

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月22日(22.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/034175 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 493/18 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01)

東京都北区志茂 3-3-1-1-2 日本化
薬株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028401

(22) 国際出願日: 2017年8月4日(04.08.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-160421 2016年8月18日(18.08.2016) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京
都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岩田 智史(IWATA Satoshi); 〒1158588
東京都北区志茂 3-3-1-1-2 日本化
薬株式会社内 Tokyo (JP). 古江 誠(FURUE
Makoto); 〒1158588 東京都北区志茂 3-
3-1-1-2 日本化薬株式会社内 Tokyo
(JP). 栗橋 透(KURIHASHI Toru); 〒1158588

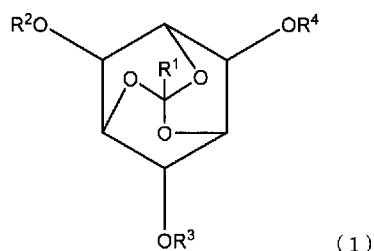
(74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区
西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イースト
ビルディング8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

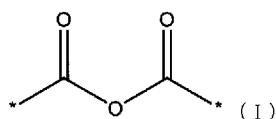
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: ACID ANHYDRIDE, THERMOSETTING RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME, CURED PROD-
UCT THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCING ACID ANHYDRIDE

(54) 発明の名称: 酸無水物、それを用いた熱硬化性樹脂組成物、その硬化物及び酸無水物の製造方法



(57) Abstract: In the present invention, an acid anhydride that gives a cured product having excellent heat resistance, transparency and toughness, and an acid anhydride that provides a thermosetting resin composition containing the acid anhydride are represented by general formula (1). (In the formula, R¹ denotes a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1-11 carbon atoms, R², R³ and R⁴ each independently denote a hydrogen atom, a hydrocarbon group having 1-11 carbon atoms or a substituent group having a structure represented by formula (I), and at least one of R², R³ and R⁴ denotes a substituent group having a structure represented by formula (I).) (* indicates a bonding position)



(57) 要約: 耐熱性、透明性、強靱性に優れる硬化物を与える酸無水物、及び、該酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物を提供する酸無水物は、下記一般式(1)で表される。(式中、R¹は水素原子又は炭素数1~11の炭化水素基を表し、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~11の炭化水素基又は下記式(1)で表される構造を有する置換基を表し、少なくとも1つは下記式(1)で表される構造を有する置換基を表す。)(*は結合位置を表す)

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

酸無水物、それを用いた熱硬化性樹脂組成物、その硬化物及び酸無水物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シクリトール骨格を有する酸無水物、該酸無水物を含む硬化性樹脂組成物、その硬化物及び酸無水物の製造方法に関する。本発明の硬化物は、耐熱性、強靱性、耐着色透明性、表面平滑性、寸法安定性に優れた特性を有する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物は、耐熱性に優れた樹脂として、建築、土木、自動車、航空機などの分野で利用されている。半導体関連材料の分野においても、電子機器に使用されるエポキシ樹脂には非常に高い特性が求められてきており、また近年ではオプトエレクトロニクス関連分野における利用が注目されている。

[0003] 液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、ＥＬディスプレイ、携帯機器などの表示装置は一般消費者に普及し、大型化、軽量化、薄型化すると共に、曲面での表示や立体表示などの要求が高まっている。このような装置の表示素子や前面パネル等の光学部材には、透明性、硬度、耐薬品性、ガスバリア性など様々な要求を満たすためにガラス板が広く用いられている。しかしながらガラス板は割れやすく、重いという問題があり、この問題を解決するためガラス板の代替としてエポキシ樹脂等のプラスチック素材が検討され、種々の提案がされている。

[0004] 例えば特許文献１にはエポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤及びアルコールを用いた液晶表示素子用透明樹脂基板が記載されている。また特許文献２や特許文献３にはガラスクロスと熱硬化性樹脂を用いた透明基板が、特許文献４にはガラス繊維製布状体と無機粒子を含む樹脂硬化層を用いた樹脂シートが

記載されている。

[0005] これらをはじめとするガラス代替プラスチック材料は、その製造工程においては硬化時の収縮によって反りや割れが発生しやすく平滑なシートを得ることは難しい。また、その使用時においても、ガラス板に比べて線膨張係数が大きいため、使用時の膨張や収縮によって問題が発生することがある上、色、耐熱性、耐着色性、硬度など、ガラスの代替品として市場で求められているような十分な性能は得られていない。

[0006] 一般にこのような分野で用いられるエポキシ樹脂の硬化剤としては酸無水物系の化合物が挙げられる。特に飽和炭化水素で形成された酸無水物は硬化物が耐光性に優れることから、利用されることが多い。この酸無水物として特許文献5にイソシアヌレート構造を有する多官能酸無水物があるが、イソシアヌレート由来の着色により与える硬化物の透明性が十分ではない。また、特許文献6では脂環式多官能酸無水物により透明性と耐着色性に優れるが、主骨格が直鎖アルキルであるため耐熱性が十分ではない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開平6－337408号公報
特許文献2：日本国特開2004－233851号公報
特許文献3：日本国特開2004－269727号公報
特許文献4：日本国特開2005－156840号公報
特許文献5：日本国特開2012－025670号公報
特許文献6：日本国特開2015－098466号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、耐熱性、強靱性、透明性、表面平滑性に優れる硬化物を与える酸無水物、該酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物、その硬化物及び酸無水物の製造方法を得ることを課題とする。

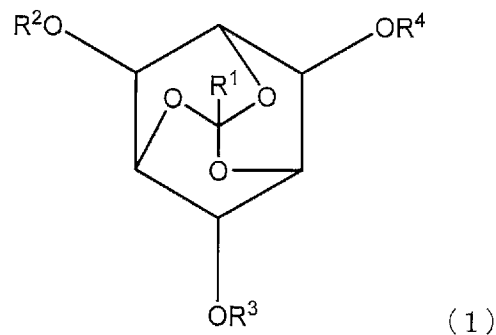
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、シクリトール骨格を有する酸無水物が、より高い光学特性を維持しながら、強靱性や耐熱性、透明性を有し、さらに繊維や粒子を加えることで寸法安定性も兼ね備えた硬化物を与えることを見出し、本発明に至った。

[0010] 即ち、本発明は、

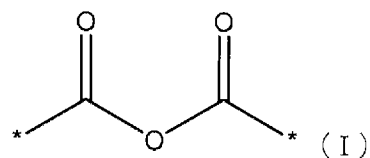
(1) 下記一般式(1)で表される酸無水物、

[0011] [化1]



[0012] (式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～11の炭化水素基又は下記式(1)で表される構造を有する置換基を表し、少なくとも1つは下記式(1)で表される構造を有する置換基を表す。)

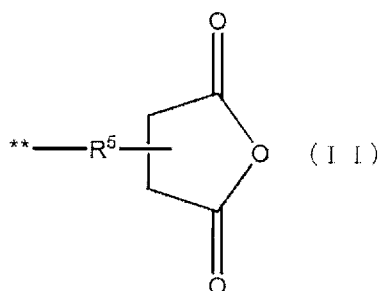
[0013] [化2]



[0014] (*は結合位置を表す)、

(2) 前記式(1)で表される構造を有する置換基が下記一般式(11)で表される置換基である前記(1)の酸無水物、

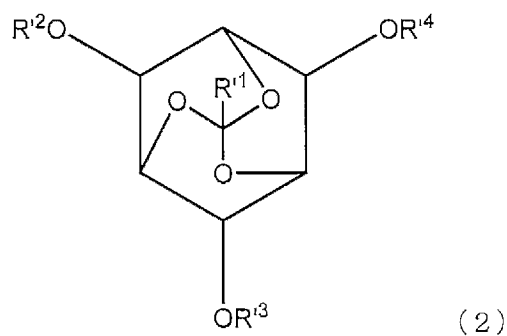
[0015] [化3]



[0016] (式中、 R^5 は、直接結合又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、**は結合位置を表す。)

(3) 下記一般式(2)で表されるアルコール(A)とカルボン酸ハライド(B)とを反応させて得られる酸無水物、

[0017] [化4]

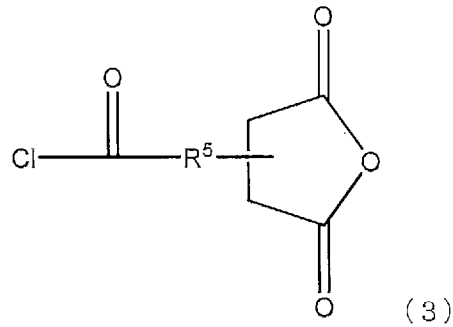


[0018] (式中、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つは水素原子を表す。)

(4) 前記カルボン酸ハライド(B)が下記式(3)で表される前記(3)の酸無水物、

[0019]

