



(21) 申請案號：102118852

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 28 日

(51) Int. Cl. : C07C47/542 (2006.01)

C07C45/49 (2006.01)

C08G59/56 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30) 優先權：2012/05/29 日本

2012-121735

(71) 申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(JP)

日本

(72) 發明人：北村光晴 KITAMURA, MITSU HARU (JP)；松浦豐 MATSUURA, YUTAKA (JP)；

桑原久征 KUWAHARA, HISAYUKI (JP)；和田友孝 WADA, TOMOTAKA (JP)；

淺井唯我 ASAI, YUIGA (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

(56) 參考文獻：

US 4642373

WO 03/008367A2

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：12 共 35 頁

(54) 名稱

芳香族醛類及含有該芳香族醛類之環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂組成物

AROMATIC ALDEHYDE, AND EPOXY RESIN CURING AGENT AND EPOXY RESIN
COMPOSITION CONTAINING THE AROMATIC ALDEHYDE

(57) 摘要

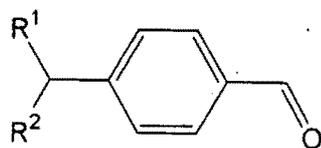
本發明提供一種新穎的芳香族醛類化合物，該芳香族醛類可獲得滿足優良的表面性(平滑性、光澤)、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性的環氧樹脂塗膜及環氧樹脂硬化劑；而且，本發明也提供含有該芳香族醛類之環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂組成物。

該芳香族醛類係具有碳數為 10~14 之分支烷基。

Provided are a novel aromatic aldehyde compound capable of yielding an epoxy resin coating film and an epoxy resin cured product that satisfy all of the requirements for excellent surface properties (smoothness and gloss), drying properties, water resistance, transparency and adhesiveness, as well as an epoxy resin curing agent and an epoxy resin composition containing the aromatic aldehyde.

An aromatic aldehyde having a branched alkyl group of 10 to 14 carbon atoms.

特徵化學式：



(II)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

芳香族醛類及含有該芳香族醛類之環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂組成物
AROMATIC ALDEHYDE, AND EPOXY RESIN CURING AGENT AND
EPOXY RESIN COMPOSITION CONTAINING THE AROMATIC
ALDEHYDE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於芳香族醛類，詳細地說，係關於可用作為各種工業化學原料、醫藥、農藥、光學機能性材料或電子機能性材料之製造原料的芳香族醛類。又，本發明係關於含有該芳香族醛類之環氧樹脂硬化劑及含有該環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物，詳細地說，係關於適用於塗料用途及土木、建築用途之環氧樹脂硬化劑及含有該環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】

各種多元胺化合物被廣泛地用作為環氧樹脂硬化劑及其原料已為人所熟知(例如，參照專利文獻1)。利用此等環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物，廣泛地被利用於船舶、橋樑、陸海上鐵製結構體用的防蝕塗料等塗料領域，及水泥結構體之襯裡、補強、補修、建築物之地板材、上下水道之襯裡、鋪路材、接著劑等土木、建築領域。

【0003】

各種多元胺化合物中，以二伸乙三胺及三伸乙四胺等鏈狀脂肪族多元胺或二甲苯二胺為原料之環氧樹脂硬化劑，相較於以其他多元胺化合物為原料之環氧樹脂硬化劑，更能夠賦予環氧樹脂組成物良好的硬化性，且更能夠提供環氧樹脂硬化塗膜或環氧樹脂硬化物良好的性能或物性(例如，參

照非專利文獻1)。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0004】

專利文獻1: 日本特開昭58-109567號公報

【非專利文獻】

【0005】

非專利文獻1:「總說環氧樹脂 基礎篇 I」,環氧樹脂技術協會編輯・發行,2003年

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

但,使用了以二甲苯二胺為原料的環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物,容易吸收大氣中的二氧化碳或水蒸氣而生成胺甲酸鹽或碳酸鹽。一旦生成胺甲酸鹽、碳酸鹽,將導致環氧樹脂硬化塗膜之性能降低、表面性(平滑性、光澤)惡化、乾燥性降低、環氧樹脂硬化物之物性降低、接著性降低,又,有由於耐水性降低而發生白化,外觀惡化等問題。

又,人們為了改善環氧樹脂塗膜及環氧樹脂硬化物之表面性、乾燥性、耐水性,而使用各種添加劑。然而,有的添加劑雖可以改善表面性及乾燥性,但耐水性的改善則不充分;而有的添加劑雖可以改善耐水性,但表面性及乾燥性的改善則不充分;再者,有的添加劑雖可以改善表面性、乾燥性及耐水性,但有時會發生致使透明性降低、或致使環氧樹脂塗膜對於基材的密合性降低等問題。

【0007】

鑑於上述情形,本發明所欲解決之課題在於,提供一種新穎的芳香族醛類化合物,該芳香族醛類可獲得滿足優良的表面性(平滑性、光澤)、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性的環氧樹脂塗膜及環氧樹脂硬化物;而且,本發明也提供含有該芳香族醛類之環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0008】

本案發明人們，為解決上述課題而反覆努力探討的結果，發現：於環氧樹脂組成物中包含環氧樹脂硬化劑，且該環氧樹脂硬化劑含有多元胺化合物及具有特定結構之芳香族醛類，藉此可以實現滿足優良的表面性、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性的環氧樹脂塗膜及環氧樹脂硬化劑。

【0009】

即，本發明係如以下。

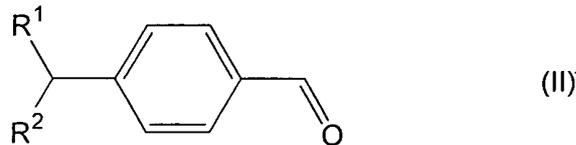
[1]

一種芳香族醛類，其係具有碳數10~14之分支烷基。

[2]

如上述[1]之芳香族醛類，其係以下列通式(II)表示；

【0010】



【0011】

(式中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示碳數1~12之烷基，且 R^1 與 R^2 之碳數之合計為9~13)。

[3]

如上述[1]或[2]之芳香族醛類，其係選自於由4-(十二烷-6-基)苯甲醛及4-(十二烷-5-基)苯甲醛構成之群組中之1種以上。

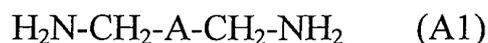
[4]

一種環氧樹脂硬化劑，其係含有(A)多元胺化合物，及(B) 如上述[1]~[3]中任一項之芳香族醛類。

[5]

如上述[4]之環氧樹脂硬化劑，其中，該(A)多元胺化合物係選自於由以下多元胺化合物構成之群組中之1種以上：下列通式(A1)表示之多元胺、下列通式(A2)表示之鏈狀脂肪族多元胺、及對於1分子中具有至少1個以上之環

氧丙基的化合物加成下列通式(A1)或(A2)表示之多元胺而成之化合物;



(式中，A表示伸苯基或伸環己基)



(式中，n表示0~4之整數)。

[6]

一種環氧樹脂組成物，其包含如上述[4]或[5]之環氧樹脂硬化劑。

[7]

如上述[6]之環氧樹脂組成物，其係塗料用或土木・建築用。

[8]

一種環氧樹脂硬化塗膜，其係使如上述[7]之塗料用環氧樹脂組成物硬化而獲得。

[9]

一種環氧樹脂硬化物，其係使如上述[7]之土木・建築用環氧樹脂組成物硬化而獲得。

[10]

一種芳香族醛類之製造方法，其係製造如上述[1]~[3]中任一項之芳香族醛類之方法;

包含以下步驟: 於氟化氫及三氟化硼存在下，將具有碳數10~14之分支烷基之芳香族化合物利用一氧化碳予以甲醯基化。

[發明之效果]

【0012】

於環氧樹脂組成物中包含環氧樹脂硬化劑，且該環氧樹脂硬化劑含有本發明之芳香族醛類，藉此可以提供滿足優良的表面性(平滑性、光澤)、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性的環氧樹脂塗膜及環氧樹脂硬化物。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖1表示關於實施例1中成分1(4-(十二烷-6-基)苯甲醛)之dept 135-NMR

測定結果。

圖2表示關於實施例1中成分1之HSQC-NMR測定結果。

圖3係表示關於實施例1中成分1之H2BC-NMR測定結果。

圖4係圖3中0.2~2.7ppm部分(關於烷基部分)之測定結果的放大圖。

圖5表示利用圖4之測定結果而關於異構物候選化合物進行探討之結果。

圖6表示關於實施例1中成分1之HMBC-NMR測定結果。

圖7表示關於實施例1中成分2(4-(十二烷-5-基)苯甲醛)之dept 135-NMR測定結果。

圖8表示關於實施例1中成分2之HSQC-NMR測定結果。

圖9表示關於實施例1中成分2之H2BC-NMR測定結果。

圖10係圖9中0.2~2.9ppm部分(關於烷基部分)之測定結果的放大圖。

圖11表示利用圖10之測定結果而關於異構物候選化合物進行探討之結果。

圖12係表示關於實施例1中成分2之HMBC-NMR測定結果。

【實施方式】

【0014】

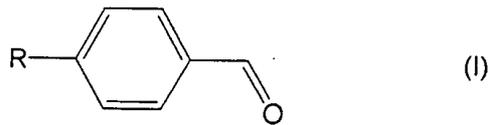
以下，關於本發明之實施方式(以下，簡單稱「本實施方式」)進行詳細說明。以下本實施方式，係為說明本發明而用的例示，而非將本發明限定於以下內容之用意。本發明可於其要旨範圍內予以適當地變化而實施。

【0015】

[芳香族醛類]

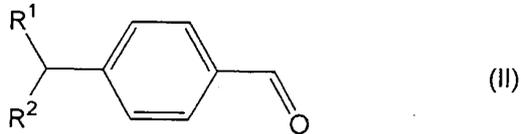
本實施方式中的芳香族醛類係具有碳數10~14之分支烷基的芳香族醛類。芳香族醛類，就提供使用於環氧樹脂硬化劑時滿足優良的表面性、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性的環氧樹脂塗膜的觀點而言，較佳係下列通式(I)表示之對烷基苯甲醛，更佳係下列通式(II)表示之對烷基苯甲醛。

【0016】



(式中，R表示碳數10~14之分支烷基。)

【0017】



【0018】

(式中，R¹及R²各自獨立地表示碳數1~12之烷基，且R¹與R²之碳數之合計為9~13)。

【0019】

通式(I)中R表示之分支烷基，可以於任一部位分支。就提供使用於環氧樹脂硬化劑時滿足優良的表面性、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性的環氧樹脂塗膜的觀點而言，較佳係以碳數10~13之分支烷基，更佳係以十二烷-6-基、十二烷-5-基作為R。

【0020】

從揮發性有機化合物(VOC)之排放限制的觀點來看，要求通式(II)中R¹及R²之碳數之合計為大，而使化合物於常壓下之沸點得以超過330°C，但即使碳數過大，利用蒸餾取得產物也變得困難。因此，R¹及R²之碳數之合計，較佳係9~13。作為通式(II)中R¹及R²之組合，以正丁基與正庚基之組合、正戊基與正己基之組合為宜。

