



(21)申請案號：107101409

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 15 日

(51)Int. Cl. : C07C317/22 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/17 日本 2017-005490

(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 2015-114355A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：1 項 圖式數：0 共 20 頁

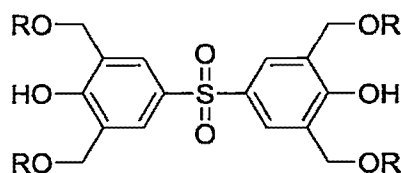
(54)名稱

新穎之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物

(57)摘要

本發明之課題係提供一種具有優異的保存安定性且作為樹脂原料使用時具有優異的溶劑溶解性、耐熱性、光學特性之新穎經烷氧基甲基取代的雙酚化合物。上述課題係能夠藉由使用通式(1)表示之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物而解決。

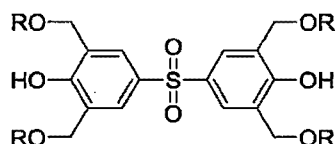
通式(1)



(式中，R 各自獨立地表示碳原子數 1 至 4 的烷基)。

An object of the present invention is to provide a novel alkoxy-methyl substituted bisphenol compound excellent in storage stability and excellent in solvent solubility, heat resistance and optical properties when used as a resin raw material. The above problem can be solved by using an alkoxy-methyl substituted bisphenol compound represented by the general formula (1).

the general formula (1)

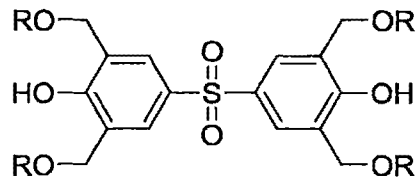


(In the formula, each R independently represents an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms.)

I759405

TW I759405 B

特徵化學式：



【發明名稱】(中文/英文)

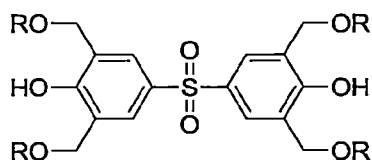
新穎之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物

NOVEL ALKOXYMETHYL SUBSTITUTED BISPHENOL
COMPOUND

【中文】

本發明之課題係提供一種具有優異的保存安定性且作為樹脂原料使用時具有優異的溶劑溶解性、耐熱性、光學特性之新穎經烷氧基甲基取代的雙酚化合物。上述課題係能夠藉由使用通式(1)表示之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物而解決。

通式(1)

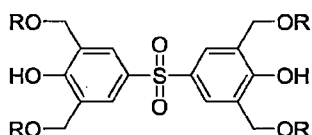


(式中，R 各自獨立地表示碳原子數 1 至 4 的烷基)。

【英文】

An object of the present invention is to provide a novel alkoxymethyl substituted bisphenol compound excellent in storage stability and excellent in solvent solubility, heat resistance and optical properties when used as a resin raw material. The above problem can be solved by using an alkoxymethyl substituted bisphenol compound represented by the general formula (1).

the general formula (1)



(In the formula, each R independently represents an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms.)

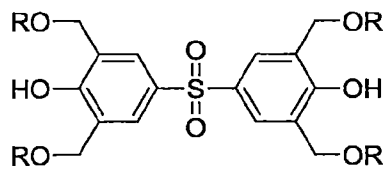
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



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)

新穎之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物

NOVEL ALKOXYMETHYL SUBSTITUTED BISPHENOL
COMPOUND

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種新穎之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物。詳言之，係關於一種經烷氧基甲基取代之雙(4-經苯基)砒化合物。

【先前技術】

【0002】 以往，雙酚化合物係被廣泛地作為聚碳酸酯、聚丙烯酸酯等的熱可塑性工程樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂等的熱硬化性樹脂之原料使用，更作為感光性阻劑、環氧樹脂、該等的硬化劑、感熱紀錄用顯色劑、抗褪色劑、保存安定劑等、以及抗氧化劑、殺菌劑、防菌抗黴劑等的原料使用。

