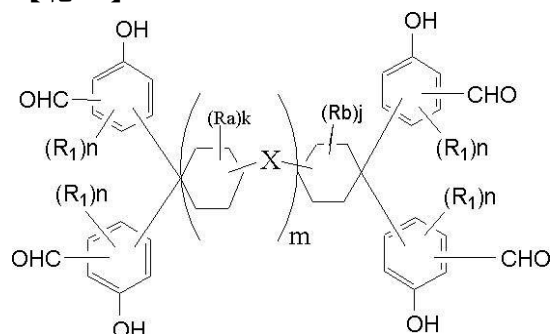
50

1～4の整数を示し、 R_1 は炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数1～8のアルコキシル基を示し、 n は0又は1～3の整数を示し、 X は単結合又は2価の結合基を示し、 m は0又は1の整数を示す。）

【0008】

また、本発明による、上記テトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）類をホルミル化することにより誘導されてもよい今ひとつの新規化合物は、下記一般式（2）で表されるテトラキス（ホルミルフェノール）類である。

【化2】



一般式（2）

（式中、 R_a 、 R_b 、 k 、 j 、 R_1 、 n 、 X 及び m は一般式1のそれと同じである。）

【0009】

上記一般式（1）で表されるテトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）類において、式中、 R_a 、 R_b は各々独立して炭素原子数1～8のアルキル基を示し、 k 、 j は0又は1～4の整数を示し、 R_1 は炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数1～8のアルコキシル基を示し、 n は0又は1～3の整数を示し、 X は単結合又は2価の結合基を示し、 m は0又は1の整数を示す。

【0010】

R_a 、 R_b 、 R_1 において、炭素原子数1～8のアルキル基としては、好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、直鎖状アルキル基、炭素原子数3～8の分枝鎖状アルキル基および炭素原子数3～8の環状アルキル基である。また、 R_1 において炭素原子数1～8のアルコキシル基としては、好ましくは炭素原子数1～4のアルコキシル基であり、直鎖状アルコキシル基、炭素原子数3～8の分枝鎖状アルコキシル基および炭素原子数3～8の環状アルコキシル基である。好ましい R_a 、 R_b は、 R_a 、 R_b が同一で、炭素原子数1～4のアルキル基であり、好ましい R_1 は炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数5～6のシクロアルキル基である。また、好ましい k 、 j は共に0または1であり、好ましい n は1である。

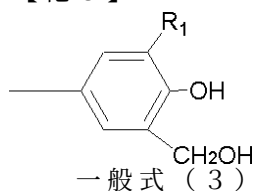
具体的には、例えば、直鎖状アルキル基および炭素原子数3～8の分枝鎖状アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基、t-オクチル基、n-ドデシル基、炭素原子数3～8の環状アルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、直鎖状アルコキシル基、炭素原子数3～8の分枝鎖状アルコキシル基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、t-ブトキシ基、炭素原子数3～8の環状アルコキシル基としてはシクロヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基等が挙げられる。

【0011】

また、一般式（1）において、シクロヘキシル基とフェニル基の結合位置に対しヒドロキシル基は4位または2位が好ましく、より好ましくは4位であり、ヒドロキシル基が4位の場合、ヒドロキシメチル基は3位が好ましく、ヒドロキシル基が2位の場合、ヒドロキシメチル基は3位又は5位が好ましい。

従って、好ましいヒドロキシメチルフェノール基としては、例えば、下記一般式（3）で表される。

【化 3】



(式中、 R_1 は一般式 1 のそれと同じである)

【0012】

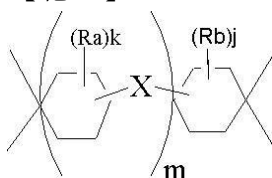
また、一般式 (1) において、X は単結合又は 2 価の結合基を示す。X が 2 価の結合基の場合、X は炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の飽和炭化水素基であり、具体的には直鎖状飽和炭化水素基、分枝鎖状飽和炭化水素基、置換基を有していても良い環状飽和炭化水素基が挙げられる。具体的には、例えば、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基等のアルキレン基、1-メチル-2-メチリデン基、2, 2-プロピリデン基、1-メチル-2, 2-ヘキシリデン基、1-エチル-2, 2-ヘキシリデン基、2, 2-ブチリデン基、1-イソプロピル-2, 2-プロピリデン基等のアルキリデン基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、5-メチル-シクロヘキサン-1, 3-ジイル基等のシクロアルキレン基等が挙げられる。

