

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年6月5日 (05.06.2008)

PCT

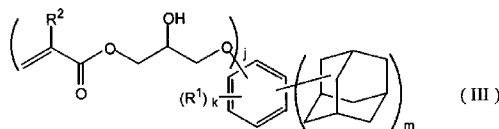
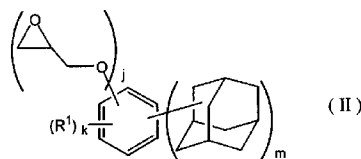
(10) 国際公開番号  
WO 2008/065939 A1

- (51) 国際特許分類:  
 C07C 39/17 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)  
 C07C 37/16 (2006.01) C07D 303/30 (2006.01)  
 C07C 37/18 (2006.01) C08F 20/30 (2006.01)  
 C07C 67/26 (2006.01) C08G 59/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/072507  
 (22) 国際出願日: 2007年11月21日 (21.11.2007)  
 (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 2006-322044  
 2006年11月29日 (29.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 克樹 (ITO, Katsuki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 岡田 保也 (OKADA, Yasunari) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 山根 秀樹 (YAMANE, Hideki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 小島 明雄 (KOJIMA, Akio) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストーン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: ADAMANTANE DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND RESIN COMPOSITION CONTAINING ADAMANTANE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: アダマンタン誘導体、その製造方法及びアダマンタン誘導体を含む樹脂組成物



(57) Abstract: Disclosed is an adamantane derivative having adequate optical characteristics such as transparency and (long-term) light resistance, adequate electrical characteristics such as long-term heat resistance and dielectric constant, and good mechanical properties. Also disclosed are a method for producing such an adamantane derivative, and a resin composition containing such an adamantane derivative. Specifically disclosed are adamantane derivatives represented by the general formula (I)-(III) below. Also specifically disclosed are a method for producing an adamantane derivative represented by the general formula (III) below, wherein an adamantane derivative represented by the general formula (II) below is reacted with an acrylic acid; a resin composition containing an adamantane derivative represented by the general formula (II) below and an epoxy resin curing agent; and a resin composition containing an adamantane derivative represented by the general formula (III) below and a thermal polymerization initiator or a photopolymerization initiator. In the formulae below, R<sup>1</sup> represents C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (wherein n represents an integer of 1-10); R<sup>2</sup> represents H, CH<sub>3</sub>, F or CF<sub>3</sub>; and j represents an integer of 1-4, k represents an integer of 0-3, m represents an integer of 2-5 and j + k + m ≤ 6.

(57) 要約: 本発明は、透明性、(長期)耐光性などの光学特性、長期耐熱性、誘電率などの電気特性及び良好な機械物性を与えるアダマンタン誘導体、その製造方法及び上記アダマンタン誘導体を含む樹脂組成物であって、一般式(I)~(III)で表されるアダマンタン誘導体、例

[続葉有]

WO 2008/065939 A1



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

例えば、一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体とアクリル酸類とを反応させる一般式(III)で表されるアダマンタン誘導体の製造方法、一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体とエポキシ樹脂硬化剤を含む樹脂組成物、及び一般式(III)で表されるアダマンタン誘導体と、熱重合開始剤又は光重合開始剤を含む樹脂組成物である。式中、 $R^1$ は $C_nH_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示し、 $R^2$ は、H、 $CH_3$ 、F又は $CF_3$ を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。

## 明 細 書

アダマンタン誘導体、その製造方法及びアダマンタン誘導体を含む樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、透明性、耐熱性及び機械物性に優れた新規なアダマンタン誘導体、その製造方法及び上記アダマンタン誘導体を含む樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、その誘導体は、特異な機能を示すことから、医薬品原料や高機能性工業材料の原料などとして有用であることが知られている。アダマンタンは、例えば、光学特性や耐熱性などを有することから、光ディスク基板、光ファイバーあるいはレンズなどに用いることが試みられている(例えば、特許文献1及び2参照)。また、アダマンタンエステル類を、その酸感応性、ドライエッチング耐性、紫外線透過性などを利用して、フォトレジスト用樹脂原料として、使用することが試みられている(例えば、特許文献3参照)。

近年、電子・光学材料分野においては、液晶や有機ELなどを用いたフラットパネルディスプレイの高精細化、高視野角化、高画質化、発光ダイオード(LED)などの光半導体を用いた光源の高輝度、短波長化、白色化、さらには電子回路の高周波数化や光を用いた回路・通信など、光学・電子部品の高性能化・改良検討が進められている。また、半導体の技術分野における進歩は著しく、電子機器は小型軽量化、高性能化、多機能化が急速に進んでいる。それに対応して、配線基板には高密度化、高配線化が求められている。

一方、エポキシアクリレート樹脂は、各種コーティング剤、構造材料、配線基板のソルダーレジスト、液晶ディスプレイやイメージセンサーのカラーフィルター用保護膜、カラーレジストなどに用いられている。ソルダーレジストについては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂が開示されている(例えば、特許文献4参照)。また、カラーフィルター用感光性組成物としてクレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂

が開示されている(例えば、特許文献5参照)。しかし、これらのエポキシアクリレート樹脂は、透明性、(長期)耐熱性、(長期)耐光性に限界があり、それらの要求特性を満たす材料が求められている。

エポキシ樹脂においても、従来のビスフェノールA型エポキシ樹脂等の熱硬化タイプの樹脂では、上記と同様の問題があり、それらの要求特性を満たす封止材が求められている(例えば、非特許文献1参照)。

また、半導体などを集積した電子回路についても、情報化社会の進展に伴い、情報量や通信速度の増大と装置の小型化が進んでおり、回路の小型化、集積化、高周波数化が必要となっている。さらに、より高速処理が可能となる光導波路などを用いた光回路も検討されている。これらの用途において、封止樹脂、接着用樹脂やフィルム、あるいはレンズ用の樹脂として、従来、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂やエポキシアクリレート樹脂などが使用されている。しかしながら、これらの樹脂などを用いると、電子回路では誘電率が高かったり、耐熱性が不足するなどの問題があり、光導波路やLED封止では、透明性が低下したり、劣化により樹脂が黄変するなどの問題がある。

[0003] 特許文献1:特開平6-305044号公報

特許文献2:特開平9-302077号公報

特許文献3:特開平4-39665号公報

特許文献4:特開平8-286371号公報

特許文献5:特開2002-341533号公報

非特許文献1:技術情報協会発行:月刊「マテリアルステージ」2003年6月号20~24頁

#### 発明の開示

[0004] 以上のような状況から、本発明は、配線基板用のソルダーレジスト、液晶ディスプレイや固体撮像素子のカラーフィルター用保護膜、カラーフィルター用着色組成物、液晶ディスプレイ用の層間絶縁膜、電子回路用封止材(光半導体用封止材及び有機EL素子用封止材)、光学電子部材(光導波路、光通信用レンズ及び光学フィルムなど)及びこれらに用いる接着剤などとして好適な、透明性、(長期)耐光性などの光学特

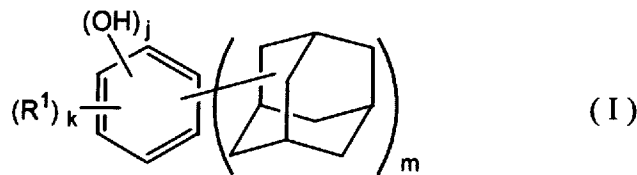
性、長期耐熱性、誘電率などの電気特性及び良好な機械物性を与えるアダマンタン誘導体、その製造方法及び上記アダマンタン誘導体を含む樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

[0005] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定構造のアダマンタン誘導体により、光学電子部材等として好適な硬化物を与える樹脂組成物が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、以下のアダマンタン誘導体、その製造方法及びそれを含む樹脂組成物を提供するものである。

1. 一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体。

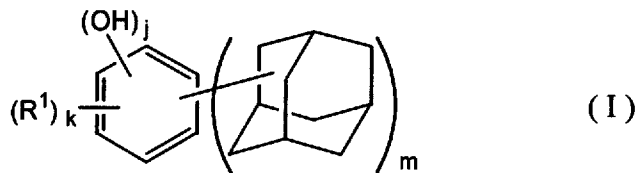
[0006] [化1]



[0007] [式中、 $R^1$ は $C_n H_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

2. アダマンタンアルコール類又はアダマンタンハロゲン化物と、フェノール類とを反応させることを特徴とする一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

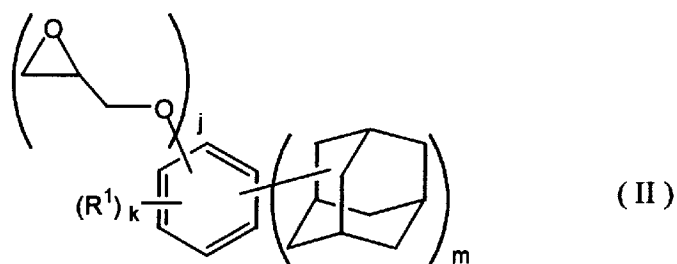
[0008] [化2]



[0009] [式中、 $R^1$ 、 $j$ 、 $k$ 及び $m$ は上記と同じである。]

3. 一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体。

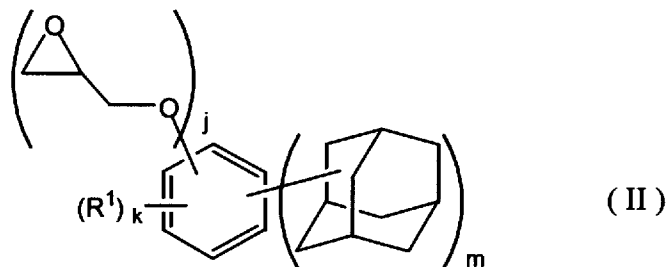
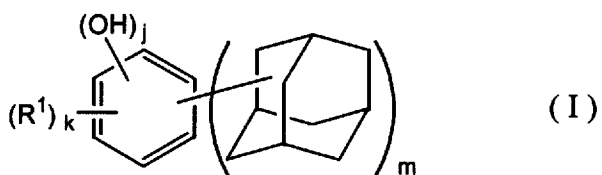
[0010] [化3]



