

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種使用酚類化合物、芳香族二胺、及醛類化合物製造氮氧雜環化合物之方法。

【先前技術】

熱固性樹脂，例如酚樹脂、三聚氰醯胺樹脂、環氧樹脂、未飽和聚酯樹脂以及雙馬來醯亞胺樹脂等，已廣泛地用於多種工業用途。然而，該等樹脂仍具有許多缺點，例如酚樹脂或三聚氰胺樹脂在固化的過程中會產生揮發性的副產物、環氧樹脂及未飽和聚酯樹脂之難燃性不佳、以及雙馬來醯亞胺樹脂之價格過於昂貴等。因此，逐漸發展出一種具有苯并呋嗪環狀結構的熱固性樹脂以解決上述缺點。

相對於酚樹脂、環氧樹脂及其他熱固性樹脂而言，由於具有苯并呋嗪環狀結構之樹脂亦具有相似的熱穩定性，而使其成為熱固性樹脂的另一種選擇。具有苯并呋嗪環狀結構的熱固性樹脂係藉由其中的苯并呋嗪環狀結構之開環聚合反應進行固化。一般而言，具有該種苯并呋嗪環狀結構之化合物係經由酚類化合物、胺化合物以及醛類化合物進行反應而製得。惟，多項揭露具有苯并呋嗪環狀結構之化合物之製法的專利均係利用苯胺與酚類化合物進行反應，如美國專利第6,005,064號即揭露利用酚醛樹脂、甲醛及苯胺形成具有苯并呋嗪環狀結構的熱固性樹脂；以及日本特願平11-50123號專利亦揭露一種利用雙酚、苯胺、福

馬林並以甲基乙基酮作為溶劑製造二氫苯并噁嗪之熱固性樹脂的方法。然而，該等製法中所使用的苯胺具有毒性且為法令所禁用之化學物質，故該製法無法符合產業界大量生產之需求。

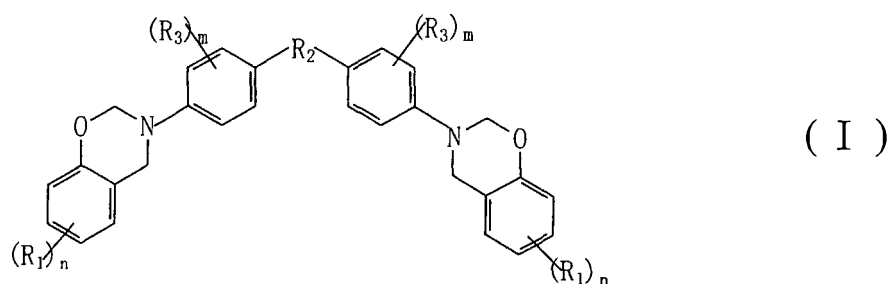
日本特願平11-50123號專利又揭露一種使用甲醇作為溶劑並以酚、4,4'-二胺基二苯基甲烷以及多聚甲醛進行反應，製造二氫苯并噁嗪之熱固性樹脂的方法。惟，該項專利僅使用酚作為反應物，並未提及具有烷基、烷氧以及烯基等取代基之酚類化合物與芳香族二胺進行反應，可製備純度較高之氮氧雜環化合物；再者，該製法中所使用之甲醇具有高極性且具有較大的介電常數，於高壓反應釜中與反應物互溶時容易產生膠化的情形並形成結塊，造成反應系統的不穩定，在該反應系統中常因溫度控制不當，使該等經縮合反應已形成具有苯并噁嗪環狀結構之化合物因高溫而開環並再次進行聚合，而導致產率不佳或反應失敗的結果。

如上述，多項已公開之文獻中雖已揭露製備具有苯并噁嗪環狀結構之化合物之方法，惟該等文獻中均未提及使用特定溶劑改善反應系統之穩定性。因此，本發明人為克服上述缺點，經廣泛且深入研究後發現，使用烴類溶劑以酚類化合物、芳香族二胺化合物以及醛類化合物進行反應，可使該系統具有較高的穩定性，除可有效地避免因溫度控制不當使已形成苯并噁嗪環狀結構之化合物因高溫而開環並再次進行聚合外，更可解決使用高極性溶劑或質子

溶劑進行反應所產生的膠化或結塊情形；其中，利用經取代之酚類化合物(特別是烷基酚類化合物)與芳香族二胺化合物進行反應，除可避免使用高毒性之苯胺進行反外，所製得具有苯并𩶛環狀結構的氮氧雜環化合物，亦具有較高的純度且吸水率低，特別適合用於製造積層板(CCL)、銅箔接著劑、半導體封止材、酚醛樹脂形成材料等。

【發明內容】

本發明係提供一種製造式(I)所示之氮氧雜環化合物之方法：



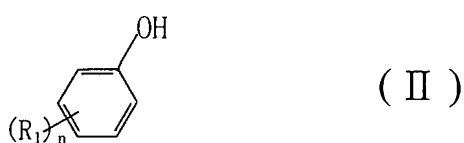
式中， R_1 係選自烷基、烯基、烷氧基、羥基、鹵素、胺基所構成之組群之一者； R_2 係選自化學鍵、伸烷基、O、S或 SO_2 所構成之組群之一者； R_3 為烷基；以及 m 與 n 分別獨立為0至4之整數。本發明之方法係使用烴溶劑以酚類化合物、芳香族二胺類化合物、以及醛類化合物進行反應而製得具有苯并𩶛環狀結構之氮氧雜環化合物。

上述式(I)之氮氧雜環化合物中， R_1 與 R_3 所示之烷基係指具有1至6個碳原子之直鏈、分支或環狀烷基，其實例包括：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、2-乙基己基以及環己基等；烷氧基係指具有1至6個碳原子之直鏈、分支或環狀烷氧基，其實

例包括：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基以及環己氧基等； R_2 所示之伸烷基係指具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈伸烷基，其實例包括：伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、2-甲基伸丙基、伸戊基、2,2'-二甲基伸丙基、伸己基以及2,3-二甲基伸丁基等。

本發明製造氮氧雜環化合物之方法係使用烴類溶劑以酚類化合物、芳香族二胺化合物以及醛類化合物進行反應。

本發明製造氮氧雜環化合物之方法中所使用的酚類化合物係如式(II)所示者：



式中， R_1 及 n 係如上所定義。

該酚類化合物可為酚或經取代之酚化合物，該等酚類化合物係以烷基酚化合物較佳。以烷基酚所製得具有苯并𠵼嗪環狀結構之氮氧雜環化合物的純度較高且吸水率低，特別適合用於製造多種應於電子用途之材料。

上述之烷基酚的實例包括，但不限於：甲基酚、乙基酚、丙基酚、異丙基酚、丁基酚、第二丁基酚、第三丁基酚、戊基酚、異戊基酚、己基酚、環己基酚、烯丙基酚、2-羥基-4-甲基酚、3-羥基-4-甲基酚、2-羥基-4-乙基酚、3-羥基-4-乙基酚、2-羥基-4-丙基酚、3-羥基-4-丙基酚、2-氟-4-甲基酚、3-氟-4-甲基酚、2-氟-4-乙基酚、3-氟-4-乙基酚、2-溴-4-甲基酚、3-溴-4-甲基酚、2-氟-4-乙基酚、3-氟

-4-乙基酚、2-氯-4-乙基酚、3-氯-4-乙基酚、2-溴-4-乙基酚、3-溴-4-乙基酚、2-胺基-4-甲基酚、3-胺基-4-甲基酚、2-胺基-4-乙基酚、3-胺基-4-乙基酚、2-胺基-4-丙基酚以及3-胺基-4-丙基酚等。

該烷基酚化合物可經羥甲基取代，其實例包括：4-羥甲基-2-甲基酚、4-羥甲基-3-甲基酚、4-羥甲基-2-乙基酚、4-羥甲基-3-乙基酚、4-羥甲基-2-正丙基酚、4-羥甲基-3-正丙基酚、4-羥甲基-2-異丙基酚、4-羥甲基-3-異丙基酚、4-羥甲基-2-正丁基酚、4-羥甲基-3-正丁基酚、4-羥甲基-2-第二丁基酚、4-羥甲基-3-第二丁基酚、4-羥甲基-2-第三丁基酚、4-羥甲基-3-第三丁基酚、4-羥甲基-2,3-二甲基酚、以及4-羥甲基-3,5-二甲基酚等。

