

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6954898号
(P6954898)

(45) 発行日 令和3年10月27日(2021.10.27)

(24) 登録日 令和3年10月4日(2021.10.4)

(51) Int.Cl. F I
 C O 8 G 59/24 (2006.01) C O 8 G 59/24
 C O 7 D 493/04 (2006.01) C O 7 D 493/04

請求項の数 16 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2018-521766 (P2018-521766)	(73) 特許権者	000004444
(86) (22) 出願日	平成29年6月8日 (2017.6.8)		E N E O S 株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/021245		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02017/213205	(74) 代理人	100091982
(87) 国際公開日	平成29年12月14日 (2017.12.14)		弁理士 永井 浩之
審査請求日	令和1年11月19日 (2019.11.19)	(74) 代理人	100091487
(31) 優先権主張番号	特願2016-116585 (P2016-116585)		弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成28年6月10日 (2016.6.10)	(74) 代理人	100082991
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 佐藤 泰和
(31) 優先権主張番号	特願2016-206394 (P2016-206394)	(74) 代理人	100105153
(32) 優先日	平成28年10月20日 (2016.10.20)		弁理士 朝倉 悟
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	高田 翔平
			東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エネルギー株式会社内

最終頁に続く

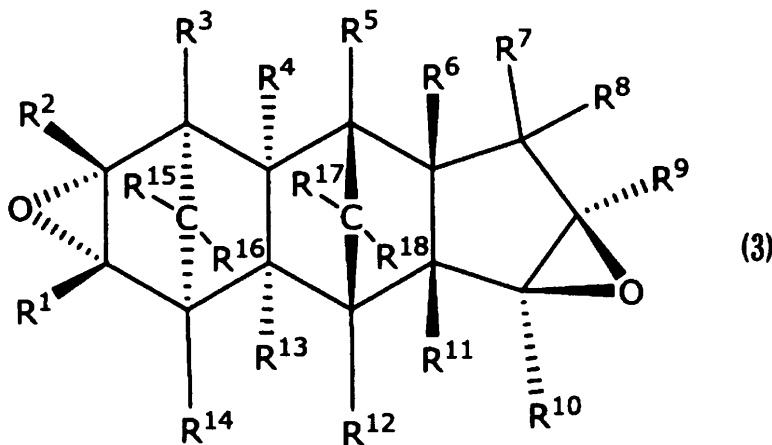
(54) 【発明の名称】 エポキシ化合物、これを含む硬化性組成物および硬化性組成物を硬化させた硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(3)：

【化1】



(式中、R¹乃至R¹⁸はそれぞれ独立して、水素、炭素数1~10のアルキル基および炭素数1~10のアルコキシ基からなる群より選択される。)で表される、エポキシ化合物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のエポキシ化合物と、熱カチオン重合開始剤、酸無水物系硬化剤および硬化促進剤、並びに光カチオン重合開始剤からなる群より選択される 1 種とを含んでなる、硬化性組成物。

【請求項 3】

前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルからなる群より選択される 1 種または 2 種以上をさらに含む、請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記熱カチオン重合開始剤が、芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤、芳香族ヨードニウム塩系の熱カチオン重合開始剤およびアルミニウム錯体系の熱カチオン重合開始剤からなる群から選択される、請求項 2 または 3 に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 5】

前記熱カチオン重合開始剤が、芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤である、請求項 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記熱カチオン重合開始剤の含有量が、前記硬化性組成物が、前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物およびビニルエーテルのいずれも含まない場合は、前記硬化性組成物に含まれる請求項 1 に記載のエポキシ化合物の 100 質量部に対し、0.1 ~ 1.5 質量部であり、前記硬化性組成物が、前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルからなる群より選択される 1 種または 2 種以上を含む場合は、前記硬化性組成物に含まれる請求項 1 に記載のエポキシ化合物、前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルの総量 100 質量部に対して、0.1 ~ 1.5 質量部である、請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 7】

前記酸無水物系硬化剤の含有量が、前記硬化性組成物が、前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物を含まない場合は、前記硬化性組成物に含まれる請求項 1 に記載のエポキシ化合物のエポキシ当量 1 当量に対して、0.6 ~ 1.2 当量であり、前記硬化性組成物が、前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物を含む場合は、前記硬化性組成物に含まれる請求項 1 に記載のエポキシ化合物、および前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物からなるエポキシ化合物の混合物のエポキシ当量 1 当量に対して、0.6 ~ 1.2 当量である、請求項 3 に記載の硬化性組成物。

30

【請求項 8】

前記硬化促進剤の含有量が、前記硬化性組成物が、前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物を含まない場合は、前記硬化性組成物に含まれる請求項 1 に記載のエポキシ化合物の 100 質量部に対して、0.1 ~ 1.0 質量部であり、前記硬化性組成物が、前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物を含む場合は、前記硬化性組成物に含まれる請求項 1 に記載のエポキシ化合物、および前記式 (3) で表される化合物以外のエポキシ化合物の総量 100 質量部に対して、0.1 ~ 1.0 質量部である、請求項 3 または 7 に記載の硬化性組成物。

40

【請求項 9】

前記硬化促進剤が、イミダゾール系の硬化促進剤である、請求項 2、7 または 8 に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のエポキシ化合物の含有量が、10 ~ 99 質量%である、請求項 4 ~ 9 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

前記光カチオン重合開始剤が、芳香族スルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤である、請求項 2 または 3 に記載の硬化性組成物。

50

【請求項 1 2】

前記光カチオン重合開始剤の含有量が、前記硬化性組成物が、前記式(3)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物およびビニルエーテルのいずれも含まない場合は、前記硬化性組成物に含まれる請求項1に記載のエポキシ化合物の100質量部に対して、0.1~20質量部であり、前記硬化性組成物が、前記式(3)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルからなる群より選択される1種または2種以上を含む場合は、前記硬化性組成物に含まれる請求項1に記載のエポキシ化合物、前記式(3)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物およびビニルエーテルの総量100質量部に対して、0.1~20質量部である、請求項3または11に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 1 3】

請求項1に記載のエポキシ化合物の含有量が、1~50質量%である、請求項11または12に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 4】

前記式(3)で表される化合物以外のエポキシ化合物が、グリシジルエーテル型エポキシド、グリシジルエステル型エポキシド、および脂環式エポキシドからなる群から選択される、請求項3~13のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 5】

請求項2~14のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化させる工程を含む、硬化物の製造方法。

20

【請求項 1 6】

請求項2~14のいずれか一項に記載の硬化性組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】**【関連出願の参照】****【0001】**

本特許出願は、先に出願された日本国における特許出願である特願2016-116585号(出願日:2016年6月10日)、特願2016-206394号(出願日:2016年10月20日)に基づく優先権の主張を伴うものである。この先の特許出願における全開示内容は、引用することにより本明細書の一部とされる。

【技術分野】

30

【0002】

本発明は、エポキシ化合物、これを含む硬化性組成物および硬化性組成物を硬化させた硬化物に関する。

【背景技術】**【0003】**

半導体素子や有機薄膜素子(例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子や有機薄膜太陽電池素子)の表面保護膜、層間絶縁体、プリント配向基板用保護絶縁膜および繊維強化複合材料等の材料として、エポキシ化合物を含む硬化性組成物が用いられている。これらエポキシ化合物の中でも、耐熱性等が優れる硬化物が得られるものとして芳香環を有するエポキシ化合物が使用されていた。

40

【0004】

しかし、上記したような用途においては、芳香環を有する化合物は、一般的に電子密度が高いため誘電率が高く、電子材料分野での不具合があった。また、着色等の問題により樹脂の光透過率が低くなるなどの問題があった。そのため、近年は芳香環を有しない脂環式のジアミン化合物が注目されている。また、上記したような用途に用いられる硬化性組成物には、高い耐湿性および耐熱性を有する硬化物が得られるものであることが要求される。

【0005】

エポキシ化合物の中でも、耐熱性等に優れる硬化物が得られるものとして脂環骨格を有するエポキシ化合物が知られている。例えば、特許文献1には、耐熱性等に優れた樹脂を

50

得ることのできる特定の構造を有する脂環骨格を有するエポキシ化合物が開示されている。

【0006】

また、これらエポキシ化合物のなかでも、耐熱性や透明性等が優れる硬化物が得られるものとして分子内に2個以上の脂環骨格を有するエポキシ化合物が知られている。例えば、特許文献2には、ジシクロペンタジエンジエポキシドまたはトリシクロペンタジエンジエポキシドを含む硬化性組成物が開示されている。また、特許文献3には、ジエポキシピシクロヘキシル化合物を含む硬化性組成物が開示されている。しかしながら、特許文献2および3などにおいて提案されている脂環骨格を有するエポキシ化合物は、硬化物の耐熱性や硬化時の重量減少等の観点において、更なる改善の余地があった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭49-126658号公報

【特許文献2】特開2004-143362号公報

【特許文献3】特開2008-31424号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、今般、特許文献2および3等において開示される硬化性組成物は、その硬化物の耐熱性が未だ十分ではなく、更なる改善の余地があることを知見した。

20

また、特定の構造を有する1種以上の立体異性体を含んでなるエポキシ化合物の組成物において、この立体異性体由来するピーク面積の総和に対して、最大ピークのピーク面積の割合を90%以上とすることにより、この組成物を含む硬化性組成物を硬化させた硬化物の耐熱性を飛躍的に向上させることができるという知見を得た。さらに、該最大ピークに対応する立体異性体の特定の立体構造を解明した。

本発明はかかる知見に基づくものであり、本発明の解決しようとする課題は、硬化物の耐熱性をより顕著に向上させることのできる組成物若しくは特定の立体構造を持つエポキシ化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

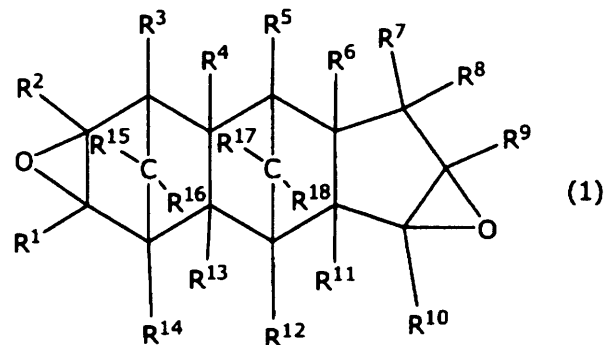
30

【0009】

すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

[1] 下記式(1)：

【化1】



40

(式中、 R^1 乃至 R^{18} はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。)