また、m は 0 又は 1 の整数を示す。m = 1 の場合、フェニル基の結合位置に対して 4, 4'-位が好ましい。

【0013】

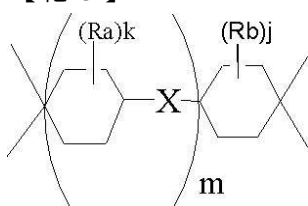
従って、一般式 (1) 中において表される下記の中心基

【化 4】



としては、好ましくは、

【化 5】



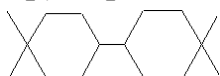
であり、具体的には、
m が 0 の場合は、

【化 6】



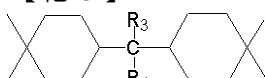
m が 1、X が 0 の場合は、

【化 7】



また、m が 1、X が 2 価の結合基の場合は、

【化 8】



(式中、 R_3 、 R_4 は各々独立して水素原子又は $R_3 + R_4$ の和が炭素原子数 1 ~ 19 の飽和炭化水素基を示す。)

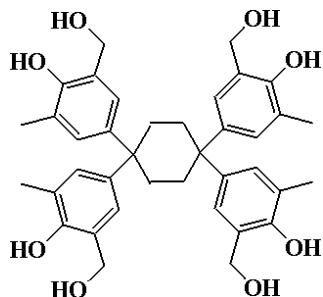
が挙げられる。R₃ 及び R₄ の飽和炭化水素基としては、両方または少なくとも一方が 1 級又は 2 級アルキル基であることが好ましく、特に鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましい。R₃ 及び R₄ の好ましい炭素原子数は 1～9 であり、特に好ましくは 1～4 である。

【0014】

従って、一般式 (1) で表されるテトラキス (ヒドロキシメチルフェノール) としては、具体的には、例えば、

1, 1, 4, 4, -テトラキス (4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル) シクロヘキサン、

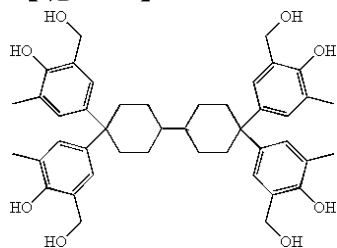
【化 9】



10

4, 4, 4', 4' -テトラキス (4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル) -1, 1'-ビスシクロヘキサン、

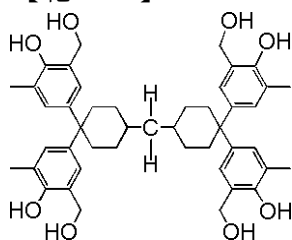
【化 10】



20

ビス {4, 4-ビス (4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル) シクロヘキシル} メタン、

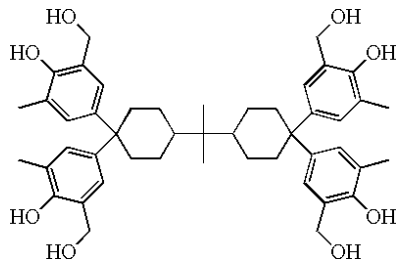
【化 11】



30

2, 2-ビス {4, 4-ビス (4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル) シクロヘキシル} プロパン、

【化 12】



40

等が挙げられる。

【0015】

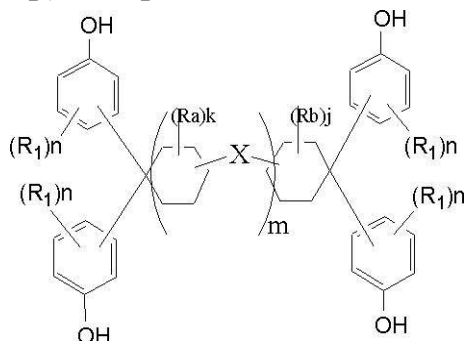
本発明の一般式 (1) で表されるテトラキス (ヒドロキシメチルフェノール) 類は、特に、その製造方法は限定されるものではないが、例えば、特開 2003-300922 号