該烷基酚化合物亦可經異丙基取代，其實例包括：4-異丙基-2-甲基酚、4-異丙基-3-甲基酚、4-異丙基-2-乙基酚、4-異丙基-3-乙基酚、4-異丙基-2-正丙基酚、4-異丙基-3-正丙基酚、2,4-二異丙基酚、3,4-二異丙基酚、4-異丙基-2-正丁基酚、4-異丙基-3-正丁基酚、4-異丙基-2-第二丁基酚、4-異丙基-3-第二丁基酚、4-異丙基-2-第三丁基酚、4-異丙基-3-第三丁基酚、4-異丙基-2,3-二甲基酚、以及4-異丙基-3,5-二甲基酚等。

該烷基酚化合物可經乙烯基取代，其實例包括：4-乙烯基-2-甲基酚、4-乙烯基-3-甲基酚、4-乙烯基-2-乙基酚、4-乙烯基-3-乙基酚、4-乙烯基-2-正丙基酚、4-乙烯基-3-正丙基酚、4-乙烯基-2-異丙基酚、4-乙烯基-3-異丙基酚、

4-乙烯基-2-正丁基酚、4-乙烯基-3-正丁基酚、4-乙烯基-2-第二丁基酚、4-乙烯基-3-第二丁基酚、4-乙烯基-2-第三丁基酚、4-乙烯基-3-第三丁基酚、4-乙烯基-2,3-二甲基酚、以及4-乙烯基-3,5-二甲基酚等。

該烷基酚化合物可經胺基取代，其實例包括：4-胺基-2-甲基酚、4-胺基-3-甲基酚、4-胺基-2-乙基酚、4-胺基-3-乙基酚、4-胺基-2-正丙基酚、4-胺基-3-正丙基酚、4-胺基-2-異丙基酚、4-胺基-3-異丙基酚、4-胺基-2-正丁基酚、4-胺基-3-正丁基酚、4-胺基-2-第二丁基酚、4-胺基-3-第二丁基酚、4-胺基-2-第三丁基酚、4-胺基-3-第三丁基酚、4-胺基-2,3-二甲基酚、以及4-胺基-3,5-二甲基酚等。

本發明製造氮氧雜環化合物之方法所使用的酚類化合物包括，但非限於：4-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-甲氧基酚、4-乙烯基酚、3-乙烯基酚、2-乙烯基酚、4-羥基酚、3-羥基酚、2-羥基酚、4-胺基酚、3-胺基酚、2-胺基酚、4-羥甲基酚、3-羥甲基酚、2-羥甲基酚、4-羥甲基-2-甲氧基酚、4-羥甲基-3-甲氧基酚、4-羥甲基-2-羥基酚、4-羥甲基-3-羥基酚、4-異丙基-2-甲氧基酚、4-異丙基-3-甲氧基酚、4-異丙基-2-羥基酚、4-異丙基-3-羥基酚、4-乙烯基-2-甲氧基酚、4-乙烯基-3-甲氧基酚、4-乙烯基-2-羥基酚、以及4-乙烯基-3-羥基酚等。

本發明所使用之酚類化合物並無特別限制，該酚類化合物可為單官能性酚類化合物、雙官能性酚類化合物或多官能性酚類化合物，只要該酚類化合物中相對於該羥基之

至少一個鄰位係未經取代即可。本發明製造氮氧雜環化合物之方法中所使用的芳香族二胺化合物係如式(III)所示者：



式中， R_2 、 R_3 及 m 係如上所定義。

式(III)所示之芳香族二胺化合物包括，但非限於：二胺基聯苯類化合物、二(4-胺基苯基)烷類化合物、二(4-胺基苯基)醚類化合物、二(4-胺基苯基)硫醚類化合物以及二(4-胺基苯基)砜類化合物。

該二胺基聯苯類化合物的實例包括，例如：4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二乙基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二丙基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二異丙基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二丁基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二第二丁基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二丙基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二異丙基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二丁基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二第二丁基聯苯、4,4'-二胺基-2-丁基-3-甲基聯苯、4,4'-二胺基-2-丁基-3-乙基聯苯、4,4'-二胺基-2-丁基-3-丙基聯苯、4,4'-二胺基-2-丁基-3-異丙基聯苯、4,4'-二胺基-2-乙基-3-甲基聯苯、4,4'-二胺基-2-乙基-3-丙基聯苯、4,4'-二胺基-2-乙基-3-異丙基聯苯、4,4'-二胺基-2-甲基-3-丙基聯苯、4,4'-二胺基-2-甲基聯苯以及4,4'-二胺基-3-異丙基聯苯。

該二(4-胺基苯基)烷類化合物的實例包括，例如：二(4-胺基苯基)甲烷、二(4-胺基苯基)乙烷、二(4-胺基苯基)丙烷、二(4-胺基苯基)異丙烷、4,4'-伸甲基雙(2-甲基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-乙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-異丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-丁基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-第二丁基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-第三丁基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-戊基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-異戊基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-己基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-甲基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-乙基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-丙基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-異丙基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-丁基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-第二丁基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-第三丁基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-戊基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-異戊基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-己基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二異丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二丁基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二第二丁基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二第三丁基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二戊基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二異戊基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二己基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二甲基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二乙基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二丙基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二異丙基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二丁基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二第二丁基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二第三丁基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二戊基苯胺)、

4,4'-伸乙基雙(2,5-二異戊基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二己基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-丁基-6-甲基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-丁基-6-乙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-丁基-6-丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-丁基-6-異丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-乙基-6-甲基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-乙基-6-丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-乙基-6-異丙基苯胺)以及4,4'-伸甲基雙(2-異丙基-6-甲基苯胺)等。

該二(4-胺基苯基)醚類化合物的實例包括，例如：二(4-胺基苯基)醚、二(4-胺基-3-甲基苯)醚、二(4-胺基-3-乙基苯)醚、二(4-胺基-3-丙基苯)醚、二(4-胺基-3-異丙基苯)醚、二(4-胺基-3-丁基苯)醚、二(4-胺基-3-第二丁基苯)醚、二(4-胺基-3-第三丁基苯)醚、二(4-胺基-3-戊基苯)醚、二(4-胺基-3-己基苯)醚、二(4-胺基-3,5-二甲基苯)醚、二(4-胺基-3,5-二乙基苯)醚、二(4-胺基-3,5-二丙基苯)醚、二(4-胺基-3,5-二異丙基苯)醚、二(4-胺基-3,5-二丁基苯)醚、二(4-胺基-3,5-二戊基苯)醚以及二(4-胺基-3,5-二己基苯)醚等。

該二(4-胺基苯基)硫醚類化合物的實例包括，例如：二(4-胺基苯基)硫醚、二(4-胺基-3-甲基苯)硫醚、二(4-胺基-3-乙基苯)硫醚、二(4-胺基-3-丙基苯)硫醚、二(4-胺基-3-異丙基苯)硫醚、二(4-胺基-3-丁基苯)硫醚、二(4-胺基-3-第二丁基苯)硫醚、二(4-胺基-3-第三丁基苯)硫醚、二(4-胺基-3-戊基苯)硫醚、二(4-胺基-3-己基苯)硫醚、二(4-胺基-3,5-二甲基苯)硫醚、二(4-胺基-3,5-二乙基苯)硫醚、二

(4-胺基-3,5-二丙基苯)硫醚、二(4-胺基-3,5-二異丙基苯)硫醚、二(4-胺基-3,5-二丁基苯)硫醚、二(4-胺基-3,5-二戊基苯)硫醚以及二(4-胺基-3,5-二己基苯)硫醚等。