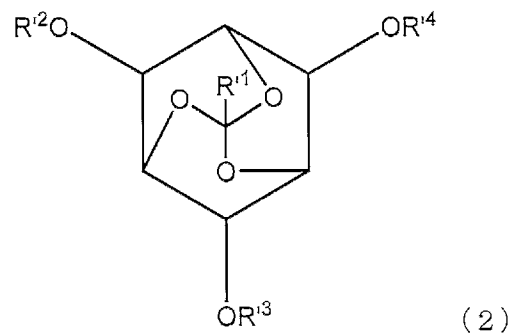
[化5]



[0020] (R^5 は、直接結合又は炭素数1～11の炭化水素基を表す。)、

(5) 下記一般式(2)で表されるアルコール(A)にアルキレンオキサイド、環状エーテル、及び環状エステルからなる群より選ばれる1以上を反応させて得られるアルコール(C)とカルボン酸ハライド(B)とを反応させて得られる酸無水物、

[0021] [化6]

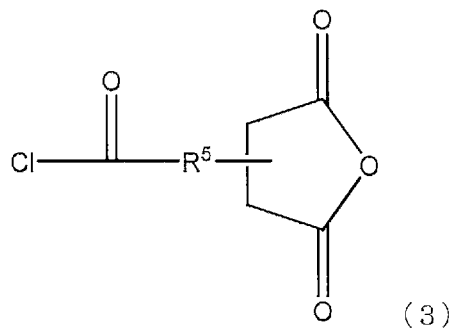


[0022] (式中、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つは水素原子を表す。)

(6) 前記カルボン酸ハライド(B)が下記一般式(3)で表される前記(5)の酸無水物、

[0023]

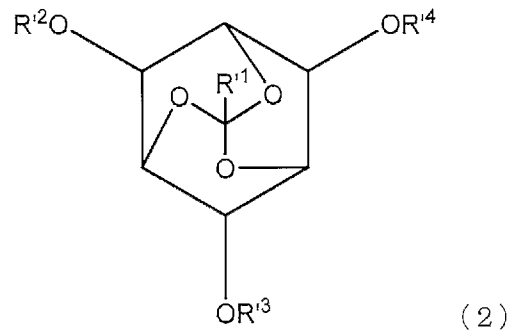
[化7]



- [0024] (R^5 は、直接結合又は炭素数1～11の炭化水素基を表す。)、
- (7) 一分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する化合物と前記(1)乃至(6)のいずれかの酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物、
- (8) 粒子(D-1)または繊維(D-2)をさらに含む前記(7)の熱硬化性樹脂組成物、
- (9) 粒子(D-1)が無機粒子である前記(8)の熱硬化性樹脂組成物、
- (10) 繊維(D-2)がガラス繊維である前記(8)の熱硬化性樹脂組成物、
- (11) 繊維(D-2)がガラス繊維を紡糸し、さらに織製してなるガラスクロスである前記(8)の熱硬化性樹脂組成物、
- (12) 前記(7)乃至(11)のいずれか一項の熱硬化性樹脂組成物を半硬化状態で形状を付与した熱硬化性樹脂組成物、
- (13) 前記(7)乃至(12)のいずれか一項の熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物、
- (14) 下記一般式(2)で表されるアルコール(A)とカルボン酸ハライド(B)とを反応させる前記(1)又は(3)の酸無水物の製造方法、

[0025]

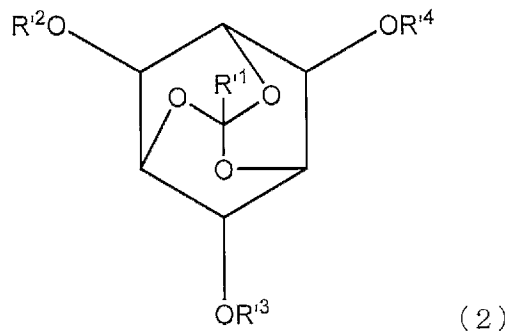
[化8]



[0026] (式中、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つは水素原子を表す。)

(15) 下記一般式(2)で表されるアルコール(A)にアルキレンオキサイド、環状エーテル、及び環状エステルからなる群より選ばれる1以上を反応させてアルコール(C)を得、得られたアルコール(C)とカルボン酸ハライド(B)とを反応させる(5)に記載の酸無水物の製造方法、

[0027] [化9]



[0028] (式中、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つは水素原子を表す。)、
に関する。

発明の効果

[0029] 本発明の酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物は安定性が良好で、その硬化

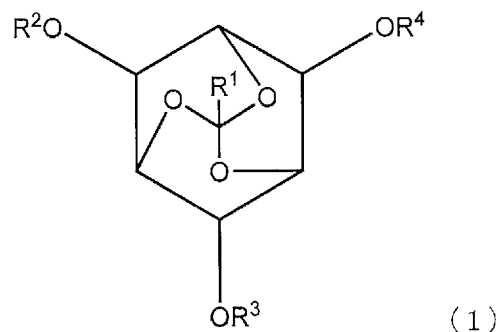
物は、透明性、耐熱性、強度及び平滑性に優れており、土木建築用の塗料や F R P、そして、プリント配線板・半導体分野等における塗料、レジストインキ、接着剤、シール剤、封止剤などの電気電子材料、更には高い透明性が要求される L E D 封止剤や光導波路、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、E L ディスプレイ、携帯機器などの表示装置や太陽電池などに適している。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明について、以下に説明する。

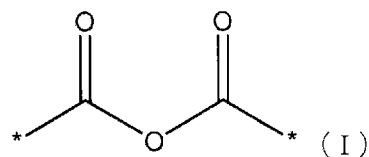
本発明の酸無水物は、下記一般式（１）で表される。

[0031] [化10]



[0032] (式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ～ 11 の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 11 の炭化水素基又は下記式（１）で表される構造を有する置換基を表し、少なくとも 1 つは下記式（１）で表される構造を有する置換基を表す。)

[0033] [化11]



[0034] (*は結合位置を表す)

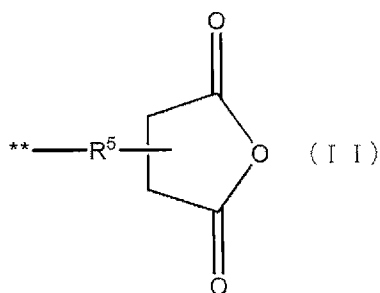
[0035] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における炭化水素基とは、炭素原子と水素原子のみ

から構成される原子団を指す。

炭化水素基の炭素数は 1 ～ 11 である。具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、直鎖または分枝のペンチル基、直鎖または分枝のヘキシル基、直鎖または分枝のヘプチル基、直鎖または分枝のオクチル基等の脂肪族炭化水素基や、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基や、フェニル基、トリル基、ナフチル基、メチルナフチル基等の芳香族基、ベンジル基、ナフチルメチル基等の芳香族置換アルキル基等を挙げることができる。このうち本発明においては、本発明の酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物の硬化物の透明性が良好な点で脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0036] 上記式 (I) で表される構造を有する置換基としては、特に限定されないが、下記一般式 (II) で表される置換基であることが好ましい。

[0037] [化12]

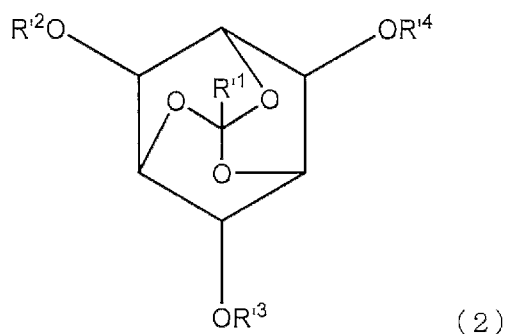


[0038] (R^5 は、直接結合又は炭素数 1 ～ 11 の炭化水素基を表す。**は結合位置を表す。)

[0039] 上記一般式 (II) の R^5 における、炭素数 1 ～ 11 の炭化水素基としては、上記一般式 (I) の $R^1 \sim R^4$ で説明したものと同等のものを挙げることができる。

[0040] 本発明の酸無水物の製造は、特に限定されないが、例えば、下記一般式 (2) で表されるアルコール (A) とカルボン酸ハライド (B) とを反応させることが、好ましい。

[0041] [化13]



[0042] (式中、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つは水素原子を表す。)

[0043] 上記のアルコール(A)とは、シクリトール骨格を有し、かつ、少なくとも一分子中に一つ以上の水酸基を有する化合物である。

[0044] アルコール(A)のシクリトール骨格の由来としては、例えば、*myo*-イノシトール、*scyllo*-イノシトール、*epi*-イノシトール、*cis*-イノシトール、オノニトールなどが挙げられる。

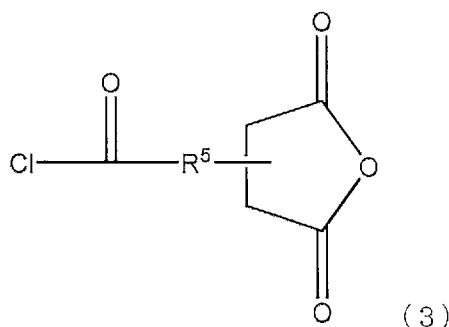
[0045] 下記一般式(2)の R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 、としては、上記一般式(1)の R^1 ～ R^4 で説明したものと同等のものを挙げることができる。