50

公報記載の方法と類似の方法により製造することができる。具体的には、本発明のテトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）に対応する、下記一般式（４）で表されるテトラキスフェノール類を直接原料とし、これを 塩基の存在下、水か、又は水と有機溶媒との混合溶媒中にて、理論量（テトラキスフェノール１モル部に対して４モル部）の１～１０倍量、好ましくは、１．５～５倍量のホルムアルデヒドを反応させた後、得られた反応生成物を中和することによって得ることができる。

【００１６】

【化１３】



一般式（４）

（式中、Ra、Rb、k、j、R₁、n、X及びmは一般式（１）のそれと同じである。）

【００１７】

また、上記一般式（４）で表される原料テトラキスフェノール類は、例えば、特開昭６２－８４０３５号公報に記載の方法と同様に、脂環式ジケトンとフェノール類を酸触媒の存在下に反応させることによって得ることができる。

原料テトラキスフェノール類とホルムアルデヒドとの反応において、上記テトラキスフェノール類に理論量の１０倍量を越えてホルムアルデヒドを用いるときは、ホルムアルデヒドが反応における理論量を大幅に上回ることとなり、プロセス経済性が低下する。他方、上記テトラキスフェノール類に理論量よりも少ない量にて用いるときは、ジ及びトリヒドロキシメチル基置換体や未反応の原料テトラキスフェノール類が多量に残るので好ましくない。

【００１８】

上述した製造方法において、ホルムアルデヒドとしては、市販のホルマリン水溶液をそのまま利用できるほか、水存在下において、ホルムアルデヒドと同様に作用するパラホルムアルデヒドやトリオキサンも用いることができるが、これらのうちでは、ホルマリンを用いることが好ましい。

上記塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物や酢酸塩、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物や酢酸塩、ピリジン、トリメチルアミン、トリブチルアミン等の第３級アミン類等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等が好ましく用いられる。

本発明においては、このような塩基性触媒は、上記テトラキスフェノール類の水酸基に対して、０．１～５倍当量、好ましくは、０．１～２倍当量の範囲で用いられる。

【００１９】

本発明において、上記塩基性触媒の存在下、上記テトラキスフェノール類とホルムアルデヒドとの反応は、通常、水溶媒か、又は水と有機溶媒との混合溶媒中で行われる。溶媒は、原料である上記テトラキスフェノール類に対して、重量比で、通常、１～５倍、好ましくは、２～３倍程度の範囲で用いられる。

上記有機溶媒としては、前記塩基性触媒と原料であるテトラキスフェノール類の混合溶媒への溶解性を損なわない範囲において、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、カルビトール等のアルコール

10

20

30

40

50

性溶媒や、また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の水溶性の有機溶媒が用いられる。

上記反応は、通常、0～60℃、好ましくは、20～50℃の範囲の温度にて、通常、1～72時間、好ましくは、4～16時間程度にわたって行われる。

塩基性触媒の存在下、上記テトラキスフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合反応において、得られる反応生成物は、テトラキスフェノール類の末端の芳香核へのヒドロキシメチル基付加体の混合物である。これらは、用いた塩基性触媒の量に応じて、反応混合物中にその一部又はすべてがアルカリ塩として存在している。反応に用いる水溶媒又は混合溶媒中のアルコール等の有機溶媒の種類や混合割合、用いる溶媒の量、用いる塩基性触媒の種類や量等の条件によって異なるが、一般的には、反応は、溶液反応である。

10

【0020】

そこで、本発明によれば、得られた反応混合物から目的とする反応生成物を分離回収するためには、反応終了後、得られた反応混合物を冷却し、抽出溶媒として、芳香族炭化水素類、脂肪族アルコール類、脂肪族ケトン類、エステル類等の水と混合しない有機溶媒や、これらの混合物を反応混合物に加えた後、これに有機酸、無機酸等の酸性化合物や、或いはそれらの水溶液を加えて、反応混合物全体を中和処理し、水層を分離して、反応生成物を有機層に抽出する。次いで、このようにして得られた有機層を、必要により、濃縮した後、冷却し、かくして、析出した固形分を濾別することによって、目的とするテトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）類を得ることができる。

また、本発明によれば、反応混合物を中和した後、これに芳香族炭化水素、脂肪族アルコール、脂肪族ケトン、エステル類等の抽出溶媒を加えてもよい。特に、本発明によれば、反応終了後、得られた反応混合物の中和の初期に反応混合物から分離する不純物を上記抽出溶媒にて予め抽出除去した後、水層から反応生成物を上記抽出溶媒を用いて有機層に抽出し、この有機層を上述したように処理すれば、一層高純度の目的物を得ることができる。