で表される化合物の立体異性体のうち、少なくとも1種以上を含んでなる組成物であって、

該組成物を下記分析条件にてガスクロマトグラフィー分析して得られるガスクロマトグ

50

ラムにおいて、該立体異性体に由来するピーク面積の総和に対して、最大ピークのピーク面積の割合が90%以上であることを特徴とする、組成物。

(分析条件)

カラム：HP-1 (アジレント・テクノロジー株式会社製)、長さ：60.0 m、内径：250 μm、膜厚：0.25 μm

液相：100%ジメチルポリシロキサン

キャリアガス：N₂

流速：1.3 mL / 分

試料注入口温度：140

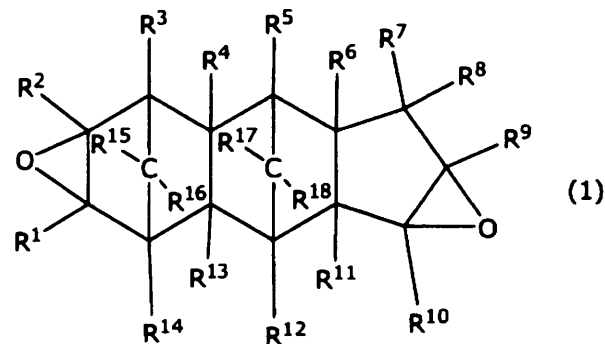
検出器温度：250

試料注入量：0.2 μL

昇温条件：80 (3分間)、80~150 (10 / 分)、150~250 (5 / 分)、250 (20分間)

[2] 下記式(1)：

【化2】



(式中、R¹乃至R¹⁸はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。)

で表される化合物の立体異性体のうち、少なくとも1種以上を含んでなる組成物であって

、
該組成物を下記分析条件にてガスクロマトグラフィー分析して得られるガスクロマトグラムにおいて、保持時間29.0~32.0分の範囲におけるピーク面積の総和に対して、該範囲における最大ピークのピーク面積の割合が90%以上であることを特徴とする、組成物。

(分析条件)

カラム：HP-1 (アジレント・テクノロジー株式会社製)、長さ：60.0 m、内径：250 μm、膜厚：0.25 μm

液相：100%ジメチルポリシロキサン

キャリアガス：N₂

流速：1.3 mL / 分

試料注入口温度：140

検出器温度：250

試料注入量：0.2 μL

昇温条件：80 (3分間)、80~150 (10 / 分)、150~250 (5 / 分)、250 (20分間)

[3] 前記式(1)で表される化合物が、下記式(2)：

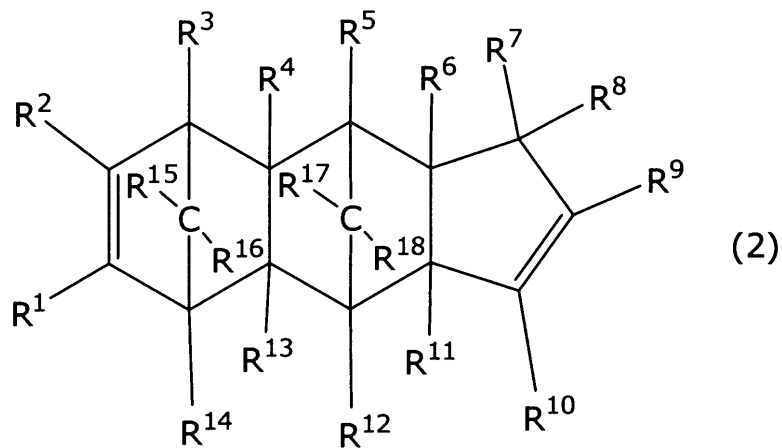
10

20

30

40

【化3】



10

(式中、 R^1 乃至 R^{18} はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。)

で表される化合物と、過酸との反応物である、[1]または[2]に記載の組成物。

[4] 前記最大ピークが、保持時間30.5分以降における前記立体異性体由来するピークの内1番目のピークである、[1]~[3]のいずれかに記載の組成物。

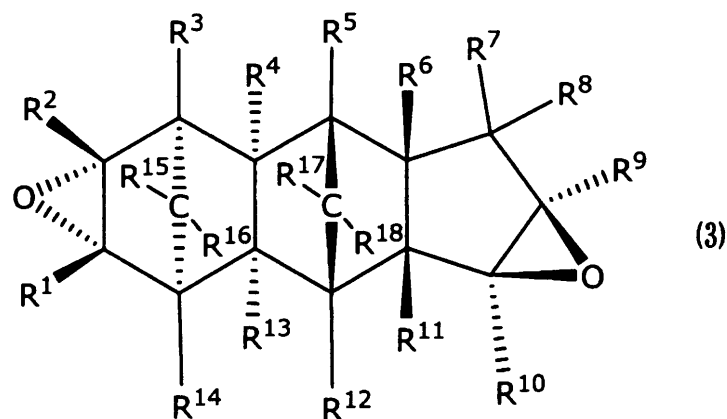
20

[5] 前記最大ピークが、保持時間29.0~32.0分の範囲におけるピークの内保持時間30.5分以降において1番目に生じるピークである、[1]~[3]のいずれかに記載の組成物。

[6] 前記 R^1 乃至 R^{18} は全て水素であり、前記最大ピークが、保持時間が30.3~30.9分の間存在するピークである、[1]~[5]のいずれかに記載の組成物。

[7] 前記最大ピークに対応する立体異性体が下記式(3)：

【化4】



30

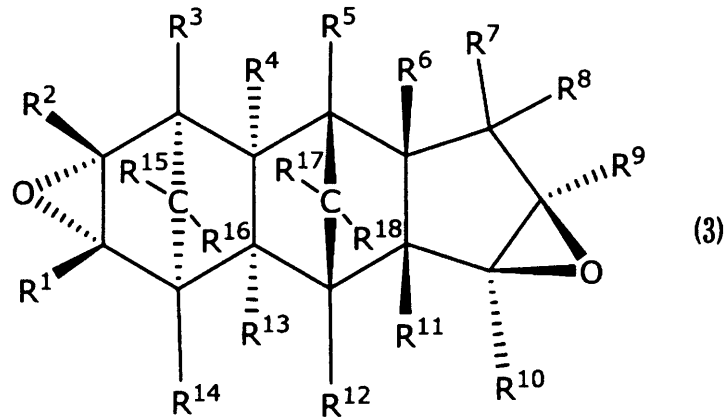
(式中、 R^1 乃至 R^{18} はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。)

により表される、[1]~[6]のいずれかに記載の組成物。

[8] 下記式(3)：

40

【化5】



(3)

10

(式中、 R^1 乃至 R^{18} はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。)

で表される、エポキシ化合物。

[9][1]～[7]のいずれかに記載の組成物若しくは[8]に記載のエポキシ化合物と、熱カチオン重合開始剤、酸無水物系硬化剤および硬化促進剤、並びに光カチオン重合開始剤からなる群より選択される1種とを含んでなる、硬化性組成物。

20

[10]前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルからなる群より選択される1種または2種以上をさらに含む、[9]に記載の硬化性組成物。

[11]前記熱カチオン重合開始剤が、芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤、芳香族ヨードニウム塩系の熱カチオン重合開始剤およびアルミニウム錯体系の熱カチオン重合開始剤からなる群から選択される、[9]または[10]に記載の硬化性組成物。

[12]前記熱カチオン重合開始剤が、芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤である、[11]に記載の硬化性組成物。

30

[13]前記熱カチオン重合開始剤の含有量が、前記硬化性組成物が、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物およびビニルエーテルのいずれも含まない場合は、前記硬化性組成物に含まれる[1]～[7]のいずれかに記載の組成物若しくは[8]に記載のエポキシ化合物の100質量部に対し、0.1～15質量部であり、前記硬化性組成物が、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルからなる群より選択される1種または2種以上を含む場合は、前記硬化性組成物に含まれる[1]～[7]のいずれかに記載の組成物若しくは[8]に記載のエポキシ化合物、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルの総量100質量部に対して、0.1～15質量部である、[10]～[12]のいずれかに記載の硬化性組成物。

40

[14]前記酸無水物系硬化剤の含有量が、前記硬化性組成物が、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を含まない場合は、前記硬化性組成物に含まれる[1]～[7]のいずれかに記載の組成物若しくは[8]に記載のエポキシ化合物のエポキシ当量1当量に対して、0.6～1.2当量であり、前記硬化性組成物が、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を含む場合は、前記硬化性組成物に含まれる[1]～[7]のいずれかに記載の組成物若しくは[8]に記載のエポキシ化合物、および該前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物からなるエポキシ化合物の混合物のエポキシ当量1当量に対して、0.6～1.2当量である、[10]に記載の硬化性組成物。

[15]前記硬化促進剤の含有量が、前記硬化性組成物が、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を含まない場合は、前記硬化性組成物に含まれる[1]～[7]

50

のいずれかに記載の組成物若しくは〔 8 〕に記載のエポキシ化合物の 100 質量部に対して、0.1 ~ 10 質量部であり、前記硬化性組成物が、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を含む場合は、前記硬化性組成物に含まれる〔 1 〕~〔 7 〕のいずれかに記載の組成物若しくは〔 8 〕に記載のエポキシ化合物、および該前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物の総量 100 質量部に対して、0.1 ~ 10 質量部である、〔 10 〕または〔 14 〕に記載の硬化性組成物。

〔 16 〕前記硬化促進剤が、イミダゾール系の硬化促進剤である、〔 9 〕、〔 14 〕または〔 15 〕に記載の硬化性組成物。

〔 17 〕〔 1 〕~〔 7 〕のいずれかに記載の組成物若しくは〔 8 〕に記載のエポキシ化合物の含有量が、10 ~ 99 質量%である、〔 11 〕~〔 16 〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

10

〔 18 〕前記光カチオン重合開始剤が、芳香族スルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤である、〔 9 〕または〔 10 〕に記載の硬化性組成物。

〔 19 〕前記光カチオン重合開始剤の含有量が、前記硬化性組成物が、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物およびビニルエーテルのいずれも含まない場合は、前記硬化性組成物に含まれる〔 1 〕~〔 7 〕のいずれかに記載の組成物若しくは〔 8 〕に記載のエポキシ化合物の 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部であり、前記硬化性組成物が、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルからなる群より選択される 1 種または 2 種以上を含む場合は、前記硬化性組成物に含まれる〔 1 〕~〔 7 〕のいずれかに記載の組成物若しくは〔 8 〕に記載のエポキシ化合物、前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物およびビニルエーテルの総量 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部である、〔 10 〕または〔 18 〕に記載の硬化性組成物。