[0046] 本発明におけるカルボン酸ハライド(B)とは、アルコールに酸無水物基を導入し、酸無水物化合物とするために用いられる。これにより、酸無水物基の開環エステル化を伴うことなく、酸無水物基を導入することができる。

[0047] 本発明においてカルボン酸ハライド(B)としては、特に限定されないが、下記一般式(3)で表されるものが好ましい。

[0048]

[化14]



[0049] (R^5 は、直接結合又は炭素数1～11の炭化水素基を表す。)、

[0050] 上記一般式(3)の R^5 における、炭素数1～11の炭化水素基としては、前記一般式(11)の R^5 と同じである。

[0051] 本発明におけるカルボン酸ハライド(B)としては、例えば、無水トリメリット酸ハライド、無水核水添トリメリット酸ハライド等を挙げることができる。このうち本発明においては、本発明の酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物の硬化物の透明性、耐熱性が良好な点で脂環式酸無水物が好ましい。

[0052] 本発明におけるカルボン酸ハライド(B)としては、例えば、フッ素化物、塩素化物、臭素化物及びヨウ素化物等が挙げられ、中でも反応の容易さから塩素化物が好ましい。

[0053] 本発明の酸無水物の合成は塩基性物質の存在下、公知の手法により行うことができる。アルコール(A)とカルボン酸ハライド(B)との反応における各化合物の添加法には特に制限がなく、任意の添加法が採用できる。例えば、アルコール(A)と塩基性物質を溶媒に溶解し、これに溶媒に溶解したカルボン酸ハライド(B)をゆっくりと滴下する方法、あるいは、逆に必要に応じて溶媒に溶解したカルボン酸ハライド(B)中にアルコール(A)と塩基性物質の混合溶液を滴下する方法、カルボン酸ハライド(B)とアルコール(A)の混合溶液の中へ塩基性物質を滴下する方法、さらには、アルコール(A)の溶液の中にハライド類の溶液と塩基性物質の溶液を同時に滴下する、などが採用可能である。

[0054] 塩基性物質存在下のアルコール（A）とカルボン酸ハライド（B）の反応では、反応の進行とともに塩基性物質が中和して生成した塩酸塩が生じる。この塩酸塩を濾過して除去した後、ろ液を濃縮することで、本発明の酸無水物の粗生成物が高収率で得られる。これを、適当な溶媒に溶解し、水洗後濃縮してから減圧乾燥すると純度の高い酸無水物が得られる。さらに必要に応じて適当な溶媒で再結晶を行うことで、より純度の高い酸無水物が得られる。

[0055] アルコール（A）の使用量は通常水酸基当量で、カルボン酸ハライド（B）の水酸基当量を1.0としたときに、好ましくは0.6～1.0、より好ましくは、0.8～1.0である。この範囲であればアルコール（A）の水酸基はすべてエステル化され、ハライド類が反応系内に残ることはない。

[0056] カルボン酸ハライド（B）とアルコール（A）の反応において使用可能な溶媒は原料に対して不活性であれば特に限定されないが、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン-ビス（2-メトキシエチル）エーテル等のエーテル溶媒、ピコリン、ピリジン等の芳香族アミン溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のようなケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の様な芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のような含ハロゲン溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のようなアミド系溶媒、ヘキサメチルホスホルアミド等のような含リン溶媒、ジメチルスルホオキシド等のような含イオウ溶媒、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のようなエステル系溶媒、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のような含窒素溶媒、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール等の水酸基を有する芳香族系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は単独でも、2種類以上混合して用いてもよい。

[0057] アルコール（A）にカルボン酸ハライド（B）を反応させる際は、反応温

度は通常 -10°C ～ 80°C 、好ましくは 0°C ～ 70°C 、より好ましくは 10°C ～ 60°C である。ここで挙げた溶媒には環状エーテルや環状エステルが含まれているが、反応温度が 80°C よりも高いとアルコール（A）に環状エーテルや環状エステルがさらに反応して、アルコール（A）とカルボン酸ハライド（B）の反応率が低下することがある。反応時間は、特に制限はないが通常10分～48時間、好ましくは30分～24時間である。反応は通常、常圧で行われるが、必要に応じて加圧下、または減圧下でも実施することができる。

[0058] 酸無水物を得る反応における溶媒中の溶質の濃度は、通常5質量%～50質量%、副反応の制御、沈殿の濾過工程を考慮すると好ましくは10質量%～40質量%である。本反応は溶質が溶媒中、10質量%以上40質量%以下の範囲がより好ましい。

[0059] 通常、反応は、窒素雰囲気下で行う。反応容器は密閉型反応容器でも開放型反応容器でもよいが、反応系を不活性雰囲気に保つため、開放型の場合には不活性ガスでシールできるものを用いる。

[0060] 塩基性物質は、反応の進行とともに発生する塩化水素を中和するために用いる。この際使用される塩基性物質の種類としては特に限定されないが、ピリジン、トリエチルアミン、N，N-ジメチルアニリン等の有機3級アミン類、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム等の無機の塩基性物質を用いることができる。ピリジンや、トリエチルアミンは安価に入手できる点や液体で溶解性に富むため反応操作が容易になる、という点で好ましい。また、無機の塩基性物質は安価に入手できる点で好ましい。

[0061] 使用される塩基性物質の量は特に制限はないが、過剰に使用すると生成物に混入したり、精製負荷が大きくなったりするので、カルボン酸ハライド（B）のモル数を1.0とした場合、通常1.0モル倍～30モル倍、好ましくは1.2モル倍～20モル倍、さらに好ましくは1.5モル倍～10モル倍が用いられる。

[0062] 水洗操作の際、酸無水物は一部加水分解を受けて、カルボン酸に変化する

が、減圧下において加熱処理をすることにより、生成したカルボン酸を容易に酸無水物に戻すことができる。この減圧下での加熱処理の温度は80℃～200℃、好ましくは100℃～180℃であり、減圧度は、50KPa以下、好ましくは10KPa以下であり、加熱時間の上限は特に制限はないが、通常は10分～48時間、好ましくは30分～24時間である。

[0063] また、本発明の酸無水物は、前記一般式(2)で表されるアルコール(A)にアルキレンオキサイド、環状エーテル、及び環状エステルからなる群より選ばれる1以上を反応させて得られるアルコール(C)とカルボン酸ハライド(B)とを反応させて得られる酸無水物であってもよい。

本発明においてアルコール(C)とはアルコール(A)にアルキレンオキサイド、環状エーテル、又は環状エステルを反応させて得られるものである。

[0064] 本発明において用いられるアルキレンオキサイドとは、三員環の環状エーテルを有する化合物を指す。

[0065] アルキレンオキサイドの炭素数は2～8が好ましい。例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を挙げることができる。これらのアルキレンオキサイドは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でも、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種であると、入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

[0066] 本発明において用いられる環状エーテルとは、4員環以上の環状の炭化水素の1つ以上の炭素が酸素で置換された構造を有する化合物であれば特段の限定はない。

[0067] 環状エーテルは4～6員環が好ましく、具体例としてはオキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等を挙げることができる。これらの環状エーテルは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でも、テトラヒドロフランは入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

[0068] 本発明において用いられる環状エステルとは、環状の炭化水素の中にエステル結合を含む構造を有する化合物であれば特段の限定はない。

[0069] 環状エステルの炭素数は2～6であることが好ましい。環状エステルの具体例としてはアセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン等を挙げることができる。これらの環状エステルは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でもカプロラクトンは入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

[0070] アルキレンオキサイド、環状エーテル及び環状エステルの使用量は、アルコール（A）の水酸基1当量に対して、アルキレンオキサイド、環状エーテル及び環状エステル0.5～6.0当量、好ましくは、0.8～2.0当量である。この範囲であれば得られる硬化物の耐熱性及び強靱性が良好である。

[0071] アルコール（A）にアルキレンオキサイド、環状エーテル、又は環状エステルを反応させて多価アルコール（C）を製造する際は、反応温度は、通常80℃～250℃、好ましくは90℃～220℃、より好ましくは100℃～200℃である。反応時間は、特に制限はないが通常10分～48時間、好ましくは30分～24時間である。反応は通常、常圧で行われるが、必要に応じて加圧下、または減圧下でも実施することができる。

特にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の室温付近で気体化する化合物の場合には、耐圧容器中で反応させることが好ましい。

[0072] アルコール（C）に前記カルボン酸ハライド（B）を反応させる条件は、前記したアルコール（A）にカルボン酸ハライド（B）を反応させる条件と同一でよい。

[0073] こうして得られた本発明の酸無水物をさらに精製することも可能である。その場合の精製方法としては、再結晶、昇華、洗浄、活性炭処理、カラムクロマトグラフィーなど任意に行うことができる。またこれら精製法を繰り返しても、組み合わせて実施することも可能である。こうして得られる本発明の酸無水物の純度は例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下

、「GPC」という)などの分析で得られるピークの面積比として、通常90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上である。