20

【0021】

上述したような方法によって得られる本発明に係る化合物は、通常、常温で固体であり、種々の用途に有利に用いることができる。

特に、本発明による化合物は、これを原料として、更に、これに酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンを反応させ、次いで反応生成物を加水分解することにより、テトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）化合物に対応したテトラキス（ホルミルフェノール）化合物を得ることができる。

30

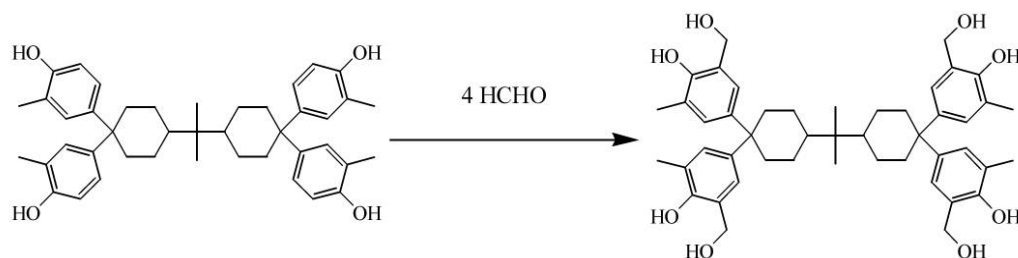
【0022】

例えば、2, 2-ビス{4, 4-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル}プロパンをヒドロキシメチル化して2, 2-ビス{4, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)シクロヘキシル}プロパンを得、次いでこれをホルミル化して2, 2-ビス{4, 4-ビス(3-ホルミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)シクロヘキシル}プロパンを得るに至る反応を反応式で示す。

【0023】

1) ヒドロキシメチル化

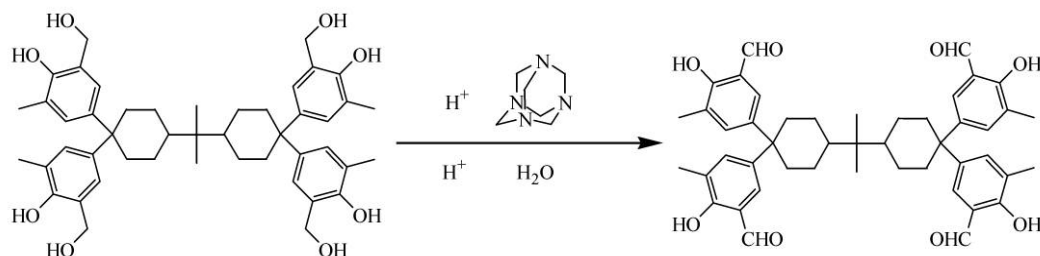
40



反応式 1

2) ホルミル化

50



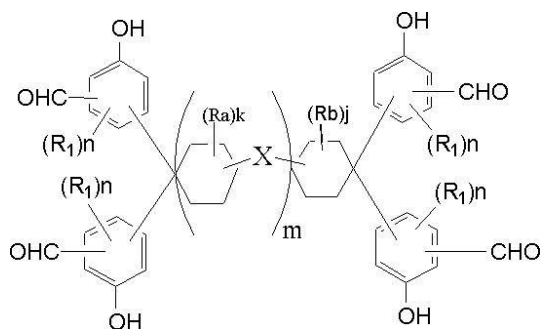
反応式 2

【0024】

10

次に、本発明の今ひとつの新規化合物である、上記テトラキス（ヒドロキシメチルフェノール）類から誘導されても良いテトラキス（ホルミルフェノール）類は下記一般式（2）で表される。

【化16】



20

一般式（2）

式中、Ra、Rb、k、j、R₁、n、X及びmは一般式1のそれと同じである。

【0025】

従って、式中、Ra、Rbは各々独立して炭素原子数1～8のアルキル基を示し、k、jは0又は1～4の整数を示し、R₁は炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数1～8のアルコキシル基を示し、nは0又は1～3の整数を示し、Xは単結合又は2価の結合基を示し、mは0又は1の整数を示す。