20

〔 20 〕〔 1 〕~〔 7 〕のいずれかに記載の組成物若しくは〔 8 〕に記載のエポキシ化合物の含有量が、1 ~ 50 質量%である、〔 18 〕または〔 19 〕に記載の硬化性組成物。

〔 21 〕前記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物が、グリシジルエーテル型エポキシド、グリシジルエステル型エポキシド、および脂環式エポキシドからなる群から選択される、〔 10 〕~〔 20 〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔 22 〕〔 9 〕~〔 21 〕のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させる工程を含む、硬化物の製造方法。

30

〔 23 〕〔 9 〕~〔 21 〕のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高い耐熱性を有する硬化物の作製が可能な組成物若しくはエポキシ化合物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】図 1 は、調製例 1 で調製した組成物(A-1)のガスクロマトグラフを表す。

【図 2】図 2 は、調製例 2 で調製した組成物(A-2)のガスクロマトグラフを表す。

【図 3】図 3 は、調製例 3 で調製した組成物(A-3)のガスクロマトグラフを表す。

40

【図 4】図 4 は、調製例 4 で調製した組成物(A-4)のガスクロマトグラフを表す。

【図 5】図 5 は、調製例 4 で調製した組成物(A-4)の ^1H NMR ピークチャートを表す。

【図 6】図 6 は、調製例 4 で調製した組成物(A-4)の ^{13}C NMR ピークチャートを表す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

1. 定義

本明細書において、配合を示す「部」、「%」等は特に断らない限り質量基準である。

本明細書において、エポキシ当量とは、1 当量のエポキシ基を含むエポキシ化合物の質

50

量で定義される。ここで、 m 種 (m は2以上の整数である)のエポキシ化合物からなる混合物の場合、その混合物のエポキシ当量は、

【数1】

$$\text{エポキシ化合物の混合物のエポキシ当量} = \frac{\sum_{n=1}^m \text{エポキシ化合物}n\text{の質量}}{\sum_{n=1}^m \frac{\text{エポキシ化合物}n\text{の質量}}{\text{エポキシ化合物}n\text{のエポキシ当量}}} \quad 10$$

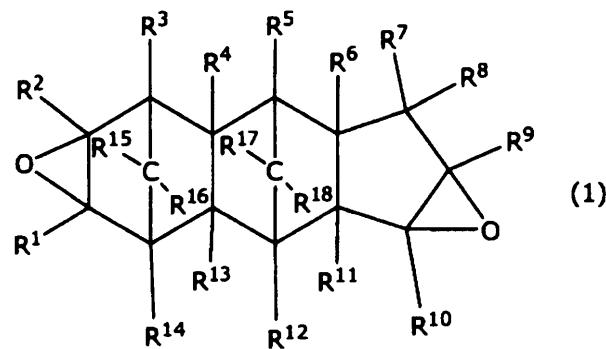
で表される。エポキシ化合物のエポキシ当量は、JIS K 7236 に準じて測定することができる。

【0013】

2. エポキシ化合物の立体異性体を含んでなる組成物

本発明の組成物は、下記式(1)で表される化合物の立体異性体のうち、少なくとも1種以上を含んでなる組成物であって、該組成物を下記分析条件にてガスクロマトグラフィー分析して得られるガスクロマトグラムにおいて、該立体異性体由来するピーク面積の総和に対して、最大ピークのピーク面積の割合が90%以上であることを特徴とする。また、本発明の組成物は、下記式(1)で表される化合物の立体異性体のうち、少なくとも1種以上を含んでなる組成物であって、該組成物を下記分析条件にてガスクロマトグラフィー分析して得られるガスクロマトグラムにおいて、保持時間29.0~32.0分の範囲におけるピーク面積の総和に対して、該範囲における最大ピークのピーク面積の割合が90%以上であることを特徴とする。

【化6】



(式中、 R^1 乃至 R^{18} はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。)

(分析条件)

カラム：HP-1 (アジレント・テクノロジー株式会社製)、長さ：60.0 m、内径：250 μ m、膜厚：0.25 μ m

液相：100%ジメチルポリシロキサン

キャリアガス： N_2

流速：1.3 mL/分

試料注入口温度：140

検出器温度：250

試料注入量：0.2 μL

昇温条件：80（3分間）、80～150（10 /分）、150～250（5 /分）、250（20分間）

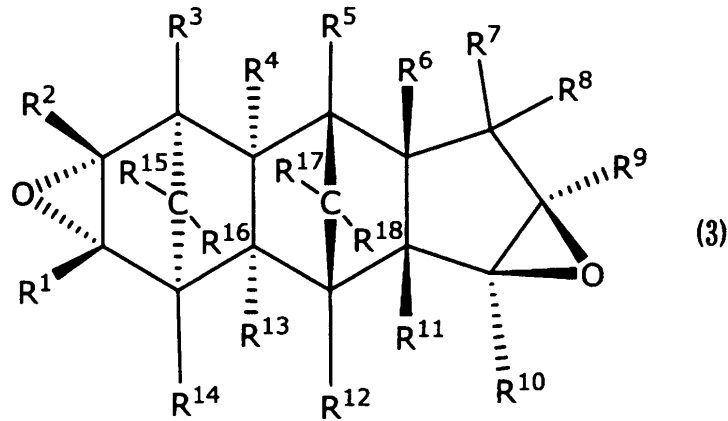
【0014】

本発明の組成物は、上記式（1）で表される化合物の立体異性体のうち、少なくとも1種以上を含む。

【0015】

本発明のエポキシ化合物は、下記式（3）：

【化7】



（式中、 R^1 乃至 R^{18} はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。）

で表されることを特徴とする。

【0016】

本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物において、上記式（1）若しくは上記式（3）における、 R^1 乃至 R^{18} はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。これらの中でも、水素であることが特に好ましい。前記アルキル基が有する炭素数は、1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。また、直鎖状のアルキル基であっても、分岐鎖状のアルキル基であってもよい。前記アルコキシ基が有する炭素数は、1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。特に好ましくは R^1 乃至 R^{18} は全て水素である。

【0017】

本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物と、熱カチオン重合開始剤とを含む硬化性組成物、または、本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物と、酸無水物系硬化剤と、硬化促進剤とを含む硬化性組成物の場合、当該硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物は、エポキシ当量が、85～600 g/eqであることが好ましく、90～600 g/eqであることが好ましく、85～300 g/eqであることがより好ましく、90～300 g/eqであることがより好ましく、90～200 g/eqであることがさらに好ましい。また、本発明の硬化性組成物中に、後述するような他の化合物が含まれてもよいが、硬化物の耐熱性および/または硬化の際の重量減少の低減という観点からは、本発明の硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物の含有量は、10～99質量%であることが好ましく、10～80質量%であることが好ましく、15～99質量%であることがより好ましく、15～60質量%であることがより好ましい。

【0018】

本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物と、光カチオン重合開始剤とを含む硬化性組成物の場合、当該硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキ

10

20

30

40

50

シ化合物は、エポキシ当量が、85～600 g / eqであることが好ましく、85～300 g / eqであることがより好ましく、85～200 g / eqであることがさらに好ましい。本発明の硬化性組成物中に、後述するような他の化合物が含まれてもよいが、硬化物の耐熱性という観点からは、本発明の硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物の含有量は、1～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

【0019】

本発明の組成物は、上記分析条件にてガスクロマトグラフィー分析して得られるガスクロマトグラムにおいて、該組成物に含まれる上記式(1)の化合物の立体異性体由来するピーク面積の総和に対して、最大ピークのピーク面積の割合が90%以上である。好ましくは、91%以上であり、95%以上であり、97%以上であり、または99%以上である。

10

また、この最大ピークは、保持時間が30.3～30.9分である該組成物に含まれる上記式(1)で表される化合物の立体異性体由来するものであることが好ましく、保持時間が30.5～30.8分である該組成物に含まれる上記式(1)で表される化合物の立体異性体由来するものであることが好ましい。

【0020】

本発明の組成物は、上記分析条件にてガスクロマトグラフィー分析して得られるガスクロマトグラムにおいて、保持時間29.0～32.0分の範囲におけるピーク面積の総和に対して、該範囲における最大ピークのピーク面積の割合が90%以上である。好ましくは、91%以上であり、95%以上であり、97%以上であり、または99%以上である。

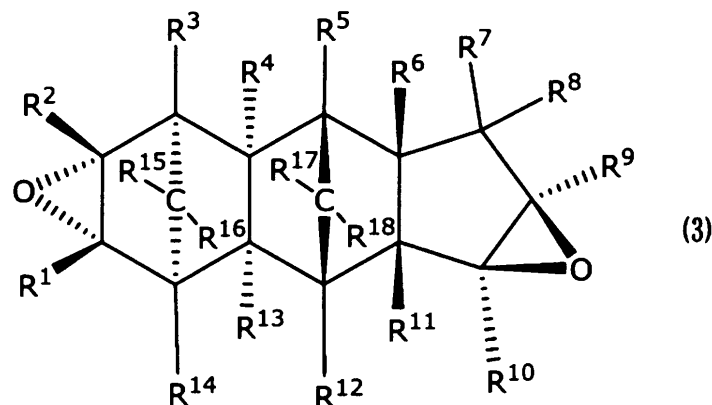
20

また、この最大ピークは、保持時間が30.3～30.9分の間に存在するものであることが好ましく、保持時間が30.5～30.8分での間に存在するものであることが好ましい。

【0021】

本発明の組成物は、前記最大ピークに対応する立体異性体が下記式(3)により表されるものであることが好ましい。

【化8】



30

(式中、R¹乃至R¹⁸はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。)

なお、上記式(3)中におけるR¹乃至R¹⁸は上記式(1)において記載した通りである。

【0022】

下記分析条件に示されるように、クロマトグラフィー分析に使用するカラムは、例えば、アジレント・テクノロジー株式会社製のAgilent 19091Z-436E等を使用することができる。

40

50

(分析条件)

測定機器：アジレント・テクノロジー株式会社製 Agilent 6850 シリーズ

カラム：HP-1 (アジレント・テクノロジー株式会社製)、長さ：60.0 m、内径：250 μm、膜厚：0.25 μm

液相：100%ジメチルポリシロキサン

キャリアガス：N₂

流速：1.3 mL/分

試料注入口温度：140

検出器温度：250

試料注入量：0.2 μL

昇温条件：80 (3分間)、80~150 (10 /分)、150~250 (5 /分)、250 (20分間)

