

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2025-21809

(P2025-21809A)

(43)公開日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 65/18 (2006.01)	C 0 8 G 65/18	2 H 1 8 6
C 0 7 D 407/14 (2006.01)	C 0 7 D 407/14	4 C 0 6 3
C 0 9 K 3/00 (2006.01)	C 0 9 K 3/00	W 4 J 0 0 5
C 0 9 D 11/30 (2014.01)	C 0 9 D 11/30	4 J 0 3 6
C 0 9 J 163/00 (2006.01)	C 0 9 J 163/00	4 J 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全25頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-125779(P2023-125779)	(71)出願人	722013405 四国化成工業株式会社 香川県丸亀市土器町東八丁目537番地1
(22)出願日	令和5年8月1日(2023.8.1)	(72)発明者	柏原 隆志 香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1 四国化成工業株式会社内
		(72)発明者	塩入 僚祐 香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1 四国化成工業株式会社内
		(72)発明者	安藤 駿介 香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1 四国化成工業株式会社内
		(72)発明者	青木 和徳 香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地 最終頁に続く

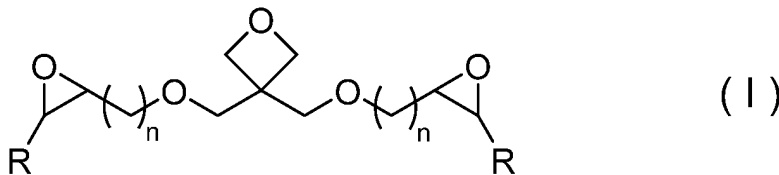
(54)【発明の名称】 硬化性組成物、硬化性インク組成物、硬化性インクジェット用インク組成物およびそれらの利用

(57)【要約】

【課題】低粘度、低揮発性、および硬化性を兼ね備えた硬化性組成物、硬化性インク組成物、および硬化性インクジェット用インク組成物を提供する。そして、それらの組成物の利用方法を提供する。

【解決手段】硬化性組成物は、化学式(I)で示されるエポキシ・オキセタン化合物を含有する。式中、Rは、同一または異なって、炭素数1~6のアルキル基を表す。nは、同一または異なって、1~3の整数を表す。

【化1】



10

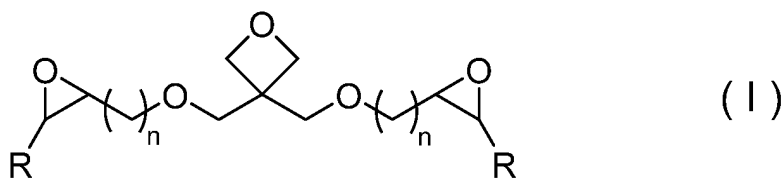
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物を含有する硬化性組成物。

【化 1】



10

(式中、 R は、同一または異なって、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。 n は、同一または異なって、 1 ~ 3 の整数を表す。)

【請求項 2】

カチオン重合開始剤を含有する請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の硬化性組成物を含有する硬化性インク組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の硬化性インク組成物を含有する硬化性インクジェット用インク組成物

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 2 に記載の硬化性組成物、請求項 3 に記載の硬化性インク組成物、及び請求項 4 に記載の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを硬化させることを特徴とする硬化物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 2 に記載の硬化性組成物、請求項 3 に記載の硬化性インク組成物、及び請求項 4 に記載の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを含有する光学素子封止用硬化性組成物。

【請求項 7】

有機エレクトロルミネッセンス素子の封止用である請求項 6 に記載の光学素子封止用硬化性組成物。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 2 に記載の硬化性組成物、請求項 3 に記載の硬化性インク組成物、及び請求項 4 に記載の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを含有する光学部材用接着剤。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 2 に記載の硬化性組成物、請求項 3 に記載の硬化性インク組成物、及び請求項 4 に記載の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを含有する光造形用硬化性組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 2 に記載の硬化性組成物、請求項 3 に記載の硬化性インク組成物、及び請求項 4 に記載の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを含有するナノインプリント用硬化性組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、硬化性インク組成物、硬化性インクジェット用インク組成物およびそれらの利用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

オキセタン化合物は、光硬化および熱硬化が可能なモノマーとして、近年注目されており、これを成分として含有する硬化性組成物は、硬化時の収縮が小さく、また、その硬化物（樹脂）は、韌性、機械的特性、耐熱性、電気的特性、耐水性、耐候性、透明性等に優れている。

このような優れた特徴から、オキセタン化合物を含有する硬化性組成物は、コーティング材料、塗料、インク、接着材料、粘着材料、フィルム、ペースト、光学材料、封止材料、レジスト材料等の原料としての利用が進められている。

【0003】

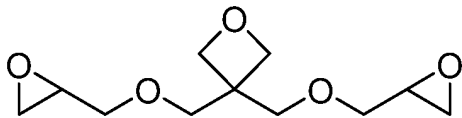
本発明に関連する従来技術について、文献を引用して以下に述べる。

特許文献1に記載された発明は、エポキシオキサシクロブタン化合物およびその重合物に関するものである。

この文献には、エポキシオキサシクロブタン化合物の例として、3,3-ジ(2,3-エポキシプロポキシメチル)オキサシクロブタン(化学式(Ref-5)参照)と、そのメチル置換体の3,3-ジ(2,3-エポキシ-2-メチルプロポキシメチル)オキサシクロブタン(化学式(Ref-1)参照)が記載されている。

【0004】

【化1】

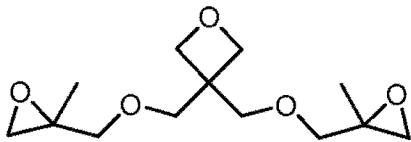


(Ref-5)

20

【0005】

【化2】



(Ref-1)

30

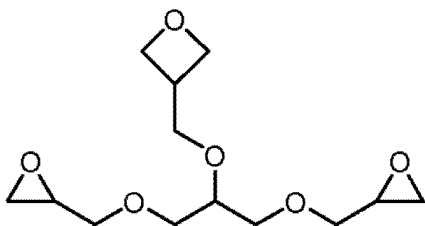
【0006】

特許文献2に記載された発明は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及び印刷物に関するものである。

この文献には、同一分子内にオキシラン環（エポキシ基）およびオキセタン環を有する非アクリル系カチオン重合性化合物の例として、化学式(Ref-2)～(Ref-4)で示される化合物が記載されている。

【0007】

【化3】



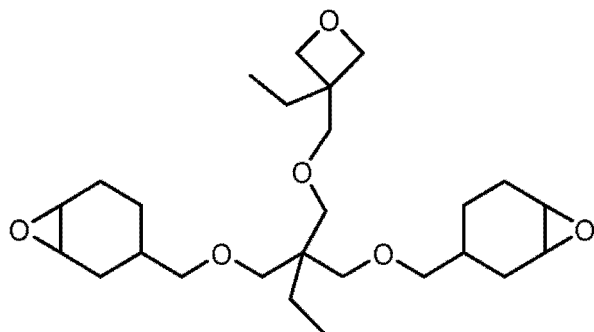
(Ref-2)

40

【0008】

50

【化 4】

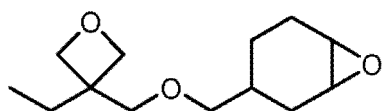


(Ref-3)

10

【0009】

【化 5】



(Ref-4)

【0010】

20

また、特許文献 3 ~ 5 においても、前記の化学式 (Ref-2) ~ (Ref-4) で示される化合物あるいは、それらの類縁化合物が記載されている。

【0011】

硬化性インク組成物や硬化性インクジェット用インク組成物として使用される硬化性組成物は、その特性として、インクの吐出ができるような低粘度であること、揮発によるインクの乾燥を防ぐ低揮発性であること、および熱や光による硬化性に優れている（硬化速度が速い）ことを高い水準で兼ね備えることが求められている。化学式 (Ref-1) ~ (Ref-5) を含有する硬化性組成物では、それらの特性を高い水準で兼ね備えておらず、粘度（吐出性）、揮発性、または硬化性（硬化速度）に問題があった。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】米国特許第 3 4 5 7 1 9 3 号明細書

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 0 0 2 1 9 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 7 - 2 7 0 0 7 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 1 0 - 1 1 1 7 1 3 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 1 1 - 2 0 8 0 8 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