該二(4-胺基苯基)砜類化合物的實例包括，例如：二(4-胺基苯基)砜、二(4-胺基-3-甲基苯)砜、二(4-胺基-3-乙基苯)砜、二(4-胺基-3-丙基苯)砜、二(4-胺基-3-異丙基苯)砜、二(4-胺基-3-丁基苯)砜、二(4-胺基-3-第二丁基苯)砜、二(4-胺基-3-第三丁基苯)砜、二(4-胺基-3-戊基苯)砜、二(4-胺基-3-己基苯)砜、二(4-胺基-3,5-二甲基苯)砜、二(4-胺基-3,5-二乙基苯)砜、二(4-胺基-3,5-二丙基苯)砜、二(4-胺基-3,5-二異丙基苯)砜、二(4-胺基-3,5-二丁基苯)砜、二(4-胺基-3,5-二戊基苯)砜以及二(4-胺基-3,5-二己基-苯)砜等。

本發明製造氮氧雜環化合物之方法中所使用的醛類化合物並無特別限制，一般用於製造具有苯并噁嗪環狀結構之氮氧雜環化合物的醛類化合物均可使用。該醛類化合物之實例包括，但不限於：甲醛(或其蒸氣)、多聚甲醛以及聚氧伸甲基等。

本發明之方法係使用烴類溶劑由酚類化合物、芳香族二胺化合物以及醛類化合物進行聚合反應製造具有苯并噁嗪環狀結構之氮氧雜環化合物。其中，所使用之酚類化合物、芳香族二胺化合物與醛類化合物的當量比為2:1:4。

本發明之方法所使用的烴類溶劑包括脂肪族烴溶劑、環脂族烴溶劑、芳香族烴溶劑或液態烯烴化合物。該脂肪

族烴溶劑之實例包括，但非限於：丁烷、異丁烷、四甲基丁烷、戊烷、乙基戊烷、三甲基戊烷、己烷、甲基己烷、乙基己烷、二甲基己烷、庚烷、甲基庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十六烷及十八烷等；該脂環族烴溶劑之實例包括，但非限於：環戊烷、環己烷、環辛烷、環庚烷、甲基環戊烷、甲基環己烷以及甲基環庚烷等；該芳香族烴溶劑之實例包括，但非限於：苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯、甲基異丙基苯及萘等；以及該液態烯烴類之實例包括，但非限於：乙烯、丙烯、1-丁烯、丁二烯、環戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1,4-己二烯、1-辛烯及1-癸烯等之單體或共聚物。其中，以芳香族烴溶劑較佳，該等芳香族烴溶劑中又以甲苯及二甲苯更佳。

相較於習知方法所使用之極性溶劑，例如醇類溶劑如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇及乙二醇等；醚類溶劑如1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃及二噁烷等；酮類溶劑如丙酮、甲基乙基酮及甲基異丙基酮等；以及酯類溶劑如乙酸甲酯及乙酸乙酯等，本發明之方法所使用之烴溶劑的極性相對較低，以該種烴溶劑製造具有苯并噁嗪環狀結構之氮氧雜環化合物時，溶劑與反應物之互溶性較差，該烴溶劑僅將反應物中的酚類化合物及芳香族二胺化合物溶解，對醛類化合物而言僅具有分散的效果，故不易在互溶時結塊，可提高系統的穩定性，避免因溫度控制不當，使已形成苯并噁嗪環狀結構之化合物因溫度過高又進一步開環進行聚合。

本發明之方法中，所使用之酚類化合物、胺類化合物以及醛類化合物並無特別限制，除使用上述式(II)及(III)所示之化合物外，亦可使用各種用以製造具有苯并𩶛環狀結構之氮氧雜環化合物的酚類化合物、胺類化合物以及醛類化合物。

除上述式(II)所示之酚類化合物外，一般用以製造具有苯并𩶛環狀結構之氮氧雜環化合物的酚類化合物，包括其他雙官能性酚類化合物，如雙酚A、雙酚F、雙酚AD、雙酚S、四甲基雙酚AD、四甲基雙酚S、四甲基雙酚A、四甲基雙酚F、4',4'-聯苯酚、3,3'-二甲基-4,4'-聯苯酚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'聯苯酚、4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二羥基蒽醌、1,6-二羥基萘及2,2'-二羥基氮雜苯；以及多官能性化合物，如參(4-羥基苯基)甲烷、參(4-羥基苯基)乙烷、參(4-羥基苯基)丙烷、參(4-羥基苯基)丁烷、參(3-甲基-4-羥基苯基)甲烷、參(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、肆(4-羥基苯基)乙烷、肆(3,5-二甲基-4-羥基苯基)乙烷。

除上述式(III)所示之芳香族二胺化合物外，一般用以製造具有苯并𩶛環狀結構之氮氧雜環化合物的胺類化合物，可為各種一級胺化合物，包括：經鹵素、烷基或烷氧基取代或未經取代之芳香族胺類化合物，例如苯胺、4-氯苯胺、4-甲基苯胺、4-異丙基苯胺、4-甲氧基苯胺以及4-乙氧基-2-甲基苯胺等；以及經取代或未經取代之脂肪族與脂環族胺類化合物，例如甲基胺、乙基胺、乙二胺、二乙二胺、胺基環己烷、4-甲基胺基環己烷、4-甲氧基胺基環

己烷、4,4'-伸甲基雙環己基胺、2,2'-二甲基-4,4'-伸甲基雙環己基胺、1,2-環己烷二胺、1,3-雙胺基甲基環己烷以及2,5-雙胺基甲基原冰片烷等。

以上述使用烴類化合物作為溶劑的方法製備氮氧雜環化合物可使該系統於較穩定的狀態下進行反應，有效地解決習知方法中以高極性之質子溶劑進行反應時，因互溶所造成的結塊情形；此外，本發明之方法中所使用的烴溶劑以芳香族烴溶劑較佳，其中又以甲苯或二甲苯更佳，該等溶劑在反應完成後可於130°C以下進行回收，避免於高溫下回收溶劑使所形成之氮氧雜環化合物因高溫再次開環造成產率降低或使反應失敗。

藉由本發明之方法以經取代之酚類化合物與芳香族二胺化合物進行反應所製得之化合物，經IR光譜測定後發現該化合物在3000至3500 cm^{-1} 的吸收量極少證明該化合物已無大量羥基存在，1480至1500 cm^{-1} 顯示苯環的2-取代結構以及940至950 cm^{-1} 與1220至1230 cm^{-1} 的吸收光譜證明形成縮醛之C-O-C環狀結構，由此可確定已形成具有苯并呔嗪環狀結構之氮氧雜環化合物。

本發明之方法所製得具有苯并呔嗪環狀結構之氮氧雜環化合物，可藉由其苯并呔嗪環狀結構之開環聚合反應，作為環氧樹脂、聚酯樹脂或具有活性氫之樹脂的硬化劑。該種氮氧雜環化合物具有黏性低、熱穩定性高以及固化過程之揮發性較低等特點，可應用於製造CCL、銅箔接著劑、半導體封止材、酚醛樹脂形成材料等。

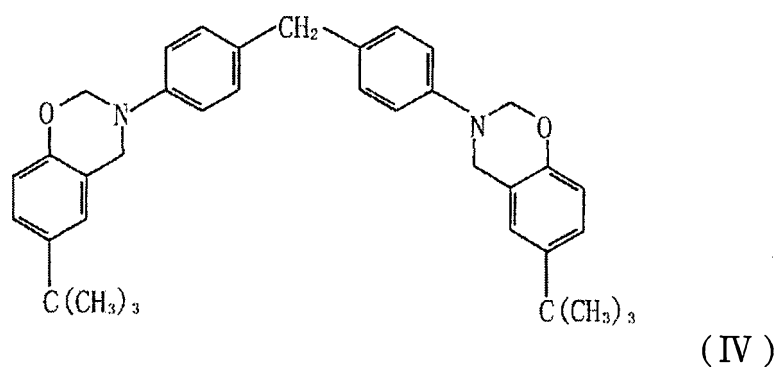
以下茲藉由較佳具體實例，進一步詳述本發明之特點及功效。

【實施方式】

製備例1

於配備有攪拌器、溫度計、減壓系統、冷凝加熱包以及四進料口之1L反應容器中，依序精秤添加151.4克之二苯胺基甲烷、229.5克之對-第三丁基酚、98.7克92%之多聚甲醛以及200克之甲苯。加熱升溫至80⁰C後關閉加熱電源，使溫度保持85至90⁰C進行反應，歷時3小時。接者開始減壓、加熱以回收甲苯。待溫度到達150⁰C且真空壓大於650 mmHg，並確認甲苯已回收完全後，即可洩出固態形式具有苯并𪗇嗪環狀結構之氮氧雜環化合物，也可直接加入溶劑成為溶劑形式之氮氧雜環化合物。以該化合物進行IR以及GPC光譜測試，其結果如第1及2圖所示。

