

明 細 書

発明の名称：多官能エポキシ化合物

技術分野

[0001] 本発明は光又は熱硬化性エポキシ樹脂組成物に関する。より詳しくは、基板に対する高い密着性、高透明性（可視光線に対する透明性）、ハードコート性、高耐熱性などの優れた特性を有する硬化物を得るのに有用な光又は熱硬化性エポキシ樹脂組成物（電子材料用及び光学材料用樹脂組成物）およびその硬化物（コンポジット硬化物）に関する。

背景技術

[0002] 従来、エポキシ樹脂は、硬化剤と組み合わせたエポキシ樹脂組成物として、電子材料分野において幅広く用いられている。このような電子材料分野のうち、例えば、反射防止膜（液晶ディスプレイ用の反射防止膜など）の高屈折率層、光学薄膜（反射板など）、電子部品用封止材、プリント配線基板、層間絶縁膜材料（ビルドアッププリント基板用層間絶縁膜材料など）などの用途では、基材に対する高い密着性、ハードコート性、耐熱性、可視光に対する高透明性などの性能が成形材料に要求される。

一方で、エポキシ化合物と光および熱酸発生剤とを組み合わせたエポキシ樹脂組成物は溶剤を使用せず、しかもエポキシ化合物を単独で硬化させることができるため、近年多くの検討がされている。特に紫外線による光カチオン硬化は、大型の硬化用オーブンを必要とせず、エネルギー投入量も少ない点で非常に優れている。

エポキシ基を脂環構造にのみ有する脂環式エポキシ化合物は、光を用いたカチオン硬化には反応性が高いため広く使用されているが、その構造がリジッドであるために硬化物が硬く、もろくなる傾向にある。

[0003] ところで、ラクトン変性された多官能の脂環式エポキシ化合物及びそのエポキシ化合物を用いたエポキシ樹脂組成物およびそれらの製造方法が提案されている（特許文献1参照）。

一方、グリシジルエステル型のエポキシ化合物は酸発生剤に対する反応性が低く、反応に時間がかかるため、一般的にカチオン硬化には向いていないと考えられてきた。

グリシジルエステル基を有する多官能エポキシ化合物としては、シクロブタンテトラカルボン酸テトラグリシジルエステルやシクロペンタンテトラカルボン酸テトラグリシジルエステル、シクロヘキサントリカルボン酸トリグリシジルエステルを用いたエポキシ樹脂組成物が提案されている（特許文献2、3参照）。

また、エポキシ基を有するシクロヘキサジカルボン酸のエポキシアルキルエステルを架橋性化合物として用いるカルボキシル基含有樹脂が提案されている（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平4－069360号公報

特許文献2：特開昭50－010893号公報

特許文献3：特開2006－274190号公報

特許文献4：米国特許第3565922号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、鋭意検討した結果、母核が種々の骨格を有し、その骨格となる有機基は複数の側鎖を有し、そしてその側鎖は炭化水素基を介してエポキシ基を複数有した構造であって、該エポキシ基を1分子中に複数有する多官能エポキシ化合物は、熱硬化性だけでなくカチオン硬化性が付与されることを見出した。

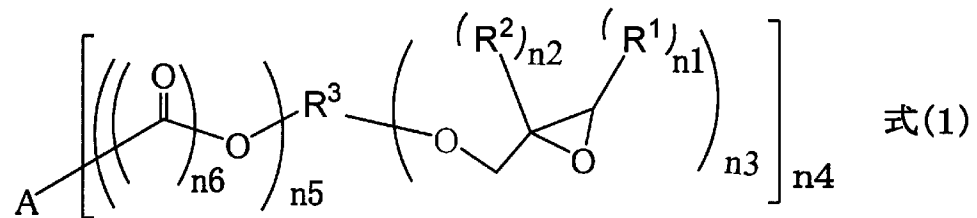
これにより、本発明は、前記エポキシ組成物、及び前記エポキシ化合物を用いた液状で、熱硬化性だけでなくカチオン硬化性が高い硬化性組成物を提供しようとするものである。この硬化性組成物から得られる硬化物は、高透

明性、高耐熱性を有する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、第1観点として、下記式(1)：

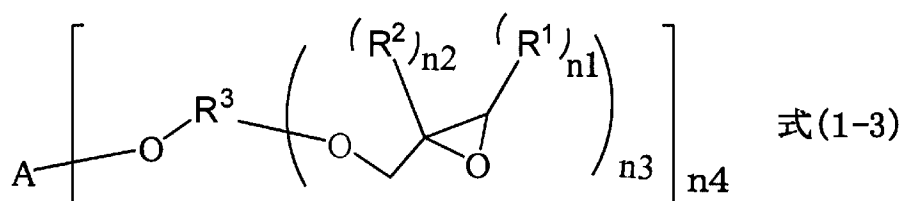
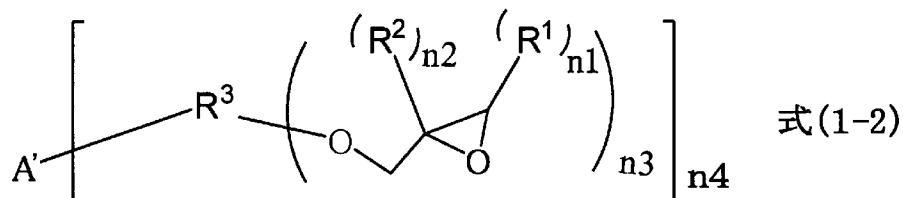
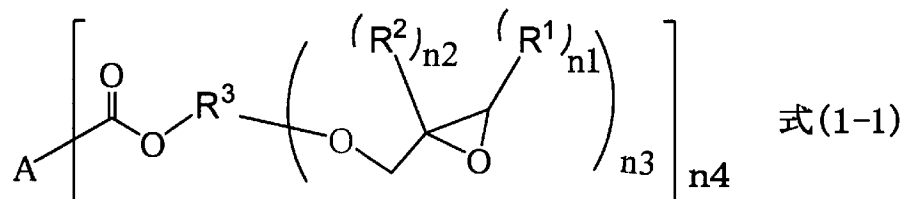
[化1]



[式(1)中、Aは(n4)価の炭素原子数2～10の不飽和炭化水素基、(n4)価の炭素原子数4～20の環状炭化水素基、(n4)価の窒素含有環基、(n4)価の炭素原子数3～10の鎖状炭化水素基、又はそれらを組み合わせた(n4)価の基を表し、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、R³は(n3+1)価の炭化水素基を表し、n1は2の整数を表し、n2は1の整数を表し、n3は2～5の整数を表し、n4は2～8の整数を表し、n5は0又は1の整数を表し、n6は0又は1の整数を表す。]で表されるエポキシ化合物、

第2観点として、前記式(1)が、式(1-1)、式(1-2)、又は式(1-3)：

[化2]



[式(1-1)及び式(1-3)中において、Aは(n4)価の炭素原子数2～10の不飽和炭化水素基、(n4)価の炭素原子数4～20の環状炭化水素基、(n4)価の窒素含有環基、(n4)価の炭素原子数3～10の鎖状炭化水素基、又はそれらを組み合わせた(n4)価の基を表し、式(1-2)中において、A'は(n4)価の窒素含有環基を表し、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、R³は(n3+1)価の炭化水素基を表し、n1は2の整数を表し、n2は1の整数を表し、n3は2～5の整数を表し、n4は2～8の整数を表す。]で表される、第1観点に記載のエポキシ化合物、

第3観点として、前記Aがエチレン、プロピレン、又はノルボルネンから(n4)個の水素原子を取り除いた(n4)価の不飽和炭化水素基である、第1観点又は第2観点に記載のエポキシ化合物、

第4観点として、前記Aがシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、エポキシシクロヘキサン、アルキル置換されたエポキシシクロヘキサン、ビスシクロヘプテン、ビスシクロオクテン、又はアダマンタンから(n4)個

の水素原子を取り除いた（ $n-4$ ）価の環状炭化水素基である、第1観点又は第2観点到記載のエポキシ化合物、

第5観点として、前記Aがトリアルキルイソシアヌレートから（ $n-4$ ）個の水素原子を取り除いた（ $n-4$ ）価の窒素含有環基であり、前記A'がイソシアヌル酸、シアヌル酸、ヒダントイン、又はバルビツール酸から（ $n-4$ ）個の水素原子を取り除いた（ $n-4$ ）価の窒素含有環基である、第1観点又は第2観点到記載のエポキシ化合物、

第6観点として、前記Aがプロパン、ブタン、ペンタン、又はヘキサンから（ $n-4$ ）個の水素原子を取り除いた（ $n-4$ ）価の鎖状炭化水素基である、第1観点又は第2観点到記載のエポキシ化合物、

第7観点として、第1観点乃至第6観点的いずれか一つに記載のエポキシ化合物、及び硬化剤を含む硬化性組成物、

第8観点として、前記硬化剤が酸無水物、アミン、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、イミダゾール、又はポリメルカプタンである、第7観点到記載の硬化性組成物、

第9観点として、前記エポキシ化合物のエポキシ基1当量に対して前記硬化剤を0.5～1.5当量の割合で含有する、第7観点又は第8観点到記載の硬化性組成物、

第10観点として、第1観点乃至第6観点的いずれか一つに記載のエポキシ化合物、及び酸発生剤を含む硬化性組成物、

第11観点として、前記酸発生剤が光酸発生剤又は熱酸発生剤である、第10観点到記載の硬化性組成物、

第12観点として、前記酸発生剤がオニウム塩である、第11観点到記載の硬化性組成物、

第13観点として、前記酸発生剤がスルホニウム塩化合物、又はヨードニウム塩化合物である、第11観点到記載の硬化性組成物、

第14観点として、前記エポキシ化合物の質量に対して前記酸発生剤を0.1～20質量%の割合で含有する、第10観点乃至第13観点的いずれか

一つに記載の硬化性組成物である。

発明の効果

[0007] 炭化水素基を介して骨格となる有機基に結合した複数のエポキシ環を有するエポキシ化合物は、該炭化水素基を長くすればするほど該エポキシ環の自由度が大きくなり、反応性が高くなるためエポキシ基がすべて反応に関与し、また複数のエポキシ環を有することでカチオン硬化性が高くなる。