30

Ra、Rb、R₁において、炭素原子数1～8のアルキル基としては、好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、直鎖状アルキル基、炭素原子数3～8の分枝鎖状アルキル基および炭素原子数3～8の環状アルキル基である。また、R₁において炭素原子数1～8のアルコキシル基としては、好ましくは炭素原子数1～4のアルコキシル基であり、直鎖状アルコキシル基、炭素原子数3～8の分枝鎖状アルコキシル基および炭素原子数3～8の環状アルコキシル基である。好ましいRa、Rbは、Ra、Rbが同一で、炭素原子数1～4のアルキル基であり、好ましいR₁は炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数5～6のシクロアルキル基である。また、好ましいk、jは共に0または1であり、好ましいnは1である。

このような前記アルキル基、アルコキシル基の具体的な例示は、上記一般式（1）において記載した例示と同じである。

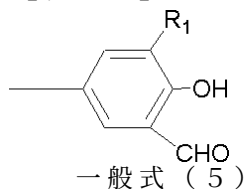
40

また、一般式（2）において、シクロヘキシル基とフェニル基の結合位置に対しヒドロキシル基は4位または2位が好ましく、より好ましくは4位であり、ヒドロキシル基が4位の場合、ホルミル基は3位が好ましく、ヒドロキシル基が2位の場合、ホルミル基は3位又は5位が好ましい。

【0026】

従って、好ましいホルミルフェノール基としては、例えば、前記一般式（3）に対応して下記一般式（5）で表される。

【化 17】



(式中、 R_1 は一般式 (1) のそれと同じである)

【0027】

また、一般式 (2) において、X は上記した一般式 (1) の規定と同じであり、X は単結合又は 2 価の結合基である。また、X が 2 価の結合基の場合、X は炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の飽和炭化水素基であり、具体的には直鎖状飽和炭化水素基、分枝鎖状飽和炭化水素基、置換基を有していても良い環状飽和炭化水素基が挙げられる。このような前記 X として具体的な例示は、上記一般式 (1) において示した例示と同じである。

10

また、m は 0 又は 1 の整数を示す。m = 1 の場合、フェニル基の結合位置に対して 4, 4' - 位が好ましい。

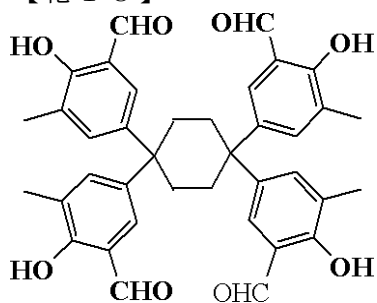
【0028】

従って、一般式 (2) で表されるテトラキス (ホルミルフェノール) としては、具体的には、例えば、

1, 1, 4, 4, -テトラキス (3-ホルミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) シクロヘキサン、

20

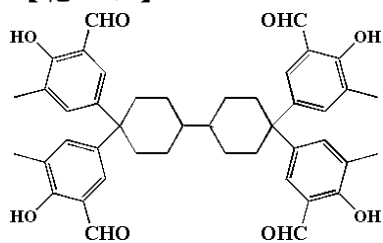
【化 18】



30

4, 4, 4', 4' -テトラキス (3-ホルミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -1, 1' -ビスシクロヘキサン、

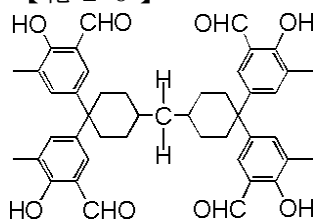
【化 19】



ビス {4, 4-ビス (3-ホルミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) シクロヘキシル} メタン、

40

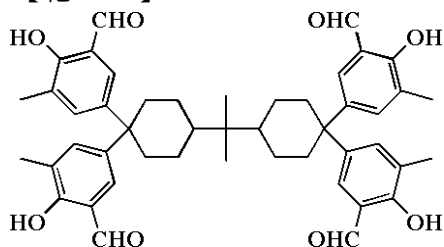
【化 20】



2, 2-ビス {4, 4-ビス (3-ホルミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) シクロヘキシル} プロパン、

