



(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 I799615 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：108124701

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : C07C69/21 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/17 日本

2018-134139

(71)申請人：日商本州化學工業股份有限公司(日本) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：那須陽人 NASU, AKIHITO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP S52-57248A

期刊 Wessely, F et al., "Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole, VII", Chemische Berichte, Vol.93, No.12, 1960, Pages 2840-2851.

期刊 K. P. Mathai, "Mannich Reaction on Biphenols", Jour. Indian Chem. Soc., Vol.43, Issue 6, 1966, Pages 421-424.

審查人員：彭瓊嬋

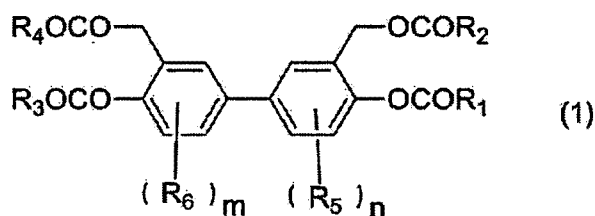
申請專利範圍項數：1 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

新穎的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物

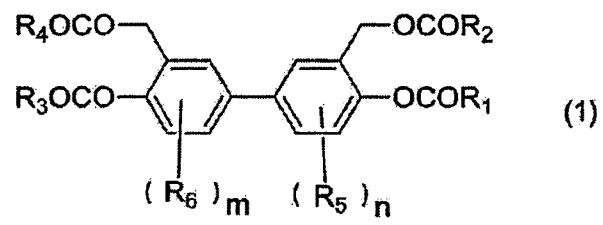
(57)摘要

本發明的課題為提供一種新穎化合物，係可成為容易溶解於液狀環氧樹脂且能賦予耐熱性、耐化學性優異的硬化物的環氧樹脂用硬化劑。本發明的解決手段為提供下述式(1)所示的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物。



An objective of the present invention is to provide a novel compound which can be easily dissolved in a liquid epoxy resin and can be a curing agent for an epoxy resin which gives a cured product excellent in heat resistance and chemical resistance. As a solution, the present invention provides a polyacyloxymethyl-4,4'-acyloxybiphenyl compound represented by the above formula (1).

特徵化學式：



I799615

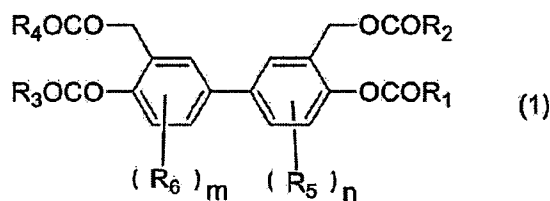
【發明摘要】

【中文發明名稱】 新穎的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物

【英文發明名稱】 NOVEL POLYACYLOXYMETHYL-4,4'-
ACYLOXYBIPHENYL COMPOUND

【中文】

本發明的課題為提供一種新穎化合物，係可成為容易溶解於液狀環氧樹脂且能賦予耐熱性、耐化學性優異的硬化物的環氧樹脂用硬化劑。本發明的解決手段為提供下述式(1)所示的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物。



【英文】

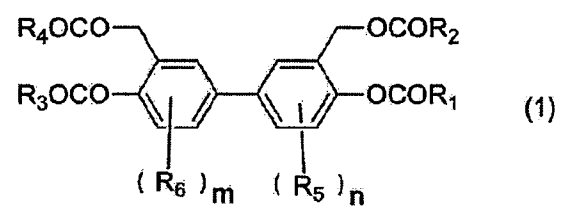
An objective of the present invention is to provide a novel compound which can be easily dissolved in a liquid epoxy resin and can be a curing agent for an epoxy resin which gives a cured product excellent in heat resistance and chemical resistance. As a solution, the present invention provides a polyacyloxymethyl-4,4'-acyloxybiphenyl compound represented by the above formula (1).