【0023】

また、本発明の組成物における最大ピークは、保持時間30.5分以降におけるエポキシ化合物に含まれる全ての立体異性体由来するピークの中で、1番目に現れることが好ましい。

【0024】

また、本発明の組成物における最大ピークは、保持時間29.0~32.0分の範囲におけるピークの中の保持時間30.5分以降において1番目に生じるピークであることが好ましい。

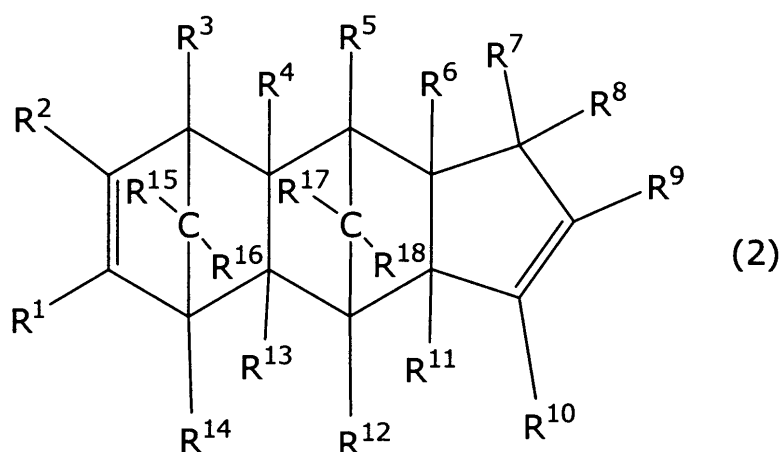
【0025】

本発明の組成物においては、上記式(1)における、R¹乃至R¹⁸は全て水素であり、前記最大ピークが、保持時間が30.3~30.9分の間に存在するピークであることが好ましい。

【0026】

本発明においては、上記式(1)で表される化合物は、下記式(2)で表される化合物と、過酸との反応物であることが好ましい。

【化9】



(式中、R¹乃至R¹⁸はそれぞれ独立して、水素、アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される。)

なお、上記式(2)中におけるR¹乃至R¹⁸は上記式(1)において記載した通りである。

【0027】

一つの実施態様において、上記式(1)で表される化合物は、上記式(2)で表される化合物と、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸等の過酸とを反応させることにより、合成す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0028】

一つの実施形態において、上記式(2)を満たす化合物は、シクロペンタジエンとジシクロペンタジエンとをディールズアルダー反応させることにより合成することができる。

【0029】

本発明の組成物においては、さらに、晶析精製することにより、該組成物に含まれる立体異性体に由来する最大ピークのピーク面積の割合を増加させることができる。

【0030】

本発明の組成物においては、さらに、晶析精製することにより、上記分析条件にてガスクロマトグラフィー分析して得られるガスクロマトグラムにおいて、保持時間29.0～32.0分の範囲における最大ピークのピーク面積の割合を増加させることができる。

【0031】

3. 硬化性組成物

本発明の硬化性組成物は、本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物と、熱カチオン重合開始剤、酸無水物系硬化剤および硬化促進剤、並びに光カチオン重合開始剤からなる群より選択される1種とを含むことを特徴とする。

【0032】

(1) 熱カチオン重合開始剤

本発明の硬化性組成物に含まれるカチオン重合開始剤としては、熱カチオン重合開始剤(熱エネルギーによりカチオン活性種を発生させる開始剤)および光カチオン重合開始剤(光や電子線の照射によりカチオン活性種を発生させる開始剤)が挙げられる。本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物と、熱カチオン重合開始剤とを組み合わせることにより、硬化物の耐熱性をより一層向上させることができると共に、硬化の際に生じる重量減少を低減することができる。さらに、硬化物の透明性を向上させることができる。

【0033】

熱カチオン重合開始剤としては、例えば、(i)芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤、(ii)ホスホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤、(iii)4級アンモニウム塩系の熱カチオン重合開始剤、(iv)アルミニウム錯体系の熱カチオン重合開始剤、(v)芳香族ヨードニウム塩系の熱カチオン重合開始剤、(vi)芳香族ジアソニウム塩系の熱カチオン重合開始剤、および(vii)ピリニジウム系の熱カチオン重合開始剤等が挙げられる。

【0034】

芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤としては、(2-エトキシ-1-メチル-2-オキソエチル)メチル-2-ナフタレニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(メトキシカルボニルオキシ)フェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシフェニル(o-メチルベンジル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシフェニル(-ナフチルメチル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートなどのヘキサフルオロアンチモネート塩、(2-エトキシ-1-メチル-2-オキソエチル)メチル-2-ナフタレニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-ヒドロキシフェニル(o-メチルベンジル)メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-ヒドロキシフェニル(-ナフチルメチル)メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4

10

20

30

40

50

- (フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェートなどのヘキサフルオロホスフェート塩、4-ヒドロキシフェニル(o-メチルベンジル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートなどのヘキサフルオロアルセネート塩、(2-エトキシ-1-メチル-2-オキソエチル)メチル-2-ナフタレニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-ヒドロキシフェニル(o-メチルベンジル)メチルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビステトラフルオロボレートなどのテトラフルオロボレート塩、4-ヒドロキシフェニル(o-メチルベンジル)メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩などのトリフルオロメタンスルホン酸塩、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩などのトリフルオロメタンスルホン酸塩、4-ヒドロキシフェニル(-ナフチルメチル)メチルスルホニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミドなどのビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド塩、(2-エトキシ-1-メチル-2-オキソエチル)メチル-2-ナフタレニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-(メトキシカルボニルオキシ)フェニルベンジルメチルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-ヒドロキシフェニル(o-メチルベンジル)メチルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-ヒドロキシフェニル(-ナフチルメチル)メチルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート塩等が挙げられる。

【0035】

(ii)ホスホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤としては、エチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0036】

(iii)4級アンモニウム塩系の熱カチオン重合開始剤としては、N,N-ジメチル-N-ベンジルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート、N,N-ジエチル-N-ベンジルアニリニウムテトラフルオロボレート、N,N-ジメチル-N-ベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N,N-ジエチル-N-ベンジルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸、N,N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N,N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N,N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)トリイジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N,N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)トリイジニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0037】

10

20

30

40

50

(i v) アルミニウム錯体系の熱カチオン重合開始剤としては、アルミニウムのカルボン酸塩、アルミニウムアルコキシド、塩化アルミニウム、アルミニウム(アルコキシド)アセト酢酸キレート、アセトアセトナトアルミニウム、エチルアセトアセタトアルミニウム等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

(v) 芳香族ヨードニウム塩系の熱カチオン重合開始剤としては、フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

(v i) 芳香族ジアゾニウム塩系の熱カチオン重合開始剤としては、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレートおよびフェニルジアゾニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

(v i i) ピリジニウム系の熱カチオン重合開始剤としては、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

これら熱カチオン重合開始剤は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 4 2 】

これらの中でも、芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤がより好ましく、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のモノアリアル系の熱カチオン重合開始剤が特に好ましい。これらの特定の熱カチオン重合開始剤を、本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物と組み合わせることにより、硬化物の耐熱性をより一層向上させることができると共に、硬化の際に生じる重量減少をさらに低減することができる。さらに、硬化物の透明性も向上させることができる。

【 0 0 4 3 】

本発明の硬化性組成物における熱カチオン重合開始剤の含有量は、硬化性組成物が、後述する上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、後述するオキセタン化合物および後述するビニルエーテルのいずれも含まない場合は、硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物の100質量部に対し、0.1~15質量部であることが好ましく、0.3~7質量部であることがより好ましい。また、硬化性組成

10

20

30

40

50

物が、上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルからなる群より選択される1種または2種以上を含む場合は、本発明の硬化性組成物における熱カチオン重合開始剤の含有量は、硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物、上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物およびビニルエーテルの総量100質量部に対して、0.1~1.5質量部であることが好ましく、0.3~7質量部であることがより好ましい。熱カチオン重合開始剤の含有量を上記数値範囲とすることにより、硬化物の耐熱性をより一層向上させることができる。また、硬化の際の重量減少をより低減させることができる。さらに、硬化物の透明性をより向上させることができる。

【0044】

本発明の硬化性組成物に含まれる熱カチオン重合開始剤は、芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤、芳香族ヨードニウム塩系の熱カチオン重合開始剤およびアルミニウム錯体系の熱カチオン重合開始剤からなる群から選択されるものであることがより好ましい。また、本発明の硬化性組成物に含まれる熱カチオン重合開始剤は、芳香族スルホニウム塩系の熱カチオン重合開始剤であることがさらに好ましい。

【0045】

(2) 酸無水物系硬化剤

本発明の硬化性組成物に含まれる酸無水物系硬化剤としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、メチルプテニルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサントリカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、オクテニルコハク酸無水物、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、アルキルスチレン-無水マレイン酸共重合体、クロレンド酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ポリアジピン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物、ポリ(フェニルヘキサデカン二酸)無水物、ヘット酸無水物、ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0046】

これらの中でも、本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物と組み合わせることにより、硬化物の耐熱性および透明性を一層向上させることができることから、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。本発明の硬化性組成物は、上記した酸無水物系硬化剤を1種または2種以上含むことができる。

【0047】

硬化物の耐熱性という観点からは、本発明の硬化性組成物における酸無水物系硬化剤の含有量は、硬化性組成物が、後述する上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を含まない場合は、硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物のエポキシ当量1当量に対して、0.5~1.5当量であることが好ましく、0.6~1.2当量であることがより好ましく、0.8~1.2当量であることがさらに好ましい。また、硬化性組成物が、上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を含む場合は、本発明の硬化性組成物における酸無水物系硬化剤の含有量は、硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物、および該上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物からなるエポキシ化合物の混合物のエポキシ当量1当量に対して、0.5~1.5当量であることが好ましく、0.6~1.2当量であることがより好ましく、0.8~1.2当量であることがさらに好ましい。

【0048】

(3) 酸無水物系硬化剤以外の硬化剤

本発明の硬化性組成物に含有させることができる硬化剤としては、酸無水物系硬化剤以外にも、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤および潜在性硬化剤等が挙げられる。

【0049】

アミン系硬化剤としては、ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシブチレンジアミン、ポリオキシペンチレンジアミン、ポリオキシエチレントリアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、ポリオキシブチレントリアミン、ポリオキシペンチレントリアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、m-キシレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、イソフォロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ノルボルナンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、N-アミノエチルピペラジン等が挙げられる。