製備例1之主要產物結構式如式(IV)所示：



製備例2

依製備例1之相同方法，僅將溶劑改為二甲苯。以該化合物進行IR以及GPC光譜測試，其結果如第3及4圖所示。

製備例2之主要產物結構式如式(IV)所示：

配備有攪拌器及冷凝器的容器內將環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑與溶劑調製成環氧樹脂清漆：

BEB530A80 表示長春人造樹脂所生產之雙酚A型之低溴環氧樹脂，其環氧當量介於420至450 g/eq，可水解氯為500ppm以下，溴含量為18至20重量%，固體含量為79至81重量%，溶劑為丙酮，以及黏度為1200至1800cps/25°C。

BEB580A75 表示長春人造樹脂所生產之高耐熱性之低溴環氧樹脂，其環氧當量介於300至340 g/eq，可水解氯為500ppm以下，溴含量為23至26重量%，固體含量為74至76重量%，以及溶劑為丙酮。

TNE190A70 表示長春人造樹脂所生產之多官能基環氧樹脂，其環氧當量介於200至220 g/eq，可水解氯為1000ppm以下，固體含量為69至71重量%，溶劑為丙酮，以及黏度為50至200cps/25°C。

PF3800M60 表示長春人造樹脂以對-第三丁基酚、二苯胺基甲烷與多聚甲醛所製造之氮氧雜環化合物。

PF3900M60 表示長春人造樹脂以酚、二苯胺基甲烷與多聚甲醛所製造之氮氧雜環化合物。

表 1

| | 實施例 1-1 | 實施例 1-2 | 實施例 1-3 | 實施例 1-4 |
|---------------|---------|---------|---------|---------|
| BEB530A80 (克) | - | 200 | - | 200 |
| BEB580A75 (克) | 200 | - | 200 | - |
| TNE190A70 (克) | 3.0 | 4.6 | 3.0 | 4.6 |
| PF3800M60 (克) | - | | 191 | 155 |
| PF3900M60 (克) | 237 | 91 | - | - |
| 10%2MI (克) | 2.33 | 3.3 | 2.25 | 3. |
| 丙二醇單甲基醚 | 0 | 21 | 8 | 23 |

然後，將上述所調製成之環氧樹脂清漆與玻璃纖維布含浸，經160°C乾燥8至10分鐘，成為預浸漬體後，以八片預浸漬體疊合，其上下各放置一片35 μ m的銅箔，經185°C、25kg/cm²壓力壓合而成為環氧樹脂與玻璃纖維布之層合體，經DSC(Differential Scan Calorimeter, TA2910)(溫度範圍為50至250°C，升溫速度為20°C/分鐘)測試其玻璃轉移點，並依據UL746之方法藉由燃燒試驗測試其難燃性，其中，將預浸體試片切成12.5mm×1.3mm尺寸5片，每片燃燒2次，10次燃燒總和不超過50秒，單次最高不超過10秒，即表示燃燒試驗通過。結果如表2所示：

表 2

(經 150°C 烘 120 分後的膠片難燃性及玻璃轉移溫度)

| | 實施例 1-1 | 實施例 1-2 | 實施例 1-3 | 實施例 1-4 |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| 總燃燒時間 | 15 | 18 | 17 | 22 |
| Tg (°C) | 189.5°C | 145.3°C | 191.6°C | 144.6°C |

分析各層合體之物性結果如表 3 所示。

表 3

| 分析項目 | 實施例 1-1 | 實施例 1-2 | 實施例 1-3 | 實施例 1-4 |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Tg (°C) | 192.5°C | 145.3°C | 191.6°C | 144.6°C |
| 燃燒測試 | 通過 | 通過 | 通過 | 通過 |
| 耐焊性(288°C) | >300sec | >300sec | >300sec | >300sec |
| 剝離強度 | 1.7 | 1.9 | 1.7 | 1.9 |
| 表面電阻 | 3.9×10^{14} | 2.6×10^{14} | 5.5×10^{14} | 1.78×10^{14} |
| 容積阻抗 | 6.2×10^{15} | 7.2×10^{15} | 3.1×10^{15} | 6.9×10^{15} |
| 介電常數 | 4.4 | 4.5 | 4.5 | 4.6 |
| 逸散係數 | 0.009~0.01 | 0.013~0.01 | 0.009~0.01 | 0.013~0.01 |
| 吸水率 | 0.262% | 0.214% | 0.373% | 0.326 |

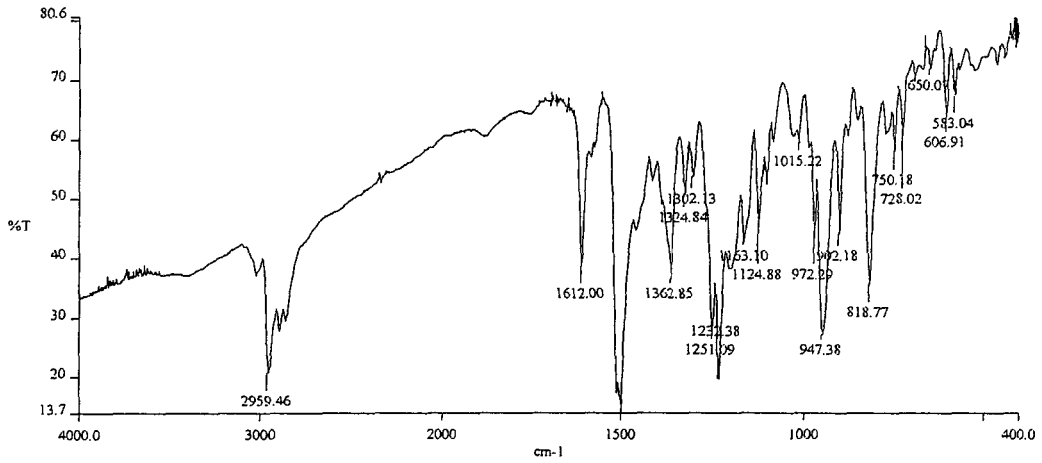
由表 3 可看出在相同之樹脂系統中，以烷基酚所製得之氮氧雜環化合物(PF3900)作為硬化劑所製造之層合體，其吸水率明顯比酚所製得之氮氧雜環化合物(PF3800)作為硬化劑所製造之層合體減少約 30%。