[0011] [式中、R<sup>1</sup>、j、k及びmは上記と同じである。]

4. 一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体とエピクロロヒドリンとを反応させることを特徴とする一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

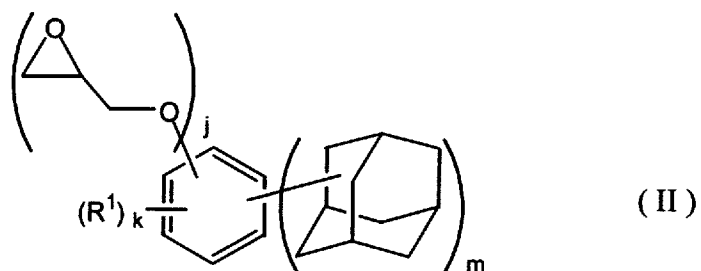
[0012] [化4]



[0013] [式中、R<sup>1</sup>、j、k及びmは上記と同じである。]

5. 一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体とエポキシ樹脂硬化剤とを含む樹脂組成物。

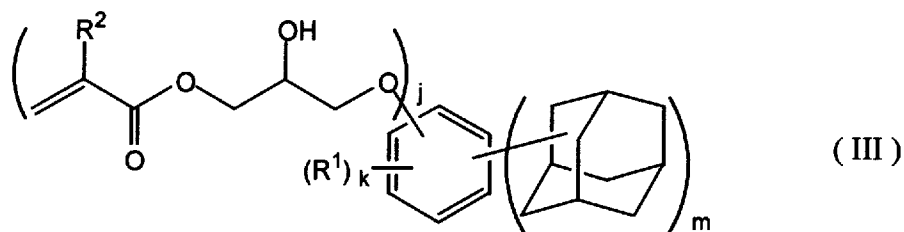
[0014] [化5]



[0015] [式中、R<sup>1</sup>、j、k及びmは上記と同じである。]

6. 上記5に記載の樹脂組成物を加熱又は光照射により硬化させてなる硬化物。  
 7. 一般式(III)で表されるアダマンタン誘導体。

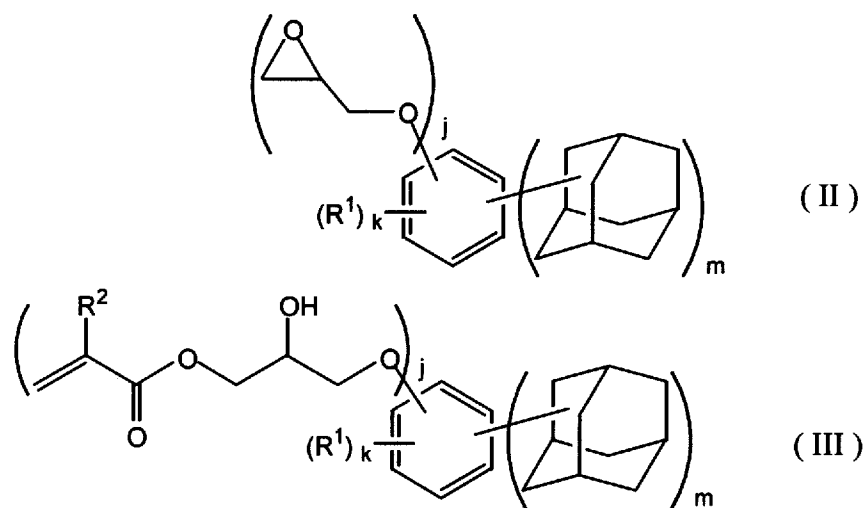
[0016] [化6]



[0017] [式中、 $R^1$ 、 $j$ 、 $k$ 及び $m$ は上記と同じである。 $R^2$ は、 $H$ 、 $CH_3$ 、 $F$ 又は $CF_3$ を示す。]

8. 一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体とアクリル酸類とを反応させることを特徴とする一般式(III)で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

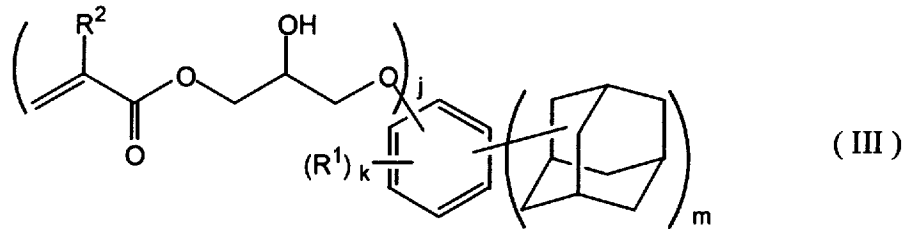
[0018] [化7]



[0019] [式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $j$ 、 $k$ 及び $m$ は上記と同じである。]

9. 一般式(III)で表されるアダマンタン誘導体と、熱重合開始剤又は光重合開始剤を含む樹脂組成物。

[0020] [化8]



[0021] [式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $j$ 、 $k$ 及び $m$ は上記と同じである。]

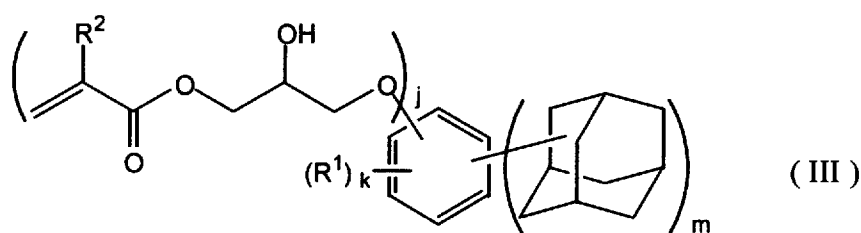
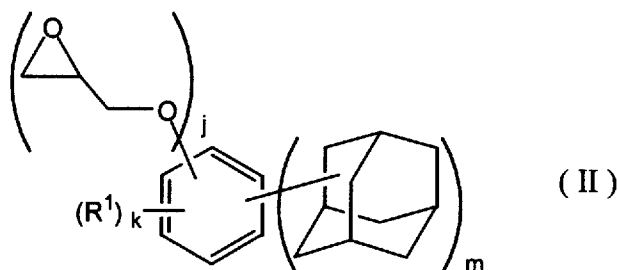
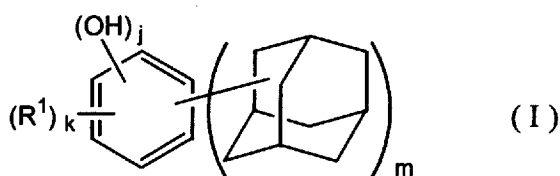
10. 上記9に記載の樹脂組成物を加熱又は光照射により硬化させてなる硬化物。

[0022] 本発明のアダマンタン誘導体は、配線基板のソルダーレジスト、液晶ディスプレイやイメージセンサーのカラーフィルター用保護膜、カラーフィルター用着色組成物、電子回路用封止材(光半導体用封止材及び有機EL素子用封止材)、光学電子部材(光導波路、光通信用レンズ及び光学フィルムなど)及びこれらに用いる接着剤などとして好適な透明性、(長期)耐光性などの光学特性、(長期)耐熱性、機械物性に優れた硬化物を与える。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明のアダマンタン誘導体は、下記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体、下記一般式(II)で表されるグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体及び下記一般式(III)で表されるアダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類である。

[0024] [化9]



[0025] [式中、 $R^1$ は $C_nH_{2n+1}$  ( $n$ は1~10、好ましくは1~5の整数)を示し、 $R^2$ は、 $H$ 、 $CH_3$ 、 $F$ 又は $CF_3$ を示す。 $j$ は1~4、好ましくは1~3の整数、 $k$ は0~3、好ましくは0~2の整数、 $m$ は2~5、好ましくは2又は3であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

上記一般式(I)~(III)において、 $R^1$ としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基及び各種オクチル基などが挙げられる。 $R^1$ が複数ある場合、これらは同一でも異なってもよい。上記一般式(III)において、 $R^2$ を含む基としては、(2-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ)エトキシ基、(2-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ)エトキシ基、(2- $\alpha$ -フルオロアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ)エトキシ基及び(2- $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ)エトキシ基が挙げられる。上記一般式(III)において、 $j$ が2~4のとき、これらは同一でも異なってもよい。

[0026] 上記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体は、アダマンタンアルコール類又はアダマンタンハロゲン化物と、フェノール類とを反応させることにより得ることができる。

原料であるアダマンタンアルコール類又はアダマンタンハロゲン化物としては、1-

アダマンタノール、1-ブロモアダマンタン、1, 3-アダマンタンジオール、1, 3-ジブロモアダマンタン、1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3, 5-トリブロモアダマンタン、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラオール、1, 3, 5, 7-テトラブロモアダマンタン、2-アダマンタノン、4-ヒドロキシ-2-アダマンタノン、5-ヒドロキシ-2-アダマンタノンなどが挙げられる。

これらのアダマンタンアルコール類又はアダマンタンハロゲン化物の使用量はフェノール類対して、通常2~20倍モル程度、好ましくは2~10倍モルである。使用量が2倍モル以上であると、反応時間が長くなりすぎず適度のものとなる。