近年來，特別是在電機電子領域，伴隨著機器和電子元件的小型化、高性能化，而越來越強烈地要求提升耐熱性、耐溶劑性、光學特性等，特別是在半導體裝置的製程，係藉由使用光阻組成物的微影術而進行微細加工且進行開發適合於各種微影技術之樹脂和添加劑。

伴隨著加工技術的進展，縱橫比增加引起的光阻圖案倒塌、曝光光線從基板反射而產生的凹口之問題變得無法

忽視。作為消除該等問題之方法，正開發一種利用抗反射膜、多層阻劑製程等的阻劑下層膜之製程，其中，阻劑下層膜係被要求具有與上層阻劑不同的蝕刻速率之高耐熱性、光學特性等特徵性功能。

伴隨於此，針對所使用的樹脂和添加劑，就作為原料使用之雙酚化合物的觀點而言，亦尋求一種用以因應高性能化、高功能化要求之新穎雙酚化合物。

此種雙酚化合物之中，就經四烷氧基甲基取代的雙酚化合物且在中心骨架含有雜原子之化合物而言，已知有雙[3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥苯基]醚、雙[3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥苯基]硫醚(專利文獻 1)等。

但是，先前已知的化合物之耐熱性和保存安定性較差且結晶化困難而無法容易地高純度化等，而被要求進一步改善，特別是在感光性材料用途等上要求更高性能的化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1] 國際公開第 2011/040340 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】 本發明之課題，係提供一種保存安定性優異且作為樹脂原料使用時具有優異的耐熱性、光學特性之新穎經烷氧基甲基取代的雙酚化合物。

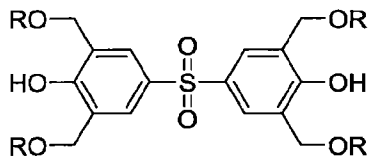
[用以解決課題之手段]

【0005】 為了解決上述課題，本發明者專心研討之結果，發現藉由在中心骨架具有磺醯基之雙酚化合物中，在鄰接 2 個羥基的位置導入烷氧基甲基，能夠得到耐熱性、保存安定性等優異之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，而完成了本發明。

【0006】 本發明係如下述。

1.一種經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，係通式(1)表示之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物。

通式(1)



(式中，R 係各自獨立地表示碳原子數 1 至 4 的烷基)。

[發明效果]

【0007】 本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，亦即 1,1-雙[3,5-二(烷氧基甲基)-4-羥苯基]磺，因為能夠藉由晶析而以結晶化的化合物之方式得到，所以亦容易高純度化且化合物本身保存安定性、耐熱性、熱安定性優異。

又，將本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物作為樹脂原料使用時，所得到的樹脂係在中心骨架具有磺醯基，藉此能夠期待具有優異的耐熱性、光學特性等。因而，本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，在例如使用作為阻劑下層膜用樹脂的添加劑(交聯劑)時，能夠期待蝕刻

速率的提升、高耐熱性等，有利於作為感光性組成物的添加劑或交聯劑、及酚樹脂、環氧樹脂等的添加劑、交聯劑使用。

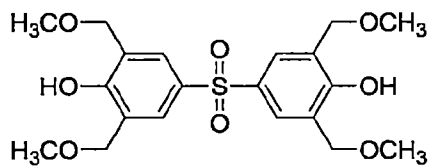
【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0008】 本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物係上述通式(1)表示，式中的 R 係各自獨立地表示碳原子數 1 至 4 的烷基。碳原子數 1 至 4 的烷基，具體而言係甲基、乙基、丙基或丁基，碳原子數 3 以上的烷基可為直鏈狀亦可為分枝鏈狀。R 較佳為 1 級或 2 級烷基，以甲基為特佳。烷基係在不損害本申請案的效果之範圍，亦可具有例如苯基、烷氧基等取代基。又，在上述通式(1)之 4 個 R 係以相同的烷基為佳。