上述內容僅為本發明之具體實施例而已，其它任何未

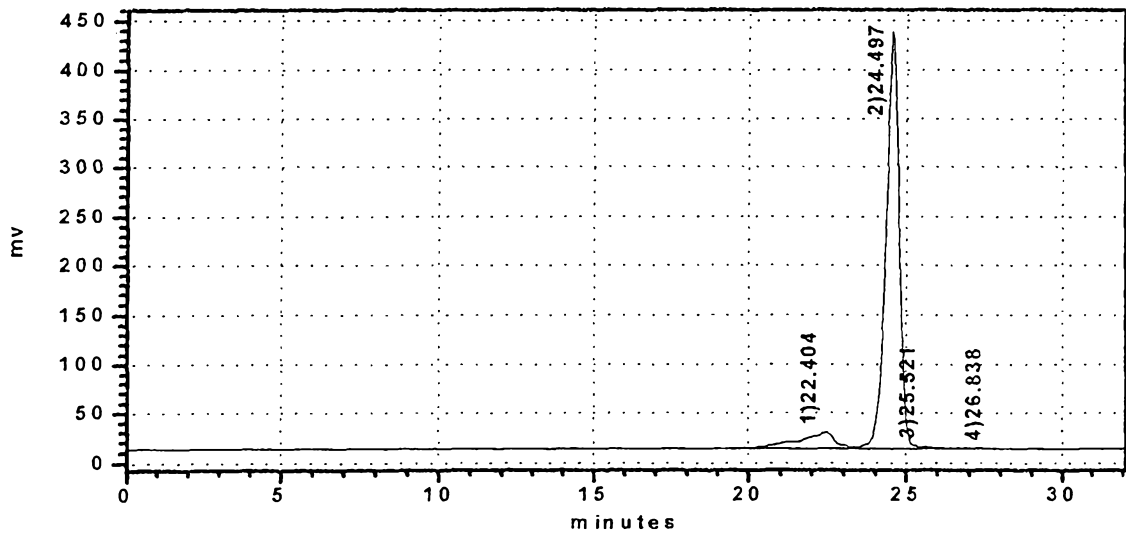
悖離本發明之精神與技術下所作之等效改變或修飾，均應仍包含在下述專利範圍之內。

【圖式簡單說明】

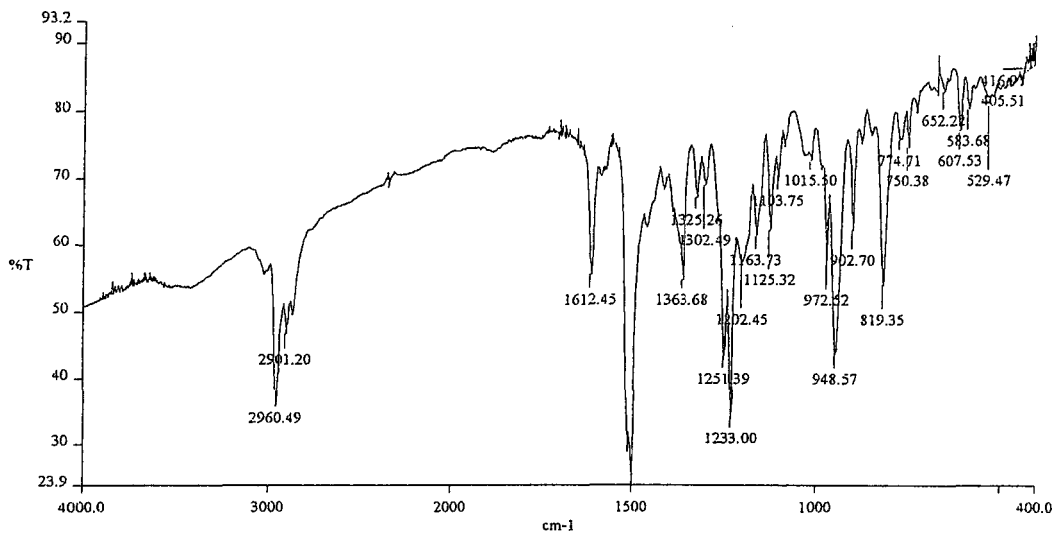
- 第1圖係製備例1之氮氧雜環化合物之IR光譜圖。
- 第2圖係製備例1之氮氧雜環化合物之GPC層析圖。
- 第3圖係製備例2之氮氧雜環化合物之IR光譜圖。
- 第4圖係製備例2之氮氧雜環化合物之GPC層析圖。
- 第5圖係比較例1之氮氧雜環化合物之IR光譜圖。
- 第6圖係比較例1之氮氧雜環化合物之GPC層析圖。
- 第7圖係製備例3之氮氧雜環化合物之IR光譜圖。
- 第8圖係製備例3之氮氧雜環化合物之GPC層析圖。
- 第9圖係製備例4之氮氧雜環化合物之IR光譜圖。
- 第10圖係製備例4之氮氧雜環化合物之GPC層析圖。
- 第11圖係比較例2之氮氧雜環化合物之IR光譜圖。
- 第12圖係比較例2之氮氧雜環化合物之GPC層析圖。