また、上記エポキシ化合物と、光酸発生剤を少なくとも含む硬化性組成物を光硬化させると、優れた機械的特性と優れた光学特性とを両立できる硬化物又は硬化塗膜を形成できることが期待される。特に、炭化水素基を長くするほど、該硬化物及び硬化塗膜の靱性が高くなることが期待される。

斯かる観点より案出された本発明のエポキシ化合物は、母核が種々の骨格を有し、その骨格となる有機基は複数の側鎖を有し、そしてその側鎖は炭化水素基を介してエポキシ基を複数有した構造であって、該エポキシ基を1分子中に複数有するものとしたことにより、熱硬化性だけでなくカチオン硬化性をも有する特徴的な効果を発揮する。

本発明の硬化性組成物は、上記式(1)で表されるエポキシ化合物と硬化剤(例えばアミンや酸無水物)、場合によっては、更に硬化助剤を含むことができる。

また、本発明では、上記式(1)で表されるエポキシ化合物を光酸発生剤又は熱酸発生剤を用いて、光硬化又は熱硬化させようとするものである。したがって、光酸発生剤又は熱酸発生剤を用いることにより、通常用いられるエポキシの硬化剤(例えばアミンや酸無水物)を用いないか又はそれらを用いたとしても極端にそれらの含有量が少ないため、本発明の硬化性組成物の保存安定性が良好である。

本発明の硬化性組成物は、UV照射による光硬化により硬化するため、熱に弱い材料(基材)に適用できる。

また、本発明に用いられるエポキシ化合物は液状であるため、それを用い

た本発明の硬化性組成物は充填性が良好である。

さらに、本発明のエポキシ化合物を含む硬化性組成物は、低粘度、速乾性等の特徴を持ち電子部品、光学部品、精密機構部品の被覆や接着に用いることができる。

発明を実施するための形態

- [0008] 本発明は上記式(1)で表されるエポキシ化合物である。上記式(1)中、Aは(n4)価の炭素原子数2~10の不飽和炭化水素基、(n4)価の炭素原子数4~20の環状炭化水素基、(n4)価の窒素含有環基、(n4)価の炭素原子数3~10の鎖状炭化水素基、又はそれらを組み合わせた(n4)価の基を表し、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1~10のアルキル基を表し、R³は(n3+1)価の炭化水素基を表し、n1は2の整数を表し、n2は1の整数を表し、n3は2~5の整数を表し、n4は2~8の整数を表し、n5は0又は1の整数を表し、n6は0又は1の整数を表す。
- [0009] 上記式(1)は、上記式(1-1)、式(1-2)、又は式(1-3)で表されるエポキシ化合物を包含する。式(1-1)及び式(1-3)中、Aは(n4)価の炭素原子数2~10の不飽和炭化水素基、(n4)価の炭素原子数4~20の環状炭化水素基、(n4)価の窒素含有環基、(n4)価の炭素原子数3~10の鎖状炭化水素基、又はそれらを組み合わせた(n4)価の基を表し、式(1-2)中、A'は(n4)価の窒素含有環基を表し、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1~10のアルキル基を表し、R³は(n3+1)価の炭化水素基を表し、n1は2の整数を表し、n2は1の整数を表し、n3は2~5の整数を表し、n4は2~8の整数を表す。
- [0010] 式(1)、式(1-1)、及び式(1-3)において、Aが(n4)価の不飽和炭化水素基である場合、Aとしては、例えば、エチレン、プロピレン、又はノルボルネンから(n4)個の水素原子を取り除いた(n4)価の不飽和炭化水素基が挙げられる。

式(1)、式(1-1)、及び式(1-3)において、Aが(n4)価の環状炭化水素基である場合、Aとしては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、エポキシシクロヘキサン、アルキル置換されたエポキシシクロヘキサン、ビスシクロヘプテン、ビスシクロオクテン、又はアダマントランから(n4)個の水素原子を取り除いた(n4)価の環状炭化水素基が挙げられる。

式(1)、式(1-1)、式(1-2)、及び式(1-3)において、A及びA'が(n4)価の窒素含有環基である場合、Aとしては、例えば、トリアルキルイソシアヌレートから(n4)個の水素原子を取り除いた(n4)価の窒素含有環基が、A'としては、例えば、イソシアヌル酸、シアヌル酸、ヒダントイン、又はバルビツール酸から(n4)個の水素原子を取り除いた(n4)価の窒素含有環基が挙げられる。

式(1)、式(1-1)、及び式(1-3)において、Aが(n4)価の鎖状炭化水素基である場合、Aとしては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、又はヘキサンから(n4)個の水素原子を取り除いた(n4)価の鎖状炭化水素基が挙げられる。

[0011] R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素原子数1～10のアルキル基を表す。

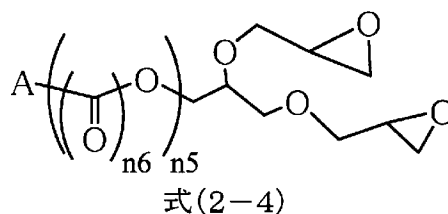
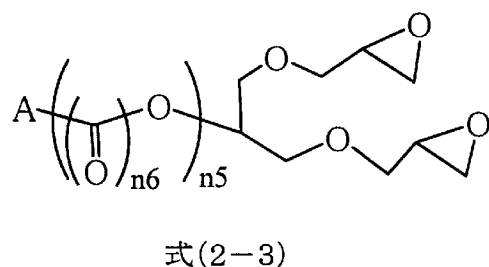
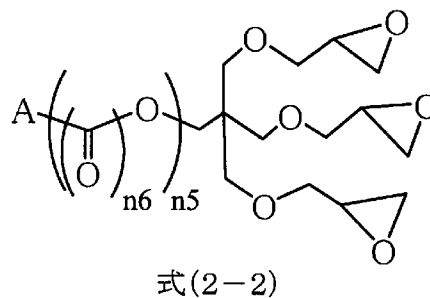
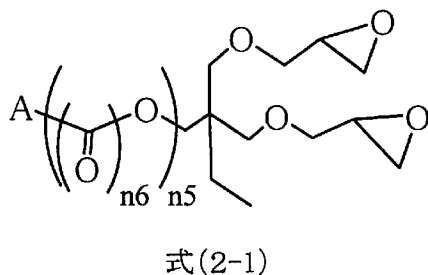
炭素原子数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1,1-ジメチル-n-プロピル基、1,2-ジメチル-n-プロピル基、2-メチル-2-エチル-n-プロピル基、2-メチル-2-メチル-n-プロピル基、2,2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロプロピル

ル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0012] R^3 は $(n+3)$ 価の炭化水素基を表し、炭化水素基としては、例えば上記アルキル基から $(n+3)$ 個の水素原子を取り除いた $(n+3)$ 価の炭化水素基が挙げられる。

[0013] 上記母核に置換するBとしては、下記に例示されるエポキシ基を有する、アルキルエステル基、アルキル基、及びアルキルオキシ基が挙げられる。下記においてAは母核を表す。

[化3]

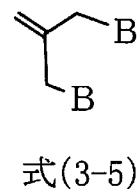
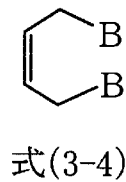
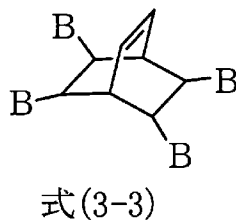
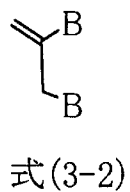
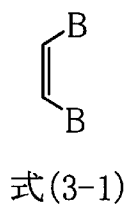


[式(2-1)乃至式(2-4)中、 n_5 は0又は1の整数を表し、 n_6 は0又は1の整数を表す。]

[0014] また、母核となる A 及び A' は、以下に例示される。下記において B は上述の多官能エポキシ基を表す。

Aが(n4)価の炭素原子数2～10の不飽和炭化水素基を表す場合、Aとしては以下に例示される。

[化4]

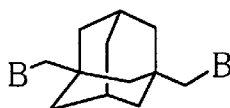


[0015] Aが(n4)価の炭素原子数4～20の環状炭化水素基を表す場合、Aとしては以下に例示される。

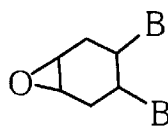
[化5]



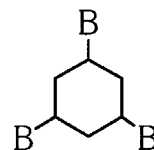
式(4-1)



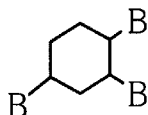
式(4-2)



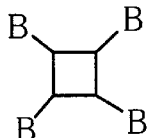
式(4-3)



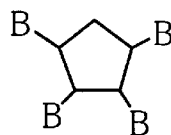
式(4-4)



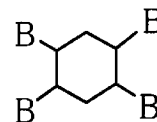
式(4-5)



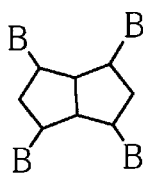
式(4-6)



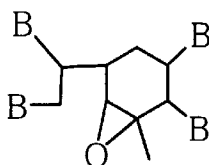
式(4-7)



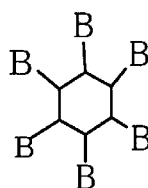
式(4-8)



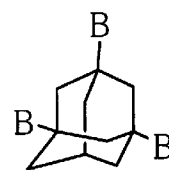
式(4-9)



式(4-10)



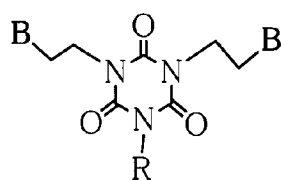
式(4-11)