[0027] フェノール類としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、4-エチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、5-イソプロピル-2-メチルフェノール、1-メチル-3-ヒドロキシ-4-イソプロピルベンゼン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、4-ヘキシルレゾルシノール、2, 5-ジメチルレゾルシノール、2, 6-ジヒドロトルエン、3, 5-ジヒドロキソトルエン、3, 5-ジ-tert-ブチルカテコール、4-メチルピロカテコール、4-tert-ブチルピロカテコール、2-メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、ピロガロール、1, 3, 5-ベンゼントリオール及びヒドロキシキノンなどが挙げられる。

[0028] アダマンタンアルコール類又はアダマンタンハロゲン化物と、フェノール類との反応は、通常、酸性触媒の存在下で行う。酸性触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、チオ酢酸及びβ-メルカプトプロピオン酸などを挙げることができる。この酸性触媒の使用量は、原料であるアダマンタンアルコール類又はアダマンタンハロゲン化物の官能基に対して、通常0.01~1倍モル程度、好ましくは0.05~0.8倍モルである。酸性触媒の使用量が0.01倍モル以上であると、反応時間が長くなり過ぎず

、適度のものとなる。酸性触媒の使用量が1倍モル以下であると、得られる効果と経済性のバランスが良好となる。

反応の際には、必要に応じて溶媒を用いることができる。溶媒として具体的には、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMAc(N, N-ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸及びプロピオン酸などが挙げられる。これらは一種を単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0029] アダマンタンアルコール類又はアダマンタンハロゲン化物と、フェノール類との反応は、通常0~200°C程度、好ましくは50~150°Cの温度において行う。反応温度が0°C以上であると、反応速度が低下せず適度のものとなるため、反応時間が短縮される。また、反応温度が200°C以下であると、生成物の着色が抑制される。反応の際の圧力は、絶対圧力で0.01~10MPa程度、望ましくは常圧~1MPaである。圧力が10MPa以下であると、安全性が確保されるので特別な装置が不要となり、産業上有用である。反応時間は、通常1分~24時間程度、望ましくは1~10時間である。

[0030] このようにして得られた上記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体としては、2, 3-ビス(1-アダマンチル)フェノール、2, 4-ビス(1-アダマンチル)フェノール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)フェノール、2, 6-ビス(1-アダマンチル)フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)フェノール、2, 3, 4-トリス(1-アダマンチル)フェノール、2, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)フェノール、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)フェノール、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)フェノール、3, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)フェノール、2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(1-アダマンチル)フェノール、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-2-メチルフェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-メチルフェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチルフェノール、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-メチルフェノール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチルフェノール、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチルフェノール、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-2-メチルフェノール、3,

4, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-メチル-フェノール、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-メチル-フェノール、3, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-2-メチル-フェノール、2, 4-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、

[0031] 2, 6-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、2, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、2, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、2, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-3-メチル-フェノール、2, 3-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-フェノール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-フェノール、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-フェノール、2, 3, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-メチル-フェノール、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル)-4-メチル-フェノール、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-4-メチル-フェノール、2, 3-ビス(1-アダマンチル)-4-エチル-フェノール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-エチル-フェノール、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-エチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-エチル-フェノール、2, 3, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-エチル-フェノール、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル)-4-エチル-フェノール、

[0032] 2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-4-エチル-フェノール、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-ジメチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-ジメチル-フェノール、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-2, 6-ジメチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジメチル-フェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジメチル-フェノール、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジメチル-フェノール、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2, 4-ジメチル-フェノール、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-ジメチル-フェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-ジメチル-フェノール、4, 6-ビス(1-アダマ

ンチル) - 2, 5-ジメチル-フェノール、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル) - 2, 5-ジメチル-フェノール、2, 5-ビス(1-アダマンチル) - 3, 4-ジメチル-フェノール、2, 6-ビス(1-アダマンチル) - 3, 4-ジメチル-フェノール、5, 6-ビス(1-アダマンチル) - 3, 4-ジメチル-フェノール、2, 5, 6-トリス(1-アダマンチル) - 3, 4-ジメチル-フェノール、2, 4-ビス(1-アダマンチル) - 3, 5-ジメチル-フェノール、2, 6-ビス(1-アダマンチル) - 3, 5-ジメチル-フェノール、2, 4, 6-トリス(1-アダマンチル) - 3, 5-ジメチル-フェノール、3, 4-ビス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、

[0033] 3, 5-ビス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、4, 5-ビス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、4, 6-ビス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、5, 6-ビス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、3, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル) - 2-イソプロピル-フェノール、2, 3-ビス(1-アダマンチル) - 4-イソプロピル-フェノール、2, 5-ビス(1-アダマンチル) - 4-イソプロピル-フェノール、2, 6-ビス(1-アダマンチル) - 4-イソプロピル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル) - 4-イソプロピル-フェノール、2, 3, 6-トリス(1-アダマンチル) - 4-イソプロピル-フェノール、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル) - 4-イソプロピル-フェノール、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル) - 4-イソプロピル-フェノール、3, 4-ビス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、4, 5-ビス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、

[0034] 4, 6-ビス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、5, 6-ビス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル) - 2-t-ブチル-フェノール、3, 4, 5, 6

-テトラキス(1-アダマンチル)-2-t-ブチル-フェノール、2, 3-ビス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-フェノール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-フェノール、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-フェノール、2, 3, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-フェノール、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-フェノール、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-フェノール、2, 3-ビス(1-アダマンチル)-4-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル)-フェノール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル)-フェノール、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル)-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル)-フェノール、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル)-4-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル)-フェノール、

- [0035] 2, 3, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル)-フェノール、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-4-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル)-フェノール、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-ジ-t-ブチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-t-ブチル-フェノール、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-2, 6-t-ブチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジ-t-ブチル-フェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジ-t-ブチル-フェノール、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジ-t-ブチル-フェノール、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2, 4-ジ-t-ブチル-フェノール、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-5-イソプロピル-2-メチル-フェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-イソプロピル-2-メチル-フェノール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-イソプロピル-2-メチル-フェノール、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-5-イソプロピル-2-メチル-フェノール、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-2-イソプロピル-フェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-2-イソプロピル-フェノール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-2-イソプロピル-フェノール、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-5-メチル-2-イソプロピル-フェノール、

- [0036] 3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチル-フェノール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-4-メチル-フェノール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-4-メチル-フェノール、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-4-メチル-フェノール、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-4-メチル-フェノール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 3, 5-トリメチル-フェノール、2, 4-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ベンゼンジオール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ベンゼンジオール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ベンゼンジオール、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ベンゼンジオール、2, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-1, 3-ベンゼンジオール、2, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-1, 3-ベンゼンジオール、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-1, 3-ベンゼンジオール、2, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-1, 3-ベンゼンジオール、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-1, 2-ベンゼンジオール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 2-ベンゼンジオール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 2-ベンゼンジオール、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 2-ベンゼンジオール、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-1, 2-ベンゼンジオール、3, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-1, 2-ベンゼンジオール、
- [0037] 2, 3-ビス(1-アダマンチル)-1, 4-ベンゼンジオール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 4-ベンゼンジオール、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 4-ベンゼンジオール、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル)-1, 4-ベンゼンジオール、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-1, 4-ベンゼンジオール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-ヘキシル-1, 3-ベンゼンジオール、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-ヘキシル-1, 3-ベンゼンジオール、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-ヘキシル-1, 3-ベンゼンジオール、2, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-ヘキシル-1, 3-ベンゼンジオール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-ジメチル-1, 3-ベンゼンジオール、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 3-ベンゼンジオール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 3-ベンゼンジオール、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 3-ベンゼンジオール、2, 4-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-1, 3-ベンゼンジオール、4, 6-ビ

ス(1-アダマンチル)-5-メチル-1, 3-ベンゼンジオール、2, 4, -ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-1, 3-ベンゼンジオール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-3, 5-ジ-*t*-ブチル-1, 2-ベンゼンジオール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-1, 2-ベンゼンジオール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-1, 2-ベンゼンジオール、

[0038] 5, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-1, 2-ベンゼンジオール、3, 5, 6-トリリス(1-アダマンチル)-4-メチル-1, 2-ベンゼンジオール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-*t*-ブチル-1, 2-ベンゼンジオール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-*t*-ブチル-1, 2-ベンゼンジオール、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-*t*-ブチル-1, 2-ベンゼンジオール、3, 5, 6-トリリス(1-アダマンチル)-4-*t*-ブチル-1, 2-ベンゼンジオール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 4-ベンゼンジオール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 4-ベンゼンジオール、3, 5, 6-トリリス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 4-ベンゼンジオール、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-1, 4-ベンゼンジオール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-1, 4-ベンゼンジオール、3, 5, 6-トリリス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-1, 4-ベンゼンジオール、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-*t*-ブチル-1, 4-ベンゼンジオール、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 2, 3-ベンゼントリオール、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 2, 3-ベンゼントリオール、4, 5, 6-トリリス(1-アダマンチル)-1, 2, 3-ベンゼントリオール、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 3, 4-ベンゼントリオール、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3, 4-ベンゼントリオール、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3, 4-ベンゼントリオール及び2, 5, 6-トリリス(1-アダマンチル)-1, 3, 4-ベンゼントリオールなどが挙げられる。

[0039] 上記一般式(II)で表される、グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体は、上記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体とエピクロロヒドリンとを反応させることにより得ることができる。エピクロロヒドリンとの反応において、上記フェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体は、一種を単独で用いてもよく二種以上を混合して用いてもよい。

上記フェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体とエピクロロヒドリンとの反応は、通常、塩基性触媒の存在下で行う。塩基性溶媒としては、ナトリウムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5 (DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7 (DBU)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化銀、ナトリウムメトキシド及びカリウムt-ブトキシドなどが挙げられる。