40

本発明は、低粘度、低揮発性、および硬化性を兼ね備えた硬化性組成物、硬化性インク組成物、および硬化性インクジェット用インク組成物を提供することを目的とする。そして、それらの組成物の利用方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

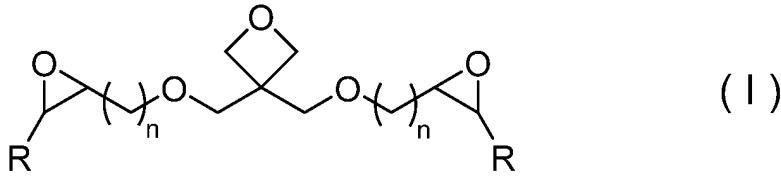
本発明者等は、前記の硬化性組成物、硬化性インク組成物、および硬化性インクジェット用インク組成物として、化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物を含有する硬化性組成物を採用することにより、所期の目的を達成し得ることを認め、本発明を完成するに至ったものである。

【0015】

50

即ち、第 1 の発明は、化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物を含有する硬化性組成物である。

【化 6】



(式中、R は、同一または異なって、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。n は、同一または異なって、1 ~ 3 の整数を表す。)

【 0 0 1 6 】

また、カチオン重合開始剤を含有していてもよい。

【 0 0 1 7 】

第 2 の発明は、硬化性組成物を含有する硬化性インク組成物である。

【 0 0 1 8 】

第 3 の発明は、硬化性インク組成物を含有する硬化性インクジェット用インク組成物である。

【 0 0 1 9 】

第 4 の発明は、第 1 の発明の硬化性組成物、第 2 の発明の硬化性インク組成物、及び第 3 の発明の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを硬化させてなることを特徴とする硬化物である。

【 0 0 2 0 】

第 5 の発明は、第 1 の発明の硬化性組成物、第 2 の発明の硬化性インク組成物、及び第 3 の発明の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを含有する光学素子封止用硬化性組成物である。

【 0 0 2 1 】

また、有機エレクトロルミネッセンス素子の封止用であってもよい。

【 0 0 2 2 】

第 6 の発明は、第 1 の発明の硬化性組成物、第 2 の発明の硬化性インク組成物、及び第 3 の発明の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを含有する光学部材用接着剤である。

【 0 0 2 3 】

第 7 の発明は、第 1 の発明の硬化性組成物、第 2 の発明の硬化性インク組成物、及び第 3 の発明の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを含有する光造形用硬化性組成物である。

【 0 0 2 4 】

第 8 の発明は、第 1 の発明の硬化性組成物、第 2 の発明の硬化性インク組成物、及び第 3 の発明の硬化性インクジェット用インク組成物の少なくともいずれかを含有するナノインプリント用硬化性組成物である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物を含有する硬化性組成物、硬化性インク組成物、および硬化性インクジェット用インク組成物は、粘度が低く吐出性に優れ、揮発性が低くメンテナンス性に優れ、さらに硬化性に優れた (硬化速度が速い) 硬化性組成物とすることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 6 】

本発明の硬化性化合物は、化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物を含有

10

20

30

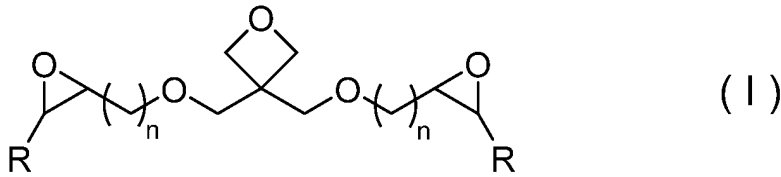
40

50

する。化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物は、オキセタン環に、アルキル基を備える 2 つのエポキシ基の各々が、エーテル結合を 1 つ有する接続子を介して結合した構造を有する。

【 0 0 2 7 】

【 化 7 】



10

【 0 0 2 8 】

前記の化学式 (I) 中、R は、同一または異なって、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。アルキル基は、鎖状でも分岐状でもよい。具体的には、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、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、等が挙げられる。原料入手の容易性および合成プロセスの簡略化の見地から、R は同一で、メチル基、エチル基、n - プロピル基であることが好ましい。また、化学式 (I) 中、n は、同一または異なって、1 ~ 3 の整数を表す。原料入手の容易性および合成プロセスの簡略化の見地から、n は同一で、1 ~ 2 の整数であることが好ましい。

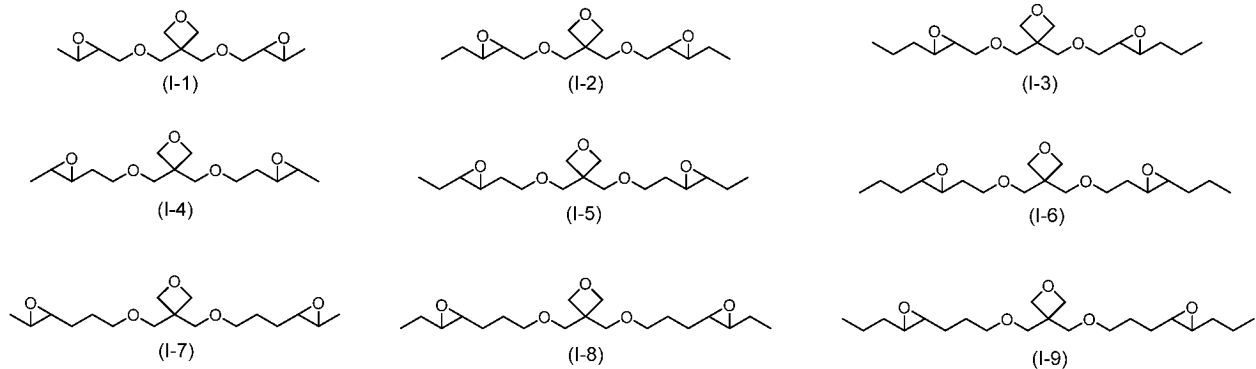
20

【 0 0 2 9 】

化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物としては、例えば、化学式 (I - 1) ~ 化学式 (I - 9) で示される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】



30

【 0 0 3 1 】

化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物は、原料入手の容易性および合成プロセスの簡略化の見地から、化学式 (I - 1) ~ 化学式 (I - 6) で示されるエポキシ・オキセタン化合物であることが好ましく、化学式 (I - 1) または化学式 (I - 5) で示されるエポキシ・オキセタン化合物であることがより好ましい。これらは、単独であってもよく、または 2 種以上が混合したものであってもよい。

40

【 0 0 3 2 】

< 化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物の合成方法について >

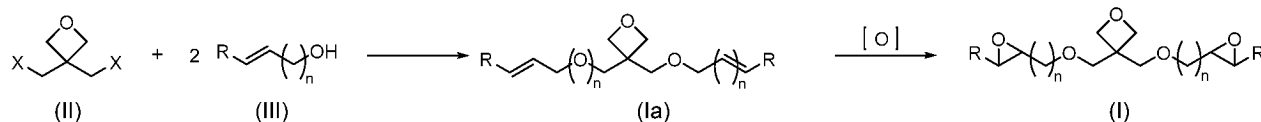
化学式 (I I) で示される脱離基を有するオキセタン化合物と、化学式 (I I I) で示されるヒドロキシル基を有するオレフィン化合物とを反応させて、化学式 (I a) で示されるオレフィン・オキセタン化合物を生成させ、次いで、この化合物が有する二重結合をエポキシ化することにより、化学式 (I) で示されるエポキシ・オキセタン化合物を合成することができる (反応スキーム (A) 、 (B) 参照) 。

【 0 0 3 3 】

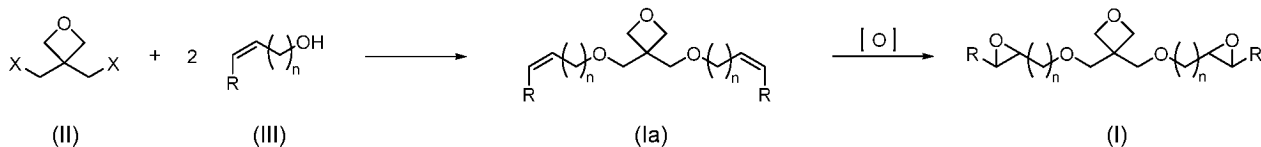
50

【化 9】

反応スキーム (A)



反応スキーム (B)