【0021】

作為本實施方式中芳香族醛類之較佳具體例，可舉例：選自於由4-(十二烷-6-基)苯甲醛及4-(十二烷-5-基)苯甲醛構成群組中之1種以上。

【0022】

本實施方式中的芳香族醛類，可以為具有碳數10~14之分支烷基的芳香族醛類的2種以上的混合物，較佳係具有碳數10~13之分支烷基的芳香族醛類的2種以上的混合物。

【0023】

當芳香族醛類為具有碳數10~13之分支烷基的芳香族醛類的2種以上的混合物時，其組成比較佳係：具有碳數10之分支烷基的芳香族醛類為10~15質量%，具有碳數11之分支烷基的芳香族醛類為20~30質量%，具有碳數12之分支烷基的芳香族醛類為25~35質量%，具有碳數13之分支烷基的芳香族醛類為20~30質量%。當芳香族醛類混合物的組成比係於上述範圍時，則傾向於熔點下降，使用於環氧樹脂硬化劑時的作業性變得良好。

【0024】

具有碳數10之分支烷基的芳香族醛類之含量，以10~13質量%更佳。具有碳數11之分支烷基的芳香族醛類之含量，以24~30質量%更佳。具有碳數12之分支烷基的芳香族醛類之含量，以27~33質量%更佳。具有碳數13之分支烷基的芳香族醛類之含量，以22~27質量%更佳。

【0025】

又，芳香族醛類作為聚胺酯類密封劑用途亦廣泛地被使用。作為用於此用途之芳香族醛類，從揮發性有機化合物(VOC)之排放限制的觀點來看，要求常壓下聞不到味道，即常壓下沸點超過330°C，而且，從作業性的觀點來看，要求常溫下為液體。但，已知一般的芳香族醛類之沸點為低，當企圖以長鏈烷基進行取代而提高沸點時，熔點也同時提高了。例如，作為以長鏈烷基取代的芳香族醛類，可舉例經碳數9之直鏈烷基取代的4-正壬基苯甲醛，已知其熔點為-5°C，常溫下為液體(參照：美國專利第5371284號說明書、Helvetica Chimica Acta, (1982), Vol. 65, Issue 8, p. 2448-2449)。但，由於其沸點為136~139°C/0.55mmHg，即常壓下之沸點係在330°C以下，故會有味道的問題發生。又，經碳數10之直鏈烷基取代的4-正癸基苯甲醛，沸點為152~156°C/0.3mmHg，常壓下之沸點雖然超過330°C，但熔點為8°C，冬季時有凝固之虞(參照：美國專利第5371284號說明書、Helvetica Chimica Acta, (1982), Vol. 65, Issue 8, p. 2448-2449)。再者，經碳數12之直鏈烷基取代的對正十二烷基苯甲醛，熔點為92°C，常溫下為固體(參照：新谷誠之，「日本農藝化學會誌」，1959年，第33卷，第5號，p. 362-365)。

【0026】

本實施方式中的芳香族醛類，由於從作業性觀點來看要求常溫下為液體，故其冷卻時之凝固溫度(以下，亦稱「凝固點」)，較佳係0°C以下，更

佳係-10°C以下，進一步更佳係-50°C以下。本實施方式之芳香族醛類，有液體狀態之溫度範圍寬廣之優點。

【0027】

又，本實施方式中的芳香族醛類，從揮發性有機化合物(VOC)之排放限制的觀點來看，由於要求常壓下須聞不到味道，於常壓下(1atm)加熱時由液狀氣化的溫度(以下，亦稱「氣化點」)，較佳係超過330°C，更佳係340°C以上，進一步更佳係350°C以上。本實施方式中的芳香族醛類，有氣化點高，即使於高溫也可作為溶劑使用的優點。

【0028】

[芳香族醛類之製造方法]

作為本實施方式中芳香族醛類之製造方法未特別地限定，但可利用包含以下步驟之方法予以製造：例如，於氟化氫及三氟化硼存在下，將具有碳數10~14之分支烷基之芳香族化合物利用一氧化碳予以甲醯基化。

【0029】

原料之具有碳數10~14之分支烷基的芳香族化合物(以下，亦稱「原料化合物」)，可以為具有碳數10~14且碳數相異的分支烷基的芳香族化合物2種以上之混合物，也可以為具有碳數10~14中任一碳數的分支烷基的芳香族化合物之結構異構物之2種以上的混合物。

【0030】

作為原料化合物之製備方法未特別地限定，例如，可以使用相應之烯烴，利用酸觸媒將苯類予以烷基化而製備。又，亦可利用從焦油餾分、石油餾分中分離的方法而獲得。又，亦可使用市售品，例如可以直接使用JX Nippon Oil & Energy(股)公司製「Alkene L」(商品名)。又，如後述實施例之記載，Alkene L係以具有碳數10~13之分支烷基的烷基苯之混合物作為主要成分，而幾乎不含有具有碳數10~13之直鏈烷基的烷基苯。

【0031】

具有碳數10~14之分支烷基的芳香族化合物之甲醯基化反應，較佳係藉由在氟化氫(以下亦稱「HF」)及三氟化硼(以下亦稱「BF₃」)觸媒的存在下，使原料化合物與一氧化碳反應而實施。藉由此製造方法，能夠以良好產率、80%以上純度獲得芳香族醛類。又，作為觸媒使用的HF及BF₃，由於

揮發性高，而可回收再利用。即，毋須將使用過的觸媒廢棄，經濟上而言非常地理想，同時也減輕對環境的負荷。

【0032】

用於甲醯基化反應的一氧化碳，可以包含氮或甲烷等鈍性氣體，而一氧化碳分壓較佳係0.5~5MPa，更佳係1~3MPa。當一氧化碳分壓過低時，由於甲醯基化反應未充分地進行，有併發異構化或聚合等副反應而導致產率降低之虞，故不理想。又，即使將一氧化碳分壓設定為比上述範圍為高，也得不到反應上的好處，反而造成必須使用高壓裝置等的不方便。

【0033】

作為HF，以實質上無水者為宜。HF相對於原料化合物之量，從反應效率的觀點來看，較佳係相對於原料化合物1莫耳為8莫耳以上30莫耳以下，更佳係15莫耳以上25莫耳以下之範圍。

【0034】

BF₃相對於原料化合物之量，從反應效率的觀點來看，較佳係相對於原料化合物1莫耳為1.5莫耳以上3.5莫耳以下，更佳係2.0莫耳以上3.0莫耳以下之範圍。

【0035】

甲醯基化反應中的反應溫度，從抑制聚合產物之副生而提升產率的觀點來看，較佳係-45°C以上-15°C以下，更佳係-40°C以上-20°C以下，進一步更佳係-35°C以上-25°C以下之範圍。反應時間，從提升原料化合物轉化率之觀點來看，較佳係1~5小時。

【0036】

從原料化合物之溶解性的觀點來看，可以使用對於原料化合物及HF/BF₃為鈍性之反應溶劑，例如：己烷、庚烷、癸烷等飽和脂肪族烴等作為溶劑。此時，將更加地抑制聚合反應而提升產率，不過，若使用大量溶劑時，由於將導致反應容積效率降低，及分離所需要的單位產值耗能量(basic unit for energy)惡化，故應適宜地決定溶劑的有無及使用量。

【0037】

甲醯基化反應的反應形式，只要是氣相與液相可以充分混合的攪拌方法則無特別限定，批次式、半批次式、連續式等任一方法皆可採用。

【0038】

以批次式而言，例如，將溶解於溶劑的原料化合物、無水HF及BF₃置入附設電磁攪拌裝置高壓釜內，攪拌內容物且維持液溫為-45°C以上-15°C以下後，利用一氧化碳升壓至0.5~5MPa，然後，於維持壓力與液溫的狀態下，保持1~5小時直到變得不吸收一氧化碳後，將反應生成液投入冰中。

【0039】

以半批次式而言，例如，將無水HF及BF₃置入附設電磁攪拌裝置高壓釜內，攪拌內容物且設定液溫為-45°C以上-15°C以下，維持溫度一定後，利用一氧化碳升壓至0.5~5MPa，於維持壓力一定的狀態下供給一氧化碳。然後，在供給溶解於溶劑中的原料化合物之後，保持該狀態0.1~3小時，然後，將反應生成液投入冰中。

【0040】

以連續式而言，例如，將無水HF及BF₃置入附設電磁攪拌裝置高壓釜內，攪拌內容物且設定液溫為-45°C以上-15°C以下，維持溫度一定後，利用一氧化碳升壓至0.5~5MPa，於維持壓力一定的狀態下供給一氧化碳。然後，供給溶解於溶劑的原料化合物，而進行半批次式的反應。接著，開始供給無水HF及BF₃，並連續地將反應生成液抽出至冰水中。反應液滯留於高壓釜內的時間，就反應效率的觀點來看以1~5小時為宜。作為反應終點，未特別地限定，例如，可以將停止吸收一氧化碳的時間點作為反應終點。

【0041】

於上述甲醯基化反應中，由於有時候於投入冰或冰水中的反應生成液中會含有微量HF，因此，以使用0.5%氫氧化鈉水溶液進行中和水洗為宜。將利用中和而取得之油層以氣相層析儀進行分析，藉此可確認芳香族醛類之生成。然後，適宜地選擇蒸餾操作及液體層析等一般的精製法進行精製，藉此可獲得目標物之芳香族醛類。

【0042】

[環氧樹脂硬化劑]

本實施方法中的環氧樹脂硬化劑，係含有(A)多元胺化合物及上述(B)具有碳數10~14之分支烷基的芳香族醛類。

【0043】

((A)多元胺化合物)

本實施方法中的多元胺化合物未特別地限定，較佳係選自於由以下多元胺化合物構成之群組中之1種以上：下列通式(A1)表示之多元胺、下列通式(A2)表示之鏈狀脂肪族多元胺、及對於1分子中具有至少1個以上之環氧丙基的化合物加成下列通式(A1)或(A2)表示之多元胺而成之化合物；



(式中，A表示伸苯基或伸環己基)



(式中，n表示0~4之整數)。

【0044】

作為前述通式(A1)表示之多元胺化合物，可舉例：鄰二甲苯二胺、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、1, 2-雙(胺甲基)環己烷、1, 3-雙(胺甲基)環己烷、1, 4-雙(胺甲基)環己烷。之中，就機械物性及硬化物之耐藥品性等觀點而言，又以間二甲苯二胺、1, 3-雙(胺甲基)環己烷為宜。

【0045】

作為前述通式(A2)表示之鏈狀脂肪族多元胺，可舉例：伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺、五伸乙六胺。之中，就反應性及機械物性等觀點而言，又以二伸乙三胺、三伸乙四胺為宜。

【0046】

作為1分子中具有至少1個以上之環氧丙基的化合物(以下，亦稱環氧樹脂)，可舉例：丁基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、間甲苯酚基環氧丙基醚、對甲苯酚基環氧丙基醚、鄰甲苯酚基環氧丙基醚、新癸酸縮水甘油酯、4, 4'-亞異丙基二酚二縮水甘油醚(雙酚A型環氧樹脂)、4, 4'-亞甲基二酚二縮水甘油醚(雙酚F型環氧樹脂)、新戊二醇二縮水甘油醚、1, 2-丙二醇二縮水甘油醚、1, 4-丁二醇二縮水甘油醚、1, 6-己二醇二縮水甘油醚等。之中，就機械物性及硬化物之耐藥品性等觀點而言，又以雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂為宜。