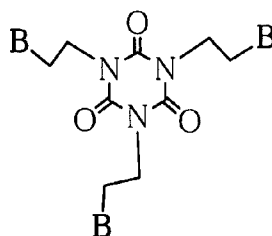
式(4-12)

[0016] A及びA' が(n4) 価の窒素含有環基を表す場合、A及びA' としては以下に例示される。

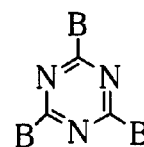
[化6]



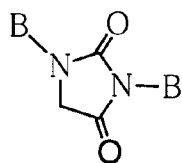
式(5-1)



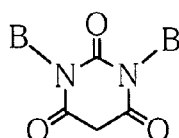
式(5-2)



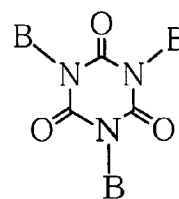
式(5-3)



式(5-4)



式(5-5)

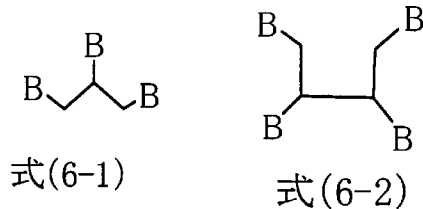


式(5-6)

[(式 (5-1) 中において、R は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。]

[0017] A が (n 4) 価の炭素原子数 3 ～ 10 の鎖状炭化水素基を表す場合、A としては以下に例示される。

[化7]

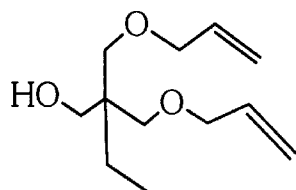


[0018] 本発明の式 (1) で表される化合物は、上記母核 A と上記置換基 B との組み合わせで構成される。

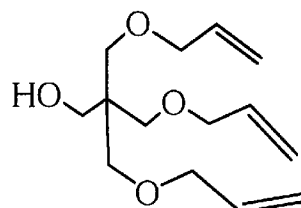
上記式 (1-1) で表されるエポキシ化合物は、例えば、上記 A の構造を有するカルボン酸、又はカルボン酸無水物などのカルボン酸誘導体と、アルケノールとを反応させ、そして得られた不飽和結合を有する化合物 (中間体) と過酸化物を反応させて製造することができる。また、該中間体はカルボン酸、又はカルボン酸無水物とアルケノールとの反応によらず如何なる方法でも製造することができ、その不飽和結合を有する中間体と過酸化物を反応させて、上記式 (1-1) で表されるエポキシ化合物を製造することができる。

[0019] 上記母核 A に置換する B (多官能エポキシ基を有するアルキルエステル基) に対応するアルケノールは、以下に例示される。

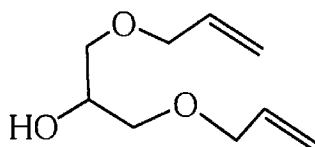
[化8]



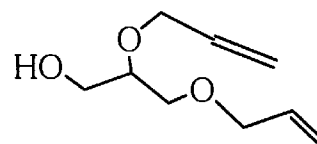
式(2-1-1)



式(2-2-1)



式(2-3-1)

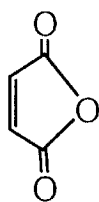


式(2-4-1)

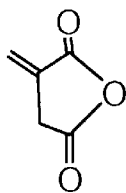
[0020] 母核Aの構造を有するカルボン酸、又はカルボン酸無水物は、以下に例示される。

Aが(n4)価の炭素原子数2～10の不飽和炭化水素基を表すカルボン酸又はカルボン酸無水物としては以下に例示される。

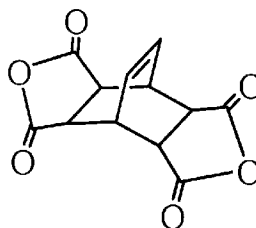
[化9]



式(3-1-1)



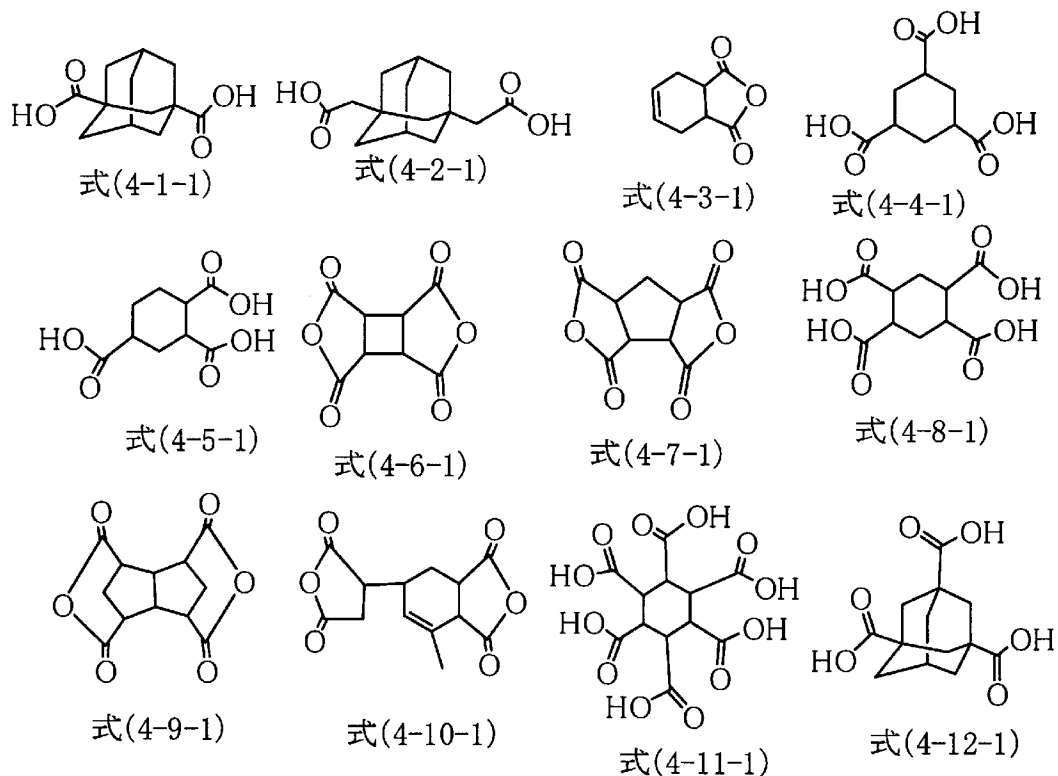
式(3-2-1)



式(3-3-1)

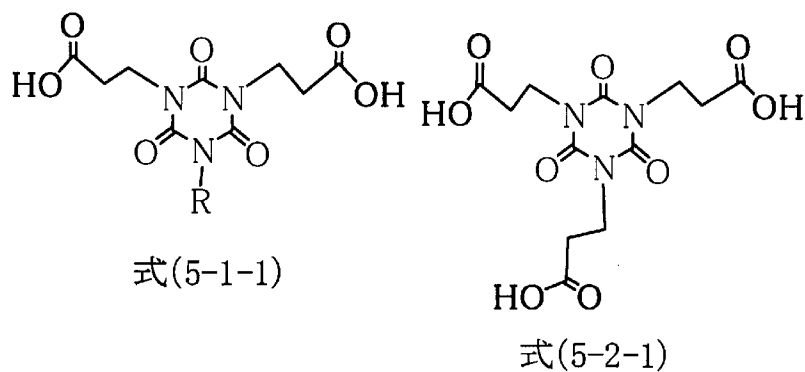
[0021] Aが(n4)価の炭素原子数4～20の環状炭化水素基を表すカルボン酸又はカルボン酸無水物としては以下に例示される。

[化10]



[0022] Aが(n4)価の窒素含有環基を表すカルボン酸としては、トリスカルボキシアルキルイソシアヌレート(ただし、アルキル基としては炭素原子数が1~5、好ましくは炭素原子数が1~3である)が挙げられ、以下に例示される。

[化11]

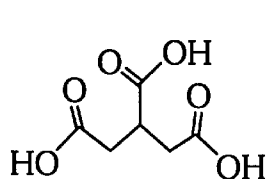


[式(5-1-1) 中において、Rは水素原子又は炭素原子数1~10のアルキル基を表す。]

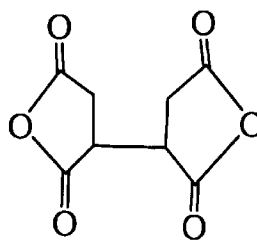
[0023] Aが(n4)価の炭素原子数3~10の鎖状炭化水素基を表すカルボン酸

、又はカルボン酸無水物としては以下に例示される。

[化12]



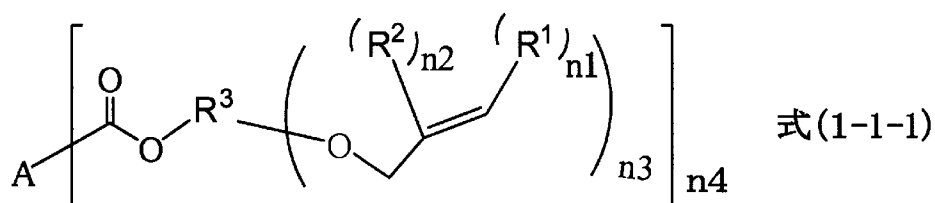
式(6-1-1)



式(6-2-1)

[0024] 上記Aの構造を有するカルボン酸、又はカルボン酸無水物と、アルケノールとを反応させて得られる不飽和結合を有する化合物（中間体）は、式（1-1-1）に例示することができる。

[化13]