10

【0050】

フェノール系硬化剤としては、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、テルペン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック、ビスフェノールFノボラック、ビスフェノールSノボラック、ビスフェノールAPノボラック、ビスフェノールCノボラック、ビスフェノールEノボラック、ビスフェノールZノボラック、ビフェノールノボラック、テトラメチルビスフェノールAノボラック、ジメチルビスフェノールAノボラック、テトラメチルビスフェノールFノボラック、ジメチルビスフェノールFノボラック、テトラメチルビスフェノールSノボラック、ジメチルビスフェノールSノボラック、テトラメチル-4,4'-ビフェノールノボラック、トリスヒドロキシフェニルメタンノボラック、レゾルシノールノボラック、ヒドロキノンノボラック、ピロガロールノボラック、ジイソプロピリデンノボラック、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレンノボラック、フェノール化ポリブタジエンノボラック、フェノールノボラック、クレゾール類ノボラック、エチルフェノール類ノボラック、ブチルフェノール類ノボラック、オクチルフェノール類ノボラック、ナフトール類ノボラック等が挙げられる。

20

【0051】

潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、ケチミン、イミダゾール化合物、ジヒドラジド化合物、アミンアダクト系潜在性硬化剤等が挙げられる。本発明の硬化性組成物は、上記したような硬化剤を1種または2種以上含んでもよい。

30

【0052】

本発明の硬化性組成物の好ましい実施態様においては、硬化剤が、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤および潜在性硬化剤からなる群より選択される1以上の硬化剤である。

【0053】

(4) 硬化促進剤

本発明の硬化性組成物に含まれる硬化促進剤としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリフェニルベンジルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムジエチルホスホロジチオエート、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムベンゾトリアゾレート、テトラ-n-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイド、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート、メチルトリ-n-ブチルホスホニウムジメチルホスフェート、n-ブチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニル

40

50

ホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類とその第四級塩、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 - メチルイミダゾリル - (1)]エチル - s - トリアジン、2 - フェニルイミダゾリン、2, 3 - ジヒドロ - 1H - ピロロ [1, 2 - a] ベンズイミダゾール等のイミダゾール類、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラブチルアンモニウムブロミド等の3級アミンとその第四級塩、1, 8 - ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン - 7、1, 5 - ジアザビシクロ (4, 3, 0) ノネン - 5等の超強塩基性の有機化合物、オクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫等の有機カルボン酸金属塩、ベンゾイルアセトン亜鉛キレート、ジベンゾイルメタン亜鉛キレートおよびアセト酢酸エチル亜鉛キレート等の金属 - 有機キレート化合物、テトラ - n - ブチルスルホニウム - o, o - ジエチルホスホロジチオネート、等が挙げられる。

10

【0054】

これらの中でも、本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物と組み合わせることにより、硬化物の耐熱性を一層向上させることができるため、イミダゾール系の硬化促進剤が特に好ましい。

【0055】

本発明の硬化性組成物は、上記したような硬化促進剤を1種または2種以上含んでもよい。

20

【0056】

硬化物の耐熱性という観点から、本発明の硬化性組成物における硬化促進剤の含有量は、硬化性組成物が、後述する上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を含まない場合は、硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物の100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましく、0.2~8質量部であることがより好ましく、0.5~6質量部であることがさらに好ましい。また、硬化性組成物が、上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を含む場合は、本発明の硬化性組成物における硬化促進剤の含有量は、硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物、および該上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物の総量100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましく、0.2

30

【0057】

(5) 光カチオン重合開始剤

本発明の硬化性組成物に含まれる光カチオン重合開始剤は、可視光線、紫外線、X線、電子線のような活性エネルギー線の照射によって、カチオン種又はルイス酸を発生させ、カチオン重合性化合物の重合反応を開始するものである。本発明の硬化性組成物に含まれる光カチオン重合開始剤としては、例えば、オニウム塩やメタロセン錯体、鉄 - アレン錯体などの化合物を用いることができる。オニウム塩としては、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ホスホニウム塩および芳香族セレニウム塩などが用いられ、これらの対イオンとしては、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、および SbF_6^- などのアニオンが用いられる。これらの中でも、300nm以上の波長領域でも紫外線吸収特性を有することから、硬化性に優れ、良好な機械強度や接着強度を有する硬化物を与えることができるため、芳香族スルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤を使用することがより好ましい。また、本発明の硬化性組成物は、2種以上の光カチオン重合開始剤を含んでもよい。

40

【0058】

芳香族スルホニウム塩としては、ジフェニル - 4 - (フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4, 4' - ビス (ジフェニルスルホニオ)ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、4, 4' - ビス [ジ (- ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、

50

4, 4' - ビス〔ジ(- ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、7 - 〔ジ(p - トルイル)スルホニオ〕 - 2 - イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、7 - 〔ジ(p - トルイル)スルホニオ〕 - 2 - イソプロピルチオキサントンテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - フェニルカルボニル - 4' - ジフェニルスルホニオ - ジフェニルスルフィドヘキサフルオロホスフェート、4 - (p - tert - ブチルフェニルカルボニル) - 4' - ジフェニルスルホニオ - ジフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、4 - (p - tert - ブチルフェニルカルボニル) - 4' - ジ(p - トルイル)スルホニオ - ジフェニルスルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル - 4 - (フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス[4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、(4 - メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

10

【0059】

芳香族ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4 - ノニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(4 - メトキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

20

【0060】

芳香族ジアゾニウム塩としては、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート、4 - クロロベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

【0061】

芳香族ホスホニウム塩としては、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0062】

芳香族セレニウム塩としては、トリフェニルセレニウムヘキサフルオロホスフェート等

30

【0063】

鉄 - アレン錯体としては、キシレン - シクロペンタジエニル鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート、クメン - シクロペンタジエニル鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート、キシレン - シクロペンタジエニル鉄(II)トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メタナイド等が挙げられる。

【0064】

本発明の硬化性組成物における光カチオン重合開始剤の含有量は、硬化性組成物が、後述する上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、後述するオキセタン化合物、および後述するビニルエーテルのいずれも含まない場合は、硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物の100質量部に対し、0.1~20質量部であることが好ましく、0.3~15質量部であることがより好ましい。また、硬化性組成物が、上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルからなる群より選択される1種または2種以上を含む場合は、本発明の硬化性組成物における光カチオン重合開始剤の含有量は、硬化性組成物に含まれる本発明の組成物若しくは本発明のエポキシ化合物、上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテルの総量100質量部に対し、0.1~20質量部であることが好ましく、0.3~15質量部であることがより好ましい。光カチオン重合開始剤の含有量を上記数値範囲とすることにより、硬化物の耐熱性をより一層向上させることができる。また、硬化物の透明性をより向上させることができる。

40

50

【 0 0 6 5 】

(6) 上記式 (1) で表される化合物以外のエポキシ化合物

本発明の硬化性組成物は、用途に応じて上記式 (1) で表される化合物以外のエポキシ化合物 (本明細書において、「その他のエポキシ化合物」と呼称することがある) を含んでいてもよい。例えば、グリシジルエーテル型エポキシド、グリシジルエステル型エポキシド、グリシジルアミン型エポキシドおよび脂環式エポキシド等、並びにそれらのオリゴマーおよびポリマーが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

グリシジルエーテル型エポキシドとしては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル等の二価フェノールのグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス (ヒドロキシフェニル) メタントリグリシジルエーテル、テトラキス (ヒドロキシフェニル) エタンテトラグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル、キシリレン骨格含有フェノールノボラックグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラックグリシジルエーテル、ピフェニル骨格含有フェノールノボラックグリシジルエーテル、テルペン骨格含有フェノールノボラックグリシジルエーテル、ビスフェノール A ノボラックグリシジルエーテル、ビスフェノール F ノボラックグリシジルエーテル、ビスフェノール S ノボラックグリシジルエーテル、ビスフェノール A P ノボラックグリシジルエーテル、ビスフェノール C ノボラックグリシジルエーテル、ビスフェノール E ノボラックグリシジルエーテル、ビスフェノール Z ノボラックグリシジルエーテル、ピフェノールノボラックグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノール A ノボラックグリシジルエーテル、ジメチルビスフェノール A ノボラックグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノール F ノボラックグリシジルエーテル、ジメチルビスフェノール F ノボラックグリシジルエーテル、ジメチルビスフェノール S ノボラックグリシジルエーテル、テトラメチル - 4 , 4 ' - ビフェノールノボラックグリシジルエーテル、トリスヒドロキシフェニルメタンノボラックグリシジルエーテル、レゾルシノールノボラックグリシジルエーテル、ハイドロキノンノボラックグリシジルエーテル、ピロガロールノボラックグリシジルエーテル、ジイソプロピリデンノボラックグリシジルエーテル、1 , 1 - ジ - 4 - ヒドロキシフェニルフルオレンノボラックグリシジルエーテル、フェノール化ポリブタジエンノボラックグリシジルエーテル、エチルフェノールノボラックグリシジルエーテル、ブチルフェノールノボラックグリシジルエーテル、オクチルフェノールノボラックグリシジルエーテル、ナフトールノボラックグリシジルエーテル、水素化フェノールノボラックグリシジルエーテル等の多価フェノールのグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1 , 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメチロールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の二価アルコールのグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘキサグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

グリシジルエステル型エポキシドとしては、グリシジルメタクリレート、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、トリメット酸トリグリシジルエステル等のカルボン酸のグリシジルエステルやグリシジルエステル型のポリエポキシド

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

【0068】

グリシジルアミン型エポキシドとしては、N, N - ジグリシジルアニリン、N, N - ジグリシジルトルイジン、N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン、N, N, N', N' - テトラグリシジルジエチルジフェニルメタン等のグリシジル芳香族アミン、ビス(N, N - ジグリシジルアミノシクロヘキシル)メタン(N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの水素化物)、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 1, 3 - (ビスアミノメチル)シクロヘキサン(N, N, N', N' - テトラグリシジルキシリレンジアミンの水素化物)、トリスグリシジルメラミン、トリグリシジル - p

10

- アミノフェノール、N - グリシジル - 4 - グリシジルオキシピロリドン等のグリシジル複素環式アミン等が挙げられる。

【0069】

脂環式エポキシドとしては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス(2, 3 - エポキシシクロペンチル)エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル 3', 4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 1 - メチルシクロヘキシル 3, 4 - エポキシ - 1 - メチルヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 3 - メチルシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシ - 3 - メチルヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 5 - メチルシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシ - 5 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ)シクロヘキサン - メタジオキサン、メチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、(3, 3', 4, 4' - ジエポキシ)ビスシクロヘキシル、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノールの1, 2 - エポキシ - (2 - オキシラニル)シクロヘキサン付加物、テトラヒドロインデンジオキシド等が挙げられる。本発明の硬化性組成物は、上記したような上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物を1または2種以上含んでいてもよい。