【0047】

可使用公開習知的方法作為對於環氧樹脂加成多元胺化合物的方法。例如，可舉例以下方法：於反應裝置內，置入相對於環氧樹脂之環氧當量

為過量之多元胺化合物，接著滴入環氧樹脂，並加熱使其反應。

【0048】

((B)芳香族醛類)

本實施方式中的芳香族醛類，係上述具有碳數10~14之分支烷基的芳香族醛類，較佳係具有碳數10~13之分支烷基的芳香族醛類，也可以為該等的混合物。環氧樹脂硬化劑，由於含有上述具有碳數10~14之分支烷基的芳香族醛類，而能夠改善使用該硬化劑而得之環氧樹脂塗膜及環氧樹脂硬化物之表面性、乾燥性、耐水性、透明性及密合性。

【0049】

(環氧樹脂硬化劑)

本實施方式中的環氧樹脂硬化劑，係含有上述(A)多元胺化合物及(B)芳香族醛類。環氧樹脂硬化劑，只要是不損及本發明之效果的範圍，可以含有任意的其他成分。

【0050】

本實施方式中的環氧樹脂硬化劑，可以為一液型或二液型中任一種。一液型硬化劑，可以藉由混合上述(A)多元胺化合物及(B)芳香族醛類而獲得。混合可以採用公開習知的裝置而進行，例如，可舉例：溶解器、高速混合器、均質混合器、捏合機、輥磨機等裝置。

【0051】

又，二液型硬化劑，係當應用於環氧樹脂之際混合(A)多元胺化合物與(B)芳香族醛類而使用者。(A)多元胺化合物與(B)芳香族醛類，於混合之際會形成希夫鹼，而有時會伴隨希夫鹼的形成而生成沉澱物。由於當沉澱物生成時，硬化物的外觀傾向惡化，因此環氧樹脂硬化劑以二液型硬化劑為宜。又，以在不生成沉澱物之範圍內適宜地決定芳香族醛類之含量為理想。

【0052】

[環氧樹脂組成物]

本實施方式中的環氧樹脂組成物，係含有環氧樹脂與前述環氧樹脂硬化劑者。被使用於本實施方式中的環氧樹脂組成物的環氧樹脂，只要環氧樹脂具有與源自於環氧樹脂硬化劑中所含有胺基的活性氫反應的環氧丙基，則未特別地限定，而從機械物性及硬化物之耐藥品性等觀點來看，以

雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、或此等之混合物作為主成分者可適用。

【0053】

再者，於本實施方式之環氧樹脂組成物中，在不損及本發明效果之範圍內，可依據用途而含有：充填劑、塑化劑等改質成分；反應性或非反應性之稀釋劑、搖變性賦予劑等流動性調整成分；顏料、黏著賦予劑等成分、或縮孔(cissing)防止劑、流展劑、消泡劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、硬化促進劑等添加劑。

【0054】

本實施方式中的環氧樹脂組成物，特別適合於塗料用途及土木・建築用途。本實施方式中的環氧樹脂組成物，可以利用公開習知方法使其硬化，而做成硬化塗膜等環氧樹脂硬化物。在不損及本發明效果之範圍內，可依據用途適時地選擇硬化條件。

[實施例]

【0055】

以下，列舉實施例而具體地說明本發明。但，本發明不受此等實施例限定。

【0056】

[分析儀器]

(1) 氣相層析儀

氣相層析儀「GC-17A」(商品名，島津製造所(股)公司製)及毛細管柱「HR-1」(商品名，信和化工(股)公司製，0.32mm ψ ×25m)。

升溫條件: 從100℃至320℃，以5℃/分鐘升溫。

(2) 液體層析儀

回流分取HPLC裝置「LC-9110NEXT」(商品名，日本分析工業(股)公司製)

(3) GC-MS裝置

GC-MS質譜裝置「POLARIS Q」(商品名，Thermo ELECTRON(股)公司製)

(4) NMR裝置1

「Avance II(600MHz-NMR)」(商品名，Bruker(股)公司製)

模式: 質子、碳、dept135、HSQC、HMBC、H2BC

溶劑: CDCl₃(氘代氯仿)

內部標準物質: 四甲基矽烷

(5) NMR裝置2

「JNM-AL400型(400MHz)」(商品名，日本電子(股)公司製)

溶劑: CDCl₃(氘代氯仿)

內部標準物質: 四甲基矽烷

【0057】

[環氧樹脂塗膜之性能評價]

於23℃ 50%RH之條件下，將環氧樹脂組成物以200μm厚度塗佈於鋼板上。

【0058】

<外觀(光澤、透明性、平滑性)>

以目視評價硬化7日後的塗膜外觀(光澤、透明性、平滑性)。利用以下5個等級予以評價，將3以上作為可實用。

(光澤)

- 5: 優秀(光線於塗膜上反射)
- 4: 良好(光線幾乎於塗膜上反射)
- 3: 可(可以辨識光線照射的部分，但反射光微弱)
- 2: 些許不良(幾乎無法確認光線照射的部分)
- 1: 不良(無法辨識光線照射的部分)

【0059】

(透明性)

- 5: 優秀(可容易地確認塗板面)
- 4: 良好(幾乎可確認塗板面)
- 3: 可(確認塗板面係可能)
- 2: 些許不良(塗膜些許白濁，確認塗板面係困難)
- 1: 不良(塗膜白濁，看不見塗板面)

【0060】

(平滑性)

- 5: 優秀(塗膜上宛如鏡面一般地成像)
- 4: 良好(塗膜上之成像，有局部些許雜亂)
- 3: 可(塗膜上之成像雖然些許雜亂，但可辨識)
- 2: 些許不良(塗膜上雖有成像，但無法辨識)
- 1: 不良(塗膜上不成像)

【0061】

<指觸乾燥性>

將硬化16小時、1天、4天、及7天後的塗膜藉由手指接觸而進行評價。
利用以下5個等級予以評價，將3以上作為可實用。

- 5: 優秀(長時間(1分鐘程度)指觸時也未有塗膜黏附，指觸後也沒有指紋殘留)
- 4: 良好(指觸時未有塗膜黏附，指觸後沒有指紋殘留)
- 3: 可(未有塗膜面的黏附，但指觸後有指紋殘留)
- 2: 些許不良(有塗膜面的黏附，指觸後有指紋殘留)
- 1: 不良(未硬化)

【0062】

<耐水性>

將水滴滴於硬化16小時、1天、4天、及7天後的塗膜上，藉由目視評價
放置1天後的塗膜變化。利用以下5個等級予以評價，將3以上作為可實用。

- 5: 優秀(與未滴水滴的部位相較無差異)
- 4: 良好(塗膜的表面狀態(光澤)未有變化，但於某些光線狀態下可辨識水滴滴下的部位)
- 3: 可(塗膜的表面狀態(光澤)未有變化，但於某些光線狀態下確認有白化情形)
- 2: 些許不良(塗膜的表面狀態(光澤)些許降低，且可清楚地辨識水滴滴下的部位)
- 1: 不良(於水滴滴下的部位發生白化及/或凹陷)

【0063】

<對於基材之密合性>

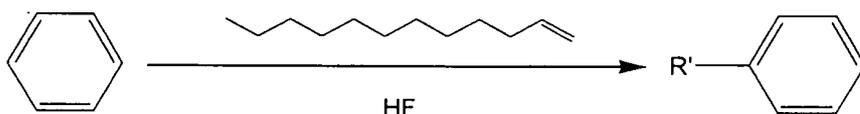
於硬化7日後的塗膜上，以空隙間隔2mm，留下方格數25個的棋盤格狀的傷痕，將黏著膠帶貼於此棋盤格狀的傷痕上，藉由撕下膠帶後塗膜的殘餘數予以評價。貼上黏著膠帶然後撕下的操作共計進行2次。

【0064】

[製造例1]

(分支十二烷基苯混合物之製備)

【0065】



【0066】

(式中，R'表示碳數12之分支烷基)

於可控制溫度、內容積500ml之附設電磁攪拌裝置的高壓釜(材質:SUS316L製)內，置入無水氟化氫59.5g(2.97莫耳)及苯139.4g(1.78莫耳)，然後攪拌內容物，並保持液溫於45°C的狀態下，供給正十二烯(東京化成工業(股)公司製)100.1g(0.59莫耳)，維持1小時。之後，將反應產物投入冰中，進行中和處理。

將取得的油層以氣相層析儀進行分析的結果，正十二烯之轉化率為100質量%，分支的十二烷基苯混合物之產率為98.4質量%(以正十二烯為基準)。

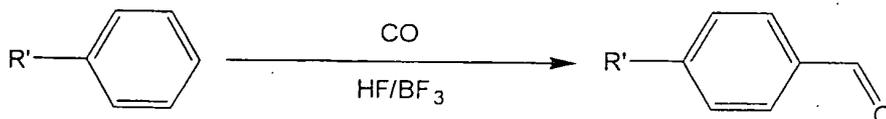
將反應液以20板蒸餾塔進行精製，而取得分支十二烷基苯混合物116.4g。

【0067】

[實施例1]

(藉由分支十二烷基苯混合物之甲醯基化而製造分支十二烷基苯甲醛)

【0068】



【0069】

(式中，R'表示碳數12之分支烷基)

【0070】

於可控制溫度、內容積500ml之附設電磁攪拌裝置的高壓釜(材質: SUS316L製)中，置入無水氟化氫92.6g(4.63莫耳)及三氟化硼39.2g(0.58莫耳)，然後攪拌內容物，並維持液溫於-30°C狀態下利用一氧化碳升壓至2MPa。之後，維持壓力於2MPa、液溫於-30°C狀態下，供給以製造例1所製備的分支十二烷基苯混合物57.0g(0.23莫耳)，維持1小時後，將內容物投入冰中，以正庚烷稀釋後，將進行中和處理而取得之油層以氣相層析儀進行分析而求得反應成績，結果分支十二烷基苯混合物之轉化率為100%，分支十二烷基苯甲醛類之合計產率為84.9質量%(以十二烷基苯為基準)。又，於下述被鑑定之主產物4-(十二烷-6-基)苯甲醛及4-(十二烷-5-基)苯甲醛之產率為34.4質量%(以原料之分支十二烷基苯混合物為基準)。

將取得之液體進行簡單蒸餾的結果，作為主餾分(182~190°C/6托爾)，合計取得於下述被鑑定的4-(十二烷-6-基)苯甲醛及4-(十二烷-5-基)苯甲醛43.0g(兩醛之合計產率為67.7mol%，以原料之分支十二烷基苯混合物為基準)。分支十二烷基苯甲醛混合物於常壓下之氣化點為350°C。又，主餾分少有醛味，且凝固點為-66°C之低值。

【0071】

(產物之鑑定)