因而，本發明的經烷氧基甲基取代雙酚的較佳具體例，例如可舉出雙[3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥苯基]砜

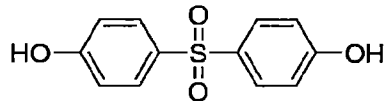


雙[3,5-雙(乙氧基甲基)-4-羥苯基]砜、雙[3,5-雙(異丙氧基甲基)-4-羥苯基]砜等。

本發明之上述通式(1)表示之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，其製造方法係沒有特別限制，能夠使用公知的方法而製造。

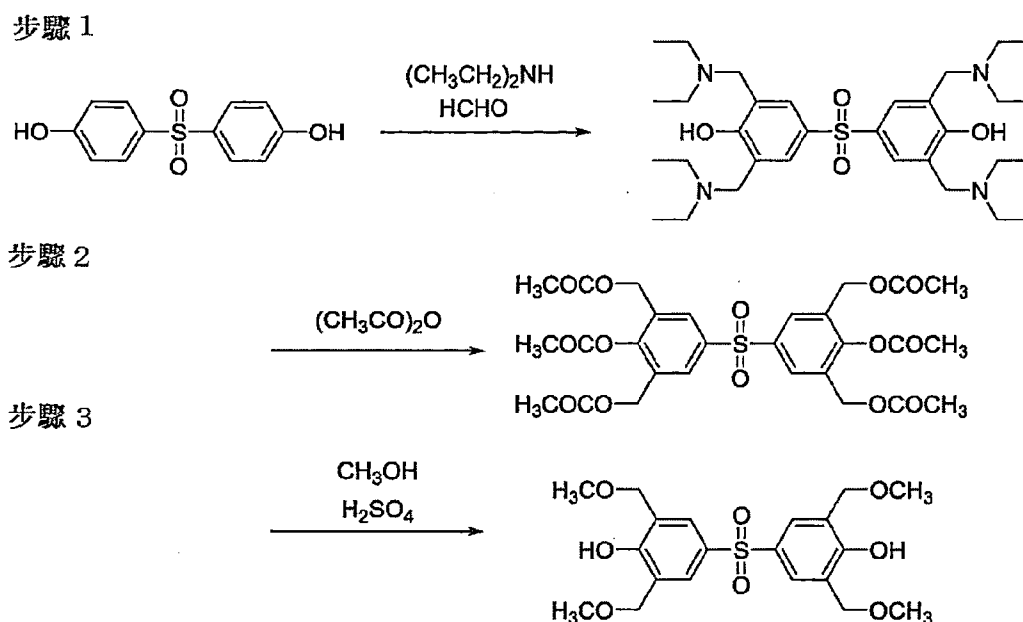
但是就能夠得到反應產率較高、高純度品且工業上容易製造等之觀點而言，經烷氧基甲基取代的雙酚化合物之製造方法，係以使對應雙酚之下述化學式(2)表示之 1,1-雙(4-羥苯基)磺

化學式(2)



在溶劑中與甲醛及 2 級胺進行反應(胺甲基化)而得到經胺甲基取代的雙酚化合物(步驟 1)，其次，經過胺甲基的醯氧基化(步驟 2)、醯氧基的烷氧基甲基化(步驟 3)而製造通式(1)表示之本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物方法為佳。以下，詳細地說明該製造方法。因為在該製造方法所得到之本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，通常能夠以純度 90%以上的結晶化物之方式得到，所以在工業上容易操作且保存安定性亦優異。

【0009】 在上述較佳之本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物的製造方法，針對 2 級胺為二乙胺、羧酸酐為乙酸酐、烷醇為甲醇時之反應式顯示如下。



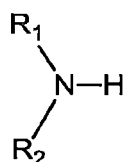
【0010】 進一步具體地敘述本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物之前述的較佳製造方法。