10

【0034】

化学式 (I I) 中、X は脱離基であり、同一または異なって、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メシルオキシ基 (O M s)、トシルオキシ基 (O T s) またはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基 (O T f) を表す。また、化学式 (I I I)、(I a) 中、R および n は、化学式 (I) の R および n と同義である。

【0035】

前記の脱離基を有するオキセタン化合物としては、3,3 - ビス (クロロメチル) オキセタン、3,3 - ビス (プロモメチル) オキセタン等が挙げられ、3,3 - ビス (プロモメチル) オキセタンが好ましい。

20

【0036】

前記のヒドロキシル基を有するオレフィン化合物としては、例えば、化学式 (I I I - 1) ~ 化学式 (I I I - 1 8) で示される化合物が挙げられる。該オレフィン化合物は、単独または 2 種を組み合わせ用いてもよい。

該オレフィン化合物の使用量 (仕込み量) としては、脱離基を有するオキセタン化合物の使用量 (仕込み量) に対して、2 ~ 20 倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

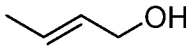
【0037】

30

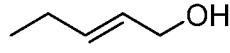
40

50

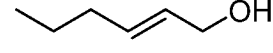
【化 1 0】



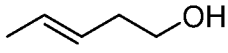
(III-1)



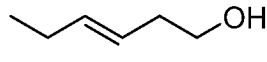
(III-2)



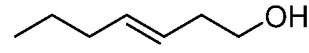
(III-3)



(III-4)

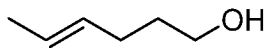


(III-5)

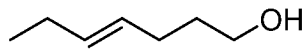


(III-6)

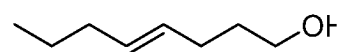
10



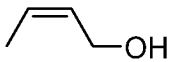
(III-7)



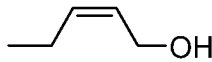
(III-8)



(III-9)



(III-10)

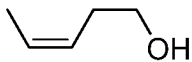


(III-11)

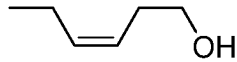


(III-12)

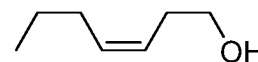
20



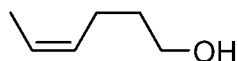
(III-13)



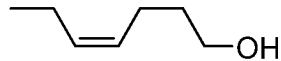
(III-14)



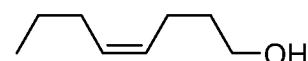
(III-15)



(III-16)



(III-17)



(III-18)

30

【0038】

なお、該オレフィン化合物として、化学式(III-1)で示されるオレフィン化合物、化学式(III-5)で示されるオレフィン化合物をそれぞれ単独で反応に用いた場合には、それぞれ化学式(I-1)で示されるエポキシ・オキセタン化合物、化学式(I-5)で示されるエポキシ・オキセタン化合物を得ることができる。化学式(III-10)で示されるオレフィン化合物、化学式(III-14)で示されるオレフィン化合物をそれぞれ単独で反応に用いた場合には、それぞれ化学式(I-1)で示されるエポキシ・オキセタン化合物、化学式(I-5)で示されるエポキシ・オキセタン化合物を得ることができる。化学式(III-1)で示されるオレフィン化合物と化学式(III-10)で示されるオレフィン化合物の混合物を反応に用いた場合には、化学式(I-1)で示されるエポキシ・オキセタン化合物を得ることができる。化学式(III-5)で示されるオレフィン化合物と化学式(III-14)で示されるオレフィン化合物の混合物を反応に用いた場合には、化学式(I-5)で示されるエポキシ・オキセタン化合物を得ることができる。

40

【0039】

化学式(Ia)で示されるオレフィン・オキセタン化合物は、塩基(i)の存在下で合

50

成することができ、反応を促進させる為の触媒 (i i) を用いてもよい。また、反応を阻害しない限りにおいて、反応溶媒 (i i i) を用いてもよい。

また、同化合物が有する二重結合をエポキシ化する反応においては、一般的なエポキシ化 (酸化) の方法を採用することが可能であり、例えば、過酸を用いる方法、タングステン酸ナトリウムを触媒として過酸化水素を用いる方法、アセトニトリル - アルコール溶媒中において、塩基と共に過酸化水素を用いる方法等を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

前記の塩基 (i) としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水素化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルコキシドまたは有機アミン化合物が挙げられる。

例えば、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド (例えば、*t*-ブトキシカリウム等)、トリエチルアミン等が挙げられる。

塩基の使用量 (仕込み量) としては、脱離基を有するオキセタン化合物の使用量 (仕込み量) に対して、通常、2 ~ 20 倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

前記の触媒 (i i) としては、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

第四級アンモニウム塩の例としては、テトラブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、ヘキサデシルトリエチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、オクチルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、フェニルトリメチルアンモニウムのハロゲン化物 (フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物) 等の塩が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

第四級ホスホニウム塩の例としては、テトラブチルホスホニウム、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラヘキシルホスホニウム、テトラデシルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリエチルオクタデシルホスホニウム、トリオクチルエチルホスホニウム、ヘキサデシルトリエチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、メチルトリフェニルホスホニウムのハロゲン化物 (フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物) 等の塩が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

これらの物質を組み合わせ、触媒 (i i) として用いてもよい。

触媒 (i i) の使用量 (仕込み量) としては、脱離基を有するオキセタン化合物の使用量 (仕込み量) に対して、0 . 0 0 0 1 ~ 1 . 0 倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

前記の反応溶媒 (i i i) としては、反応を阻害しない限りにおいて特に制限はなく、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレングリコール (P E G - 4 0 0)、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、N , N - ジメチルホルムアミド (D M F)、ジメチルアセトアミド (D M A)、ジメチルスルホキシド (D M S O)、ヘキサメチリン酸トリアミド (H M P A) 等の溶剤が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ、その適宜量を用いることができる。

【 0 0 4 5 】

化学式 (I a) で示されるオレフィン・オキセタン化合物を合成する際の反応温度は、

10

20

30

40

50

0 ~ 150 の範囲に設定することが好ましく、20 ~ 120 の範囲に設定することがより好ましい。また、反応時間は、設定した反応温度に応じて適宜設定されるが、1 ~ 48時間の範囲に設定することが好ましい。

【0046】

この反応の終了後、得られた反応液から、例えば、溶媒抽出法等の手段によって、目的物の前駆体であるオレフィン・オキセタン化合物を分離して取り出すことができる。

更に必要により、水等による洗浄や、活性炭処理、シリカゲルクロマトグラフィー等の手段を利用して精製することができる。

【0047】

前記の過酸を用いてオレフィン・オキセタン化合物をエポキシ化する反応においては、オキソン試薬、過酢酸、メタクロロ過安息香酸（3-クロロ過安息香酸）等の過酸を用いることができる。過酸の使用量（仕込み量）は、該オレフィン・オキセタン化合物の有する二重結合に対して、1.0 ~ 5.0倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

10

【0048】

このエポキシ化の反応において、反応溶媒は、反応を阻害しない限り特に制限されることはないが、例えば、水、メタノール、エタノール、2-プロパノールのようなアルコール類、ヘキサン、ヘプタンのような脂肪族炭化水素類、アセトン、2-ブタノンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、塩化メチレン（ジクロロメタン）、クロロホルム、四塩化炭素、クロロトリフルオロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMA）、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジノン、ヘキサメチルホスホロトリアミドのようなアミド類、ジメチルスルホキシド（DMSO）のようなスルホキシド類等を挙げることができる。これらの反応溶媒は、1種または2種以上を組み合わせ、適宜量が用いられる。

20

【0049】

このエポキシ化の反応における反応温度は、通常、-10 ~ 150 の範囲であり、好ましくは、0 ~ 100 の範囲に設定される。また、反応時間は、反応温度に応じて適宜設定されるが、通常、1 ~ 24時間の範囲、好ましくは、1 ~ 6時間の範囲内に設定される。

30

【0050】

この反応の終了後、得られた反応液から、例えば、溶媒抽出法等の手段によって、目的物である化学式（I）で示されるエポキシ・オキセタン化合物を分離して取り出すことができる。