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】無

本案無圖式。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 新穎的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物

【英文發明名稱】 NOVEL POLYACYLOXYMETHYL-4,4'-
ACYLOXYBIPHENYL COMPOUND

【技術領域】

【0001】 本發明係關於新穎的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物。

【先前技術】

【0002】 環氧樹脂係因在成形性、電氣特性、耐濕性、耐熱性、機械特性、及與嵌型品的接著性等諸特性方面可取得平衡，故廣泛使用於電氣、塗料、接著劑等各種產業領域。環氧樹脂可使用各種種類的硬化劑，依據該硬化劑的選擇而會大幅改變硬化物性，故因應各用途目的而分開使用。

一般的環氧樹脂用硬化劑已知有酚系硬化劑、醯胺系硬化劑、咪唑系硬化劑、活性酯系硬化劑等，其中，酚系硬化劑係因種類豐富且為低成本等優點而廣為使用。一般而言，酚系硬化劑因酚性羥基的氫鍵而多顯示固體性質，若為高結晶性者則難以與環氧樹脂組成物互溶，有環氧樹脂組成物的流動性降低的問題。其解決法之一係使用防止或阻礙酚系硬化劑的羥基形成氫鍵的手段。例如使用將酚性羥基予以部分或完全以矽基保護的酚衍生物(參照專利文獻 1)、或在酚性羥基的鄰位導入取代基的手段等(參照專利文獻 2)。尤其，若於酚性羥基的鄰位導入烯丙基，則藉由該烯丙基而

會阻礙酚性羥基的氫鍵，容易在常溫呈液狀。但該酚系硬化劑中，烯丙基會妨礙與環氧基的反應，故會有硬化速度變慢且耐熱性等不充分的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

專利文獻 1：日本特開 2006-096838 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2010-241877 號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

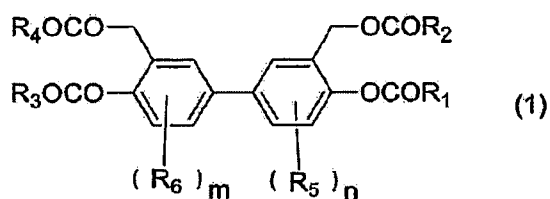
【0004】 本發明係鑒於上述情況而研究者，目的在於提供一種新穎的化合物，係可成為容易溶解於液狀環氧樹脂且能賦予耐熱性、耐化學性 (chemical resistance) 優異的硬化物的環氧樹脂用硬化劑。

[用以解決課題的手段]

【0005】 本發明者為了解決上述課題而努力檢討，結果發現於 4,4'-醯氧基聯苯骨架取代有複數個醯氧甲基的新穎化合物，從而完成本發明。

【0006】 本發明係如下所述。

1. 下述式(1)所示的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物：



(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 的烷基， R_5 、 R_6 各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 的烷基或 $-\text{CH}_2\text{OCOR}_7$ (R_7 表示碳原子數 1 至 8 的烷基)， n 、 m 各自獨立地表示 0、1、2、3 的任一者)。

[發明的功效]

【0007】 相較於以往環氧樹脂用聯苯酚骨架的硬化劑，本發明的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物係因熔點較低，故可在環氧樹脂硬化反應溫度的約 140°C 左右中與其他成分混合。藉此，無須用以溶解硬化劑的溶劑，或者是即使在使用溶劑時，因對於溶劑的溶解性較高，故可發揮大幅降低溶劑使用量的效果。

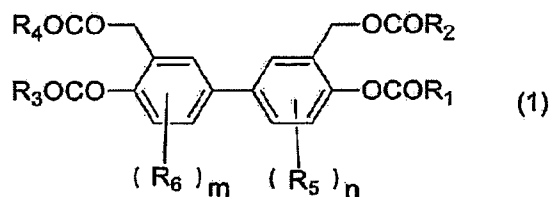
此外，本發明的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物為具有較多的官能基的化合物，故可大幅有助於提高環氧樹脂膜的耐熱性、耐化學性，非常有用。