<關於步驟 1>

在將前述化學式(2)表示的雙酚作為原料且使其在溶劑中與甲醛及下述通式(3)表示的 2 級胺反應而得到下述通式(4)表示之經胺甲基取代的雙酚化合物之步驟 1 中，反應係使用依據公知的曼尼希反應(Mannich reaction)之方法而能夠容易地進行。

在上述反應所使用的 2 級胺係下述通式(3)所示。

通式(3)

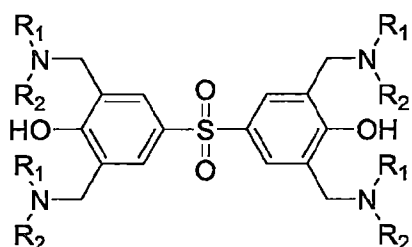


(式中， R_1 、 R_2 係各自獨立地表示烷基、環烷基、芳烷基、或芳基，亦可含有雜原子且 R_1 、 R_2 亦可鍵結而形成環)。

作為上述通式(3)表示之 2 級胺者，只要是在該反應為公知的 2 級胺則均能夠使用，具體而言，可舉出例如：二甲胺、二乙胺、二丁胺、二異丙胺、吡咯啉(pyrrolidine)、哌啶、哌嗪、嗎啉等。又，就甲醛而言，亦可為甲醛水溶液或三聚甲醛(paraformaldehyde)。

因而，在上述步驟 1 所得到之經胺甲基取代的雙酚化合物，係下述通式(4)所示。

通式(4)



(式中， R_1 、 R_2 係與通式(3)之該等相同)。

作為此種上述通式(4)表示之經胺甲基取代的雙酚化合物，具體而言，係可舉出例如：

雙[3,5-雙(二甲胺基甲基)-4-羥苯基]砜、

雙[3,5-雙(二乙胺基甲基)-4-羥苯基]砜、

雙[3,5-雙(二異丙胺基甲基)-4-羥苯基]砜、

雙[3,5-雙(嗎啉甲基)-4-羥苯基]砜等。

【0011】 在胺甲基化反應(步驟 1)，甲醛及第 2 級胺對原料雙酚化合物之莫耳比，係以化學計量以上為佳，具體而言，第 2 級胺對原料雙酚化合物之莫耳比，較佳為 4 至 40 莫耳倍的範圍，更佳為 5 至 15 莫耳倍的範圍，同樣地，甲醛對原料雙酚化合物之莫耳比，較佳為 4 至 40 莫耳

倍的範圍，更佳為 5 至 15 莫耳倍的範圍。

反應時可使用反應溶劑，又，亦可不使用。使用反應溶劑時，反應溶劑只要是該反應公知的溶劑就沒有特別限制，具體而言可舉出例如：水、或二乙醚、二丁醚、四氫呋喃等醚溶劑、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇溶劑、甲苯、二甲苯等芳香族烴溶劑、丙酮、甲基異丁基酮等酮溶劑、乙酸乙酯、 γ -丁內酯等酯溶劑、乙腈等腈溶劑、N-甲基吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等非質子性極性溶劑等。此種溶劑可單獨、或混合 2 種以上而使用。

溶劑的使用量沒有特別限制，相對於上述化學式(2)表示之雙酚化合物 1 重量份，較佳為 0.5 至 20 重量份的範圍，更佳為 1 至 5 重量份的範圍。

【0012】 胺甲基化反應的反應溫度較佳為 0 至 120 °C (至溶劑的回流溫度為止)的範圍，更佳為 25 至 100°C (至溶劑的回流溫度為止)的範圍，在上述溫度範圍適當地選擇反應溫度即可。

反應時間通常為 0.5 至 24 小時，較佳為 1 至 10 小時左右。

又，在胺甲基化反應中，原料的添加順序沒有特別限制。例如可以同時添加原料雙酚化合物、2 級胺、甲醛水溶液、及因應所需之溶劑，亦可添加原料雙酚化合物、2 級胺之後，在此滴液添加甲醛水溶液。