50

【化 2 1】



等が挙げられる。

【0029】

本発明の一般式(2)で表されるテトラキス(ホルミルフェノール)類は、特に、その製造方法は限定されるものではないが、例えば、WO 2007/139191号公報記載の方法と類似の方法により製造することができる。具体的には、本発明のテトラキス(ホルミルフェノール)に対応する、本発明のテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)フェノール類を直接原料とし、これに酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンを反応させ(第1工程)、次いで反応生成物を加水分解する(第2工程)ことにより、テトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)化合物に対応したテトラキス(ホルミルフェノール)化合物を得ることができる。

【0030】

(第1工程)

本発明の製造方法において、上記一般式(1)で表されるテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)類を酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンと反応する場合において、用いられる酸としては、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリブロモ酢酸、モノフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸、フルオロ安息香酸等のハロゲン化有機カルボン酸、酢酸、ギ酸等の有機カルボン酸、ホウ酸などの無機の弱酸などが挙げられるが、これらのうちでは、液状のハロゲン化有機カルボン酸が好ましい。

反応に用いられる酸の量としては、酸の種類により、その添加量の範囲、又は、好適な酸の量は違ってくるが、通常、テトラキス(ヒドロキシメチルフェノール) 1モルに対して0.1~100モル倍程度の範囲、好ましくは1~50モル倍程度の範囲、さらに好ましくは10~40モル倍程度の範囲である。

また、ヘキサメチレンテトラミンとしては、その態様に制限はなく、例えば、ヘキサメチレンテトラミンの原料であるアンモニアとホルムアルデヒドを反応系に加えて生成したヘキサメチレンテトラミンでもよい。

ヘキサメチレンテトラミンの量としては上記一般式(2)で表されるテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール) 1モルに対し、4モル倍以上であれば、特に制限はないが、好ましくは4~10モル倍の範囲、より好ましくは4.2~6モル倍の範囲である。

反応に際し、溶媒は用いても又、用いなくてもよい。反応原料が溶解し、反応組成物を溶解することができれば特に必要はないが、用いる酸あるいは原料の融点が高い場合、反応する温度で反応液粘度が高い等攪拌が困難な場合は用いる方が好ましい。

用いられる溶媒としては、例えば、エーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の脂肪族エステル、メタノール、エタノール、ブタノール、シクロヘキサノール等のアルキルアルコール、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素或いはこれらの混合物などが挙げられる。

反応に際し、反応原料の仕込み方法、順序には制限はなく、用いる原料の性状等に応じて、適宜その方法、順序を選択すればよい。

反応温度は、好ましくは0~110℃の範囲、さらに好ましくは50~90℃での範囲である。また、反応圧力は、微減圧~微加圧の範囲、好ましくは常圧程度である。

【0031】

(第2工程)

本発明の製造方法においては、上記第1工程において得られた反応中間生成物を、加水

分解して目的の上記一般式(2)で表されるテトラキス(ホルミルフェノール)類を得る。

加水分解反応においては、反応の効率性、収率の向上などの点から、上記ヘキサメチレンテトラミンとの反応生成混合物をそのまま用いるのが好ましい。また、反応に際し、好ましくは、酸触媒を用いる。用いる触媒としては、前記ヘキサメチレンテトラミンとの反応の際に用いた反応生成混合物中に含まれる酸をそのまま加水分解触媒として用いてもよいし、新たに追加添加しても良い。酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機カルボン酸などが挙げられる。酸の量としては、通常、テトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)類 1 モルに対して0.1~100モル倍の範囲、好ましくは、1~20モル倍程度の範囲である。また、加水分解反応に際して、反応組成物中の水の量は、反応が円滑に遂行出来る範囲であれば、特に制限されないが、原料のテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)類 1 モルに対して、通常、4~160モル倍の範囲、好ましくは40~100モル倍の範囲である。

反応温度は、好ましくは0~100℃の範囲、さらに好ましくは50~80℃の範囲である。また、反応圧力は、微減圧~微加圧の範囲、好ましくは常圧程度である。

反応終了後は、公知の方法に従い、得られた反応終了混合物から目的物の粗製物ないし精製物を収率よく得ることができる。例えば、反応終了混合物中の目的物が結晶として析出している場合は目的物をそのまま濾別してもよく、また、結晶として析出していなければ、反応終了混合物に貧溶媒を加えて目的物を析出分離させてもよい。その際、反応終了混合物中の酸触媒のアルカリ水による中和は、必ずしも必要ではないが、例えば、酸触媒を用いた場合は、反応終了混合物に酸触媒を中和するに必要な適宜の量の水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水を加えて、pH 5~7程度まで中和した後、上記目的物の分離析出操作、例えば、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、又はエーテル等の水と分離可能な溶媒を加えて水層を分離すると共に油層を水洗し、得られた油層から溶媒を留去した後、これに溶媒を添加し、晶析、ろ過することによって目的物の結晶を得ることができる。結晶の純度が低いならば、必要に応じて上記の再結晶操作を更に1回~複数回行ってもよい。