更に必要により、水等による洗浄や、活性炭処理、シリカゲルクロマトグラフィー等の手段を利用して精製することができる。

【0051】

前記のタングステン酸ナトリウムを触媒とし、過酸化水素を用いて、オレフィン・オキセタン化合物をエポキシ化する反応において、過酸化水素は、該オレフィン・オキセタン化合物の有する二重結合に対して、1.0 ~ 5.0倍モルの割合で用いられる。また、タングステン酸ナトリウムの使用量（仕込み量）は、該オレフィン・オキセタン化合物の有する二重結合に対して、0.001 ~ 0.5倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

40

【0052】

このエポキシ化の反応においては、反応を阻害しない限り特に制限されることはないが、例えば、前記の過酸を用いるエポキシ化の場合と同様の反応溶媒を用いることができる。

50

【0053】

また、このエポキシ化の反応における反応温度は、前記の過酸を用いるエポキシ化の場合と同様に、通常、 $-10 \sim 150$ の範囲であり、好ましくは、 $0 \sim 100$ の範囲に設定される。反応時間は、反応温度に応じて適宜設定されるが、通常、 $1 \sim 24$ 時間の範囲、好ましくは、 $1 \sim 6$ 時間の範囲内に設定される。

【0054】

反応終了後は、前記の過酸によるエポキシ化の場合と同様に、得られた反応液から、例えば、溶媒抽出法等の手段によって、化学式(I)で示されるエポキシ・オキセタン化合物を分離して取り出すことができる。また、必要により精製してもよい。

【0055】

前記のアセトニトリル・アルコール溶媒中で塩基と共に過酸化水素を用いて、オレフィン・オキセタン化合物をエポキシ化する反応において、過酸化水素の使用量(仕込み量)は、オレフィン・オキセタン化合物の有する二重結合に対して、 $1.0 \sim 5.0$ 倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

また、アセトニトリルの使用量(仕込み量)は、該オレフィン・オキセタン化合物に対して、 $0.5 \sim 5.0$ 倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

アルコールの使用量(仕込み量)は、過酸化水素添加前の状態で $10 \sim 80$ 重量%の範囲における適宜の割合とすることが好ましい。また、塩基を用いて、pHを $7 \sim 13$ の範囲内に設定することが好ましい。

【0056】

このエポキシ化に用いるアルコールは、炭素数 $1 \sim 4$ の飽和アルコールが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール(2-ブタノール)、イソブタノール(2-メチル-1-プロパノール)が挙げられる。これらのアルコールは、1種または2種以上を組み合わせ、適宜量が用いられる。

【0057】

このエポキシ化に用いる塩基としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩もしくは炭酸水素塩、または有機アミン化合物が挙げられ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムを用いることが好ましく、1種または2種以上を組み合わせ、適宜量が用いられる。

【0058】

また、このエポキシ化の反応温度は、前記の過酸を用いるエポキシ化の場合と同様に、通常、 $-10 \sim 150$ の範囲、好ましくは、 $0 \sim 100$ の範囲に設定される。反応時間は、反応温度に応じて適宜設定されるが、通常、 $1 \sim 48$ 時間の範囲、好ましくは、 $1 \sim 6$ 時間の範囲内に設定される。

【0059】

反応終了後は、前記の過酸によるエポキシ化の場合と同様に、得られた反応液から、例えば、溶媒抽出法等の手段によって、化学式(I)で示されるエポキシ・オキセタン化合物を分離して取り出すことができる。また、必要により精製してもよい。

【0060】

<本発明の硬化性組成物について>

化学式(I)で示されるエポキシ・オキセタン化合物は優れた硬化性能を発揮する。

即ち、化学式(I)で示されるエポキシ・オキセタン化合物(以下、「第1の硬化性化合物」と云うことがある)を含有する硬化性組成物については、硬化させることにより、優れた特性の発現が期待される硬化物(樹脂)を得ることができる。

なお、本発明の硬化性組成物においては、第1の硬化性化合物と、これとは別の他の硬化性化合物(以下、「第2の硬化性化合物」と云うことがある)を併用することも可能である。

【0061】

本発明の硬化性組成物の硬化(重合)時に、第1の硬化性化合物とは別に、第2の硬化

10

20

30

40

50

性化合物を共存させることにより、第1の硬化性化合物と、第2の硬化性化合物が共重合した硬化物を得ることができる。

なお、第2の硬化性化合物は、重合性モノマーと、重合性モノマーが重合した構造を有する重合性オリゴマー（半硬化物）の両者を包含する。

【0062】

この重合性モノマーの例としては、公知のエポキシ化合物（注：エポキシ樹脂と称されることがある）、オキセタン化合物、エポキシ・オキセタン化合物（分子内にオキシラン環とオキセタン環を有する）、アクリル化合物（アクリル樹脂と称されることがある）等が挙げられる。

【0063】

エポキシ化合物としては、分子内にオキシラン環（エポキシ基/グリシジル基）を有するものであれば、特に制限なく使用可能であり、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、カテコール、レゾルシノール等の多価フェノールまたはグリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールとエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル類；

p-ヒドロキシ安息香酸、-ヒドロキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸とエピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル類；

フタル酸、テレフタル酸等のポリカルボン酸とエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル類；

1, 3, 4, 6-テトラグリシジルグリコールウリル等の分子内に2つ以上のエポキシ基を有するグリシジルグリコールウリル化合物；

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物；

トリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントイン型エポキシ化合物等の含窒素環状エポキシ化合物；

更に、エポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、環式脂肪族エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂の他、炭素-炭素二重結合およびグリシジル基を有する有機化合物と、SiH基を有するケイ素化合物とのヒドロシリル化付加反応によるエポキシ変性オルガノポリシロキサン化合物（例えば、特開2004-99751号公報や特開2006-282988号公報に開示されたエポキシ変性オルガノポリシロキサン化合物）等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

【0064】

オキセタン化合物としては、分子内にオキセタン環（オキセタニル基/オキセタン基）を有するものであれば、特に制限なく使用可能であり、例えば、

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、

3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、

(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、

4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、

4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、

[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、

イソプトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 2 - ヒドロキシプロピル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 ブトキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 ボルニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 3 , 7 - ビス (3 - オキセタニル) - 5 - オキサ - ノナン、
 3 , 3 - [1 , 3 - (2 - メチレニル) プロパンジイルビス (オキシメチレン)] ビス
 - (3 - エチルオキセタン)、
 1 , 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、
 1 , 2 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] エタン、
 1 , 3 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] プロパン、
 エチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 ジシクロペンテニルビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 トリエチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 テトラエチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 トリシクロデカンジイルジメチレン (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 トリメチロールプロパントリス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 1 , 4 - ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) ブタン、
 1 , 6 - ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) ヘキサン、
 ペンタエリスリトールトリス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 ペンタエリスリトールテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 ポリエチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 ジペンタエリスリトールペンタキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 ジペンタエリスリトールテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - エチル - 3 - オキセタニル
 メチル) エーテル、
 カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス (3 - エチル - 3 - オキセタニル
 メチル) エーテル、
 ジトリメチロールプロパンテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル
 、
 E O 変性ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 P O 変性ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 E O 変性水添ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 P O 変性水添ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、
 E O 変性ビスフェノール F (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル等が挙げら
 れる。

【 0 0 6 5 】

エポキシ・オキセタン化合物としては、分子内にオキシラン環 (同上) とオキセタン環
 (同上) を有するものであれば、特に制限なく使用可能であり、例えば、前述の特許文献
 1 ~ 5 に記載されているものが挙げられる。これらの文献に記載されたエポキシ・オキセ
 タン化合物を参照することにより、本明細書の開示に含む。

【 0 0 6 6 】

アクリル化合物の例としては、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ビニル
 、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)
 アクリレート、(メタ)アクリル酸変性アリルグリシジルエーテル(ナガセケムテックス
 社製、「デナコールアクリレート D A 1 1 1 (商品名)」)、ウレタン(メタ)アクリレ
 ート類、エポキシ(メタ)アクリレート類、トリメチロールプロパントリ(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、ジトリメチロールプロパン
 テトラ(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、ブ
 タンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリブ

ロピレングリコール系（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、トリス（2 - （メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、（メタ）アクリレート基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