關於主產物，進一步使用理論板數50板的精餾塔進行精餾，之後，利用液體層析分離出2成分(成分1及成分2)。2成分，利用GC-MS測定而得之分子量皆為274。

又，關於各成分，使用前述NMR裝置1，進行¹H-NMR測定、¹³C-NMR測定、dept135-NMR測定、HSQC-NMR測定、H2BC-NMR測定、HMBC-NMR測定。以下，表示¹H-NMR測定及¹³C-NMR測定之結果，而將dept135-NMR測定、HSQC-NMR測定、H2BC-NMR測定及HMBC-NMR測定結果表示於圖1~12中。

【0072】

<4-(十二烷-6-基)苯甲醛之NMR測定結果>

¹H-NMR(600MHz、CDCl₃、TMS、ppm) δ: 0.81~0.85(t, 6H)、1.07~1.23(m, 14H)、1.55~1.65(m, 4H)、2.58(m, 1H)、7.30(d, 2H)、7.80(d,

2H)、9.98(s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (600MHz、 CDCl_3 、TMS、ppm) δ : 14.039、14.060、22.512、22.604、27.230、27.530、29.337、31.715、31.868、36.680、36.731、46.452、128.348、129.880、134.571、154.233、192.113

【0073】

<4-(十二烷-5-基)苯甲醛之NMR測定結果>

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz、 CDCl_3 、TMS、ppm) δ : 0.81~0.86(t, 6H)、1.06~1.25(m, 14H)、1.57~1.65(m, 4H)、2.57(m, 1H)、7.30(d, 2H)、7.80(d, 2H)、9.98(s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (600MHz、 CDCl_3 、TMS、ppm) δ : 13.983、14.082、22.625、22.722、27.576、29.168、29.633、29.781、31.813、36.432、36.728、46.441、128.352、129.881、134.574、154.234、192.110

【0074】

圖1表示關於成分1之dept135-NMR測定結果。由圖1可知，存在12種烷基碳原子，其中，存在2個一級碳原子，9個二級碳原子，1個三級碳原子。

圖2表示關於成分1之HSQC-NMR測定結果。利用圖2可以掌握關於與各碳原子鍵結的氫原子。

圖3表示關於成分1之H2BC-NMR測定結果。圖3表示只相隔2個鍵的C-H相關譜。

圖4係圖3中0.2~2.7ppm部分(係以圖3中的虛線包圍的部分，即，關於烷基的部分)之測定結果的放大圖。關於以白色圓形記號、黑色圓形記號、白色方形記號、黑色方形記號、黑色三角記號標示的碳原子，可由圖4區別該碳的鄰接狀況。而關於以×記號標示的3個碳原子，由於其各自的 $^1\text{H-NMR}$ 測定峰及 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定峰相近似而無法區別。

圖5表示利用圖4之測定結果關於異構物候選化合物進行探討之結果。當假定成分1為4-(十二烷-2-基)苯甲醛、4-(十二烷-3-基)苯甲醛、或4-(十二烷-4-基)苯甲醛時，由於未檢測出理當要檢測出的相關訊號，故可知成分1非4-(十二烷-2-基)苯甲醛、4-(十二烷-3-基)苯甲醛、或4-(十二烷-4-基)苯甲醛。

圖6表示關於成分1之HMBC-NMR測定結果。圖6中，由於以HMBC未

檢測出相關訊號，因此可知鍵結至以白色方形記號標示之碳的氫原子，相對於以黑色方形記號標示的碳原子為相隔4個鍵以上。

【0075】

圖7表示關於成分2之dept 135-NMR測定結果。由圖7可知，存在12種烷基碳原子，其中，存在2個一級碳原子，9個二級碳原子，1個三級碳原子。

圖8表示關於成分2之HSQC-NMR測定結果。藉由圖8可以掌握關於與各碳原子鍵結之氫原子。

圖9表示關於成分2之H2BC-NMR測定結果。圖9表示只相隔2個鍵的C-H相關譜。

圖10係圖9中0.2~2.9ppm部分(係以圖3中的虛線包圍的部分，即，關於烷基的部分)之測定結果的放大圖。關於以白色圓形記號、黑色圓形記號、白色方形記號、黑色方形記號、黑色三角記號標示的碳原子，可由圖10區別該碳的鄰接狀況。而關於以×記號標示的3個碳原子，由於其各自的¹H-NMR測定峰及¹³C-NMR測定峰相近似，而無法區別。

圖11表示利用圖10之測定結果關於異構物候選化合物進行探討之結果。當假定成分2為4-(十二烷-2-基)苯甲醛、4-(十二烷-3-基)苯甲醛、或4-(十二烷-4-基)苯甲醛時，由於未檢測出理當要檢測出的相關訊號，故可知成分2非4-(十二烷-2-基)苯甲醛、4-(十二烷-3-基)苯甲醛、或4-(十二烷-4-基)苯甲醛。

圖12表示關於成分2之HMBC-NMR測定結果。由圖12可知，由於在鍵結至以白色方形記號標示之碳的氫原子與以黑色方形記號標示的碳原子之間檢測出相關訊號，故存在相隔3個鍵以下者。

【0076】

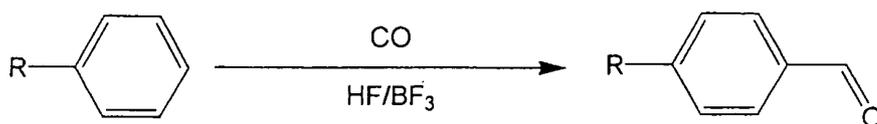
從此等測定結果綜合地進行判斷，鑑定成分1為4-(十二烷-6-基)苯甲醛，成分2為4-(十二烷-5-基)苯甲醛。

【0077】

[實施例2]

(烷基苯甲醛混合物之製造)

【0078】



【0079】

(式中，R表示碳數10~13之分支烷基。)

【0080】

使用「Alkene L」(JX Nippon Oil & Energy(股)公司製，商品名，平均分子量241)作為原料。將「Alkene L」分子量進行GC-MS分析之結果，鑑定係將經碳數10~13之烷基取代的苯的混合物作為主成分者。又，藉由重疊注射正癸苯(C₁₆H₂₆)、正十一烷基苯(C₁₇H₂₈)、正十二烷基苯(C₁₈H₃₀)、及正十三烷基苯(C₁₉H₃₂)之標準樣品，而鑑定Alkene L中的各直鏈烷基取代苯的含量為0%、0.28%、0%、0.09%。由此結果鑑定，Alkene L係經碳數10~13之分支烷基取代的苯的混合物。

【0081】

於可控制溫度、內容積500ml之附設電磁攪拌裝置的高壓釜(材質：SUS316L製)內，置入無水氟化氫82.6g(4.13莫耳)及三氟化硼35.0g(0.52莫耳)，然後攪拌內容物，並維持液溫於-30℃狀態下利用一氧化碳升壓至2MPa。之後，維持壓力於2MPa、液溫於-30℃狀態下，供給Alkene L 49.7g(0.21莫耳)，維持1小時後，將內容物投入冰中，以正庚烷稀釋後，將進行中和處理而取得之油層以氣相層析儀進行分析而求得反應成績，結果，具有碳數10~13之分支烷基的烷基苯轉化率為100質量%，具有碳數10之分支烷基的對位取代苯甲醛之產率為10.6質量%，具有碳數11之分支烷基的對位取代苯甲醛之產率為24.7質量%，具有碳數12之分支烷基的對位取代苯甲醛之產率為27.7質量%，具有碳數13之分支烷基的對位取代苯甲醛之產率為22.2質量%，具有碳數10~13之分支烷基的對位取代苯甲醛之合計產率為85.2質量%(以Alkene L為基準)。

上述中，4-(十二烷-6-基)苯甲醛及4-(十二烷-5-基)苯甲醛之合計產率為10.4質量%(以Alkene L為基準)。

將取得之液體進行簡單蒸餾的結果，作為主餾分(187~230℃/8托爾)，取得具有碳數10之分支烷基的對位取代苯甲醛之產率為11.0質量%、具有碳

數11之分支烷基的對位取代苯甲醛之產率為27.3質量%、具有碳數12之分支烷基的對位取代苯甲醛之產率為31.4質量%、具有碳數13之分支烷基的對位取代苯甲醛之產率為25.0質量%之餾分40.9g(分離產率為73.6mol%，以Alkene L為基準)。其中，4-(十二烷-6-基)苯甲醛及4-(十二烷-5-基)苯甲醛之合計含量為10.4質量%(4.3g，3.2mol%，以Alkene L為基準)。未有因蒸餾所造成的組成比例之變動。

【0082】

將主餾分以GC-MS進行分析的結果，檢測出分子量為246，260，274，及288。又，使用前述NMR裝置2而關於產物進行¹H-NMR測定。以下，記載¹H-NMR測定結果。

¹H-NMR(400MHz、CDCl₃、TMS、ppm) δ: 0.86(m, 6H)、1.65(m, 14H)、1.55(m, 4H)、2.58(m, 1H)、7.30(d, 2H)、7.80(d, 2H)、9.97(s, 1H)

【0083】

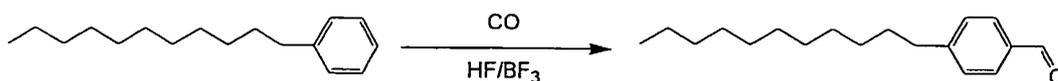
考慮到GC-MS測定結果及原料之分子量，鑑定產物係具有碳數10、11、12或13之烷基的苯甲醛的混合物。又，由¹H-NMR測定結果雖無法確定產物之單一化合物的結構，但由0.86(m, 6H)之訊號峰可以確定末端為CH₃的數目為2個，綜合此等測定結果，推測產物係具有碳數10、11、12或13之分支烷基的苯甲醛的混合物。又，主餾分少有醛味，且熔點為-65°C之低值。

【0084】

[比較例1]

(4-正十一烷基苯甲醛之製造)

【0085】



【0086】

除使用正十一烷基苯(東京化成工業(股)公司製)48.0g(0.21mol)代替Alkene L作為原料以外則與實施例2相同而進行甲醯基化反應及反應生成液的處理。將取得之油層以氣相層析儀進行分析而求得反應成績，結果正十一烷基苯的轉化率為99.7質量%，4-正十一烷基苯甲醛的選擇率為98.4質量

%(以正十一烷基苯為基準)。

將取得之液體進行簡單蒸餾的結果，作為主餾分(197~210°C/7托爾)，取得含有4-正十一烷基苯甲醛98.8質量%之餾分45.0g(分離產率為83.7質量%，以正十一烷基苯為基準)。又，由於測定餾分熔點的結果為14°C，故可知4-正十一烷基苯甲醛於常溫下非液體。又，於常壓下少有醛味，故推測係高沸點者。

【0087】

[製造例2]

(多元胺化合物A)

於配備有攪拌裝置、溫度計、氮氣導入管、滴液漏斗及冷卻管之內容積為2L的可分離燒瓶內，置入1,3-雙(胺甲基)環己烷(三菱瓦斯化學(股)公司製，以下稱為「1,3-BAC」。)1066.8g(7.5mol)，於氮氣流下，一面攪拌一面升溫至80°C。然後，一面將溫度維持在80°C一面花2小時滴入雙酚A型環氧樹脂(三菱化學(股)公司製，商品名: JER828，環氧當量: 186g/eq，以下稱為「DGEBA」。)558g。滴入完成後，升溫至100°C並進行2小時反應，而獲得1,3-BAC之DGEBA加成物(多元胺化合物A)1615.5g。