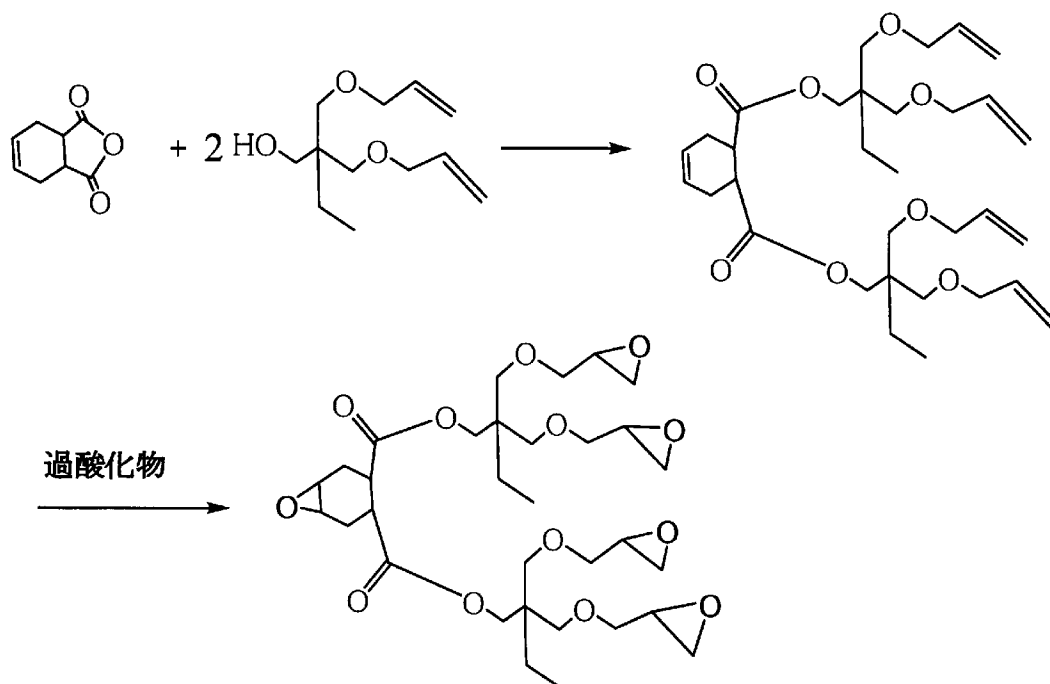


式(1-1-1)

[式（1-1-1）中、Aは（ n_4 ）価の炭素原子数2～10の不飽和炭化水素基、（ n_4 ）価の炭素原子数4～20の環状炭化水素基、（ n_4 ）価の窒素含有環基、（ n_4 ）価の炭素原子数3～10の鎖状炭化水素基、又はそれらを組み合わせた（ n_4 ）価の基を表し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 R^3 は（ $n_3 + 1$ ）価の炭化水素基を表し、 n_1 は2の整数を表し、 n_2 は1の整数を表し、 n_3 は2～5の整数を表し、 n_4 は2～8の整数を表す。]

[0025] 即ち、本発明に用いられる式（1-1）で表されるエポキシ化合物は、式（4-3）と式（2-1）との組み合わせからなる式（1-1）で表されるエポキシ化合物を例にとれば、以下の方法で得ることができる。

[化14]



[0026] カルボン酸無水物とアルケノールを反応させて、中間体（オレフィン）を合成する。この反応は、トルエン等の溶媒中で、パラトルエンスルホン酸、硫酸等の触媒を用い、室温（例えば20℃）～110℃の温度、0～100時間で行われる。そして、この不飽和化合物を過酸化物で酸化してエポキシ化合物を得ることができる。ここで過酸化物としては、例えば、メタクロロ過安息香酸、過酢酸、過酸化水素－タングステン酸等を用いることができる。この反応はクロロホルム等の溶媒中で、0～60℃、1～200時間で行うことができる。上記反応は酸無水物の代わりにジカルボン酸化合物を原料に用いても行うことができる。また、トルエン等の溶媒に溶解しづらいカルボン酸の場合は、メタノール等のアルコールでエステル化し、続いてアルケノールとのエステル交換反応を行う方法、またはカルボン酸とアルケノールをカルボジイミド等の縮合剤を使用して反応させる方法、またはカルボン酸を塩化チオニル等で酸クロリドに変換しアルケノールと反応させる方法によっても上記の中間体（オレフィン）を合成できる。

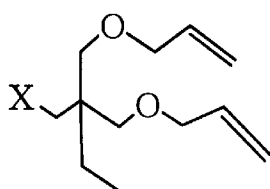
[0027] 上記式（1－2）で表されるエポキシ化合物は、A' の構造を有する窒素

含有環化合物（該化合物はNH基を有する。）と、脱離基を有するアルケノールやアリルハライドとを反応させ、そして得られた不飽和結合を有する化合物（中間体）と過酸化物を反応させて製造することができる。

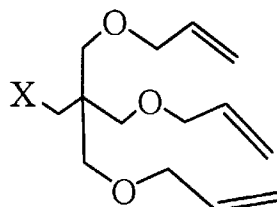
また、上記式（1-2）で表されるエポキシ化合物は、A'の構造を有する窒素含有化合物（該化合物はNH基を有する。）と、不飽和結合を有するエポキシ化合物とを反応させ、そして得られたアルコール化合物と脱離基を有するアルケノールやアリルハライドとを反応させ、そして得られた不飽和結合を有する化合物（中間体）と過酸化物を反応させて製造することもできる。

母核A'に置換するBに対応する脱離基を有するアルケノールやアリルハライドとしては、例えば上記式（2-1-1）、式（2-2-1）、式（2-3-1）、及び（2-4-1）で表される化合物にメタンスルホニルハライド、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、トルエンスルホニルハライド、ニトロベンゼンスルホニルハライド、アセチルハライド、無水酢酸、トリフルオロ無水酢酸、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、チオニルハライド、スルフリルハライド、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等を反応させて得られる下記式（2-1-2）、式（2-2-2）、式（2-3-2）、及び式（2-4-2）で表される化合物を用いることができる。

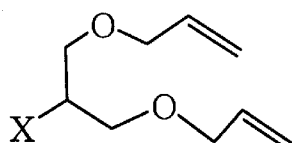
[化15]



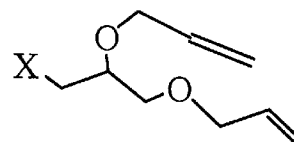
式(2-1-2)



式(2-2-2)



式(2-3-2)

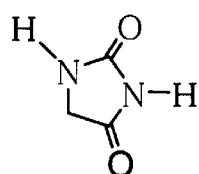


式(2-4-2)

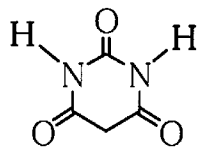
[(式 (2-1-2)、式 (2-2-2)、式 (2-3-2)、及び式 (2-4-2) 中、X はメタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基、ニトロベンゼンスルホニルオキシ基、アセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。]

[0028] 母核 A' の構造を有する窒素含有環化合物 (該化合物は NH 基を有する。) としては、以下に例示される。

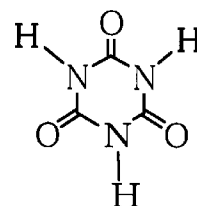
[化16]



式(5-4-2)



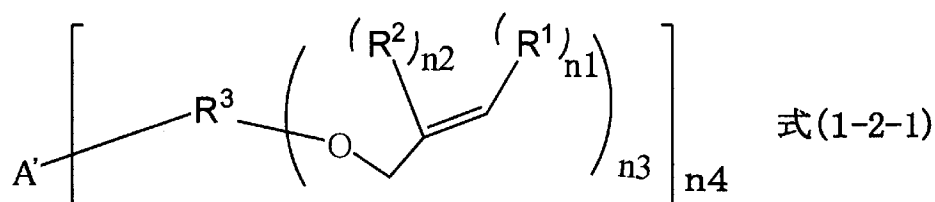
式(5-5-2)



式(5-6-2)

[0029] A' の構造を有する窒素含有環化合物 (該化合物は NH 基を有する。) と、脱離基を有するアルケノールやアリルハライドとを反応させて得られる不飽和結合を有する化合物 (中間体) は、式 (1-2-1) に例示することができる。

[化17]



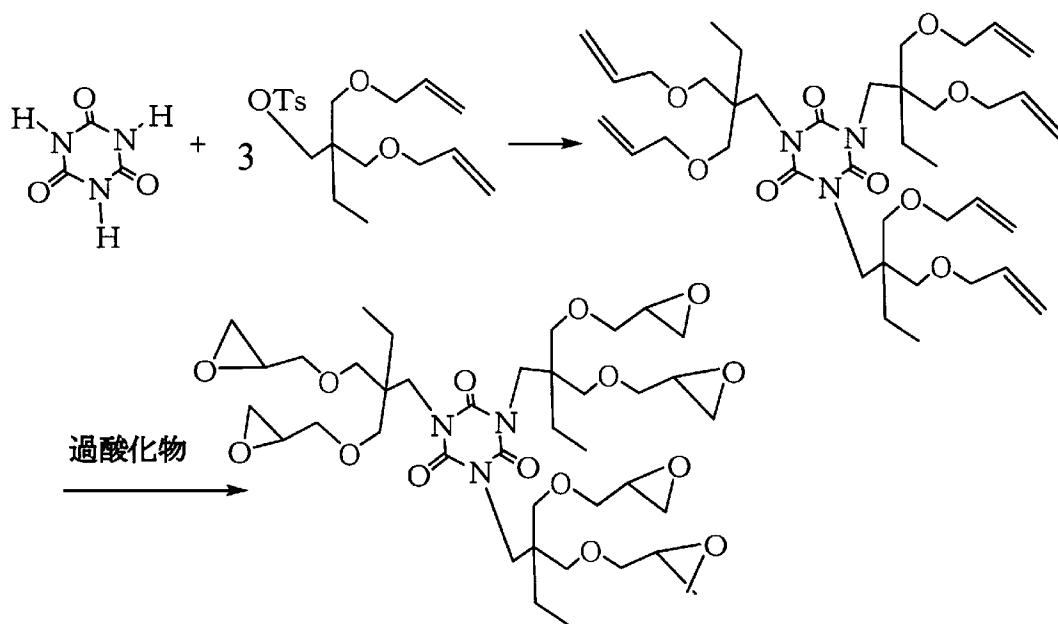
式(1-2-1)