反応原料である一般式(I)で表されるフェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体に対する塩基性触媒の使用割合は、塩基性触媒/原料モノマーの活性水素(モル比)が、0.8~10程度となる量であり、好ましくは1~5となる量である。

[0040] 上記反応の際には、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド及びテトラエチルアンモニウムブロミドなどの4級アンモニウム塩を相間移動触媒として添加してもよい。この4級アンモニウム塩の使用割合は、フェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体に対して0.01~20モル%程度であり、好ましくは0.1~10モル%である。

[0041] 反応は、無溶媒又は溶媒の存在下で行う。溶媒としては、上記フェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体の溶解度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上の溶媒を用いるのが有利である。溶媒の使用量は上記フェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量である。このとき、上記フェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体は懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。溶媒として具体的には、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMAc(N, N-ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、酢酸エチル、ジエチルエーテル、THF(テトラヒドロフラン)、アセトン、メチルエチルケトン、MIBK(メチルイソブチルケトン)及びなどが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0042] フェノール性水酸基含有アダマンタン誘導体とエピクロロヒドリンとの反応は、通常0~200°C程度、好ましくは20~150°Cの温度において行う。反応温度が0°C以上であると、反応速度が低下せず適度のものとなるため、反応時間が短縮される。また、

反応温度が200°C以下であると、生成物の着色が抑制される。反応の際の圧力は、絶対圧力で0.01~10MPa程度、望ましくは常圧~1MPaである。圧力が10MPa以下であると、安全性が確保されるので特別な装置が不要となり、産業上有用である。反応時間は、通常1分~24時間程度、望ましくは1~10時間である。

[0043] 通常、エポキシ環を持つ基を含有する化合物には2量体以上のオリゴマー成分が含まれ、上記の反応においても2量体以上のグリシジルオキシ基を含有するアダマンタン誘導体オリゴマーが生成する。これらオリゴマーが混在していても何ら問題はないが、必要に応じて、蒸留、晶析、カラム分離などにより精製することができ、精製方法は、反応生成物の性状と不純物の種類により選択することができる。

上記反応において、グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体におけるグリシジルオキシ基の生成が不十分な場合、塩基触媒を用いた閉環反応により、グリシジルオキシ基含有量を改善することができる。

この閉環反応は、通常20~200°C程度、望ましくは30~150°Cの温度において行う。反応の際の圧力は、絶対圧力で0.01~10MPa程度、望ましくは常圧~1MPaである。圧力が10MPa以下であると、安全性が確保されるので特別な装置が不要となり、産業上有用である。反応時間は、通常1分~24時間程度、望ましくは30分~10時間である。

[0044] 塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

塩基触媒の使用量は、上記一般式(II)で表されるグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体基準で0.1~20質量%程度、好ましくは1~10質量%である。塩基触媒の使用量が0.1質量%以上であると、反応速度が低下せず適度のものとなるため、反応時間が短縮される。また、塩基触媒の使用量が20質量%以下であると、得られる効果と経済性のバランスが良好となる。

[0045] 反応は、無溶媒又は溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、上記一般式(II)で表されるグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体の溶解度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上の溶媒を用いるのが有利である。溶媒の使用量は、上記

グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量である。このとき、上記グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体は懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。溶媒として具体的には、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、MEK(メチルエチルケトン)及びMIBK(メチルイソブチルケトン)などが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

反応生成物は、蒸留、晶析、カラム分離などにより精製することができ、精製方法は、反応生成物の性状と不純物の種類により選択することができる。

[0046] このようにして得られた上記一般式(II)で表されるグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体としては、2,3-ビス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、2,4-ビス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、2,5-ビス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、2,6-ビス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、3,5-ビス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、2,4,6-トリス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、2,3,4-トリス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、2,4,5-トリス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、3,4,5-トリス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、2,3,5,6-テトラキス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、3,4,5,6-テトラキス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、2,3,4,5,6-ペンタキス(1-アダマンチル)グリシジルオキシベンゼン、3,4-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3,5-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3,6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、4,5-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、4,6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、5,6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3,4,5-トリス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3,4,6-トリス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、4,5,6-トリス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリ

シジルオキシベンゼン、3, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 4-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、

[0047] 2, 6-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-3-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 3-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル)-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 3-ビス(1-アダマンチル)-4-エチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-エチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-エチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-エチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-エチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル)-4-エチル-グリシジルオキシベンゼン、

[0048] 2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-4-エチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-2, 6-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビ

ス(1-アダマンチル)-2, 4-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2, 4-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-2, 5-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-3, 4-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-3, 4-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-3, 4-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-3, 4-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 4-ビス(1-アダマンチル)-3, 5-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-3, 5-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-3, 5-ジメチル-グリシジルオキシベンゼン、

3, 4-ビス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、

[0049] 3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-2-メイソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、2, 3-ビス(1-アダマンチル)-4-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、

ル) - 4 - イソプロピル - グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 6 - トリス(1 - アダマンチル) - 4 - イソプロピル - グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5 - トリス(1 - アダマンチル) - 4 - イソプロピル - グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5, 6 - テトラキス(1 - アダマンチル) - 4 - イソプロピル - グリシジルオキシベンゼン、3, 4 - ビス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、3, 5 - ビス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、3, 6 - ビス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、4, 5 - ビス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、

- [0050] 4, 6 - ビス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、5, 6 - ビス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 5 - トリス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 6 - トリス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、4, 5, 6 - トリス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 5, 6 - テトラキス(1 - アダマンチル) - 2 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、2, 3 - ビス(1 - アダマンチル) - 4 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、2, 5 - ビス(1 - アダマンチル) - 4 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、2, 6 - ビス(1 - アダマンチル) - 4 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、3, 5 - ビス(1 - アダマンチル) - 4 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 6 - トリス(1 - アダマンチル) - 4 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5 - トリス(1 - アダマンチル) - 4 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5, 6 - テトラキス(1 - アダマンチル) - 4 - t - ブチル - グリシジルオキシベンゼン、2, 3 - ビス(1 - アダマンチル) - 4 - (1, 1, 3, 3, - テトラメチルブチル) - グリシジルオキシベンゼン、2, 5 - ビス(1 - アダマンチル) - 4 - (1, 1, 3, 3, - テトラメチルブチル) - グリシジルオキシベンゼン、2, 6 - ビス(1 - アダマンチル) - 4 - (1, 1, 3, 3, - テトラメチルブチル) - グリシジルオキシベンゼン、3, 5 - ビス(1 - アダマンチル) - 4 - (1, 1, 3, 3, - テトラメチルブチル) - グリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5 - トリス(1 - アダマンチル) - 4 - (1, 1, 3, 3, - テトラメチルブチル) - グリシジルオキシベンゼン、

- [0051] 2, 3, 6 - トリス(1 - アダマンチル) - 4 - (1, 1, 3, 3, - テトラメチルブチル) - グリ

シジルオキシベンゼン、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-4-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル)-グリシジルオキシベンゼン、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-ジ-*t*-ブチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-*t*-ブチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-2, 6-*t*-ブチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジ-*t*-ブチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジ-*t*-ブチル-グリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 4-ジ-*t*-ブチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2, 4-ジ-*t*-ブチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-5-イソプロピル-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-イソプロピル-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-イソプロピル-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-5-イソプロピル-2-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、3, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-5-メチル-2-イソプロピル-グリシジルオキシベンゼン、

- [0052] 3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-*t*-ブチル-4-メチル-グリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 3, 5-トリメチル-グリシジルオキシベンゼン、2, 4-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 4, 5-

トリス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 4, 6-トリス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 4-ビス(1-アダマンチル)-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 4, 5-トリス(1-アダマンチル)-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 4, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、

[0053] 2, 3-ビス(1-アダマンチル)-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5-トリス(1-アダマンチル)-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 3, 5, 6-テトラキス(1-アダマンチル)-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-ヘキシル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-ヘキシル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-ヘキシル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-ヘキシル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-ジメチル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 4-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、2, 4, -ビス(1-アダマンチル)-5-メチル-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-3, 5-ジ-*t*-ブチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、

[0054] 5, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-メチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-メチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-4-t-ブチル-1, 2-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-メチル-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5-ビス(1-アダマンチル)-2-t-ブチル-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2-t-ブチル-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-2-t-ブチル-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、3, 6-ビス(1-アダマンチル)-2, 5-t-ブチル-1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 2, 3-トリグリシジルオキシベンゼン、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 2, 3-トリグリシジルオキシベンゼン、4, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-1, 2, 3-トリグリシジルオキシベンゼン、2, 5-ビス(1-アダマンチル)-1, 3, 4-トリグリシジルオキシベンゼン、2, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3, 4-トリグリシジルオキシベンゼン、5, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3, 4-トリグリシジルオキシベンゼン及び2, 5, 6-トリス(1-アダマンチル)-1, 3, 4-トリグリシジルオキシベンゼンなどが挙げられる。

[0055] 上記一般式(III)で表されるアダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類は、上記一般式(II)で表されるグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体とアクリル酸類とを反応させることにより得ることができる。このアクリレート化の反応において、上記グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体は、一種を単独で使用してもよく二種以上を混合して用いてもよい。

アクリル酸類としては、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -フルオロアクリル酸及び $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸を挙げることができる。これらは一種を単独で使用してもよく二種以上を混合して用いてもよい。

上記グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体とアクリル酸類との反応は、通常、触媒の存在下で行う。触媒としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジンなどの有機アミン、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミドなどの4級アンモニウム塩及びトリフェニルホスフィンなどが挙げられる。触媒の使用量は、アクリル酸類に対して、通常0.01～20質量%程度、好ましくは0.05～15質量%である。