【0088】

[製造例3]

(多元胺化合物B)

除使用間二甲苯二胺(三菱瓦斯化學(股)公司製，以下稱為「MXDA」。)1021.5g(7.5mol)代替1,3-BAC以外則與製造例2相同，而獲得MXDA之DGEBA加成物(多元胺化合物B)1561.3g。

【0089】

[製造例4]

(多元胺化合物C)

除使用二伸乙三胺(關東化學(股)公司製，以下稱為「DETA」。)773.8g(7.5mol)代替1,3-BAC以外則與製造例2相同，而獲得DETA之DGEBA加成物(多元胺化合物C)1320.0g。

【0090】

[製造例5]

(多元胺化合物D)

除使用三伸乙四胺(關東化學(股)公司製,以下稱為「TETA」。)1096.7g(7.5mol)代替1,3-BAC以外則與製造例2相同,而獲得TETA之DGEBA加成物(多元胺化合物D)1641.7g。

【0091】

[實施例3]

秤量由製造例2獲得之多元胺化合物A 85.5g於145ml玻璃製美乃滋瓶內,然後於此添加苯甲醇9.5g及由實施例2獲得之烷基苯甲醛混合物5.0g,於60°C攪拌2分鐘而取得環氧樹脂硬化劑A 100g。

使用取得之環氧樹脂硬化劑A與環氧樹脂(DGEBA)摻合,而獲得環氧樹脂組成物。摻合係以硬化劑中的活性氫與DGEBA中的環氧基成爲等mol的表1所示之比例來進行。使用獲得之環氧樹脂組成物,於23°C/50%RH條件下以200 μ m厚度塗佈於鋼板上,並將其硬化而製作環氧樹脂硬化塗膜。將評價結果示於表1中。

【0092】

[實施例4~6]

除各自使用由製造例3~5獲得之多元胺化合物B~D代替多元胺化合物A以外則與實施例3相同,而各自取得環氧樹脂硬化劑B~D 100g。

除各自使用環氧樹脂B~D代替環氧樹脂A以外則與實施例3相同,而取得環氧樹脂組成物,並製作環氧樹脂硬化塗膜。將評價結果示於表1中。

【0093】

[比較例2~5]

各自秤量由製造例2~5獲得之多元胺化合物A~D 90.0g於145ml玻璃製美乃滋瓶內,於此添加苯甲醇10.0g,於60°C攪拌2分鐘而各自取得環氧樹脂硬化劑E~H 100g。

除各自使用環氧樹脂硬化劑E~H代替環氧樹脂硬化劑A以外則與實施例3相同,而取得環氧樹脂組成物,並製作環氧樹脂硬化塗膜。將評價結果示於表2中。

【0094】

[表1]

	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
環氧樹脂組成物				
環氧樹脂(g)	100	100	100	100
環氧樹脂硬化劑 A(g)	37			
環氧樹脂硬化劑 B(g)		38		
環氧樹脂硬化劑 C(g)			31	
環氧樹脂硬化劑 D(g)				39
硬化塗膜性能				
外觀				
光澤	4	4	4	4
透明性	4	4	3	3
平滑性	4	4	4	4
指觸乾燥性 (16 小時/1/4/7 日)	4/4/4/4	4/4/4/4	4/4/4/4	4/4/4/4
耐水性 (16 小時/1/4/7 日)	2/2/3/4	2/2/3/4	2/2/3/4	2/2/3/4
對於基材之密合性 (塗膜之殘存數)	25	25	25	25

【0095】

[表2]

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
環氧樹脂組成物				
環氧樹脂(g)	100	100	100	100
環氧樹脂硬化劑 E(g)	35			
環氧樹脂硬化劑 F(g)		36		
環氧樹脂硬化劑 G(g)			29	
環氧樹脂硬化劑 H(g)				37
硬化塗膜性能				
外觀				
光澤	2	2	2	2
透明性	2	2	1	2
平滑性	4	3	4	3
指觸乾燥性 (16 小時/1/4/7 日)	3/3/3/3	2/2/2/2	3/3/3/3	3/3/3/3
耐水性 (16 小時/1/4/7 日)	1/1/2/2	1/1/1/2	1/1/2/2	1/1/2/2
對於基材之密合性 (塗膜之殘存數)	25	25	25	25

【0096】

如表1結果一般清楚明顯地，使用含有本實施方式之芳香族醛類之實施例3~6之環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物之硬化塗膜，任一個皆滿足優良的表面性(平滑性、光澤)、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性，相較於使用不含有本實施方式之芳香族醛類之比較例2~5之環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物之硬化塗膜，更能夠改善光澤、透明性、乾燥性、耐水性。

【0097】

本申請案係根據2012年5月29日向日本專利局提出的日本專利申請案(特願2012-121735)，而於此採用其內容作為參照。

[產業上利用性]

【0098】

本發明之環氧樹脂硬化劑及含有該環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物，由於可以提供滿足優良的表面性(平滑性、光澤)、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性的環氧樹脂塗膜及環氧樹脂硬化物，故可用作為塗料用途及土木・建築用途。又，本發明之芳香族醛類，也可用作為各種工業化學原料、醫藥、農藥、光學機能性材料或電子機能性材料之製造原料。

【符號說明】

無。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無。

【序列表】(請換頁單獨記載)

無。

發明摘要

※ 申請案號：102118852

C07C 47/54 (2006.01)

45/49 (2006.01)

※ 申請日：102.5.28

※IPC 分類：

C08G 59/56 (2006.01)

C08L 63/60 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

芳香族醛類及含有該芳香族醛類之環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂組成物
 AROMATIC ALDEHYDE, AND EPOXY RESIN CURING AGENT AND
 EPOXY RESIN COMPOSITION CONTAINING THE AROMATIC
 ALDEHYDE

【中文】

本發明提供一種新穎的芳香族醛類化合物，該芳香族醛類可獲得滿足優良的表面性(平滑性、光澤)、乾燥性、耐水性、透明性及密合性之全部特性的環氧樹脂塗膜及環氧樹脂硬化物；而且，本發明也提供含有該芳香族醛類之環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂組成物。

該芳香族醛類係具有碳數為10~14之分支烷基。

【英文】

Provided are a novel aromatic aldehyde compound capable of yielding an epoxy resin coating film and an epoxy resin cured product that satisfy all of the requirements for excellent surface properties (smoothness and gloss), drying properties, water resistance, transparency and adhesiveness, as well as an epoxy resin curing agent and an epoxy resin composition containing the aromatic aldehyde.

An aromatic aldehyde having a branched alkyl group of 10 to 14 carbon atoms.