[0074] 酸無水物の保存は、加水分解による酸無水物環の開環を防ぐために高温を避けた低温下で保存とすることが望ましい。具体的には、シール性の良い容器で冷蔵庫にて保管すれば長期間の保存に耐える。また、酸無水物に関しては吸湿を防ぐために精製後すぐに次の重合反応に使用してもよい。その際の保存期間は、通常100時間以内、好ましくは50時間以内、さらに好ましくは24時間以内である。

[0075] 本発明の酸無水物と硬化反応する化合物を組み合わせ、熱硬化性樹脂組成物を構成することもできる。この場合、本発明の酸無水物は硬化剤として作用する。この際、酸無水物基およびカルボキシル基と熱により反応可能な官能基を有する化合物であれば特に限定はないが、特にエポキシ基を有する化合物が好適に用いられる。

[0076] この際、好適な熱硬化性樹脂組成物を得るために、酸無水物基と反応可能な官能基は、1分子中に少なくとも2つ以上含まれる化合物を用いることが好適である。

[0077] 本発明において示されるエポキシ基を有する化合物とは、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する化合物であればいずれを用いてもよい。以下に本発明において好適に用いられる1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する化合物として芳香族型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂について説明する。

[0078] 芳香族型エポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、(4(4(1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-エチル) α , α -ジメチルベンジル)

フェノール) 型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのうち本発明においては、耐熱性、耐着色性を考慮すると、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、(4 (4 (1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-エチル) α , α -ジメチルベンジル) フェノール) 型エポキシ樹脂が好ましい。

[0079] 脂肪族型エポキシ樹脂としては、脂肪族環状構造を有するエポキシ樹脂と脂肪族環状構造をもたないエポキシ樹脂が挙げられる。脂肪族環状構造を有するエポキシ樹脂は一分子中に少なくとも一つ以上の環状脂肪族構造を有することを特徴とする。例えばテルペンジフェノールや、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)と脂肪族環状構造ジエン(ジシクロペンタジエンやノルボルナジエン、ヘキサヒドロキシインデン等)との重縮合物及びこれらの変性物から誘導されるグリシジルエーテル化物、水添ビスフェノール(ビスフェノール A、ビスフェノール F) 型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等、分子内にシクロヘキシル構造を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン構造をもつエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート構造をもつエポキシ樹脂等が挙げられる。具体的には例えば、シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、2, 2-ビス(ヒドロキシアルキル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等が挙げられる。

[0080] 脂肪族環状構造を持たない1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する化合物等としては、ヘキサンジグリシジルエーテル等の直鎖または分岐アルコールから誘導されるグリシジルエーテル類が挙げられる。

[0081] 熱硬化性樹脂組成物の特性向上、例えば強度や寸法安定性、強靱性付与、または光学特性を向上させるために、粒子や繊維等と複合化して用いることも広く行われている。しかしこの複合化する上で、樹脂の強靱性がより重要となる。樹脂の強靱性が不足している場合、硬化樹脂と粒子、繊維の界面が破壊され、硬化物が割れ易くなり、剥離による柔軟性が低下することが課題

となる。一般的にはこれを防ぐために樹脂に柔軟な成分を使用すると耐熱性や機械的強度が低下してしまう。本発明の酸無水物を用いた硬化物は、高い耐熱性を保ちながらも強靱性を失わないことから、粒子や繊維との複合化した組成物に好適である。本発明においては、粒子や繊維は本発明の酸無水物及び一分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する化合物と相溶しないものが好ましい。

[0082] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いる粒子（D-1）は、例えば、有機粒子としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ナイロン等を、無機粒子としては、タルク、焼成クレイ、未焼成クレイ、マイカおよびガラス等のケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、シリカおよび溶融シリカ等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムおよびハイドロタルサイト等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウム等の水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウムおよび亜硫酸カルシウム等の硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウムおよびホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素及び窒化ケイ素等の窒化物等、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等のフッ化物を挙げることができ、分散溶媒を含有しない微粉末や溶媒に分散させたコロイド溶液として市場から入手して用いることができる。また、これらを1種または2種以上を混合して用いることが出来る。分散溶媒はメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルジメチルアセトアミドなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒など、本発明の熱硬化性樹脂組成物の各成分が溶解するものを選定して用いればよい。また、寸法安定性の観点より無機粒子が好ましい。特に、汎用性や安価な点でアルミナ、シリカが好ましい。

[0083] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いる繊維（D-2）は、炭素繊維、ガラス繊維、カゼイン繊維、落花生タンパク繊維、とうもろこしタンパク繊維、大豆タンパク繊維、アルギン繊維、キチン繊維、マンナン繊維、ゴム繊維、

セルロース繊維、ナイロン繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリエステル繊維、ポリアクリロニトリル繊維、モダクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリスチレン繊維、ポリエーテルエステル繊維、ポリウレタン繊維等が挙げられる。これらを1種または2種以上を混合して用いることが出来る。中でも、汎用性の観点からガラス繊維が好ましい。また、ガラス繊維には織布、不織布、編物など様々なものがあり、本発明においてはその種類に特に制限はないが、本発明の熱硬化性樹脂組成物を含浸させて硬化した際に寸法安定性に優れた硬化物を得るためには、ガラスクロスが適している。本発明の熱硬化性樹脂組成物との密着性を考慮すると、ガラス繊維はシランカップリング剤により処理してあるものが好ましい。

[0084] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には、他の成分を含めてもよい。これら他の成分としては酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

[0085] 本発明の熱硬化性樹脂組成物において、熱による反応を促進させるために、熱に感応して反応を促進させる、または硬化温度を調整するために、硬化触媒を添加することも一般的に行われる。これらは、上記硬化反応を促進させる効能を有するものであれば、公知一般のものが使用できる。

[0086] 本発明の樹脂組成物に用いられ得る酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤等公知一般のものであれば制限はない。しかし、本発明の特徴を鑑みれば、無色であり、かつ、硬化時の熱や、封止後の回路基板として長期間使用した場合でも着色しにくいものを選択することが好ましい。

[0087] フェノール系酸化防止剤としてはモノフェノール類、ビスフェノール類、及び高分子型フェノール類などが挙げられる。

[0088] イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリルー3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチルー3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリルー3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。

[0089] リン系酸化防止剤としては、ホスファイト類、オキサホスファフェナント

レンオキサイド類等が挙げられる。

[0090] これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で利用できるが、2種以上を組み合わせ併用してもよい。酸化防止剤の使用量は、本発明の樹脂組成物100質量部に対して、通常0.008～1質量部、好ましくは0.01～0.5質量部である。また、本発明においてはリン系の酸化防止剤が好ましい。

[0091] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられうる光安定剤としては公知一般のものが使用でき、特に限定は無い。しかし、本発明の特徴を鑑みれば、無色であり、かつ、硬化時の熱や、長期間使用した場合でも着色しにくい材料を選択することが好ましい。これらの代表的な例として、ヒンダードアミン類等が挙げられる。

[0092] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられうる紫外線吸収剤としては公知一般のものが使用でき、特に限定は無い。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシフェニルトリアジン系等が挙げられ、前記光安定剤と併用することも可能である。

[0093] 本発明においては、経時的な着色性の低い紫外線吸収剤を用いることが好ましい。例えば、プロパン酸-2-[4-[4,6-ビス([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-3-ヒドロキシフェニル]-イソオクチルエステル（例えばチヌビン479、チバ・ジャパン（株）製）等が挙げられる。

[0094] 本発明の耐着色性を向上させる際は、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤を共に用いる。

[0095] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には、透明性や硬度などの特性を損なわない範囲でブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシエーナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂などの樹脂成分を必要に応じて添加することもできる。

[0096] 本発明の熱硬化性樹脂組成物にはシランカップリング剤、離型剤、レベリング剤、界面活性剤、染料、顔料、有機の光拡散フィラー等も添加すること

ができる。

[0097] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には公知一般の金属塩の添加をすることもできる。例えばカルボン酸金属塩（２－エチルヘキサン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ミリスチン酸などの亜鉛塩、スズ塩、ジルコニウム塩）やリン酸エステル金属（オクチルリン酸、ステアリルリン酸等の亜鉛塩）、アルコキシ金属塩（トリブチルアルミニウム、テトラプロピルジルコニウム等）、アセチルアセトン塩（アセチルアセトンジルコニウムキレート、アセチルアセトンチタンキレート等）等の金属化合物等が挙げられる。これらは単独或いは二種以上を用いてもよい。金属塩の添加により、本発明の耐熱性、耐着色性を向上させることができる。

[0098] 本発明の熱硬化性樹脂組成物において、熱による反応を促進させるために、熱に感応して反応を促進させる、または硬化温度を調整するために、硬化触媒を添加することも一般的に行われる。これらは、上記硬化反応を促進させる効能を有するものであれば、公知一般のものが使用できる。

[0099] 硬化触媒としては例えば、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－フェニル－４－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、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－ウンデシルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－エチル－４－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２－メチルイミダゾールイソシアヌル酸の２：３付加物、２－フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、２－フェニル－３，５－ジヒドロキシアルキルイミダゾール、２－フェニル－４－ヒドロキシアルキル－５－メチルイミダゾール