【発明の効果】

【0032】

本発明のテトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)化合物は、同一分子内の1つ又は2つのシクロヘキシル環に4つの芳香環を有するので、耐熱性、親油性、耐吸水性などに優れ、それら4つの芳香環に各々結合した4つのフェノール性水酸基と4つのフェノール性ヒドロキシメチル基を有するので、各種の反応性に富み、フェノール樹脂等の改質材や、フォトレジストの原料、反応中間体原料として幅広い用途への展開が可能である。特に、ヘキサメチレンテトラミンとの反応によって効率よくテトラキス(ホルミルフェノール)化合物を合成するための原料化合物として有用である。

また、本発明の今ひとつの化合物である、上記テトラキス(ヒドロキシメチルフェノール)化合物から誘導されてよいテトラキス(ホルミルフェノール)化合物は、同様に、同一分子内の2つのシクロヘキシル環に各々2つの芳香環を有するので、耐熱性、親油性、耐吸水性などに優れ、それら4つの芳香環に各々結合した4つのフェノール性水酸基と4つのフェノール性アルデヒド基を有するので、各種の反応性に富み、反応中間体原料として幅広い用途への展開が可能である。特に、これを原料として用いることによって、例えばフェノール類との反応生成物を材料とすることにより、耐熱性(高ガラス転位温度)、低誘電率、耐水性、耐吸湿性などが向上した材料を得ることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

実施例

(実施例1)

2, 2-ビス{4, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)シクロヘキシル}プロパンの合成;

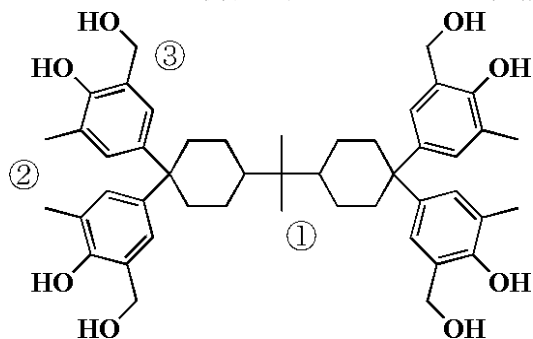
16%水酸化ナトリウム水溶液1020.0g(4.08mol)を容量5Lの四つ口フラスコに仕込み、反応容器を窒素置換した後、温度35℃程度において2,2-ビス{4,4-ビス(4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)シクロヘキシル}プロパン538.0g(0.85mol)を添加し、その後1時間攪拌した。次いで、攪拌下に35%ホルムアルデヒド水溶液947.1g(11.05mol)を25~30℃で2時間かけて添加し反応を行った。その後、30℃で5時間、攪拌下に反応を行った。

反応終了後、10℃まで冷却し、メチルエチルケトン550.8gを20分かけて滴下し、メチルイソブチルケトン1280.0gを加えた。その後、17.5%塩酸水溶液661.8gを加えて中和を行い、30℃まで昇温後、10分間静置し、水層を抜き取った。その後、水640.0gを加えて攪拌後、水層を除去した。得られた油層から45℃、減圧下で溶媒1021.5gを留去し、トルエン1280.0gを加えて冷却して結晶を析出させた。析出した結晶をろ別し、粗結晶870.2gを得た。

その後、得られた粗結晶とメチルエチルケトン960.0g、メチルイソブチルケトン1700.0g、水800gを容量5Lの四つ口フラスコに仕込み、45℃まで昇温して結晶を溶解後、静置して水層を抜き取り、得られた油層から45℃、減圧下で溶媒1470.5gを留去し(途中で結晶が析出)、20℃まで冷却してろ過、乾燥し、目的物の白色粉末224.8g(高速液体クロマトグラフィーによる純度93.3%)を得た。白色粉末はプロトンNMR分析により目的化合物であることを確認した。原料のテトラキスフェノールに対する収率は35.1%であった。