圖式

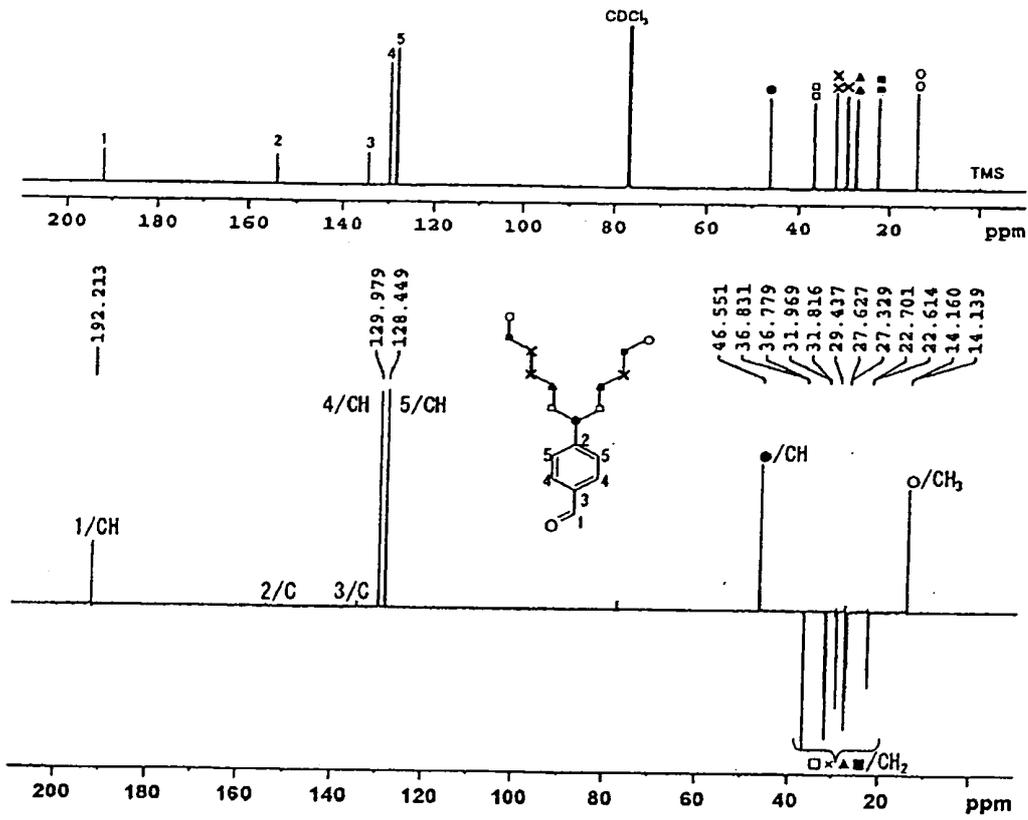


圖 1

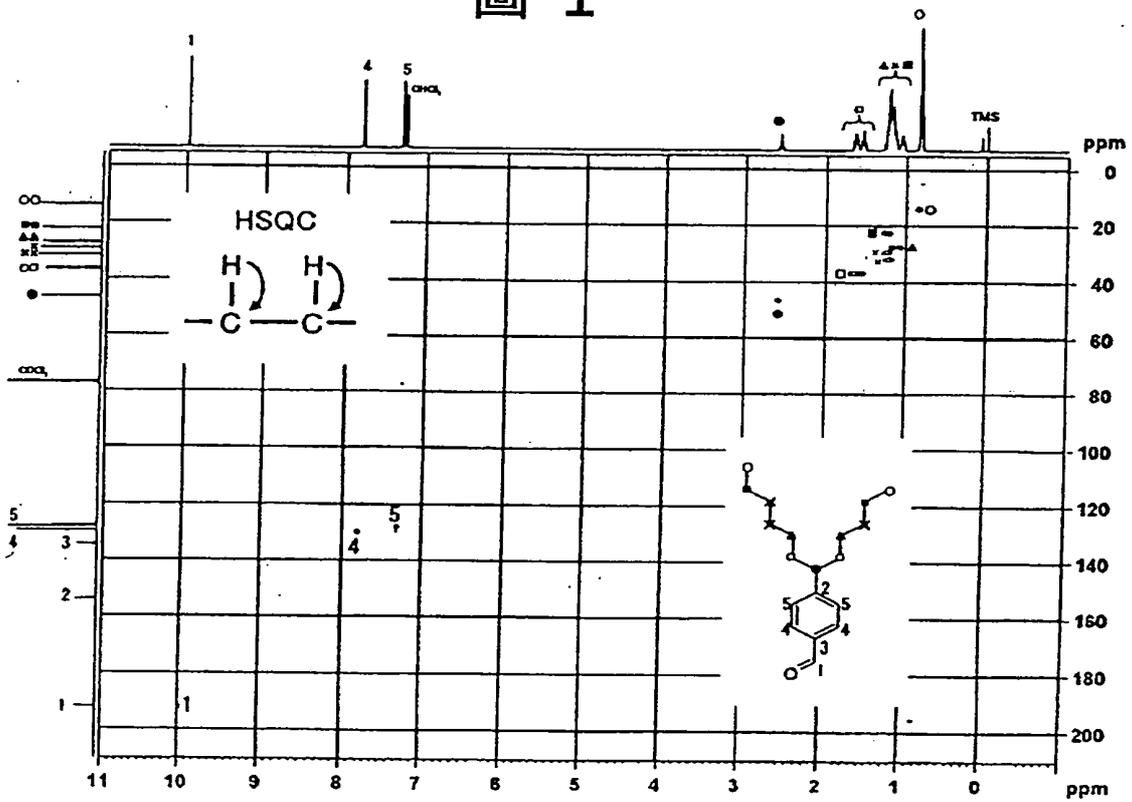


圖 2

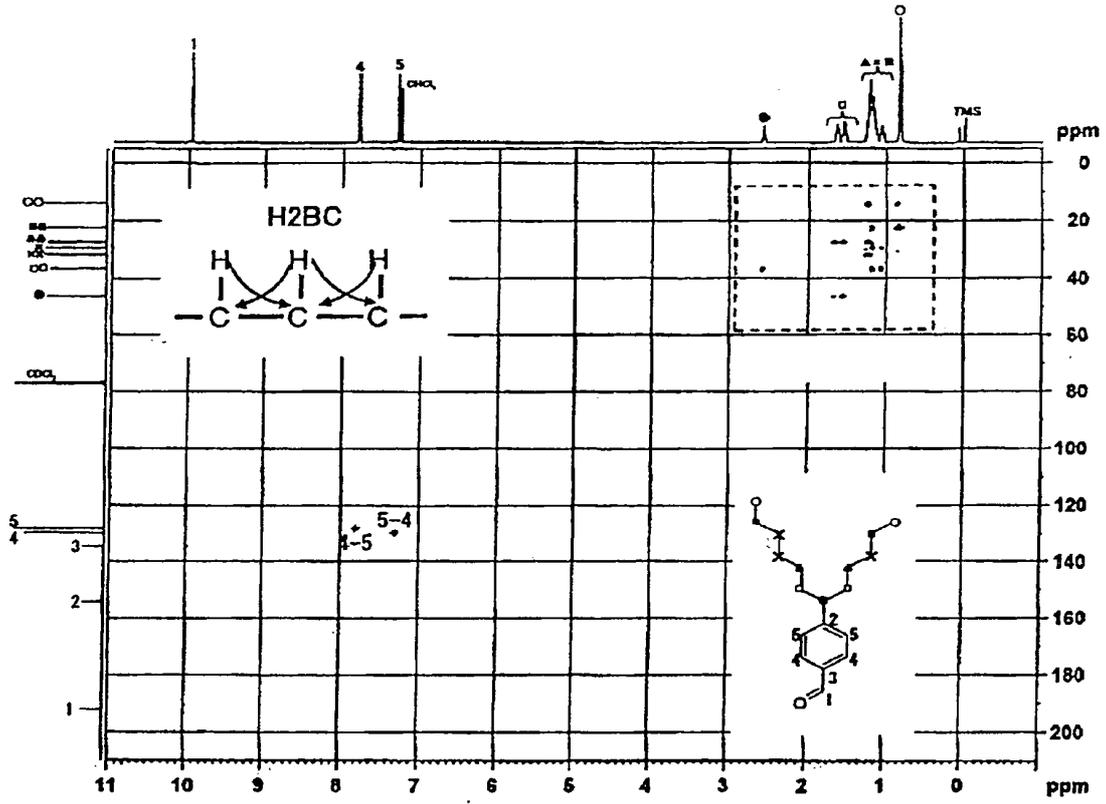


圖 3

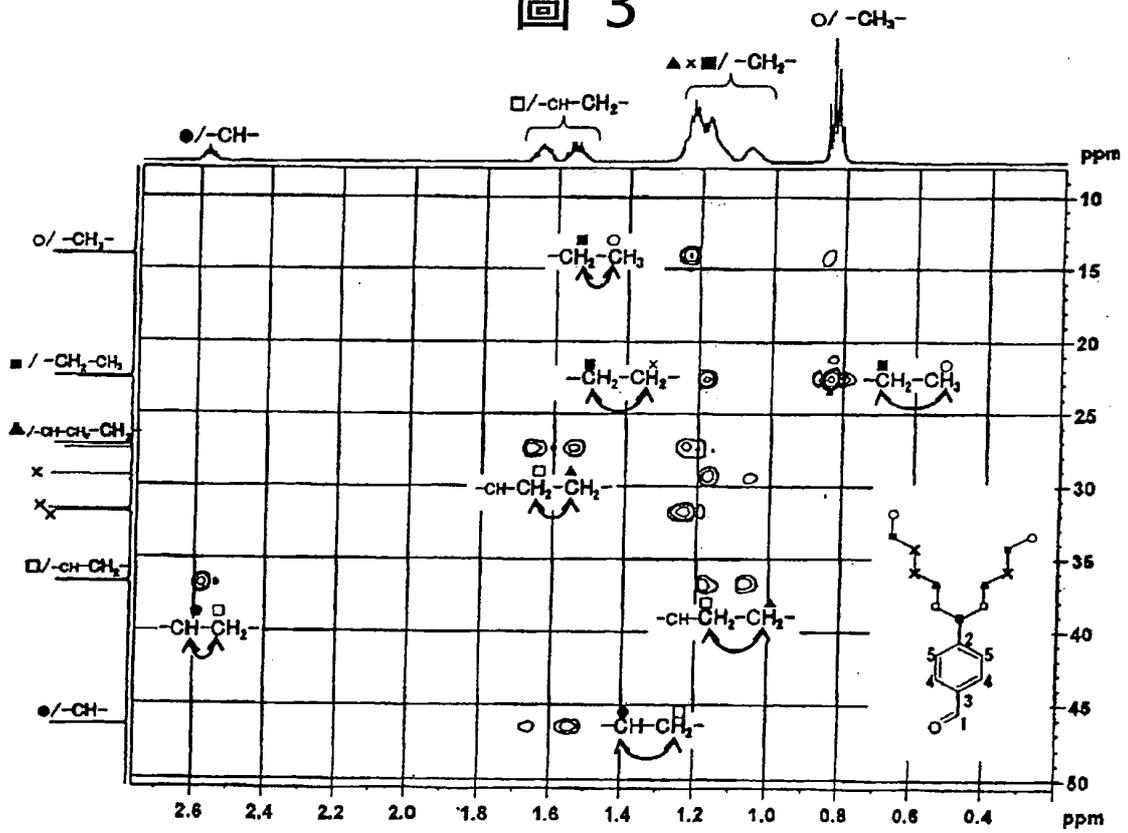


圖 4

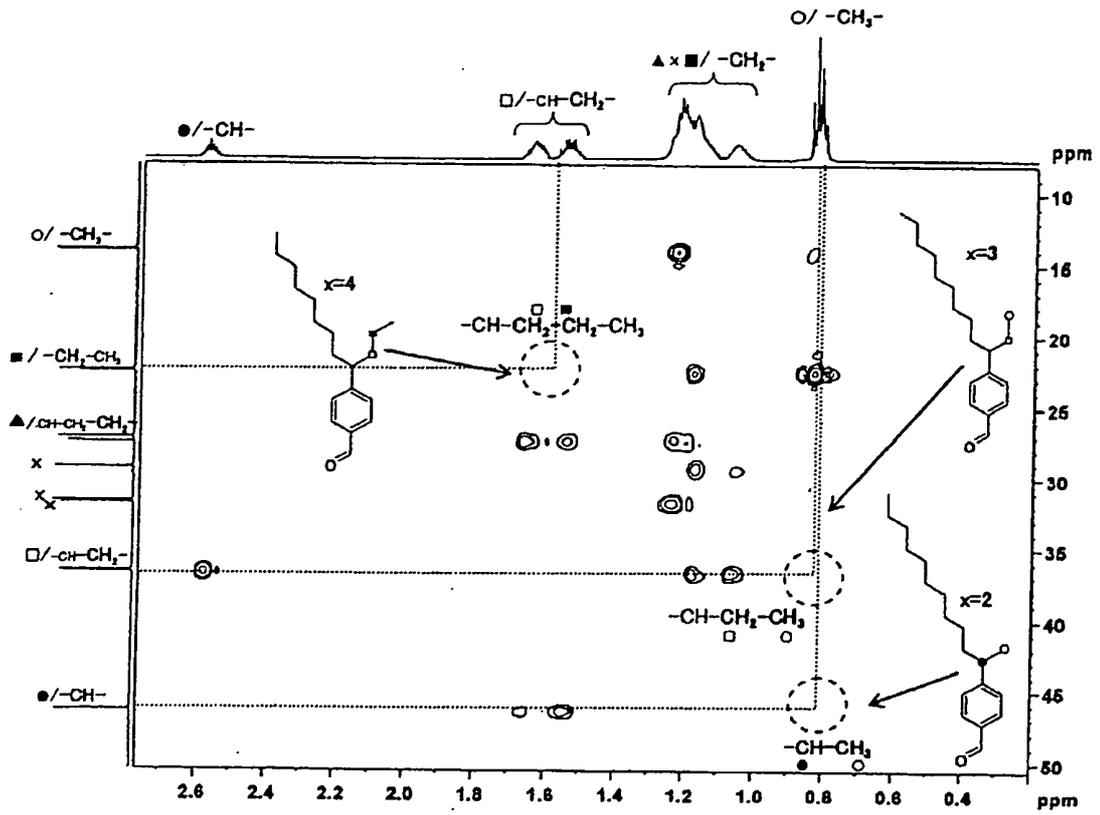


圖 5

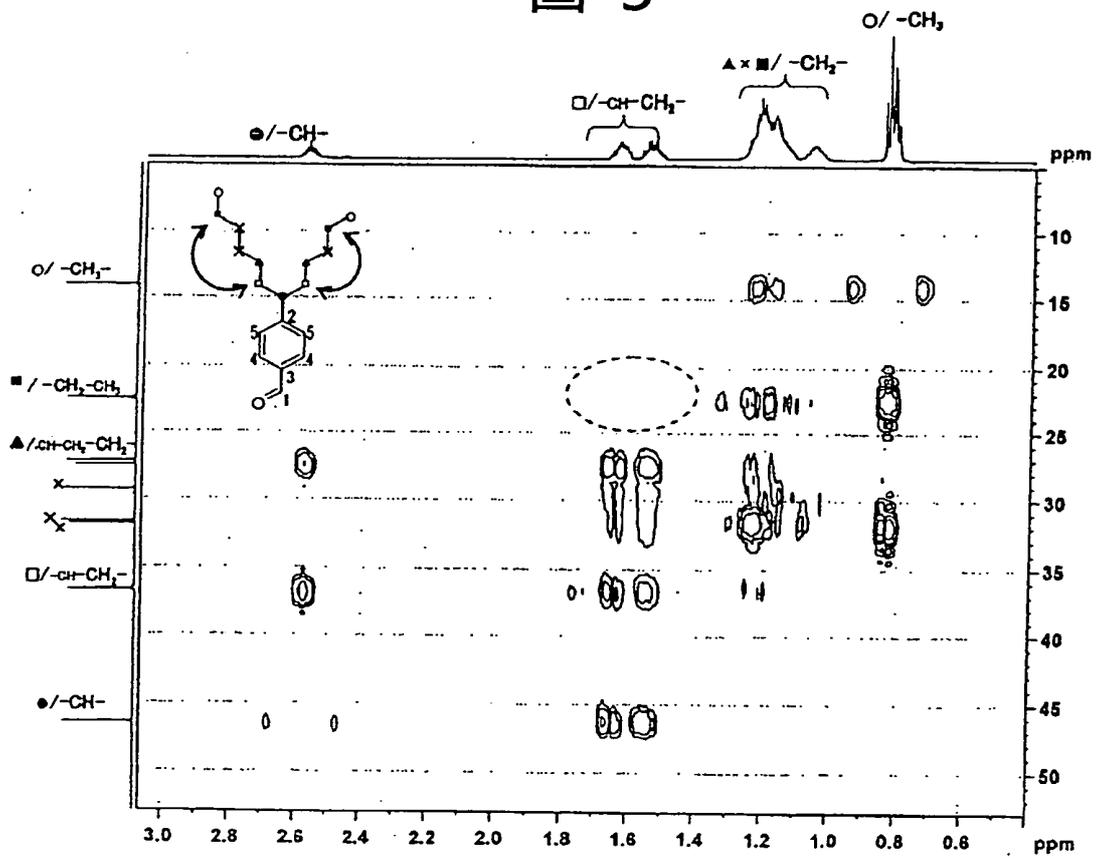


圖 6

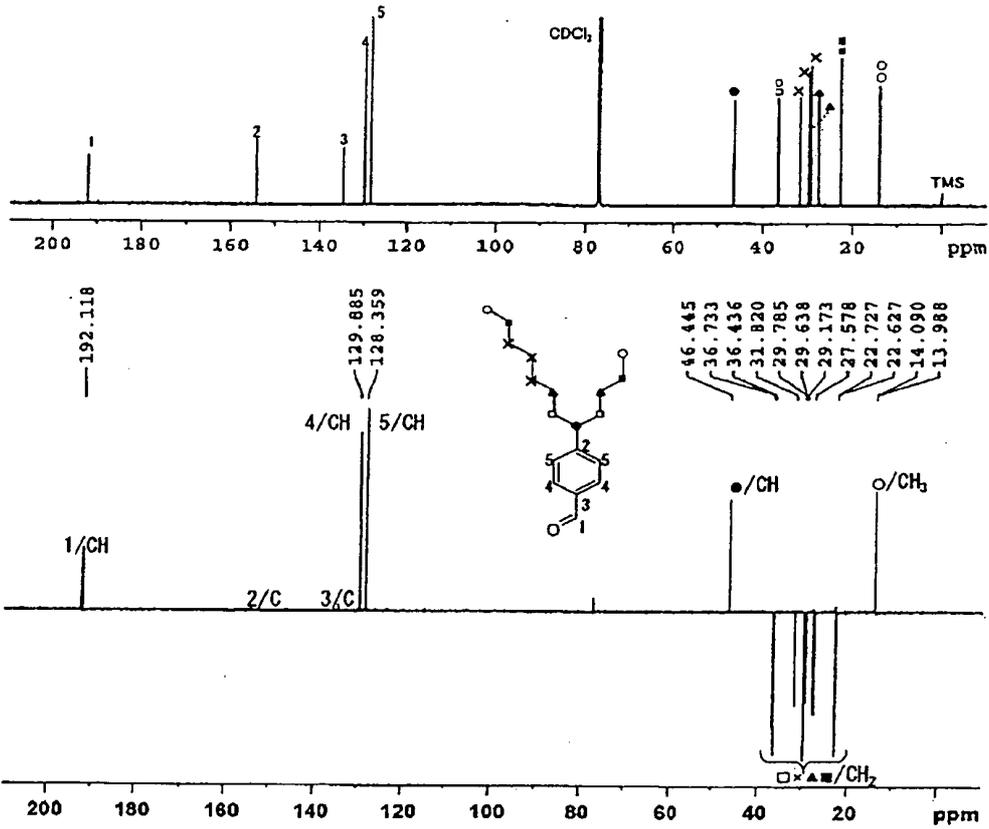


圖 7

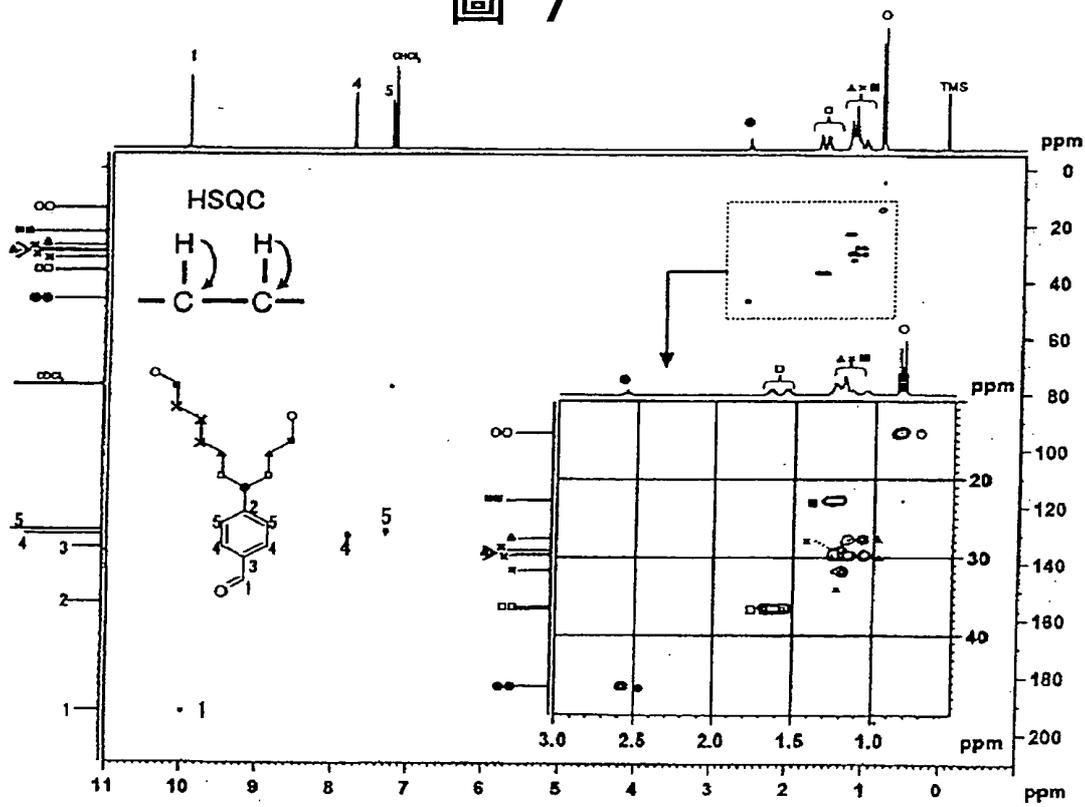


圖 8

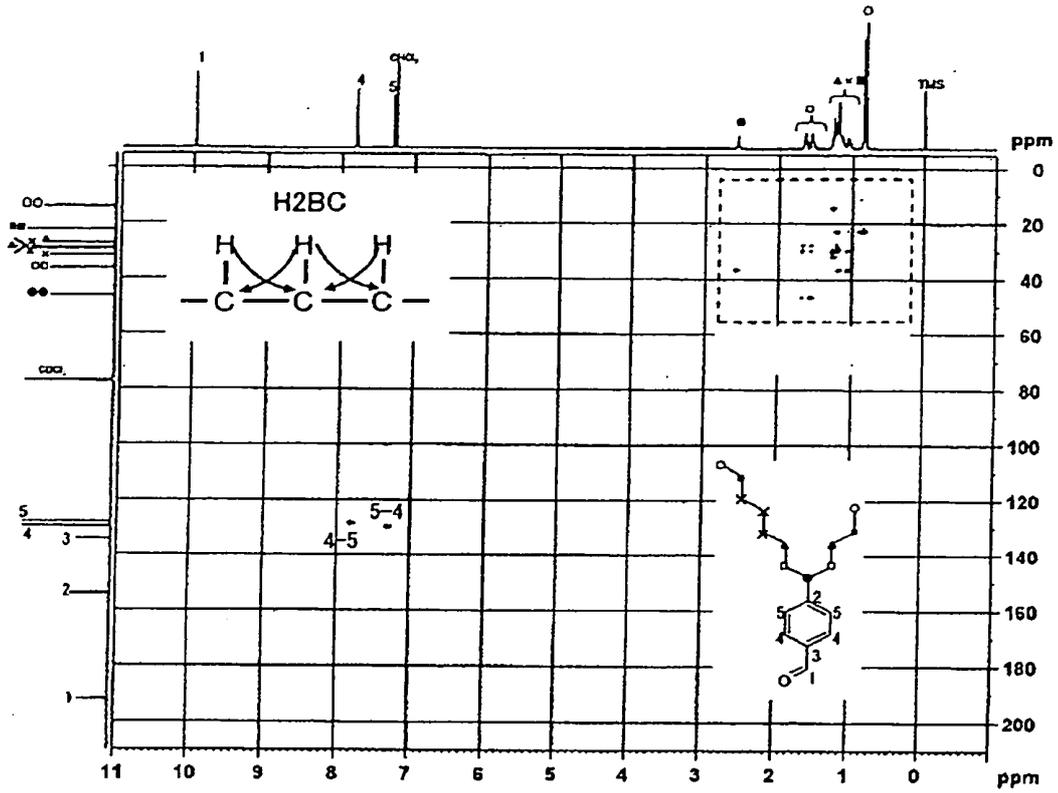


圖 9

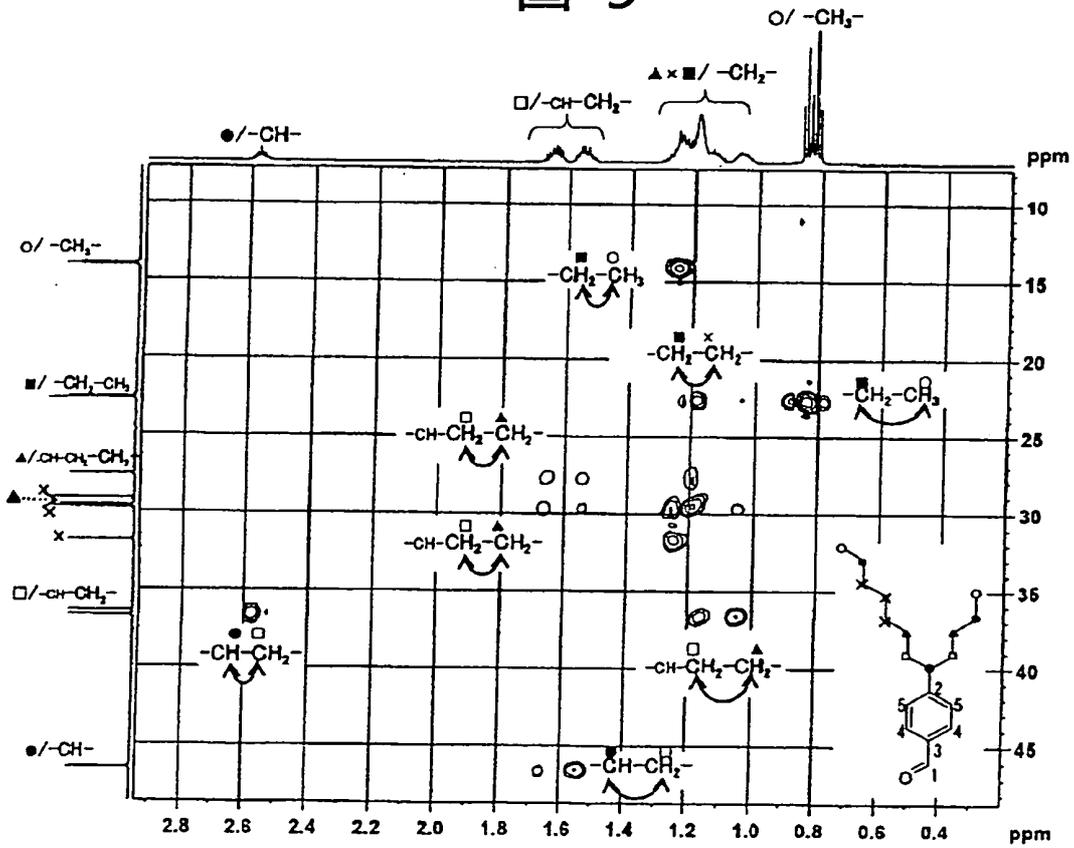


圖 10

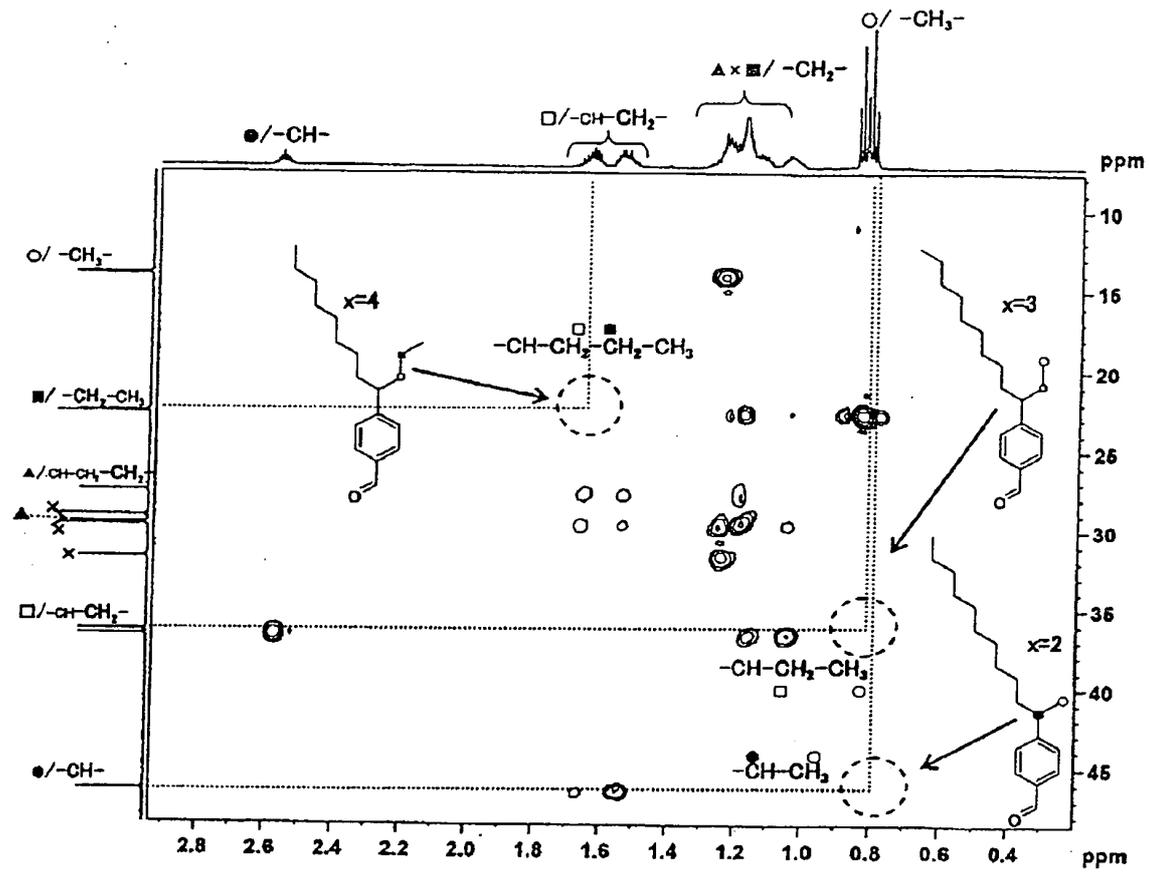


圖 11

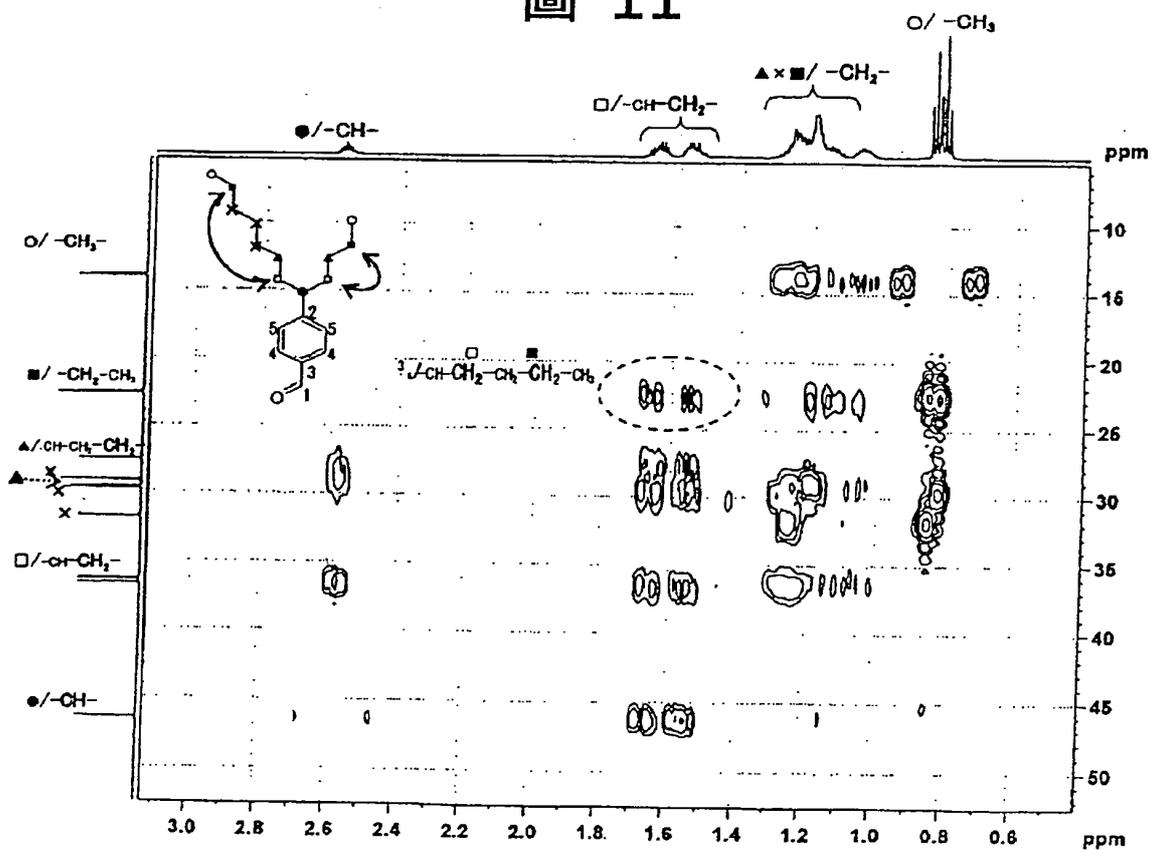