[(式 (1-2-1) 中、A' は (n4) 価の窒素含有環基を表し、R¹及び R²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数 1~10 のアルキル基を表し、R³は (n3+1) 価の炭化水素基を表し、n1 は 2 の整数を表し、n2 は 1 の整数を表し、n3 は 2~5 の整数を表し、n4 は 2~8 の整数を表す。]

[0030] 即ち、本発明に用いられる式 (1-2) で表されるエポキシ化合物は、式

(5-6) と式 (2-1) との組み合わせからなる式 (1-2) で表されるエポキシ化合物を例にとれば、以下の方法で得ることができる。

[化18]



[0031] 窒素含有環化合物（該化合物はNH基を有する。）と脱離基を有するアルケノールを反応させて、中間体（オレフィン）を合成する。この反応はDMF等の溶媒中で、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、*t*-ブトキシカリウム、トリエチルアミン等の塩基を用い、室温（例えば20℃）～溶媒の沸点温度、0～100時間で行われる。そして、この不飽和化合物を過酸化で酸化してエポキシ化合物を得ることができる。ここで過酸化物としては、例えば、メタクロロ過安息香酸、過酢酸、過酸化水素-タングステン酸等を用いることができる。この反応はクロロホルム等の溶媒中で、0～60℃、1～200時間で行うことができる。

[0032] さらに、上記式 (1-3) で表されるエポキシ化合物は、例えば、上記Aの構造を有するアルコールと、脱離基を有するアルケノールやアリルハライドとを反応させて得られる不飽和結合を有する化合物（中間体）と過酸化物とを反応させて、製造することができる。

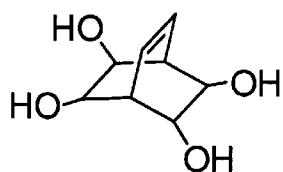
母核Aに置換するBに対応する脱離基を有するアルケノールやアリルハラ

イドとしては、例えば上記式（２－１－１）、式（２－２－１）、式（２－３－１）、及び（２－４－１）で表される化合物にメタンスルホニルハライド、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、トルエンスルホニルハライド、ニトロベンゼンスルホニルハライド、アセチルハライド、無水酢酸、トリフルオロ無水酢酸、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、チオニルハライド、スルフリルハライド、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等を反応させて得られる上記式（２－１－２）、式（２－２－２）、式（２－３－２）、及び式（２－４－２）で表される化合物を用いることができる。

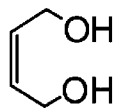
[0033] 母核Aの構造を有するアルコールは、以下に例示される。

Aが（n 4）価の炭素原子数２～１０の不飽和炭化水素基を表すアルコールとしては以下に例示される。

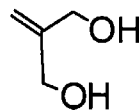
[化19]



式(3-3-3)



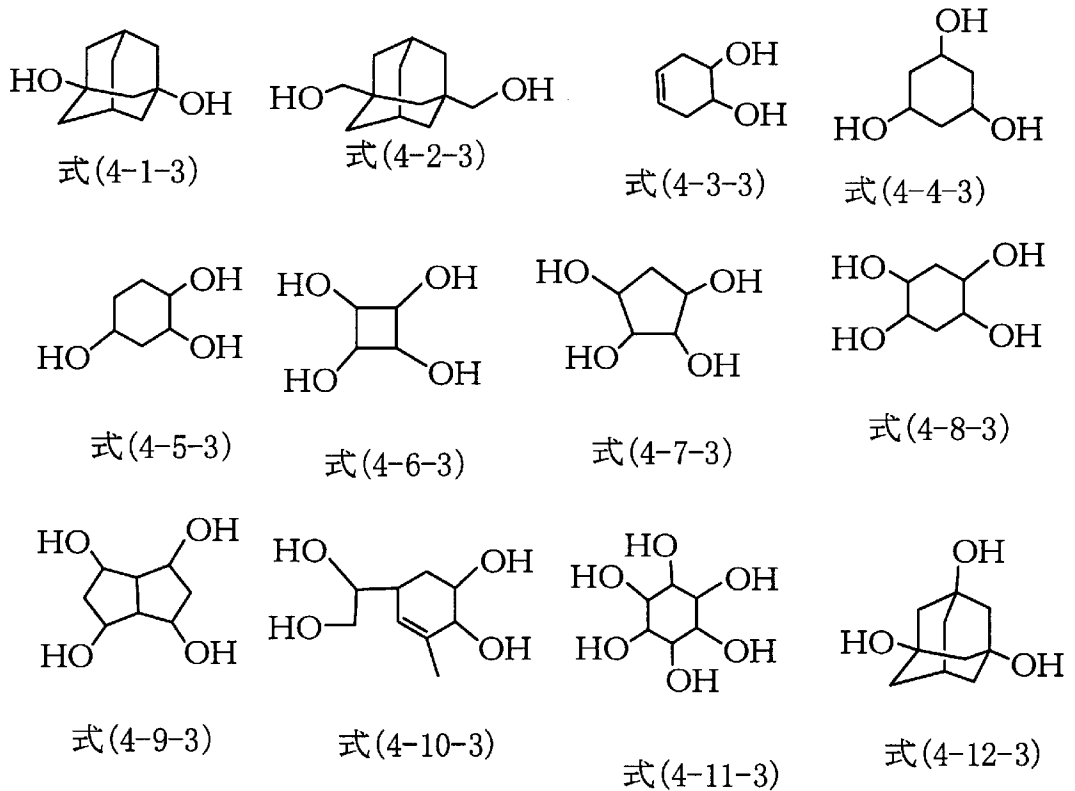
式(3-4-3)



式(3-5-3)

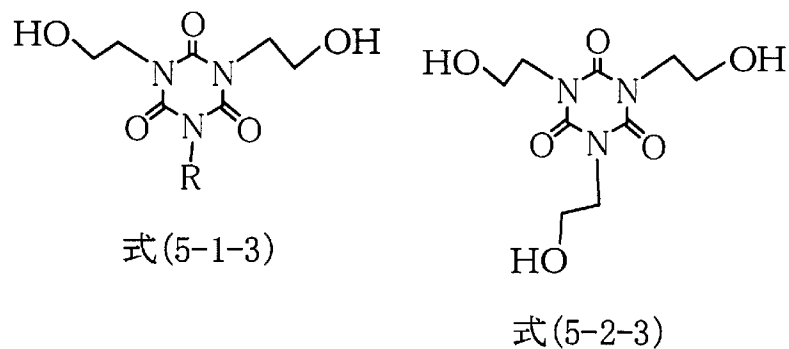
[0034] Aが（n 4）価の炭素原子数４～２０の環状炭化水素基を表すアルコールとしては以下に例示される。

[化20]



[0035] Aが(n4)価の窒素含有環基を表すアルコールとしては以下に例示される。

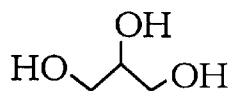
[化21]



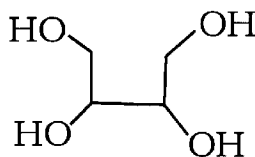
[式(5-1-3)中、Rは水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表す。]

[0036] Aが(n4)価の炭素原子数3～10の鎖状炭化水素基を表すアルコールとしては以下に例示される。

[化22]



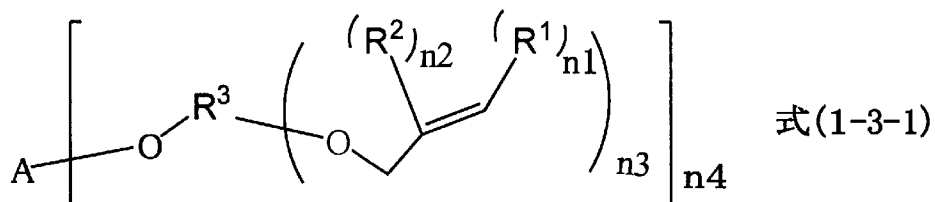
式(6-1-3)



式(6-2-3)

[0037] 上記Aの構造を有するアルコールと、脱離基を有するアルケノールやアリルハライドとを反応させて得られる不飽和結合を有する化合物（中間体）は、式（1-3-1）に例示することができる。

[化23]

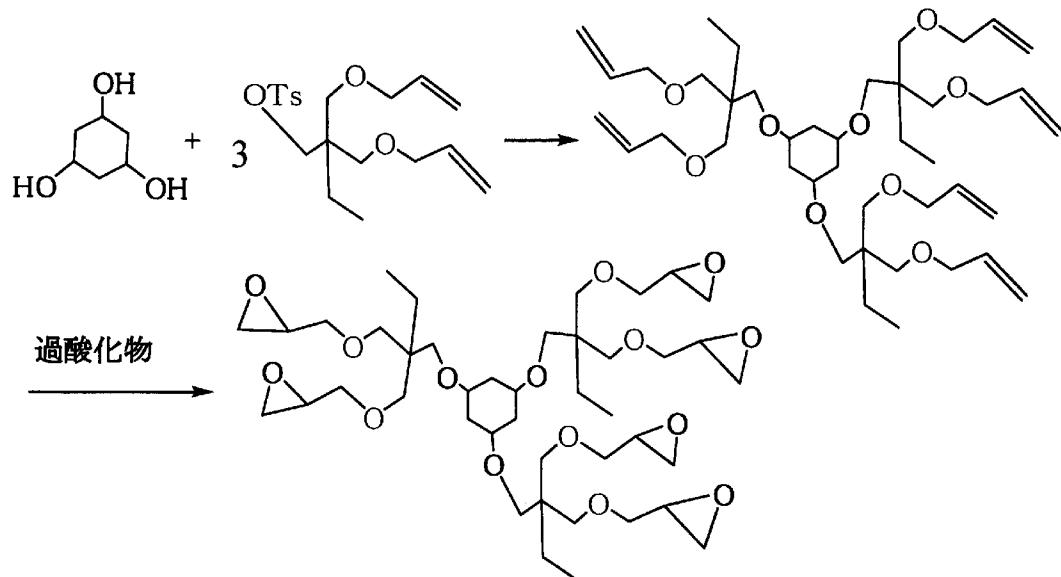


式(1-3-1)