另外，本發明的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物亦有用於作為酚系化合物的原料。

【實施方式】

【0008】 以下詳細說明本發明。

本發明的化合物為下述式(1)所示的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物。



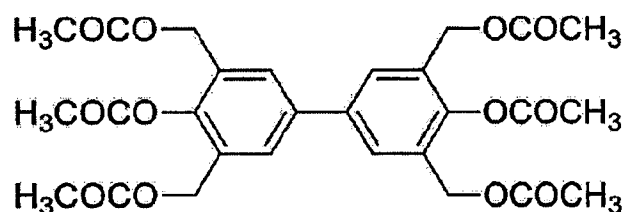
(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 的烷基， R_5 、 R_6 各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 的烷基或 $-\text{CH}_2\text{OCOR}_7$ (R_7 表示碳原子數 1 至 8 的烷基)， n 、 m 各自獨立地表示 0、1、2、3 的任一者。)

【0009】 式(1)中， R_1 至 R_6 或 R_7 為碳原子數1至8的烷基時，係包括直鏈狀或支鏈狀的烷基。較佳的烷基可舉出直鏈狀或支鏈狀的碳原子數1至5的烷基，具體而言有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第三戊基等。其中較佳為甲基、乙基、正丙基的任一者。此外，在不損及本案效果的範圍內，烷基可鍵結取代基，如此的取代基可舉例如苯基，烷氧基等。

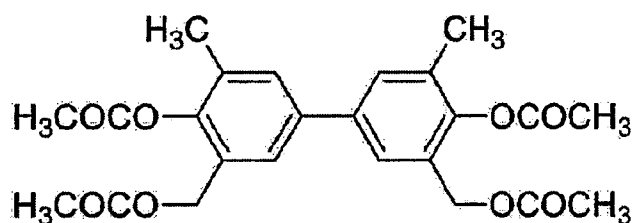
R_5 、 R_6 為醯氧甲基($-\text{CH}_2\text{OCOR}_7$)時，其取代位置較佳為醯氧基的鄰位。

另外，式(1)中， n 、 m 較佳係各自獨立為 1、2、3，尤其較佳係 n 、 m 為 1。

【0010】 式(1)所示化合物較佳為例如下述化學式所示的4,4'-二乙醯氧基-3,3',5,5'-四(乙醯氧基甲基)聯苯。



其他較佳的化合物可舉出下述化學式所示 4,4'-二乙醯氧基-3,3'-二(乙醯氧基甲基)-5,5'-二甲基聯苯。



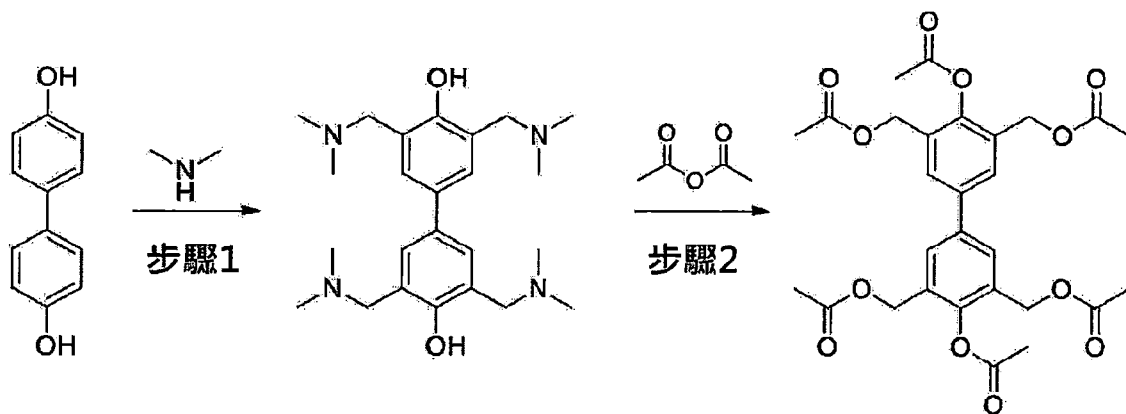
【0011】 本發明的式(1)所示聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物，其製造方法並無特別限制，可藉由公知方法製造。