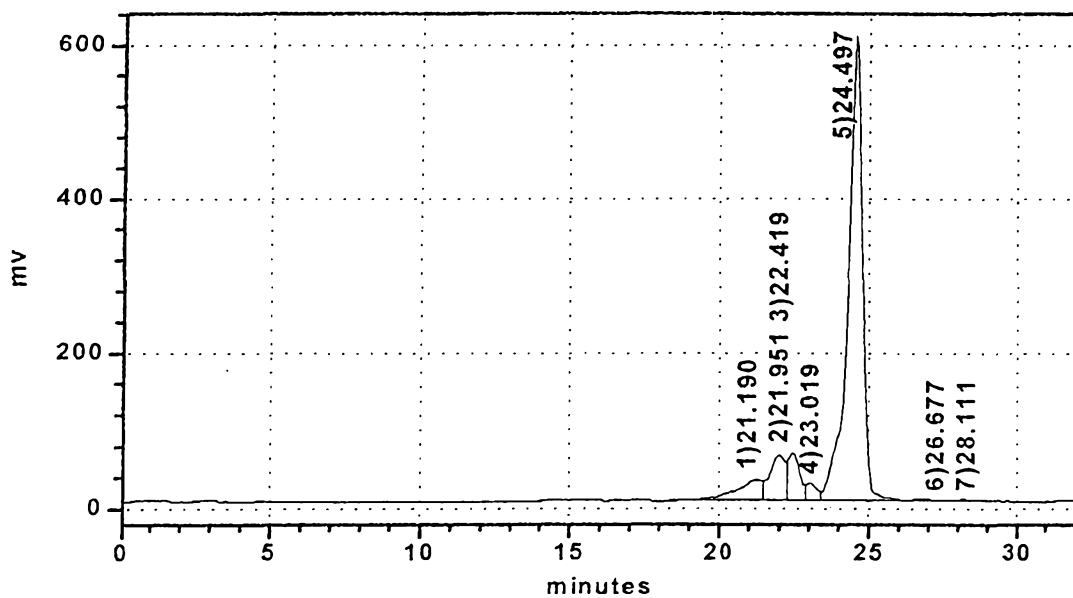
第 1 圖



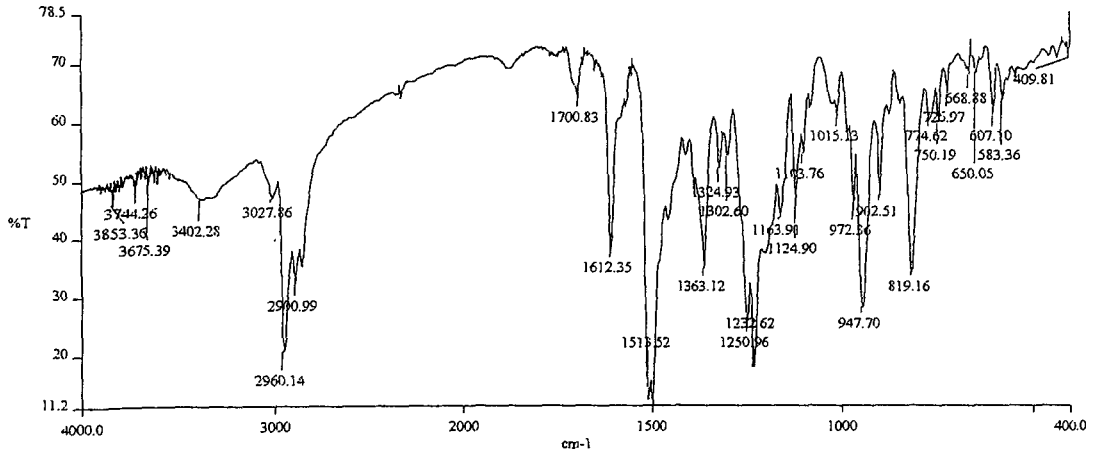
第 2 圖



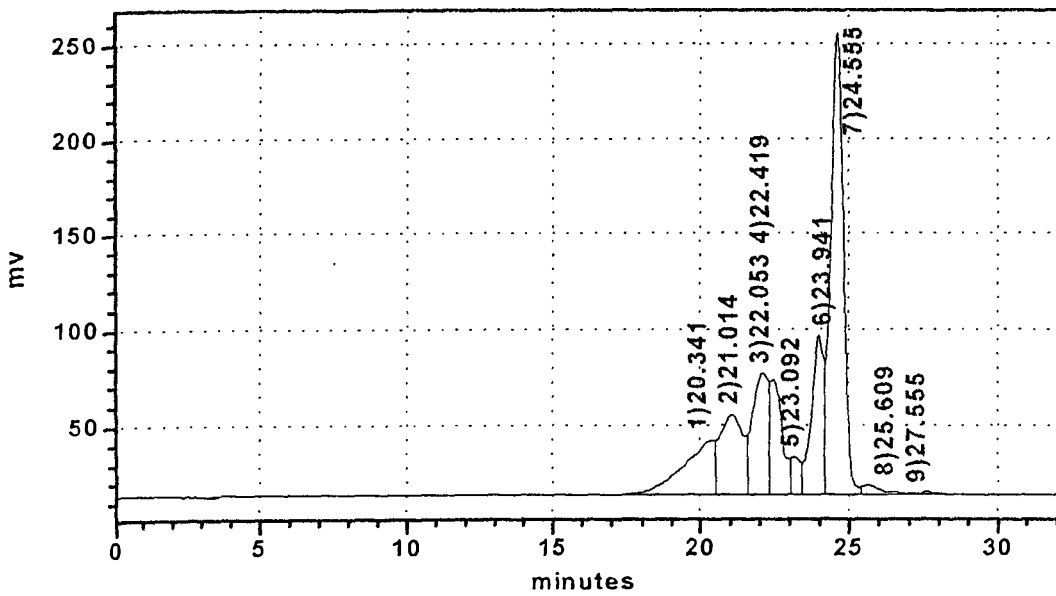
第 3 圖



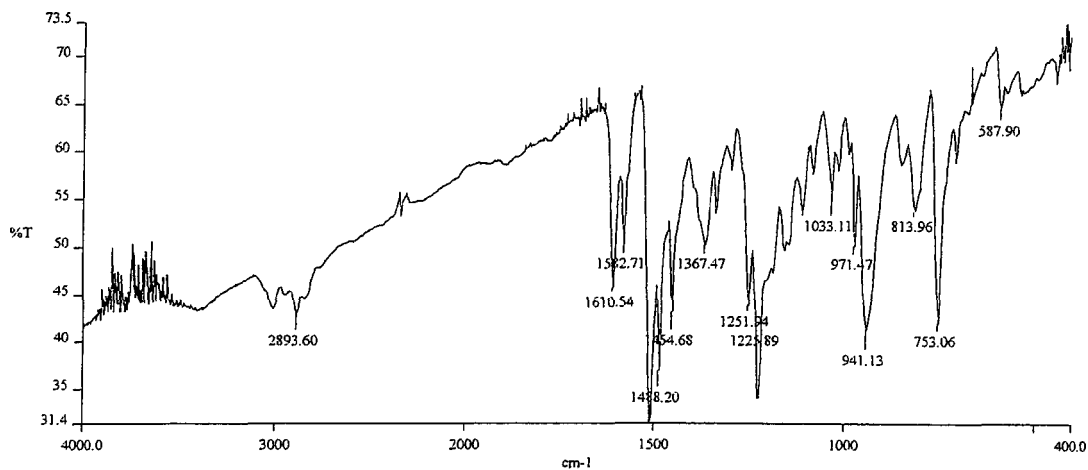
第 4 圖



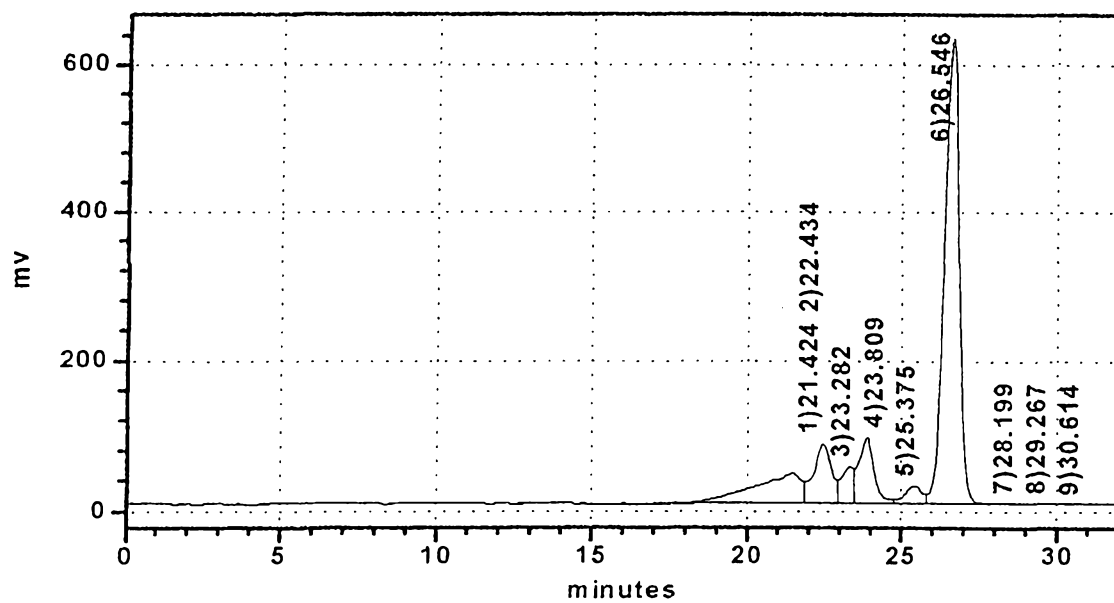
第 5 圖



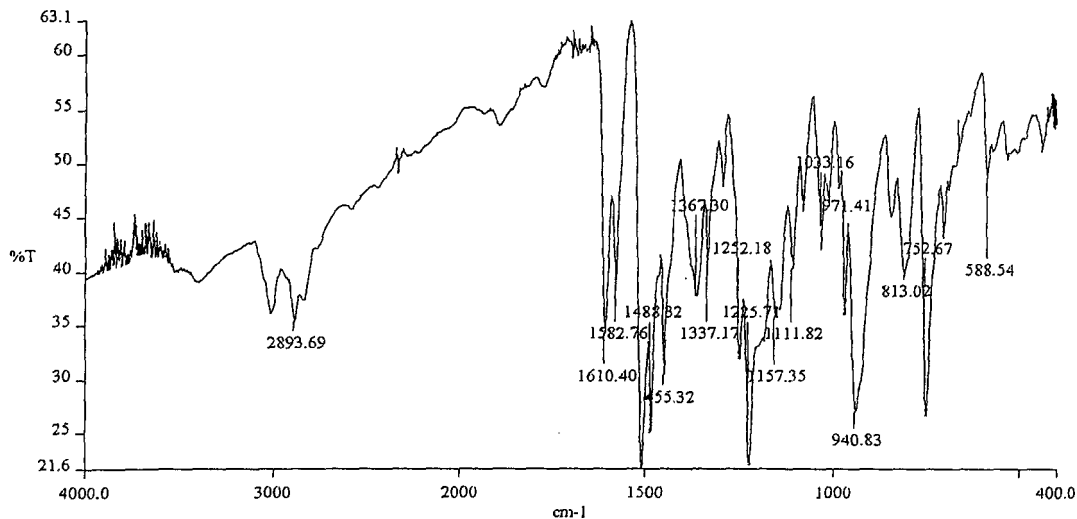
第 6 圖



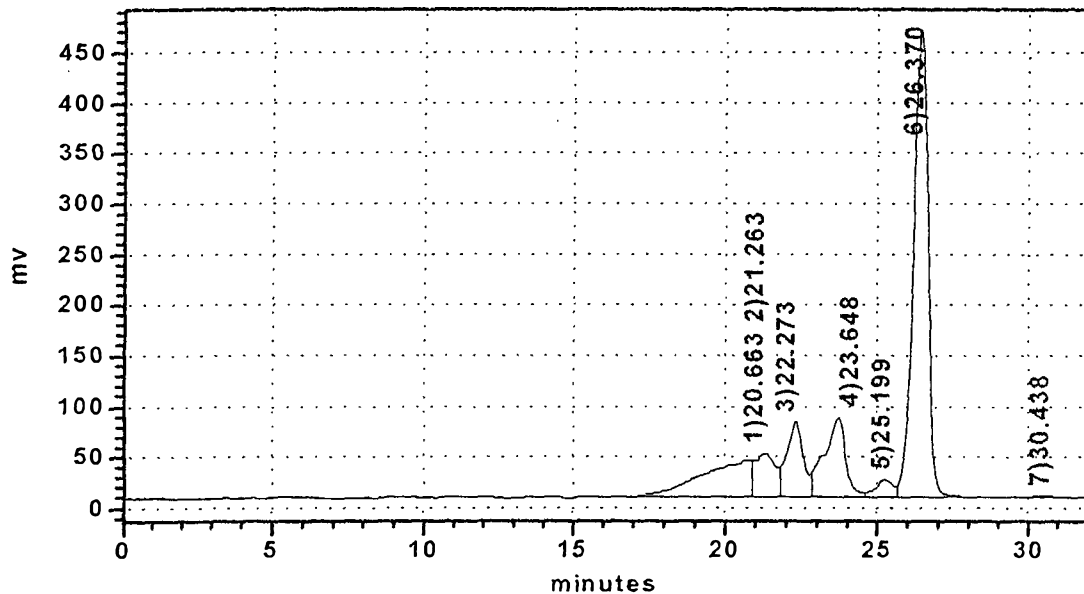
第 7 圖



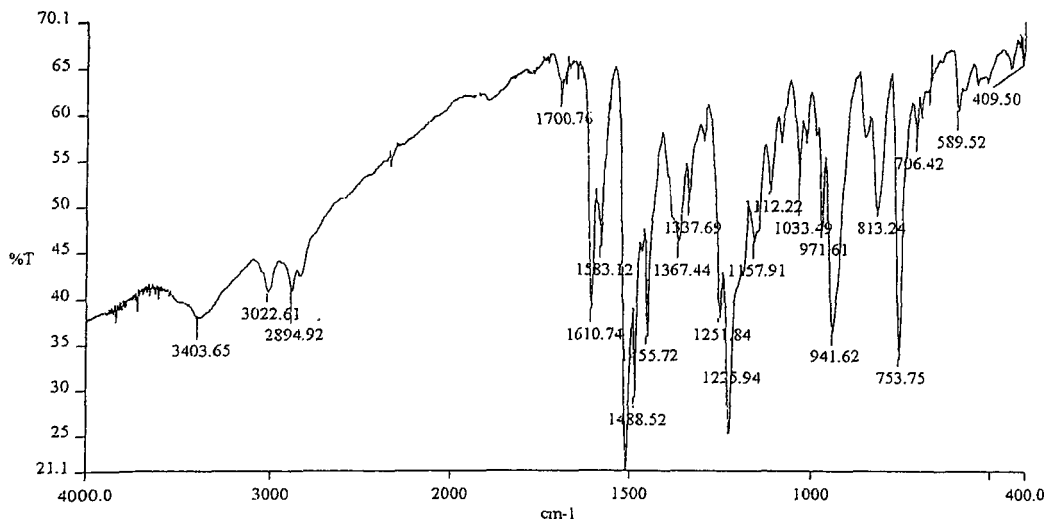
第 8 圖



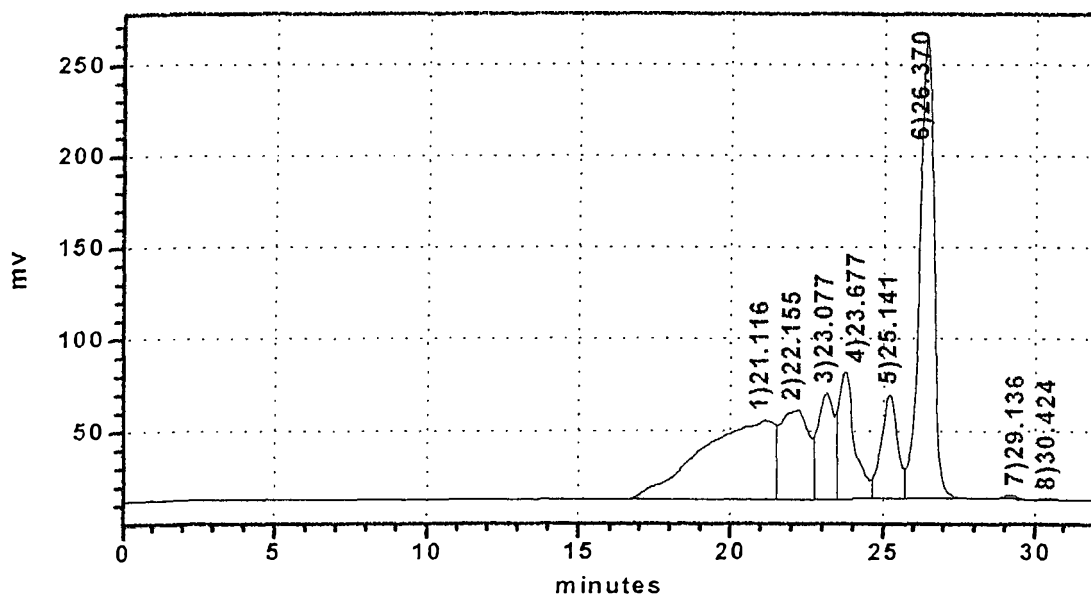
第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖

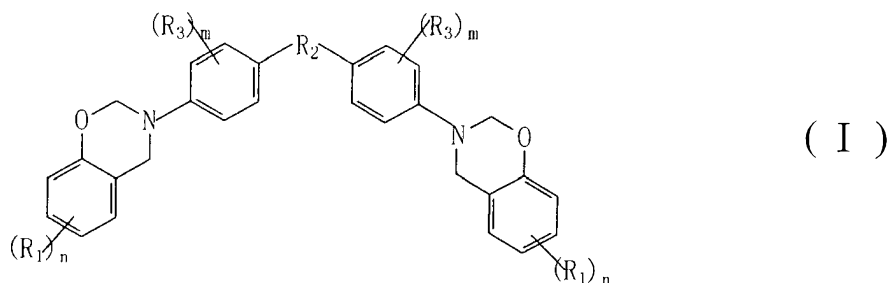
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