ル、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのテトラフェニルボレート、フェノールノボラック等の塩類、前記多価カルボン酸類、又はホスフィン酸類との塩類、テトラブチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド等のアンモニウム塩類、トリフェニルホスフィン、トリ(トルイル)ホスフィン、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ヘキサフロロスチビンホスホニウム塩等のホスフィン類やホスホニウム化合物類、2,4,6-トリシアミノメチルフェノール等のフェノール類、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等の有機金属化合物等が挙げられる。さらに、硬化促進剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化触媒等が挙げられる。

[0100] これら硬化触媒のいずれを用いるかは、要求される特性によって適宜選択されるべきものである。硬化触媒は、本発明の樹脂組成物中の、全樹脂100質量部に対し通常0.001～15質量部の範囲で使用される。

[0101] さらに本発明の熱硬化性樹脂組成物には一次粒径が1～200ナノメートルの微粒子を添加してもよい。微粒子としては例えばガラス、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化インジウムスズ、酸化アンチモン、酸化セレン、酸化イットリウム、酸化アルミニウム、フッ化マグネシウムなどが挙げられ、分散溶媒を含有しない微粉末や溶媒に分散させたコロイド溶液として市場から入手して用いることができる。また、これらを1種または2種以上を混合して用いることが出来る。分散溶媒はメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、

ジメチルジメチルアセトアミドなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒など、本発明の熱硬化性樹脂組成物の各成分が溶解するものを選定して用いればよい。

[0102] その他にもシランカップリング剤、離型剤、レベリング剤、界面活性剤、染料、顔料、無機あるいは有機の光拡散フィラー等も添加することができる。

[0103] 本発明においては、耐熱性、耐光特性を改良する目的で金属塩の添加が好ましい。具体的にはカルボン酸金属塩（２－エチルヘキサン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ミリスチン酸などの亜鉛塩、スズ塩、ジルコニウム塩）やリン酸エステル金属（オクチルリン酸、ステアリルリン酸等の亜鉛塩）、アルコキシ金属塩（トリブチルアルミニウム、テトラプロピルジルコニウム等）、アセチルアセトン塩（アセチルアセトンジルコニウムキレート、アセチルアセトンチタンキレート等）等の金属化合物等が挙げられる。これらは単独或いは２種以上を用いてもよい。

[0104] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、各成分を、従来知られている方法と同様の方法で、均一に混合し、その硬化物とすることができる。例えば、エポキシ樹脂と本発明の酸無水物（硬化剤）並びに必要により硬化促進剤、その他の成分とを、必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合して本発明の熱硬化性樹脂組成物を得る。本発明の熱硬化性樹脂組成物は常温で固体であるため、溶融後、注型、あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに加熱により硬化するという手法が挙げられる。

[0105] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶剤に希釈してワニスとして使用することができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物は通

常、常温で固体であるため、溶剤に希釈して使用するほうが扱いやすく、より好ましい。特にガラスクロスに含浸させて用いる場合は溶剤による希釈を行う。

[0106] 溶剤は、本発明の熱硬化性樹脂組成物を使用する際の粘度や乾燥速度などを考慮し、1種あるいは2種以上の混合溶剤として用いることができる。溶剤の使用割合は使用時の作業性や乾燥速度によるが、本発明の熱硬化性樹脂組成物100質量部に対して、通常10～200質量部、好ましくは15～100質量部である。

[0107] 溶剤で希釈した本発明の熱硬化性樹脂組成物を得る場合も、各成分を常法に従い混合溶解することにより調製することができる。例えば、攪拌装置、温度計のついた丸底フラスコに各成分を仕込み、40～80℃にて0.5～6時間攪拌することにより熱硬化性樹脂組成物のワニスを得ることができる。この際に、エポキシ樹脂のワニスと、酸無水物硬化剤+硬化触媒や添加剤のワニスとを別々に調整しておき、使用時に混合する方法は特に好ましい。先に記載したとおり、微粒子を添加する場合には、ホモミキサー、サンドミル等高速攪拌機やマイクロフルイダイザー、三本ロール等、一般に公知の分散方法で処理を行うこともできる。

[0108] このようにして得られた本発明の熱硬化性樹脂組成物のワニスは、公知の方法で成型し、乾燥した後、さらに加熱することによって硬化させる。例えば、金型に流し込み、加熱乾燥後、硬化させる方法や、バーコーター、エアナイフコーター、ダイコーター、グラビアコーター、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷など、それ自体公知の方法で金型の代わりとなる金属板や離型フィルム等に塗布し、加熱乾燥後、硬化させる方法、ガラスクロスに含浸させ、加熱乾燥後、硬化させる方法、またガラスや透明プラスチック基材に塗布し、加熱乾燥後、硬化させて基材とともに使用するコーティング剤としての使用方法なども挙げられる。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、硬化の際に硬化剤が揮発して膜の成分比が変わって屈折率が変化することがないため、安定した透明な膜を得ることができる。このため、光学シート

の製造にも適している。また、硬化剤の揮発により硬化膜の表面が荒れたり、硬化膜の物性が変わってしまったりすることなく、平滑で硬度に優れた膜を得ることができる。

[0109] 本発明の熱硬化性樹脂組成物のワニスの乾燥温度は、使用する溶剤や風量にもよるが通常は60～200℃が好ましい。ガラスクロス等のガラス繊維シート状基材に前記ワニスを含浸させ、溶剤を乾燥する際に、本発明の熱硬化性樹脂組成物を半硬化状態にすることにより、プリプレグを得ることも可能である。この際の乾燥条件は特に限定はされないが、温度100～180℃、時間は1～30分が好ましい。

[0110] 本発明の熱硬化性樹脂組成物を半硬化状態で形状を付与したプリプレグも本発明に含まれる。本発明のプリプレグは本発明の熱硬化性樹脂組成物を繊維に含浸させたものを含む。

[0111] 本発明の熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物も本発明に含まれる。本発明の熱硬化性樹脂組成物を繊維に含浸させたプリプレグを作製した後、乾燥、硬化して得られる硬化物も同様に本発明に含まれる。前述したとおり、本発明の熱硬化性樹脂組成物は硬化の際に硬化剤が揮発することによる屈折率の変化がないため、光学シートの製造に適している。なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化温度、時間としては80～200℃で2～200時間であることが好ましい。硬化方法としては高温で短時間に硬化させることもできるが、150℃以下の低温で長時間に硬化させても良い。80～150℃の間で初期硬化を行い、100℃～200℃の間で後硬化を行うなど、ステップワイズに昇温し硬化反応を進めても良い。

[0112] 前記プリプレグを作製するための前記繊維（D-2）は、公知である市販のものを用いることができる。前記ガラス繊維の中でも一般的に樹脂強化用として用いられるEガラスは、アルカリ金属酸化物が少なく、無アルカリガラスとして本発明の用途には適している。市販のガラスクロスには、ガラス繊維を用いた織布、不織布、編物など様々なものがあり、本発明においてはその種類に特に制限はない。しかし、本発明の熱硬化性樹脂組成物を含浸さ

せて硬化した際に平滑な硬化物を得るためには、ガラスクロスの表面の凹凸が小さいものが適している。プリプレグを作製する際の乾燥、半硬化の条件を考慮するとガラスクロスの厚みは通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $25\text{ }\mu\text{m}$ 程度かそれ以下の厚さのものを用いてプリプレグを作製し、硬化時に2枚～数枚を重ね合わせて一体化し本発明の光学シートとしても良い。ガラスクロスに用いるガラス繊維の径は、透明性などを考慮すると小さいほうが良く $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また本発明の熱硬化性樹脂組成物との密着性を考慮すると、ガラス繊維はシランカップリング剤により処理してあるものが好ましい。屈折率は $1.51\sim 1.57$ が好ましく、一般的に入手可能なものとして $1.55\sim 1.57$ がより好ましい。

- [0113] 本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化物は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ、携帯機器などの表示装置や太陽電池などに用いられるガラスの代替品として利用可能である。その他にも、導光板、プリズムシート、偏光板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料や、反射防止フィルム、タッチパネル用前面板、光学補正フィルムなどにも使用できる。

実施例

- [0114] 次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。化合物の合成においては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という）により原料アルコール類の消失を確認した時点で反応終了とした。なお、実施例においてHTACは核水添無水トリメリット酸クロリドを、THFはテトラヒドロフランを、DMFはN,N-ジメチルホルムアミド、MEKはメチルエチルケトンを、それぞれ示す。

- [0115] 合成例1-1～3：myo-イノシトール-1, 3, 5-オルトエステルの合成

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、myo-イノシトール 9.0 g (50 mmol)、DMF 100 mL

、下記表 1 中に記載のオルトエステル、および酸触媒を下記表 1 中に記載の量を加え、100℃で3時間攪拌した。続いて、反応液を20℃まで冷却し、トリエチルアミン5gを加え、1時間攪拌した後、反応液を濃縮した。得られた濃縮物を50mLのメタノールに溶かし、冷却することで再結晶し、生成物を得た。