20

【0070】

硬化物の耐熱性という観点からは、上記した上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物の含有量は、硬化性組成物に対して1~90質量%であることが好ましく、5~85質量%であることがより好ましい。

30

【0071】

一つの好ましい実施態様においては、本発明の硬化性組成物に含まれる上記式(1)で表される化合物以外のエポキシ化合物は、グリシジルエーテル型エポキシド、グリシジルエステル型エポキシドおよび脂環式エポキシドからなる群から選択されるものである。

【0072】

(7) 反応性希釈剤

本発明の硬化性組成物は、低粘度化のために、反応性希釈剤をさらに含んでいてもよい。反応性希釈剤としては、例えば、調製例5に記載された方法により製造されたモノエポキシ化合物、プチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、C12 - 13混合アルコールのグリシジルエーテル、1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン等が挙げられる。硬化性組成物は、上記したような反応性希釈剤を1種または2種以上含んでいてもよい。反応性希釈剤の混合比率は、反応性希釈剤を含む硬化性組成物が所望の粘度となるように、適宜調整すればよい。

40

【0073】

(8) オキセタン化合物

本発明の硬化性組成物は、オキセタン化合物を含んでいてもよい。オキセタン化合物としては、1, 4 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、

50

3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキシタン、3 - エチル - 3 - (フェノキシメチル)オキシタン、ジ[(3 - エチル - 3 - オキシタニル)メチル]エーテル、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシルオキシメチル)オキシタン、3 - エチル - 3 - (シクロヘキシルオキシメチル)オキシタン、フェノールノボラックオキシタン、1, 3 - ビス[(3 - エチルオキシタン - 3 - イル)]メトキシベンゼン、オキシタニルシルセスキオキサン、オキシタニルシリケート、ビス[1 - エチル(3 - オキシタニル)]メチルエーテル、4, 4' - ビス[(3 - エチル - 3 - オキシタニル)メトキシメチル]ビフェニル、4, 4' - ビス(3 - エチル - 3 - オキシタニルメトキシ)ビフェニル、エチレングリコール(3 - エチル - 3 - オキシタニルメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキシタニルメチル)エーテル、ビス(3 - エチル - 3 - オキシタニルメチル)ジフェノエート、トリメチロールプロパンプロパントリス(3 - エチル - 3 - オキシタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - エチル - 3 - オキシタニルメチル)エーテル、フェノールノボラック型オキシタン等が挙げられる。本発明の硬化性組成物は、上記したようなオキシタン化合物を1種または2種以上含んでいてもよい。

10

【0074】

硬化物の耐熱性という観点からは、本発明の硬化性組成物におけるオキシタン化合物の含有量は、1 ~ 90 質量%であることが好ましく、5 ~ 85 質量%であることがより好ましい。

【0075】

(9) ビニルエーテル化合物

20

本発明の硬化性組成物は、ビニルエーテル化合物を含んでいてもよい。ビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどの単官能ビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル、9 - ヒドロキシノニルビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールモノビニルエーテル、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、ペンタエリスリトールモノビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、トリシクロデカンジオールモノビニルエーテル、トリシクロデカンジメタノールモノビニルエーテル等の水酸基を有するビニルエーテル化合物およびアクリル酸2 - (2 - ビニロキシエトキシ)エチル、メタクリル酸2 - (2 - ビニロキシエトキシ)エチル等の異種の官能基を有するビニルエーテル等が挙げられる。本発明の硬化性組成物は、上記したようなビニルエーテル化合物を1種または2種以上含んでいてもよい。

30

40

【0076】

硬化物の耐熱性という観点からは、本発明の硬化性組成物におけるビニルエーテル化合物の含有量は、1 ~ 90 質量%であることが好ましく、5 ~ 85 質量%であることがより好ましい。

【0077】

(10) 水酸基を有する化合物

本発明の硬化性組成物は、水酸基を有する化合物をさらに含んでいてもよい。硬化性組成物が、水酸基を有する化合物を含むことにより、硬化反応を緩やかに進行させることができる。水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリ

50

コール、グリセリン等が挙げられる。本発明の硬化性組成物は、上記したような水酸基を有する化合物を1種または2種以上含んでいてもよい。

【0078】

硬化物の耐熱性という観点から、本発明の硬化性組成物における水酸基を有する化合物の含有量は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～8質量%であることがより好ましい。

【0079】

(11) その他の構成成分

本発明の硬化性組成物は、溶剤をさらに含んでいてもよい。溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、メタノールおよびエタノール等が挙げられる。

10

【0080】

本発明の硬化性組成物は、その特性を損なわない範囲において、各種添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、充填剤、シランカップリング剤、離型剤、着色剤、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤および可塑剤、消泡剤、光安定剤、顔料や染料等の着色剤、可塑剤、pH調整剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、耐候剤、帯電防止剤、糸摩擦低減剤、スリップ剤、イオン交換剤等が挙げられる。

【0081】

(12) 硬化性組成物の製造

本発明の硬化性組成物の製造においては、当業者に広く知られた技術常識に従い、硬化性組成物にさらに含有させる成分、および硬化性組成物の調製方法を適宜選択することができる。

20

【0082】

4. 硬化物

(1) 硬化の条件

本発明の硬化物は、上述した本発明の硬化性組成物を硬化させることにより得られる。硬化性組成物の硬化方法は特に限定されるものではないが、加熱または光照射により適宜行うことができる。

【0083】

加熱により、硬化性組成物を硬化させる場合、エポキシ化合物の反応性の高さを考慮し、多段階的に硬化性組成物を加熱することが好ましい。これにより、硬化反応を十分に進めることができる。例えば、100～130 で10～150分の一次加熱と、140～160 で10～150分の二次加熱と、170～200 で60～180分の三次加熱と、210～250 で10～150分の四次加熱とにより硬化反応を行うことができる。例えば、100～130 で10～150分の一次加熱と、140～200 で10～150分の二次加熱と、210～250 で10～150分の三次加熱とにより硬化反応を行うことができる。例えば、80～100 で10～150分の一次加熱と、110～120 で10～150分の二次加熱と、130～140 で60～180分の三次加熱と、150～170 で10～150分の四次加熱と、180～200 で60～180分の五次加熱と、210～230 で60～240分の六次加熱とにより硬化反応を行うことができる。例えば、100～110 で10～150分の一次加熱と、120～150 で10～150分の二次加熱と、160～220 で10～150分の三次加熱と、230～250 で10～150分の四次加熱とにより硬化反応を行うことができる。しかしながら、これに限定されるものではなく、エポキシ化合物の含有量、硬化性組成物に含まれるその他の化合物などの特性を考慮し、適宜変更して行うことが好ましい。

30

40

【0084】

また、可視光線、紫外線、X線、電子線のような活性エネルギー線を照射することにより、硬化性組成物を硬化させる場合、硬化性組成物の組成に応じ、使用する活性エネルギー線種や条件を適宜変更することが好ましい。一つの実施形態において、照射強度と照射時間の積で表される積算光量が、10～5000 mJ/cm²となるように、紫外線を照

50

射することが好ましい。硬化性組成物への積算光量を上記数値範囲とすることにより、光カチオン重合開始剤由来の活性種を十分に発生させることができる。また、生産性を向上させることもできる。

【0085】

(2) 硬化物の用途

本発明の硬化性組成物および硬化物の用途としては、具体的には、金属、樹脂フィルム、ガラス、紙、木材等の基材上に塗布する塗料、半導体素子や有機薄膜素子（例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子や有機薄膜太陽電池素子）の表面保護膜、ハードコート剤、防汚膜および反射防止膜等のコーティング剤、接着剤、粘着剤、レンズ、プリズム、フィルター、画像表示材料、レンズアレイ、光半導体素子の封止材やリフレクター材料、半導体素子の封止材、光導波路、導光板、光拡散板、回折素子および光学用接着剤等の各種光学部材、注型材料、層間絶縁体、プリント配向基板用保護絶縁膜および繊維強化複合材料等の材料等が挙げられる。

10

【実施例】

【0086】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

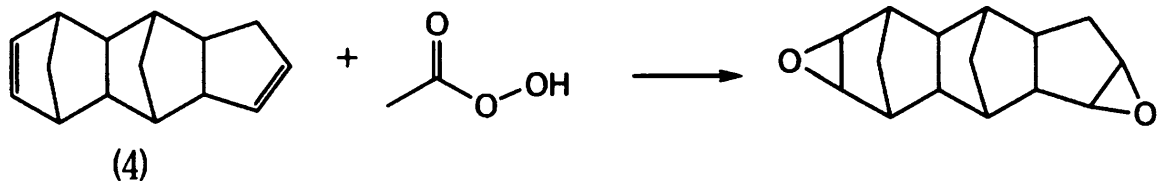
【0087】

1. 調製例1：組成物(A-1)の調製

温度計、攪拌機、還流管、滴下装置を備えた反応容器に、下記式(4)で表されるジオレフィン化合物2511g、トルエン3765gおよび酢酸ナトリウム104gを投入し、10~19で攪拌しながら38%過酢酸水溶液5143gを23時間かけて滴下した。そのまま17~30で16時間攪拌を継続した。次いで、15%亜硫酸ナトリウム水溶液、水、20%NaOH水溶液で洗浄を行なった。得られた溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、粗体を2679g得た。

20

【化10】



30

【0088】

得られた粗体のうち600gを用いて、イソプロピルアルコールに38で溶解した後、-12まで冷却、晶析し、ろ過した。ろ取した固体をイソプロピルアルコールで洗浄し、乾燥することにより、342gの上記式(1)を満たす化合物の立体異性体を含んだ組成物(A-1)を得た。また、ろ取時に得られた母液濃縮物の重量は257gであった。

【0089】

40

得られた組成物(A-1)について、下記分析条件にてガスクロマトグラフィー分析を行った。組成物(A-1)のガスクロマトグラフを図1に示す。図1に示すように、保持時間が29.0~32.0分の間において、式(1)で表される化合物の立体異性体由来するピークが認められた。図1に示すように、30.5~30.8分の保持時間の間に、最大ピークが現れ、この最大ピークの面積の、保持時間が29.0~32.0分の間におけるピーク面積の総和に対する割合は、95%であった。