【0013】 上述雙酚化合物、與甲醛及第 2 級胺的胺

甲基化反應(步驟 1)結束後，作為目標的反應生成物之經胺甲基取代的雙酚化合物，係能夠使用公知的方法從所得到的反應混合物分離回收而成為下一個步驟的原料。

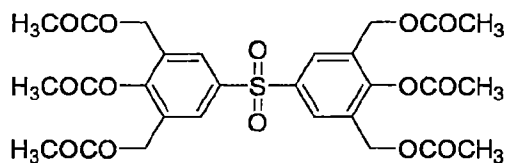
例如反應結束後，因應所需在反應結束混合物中添加甲苯、二甲苯、甲基異丁基酮、醚等與水分離之溶劑，隨後將水層分離。亦可在所得到的油層添加水而將油層水洗，而且因應所需藉由蒸餾等將溶劑從該油層除去，且將所得之含有目標物的粗生成物直接使用在下一個步驟。又，亦可為將反應結束液注入至水中而使其沈澱之方法；從藉由水洗而得到的油層進行晶析、過濾而將反應生成物之經胺甲基取代的雙酚化合物單離。

【0014】

<關於步驟 2>

其次，將上述步驟 1 所得到的經胺甲基取代的雙酚化合物進行醯氧基化而成為經醯氧基取代的雙酚化合物。在醯氧基化(步驟 2)中，反應能夠依據使胺甲基化合物與羧酸酐反應之公知的醯氧基化方法而容易地進行。在本發明之醯氧基化(步驟 2)中，作為羧酸酐者，可舉出乙酸酐、丙酸酐、酪酸酐等，較佳為乙酸酐。因而，作為步驟 2 所得之經醯氧基取代的雙酚化合物，較佳為下述通式(5)表示之化合物。

通式(5)



【0015】 在醯氧基化(步驟 2)中，乙酸酐對中間原料之經胺甲基取代的雙酚化合物之莫耳比，係化學計量以上為佳，具體而言，乙酸酐對經胺甲基取代的雙酚化合物之莫耳比較佳為 6 至 40 莫耳倍的範圍，更佳為 6 至 20 莫耳倍的範圍。

因為反應時乙酸酐亦當作溶劑，所以不必特別使用其它的溶劑，但是因應反應操作上的所需亦可使用甲苯、二甲苯等非水系溶劑。

反應溫度通常較佳為 0 至 120°C 的範圍，更佳為 25 至 100°C 的範圍。

反應時間通常較佳為 0.5 至 40 小時，更佳為 5 至 20 小時左右。

反應結束後，作為目標的反應生成物之經醯氧基取代的雙酚化合物，係能夠使用公知的方法從所得到的反應結束混合物分離回收且使用作為下一個步驟的原料。例如，反應結束後，使未反應的乙酸酐、及因應所需而添加的溶劑等從反應結束混合物餾出，而得到含有目標物之粗生成物且亦可將其直接使用作為下一個步驟的原料，而且亦可將所得到的粗生成物溶解在適當溶劑中進行晶析、過濾而將反應生成物之經醯氧基取代的雙酚化合物單離。

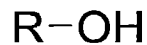
【0016】

<關於步驟 3>

其次，上述步驟 2 所得到之經醯氧基取代的雙酚化合物，係在酸性或鹼觸媒的存在下使其與烷醇反應而將醯氧基進行烷氧基甲基化(步驟 3)，來得到本發明的通式(1)表示之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物。

在上述烷氧基甲基化(步驟 3)所使用的烷醇，以下述通式(6)表示。

通式(6)



(式中，R 係與通式(1)的 R 相同)

通式(6)表示之烷醇具體而言係可舉出例如：甲醇、乙醇、異丙醇等。

【0017】 相對於中間原料之經醯氧基取代的雙酚化合物，烷醇的使用量係化學計量以上的莫耳比為佳，通常係兼作反應溶劑且只要相對於經醯氧基取代的雙酚化合物為過剩地使用且為化學計量以上，就沒有特別限定，具體而言，係例如 6 至 2000 莫耳倍的範圍。