[0116] [表1]

表 1

合成例	オルトエステル	酸触媒	生成物略称	収率
合成例 1-1	オルト酢酸トリメチル (9.0g)	PTSA·1H ₂ O (1.0g)	IOA	74%
合成例 1-2	オルトギ酸トリエチル (11.1g)	PTSA·1H ₂ O (2.0g)	IOF	65%
合成例 1-3	オルト安息香酸トリメチル (10.0g)	CSA (0.2g)	IOB	80%

[0117] 表中略語

PTSA·1H₂O : パラトルエンスルホン酸 1 水和物

CSA : 10-カンファースルホン酸

[0118] 合成例 2-1 : myo-イノシトール-1, 3, 5-オルトアセテートのアルキレンオキサイド付加物の調製

気体導入部を有する耐圧容器中に、myo-イノシトール-1, 3, 5-オルトアセテートを6.1g (30mmol)、反応触媒として水酸化ナトリウム12mg、エチレンオキサイドガスを4.0g (90mmol) 導入し、温度150℃、3時間加熱した。室温に冷却後、反応物を取り出し、濾過法により触媒を除去し、エチレンオキサイド付加体9.0g (略称IOA3EO) を得た。

[0119] 合成例 2-2 : myo-イノシトール-1, 3, 5-オルトアセテートの環状エステル付加物の調製

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えた耐圧反応容器に、窒素パージを施しながら、myo-イノシトール-1, 3, 5-オルトアセテート 6.1g (30mmol) にジメチルオキセタン7.7g (90mmol)、触媒としてトリアリールスルホニウムPF₆塩0.05gを加え、120℃12時

間攪拌し、ジメチルオキシタン付加物 12.6 g (略称 IOA3OX) を得た。

[0120] 合成例 2-3 : myo-イノシトール-1, 3, 5-オルトアセテートの環状エステル付加物の調製

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、myo-イノシトール-1, 3, 5-オルトアセテート 6.1 g (30 mmol) にカプロラクトン 10.3 g (90 mmol)、触媒としてトリアリールスルホニウムPF₆塩 0.05 g を加え、180℃ 12時間攪拌し、カプロラクトン付加物 9.6 g (略称 IOA3CL) を得た。

[0121] 実施例 1-1 ~ 7 および比較例 1-1 ~ 2 : 多官能酸無水物の合成

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、下記表 2 中に記載の酸ハライドに、THF を加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5℃ まで冷却後、下記表 2 中に記載のアルコールにピリジンを表中記載量加え、THF を加えて均一にした溶液を、液温を 10℃ 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌し、次いで 50℃ まで昇温し、反応を 8 時間継続した。続いて、反応液を 20℃ まで冷却し、不溶解分であるピリジン塩酸塩をろ去した後、ろ液を濃縮した。得られた濃縮物を酢酸エチルに溶解させ、水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無水硫酸マグネシウムをろ去した後、ろ液を濃縮し、生成物を得た。

[0122]

[表2]

表 2

実施例	アルコール(A)／(C)	カルボン酸 ハライド (B)	ピリジン	収率
実施例 1-1	合成例 1-1 (2.6g)	HTAC (8.7g)	3.2g	88%
実施例 1-2	合成例 1-2 (2.5g)	HTAC (8.7g)	3.2g	80%
実施例 1-3	合成例 1-3 (3.5g)	HTAC (8.7g)	3.2g	65%
実施例 1-4	合成例 2-1 (4.4g)	HTAC (8.7g)	3.2g	66%
実施例 1-5	合成例 2-2 (6.0g)	HTAC (8.7g)	3.2g	68%
実施例 1-6	合成例 2-3 (7.1g)	HTAC (8.7g)	3.2g	70%
実施例 1-7	合成例 1-1 (2.6g)	TMAC (8.4g)	3.2g	86%
比較例 1-1	PE4EO (28.5g)	HTAC (78.6g)	33.6g	77%
比較例 1-2	THI (10.8g)	HTAC (29.7g)	13.1g	70%

[0123] 表中略語

PE4EO：ペンタエリスリトール（PE）とエチレンオキシド（EO）との反応物

THI：トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート

HTAC：核水添トリメリット酸無水物クロリド

TMAC：トリメリット酸無水物クロリド

[0124] 実施例 2-1～7 および比較例 2-1～2：酸無水物を用いた樹脂組成物の調製

実施例 1-1～7 および比較例 1-1～2 で得た酸無水物を下記表 3 中に記載の量、脂肪族型エポキシ樹脂 EHP E-3150（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-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物、（株）ダイセル製、エポキシ当量 181）を 2.3g、芳香族型エポキシ樹脂として NC-6300（4（4（1，1-ビス（p-ヒドロキシフェニル）-エチル） α ， α -ジメチルベンジル）フェノール）型エポキシ樹脂、日本化薬（株）製、エポキシ当量 206、全塩素量 550ppm）を 6.1g、同じく RE-310S（液状ビスフェノール A エポキシ樹脂、日本化薬（株）製、エポキシ当量 185、全塩素量 500ppm）を 4.8g、その他の成分としてオクタン酸亜鉛を 0.1g、あわせ

たものを 70℃に加温、混合し、固形分が 70 質量%である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

[0125] [表3]

表 3

実施例	酸無水物	仕込み量
実施例 2-1	実施例 1-1 (HTAC-IOA)	6.7g
実施例 2-2	実施例 1-2 (HTAC-IOF)	6.7g
実施例 2-3	実施例 1-3 (HTAC-IOB)	7.1g
実施例 2-4	実施例 1-4 (HTAC-IOA3EO)	7.5g
実施例 2-5	実施例 1-5 (HTAC-IOA3OX)	8.1g
実施例 2-6	実施例 1-6 (HTAC-IOA3CL)	8.5g
実施例 2-7	実施例 1-7 (TMAC-IOA)	6.6g
比較例 2-1	比較例 1-1 (HTAC-PE4EO)	6.9g
比較例 2-2	比較例 1-2 (HTAC-THI)	7.1g

[0126] 実施例 3-1～5：酸無水物を用いた樹脂組成物の調製

実施例 1-4 で得た酸無水物を 7.5 g、エポキシ樹脂として下記表 4 中に記載のエポキシ樹脂を下記表 4 中に記載の量用い、実施例 2-1～7 と同様に組成物を得た。

[0127] [表4]

表 4

実施例	エポキシ樹脂	仕込み量
実施例 3-1	NC-6300	10.3 g
実施例 3-2	NER-1302	10.1 g
実施例 3-3	jER1001	9.3 g
実施例 3-4	jER828	9.3 g
実施例 3-5	EOCN-103S	10.5 g

[0128] 表中略語

NER-1302：多官能性ビスフェノール A エポキシ樹脂、日本化薬(株)製

jER1001：液状ビスフェノール A エポキシ樹脂、三菱化学(株)製

jER828：液状ビスフェノール A エポキシ樹脂、三菱化学(株)製

E0CN-103S : オルトクレゾールノボラックエポキシ樹脂、日本化薬(株)製

[0129] 実施例 4 - 1 ~ 7、および比較例 4 - 1 ~ 2 : 硬化物の作製 (ガラスクロス
- エポキシ複合シート)

実施例 2 で得られた本発明の硬化性樹脂組成物および比較例 2 で得られた
硬化性樹脂組成物にメチルエチルケトンを添加して固形分 50 質量% に調整
し、(D - 2) として市販のガラスクロス (E ガラスクロス : 約 30 μ m 厚
、平織) を入れ、含浸させた。ガラスクロスを引き上げた後、120℃で7
分間乾燥した。乾燥後のシートは固形のフィルムであった。それをさらに離
型処理したPETフィルムにはさんでプレスしながら150℃にて10分間
処理し、半硬化させてプリプレグを得た。その後150℃で乾燥機にて3時
間硬化し、本発明の硬化物を得た。得られた硬化物についてそれぞれ耐熱性
、強靱性、透明性、を測定した。

[0130] 樹脂組成物及び硬化膜についての評価方法及び評価基準は以下の通りであ
った。

(1) 耐熱性 : 硬化した樹脂組成物の T g 点を粘弾性測定システム (RSA-G2
、TA製) において、引っ張りモード、周波数 1 H z にて測定した。

(2) 強靱性 : 硬化した樹脂組成物の硬化膜をカッターナイフを用いて裁断
し、その端面を光学顕微鏡で観察し、割れ、発塵を評価した。

◎ : 端面はきれいに裁断され、発塵なく裁断できた

○ : ごくわずかに端面が荒れているものの、発塵なく裁断できた

△ : 端面に荒れ、わずかに発塵が観察されている。

× : 明確な樹脂割れが観察される

(3) 透明性 : 硬化した樹脂組成物の硬化膜を目視で確認し、評価した。ま
た、分光光度計およびヘイズメーターにより、黄色度 YI と Haze を測定した。

[0131]

[表5]