(分析条件)

測定機器：アジレント・テクノロジー株式会社製Agilent6850シリーズ
 カラム：HP-1(アジレント・テクノロジー株式会社製)、ジメチルポリシロキサン、
 長さ：60.0m、内径：250μm、膜厚：0.25μm

50

キャリアガス：N₂

流速：1.3 mL / 分

試料注入口温度：140

検出器温度：250

試料注入量：0.2 μL

昇温条件：80（3分間）、80～150（10 / 分）、150～250（5 / 分）、250（20分間）

【0090】

2. 調製例2：組成物（A-2）の調製

組成物（A-1）を晶析精製した際に得られた母液濃縮物6.11gをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、組成物（A-2）を3.48g得た。

10

【0091】

得られた組成物（A-2）について、調製例1に記載された分析条件にてガスクロマトグラフィー分析を行った。組成物（A-2）のガスクロマトグラフを図2に示す。図2に示すように、保持時間が29.0～32.0分の間において、式（1）で表される化合物の立体異性体由来するピークが認められた。図2に示すように、30.5～30.8分の保持時間の間に、最大ピークが現れ、この最大ピークの面積の、保持時間が29.0～32.0分の間におけるピーク面積の総和に対する割合は、87%であった。

【0092】

3. 調製例3：組成物（A-3）の調製

20

組成物（A-1）1.73gと組成物（A-2）1.73gとを混合することにより組成物（A-3）を3.46g得た。

【0093】

得られた組成物（A-3）について、調製例1に記載された分析条件にてガスクロマトグラフィー分析を行った。組成物（A-3）のガスクロマトグラフを図3に示す。図3に示すように、保持時間が29.0～32.0分の間において、式（1）で表される化合物の立体異性体由来するピークが認められた。図3に示すように、30.5～30.8分の保持時間の間に、最大ピークが現れ、この最大ピークの面積の、保持時間が29.0～32.0分の間におけるピーク面積の総和に対する割合は、91%であった。

【0094】

30

4. 実施例1：組成物（A-1～3）を含む硬化性組成物の調製とその評価

（1）実施例1-1

硬化性組成物の製造

上記調製例1に記載された方法により得られた組成物（A-1）、その他のエポキシ化合物（B-1）および熱カチオン重合開始剤を下記の組成となるように混合し、硬化性組成物を得た。

< 硬化性組成物の組成 >

・組成物（A-1） 50質量部（上記調製例1に記載された方法により得られたもの）

・その他のエポキシ化合物（B-1） 50質量部（ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、新日鉄住金化学製、商品名YD-128）

40

・熱カチオン重合開始剤 2質量部（芳香族スルホニウム塩：4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、三新化学工業社製、商品名：SI-150L）

【0095】

（2）実施例1-2

組成物（A-1）を組成物（A-3）（上記調製例3に記載された方法により得られたもの）に変更した以外は、実施例1-1と同様にして硬化性組成物を得た。

【0096】

（3）参考例1-1

50

組成物(A-1)を組成物(A-2)(上記調製例2に記載された方法により得られたもの)に変更した以外は、実施例1-1と同様にして硬化性組成物を得た。

【0097】

<物性評価>

上記実施例および参考例より得られた硬化性組成物を、熱風循環オープンにより、130にて1時間、150にて1時間、190にて2時間、240にて1時間加熱し、硬化物を得た。

得られた硬化物のガラス転移温度を、SIIナノテクノロジー製示差走査熱量計DSC7020により、30~300まで10/minで昇温して測定し、硬化物の耐熱性とした。なお、ここでいうガラス転移温度は、JIS K7121「プラスチックの転移温度測定法」に記載されているうち「中間点ガラス転移温度： T_{mg} 」に基づいて測定した。測定結果を表1にまとめた。

【0098】

【表1】

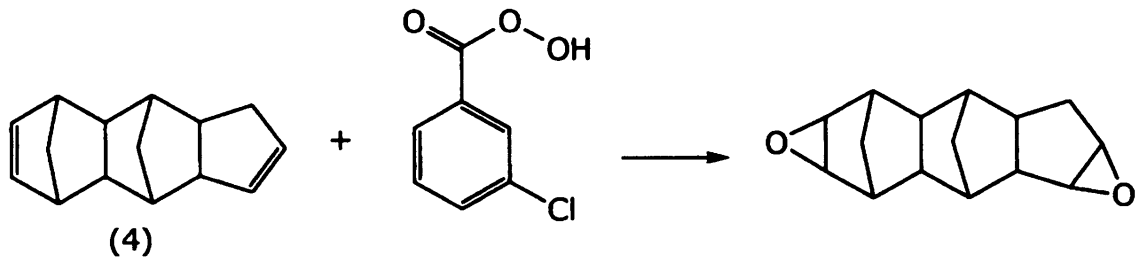
表1		実施例1-1	実施例1-2	参考例1-1
硬化性樹脂 組成物組成 (質量部)	組成物(A-1)	50		
	組成物(A-3)		50	
	組成物(A-2)			50
	その他のエポキシ化合物(B-1)	50	50	50
	熱カチオン重合開始剤	2	2	2
耐熱性(°C)		263	260	256

【0099】

5. 調製例4：組成物(A-4)の調製

温度計、攪拌機、還流管、滴下装置を備えた反応容器に、クロロホルム59.2kg、下記式(4)で表されるジオレフィン化合物4.0kgを投入し、-10で攪拌しながらメタクロロ過安息香酸10.6kgを滴下した。室温まで昇温し、12時間反応を行った。次いで、ろ過により副生したメタクロロ安息香酸を除去した後、ろ液を5%亜硫酸ナトリウム水溶液42.0kgで洗浄した。有機層を更に1N水酸化ナトリウム水溶液41.6kgで4回洗浄後、飽和食塩水48.0kgで洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過により硫酸マグネシウムを除去してろ液を濃縮し、5.1kgの粗体を得た。

【化 1 1】



10

【0 1 0 0】

粗体にトルエン 3.5 kg を加え、室温で溶解した。これにヘプタン 13.7 kg を滴下し、晶析した。5 で 1 時間熟成した。晶析物をろ取り、ヘプタンにより洗浄した。35 で 12 時間減圧乾燥し、2.8 kg の白色固体として上記式 (1) を満たす化合物の立体異性体を含んでなる組成物 (A - 4) を得た。

【0 1 0 1】

得られた組成物 (A - 4) について、調製例 1 に記載された分析条件にてガスクロマトグラフィー分析を行った。組成物 (A - 4) のガスクロマトグラフを図 4 に示す。図 4 に示すように、保持時間が 29.0 ~ 32.0 分の間において、式 (1) で表される化合物の立体異性体由来するピークが認められた。図 4 に示すように、30.5 ~ 30.8 分の保持時間の中に、最大ピークが現れ、この最大ピークの面積の、保持時間が 29.0 ~ 32.0 分の間におけるピーク面積の総和に対する割合は、99% であった。

20

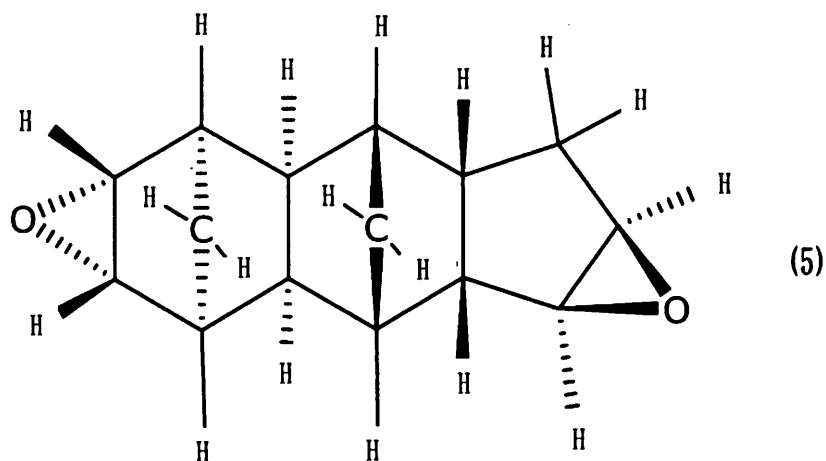
【0 1 0 2】

得られた組成物 (A - 4) の立体異性体構造を $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ により同定を行った。

組成物 (A - 4) の $^1\text{H-NMR}$ ピークチャートを図 5 に、組成物 (A - 4) の $^{13}\text{C-NMR}$ ピークチャートを図 6 に示す。これらの NMR 分析の結果および上記のクロマトグラフィーの分析結果から、組成物 (A - 4) 中の上記最大ピークを占める化合物の母核構造は、以下の式 (5) で表される立体配置を有するものと考えられた。

30

【化 1 2】



40

【0 1 0 3】

6. 実施例 2 : 組成物 (A - 2 および A - 4) を含む硬化性組成物の調製とその評価

(1) 実施例 2 - 1

上記調製例 4 に記載された方法により得られた組成物 (A - 4)、酸無水物系硬化剤、

50

硬化促進剤および水酸基を有する化合物を下記の組成となるように混合し、硬化性組成物を得た。

< 硬化性組成物の組成 >

- ・組成物 (A - 4) 100 質量部 (上記調製例 4 に記載された方法により得られたもの)
- ・酸無水物系硬化剤 131 質量部 (4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸との混合物、エポキシド化合物 (A) 1 当量に対して、0.9 当量相当、新日本理化社製、商品名: MH - 700)
- ・硬化促進剤 2 質量部 (2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、四国化成社製、商品名: 2E4MZ)
- ・水酸基を有する化合物 5 質量部 (エチレングリコール、和光純薬工業社製、試薬)

10

【0104】

(2) 参考例 2 - 1

組成物 (A - 4) を組成物 (A - 2) (上記調製例 2 に記載された方法により得られたもの) に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

【0105】

< 物性評価 >

上記実施例および参考例より得られた硬化性組成物を、熱風循環オーブンにより、100 にて 1 時間、110 にて 1 時間、120 にて 2 時間、190 にて 1 時間、240 にて 2 時間加熱し、硬化物を得た。

20

得られた硬化物のガラス転移温度を、実施例 1 に記載された方法により測定した。測定結果を表 2 にまとめた。

【0106】

【表 2】

表 2		実施例 2-1	参考例 2-1
硬化性樹脂 組成物組成 (質量部)	組成物 (A-4)	100	
	組成物 (A-2)		100
	酸無水物系硬化剤	131	131
	硬化促進剤	2	2
	水酸基を有する化合物	5	5
耐熱性 (°C)		253	224