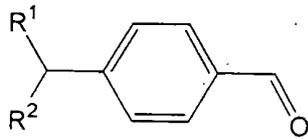
圖 12

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

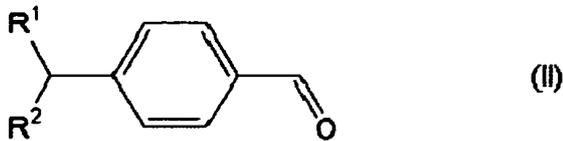
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(II)

申請專利範圍

1. 一種芳香族醛類，其具有碳數 10~14 之分支烷基，係以下列通式(II)表示；



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示碳數 1~12 之烷基，且 R^1 與 R^2 之碳數之合計為 9~13)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之芳香族醛類，其係選自於由 4-(十二烷-6-基)苯甲醛及 4-(十二烷-5-基)苯甲醛構成之群組中之 1 種以上。

3. 一種環氧樹脂硬化劑，其係含有

(A)多元胺化合物，及

(B)如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳香族醛類。

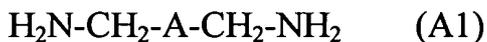
4. 如申請專利範圍第 3 項之環氧樹脂硬化劑，其中，

該(A)多元胺化合物係選自於由以下多元胺化合物構成之群組中之 1 種以上：

下列通式(A1)表示之多元胺、

下列通式(A2)表示之鏈狀脂肪族多元胺、及

對於 1 分子中具有至少 1 個以上之環氧丙基的化合物加成下列通式(A1)或(A2)表示之多元胺而成之化合物；



(式中，A 表示伸苯基或伸環己基)



(式中，n 表示 0~4 之整數)。

5. 一種環氧樹脂組成物，其包含如申請專利範圍第 3 項之環氧樹脂硬化劑。

6. 如申請專利範圍第 5 項之環氧樹脂組成物，其係塗料用或土木·建築用。

7. 一種環氧樹脂硬化塗膜，其係使如申請專利範圍第 6 項之塗料用環氧樹脂組成物硬化而獲得。

8. 一種環氧樹脂硬化物，其係使如申請專利範圍第 6 項之土木・建築用環氧樹脂組成物硬化而獲得。

9. 一種芳香族醛類之製造方法，其係製造如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳香族醛類之方法；

包含以下步驟：

於氟化氫及三氟化硼存在下，將具有碳數 10~14 之分支烷基之芳香族化合物利用一氧化碳予以甲醯基化。