例如相對於 4,4'-二羥基聯苯等聯苯酚類，使二甲胺等 2 級胺化合物與福馬林(甲醛水溶液)反應而導入二取代胺基甲基(步驟 1)，使其與乙酸酐等酸酐反應(步驟 2)，可藉由此 2 步驟反應而製造。

在此，作為用以獲得本發明化合物的原料，上述聯苯酚類可舉例如 4,4'-二羥基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二羥基聯苯、2,2',3,3',5,5'-六甲基-4,4'-二羥基聯苯等。此外，上述 2 級胺可舉例如二甲胺、二乙胺、嗎啉等，其中以反應性及使用性來看適合使用二甲胺。上述酸酐可舉例如乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、三甲基乙酸酐等。

上述製造方法的一例可舉出如下述反應式所示製造方法，其係以 4,4'-二羥基聯苯作為原料，使用二甲胺、乙酸酐而得到本發明的式(1)所示聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物者。

【0012】



【0013】

(關於步驟 1)

步驟 1 中的 2 級胺化合物及福馬林(甲醛水溶液)的使用量，相對於原料的聯苯酚類 1 莫耳，2 級胺化合物為 6 至 8 莫耳倍，較佳為 6.4 至 7 莫耳倍，甲醛為 6 至 8 莫耳倍，較佳為 6.5 至 7 莫耳倍。若相對於原料的聯苯酚類 1 莫耳而 2 級胺化合物及甲醛皆少於 6 莫耳倍，則使反應難以進行，若多於 8 莫耳倍，則未反應者較多而殘存，後處理會變得複雜。

步驟 1 的反應溫度較佳為 60 至 85°C，更佳為 70 至 80°C。若反應溫度低於 60°C，則原料或生成物會析出等，反應會變慢，若高於 85°C，則需要 2 級胺化合物的臭味對策，故不佳。此外，反應壓力可為常壓、加壓、減壓的任一者，但較佳為常壓下的反應。

以提高反應速度為目的時可視需要使用觸媒，使用觸媒時，相對於 2 級胺化合物 1 莫耳，觸媒較佳為使用 1 莫耳倍左右。步驟 1 中的觸媒較佳為乙酸。

步驟 1 較佳為在溶劑中進行。所使用的溶劑可選自：二乙基醚、二丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二

異丁基醚、二苯基醚等醚系溶劑；或甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、2-甲基-2-丙醇、環己醇、乙二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇等醇系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、均三甲苯(mesitylene)等芳香族烴系溶劑；丙酮、2-丁酮、3-戊酮、環己酮、甲基異丁酮等酮系溶劑；乙酸、丙酸等羧酸系溶劑等；亦可將該等混合使用。可使用乙酸作為反應溶劑並兼作為觸媒。

反應結束後，於反應結束混合物加入與水分離的甲苯等溶劑及水，攪拌、靜置並去除水層。此時可視需要中和，此外，可進一步進行數次於所得有機層中加水攪拌、靜置並去除水層的水洗操作。從所得有機層藉由迪安-斯塔克裝置等而去除水，得到含有目的物的溶液，並將其使用於接下來的步驟 2。

【0014】

(關於步驟 2)

步驟 2 中，相對於步驟 1 的原料的聯苯酚類 1 莫耳，酸酐使用量為 7.5 至 12 莫耳倍，較佳為 8 至 9 莫耳倍。酸酐使用量若少於 7.5 莫耳倍，則反應變慢，有副產物增加的傾向，若多於 12 莫耳倍，則殘存較多的未反應者，後處理變得複雜。

步驟 2 的反應溫度較佳為 100 至 130°C，更佳為 115 至 125°C。反應溫度若低於 100°C，則原料或生成物會析出等，反應會變慢，若高於 130°C，則目的物會因熱而分解，故不佳。此外，反應壓力可為常壓、加壓、減壓的任一者，較佳為常壓下的反應。