30

40

【0107】

7. 調製例 5: 反応性希釈剤モノエポキシ化合物の製造

モノエポキシ化合物の製造例

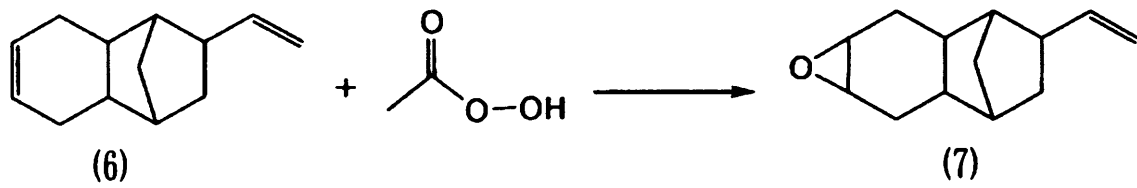
温度計、攪拌機、還流管、滴下装置を備えた反応容器に、下記式 (6) で表されるジオレフィン化合物 3132 g、トルエン 3132 g および酢酸ナトリウムを投入し、-5 で攪拌しながら 38% 過酢酸水溶液 3783 g を 5 時間かけて滴下した。そのまま -5 で攪拌を継続し、17 時間反応を行った。

次いで、10% 亜硫酸ナトリウム水溶液を用いて中和処理を行った後、分液操作を行った。圧力 2 hPa、塔底温度 130 ~ 140 で蒸留を行い、無色透明の液体 2109 g

50

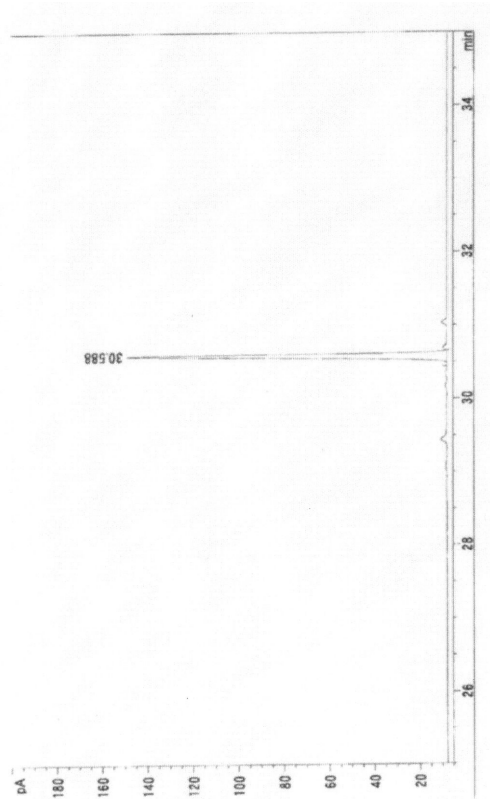
を得た。得られた液体は、 ^{13}C NMRスペクトルおよびLC-MSによる精密質量測定において、理論構造に相当する $[\text{M} + \text{H}]^+ = 191.1439$ が得られたことから、式(7)を満たす目的のモノエポキシ化合物であることを確認した。粘度をE型粘度計を用いて測定したところ、 $11.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【化13】

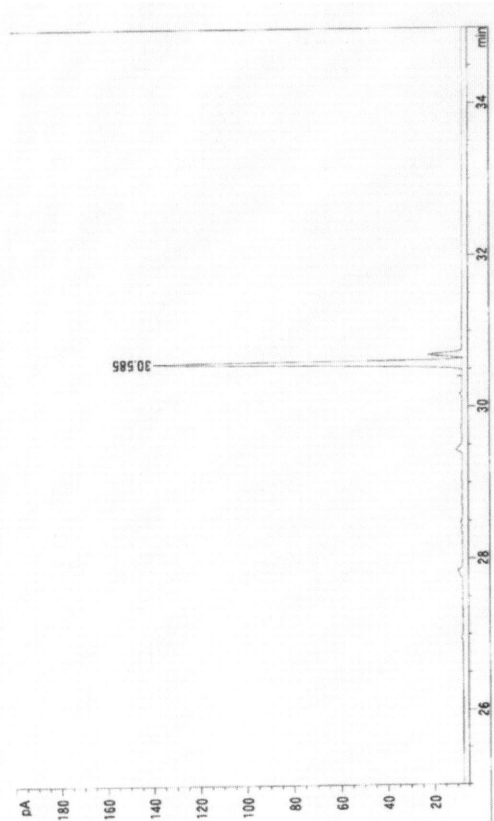


10

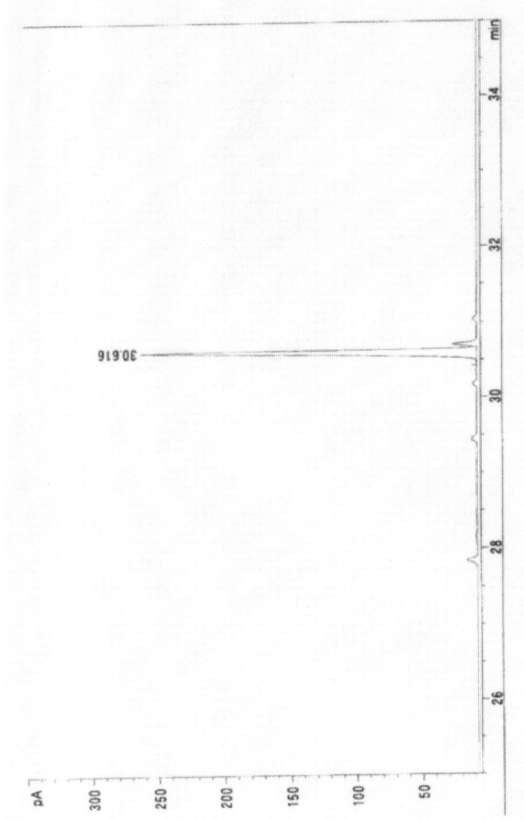
【図1】



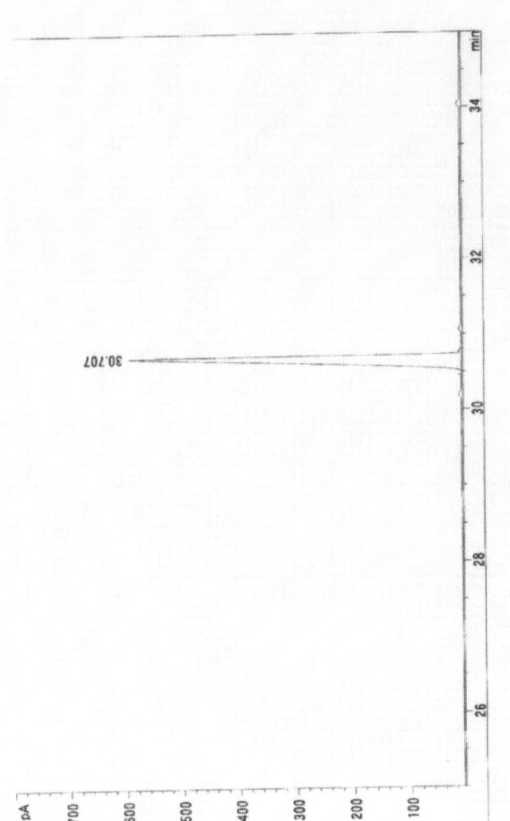
【図2】



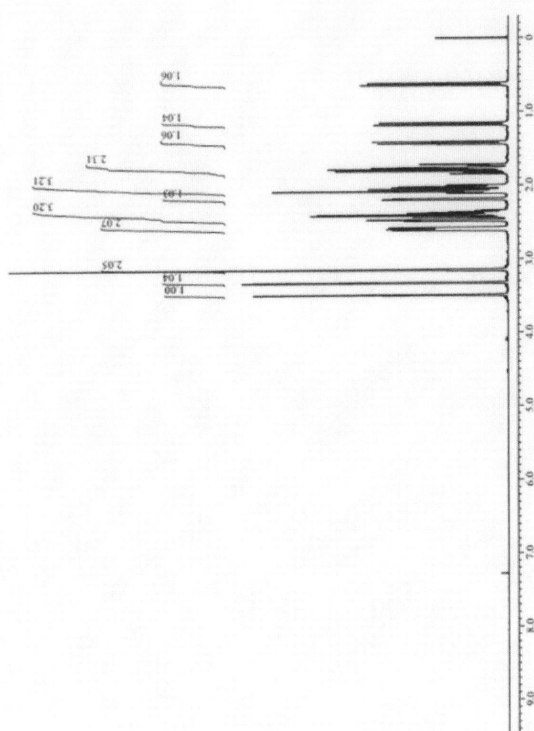
【 3 】



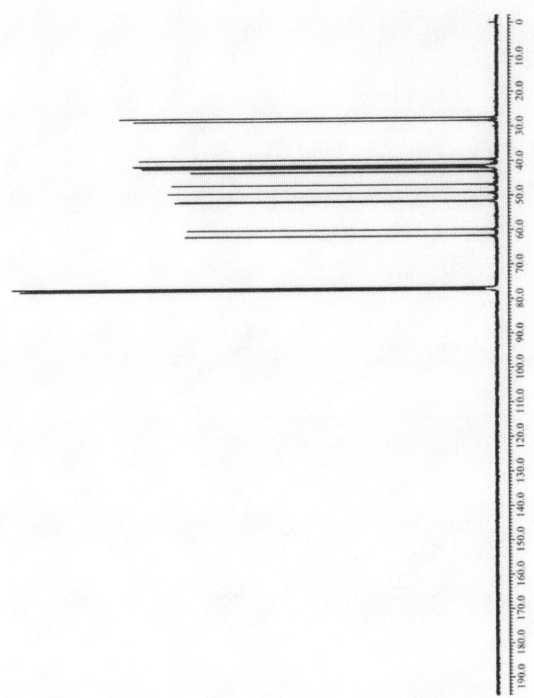
【 4 】



【 5 】



【 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 上野 龍一
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T Gエネルギー株式会社内
- (72)発明者 曾禰 央司
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T Gエネルギー株式会社内
- (72)発明者 亀山 敦史
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T Gエネルギー株式会社内

審査官 今井 督

- (56)参考文献 特開昭49-126658(JP,A)
国際公開第2012/077546(WO,A1)
特開2004-143362(JP,A)
特開2004-099445(JP,A)
国際公開第2017/164238(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59/00 - 59/72
C07D 493/00 - 493/22
CAplus/REGISTRY(STN)