反應係通常在觸媒的存在下進行。所使用的觸媒具體而言，可舉出例如：硫酸、對甲苯磺酸等酸觸媒、碳酸鉀、碳酸鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈉、甲醇鈉等鹼觸媒、乙酸鈉、乙酸鉀等羧酸鹽。較佳為酸觸媒。觸媒的使用量，係依照觸媒種類而適當量不同，例如硫酸時，相對於烷醇 1 莫耳，較佳為 0.01 至 1 莫耳的範圍，更佳為 0.05 至 0.5 莫耳的範圍。

因為反應時烷醇亦當作溶劑，所以通常不必特別使用其它溶劑，但是因應反應操作上的所需亦可使用甲苯、二甲苯等的非水系溶劑。

反應溫度較佳為 0 至 100°C (至溶劑的回流溫度為止) 的範圍，更佳為 25 至 100°C (至溶劑的回流溫度為止) 的範圍。

反應時間係通常為 1 至 240 小時，較佳為 5 至 100 小時左右。

又，在烷氧基甲基化反應，原料的添加順序係沒有特別限制。例如可同時添加經醯氧基取代的雙酚化合物、烷醇、觸媒，亦可將烷醇、觸媒混合後，在此添加經醯氧基取代的雙酚化合物。

【0018】 上述烷氧基甲基化反應(步驟 3)結束後，作為目標的反應生成物之本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，係能夠依照常用的方法從所得到的反應結束混合物進行分離純化且單離作為粗製品或高純度品。

例如反應結束後，若為使用酸觸媒時，能夠在反應結束混合物添加鹼進行中和且因應所需使過剩的烷醇類等餾出後，添加與水分離之溶劑進行水洗，而且因應所需藉由蒸餾等將溶劑除去而以粗製品的方式得到目標物。又，藉由將粗製品進一步進行晶析、過濾之純化方法、管柱層析法來進行純化，能夠得到目標物亦即本發明之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物的高純度品。

[實施例]

【0019】 以下，藉由實施例而更具體地說明本發明。

<實施例 1>

雙[3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥苯基]砒的合成

<步驟 1>

雙[3,5-雙(二乙胺基甲基)-4-羥苯基]砒的合成

在具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗、冷卻器之 1 升的四口燒瓶，添加雙(4-羥苯基)砒 74.8g(0.3 莫耳)、二乙胺 192.5g(2.6 莫耳)、35%福馬林水溶液 225.7g(2.6 莫耳)，邊將內溫保持在 80 至 85℃ 邊攪拌 2 小時使其反應。

其次，在所得到的反應液添加甲苯及水且攪拌後，進行將水層分離之操作後，藉由減壓蒸餾使甲苯等從有機層餾出，而作為粗生成物 195.9g 得到純度 95.4%(高效液體層析法分析、面積%)的雙[3,5-雙(二乙胺基甲基)-4-羥苯基]砒。

<步驟 2>

雙[3,5-雙(乙醯氧基甲基)-4-乙醯氧基苯基]砒的合成

在步驟 1 所得到的粗生成物 195.9g 添加乙酸酐 267.0g(2.6 莫耳)，邊將內溫保持在 80 至 90℃ 邊攪拌 14 小時使其反應。

其次，從所得到的反應液藉由減壓蒸餾使未反應的乙酸酐等餾出之後，藉由添加甲醇且進行晶析操作而將所析出的結晶過濾分開而得到純度 91.1%(高效液體層析法分析、面積%)的雙[3,5-雙(乙醯氧基甲基)-4-乙醯氧基苯基]砒 171.3g。