以提升反應速度為目的時可視需要使用觸媒，使用觸媒時，相對於步驟 1 的原料的聯苯酚類 1 莫耳，觸媒較佳為使用 0.1 莫耳倍左右。步驟 2 中的觸媒較佳為乙酸鈉。

步驟 2 較佳為在溶劑中進行。較佳為將步驟 1 的反應後處理所使用的甲苯等與水分離的芳香族烴系溶劑直接使用於反應溶劑中。

【0015】 以下說明上述製造方法中的步驟2的後處理方法。

反應終點可用液相層析法或氣相層析法分析來確認。較佳為以無法確認目的物的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物的增加的時間點為反應終點。

反應結束後，藉由減壓蒸餾等而餾除未反應的酸酐後，於殘渣添加與水分離的有機溶劑及水，攪拌後靜置，去除水層。可視需要進一步進行數次於所得油層加入水攪拌後靜置並去除水層的水洗操作。從所得的有機溶劑層中以蒸餾去除溶劑後，於蒸餾殘渣添加溶劑，加溫並溶解、冷卻，濾別所析出的結晶並乾燥，藉此可得到高純度或粗製結晶的目的物。

上述所得目的物可進一步使用溶劑進行再結晶並精製。此時，所使用的有機溶劑可舉出：甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烴類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；及乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類；甲醇、乙醇、丁醇等醇類；四氫呋喃、二氧雜環戊烷(dioxolane)等醚類；己烷、庚烷、環己烷等飽和脂肪族烴類；該等可單獨使用，亦可使用 2 種類以上的混合物。

就取代上述晶析操作而言，可在反應結束後將反應溶劑等在減壓下濃縮，將其殘渣藉由管柱層析法等而精製，藉此獲得高純度品。

【0016】 相較於以往的環氧樹脂用硬化劑，以上述製造方法等所得的本發明的式(1)所示聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物係熔點較低，故在環氧基硬化反應溫度中與其他成分的混合性優異，適合作為環氧樹脂用硬化劑使用。

此外，本發明的式(1)所示聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物為具有較多的官能基的化學構造，藉此，在使用於作為環氧樹脂用硬化劑時，可使環氧樹脂膜的耐熱性及耐化學性提高，故而有用。

實施例

【0017】 以下藉由實施例更具體說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。此外，實施例中的反應終點確認及純度測定係藉由以下方法而測定。

〔分析方法〕

1. 純度測定

裝置：島津製作所股份有限公司製 LAB Solutions(液相層析儀)

泵：LC-20AT

管柱烘箱：CTO-20A

檢測器：SPD-20A

管柱：Shim-pack CLC-ODS，內徑 6mm，長度 150mm

烘箱溫度：50°C

流量：1.0ml/min

移動相：(A)0.2vol%乙酸水溶液，(B)甲醇

梯度條件：(B)體積%(從分析開始起的時間)

50%(0min)→100%(30min)→100%(45min)

試料注入量：20 μ l

檢測波長：280nm

2. 熔點

於鋁鍋稱量結晶體 3.418mg，使用示差掃描熱量測定裝置(島津製作所股份有限公司製：DSC-60)，以氧化鋁為對照組，藉由下述操作條件而測定。

(操作條件)

升溫速度：10 $^{\circ}$ C/min

測定溫度範圍：30 至 400 $^{\circ}$ C

測定環境：開放，氮 50mL/min

3. NMR 分析

裝置：BRUKER 公司製 AscendTM 400

【0018】

< 實施例 1 >

4,4'-二乙醯氧基-3,3',5,5'-四(乙醯氧基甲基)聯苯的製造

於具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗、冷卻器的 3L 的四口燒瓶加入 4,4'-二羥基聯苯 285g(1.53mol)、異丙醇 285g、35%福馬林(甲醛水溶液)880.4g(10.3mol)，一邊保持在內溫 30 $^{\circ}$ C 以下，一邊滴加 50%二甲胺水溶液 883.5g(9.8mol)。其後，一邊將內溫保持於 80 至 85 $^{\circ}$ C，一邊攪拌 2 小時(步驟 1)。