表 5

実施例	樹脂組成物	T _g (°C)	強靱性	透明性	YI	Haze [%]
実施例 4-1	実施例 2-1	202	○	透明	0.7	0.6
実施例 4-2	実施例 2-2	196	○	透明	0.8	0.6
実施例 4-3	実施例 2-3	205	○	透明	0.8	0.9
実施例 4-4	実施例 2-4	182	◎	透明	0.7	
実施例 4-5	実施例 2-5	178	◎	透明	0.8	
実施例 4-6	実施例 2-6	172	◎	透明	0.8	
実施例 4-7	実施例 2-7	215	△	透明	2.2	0.8
比較例 4-1	比較例 2-1	176	○	透明	1.5	1.8
比較例 4-2	比較例 2-2	186	△	曇りあり	5.4	6.4

[0132] 以上の結果から明らかなように本発明の酸無水物を用いて得られる硬化物は、耐熱性、強靱性、透明性に優れている。実施例 4-1～3 の硬化物に用いられた本発明の酸無水物は 3 官能の酸無水物を有し、母格となるアルコールが脂肪族で分子量も大きいことから、耐熱性と透明性に優れると考えられる。また、実施例 4-4～6 の酸無水物を用いて得られる硬化物は、母格に剛直な骨格と柔軟なアルキル鎖を有しているため、耐熱性と透明性に優れている。実施例 4-7 では芳香族による着色が見られたが高い耐熱性を示した。これに対し、比較例 4-1 の酸無水物を用いて得られる硬化物は、四官能であるが母格アルコールが剛直性を欠くため耐熱性が不十分である。また、比較例 4-2 の酸無水物を用いて得られる硬化物は、母格に剛直なイソシアヌル環を有するが、耐熱性は不十分であり、また透明性が乏しい。

また、実施例 4-1～7 の硬化物の表面粗さを目視で観察したところ、本発明の酸無水物が硬化時に揮発しなかったため、いずれも平滑であった。本発明の酸無水物のこの特性により、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の寸法安定性も優れることが予想される。

なお、実施例 4-4～6 は、目視による透明性の評価が実施例 4-1～3 と同等以上であったため、Haze の測定を省略した。

[0133] 実施例 5-1～5：硬化物の作製（ガラスクロス－エポキシ複合シート）

実施例 3 で得られた本発明の硬化性樹脂組成物を実施例 4 と同様の方法で硬化し、本発明の硬化物を得た。得られた硬化物について実施例 4 と同様の方法で評価した。

[0134] [表6]

表 6

実施例	樹脂組成物	T _g (°C)	強靱性	透明性	YI	Haze [%]
実施例 5-1	実施例 3-1	178	◎	透明	0.8	0.9
実施例 5-2	実施例 3-2	173	◎	透明	1.2	1.0
実施例 5-3	実施例 3-3	162	○	透明	1.0	1.2
実施例 5-4	実施例 3-4	170	△	透明	1.0	1.2
実施例 5-5	実施例 3-5	172	◎	透明	2.4	1.3

[0135] 以上の結果から明らかなように本発明の酸無水物を用いて得られる硬化物は、耐熱性、強靱性、透明性に優れている。実施例 1-4 の酸無水物を用いた実施例 5-1～4 の硬化物は、母格に剛直な骨格と柔軟なアルキル鎖を有しているため、耐熱性と透明性に優れている。実施例 1-4 の酸無水物を用いた実施例 5-5 は、用いた E0CN-103S 由来の着色が若干みられるものの、耐熱性に優れている。

[0136] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2016 年 8 月 18 日付で出願された日本国特許出願（特願 2016-160421）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

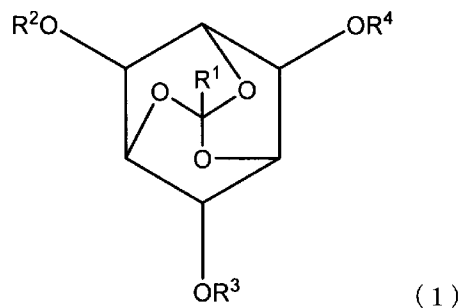
[0137] 本発明の酸無水物及び、その硬化性樹脂組成物は、土木建築用の塗料や FRP、そして、プリント配線板・半導体分野等における塗料、レジストインキ、接着剤、シール剤、封止剤などの電気電子材料、主に、液晶ディスプレイ

イ、プラズマディスプレイ、ＥＬディスプレイ、携帯機器などの表示装置や太陽電池などに用いる硬化物に適するものである。

請求の範囲

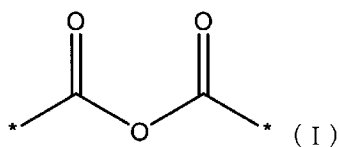
[請求項1] 下記一般式（１）で表される酸無水物。

[化1]



（式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～11の炭化水素基又は下記式（I）で表される構造を有する置換基を表し、少なくとも1つは下記式（I）で表される構造を有する置換基を表す。）

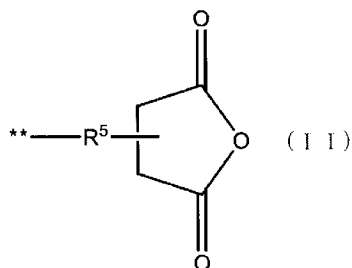
[化2]



（＊は結合位置を表す）

[請求項2] 前記式（I）で表される構造を有する置換基が下記一般式（II）で表される置換基である請求項1に記載の酸無水物。

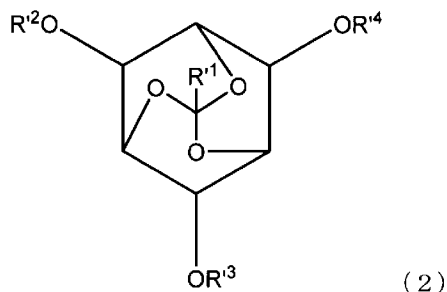
[化3]



(式中、 R^5 は、直接結合又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、
**は結合位置を表す。)

[請求項3] 下記一般式(2)で表されるアルコール(A)とカルボン酸ハライド(B)とを反応させて得られる酸無水物。

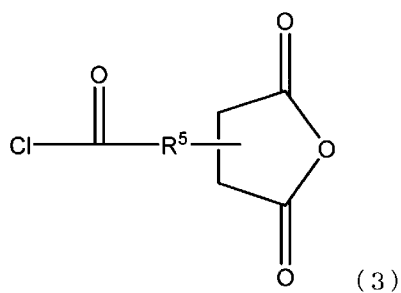
[化4]



(式中、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つは水素原子を表す。)

[請求項4] 前記カルボン酸ハライド(B)が下記式(3)で表される請求項3に記載の酸無水物。

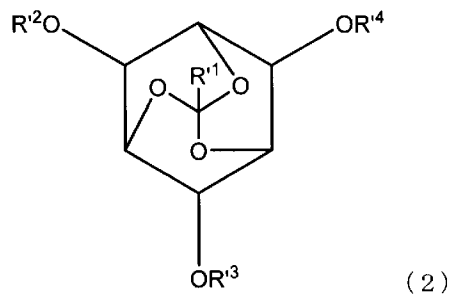
[化5]



(R^5 は、直接結合又は炭素数1～11の炭化水素基を表す。)

[請求項5] 下記一般式(2)で表されるアルコール(A)にアルキレンオキサイド、環状エーテル、及び環状エステルからなる群より選ばれる1以上を反応させて得られるアルコール(C)とカルボン酸ハライド(B)とを反応させて得られる酸無水物。

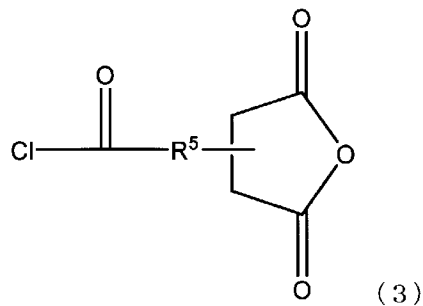
[化6]



(式中、R[']₁、R[']₂、R[']₃及びR[']₄は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、R[']₂、R[']₃及びR[']₄の少なくとも1つは水素原子を表す。)

[請求項6] 前記カルボン酸ハライド (B) が下記一般式 (3) で表される請求項5に記載の酸無水物。

[化7]



(R⁵は、直接結合又は炭素数1～11の炭化水素基を表す。)

[請求項7] 一分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する化合物と請求項1乃至6のいずれか一項に記載の酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 粒子 (D-1) または繊維 (D-2) をさらに含む請求項7に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 粒子 (D-1) が無機粒子である請求項8に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 繊維 (D-2) がガラス繊維である請求項8に記載の熱硬化性樹脂

組成物。

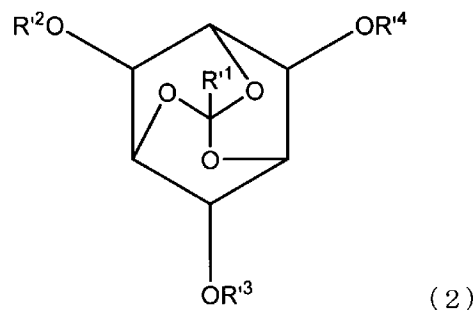
[請求項11] 繊維（D－2）がガラス繊維を紡糸し、さらに織製してなるガラスクロスである請求項8に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項7乃至11のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を半硬化状態で形状を付与した熱硬化性樹脂組成物。