[0056] 反応は、無溶媒又は溶媒の存在下で行う。溶媒としては、上記グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体の溶解度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上の溶媒を用いるのが有利である。このとき、上記グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体は懸濁状態でもよいが、溶解していることが好ましい。溶媒として具体的には、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、MEK、MIBK(メチルイソブチルケトン)、DMF(ジメチルホルムアミド)、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)、DMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0057] グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体とアクリル酸類との反応は、通常50～200℃程度、好ましくは70～150℃の温度において行う。反応温度が50℃以上であると、反応速度が低下せず適度のものとなるため、反応時間が短縮される。また、反応温度が200℃以下であると、副反応が抑制され、また、生成物の着色が抑制される。反応の際の圧力は、絶対圧力で0.01～10MPa程度、望ましくは常圧～1MPaである。圧力が10MPa以下であると、安全性が確保されるので特別な装置が不要となり、産業上有用である。反応時間は、通常1分～24時間程度、望ましくは1～10時間である。

反応に際しては、必要により、ヒドロキノン、メキノン、フェノチアジン及びメキシフェノチアジンなどの重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤の使用割合は、アクリル酸類に対して、通常10～10000質量ppm程度、好ましくは50～5000質量ppmである。

反応生成物は、蒸留、晶析、カラム分離などにより精製することができ、精製方法は、反応生成物の性状と不純物の種類により選択することができる。

[0058] このようにして得られた上記一般式(III)で表されるアダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類としては、上記一般式(II)で表されるグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体として例示した化合物における「グリシジルオキシベンゼン」を、「 $-(2\text{-アクリロイルオキシ}-2\text{-ヒドロキシ})\text{エトキシ}$ ベンゼン」、「 $-(2\text{-メタクリロイルオキシ}-2\text{-ヒドロキシ})\text{エトキシ}$ ベンゼン」、「 $-(2\text{-}\alpha\text{-フルオロアクリロイルオキシ}-2\text{-ヒドロキシ})\text{エトキシ}$ ベンゼン」及び「 $-(2\text{-}\alpha\text{-トリフルオロメチルアクリロイルオキシ}-2\text{-ヒドロキシ})\text{エトキシ}$ ベンゼン」に置き換えたものを挙げることもできる。

[0059] 本発明の樹脂組成物(1)は、上記一般式(II)で表されるグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体と、エポキシ樹脂硬化剤とを含む。本発明の樹脂組成物(1)においては、硬化物の機械強度や樹脂組成物の溶解性、作業性などの最適化のために、上記一般式(II)で表されるグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体と、他の公知のエポキシ樹脂との混合物も使用することができる。

公知のエポキシ樹脂としては、例えば、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、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールG型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂のような含フッ素エポキシ樹脂及びビスフェノールC型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントインエポキシ樹脂等の含窒素環エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、低吸水性硬化体タイプの主流であるビフェニル型エポキシ樹脂及びジシクロ環型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0060] 上記公知のエポキシ樹脂は、常温で固形でも液状でもよいが、一般に、使用するエポキシ樹脂の平均エポキシ当量が100～2000のものが好ましい。エポキシ当量が100以上であると、本発明の組成物の硬化体が脆くならず適度の強度が得られる。また、エポキシ当量が2000以下であると、その硬化体のガラス転移温度(Tg)が低くならず適度のものとなる。

上記グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体と上記公知のエポキシ樹脂との混合樹脂中、上記グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体の含有量は5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上である。グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体の含有量が5質量%以上であると、本発明の樹脂組成物の光学特性、長期耐熱性及び電気特性が充分なものとなる。

[0061] 本発明の樹脂組成物(1)に含まれるエポキシ樹脂硬化剤としては、カチオン重合開始剤、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤及びフェノール系硬化剤などから選ばれる少なくとも一種が挙げられる。すなわち、本発明の樹脂組成物(1)は、これらのエポキシ樹脂硬化剤を用いた反応により硬化させることができる。

カチオン重合開始剤としては、熱又は紫外線によりエポキシ環と反応するものであればよく、例えば、p-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等の芳香族ジアゾニウム塩、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等の芳香族スルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等の芳香族ヨードニウム塩、芳香族ヨードシル塩、芳香族スルホキソニウム塩及びメタロセン化合物などが挙げられる。中でも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等の芳香族スルホニウム塩及びジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等の芳香族ヨードニウム塩が最適である。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

カチオン重合開始剤の使用量は、上記グリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体又は上記混合樹脂100質量部(以下、「樹脂成分」と称することがある。)に対して、0.01～5.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～3.0質量部である。カチオン開始剤の含有率を上記範囲とすることにより、良好な重合及び光学特性など物性を発現できる。

[0062] 酸無水物系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。中でもヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸が最適である。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

酸無水物系硬化剤を用いる場合、その硬化を促進する目的で硬化促進剤を配合してもよい。この硬化促進剤の例としては、3級アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン化合物類又はこれらの塩、オクチル酸亜鉛及びオクチル酸スズ等の金属石鹼類が挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0063] フェノール系硬化剤としては、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂及びトリアジン変性フェノールノボラック樹脂などが挙げられる。アミン系硬化剤としては、例えばジシアンジアミドや、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及びm-キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンなどが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

これらの硬化剤の中では、硬化樹脂の透明性などの物性の点から、酸無水物系硬化剤が好適であり、中でも、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸が最適である。

[0064] 樹脂成分と硬化剤との配合割合は、グリシジル基と反応する硬化剤の官能基の比率で決定する。通常は、グリシジル基の数に対して、対応する硬化剤の官能基の数が0.5~1.5倍、好ましくは0.7~1.3倍となる割合である。樹脂成分と硬化剤との配合割合を上記範囲とすることにより、組成物の硬化速度が遅くなることや、その硬化樹脂のガラス転移温度が低くなることなく、また、耐湿性の低下もないので好適である。

本発明においては、耐熱性、透明性に優れる本発明のアダマンタン誘導体を、上記硬化剤と反応させることで、耐熱性、透明性の他に耐光性、さらに誘電率などが向

上し、また、実用上必要となる溶解性が付与される。

[0065] また、本発明の樹脂組成物(1)には、必要に応じて、従来から用いられている、例えば、硬化促進剤、劣化防止剤、変性剤、シランカップリング剤、脱泡剤、無機粉末、溶剤、レベリング剤、離型剤、染料及び顔料などの、公知の各種の添加剤を適宜配合してもよい。

上記硬化促進剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、1, 8-ジアザ-9-フィクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、トリス(2, 4, 6-ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、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、テトラ-*n*-ブチルホスホニウム-*o*, *o*-ジエチルホスホロジチオエート等のリン化合物、4級アンモニウム塩、有機金属塩類、及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、あるいは、併用してもよい。これら硬化促進剤の中では、3級アミン類、イミダゾール類及びリン化合物を用いることが好ましい。

硬化促進剤の含有率は、上記樹脂成分100質量部に対して、0.01~8.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~3.0質量部である。硬化促進剤の含有率を上記範囲とすることにより、十分な硬化促進効果を得られ、また、得られる硬化物に変色が見られない。

[0066] 劣化防止剤としては、例えば、フェノール系化合物、アミン系化合物、有機硫黄系化合物及びリン系化合物などの、従来から公知の劣化防止剤が挙げられる。劣化防止剤を添加すると、本発明の樹脂組成物(1)における耐熱性や透明性等の特性を保持することができる。

フェノール系化合物としては、イルガノクス1010(Irganox1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス1076(Irganox1076、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス1330(Irganox1330、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス3114(Irganox3114、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス3125(Irganox3125、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス3790(Irganox3790、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)。

ルズ社製、商標)、BHT、シアノクス1790(Cyanox1790、サイアナミド社製、商標)及びスミライザーGA-80(SumilizerGA-80、住友化学社製、商標)などの市販品を挙げることができる。

[0067] アミン系化合物としては、イルガスタブFS042(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、GENOX EP(クロンプトン社、商標製、化合物名;ジアルキル-N-メチルアミノオキサイド)など、さらにはヒンダードアミン系である旭電化社製のADK STAB LA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-68、LA-77、LA-82、LA-87、LA-94、CSC社製のTinuvin123、144、440、662、Chimassorb2020、119、944、Hoechst社製のHostavin N30、Cytec社製のCyasorb UV-3346、UV-3526、GLC社製のUval 299及びClariant社製のSanduvorPR-31等を挙げることができる。

有機硫黄系化合物としては、DSTP(ヨシトミ)(吉富社製、商標)、DLTP(ヨシトミ)(吉富社製、商標)、DLTOIB(吉富社製、商標)、DMTP(ヨシトミ)(吉富社製、商標)、Seenox 412S(シプロ化成社製、商標)及びCyanox 1212(サイアナミド社、商標)などの市販品を挙げることができる。

[0068] 変性剤としては、例えば、グリコール類、シリコーン類、アルコール類などの、従来から公知の変性剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、例えば、シラン系、チタネート系などの、従来から公知のシランカップリング剤が挙げられる。脱泡剤としては、例えば、シリコーン系などの、従来から公知の脱泡剤が挙げられる。無機粉末としては、用途に応じて粒径が数nm~10 $\mu$ mのものが使用でき、例えば、ガラス粉末、シリカ粉末、チタニア、酸化亜鉛及びアルミナなどの公知の無機粉末が挙げられる。溶剤としては、樹脂成分が粉末の場合や、コーティングの希釈溶剤として、トルエンやキシレンなどの芳香族系溶剤やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤などを使用することができる。

[0069] 本発明の樹脂組成物(1)の硬化方法としては、例えば、上記の樹脂成分、エポキシ樹脂硬化剤と、各種添加剤を混合し、成型する金型(樹脂金型)への注入、あるいはコーティングにより所望の形状にした後に、加熱又は紫外線を照射して硬化する方法を用いることができる。熱硬化の場合、硬化温度としては、通常50~200°C程度、

好ましくは100～180℃である。50℃以上とすることにより硬化不良となることがなく、200℃以下とすることにより着色などを生じることが無くなる。硬化時間は、使用する樹脂成分、硬化剤、促進剤や開始剤によって異なるが、0.5～6時間が好ましい。

紫外線の照射強度は、通常500～5000mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは1000～4000mJ/cm<sup>2</sup>である。紫外線照射後に後加熱を行ってもよく、70～200℃で0.5～12時間行うことが好ましい。

成形方法としては射出成形、ブロー成形、プレス成形等、特に限定されるものではないが、好ましくはペレット状の組成物を射出成形機に用いて、射出成形することにより製造される。

[0070] 本発明の樹脂組成物(1)を硬化して得られた硬化物は耐熱性や透明性に優れており、全光線透過率を70%以上とすることができる。後の実施例に示すように、溶解温度が低いので加工性に優れ、ガラス転移温度が高く、優れた耐久性(耐熱性及び耐光性)を有し、誘電率など電気特性にも優れた硬化物が得られる。

このように本発明の樹脂組成物(1)は、優れた特性を有するので、光半導体(LEDなど)、フラットパネルディスプレイ(有機EL素子など)、電子回路、光回路(光導波路)用の樹脂(封止材、接着剤)、光通信用レンズ及び光学用フィルムなどの光学電子部材に好適に用いることができる。

[0071] このため本発明の樹脂組成物(1)は、半導体素子/集積回路(IC他)、個別半導体(ダイオード、トランジスタ、サーミスタなど)として、LED(LEDランプ、チップLED、受光素子、光半導体用レンズ)、センサー(温度センサー、光センサー、磁気センサー)、受動部品(高周波デバイス、抵抗器、コンデンサなど)、機構部品(コネクタ、スイッチ、リレーなど)、自動車部品(回路系、制御系、センサー類、ランプシールなど)、接着剤(光学部品、光学ディスク、ピックアップレンズ)などに用いられ、表面コーティング用として光学用フィルムなどにも用いられる。

[0072] 光半導体(LEDなど)用封止材としての構成は、砲弾型あるいはサーフェスマウント(SMT)型などに素子に適用でき、金属やポリアミド上に形成されたGaNなどの半導体と良好に密着し、さらにYAGなどの蛍光色素を分散しても使用できる。さらに、砲弾型LEDの表面コート剤、SMT型LEDのレンズなどにも使用可能である。

有機EL用に適用する際の構成は、一般的なガラスや透明樹脂などの透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子に適用可能である。有機EL素子の封止材として、金属缶や金属シートあるいはSiNなどのコーティングされた樹脂フィルムをEL素子にカバーする際の接着剤、あるいは本発明のグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体にガスバリア性を付与するために無機フィラーなどを分散することで、直接、EL素子を封止することも可能である。表示方式として、現在、主流のボトムエミッション型にも適用可能であるが、今後、光の取出し効率などの点で期待されるトップエミッション型に適用することで、本発明のグリシジルオキシ基含有アダマンタン誘導体の透明性や耐熱性の効果を活かせる。

電子回路用に適用する際の構成は、層間絶縁膜、フレキシブルプリント基板用のポリイミドと銅箔との接着剤、あるいは基板用樹脂として適用可能である。

光回路に使用する際の構成は、シングルモードやマルチモード用の熱光学スイッチやアレイ導波路型格子、合分波器、波長可変フィルター、あるいは光ファイバーのコア材料やクラッド材料にも適用できる。また、導波路に光を集光するマイクロレンズアレイやMEMS型光スイッチのミラーにも適用できる。また、光電変換素子の色素バインダーなどにも適用可能である。

光学用フィルムとして用いる際の構成は、液晶用のフィルム基板、有機EL用フィルム基板などのディスプレイ用として、あるいは光拡散フィルム、反射防止フィルム、蛍光色素などを分散することによる色変換フィルムなどに適用可能である。

[0073] 本発明の樹脂組成物(2)は、上記一般式(III)で表されるアダマンチル基含有エポキシ変性(メタ)アクリレートと、熱重合開始剤又は光重合開始剤とを含む。本発明の樹脂組成物(2)においては、透明性や耐熱性等に悪影響を与えない限り、上記アダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類と、他の重合性モノマーとの混合樹脂も使用することができる。他の重合性モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオール

ル ジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオール ジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール ペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール ヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン トリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパン テトラ(メタ)アクリレート、アダマンタンジオール ジ(メタ)アクリレート、アダマンタンジメタール ジ(メタ)アクリレート及びアダマンタンジエタール ジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0074] また、本発明の樹脂組成物(2)においては、上記一般式(III)で表されるアダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類と、上記樹脂組成物(1)において例示した公知のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応で得られるエポキシ(メタ)アクリレートとの混合物も使用することができる。

上記一般式(III)で表されるアダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類と、上記他の重合性モノマー及び/又はエポキシ樹脂変性(メタ)アクリレートとの混合樹脂中、上記アダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類の含有量は5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上である。このアダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類の含有量が5質量%以上であると、本発明の樹脂組成物(2)の光学特性、長期耐熱性及び電気特性が充分なものとなる。

[0075] 本発明の樹脂組成物(2)は、熱重合開始剤又は光重合開始剤を用いた重合により硬化させることができる。熱重合開始剤としては、熱により、不飽和結合を有する基、アクリロイル基あるいはメタクリロイル基が反応するものであればよく、例えば、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド及びt-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物並びにアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤などが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

光重合開始剤として、光により、不飽和結合を有する基、アクリロイル基あるいはメタクリロイル基が反応するものであればよく、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキシド類、アシルホスフィン酸エステル類、芳香族ジアゾニウム

塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ヨードシル塩、芳香族スルホキソニウム塩及びメタロセン化合物などが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

重合開始剤又は光重合開始剤の使用量は、上記アダマンチル基含有エポキシ変性アクリレート類又は上記混合樹脂(以下、「樹脂成分」と称することがある。)100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.05~5質量部である。重合開始剤の含有率を上記範囲とすることにより、良好な重合及び光学特性などの物性が発現される。

[0076] 本発明の樹脂組成物(2)には、必要に応じて、従来から用いられている、例えば、劣化防止剤、変性剤、シランカップリング剤、脱泡剤、無機粉末、溶剤、レベリング剤、離型剤、染料及び顔料などの、公知の各種の添加剤を適宜配合してもよい。劣化防止剤などの具体例は、上記樹脂組成物(1)において例示したものと同様である。

[0077] 本発明の樹脂組成物(2)は、上記の樹脂成分、熱重合開始剤又は光重合開始剤と、各種添加剤を混合し、成型する金型(樹脂金型)への注入、あるいはコーティングにより所望の形状にした後に、加熱硬化あるいは紫外線等の照射により光硬化する。熱硬化の場合、硬化温度としては、通常30~200°C程度、好ましくは50~150°Cである。30°C以上とすることにより硬化不良となることがなく、200°C以下とすることにより着色などを生じることがなくなる。硬化時間は使用する樹脂成分や重合開始剤などによって異なるが、0.5~6時間が好ましい。

紫外線の照射により光硬化する場合、紫外線の照射強度は、樹脂成分や重合開始剤の種類、硬化物の膜厚などから決められるので任意であるが、通常100~5000mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは500~4000mJ/cm<sup>2</sup>である。紫外線照射後に後加熱を行ってもよく、70~200°Cで0.5~12時間行うことが好ましい。

成形方法としては射出成形、ブロー成形、プレス成形等、特に限定されるものではないが、好ましくはペレット状の樹脂組成物を射出成形機に用いて、射出成形することにより製造される。

[0078] 本発明の樹脂組成物(2)を硬化してなる硬化物は、透明性、耐熱性、硬度等の機械物性に優れており、配線基板用のソルダーレジスト、液晶ディスプレイやイメージセ

ンサーのカラーフィルター用保護膜、カラーフィルター用着色組成物、電子回路用封止材(光半導体用封止材及び有機EL素子用封止材)、光学電子部材(光導波路、光通信用レンズ及び光学フィルムなど)及びこれらに用いる接着剤などとして好適に用いることができる。

また、本発明の樹脂組成物(2)は、半導体素子/集積回路(IC他)、個別半導体(ダイオード、トランジスタ、サーミスタなど)として、LED(LEDランプ、チップLED、受光素子、光半導体用レンズ)、センサー(温度センサー、光センサー、磁気センサー)、受動部品(高周波デバイス、抵抗器、コンデンサなど)、機構部品(コネクタ、スイッチ、リレーなど)、自動車部品(回路系、制御系、センサー類、ランプシールなど)、接着剤(光学部品、光学ディスク、ピックアップレンズ)などにも用いられ、表面コーティング用として光学用フィルムなどにも用いることができる。

## 実施例

[0079] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、得られた組成物などの評価を次のように行った。

### (1) ガラス転移温度

示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製, DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下50°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた熱流束曲線に観測される不連続点をガラス転移温度T<sub>g</sub>とした。

### (2) 光線透過率

試料として肉厚3mmの試験片を用いてJIS K7105に準拠し、測定波長400nmで測定した(単位:%)。測定装置は株式会社島津製作所製分光光度計UV-3100Sを用いた。