接著，於所得的反應結束液中添加甲苯及水，攪拌後進行分離水層的操作後，藉由使用迪安-斯塔克裝置的減壓迴流，而從有機層中餾出水。於所得的底液(純度 99.0%：高速液相層析法分析，面積%)中，一邊使內溫保持於 78 至 82°C，一邊花費 2 小時添加乙酸酐 1535.1g(15.3mol)。其後，升溫至 120°C 並攪拌 2 小時(步驟 2)。

然後，將所得反應結束液藉由減壓蒸餾而餾出未反應乙酸酐等後，添加甲苯與水，攪拌後進行分離水層的操作後，藉由減壓蒸餾而餾出甲苯。其後，在內溫 40 至 50°C 的範圍內添加甲醇 178.5g，濾別所析出的結晶，藉此而得到 4,4'-二乙醯氧基-3,3',5,5'-四(乙醯氧基甲基)聯苯 598.2g。

純度：98.9%(高速液相層析法分析面積%)

產率：70%(相對於原料的 4,4'-二羟基聯苯)

熔點：116.2°C(示差掃描熱量測定法)

質子核磁共振光譜(400MHz, 溶劑 CDCl_3 , 標準 TMS): 2.1ppm(s, 6H), 2.4ppm(s, 12H), 5.1ppm(s, 8H), 7.6ppm(s, 4H).

碳 13 核磁共振光譜(400MHz, 溶劑 CDCl_3 , 標準 TMS): 20.4ppm, 20.7ppm, 61.2ppm, 129.4ppm, 129.7ppm, 138.2ppm, 147.4ppm, 169.1ppm, 170.4ppm.

【0019】 實施例1所得的4,4'-二乙醯氧基-3,3',5,5'-四(乙醯氧基甲基)聯苯的熔點係如上述為116.2°C。相對於此，作為環氧樹脂用硬化劑而使用的4,4'-二(乙醯氧基)聯苯的熔點為163°C。

亦即，可知本發明的式(1)所示聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物的特徵係藉由其具有複數個醯氧甲基的化學構造而大幅降低熔點。

其次，檢討本發明的式(1)所示聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物的溶劑溶解性。

【0020】

< 溶劑溶解性確認試驗 >

測定實施例 1 所得的 4,4'-二乙醯氧基-3,3',5,5'-四(乙醯氧基甲基)聯苯(以下稱為「本發明化合物 A」)、及 4,4'-二(乙醯氧基)聯苯(以下稱為「比較化合物 a」)在 40°C 與 60°C 中溶解於環己酮 100g 的量(以下稱為「溶解度(g)」)。結果彙整於下述表 1。

【0021】

[表 1]

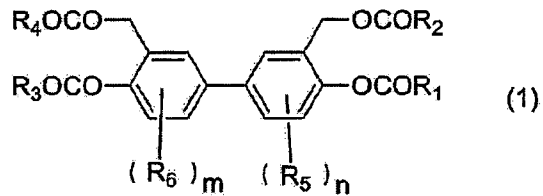
		本發明化合物 A	比較化合物 a
溶解度 (g)	40°C	39.4	9.0
	60°C	89.8	12.8

【0022】 由表1的結果可知，本發明的式(1)所示聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物係藉由其具有複數個醯氧甲基的化學構造而大幅提高對於溶劑的溶解性。

相較於以往的環氧樹脂用聯苯酚骨架的硬化劑，本發明的式(1)所示聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物係熔點較低，故可在環氧樹脂硬化反應溫度的約 140°C 左右中與其他成分混合，故無須用以溶解硬化劑的溶劑。此外，對於溶劑的溶解性亦高，故在使用溶劑時亦可大幅降低溶劑使用量，非常有用。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種下述式(1)所示的聚醯氧甲基-4,4'-醯氧基聯苯化合物，



式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 的烷基， R_5 、 R_6 各自獨立地表示 $-\text{CH}_2\text{OCOR}_7$ ， R_7 表示碳原子數 1 至 8 的烷基， n 、 m 各自獨立地表示 1。