【0067】

本発明の硬化性組成物においては、第2の硬化性化合物として、前述の重合性モノマーと重合性オリゴマーを組み合わせる用いてよく、重合性モノマーとしては、先に例示した重合性モノマーを組み合わせる用いてよく（種類の異なる重合性モノマーを組み合わせる用いてよく）、重合性オリゴマーについても、種類の異なる重合性オリゴマーを組み合わせる用いてよい。

【0068】

本発明の硬化性組成物中における、第1の硬化性化合物の含有量と、第2の硬化性化合物の含有量の比率については、第2の硬化性化合物の含有量が、第1の硬化性化合物の含有量に対して、0～1000倍量（重量比）の範囲における適宜の割合とすることが好ましく、0.01～100倍量（重量比）の範囲における適宜の割合とすることがより好ましい。

【0069】

本発明の硬化性組成物を硬化（重合）させる方法としては、光硬化および熱硬化させる方法が挙げられる。

光硬化させる方法として、活性エネルギー線を照射する方法、光重合開始剤を併用する方法が挙げられる。活性エネルギー線は、光、放射線、電磁波や電子線等を包含するが、代表的には、光、特に紫外線を表すものとする。

光重合開始剤としては、光カチオン重合開始剤を採用することができ、必要に応じて、光ラジカル重合開始剤を併用することができ、これらを硬化性組成物中に含有させればよい。なお、光硬化においては、生産効率や硬化物の特性を高める為に、熱硬化の手段を併用してもよい。

【0070】

光カチオン重合開始剤としては、一般に用いられるものであれば特に制限無く用いることができ、オニウム塩類や有機金属錯体類等が挙げられる。

オニウム塩類の例としては、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩およびヨードニウム塩が挙げられ、有機金属錯体類の例としては、鉄 - アレン錯体、チタノセン錯体およびアリアルシラノール - アルミニウム錯体等が挙げられる。

光カチオン重合開始剤として市販されている工業薬品の例としては、ADEKA社製の「オプトマーSP-150（商品名）」、同「オプトマーSP-170（商品名）」や、サンアプロ社製の「CPI-100P（商品名）」、ゼネラルエレクトロニクス社製の「UVE-1014（商品名）」、サートマー社製の「CD-1012（商品名）」等が挙げられる。

光カチオン重合開始剤の対アニオンとしては、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 等が挙げられる。

【0071】

本発明の硬化性組成物中における光カチオン重合開始剤の含有量は、0.001～20重量%の割合であることが好ましく、0.01～10重量%の割合であることがより好ましい。

【0072】

光ラジカル重合開始剤としては、炭素数16～17のケタール化合物（例えば、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等）、

炭素数8～18のアセトフェノン化合物（例えば、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-

10

20

30

40

50

メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン等)

、
炭素数 13 ~ 21 のベンゾフェノン化合物 (例えば、ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4 - メチルジフェニルサルファイド、4, 4 - ビスマチルアミノベンゾフェノン等)、
炭素数 14 ~ 18 のベンゾイン化合物 (例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等)、

炭素数 14 ~ 19 のアントラキノン化合物 (例えば、2 - エチルアントラキノン、2 - tert - ブチルアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、2 - アミルアントラキノン等)、

炭素数 13 ~ 17 のチオキサントン化合物 (例えば、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン等)、

炭素数 22 ~ 28 のアシルフォスフィンオキサイド化合物 (例えば、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルベンチルフォスフィンオキサイド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド等) 等が挙げられる。

【0073】

本発明の硬化性組成物における光ラジカル重合開始剤の含有量は、0.001 ~ 20 重量%の割合であることが好ましく、0.01 ~ 10 重量%の割合であることがより好ましい。

【0074】

また、本発明の硬化性組成物を光硬化させる際には、例えば、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、ベンゾフラビン等の増感剤を用いることができる。

【0075】

一方、本発明の硬化性組成物を熱硬化させる際には、熱重合開始剤を用いることができる。熱重合開始剤としては、熱カチオン重合開始剤を採用することができ、これを硬化性組成物中に含有させればよい。

【0076】

熱カチオン重合開始剤としては、一般に用いられるものであれば特に制限無く用いることができ、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩およびスルホニウム塩等の各種オニウム塩類、ならびに有機金属錯体類等を例示することができる。

工業薬品として市販されているオニウム塩類の例として、ADEKA社製の「アデカオプトンCP - 66 (商品名)」、同「アデカオプトンCP - 77 (商品名)」、三新化学工業社製の「サンエイドSI - 60L (商品名)」、同「サンエイドSI - 80L (商品名)」、同「サンエイドSI - 100L (商品名)」や、日本曹達社製の「CIシリーズ (商品名)」等が挙げられる。

また、有機金属錯体類としては、アルコキシシラン - アルミニウム錯体等が挙げられる。

【0077】

本発明の硬化性組成物における熱カチオン重合開始剤の含有量は、0.001 ~ 20 重量%の割合であることが好ましく、0.01 ~ 10 重量%の割合であることがより好ましい。

【0078】

なお、本発明において、カチオン重合開始剤は、前記の光カチオン重合開始剤及び/又は熱カチオン重合開始剤を指す。

【0079】

本発明の硬化性組成物は、更に、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、顔料 (チタン白、シアニンプルー、ウォッチングレッド、ベンガラ、カーボンブラック、アニリンブラック、マンガンブルー、鉄黒、ウルトラマリンブルー、ハンザレッド、クロ

10

20

30

40

50

ームイエロー、クロームグリーン等)、
無機充填剤(炭酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、マイカ、硫酸バリウム、リト
ボン、石コウ、ステアリン酸亜鉛、パーライト、石英、石英ガラス、溶融シリカ、球状シ
リカ等のシリカ粉等、球状アルミナ、破碎アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム
、酸化チタン等の酸化物類、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物類、
炭化ケイ素等の炭化物類、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物類、銅
、銀、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属類や合金類、ダイヤモンド、カーボ
ン等の炭素系材料等)、

熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂(高密度、中密度、低密度の各種ポリエチレン、ポリプロピ
レン、ポリブテン、ポリペンテン等の単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ナイ
ロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ニトロセルロー
ス系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アクリルアミド系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエス
テル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール樹脂(フェノール化合物)、シリコーン系
樹脂、フッ素系樹脂、アクリルゴム、ウレタンゴムなどの各種エラストマー樹脂、メタク
リル酸メチル-ブタジエン-スチレン系グラフト共重合体やアクリロニトリル-ブタジエ
ン-スチレン系グラフト共重合体などのグラフト共重合体等)、

補強剤(ガラス繊維、炭素繊維等)、

垂れ止め剤(水添ヒマシ油、微粒子無水珪酸等)、

艶消し剤(微粉シリカ、パラフィンワックス等)、

研削剤(ステアリン酸亜鉛等)、

内部離型剤(ステアリン酸等の脂肪酸、ステアリン酸カルシウムの脂肪酸金属塩、ステア
リン酸アמיד等の脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、ポリオレフィンワックス、パラフィ
ンワックス等)、

界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、粘度調整用希釈剤(有機溶剤)、カップリング剤、
香料、難燃化剤などの添加剤(改質剤)を含有してもよい。

【0080】

本発明の硬化性組成物の調製に当たっては、その調製方法に特に制限はなく、前述の各
成分を所定量計り取って攪拌混合することにより調製される。例えば、予備混合の後、ロ
ール混練機、ニーダーや押出機等を用いて、混合あるいは溶融混練することにより調製す
ることができる。必要により、有機溶剤(粘度調整用希釈剤)を用いてもよい。

【0081】

本発明の硬化性組成物は、紫外線の照射または加熱により重合(硬化)して、硬化物を
与える。

紫外線の照射手段としては、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯
、キセノンランプ、メタルハライドランプ等の光源を用いる方法が挙げられる。

紫外線の照射強度および照射時間については、所望の照射強度または所望の照射時間を
考慮して、また、被照射物である硬化性組成物の組成や形状(厚み)を考慮して、適宜設
定される。

加熱手段としては、熱風循環、赤外線加熱、高周波加熱等の方法が挙げられる。また、
硬化装置としては、密閉式硬化炉や連続硬化が可能なトンネル炉等を用いることができる

。加熱(硬化)温度および加熱(硬化)時間については、紫外線照射の場合と同様に、被
照射物である硬化性組成物の組成や形状(厚み)を考慮して、適宜設定されればよい。

【0082】

本発明の硬化性組成物は、揮発性が低くメンテナンス性に優れる。このため、硬化性組
成物は、硬化性インク組成物として用いることができる。更に、硬化性組成物は粘度が低
く吐出性に優れる。このため、インクジェット用硬化性インク組成物としても適している
。インクジェット法を利用し、所定の対象物にインクジェット用硬化性インク組成物を塗
布して硬化させることで、後述する各種の部品や部材等の製造に利用される。インクジェ
ット法では、高速且つ均一に、また、広い面積に樹脂膜を形成することができるため、後