本代表圖無元件符號。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





發明專利分割說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94104765 (由91122816分割)

※ 申請日期：91.10.3. ※IPC 分類：C07D 413/06

原申請案號：91122816

一、發明名稱：(中文/英文)

氮氧雜環化合物之製法

METHOD FOR PRODUCING NITROGEN-OXYGEN HETEROCYCLIC COMPOUND

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

長春人造樹脂廠股份有限公司

代表人：(中文/英文) 林書鴻

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市松江路 301 號 7 樓

國 籍：(中文/英文) 中華民國

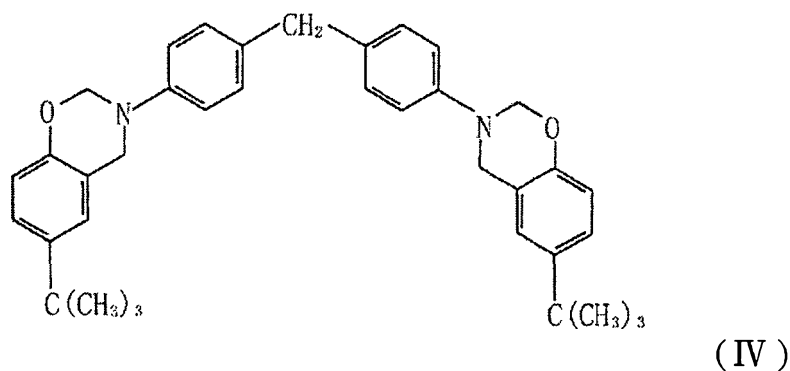
三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 黃坤源
2. 杜安邦
3. 廖世灝