### (3) 耐光性試験

株式会社東洋精機製作所製のサンテストCPS+を用いて、試料を60°Cで500時間光照射し、サンシャインテスターを用いて照射前後の400nmの光線透過率の変化を測定し、光線透過率の低下率が20%未満の場合を「○」、20%以上の場合を「×」とした。

## (4)長期耐熱性試験

140°Cの恒温槽に試料を100時間置き、サンシャインテスターを用い、試験前後の400nmの光線透過率の変化を測定し、20%以上低下した場合「×」とした。

## [0080] 実施例1(4,6-ビス(1-アダマンチル)-1,3-ジヒドロキシベンゼンの合成)

還流冷却管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備え付けた500mLの4つ口フラスコに1-アダマンタノール28.1g(0.18mol)、p-トルエンスルホン酸一水和物15.84g(0.09mol)及びヘプタン300mlを仕込み、窒素置換した。そこにレゾルシノール9.9g(0.09mol)を加えた。これを100°Cのオイルバスに入れ、1時間加熱攪拌した。反応液を冷却後、固形分をろ過して集めた。これを減圧乾燥させた後、メタノール水溶液で再結晶させ、4,6-ビス(1-アダマンチル)-1,3-ジヒドロキシベンゼンを得た(収率86%、LC(液体クロマトグラフィ)純度99.7%、融点146°C)。なお、LC純度は、 $\lambda = 280\text{nm}$ の光線により測定した。

この4,6-ビス(1-アダマンチル)-1,3-ジヒドロキシベンゼンを、核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ )により同定した。スペクトルデータを以下に示す。核磁気共鳴スペクトルは、溶媒としてクロロホルム-dを用いて、日本電子株式会社製のJNM-ECA500により測定した。

[0081]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz):1.68-1.82(18H), 2.07(d, 12H), 6.70(d, 1H),6.77(d,1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz):29.2, 36.0, 36.9, 40.7, 43.6, 109.9, 115.4, 136.0, 141.4

## [0082] 実施例2(4,6-ビス(1-アダマンチル)-1,3-ジグリシジルオキシベンゼンの合成)

還流冷却管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備え付けた500mLの4つ口フラスコに、MIBK57ml、DMSO157ml及びエピクロロヒドリン98g(1.057mol)を仕込み、30分間窒素置換した。これに実施例1で合成した4,6-ビス(1-アダマンチル)-1,3-ジヒドロキシベンゼン52.01g(0.137mol)を加え、30分窒素置換した後、攪拌しながら45°Cに加熱した。この溶液に0.5時間かけて水酸化ナトリウム11.6g(0.290mol)を加え、1.5時間攪拌した。さらに水酸化ナトリウム2.9g(0.0725mol)を加え、さらに1時間攪拌した。

反応液を室温まで冷却し、クロロホルム300mlを加え、500mlの水で水洗した後、の

0. 1mol/LのHCl水溶液500mlを加えて分液した。さらに水相が中性になるまで水洗した後、有機層を濃縮し、恒量になるまで100°Cの減圧乾燥機で乾燥させ、淡黄色固体の4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼンを得た(収率92%、LC純度99. 20%、エポキシ当量267、融点193°C)。

この4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼンを、核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR)により同定した。スペクトルデータを以下に示す。核磁気共鳴スペクトルは、溶媒としてクロロホルム-dを用いて、日本電子株式会社製のJNM-ECA500により測定した。

[0083] <sup>1</sup>H-NMR(500MHz): 1.77(s,12H), 2.08(s,20H), 2.80(dd,2H), 2.91(dd,1H), 3.39(m,2H), 3.98(dd,2H), 4.24(dd,2H), 6.47(s,1H), 7.08(s,1H)

<sup>13</sup>C-NMR(125MHz): 29.2, 36.7, 37.2, 41.1, 44.7, 50.5, 69.0, 99.6, 125.0, 130.5, 155.9

#### [0084] 実施例3

実施例2で得られた4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン5g及び酸無水物としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化(株)製、MH700)3. 06g、硬化促進剤として1, 8-ジアザビシクルロ[5. 4. 0]ウンデセン-7のオクチル酸塩(サンアプロ社製、SA102)0. 1gを室温で混合し、脱泡後、110°Cで2時間、その後170°Cで4時間加熱し、硬化樹脂(膜厚3mmシート)を製造した。得られた樹脂硬化物のガラス転移温度、光線透過率を測定し、さらに耐光性試験及び長期耐熱性試験を行った。評価結果を表1に示す。

#### [0085] 実施例4

実施例2で得られた4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン2. 5g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、エポコート828)2. 5g及び酸無水物としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化(株)製、MH700)3. 73g、硬化促進剤として1, 8-ジアザビシクルロ[5. 4. 0]ウンデセン-7のオクチル酸塩(サンアプロ社製、SA102)0. 1gを室温で混合し、脱泡後、110°Cで2時間、その後170°Cで4時間加熱し、硬化樹脂(膜厚3mmシート)を製造した。得られた樹脂硬化物を実施例1と同様に評価した。評価結果を表1に示す

## [0086] 比較例1

実施例1において、4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼンの代わりにビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、エピコート828)を用い、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸の使用量を4.40gとした以外は、実施例1と同様の方法で硬化樹脂を製造し、同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

## [0087] [表1]

表1

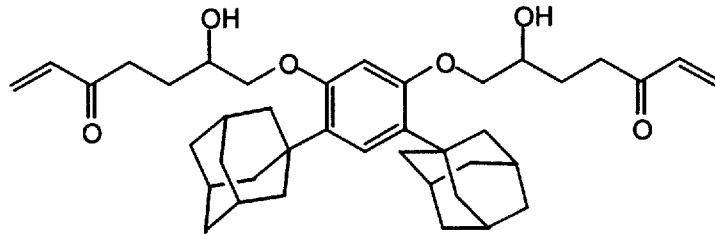
	実施例3	実施例4	比較例1
ガラス転移温度(°C)	221	186	140
光線透過率(%)	86	83	80
耐光性	○	○	×
耐熱性	○	○	○

## [0088] 実施例5(アダマンチル基含有エポキシ変性アクリレートの合成)

還流冷却管、攪拌機、温度計、エアー導入管を備え付けた300mLのセパラブルフラスコに実施例2で得られた4, 6-ビス(1-アダマンチル)-1, 3-ジグリシジルオキシベンゼン18.8g、アクリル酸6.1g、トルエン50ml、テトラエチルアンモニウムブロミド0.61g及びp-メトキシフェノール6.1mgを加え、少量のエアーを流しながら120°Cに加熱し、20時間攪拌した。その後トルエン80mlを加え、反応液を室温まで冷却した。このトルエン溶液を5質量%塩化ナトリウム水溶液で2回、純水で1回洗浄した後、有機層を濃縮し、下記式で表されるアダマンチル基含有エポキシ変性アクリレ

ート23. 2gを得た(LC純度91%)。

[0089] [化10]



[0090] このアダマンチル基含有エポキシ変性アクリレートを、核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR)により同定した。スペクトルデータを以下に示す。核磁気共鳴スペクトルは、溶媒としてクロロホルム-dを用いて、日本電子株式会社製のJNM-EC A500により測定した。

[0091]  $^1\text{H}$ -NMR(500MHz): 1.75(s,12H), 2.07(s,20H), 3.98-4.49(m,10H), 5.88(d,2H), 6.15(dd,2H), 6.45(d,2H), 7.10(s,1H), 7.25(s,1H)

$^{13}\text{C}$ -NMR(125MHz): 29.1, 36.7, 37.1, 41.3, 65.9, 66.0, 68.9, 98.9, 125.3, 127.8, 130.4, 131.7, 155.7, 166.4

[0092] 実施例6

実施例5で得られたエポキシ変性アクリレート10gと、光重合開始剤としてベンゾインソブチルエーテル0.1gを混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物をガラス基板に厚さ0.1mmとなるように塗布し、高圧水銀灯を照射して硬化させた。得られた硬化物のガラス転移温度は184°Cと高いものであった。

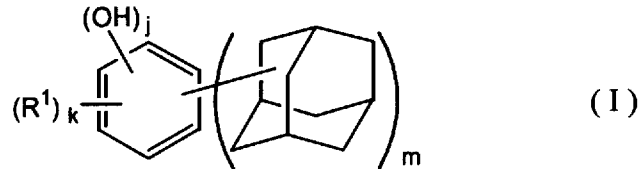
産業上の利用可能性

[0093] 本発明のアダマンタン誘導体は、透明性、(長期)耐光性などの光学特性、(長期)耐熱性、機械物性に優れた硬化物を与え、配線基板のソルダーレジスト、液晶ディスプレイやイメージセンサーのカラーフィルター用保護膜、カラーフィルター用着色組成物、電子回路用封止材(光半導体用封止材及び有機EL素子用封止材)、光学電子部材(光導波路、光通信用レンズ及び光学フィルムなど)及びこれらに用いる接着剤などとして好適である。

## 請求の範囲

[1] 一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体。

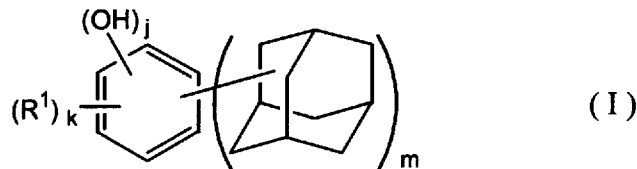
[化1]



[式中、 $R^1$ は $C_n H_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

[2] アダマンタンアルコール類又はアダマンタンハロゲン化物と、フェノール類とを反応させることを特徴とする一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