10

20

30

40

50

述する各種の部品や部材等の製品精度の向上のほか製造コストの低下等の利点がある。

【0083】

硬化性インク組成物およびインクジェット用硬化性インク組成物は、揮発性の観点から示差熱重量測定装置を用いてサンプル重量10mg、昇温条件10/min、窒素フロー(200ml/min)の条件で測定される5%重量減少温度()が185以上であることが好ましく、190以上であることがより好ましい。

【0084】

硬化性インクジェット用インク組成物は、動的粘弾性測定装置(ユービーエム社製、「Rheosol-G5000」)を用いて25で測定される粘度が5mPa・s以上、150mPa・s以下であることが好ましく、10mPa・s以上、80mPa・s以下であることがより好ましく、10mPa・s以上、40mPa・s以下であることがさらに好ましい。なお、インクジェット法による塗布時に硬化性インクジェット用インク組成物を加熱し、粘度を低下させて塗布してもよい。

【0085】

また、硬化性インクジェット用インク組成物は、25において動的濡れ性試験機で測定される表面張力が15mN/m以上、35mN/m以下であることが好ましく、20mN/m以上、30mN/m以下であることがより好ましい。

【0086】

硬化性インクジェット用インク組成物の好適な例として、有機エレクトロルミネッセンス(以下、有機ELと記す)素子や有機薄膜太陽電池素子等の光学素子の封止剤として用いられる光学素子封止用硬化性組成物のほか、光学レンズの貼り合わせ等に用いられる光学部材用接着剤、3Dプリンターによって種々の部品や部材等の製造の際に用いられる光造形用硬化性組成物、半導体の超微細回路パターン形成の際に用いられるナノインプリント用硬化性組成物などが挙げられる。

【0087】

一例として、本発明の硬化性組成物を光学素子封止用硬化性組成物として用い、光学素子を製造する方法として、光学素子封止用硬化性組成物を2枚の基材のうち少なくとも一方にインクジェット法で塗布する工程と、塗布した光学素子封止用硬化性組成物を光照射及び/又は加熱により硬化させる工程と、上記2枚の基材を貼り合わせる工程とを有する方法等が挙げられる。

【0088】

光学素子用封止剤を2枚の基材のうち少なくとも一方に塗布する工程において、光学素子封止用硬化性組成物を基材の全面に塗布してもよく、基材の一部に塗布してもよい。例えば、光学素子として有機EL素子を製造する場合、光学素子封止用硬化性組成物の塗布によって形成される封止剤部の形状は、2枚の基材に挟持される有機発光材料層を有する積層体を外気から保護しうる形状であれば特に限定されない。即ち、該積層体を完全に被覆する形状であってもよいし、該積層体の周辺部を閉じたパターン形状であってもよい。

【0089】

上記光学素子封止用硬化性組成物を光照射及び/又は加熱により硬化させる工程は、上記2枚の基材を貼り合わせる工程の前に行なってもよいし、上記2枚の基材を貼り合わせる工程の後に行なってもよい。上記光学素子封止用硬化性組成物を光照射及び/又は加熱により硬化させる工程を、上記2枚の基材を貼り合わせる工程の前に行なう場合、光照射及び/又は加熱してから硬化反応が進行して接着ができなくなるまでの可使用時間(例えば、1分)内に貼り合わせるようにすればよい。

【0090】

また、塗布した光学素子封止用硬化性組成物を光照射及び/又は加熱により硬化させる工程では、上述した紫外線照射手段及び/又は加熱手段により、行えばよい。

【0091】

本発明の硬化性組成物は、その用途に特に制限はなく、材質が樹脂であってよい様々な分野の製品(部品・部材)に適用可能であり、電気・電子、光学、建築、土木、自動車・

10

20

30

40

50

航空機、医療の分野や、その他、日用・雑貨品等の材料の原料として用いることができる。

【 0 0 9 2 】

例えば、電気・電子分野における部品・部材や材料の例としては、樹脂付銅箔、プリブレグ、銅張積層板、プリント配線板や、ソルダーレジストインク、異方性導電性フィルム、異方性導電性ペースト、層間絶縁材、接着剤、シール材、封止材、絶縁性の材料、熱伝導性の材料、ホットメルト用材料、塗料、ポッティング剤等が挙げられるが、より具体的には、層間絶縁膜、配線被覆膜等のプリント配線板や電子部品の封止材料、層形成材料；カラーフィルター、偏光板、ディスプレイ材料、レジスト材料、配向膜等の表示装置の形成材料；

10

レジスト材料、バッファコート膜等の半導体装置の形成材料；

レンズ、ホログラム、光導波路、光回路、光回路部品、反射防止膜等の光学部品の形成材料が挙げられる。

また、有機EL素子、有機トランジスタや太陽電池等の有機エレクトロニクス素子用材料、半導体実装用のリジッド配線板やフレキシブルプリント配線板の形成材料、半導体実装用装着材料、フレキシブルプリント配線板用接着剤、半導体用封止材、太陽電池用封止材、半導体用絶縁膜、フレキシブルプリント回路保護用カバーレイフィルム、配線被覆用コーティング剤等が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

光学分野における材料の例としては、レンズ、プリズム、フィルム、光ファイバー用コア材、クラッド材、プラスチックレンズの耐摩耗性コーティング剤等が挙げられる。例えば、レンズ、プリズムは、表面での屈折を利用するものであれば特に限定されない。

20

【 0 0 9 4 】

レンズやプリズムとして、両凸レンズ・平凸レンズ・凸メニスカスレンズのような凸レンズ、両凹レンズ・平凹レンズ・凹メニスカスレンズのような凹レンズなど、表面が球面でできている球面レンズ；

対称の放物面や楕円面や双曲面や多次曲面（例えば4次曲面）のような非球面を有するレンズや、対称軸のない自由曲面を有するレンズのような非球面レンズ；

蒲鉾状で円筒面レンズのようなシリンダリカルレンズ；

ドーナツの表面のように縦方向と横方向との曲率半径が異なるトロイダル面を持つトロイダルレンズ；

30

同心円状に、厚い凸レンズのカーブの傾斜と同じように傾斜し光の進行方向を変える反射面と光を透過する屈折面とを有する輪帯状のプリズムを、平面上で配置したもので、これら複数のプリズムが中心に向かうに連れ連続的に小さくなるか大きくなっている薄型のフレネルレンズ；

深さが光の波長程度の微細なレリーフを同心円状に形成したような回折レンズ；

光学的平面を2面以上有し少なくとも1組の面が実質的に非平行であるプリズムが挙げられる。

また、フィルムとして、 MgF_2 や SiO_2 などの無機化合物を真空蒸着法やスパッタ法やCVD法で処理したり、光吸収剤を共存させたりして、所望の波長域の光を透過させつつ所望外の波長域の光を反射させる反射フィルムが挙げられる。

40

【 0 0 9 5 】

建築分野における材料の例としては、各種金属パネル・サイディングボード等の外装材の目地用シール材、コーティング材、プライマー；

外装材・下地材・天井材と内装材の間に用いるシール材、接着剤、注入材、制振材、防音材、電磁波遮蔽用導電性材料、パテ材；

外壁材・下地材へのタイル・石材接着用の接着剤；

各種床への木質フローリング材・高分子材料系床シート・床タイル接着用の接着剤、粘着剤；

各種外装材・内装材のクラック補修用注入材等が挙げられる。

50

【0096】

土木分野における材料の例としては、道路・橋梁・トンネル・防波堤などの各種コンクリート製品の目地用シール材、コーティング材、プライマー、塗料、パテ材、注入材、吹付材、型取材等が挙げられる。

【0097】

自動車・航空機分野における材料の例としては、構造材、ボディーや部品の接着剤、シール材、コーティング材、緩衝材、制振材、防音材、吹付材；
自動車内装用の接着剤、粘着剤、コーティング材、発泡材；
鋼板継ぎ目用のシール材、接着剤、コーティング材等が挙げられる。