[式（1-3-1）中、Aは（ n_4 ）価の炭素原子数2～10の不飽和炭化水素基、（ n_4 ）価の炭素原子数4～20の環状炭化水素基、（ n_4 ）価の窒素含有環基、（ n_4 ）価の炭素原子数3～10の鎖状炭化水素基、又はそれらを組み合わせた（ n_4 ）価の基を表し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 R^3 は（ $n_3 + 1$ ）価の炭化水素基を表し、 n_1 は2の整数を表し、 n_2 は1の整数を表し、 n_3 は2～5の整数を表し、 n_4 は2～8の整数を表す。]

[0038] 即ち、本発明に用いられる式（1-3）で表されるのエポキシ化合物は、式（4-4）と式（2-1）との組み合わせからなる式（1-3）で表されるエポキシ化合物を例にとれば、以下の方法で得ることができる。

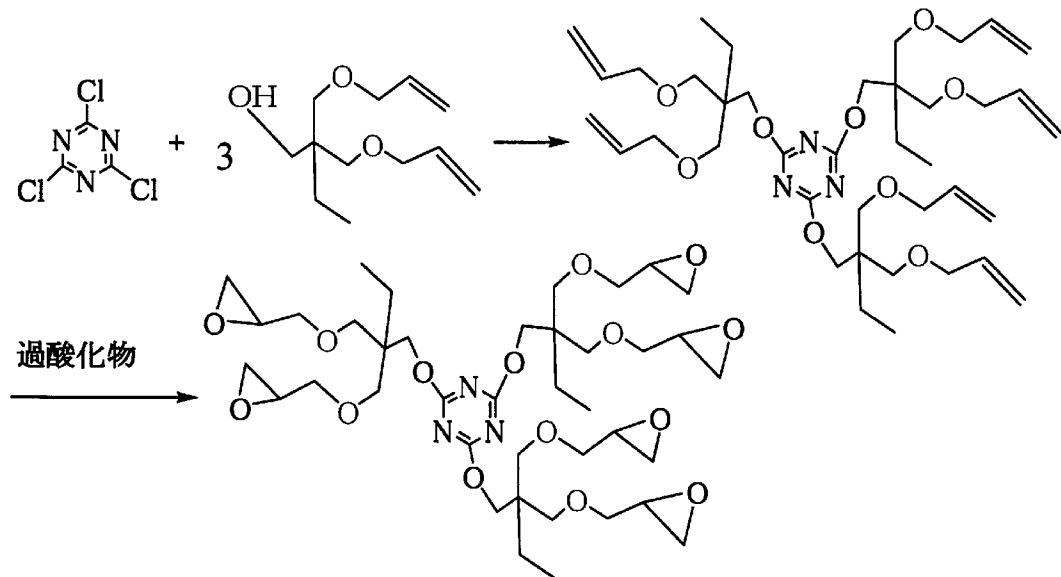
[化24]



[0039] アルコールと脱離基を有するアルケンールを反応させて、中間体（オレフィン）を合成する。この反応はエーテル、アミド等の溶媒中で、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、*t*-ブトキシカリウム、トリエチルアミン等の塩基を用い、室温（例えば20℃）～溶媒の沸点温度、0～100時間で行われる。そして、この不飽和化合物を過酸化物で酸化してエポキシ化合物を得ることができる。ここで過酸化物としては、例えば、メタクロロ過安息香酸、過酢酸、過酸化水素-タングステン酸等を用いることができる。この反応はクロロホルム等の溶媒中で、0～60℃、1～200時間で行うことができる。

[0040] 上記式（1-3）で表されるエポキシ化合物は、例えば、塩化シアヌルと、式（2-1-1）、式（2-2-1）、式（2-3-1）、及び式（2-4-1）等で表されるアリルアルコールとを反応させて得られる不飽和結合を有する化合物（中間体）と過酸化物を上述の様に反応させて製造することもできる。

[化25]



[0041] また、本発明は上記式（１）で表されるエポキシ化合物、及び硬化剤を含む硬化性組成物である。

さらに、本発明は上記式（１）で表されるエポキシ化合物、及び酸発生剤を含む硬化性組成物である。

本発明の硬化性組成物は、必要により更に溶剤、他のエポキシ化合物、硬化剤、界面活性剤、及び密着促進剤等を含有することができる。

[0042] 本発明の硬化性組成物における固形分の割合は、１～１００質量％、又は５～１００質量％、又は５０～１００質量％、又は８０～１００質量％とすることができる。

固形分とは、硬化性組成物より溶剤を除去した残りの成分の割合である。本発明では液状エポキシ化合物を用い、それに硬化剤又は酸発生剤を混合するため、基本的に溶剤を用いる必要はないが、必要により溶剤を添加することは可能である。例えば、酸発生剤が固体であり、酸発生剤を炭酸プロピレン等の溶剤に溶解し液状エポキシ化合物と混合して硬化性化合物を製造することができる。また、液状エポキシ化合物に酸発生剤を溶解させる場合でも、得られる硬化性組成物の粘度調整のために一般的な溶剤を添加することはできる。

[0043] 本発明の硬化性組成物における上記式（１）で表されるエポキシ化合物の含有量は、該硬化性組成物の固形分の含有量に基づいて、８～９９．９質量％、好ましくは４０～９９質量％、更に好ましくは７０～９９質量％である。

また本発明の硬化性組成物における酸発生剤の含有量は、該硬化性組成物の固形分の含有量に基づいて、０．１～２０質量％、又は０．１～１０質量％とすることができる。

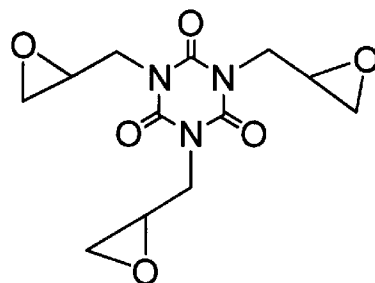
本発明の硬化性組成物は、上記式（１）で表されるエポキシ化合物の質量に対して酸発生剤を０．１～２０質量％、又は０．１～１０質量％の割合で含有することができる。

[0044] 本発明では、上記式（１）で表されるエポキシ化合物と、それ以外のエポキシ化合物を併用することができる。上記式（１）で表されるエポキシ化合物と、それ以外のエポキシ化合物は、エポキシ基のモル比で１：０．１～１：１０の範囲で用いることが可能である。

上記式（１）で表されるエポキシ化合物以外のエポキシ化合物としては、以下に例示することができる。

[0045] 固形エポキシ化合物、トリスー（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（式（７－１）、商品名テピック、日産化学工業（株）製）。

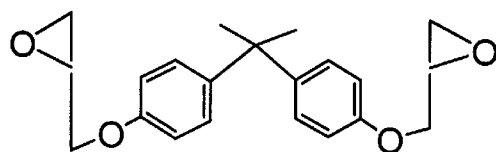
[化26]



式（７－１）

[0046] 液状エポキシ化合物、商品名エピコート８２８（式（７－２）、ジャパンエポキシレジン（株）製）。

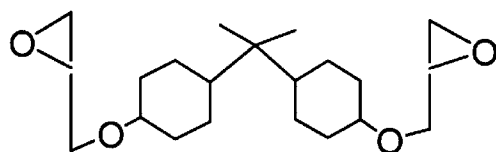
[化27]



式 (7-2)

[0047] 液状エポキシ化合物、商品名YX8000（式（7-3）、ジャパンエポキシレジン（株）製）。

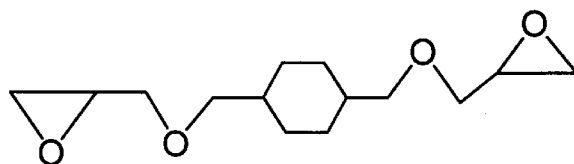
[化28]



式 (7-3)

[0048] 液状エポキシ化合物、商品名DME100（式（7-4）、新日本理化（株）製）。

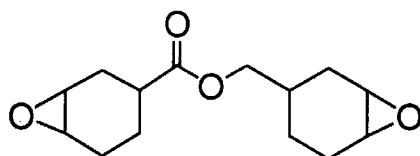
[化29]



式 (7-4)

[0049] 液状エポキシ化合物、商品名CE-2021P（式（7-5）、ダイセル株式会社製）。

[化30]

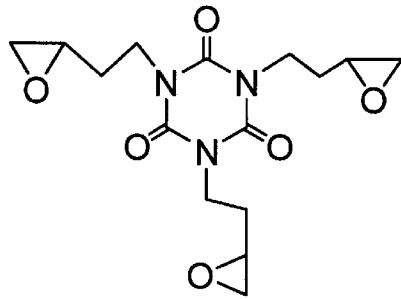


式 (7-5)

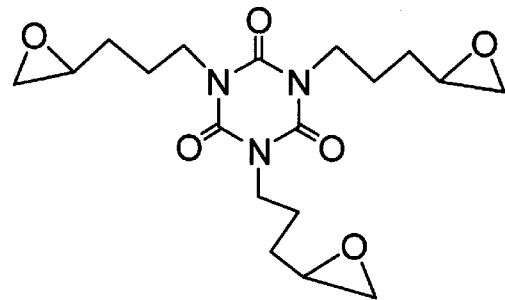
[0050] また、本発明では、液状エポキシ化合物として、以下のトリスー（3，4ーエポキシブチル）ーイソシアヌレート（式（7-6））、トリスー（4，