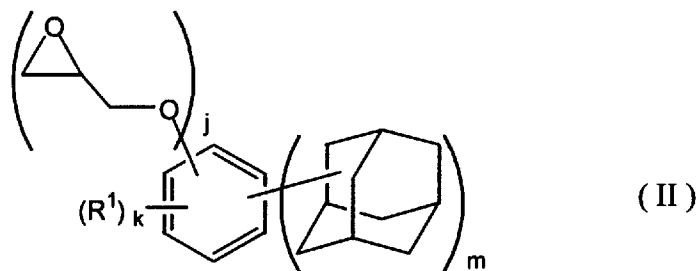
[化2]



[式中、 $R^1$ は $C_n H_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

[3] 一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体。

[化3]

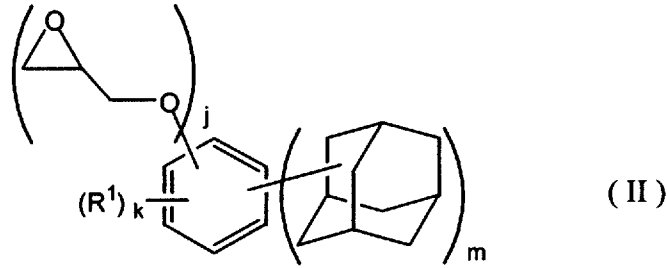
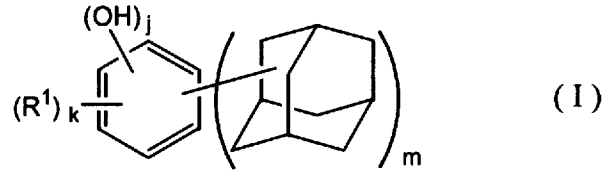


[式中、 $R^1$ は $C_n H_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

[4] 一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体とエピクロロヒドリンとを反応させることを特

徴とする一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

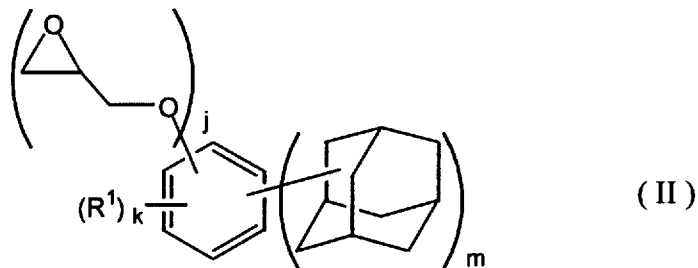
[化4]



[式中、 $R^1$ は $C_n H_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

- [5] 一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体とエポキシ樹脂硬化剤とを含む樹脂組成物。

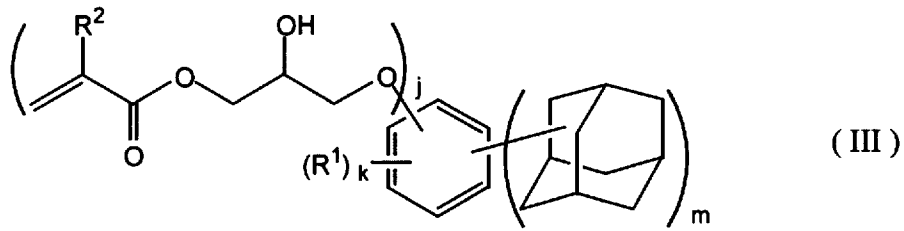
[化5]



[式中、 $R^1$ は $C_n H_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

- [6] 請求項5に記載の樹脂組成物を加熱又は光照射により硬化させてなる硬化物。
- [7] 一般式(III)で表されるアダマンタン誘導体。

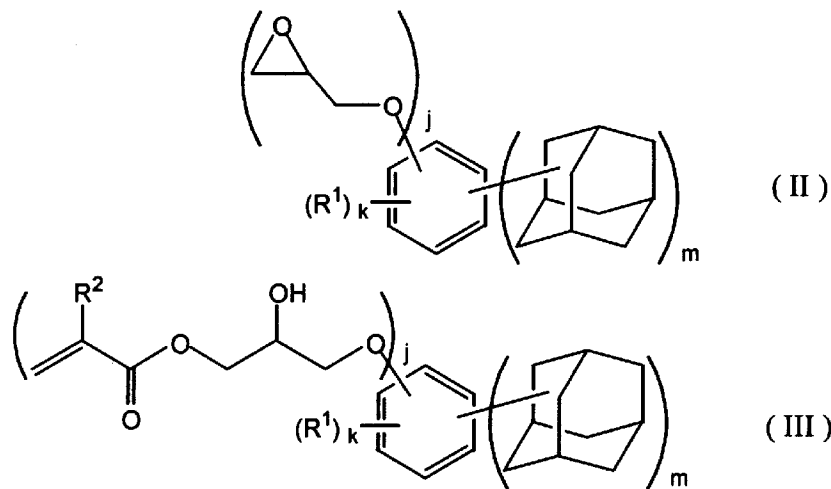
[化6]



[式中、 $R^1$ は $C_n H_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示し、 $R^2$ は、 $H$ 、 $CH_3$ 、 $F$ 又は $CF_3$ を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

- [8] 一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体とアクリル酸類とを反応させることを特徴とする一般式(III)で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

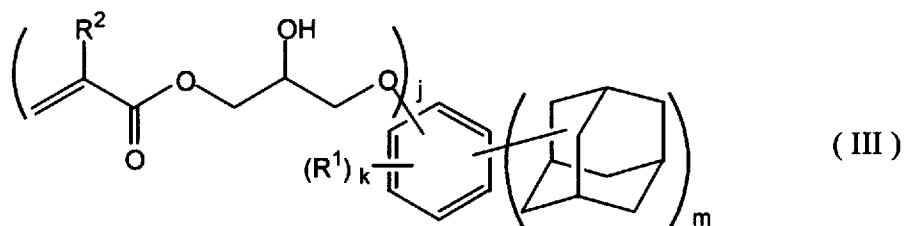
[化7]



[式中、 $R^1$ は $C_n H_{2n+1}$  ( $n$ は1~10の整数)を示し、 $R^2$ は、 $H$ 、 $CH_3$ 、 $F$ 又は $CF_3$ を示す。 $j$ は1~4の整数、 $k$ は0~3の整数、 $m$ は2~5の整数であり、 $j+k+m \leq 6$ である。]

- [9] 一般式(III)で表されるアダマンタン誘導体と、熱重合開始剤又は光重合開始剤を含む樹脂組成物。

[化8]



- [10] 請求項9に記載の樹脂組成物を加熱又は光照射により硬化させてなる硬化物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/072507

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07C39/17(2006.01)i, C07C37/16(2006.01)i, C07C37/18(2006.01)i, C07C67/26(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07D303/30(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C39/17, C07C37/16, C07C37/18, C07C67/26, C07C69/54, C07D303/30, C08F20/30, C08G59/20 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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Caplus (STN), REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 99/26612 A1 (SMITHKLINE BEECHAM CORP.), 03 June, 1999 (03.06.99), EXAMPLE 1 (Family: none)	1,2 3-10
X A	JP 2003-530464 A (Honeywell International Inc.), 14 October, 2003 (14.10.03), Example 1 & WO 2001/78110 A2 & US 2002/16414 A1 & EP 1274755 A2	1,2 3-10
X A	NG, S., Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Adamantyl-substituted Phenols and Solvent- induced Shifts of Sterically Hindered Protons, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, No.11, p.1514-1517 (particularly, EXPERIMENTAL)	1,2 3-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "T" 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 07 January, 2008 (07.01.08)		Date of mailing of the international search report 22 January, 2008 (22.01.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/072507

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 2006-307062 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 November, 2006 (09.11.06), (Family: none)	1-10
P,A	WO 2007/125890 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 November, 2007 (08.11.07), (Family: none)	1-10

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C39/17(2006.01)i, C07C37/16(2006.01)i, C07C37/18(2006.01)i, C07C67/26(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07D303/30(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C39/17, C07C37/16, C07C37/18, C07C67/26, C07C69/54, C07D303/30, C08F20/30, C08G59/20</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2008年											
日本国実用新案登録公報	1996-2008年											
日本国登録実用新案公報	1994-2008年											
<p>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)</p> <p>CAplus(STN), REGISTRY(STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>WO 99/26612 A1 (SMITHKLINE BEECHAM CORPORATION) 1999.06.03, EXAMPLE 1 (ファミリーなし)</td> <td>1, 2 3-10</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2003-530464 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2003.10.14, 実施例1 &amp; WO 2001/78110 A2 &amp; US 2002/16414 A1 &amp; EP 1274755 A2</td> <td>1, 2 3-10</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号	X A	WO 99/26612 A1 (SMITHKLINE BEECHAM CORPORATION) 1999.06.03, EXAMPLE 1 (ファミリーなし)	1, 2 3-10	X A	JP 2003-530464 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2003.10.14, 実施例1 & WO 2001/78110 A2 & US 2002/16414 A1 & EP 1274755 A2	1, 2 3-10
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 請求の範囲の番号										
X A	WO 99/26612 A1 (SMITHKLINE BEECHAM CORPORATION) 1999.06.03, EXAMPLE 1 (ファミリーなし)	1, 2 3-10										
X A	JP 2003-530464 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2003.10.14, 実施例1 & WO 2001/78110 A2 & US 2002/16414 A1 & EP 1274755 A2	1, 2 3-10										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.01.2008</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>22.01.2008</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>松本 直子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>										
		4H	9546									

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 請求の範囲の番号
X A	NG, S., Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Adamantyl-substituted Phenols and Solvent-induced Shifts of Sterically Hindered Protons, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, No.11, p.1514-1517 (特に、EXPERIMENTAL)	1, 2 3-10
A	JP 2006-307062 A (出光興産株式会社) 2006.11.09 (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO 2007/125890 A1 (出光興産株式会社) 2007.11.08 (ファミリーなし)	1-10