【0098】

医療分野における材料の例としては、人工骨、歯科印象材、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材等が挙げられる。

【実施例】

【0099】

以下、実施例および比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、合成例において用いた主原料等は、以下のとおりである。

【0100】

[主原料等]

- ・ 3, 3 - ビス (プロモメチル) オキセタン (東京化成工業社製)
- ・ 3, 3 - ビス (ヒドロキシメチル) オキセタン: 「Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, Vol. 27, 3083 - 3112 (1989)」に記載の方法に準拠して合成した。
- ・ エピクロロヒドリン (大阪ソーダ社製)
- ・ ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド (富士フィルム和光純薬社製)
- ・ 水酸化ナトリウム (富士フィルム和光純薬社製)
- ・ 3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール (東京化成工業社製)
- ・ t - ブトキシカリウム (東京化成工業社製)
- ・ 3 - クロロ過安息香酸 (東京化成工業社製)
- ・ 炭酸カリウム (富士フィルム和光純薬社製)
- ・ 2 - ブテン - 1 - オール (cis -、trans - 混合物) (東京化成工業社製)
- ・ cis - 3 - ヘキセン - 1 - オール (東京化成工業社製)
- ・ トルエン (富士フィルム和光純薬社製)
- ・ ジクロロメタン (富士フィルム和光純薬社製)
- ・ N, N - ジメチルホルムアミド (富士フィルム和光純薬社製)
- ・ ヘキサン (富士フィルム和光純薬社製)
- ・ 酢酸エチル (富士フィルム和光純薬社製)

【0101】

評価試験において使用した熱カチオン重合開始剤 (熱酸発生剤) は、以下のとおりである。

- ・ ジベンジルメチル - p - ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (三新化学工業社製、「サンエイドSI - 100L (商品名)」)

【0102】

実施例および比較例において採用した評価試験 (硬化性) は、以下のとおりである。

(a) 5%重量減少温度の測定

実施例及び比較例に用いたエポキシ・オキセタン化合物について、5%重量減少温度を測定した。測定は示差熱重量測定装置 (STA7300、日立ハイテクサイエンス社製) を用い、サンプル重量 10 mg、昇温条件 10 / min、窒素フロー (200 ml / min) の条件で測定を行った。

(b) 粘度の測定

実施例及び比較例に用いたエポキシ・オキセタン化合物について、動的粘弾性測定装置（ユービーエム社製、「Rheosol-G5000」）を使用し、25℃での粘度を測定した。

（c）硬化性組成物の硬化性

後述する実施例および比較例において調製した硬化性組成物を用いて、120℃でのゲルタイム測定（熱板法）を実施した。

（d）硬化物の物性

後述する実施例および比較例において調製した硬化性組成物について、混合装置（「あわとり 錬太郎（商品名）」）を用いて混練・脱泡処理後、離型処理を施したガラス板（120 mm × 120 mm × 3 mm）2枚の間に、厚さ4 mmのシリコンゴムで作製したコの字型スペーサーを挟み込みクリップで固定した型枠に、各々15 g流し込み、次いで送風オープンに入れた後、65℃/2 hの条件で加熱し、更に150℃/2 hの条件で加熱して硬化させた。

続いて、室温まで冷却後、硬化物を取り出し、カッターを用いて10 mm（縦）× 10 mm（横）× 4 mm（厚み）の試験片を作製した。

これらの試験片について、熱機械分析装置（TMA：日立ハイテクサイエンス社製、「TMA7100」）により、ガラス転位温度（T_g）と線膨張係数（CTE）を測定した（フローガス：窒素、昇温条件：5℃/min.）。

【0103】

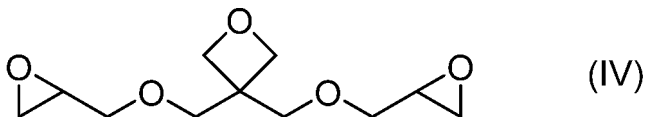
〔合成例1〕

< 化学式（IV）で示されるエポキシ・オキセタン化合物の合成 >

10 Lセパラブルフラスコに、3,3-ビス（ヒドロキシメチル）オキセタンを391.4 g（3.31 mol）、エピクロロヒドリンを2438.6 g（26.36 mol）、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドを12.8 g仕込み、10℃まで氷冷し、48%水酸化ナトリウム水溶液3865.2 g（46.38 mol）を滴下し、14時間攪拌した。反応液にジクロロメタンを加え、水洗し、有機層を濃縮した。得られた濃縮物を蒸留により精製し、169.1 g（0.73 mol / 収率22.2%）の無色透明液体として化学式（IV）で示されるエポキシ・オキセタン化合物を得た。

【0104】

【化11】



【0105】

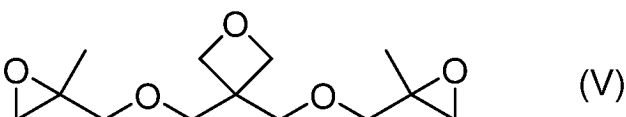
〔合成例2〕

< 化学式（V）で示されるエポキシ・オキセタン化合物の合成 >

「米国特許US3457193A」に記載の方法に準拠し、化学式（V）で示されるエポキシ・オキセタン化合物を得た。

【0106】

【化12】



【0107】

〔合成例3〕

10

20

30

40

50

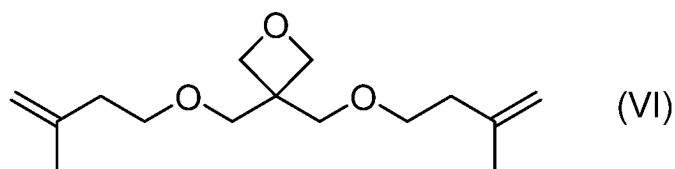
< 化学式 (VI) で示される化合物の合成 >

3 L のナスフラスコに、3, 3 - ビス(プロモメチル)オキセタン 73.18 g (300.0 mmol)、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール 59.43 g (690.0 mmol)、N, N - ジメチルホルムアミド 60.00 g を仕込み、攪拌しながら 5 まで氷冷した。t - ブトキシカリウム 70.69 g (630.0 mmol) を、5 を超えないように分割添加した。5 で 1 時間攪拌後、室温まで昇温し、14 時間攪拌した。続いて、反応液にトルエンを加え、水洗し、得られた有機層を濃縮し、この濃縮物を蒸留により精製し、55.00 g (216.2 mmol / 収率 72.1%) の無色透明液体として化学式 (VI) で示される化合物を得た。

【0108】

10

【化13】



【0109】

20

〔合成例 4〕

< 化学式 (VII) で示されるエポキシ・オキセタン化合物の合成 >

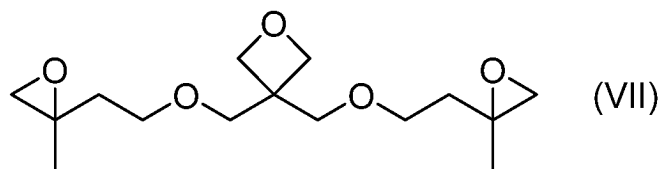
3 L のナスフラスコに、合成例 3 で合成した化学式 (VI) で示される化合物 25.44 g (100.0 mmol)、ジクロロメタン 500.00 g を仕込み、5 まで氷冷した。次いで、70 重量%の 3 - クロロ過安息香酸 49.30 g (200.0 mmol) を加え、室温まで昇温し、2 時間攪拌した。

続いて、この反応液を濾過して固形物を除去し、炭酸カリウム水溶液、水で洗浄し、有機層を濃縮した。この濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン = 1 / 5 (容量比)) により精製し、8.76 g (30.6 mmol / 収率 30.6%) の無色透明液体として化学式 (VII) で示されるエポキシ・オキセタン化合物を得た。

30

【0110】

【化14】



40

【0111】

〔合成例 5〕

< 化学式 (Ia - 1) で示される化合物の混合物の合成 >

3 L のナスフラスコに、3, 3 - ビス(プロモメチル)オキセタン 85.20 g (349.3 mmol)、2 - ブテン - 1 - オール (cis -、trans - 混合物) 62.97 g (873.2 mmol)、N, N - ジメチルホルムアミド 349.30 g を仕込み、攪拌しながら 5 まで氷冷した。t - ブトキシカリウム 98.00 g (873.4 mmol) を、5 を超えないように分割添加した。5 で 1 時間攪拌後、室温まで昇温し、14 時間攪拌した。続いて、反応液にトルエンを加え、水洗し、得られた有機層を濃縮し、この濃縮物を蒸留により精製し、41.34 g (182.5 mmol / 収率 52.3%)

50

の無色透明液体を得た。

【0112】

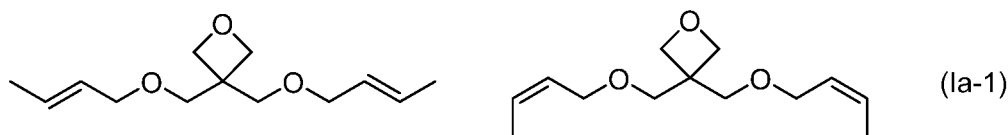
この無色透明液体の¹H-NMRスペクトルデータは、以下のとおりであった。

・¹H-NMR (CDCl₃) : 5.52 - 5.76 (m, 4H), 4.47 (s, 4H), 3.93 - 3.96 (m, 4H), 3.62 (s, 4H), 1.70 - 1.74 (m, 6H) .