<步驟 3>

雙[3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥苯基]砒的合成

在具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗、冷卻器之 100 毫升的四口燒瓶，添加在步驟 2 所得到的雙[3,5-雙(乙醯氧基甲基)-4-乙醯氧基苯基]砒 500mg(0.8 毫莫耳)、甲醇 50g、98%硫酸 10g，邊將內溫保持在 60 至 62℃ 邊攪拌 72 小時使其反應。

其次，在所得到的反應液添加氫氧化鈉、磷酸之後，使溶劑餾出。在所得到的粗生成物添加乙酸丁酯及水，攪拌後進行將水層分離之操作後，藉由減壓蒸餾使乙酸丁酯等從有機層餾出。使用矽膠管柱層析法將所得到的粗生成物進行分離操作，來得到純度 93.9%(高效液體層析法分析、面積%)的雙[3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥苯基]砒 204mg。

產率 59.5 莫耳%(相對於經乙醯氧基取代的雙酚化合物)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、溶劑 CDCl_3 、標準 TMS): 3.45ppm(s, 12H), 4.60ppm(s, 8H), 7.70ppm(s, 4H), 8.52ppm(s, 2H).

【0020】

<參考例 1>

化合物 A 的合成

除了使用雙(4-羥苯基)硫醚代替實施例 1 的雙(4-羥苯基)砒以外，係與實施例 1 同樣地進行反應且從所得到的反應組成物進行單離純化而得到化合物 A。

【0021】

<參考例 2>

化合物 B 的合成

除了使用雙(4-羥苯基)醚代替實施例 1 的雙(4-羥苯基)磺以外，係與實施例 1 同樣地進行反應且從所得到的反應組成物進行單離純化而得到化合物 B。

【0022】

<實施例 2>

藉由熱分析與類似化合物的物性比較

將實施例 1 所得到的雙[3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥苯基]磺、下述化合物 A 及化合物 B，各自依照下述條件進行熱重量分析且將在各重量減少的比例之溫度及熔點顯示在表 1。

(熱重量分析條件)

裝置：島津製作所股份有限公司製之示差熱·熱重量分析裝置 DTG-60A

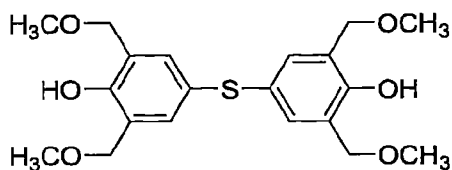
測定條件：30°C → 10°C /min → 500°C

試料量：10mg

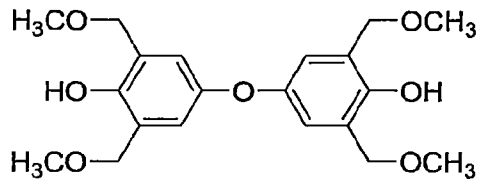
環境氣體：氮氣

氣體流量：50ml/min

【0023】 化合物 A



化合物 B



【0024】 [表 1]

	熔點(°C)	熱量減少(°C)	
		-10%	-20%
實施例 1 的化合物	127.3	234.2	289.0
化合物 A	51.1	194.2	219.7
化合物 B	78.2	235.9	262.1

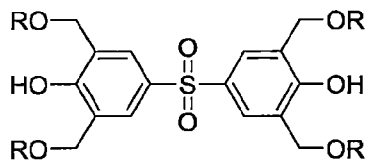
【0025】 從表 1 的熱重量分析結果，能夠確認相較於公知的化合物 A 和化合物 B，本發明的雙[3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥苯基]醚化合物係熱重量減少的溫度較高且熱安定性、耐熱性較高。而且相較於先前公知的化合物，本發明的化合物之熔點較高而與熔點較低之化合物 A 不同，而且能夠藉由晶析等而結晶化且藉由該結晶化能夠高純度化，故亦具有優異的保存安定性等。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，係通式(1)表示之經烷氧基甲基取代的雙酚化合物，
通式(1)



式中，R 係各自獨立地表示碳原子數 1 至 4 的烷基。