國 籍：(中文/英文) 1. 至 3. 中華民國

98. 7. 07



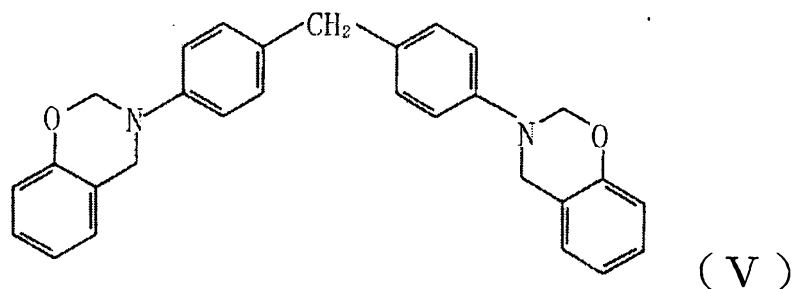
比較例 1

依製備例 1 之相同方法，僅將溶劑改為甲基乙基酮。以該化合物進行 IR 以及 GPC 光譜測試，其結果如第 5 及 6 圖所示。

製備例 3

於配備有攪拌器、溫度計、減壓系統、冷凝加熱包以及四進料口之 1L 反應容器中，依序精秤添加 240 克之二苯胺基甲烷、228 克之酚、156.8 克 92% 之多聚甲醛以及 300 克之甲苯。加熱升溫至 50⁰C 後關閉加熱電源，使溫度保持 85 至 90⁰C 進行反應，歷時 2.5 小時。接者開始減壓、加熱以回收甲苯。待溫度到達 130⁰C 且真空壓大於 650 mmHg，並確認甲苯已回收完全後，即可洩出固態形式具有苯并嘔嗪環狀結構之氮氧雜環化合物，也可直接加入溶劑成為溶劑形式之氮氧雜環化合物。以該化合物進行 IR 以及 GPC 光譜測試，其結果如第 7 及 8 圖所示。

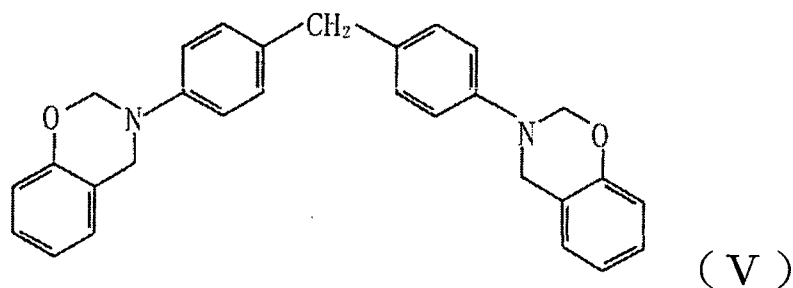
製備例 3 之主要產物結構式如式 (V) 所示：



製備例 4

依製備例 3 之相同方法，僅將溶劑改為二甲苯。以該化合物進行 IR 以及 GPC 光譜測試，其結果如第 9 及 10 圖所示。

製備例 4 之主要產物結構式如式 (V) 所示：



比較例 2

依製備例 3 之相同方法，僅將溶劑改為甲基乙基酮。以該化合物進行 IR 以及 GPC 光譜測試，其結果如第 11 及 12 圖所示。

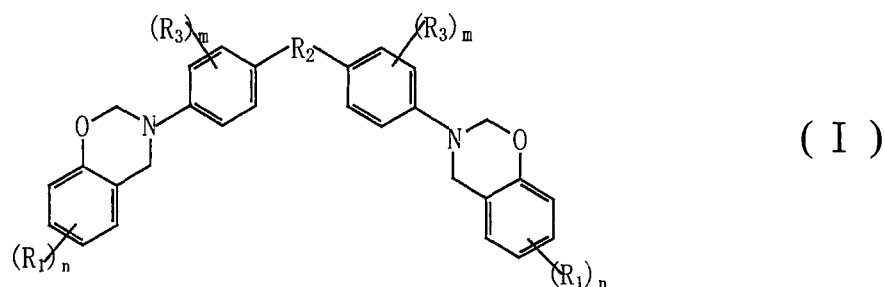
相較於習知方法中，以甲基乙基酮作為溶劑之系統(參照第 6 及 12 圖)，使用煙類化合物作為溶劑之系統(參照第 2、4、8 及 10 圖)，較無膠化或結塊的情形，且較為穩定。

實施例 1-1~1-4

實施例 1-1~1-4 係首先依表 1 所示之比例，於室溫下在

五、中文發明摘要：

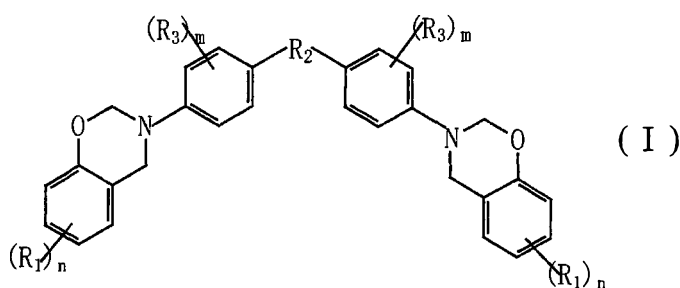
本發明係提供一種式(I)所示之氮氧雜環化合物：



(式中，各符號係如下所定義)之製法。本發明之化合物係以酚類化合物、芳香族二胺化合物以及醛類化合物進行反應而製得。本發明之氮氧雜環化合物可用作為硬化樹脂或用作為環氧樹脂、聚醚以及含有活性氫之樹脂之硬化劑；其中，該化合物與環氧樹脂所形成之組成物可用於積層板、接著劑、半導體封止材以及酚醛樹脂形成材料等應用上。

六、英文發明摘要：

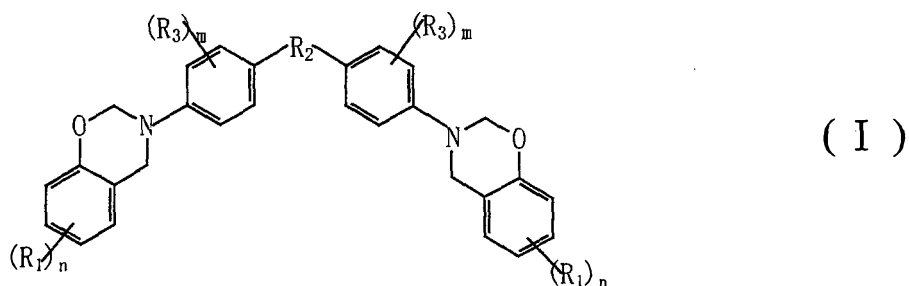
Provided is a method for producing a nitrogen-oxygen heterocyclic compound of formula (I):



(wherein each symbol is defined as follows.) The compound of the present invention is produced from reaction of a phenol, an aromatic diamine, and an aldehyde. The nitrogen-oxygen heterocyclic compound of the present invention can be used for thermosetting resins or a hardener for epoxy resin, polyester or resin containing active hydrogen, wherein a composition containing the compound of the present invention and an epoxy resin can be used for laminate, adhesive, semiconductor encapsulant, navolak resin forming material and the like.

十、申請專利範圍：

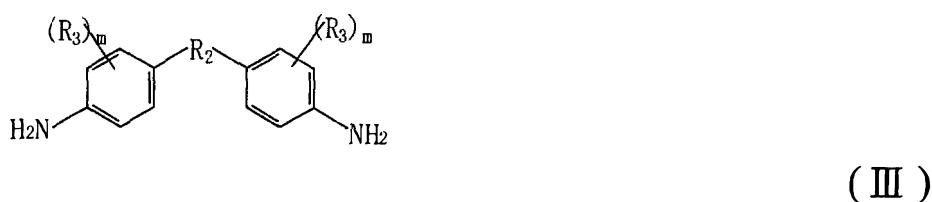
1. 一種製造式(I)所示之氮氧雜環化合物之方法



(式中， R_1 為 C_{1-6} 烷基； R_2 係選自化學鍵、伸烷基、O、S 或 SO_2 所構成之組群之一者； R_3 為 C_{1-6} 烷基；以及 m 與 n 分別獨立為 0 至 4 之整數)；其特徵係在於使用烴溶劑，以式(II)所示之酚類化合物：



(式中， R_1 及 n 係如上所定義)與式(III)所示之芳香族二胺化合物：



(式中， R_2 、 R_3 以及 m 係如上所定義)以及醛類化合物進行反應。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該烴溶劑係選自脂肪族烴溶劑、芳香族烴溶劑、及液態烯烴化合物所構成之組群之一者。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中，該烴溶劑為芳香

族烴溶劑。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中，該芳香族烴溶劑為甲苯。
5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中，該芳香族烴溶劑為二甲苯。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中， R_1 為第三丁基。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中， R_2 為伸烷基。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中，該伸烷基為伸甲基。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該醛類化合物為聚甲醛。