このスペクトルデータより、得られた無色透明液体は、化学式(Ia-1)で示される化合物の混合物であるものと同定した。

【0113】

【化15】



10

【0114】

〔合成例6〕

<化学式(I-1)で示されるエポキシ・オキセタン化合物の合成>

1Lのナスフラスコに、合成例5で合成した化学式(Ia-1)で示される化合物10.51g (46.4mmol)、ジクロロメタン110.00gを仕込み、5℃まで氷冷した。次いで、70重量%の3-クロロ過安息香酸25.87g (105.0mmol)を加え、室温まで昇温し、2時間撹拌した。

20

続いて、この反応液を濾過して固形物を除去し、炭酸カリウム水溶液、水で洗浄し、有機層を濃縮した。この濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=2/1(容量比))により精製し、9.51g (36.8mmol/収率79.3%)の無色透明液体を得た。

【0115】

この無色透明液体の¹H-NMRスペクトルデータは、以下のとおりであった。

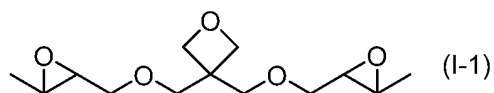
・¹H-NMR (CDCl₃) : 4.47 (s, 4H), 3.67 - 3.76 (m, 6H), 3.42 - 3.48 (m, 2H), 2.86 - 2.92 (m, 4H), 1.34 (d, 6H) .

30

このスペクトルデータより、得られた無色透明液体は、化学式(I-1)で示されるエポキシ・オキセタン化合物であるものと同定した。

【0116】

【化16】



40

【0117】

〔合成例7〕

<化学式(Ia-5)で示される化合物の合成>

3Lのナスフラスコに、3,3-ビス(プロモメチル)オキセタン61.04g (250.2mmol)、cis-3-ヘキセン-1-オール62.66g (625.6mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド417.10gを仕込み、撹拌しながら5℃まで氷冷した。t-ブトキシカリウム67.40g (600.7mmol)を、5℃を超えないように分割添加した。5℃で1時間撹拌後、室温まで昇温し、3時間撹拌した。続いて、反応液にトルエンを加え、水洗し、得られた有機層を濃縮し、この濃縮物を蒸留により精製し、41.34g (146.3mmol/収率58.5%)の無色透明液体を得た。

50

【0118】

この無色透明液体の¹H-NMRスペクトルデータは、以下のとおりであった。

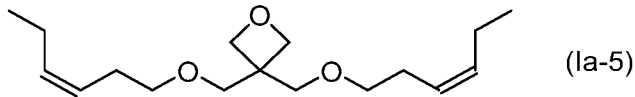
・¹H-NMR (CDCl₃) : 5.30 - 5.50 (m, 4H), 4.46 (s, 4H), 3.63 (s, 4H), 3.46 (t, 4H), 2.30 - 2.36 (m, 4H), 2.02 - 2.10 (m, 4H), 0.96 (t, 6H) .

このスペクトルデータより、得られた無色透明液体は、化学式(Ia-5)で示される化合物であるものと同定した。

【0119】

【化17】

10



【0120】

〔合成例8〕

<化学式(I-5)で示されるエポキシ・オキセタン化合物の合成>

1Lのナスフラスコに、合成例7で合成した化学式(Ia-5)で示される化合物44.40g (157.2mmol)、ジクロロメタン500.00gを仕込み、5℃まで氷冷した。次いで、70重量%の3-クロロ過安息香酸89.12g (361.6mmol)を加え、室温まで昇温し、2時間撹拌した。

20

続いて、この反応液を濾過して固形物を除去し、炭酸カリウム水溶液、水で洗浄し、有機層を濃縮した。この濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=1/2(容量比))により精製し、35.19g (111.9mmol/収率72.2%)の無色透明液体を得た。

【0121】

この無色透明液体の¹H-NMRスペクトルデータは、以下のとおりであった。

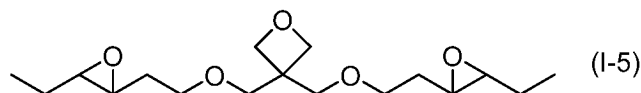
・¹H-NMR (CDCl₃) : 4.48 (s, 4H), 3.66 (s, 4H), 3.62 - 3.65 (m, 4H), 3.03 - 3.08 (m, 2H), 2.88 - 2.93 (m, 2H), 1.83 - 1.92 (m, 2H), 1.68 - 1.77 (m, 2H), 1.45 - 1.63 (m, 4H), 1.04 (t, 6H) .

30

このスペクトルデータより、得られた無色透明液体は、化学式(I-5)で示されるエポキシ・オキセタン化合物であるものと同定した。

【0122】

【化18】



40

【0123】

〔実施例1〕

合成例6において合成した化学式(I-1)で示されるエポキシ・オキセタン化合物100重量部と、熱カチオン重合開始剤0.2重量部を均一に混合し、硬化性組成物を調製した。

この硬化性組成物について、評価試験を行ったところ、得られた試験結果は表1に示したとおりであった。なお、5%重量減少温度の測定および粘度の測定に関しては、エポキシ・オキセタン化合物単独での物性値を測定した。

50

【 0 1 2 4 】

〔 実施例 2、比較例 1 ~ 3 〕

実施例 1 の場合と同様にして、表 1 に示した配合組成を有する硬化性組成物を調製し、評価試験を行ったところ、得られた試験結果は、表 1 に示したとおりであった。

【 0 1 2 5 】

【 表 1 】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
配合組成 (重量部)	化学式(I-1)で示されるエポキシ・オキセタン化合物	100				
	化学式(I-5)で示されるエポキシ・オキセタン化合物		100			
	化学式(IV)で示されるエポキシ・オキセタン化合物			100		
	化学式(V)で示されるエポキシ・オキセタン化合物				100	
	化学式(VI)で示されるエポキシ・オキセタン化合物					100
	サンエイドSI-100L	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価試験	5%重量減少温度(°C)	190.4	220.4	178.2	184.6	204.8
	粘度(mPa・S)	31	36	44	186	46
	硬化性: 120°Cゲルタイム(s)	10	10	15	硬化物得られず (分解)	硬化物得られず (分解)
	Tg(°C)	>180	>180	>180		

10

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 2 6 】

本発明の硬化性組成物によれば、従来の硬化性組成物に比べて、低粘度、低揮発性、および硬化性を兼ね備えた硬化性組成物を提供することができ、本発明の産業上の利用可能性は多大である。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 1 2 0

4 J 0 4 0

C 0 8 G 59/22 (2006.01)

C 0 8 G 59/22

1 四国化成工業株式会社内

(72)発明者 熊野 岳

香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1 四国化成工業株式会社内

Fターム (参考)

2H186 AA17 FB04 FB40 FB41 FB42 FB45 FB46

4C063 AA03 BB08 CC72 DD71 EE10

4J005 AA07 AA09 BA00 BB02

4J036 AB11 AJ09 GA03 GA22 HA02 JA01 JA07

4J039 AE05 BE01 BE26 BE28 EA46 GA24

4J040 EC021 JB02 JB08 KA11 KA35 KA36 KA38 KA42 NA17