【0034】

¹H-NMR測定(400MHz、溶媒:DMSO-d₆)



【0035】

【表 1】

¹H-NMR (400MHz) 同定結果 (内部標準: テトラメチルシラン)

シフト値(ppm)	プロトン数	シグナル	帰属
0.46	6	s	-CH ₃ ①
1.05-1.14	4	m	-CH ₂ (cyclohexyl)
1.30-1.36	2	m	-CH(cyclohexyl)
1.51-1.54	4	m	-CH ₂ (cyclohexyl)
1.63-1.69	4	m	-CH ₂ (cyclohexyl)
2.05-2.12	12	m	-CH ₃ ②
2.66-2.69	4	m	-CH ₂ (cyclohexyl)
4.45-4.53	8	m	-CH ₂ ③
5.21-5.27	4	m	-OH
6.76-7.03	8	m	Ph-H
8.11-8.15	4	m	Ph-OH

10

20

【0036】

実施例 2

2, 2-ビス {4, 4-ビス (3-ホルミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) シクロヘキシル} プロパンの合成;

トリフルオロ酢酸 461.7 g (4.05 mol) を容量 3 L の四つ口フラスコに仕込み、反応容器を窒素置換した後、ヘキサメチレンテトラミン 83.3 g (0.594 mol) を 30℃程度で添加し、実施例 1 で得られた、2, 2-ビス {4, 4-ビス (4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル) シクロヘキシル} プロパン (メチロール体) 101.7 g (0.135 mol) を 60℃で 1 時間 30 分かけて、攪拌下に添加し反応を行った。その後、80℃で攪拌下に、さらに 16 時間反応を行った。

30

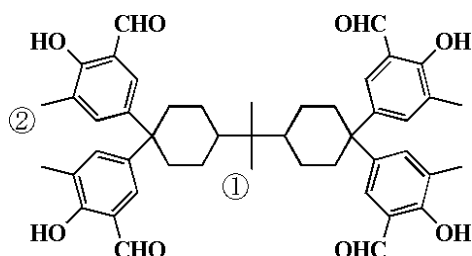
得られた反応終了液に水 251.5 g を加えて 60℃で 1 時間加水分解反応を行った。加水分解中に粘性のある固体が析出した。この混合液にトルエン 201.2 g、メチルイソブチルケトン 301.8 g を加えて 70℃まで昇温溶解後、静置して水層を抜き取った。その後、16%水酸化ナトリウム水溶液 444.8 g で中和を行い、冷却中に結晶が析出した。20℃まで冷却後に析出物をろ別し、粗結晶 104.0 g を得た。

その後、得られた粗結晶とテトラヒドロフラン 1814.0 g を容量 3 L の四つ口フラスコに仕込み、60℃まで昇温して結晶を溶解後、常圧下で溶媒 1449.0 g を留去した。途中で結晶が析出した。残留液に水 240.0 g、アセトン 144.0 g を加え 20℃まで冷却してろ過、乾燥し、目的物である黄色粉末 71.2 g (高速液体クロマトグラフィーによる純度 96.2%) を得た。黄色粉末はプロトン NMR 分析により目的化合物であることを確認した。原料のメチロール体に対する収率は 70.8%であった。

40

【0037】

¹H-NMR 測定 (400 MHz、溶媒: DMSO-d₆)



50

【 0 0 3 8 】

【 表 2 】

1 H-NMR (400MHz) 同定結果 (内部標準: テトラメチルシラン)

シフト値(ppm)	プロトン数	シグナル	帰属
0.47	6	s	-CH ₃ ①
1.05-1.14	4	m	-CH ₂ (cyclohexyl)
1.38-1.43	2	m	-CH(cyclohexyl)
1.59-1.62	4	m	-CH ₂ (cyclohexyl)
1.74-1.77	4	m	-CH ₂ (cyclohexyl)
2.10-2.18	12	m	-CH ₃ ②
2.79-2.82	4	m	-CH ₂ (cyclohexyl)
7.34-7.69	8	m	Ph-H
9.97-10.06	4	m	Ph-OH
10.83-10.91	4	m	-CHO

10

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB46 AB92 FC22 FC52 FE13

【要約の続き】

【選択図】 なし