5-エポキシペンチル)-イソシアヌレート(式(7-7))、トリス-(5,6-エポキシヘキシル)-イソシアヌレート(式(7-8))、トリス-(グリシジルオキシエチル)イソシアヌレート(式(7-9))を用いることができる。

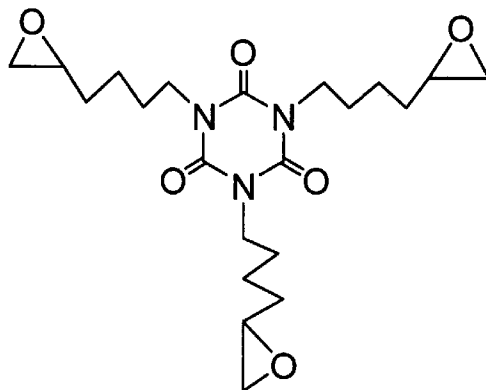
[化31]



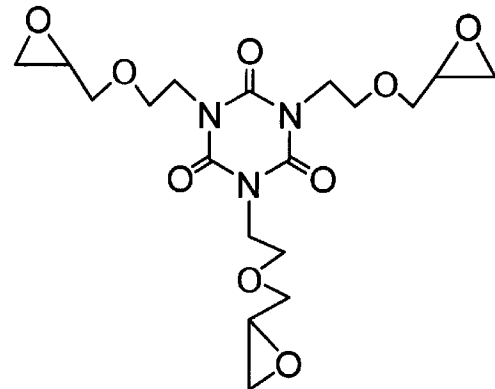
式(7-6)



式(7-7)



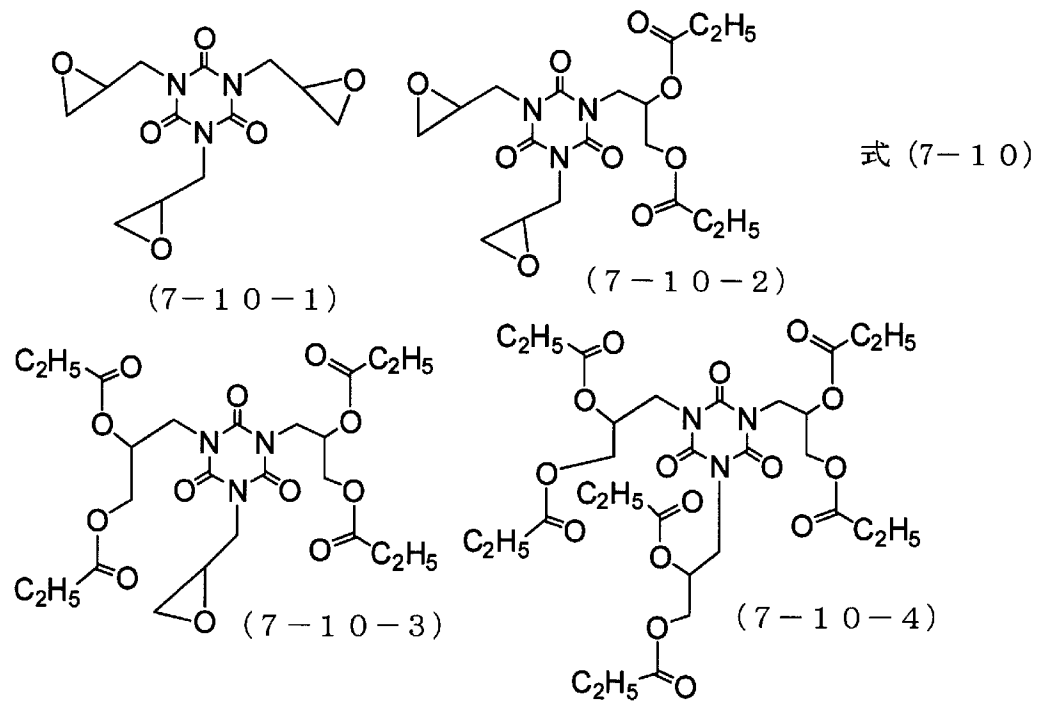
式(7-8)



式(7-9)

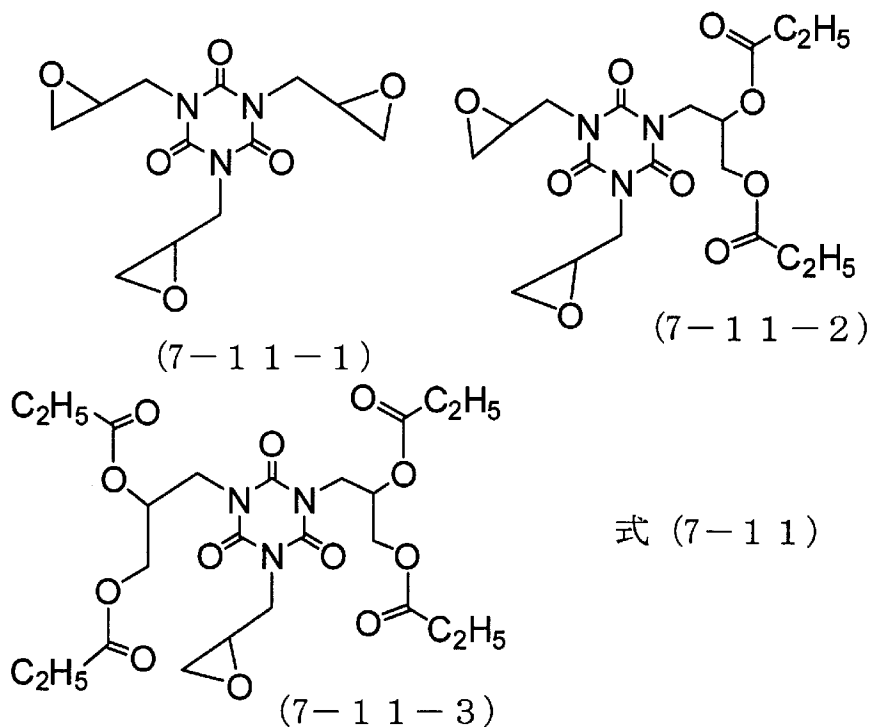
[0051] トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート1モルに無水プロピオン酸0.8モルを加えて変性させた液状エポキシ化合物(式(7-10))、日産化学工業(株)製、商品名:テピックパスB22)。式(7-10)は、(7-10-1):(7-10-2):(7-10-3):(7-10-4)をモル比で約35%:45%:17%:3%の割合で含有する。

[化32]



[0052] トリスー(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート 1 モルに無水プロピオン酸 0.4 モルを加えて変性させた液状エポキシ化合物 (式 (7-11)、日産化学工業 (株) 製、商品名テピックパス B 26)。式 (7-11) は、(7-11-1) : (7-11-2) : (7-11-3) をモル比で約 60% : 32% : 8% の割合で含有する。

[化33]



[0053] 本発明では、カチオン硬化性モノマーとしてエポキシ化合物以外にビニルエーテル化合物、オキセタン化合物等を用いることができる。

[0054] ビニル基含有化合物（ビニルエーテル化合物等）としては、ビニル基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル（HEVE）、ジエチレングリコールモノビニルエーテル（DEGV）、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）、トリエチレングリコールジビニルエーテルが挙げられる。また、 α 及び／又は β 位にアルキル基、アリル基等の置換基を有するビニル化合物も使用することができる。また、エポキシ基及び／又はオキセタン基等の環状エーテル基を含むビニルエーテル化合物を使用することができ、例えば、オキシノルボルネンジビニルエーテル、3、3-ジメタノールオキセタンジビニルエーテルが挙げられる。また、ビニル基と（メタ）アクリル基を有するハイブリッド化合物を使用することができ、例えば、（メタ）アクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル（VEEA、VEEM）等が挙げられる。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。

[0055] オキセタニル基含有化合物（オキセタン化合物）としては、オキセタニル基を有する化合物であれば特に限定されず、3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン（POX）、ジ[1-エチル（3-オキセタニル）]メチルエーテル（DOX）、3-エチル-3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン（EHOX）、3-エチル-3-{[3-（トリエトキシシリル）プロポキシ]メチル}オキセタン（TESOX）、オキセタニルシルセスキオキサン（OX-SQ）、フェノールノボラックオキセタン（PNOX-1009）等が挙げられる。また、オキセタニル基と（メタ）アクリル基を有するハイブリッド化合物（1-エチル-3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート）を使用することができる。これらのオキセタン系化合物は、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。

[0056] 本発明では、上記式（1）で表されるエポキシ化合物と硬化剤とを含む硬化性組成物を得ることができる。

硬化剤としては、酸無水物、アミン、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、イミダゾール、又はポリメルカプタンを用いることができる。これらの中でも、特に酸無水物及びアミンが好ましい。これら硬化剤は、固体であっても溶剤に溶解することによって使用することができる。しかし、溶剤の蒸発により硬化物の密度低下や細孔の生成により強度低下、耐水性の低下を生ずるため、硬化剤自体が常温、常圧下で液状のものが好ましい。

硬化剤は、エポキシ化合物のエポキシ基1当量に対して0.5～1.5当量、好ましくは0.8～1.2当量の割合で含有することができる。エポキシ化合物に対する硬化剤の当量は、エポキシ基に対する硬化剤の硬化性基の当量比で示される。

[0057] フェノール樹脂としては、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等が挙げられる。

[0058] アミンとしては、例えば、ピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール

、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、ジ（1-メチル-2-アミノシクロヘキシル）メタン、メンセンジアミン、イソフオロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3-ジアミノメチルシクロヘキサン、キシレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。これらの中でも、液状であるジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、ジ（1-メチル-2-アミノシクロヘキシル）メタン、メンセンジアミン、イソフオロンジアミン、及びジアミノジシクロヘキシルメタン等は好ましく用いることができる。