[請求項13] 請求項7乃至12のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

[請求項14] 下記一般式（2）で表されるアルコール（A）とカルボン酸ハライド（B）とを反応させる請求項1又は3に記載の酸無水物の製造方法。

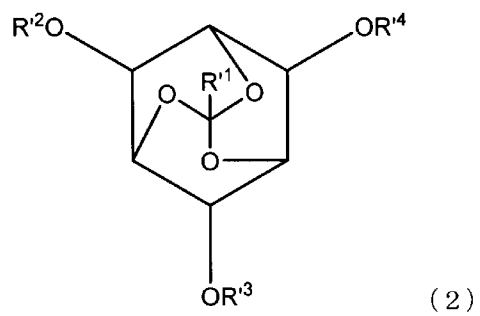
[化8]



（式中、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つは水素原子を表す。）

[請求項15] 下記一般式（2）で表されるアルコール（A）にアルキレンオキサイド、環状エーテル、及び環状エステルからなる群より選ばれる1以上を反応させてアルコール（C）を得、得られたアルコール（C）とカルボン酸ハライド（B）とを反応させる請求項5に記載の酸無水物の製造方法。

[化9]



(式中、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～11の炭化水素基を表し、 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つは水素原子を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D493/18(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D493/18, C08G59/42, C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-025670 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text; particularly, claim 1; paragraph [0009]; example 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2015-098466 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), entire text; particularly, claim 1; paragraph [0029]; examples 1 to 5 & KR 10-2015-0044007 A & CN 104558544 A & TW 201514170 A	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 2017 (11.09.17)

Date of mailing of the international search report

19 September 2017 (19.09.17)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028401

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-112551 A (Ciba-Geigy AG.), 07 May 1993 (07.05.1993), entire text; particularly, claim 1; paragraphs [0006] to [0009]; example 2 & US 5241082 A entire text; particularly, claim 1; column 1; example 2 & US 5310943 A & EP 504108 A2 & CA 2062538 A1	1-15
A	LIU, Y. et al, Click chemistry in materials synthesis. III. Metal-adhesive polymers from Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2007, Vol.45, No.22, p.5182-5189, entire text, particularly, scheme 1., compound 24	1-15
A	OKAMOTO, S. et al, Radical Polymerization of methacrylates with an adamantane-like rigid core derived from naturally occurring myo- inositol, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2015.06.16, Vol.53, No.20, p.2411-2420, entire text, particularly, scheme 1, compounds 2, 4	1-15
A	JP 2013-092723 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), entire text; particularly, paragraphs [0032], [0147] & US 2013/0108960 A1 entire text; particularly, page 10; page 61, Resist Polymer 10	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028401

Object to be covered by this search:

(claim 1)

Since the wording "a substituent having a structure represented by formula (I)" in claim 1 of this international application is able to be interpreted that the "substituent" has another structure in addition to the specified "structure represented by formula (I)", the whole structure of the "substituent" is unclear.

In addition, although there are two "*", which show the bonding positions, in formula (I) in claim 1, it is unclear how "a substituent having a structure represented by formula (I)" and an oxygen atom to which R²-R⁴ are bonded in general formula (1) are bonded with each other.

(claim 2)

Also the statement in claim 2 of the present application which refers to the above-said claim is unclear as above.

(claims 3-6)

Although the invention of claims 3-6 of this international application is an invention of a product, which includes the wording for specifying the product by a production process thereof, the structure of "an acid anhydride" in the claims is unclear due to such specification by means of the production process.

(claims 7-15)

Also the inventions in claims 7-15 of the present application which refer to the above-said claims 1-6 are unclear as above.

(Range of this search)

Meanwhile, example 1-1 to example 1-7 in the description corresponding to the above-mentioned claims 1-6 do not show the structure and identification data of the obtained target product. Consequently, it is not clear how many carboxylic acid halides (B) are reacted with three hydroxy groups on the fused ring of an alcohol (A)/(C).

From the wording of paragraph [0132] in the description, it is understood that at least the target products of example 1-1 to example 1-3 are 3-substituted derivatives.

Consequently, by taking the above-described examples and the common technical knowledge at the time of filing into consideration, this international search report covers compounds wherein "a substituent having a structure represented by formula (I)" in claims 1 and 2 and "at least one of R'², R'³ and R'⁴" in general formula (2) in claims 3 and 4 are "a group obtained by removing a chlorine atom from a compound represented by formula (3)" and compounds wherein "at least one of R'², R'³ and R'⁴" in general formula (2) in claims 5 and 6 is "a group obtained by ester bonding a carbonyl group of the group obtained by removing a chlorine atom from a compound represented by formula (3) with a right-side oxygen atom of a group that is selected from the group consisting of "-alkylene-CH₂-O-" groups derived from "alkylene oxides" and "cyclic ethers" and "-C(=O)-alkylene-O-" groups derived from "cyclic esters"".

The search has been similarly carried out with respect to also claims 7-15 referring to the above-said claims 1-6.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07D493/18(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07D493/18, C08G59/42, C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-025670 A（四国化成工業株式会社）2012.02.09, 文献全体、特に、請求項1、段落[0009]及び実施例1参照（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2015-098466 A（日本化薬株式会社）2015.05.28, 文献全体、特に、請求項1、段落[0029]及び実施例1-5参照 & KR 10-2015-0044007 A & CN 104558544 A & TW 201514170 A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

谷尾 忍

4 P

9550

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-112551 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1993.05.07, 文献全体、特に、請求項1、段落 [0006] – [0009] 及び実施例2参照 & US 5241082 A, 文献全体、特に、請求項1、第1欄及び実施例2参照 & US 5310943 A & EP 504108 A2 & CA 2062538 A1	1 – 15
A	LIU, Y. et al, Click chemistry in materials synthesis. III. Metal-adhesive polymers from Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2007, Vol.45, No.22, p.5182-5189, 文献全体、特に、スキーム1. の化合物24参照	1 – 15
A	OKAMOTO, S. et al, Radical Polymerization of methacrylates with an adamantane-like rigid core derived from naturally occurring myo-inositol, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2015.06.16, Vol.53, No.20, p.2411-2420, 文献全体、特に、スキーム1の化合物2及び4参照	1 – 15
A	JP 2013-092723 A (信越化学工業株式会社) 2013.05.16, 文献全体、特に、段落 [0032] 及び [0147] 参照 & US 2013/0108960 A1, 文献全体、特に、第10頁、及び第61頁のレジストポリマー10参照	1 – 15

<調査の対象について>

(請求項1)

本願の請求項1の「式(I)で表される構造を有する置換基」との記載では、上記「置換基」が、明示された「式(I)で表される構造」に加え、さらに他の構造を有するとも解されるから、上記「置換基」全体の構造が不明瞭である。

また、同請求項の式(I)中に、結合位置を表す「*」が2箇所存在しているが、「式(I)で表される構造を有する置換基」と一般式(1)における R^2-R^4 が結合する酸素原子とが、どのように結合しているのかが不明瞭である。

(請求項2)

同請求項を引用する本願の請求項2の記載は、上記と同様に不明瞭である。

(請求項3-6)

本願の請求項3-6に係る発明は、製造方法によって生産物を特定しようとする記載がある物の発明であるが、かような製造方法による特定では、同請求項の「酸無水物。」の構造が不明瞭である。

(請求項7-15)

上記請求項1-6を引用する本願の請求項7-15に係る発明は、上記と同様に不明瞭である。

(調査範囲)

ここで、上記請求項1-6に対応する本願明細書の実施例1-1-実施例1-7には、得られた目的物の構造や同定データが示されておらず、アルコール(A)/(C)の縮合環上の3つのヒドロキシ基に対し、カルボン酸ハライド(B)がいくつ反応しているのかが明らかでない。

本願明細書の段落[0132]の記載から、少なくとも、実施例1-1-実施例1-3の目的物が、3置換体であることが理解できる。

したがって、上記実施例及び出願時の技術常識を参酌して、本国際調査報告では、請求項1及び2の「式(I)で表される構造を有する置換基」並びに請求項3及び4の一般式(2)における「 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つ」が、『式(3)で表される化合物から塩素原子を除いた基』である場合の化合物について、並びに、請求項5及び6の一般式(2)における「 R'^2 、 R'^3 及び R'^4 の少なくとも1つ」が、『「アルキレンオキサイド」及び「環状エーテル」由来の「-アルキレン-CH₂-O-」基並びに「環状エステル」由来の「-C(=O)-アルキレン-O-」基からなる群より選ばれる基の右側の酸素原子と、式(3)で表される化合物から塩素原子を除いた基のカルボニル基とがエステル結合した基』である場合の化合物について、調査を行った。

上記請求項1-6を引用する請求項7-15についても、同様に調査を行った。