[0059] ポリアミド樹脂は、ダイマー酸とポリアミンの縮合により生成するもので、分子中に一級アミンと二級アミンを有するポリアミドアミンである。

[0060] イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、及びエポキシイミダゾールアダクト等が挙げられる。

[0061] ポリメルカプタンは、例えばポリプロピレングリコール鎖の末端にメルカプタン基が存在するものや、ポリエチレングリコール鎖の末端にメルカプタン基が存在するものであり、液状のものが好ましい。

[0062] 酸無水物としては一分子中に複数のカルボキシル基を有する化合物の無水物が好ましい。これらの酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、クロレ

ンド酸無水物等が挙げられる。

これらの中でも常温、常圧で液状であるメチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（メチルナジック酸無水物、無水メチルハイミック酸）、水素化メチルナジック酸無水物、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸との混合物が好ましい。これら液状の酸無水物は粘度が25℃での測定で10mPa s～1000mPa s程度である。酸無水物基において、1つの酸無水物基は1当量として計算される。

[0063] また、本発明の硬化性組成物から硬化物を得る際、適宜、硬化助剤が併用されても良い。

硬化助剤としては、トリフェニルホスフィンやトリブチルホスフィンなどの有機リン化合物、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムジチオリン酸ジエチル等の第4級ホスホニウム塩、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカン-7-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカン-7-エンとオクチル酸との塩、オクチル酸亜鉛、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第4級アンモニウム塩が挙げられる。これらの硬化助剤は、硬化剤1質量部に対して、0.001～0.1質量部の割合で用いることができる。

[0064] 本発明では、上記式(1)で表されるエポキシ化合物と上記硬化剤と所望により硬化助剤とを混合することにより、硬化性組成物が得られる。これら混合は均一に混合できれば、特に限定されるものではないが、例えば反応フラスコと攪拌羽根若しくはミキサー等を用いて行うことができる。

混合は粘度を考慮して必要に応じて加熱下で行われ、10℃～100℃の温度で0.5～1時間行われる。

得られた硬化性組成物は、液状封止材として用いるための適切な粘度を有する。本発明の硬化性組成物は、任意の粘度に調整が可能であり、キャスト法、ポッティング法、ディスペンサー法、印刷法等によりLED等の

透明封止材として用いるために、その任意箇所に部分的封止ができる。硬化性組成物を上述の方法で液状のまま直接、LED等を実装した後、乾燥し、硬化することによりエポキシ樹脂硬化物が得られる。

硬化性組成物から得られる硬化物は、該硬化性組成物を基材に塗布、もしくは離型剤を塗布した注型板に注ぎ込んで、100～120℃の温度で予備硬化し、そして120～200℃の温度で後硬化することにより得られる。

加熱時間は、1～12時間、好ましくは2～5時間程度である。

本発明の硬化性組成物から得られる塗膜の厚みは、硬化物の用途に応じて、0.01μm～10mm程度の範囲から選択できる。

[0065] 上記の硬化性組成物は、必要により溶剤を含むことができる。

溶剤としては、例えば、テトラヒドロフランなどのエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素

類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類、および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

[0066] 本発明では、上記式（１）で表されるエポキシ化合物と酸発生剤とを含む硬化性組成物を得ることができる。酸発生剤は、光酸発生剤又は熱酸発生剤を用いることができる。

光酸発生剤又は熱酸発生剤は、光照射又は加熱により直接又は間接的に酸を発生するものであれば特に限定されない。

光酸発生剤の具体例としては、トリアジン系化合物、アセトフェノン誘導体化合物、ジスルホン系化合物、ジアゾメタン系化合物、スルホン酸誘導体化合物、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレニウム塩等のオニウム塩、メタロセン錯体、鉄アレーン錯体などを挙げることができる。

[0067] 上記光酸発生剤として用いるオニウム塩は、ヨードニウム塩として、例えばジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムメシレート、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（*p*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（*p*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムメシレート、ビス（*p*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトシレート、ビス（*p*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（*p*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（*p*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムクロリド、ビス（*p*-クロロフェニル）ヨードニウムクロライド、ビス（*p*-クロロフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレートが挙げられる。更にビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェートなどのビス（アルキルフェニル）ヨードニウム塩、アルコキシカルボニルアルコキシトリアルキルアリールヨードニウム塩（例えば、4-〔（1-エトキシカルボニル-エトキシ）フェニル〕-（2, 4, 6-トリメチルフェニル）-ヨ-

ドニウムヘキサフルオロホスフェートなど）、ビス（アルコキシアリール）ヨードニウム塩（例えば、（４－メトキシフェニル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのビス（アルコキシフェニル）ヨードニウム塩）が挙げられる。

[0068] 上記スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムクロリド、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリ（*p*－メトキシフェニル）スルホニウムテトラフルオロボレート、トリ（*p*－メトキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ（*p*－エトキシフェニル）スルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、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トリフェニルスルホニウム塩や、（４－フェニルチオフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、（４－フェニルチオフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス〔４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドービス－ヘキサフルオロアンチモネート、ビス〔４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドービス－ヘキサフルオロホスフェート、（４－メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）等のスルホニウム塩が挙げられる。

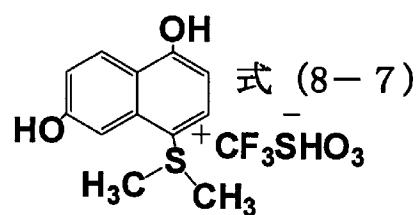
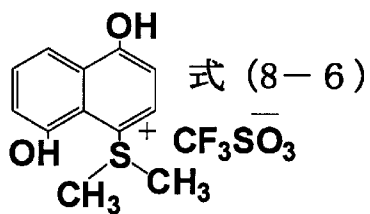
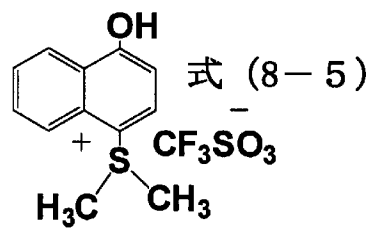
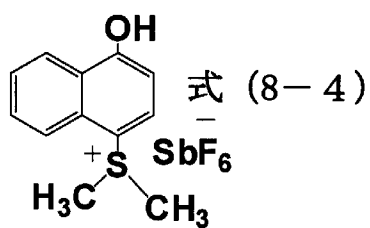
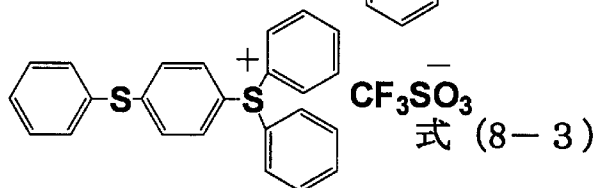
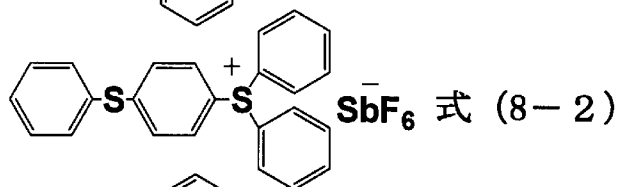
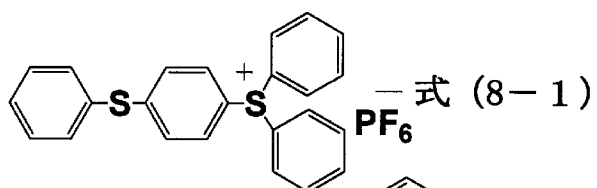
[0069] 上記ホスホニウム塩としては、トリフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルホスホニウムブロミド、トリ（*p*－メトキシフェニル）ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ（*p*－メトキシフェニル）ホスホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ（*p*－エトキシフェニル）ホスホニウムテトラフルオロボレート、４－クロロベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のホスホニウム塩が挙げられる。

[0070] 上記セレンウム塩としては、トリフェニルセレンウムヘキサフルオロホスフェートなどのセレンウム塩が、また上記メタロセン錯体としては、（ η 5又は η 6－イソプロピルベンゼン）（ η 5－シクロペンタジエニル）鉄（I

1) ヘキサフルオロホスフェートなどのメタロセン錯体が挙げられる。

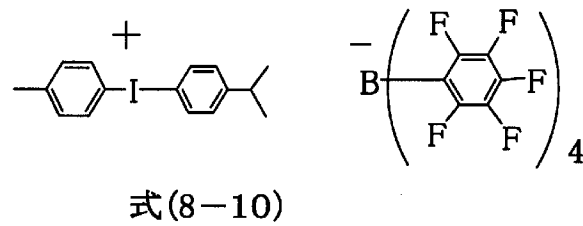
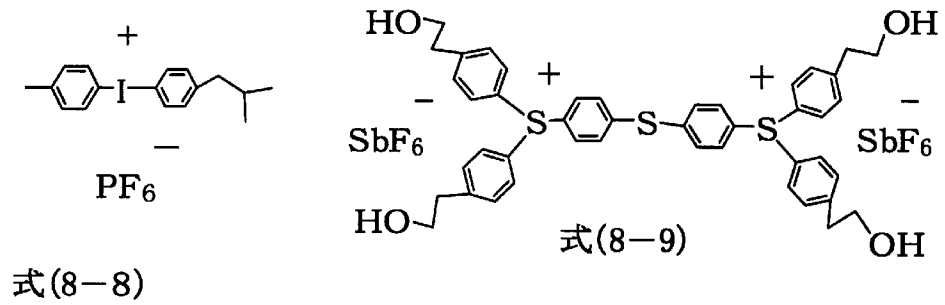
また、光酸発生剤としては以下の化合物も用いることができる。

[0071] [化34]

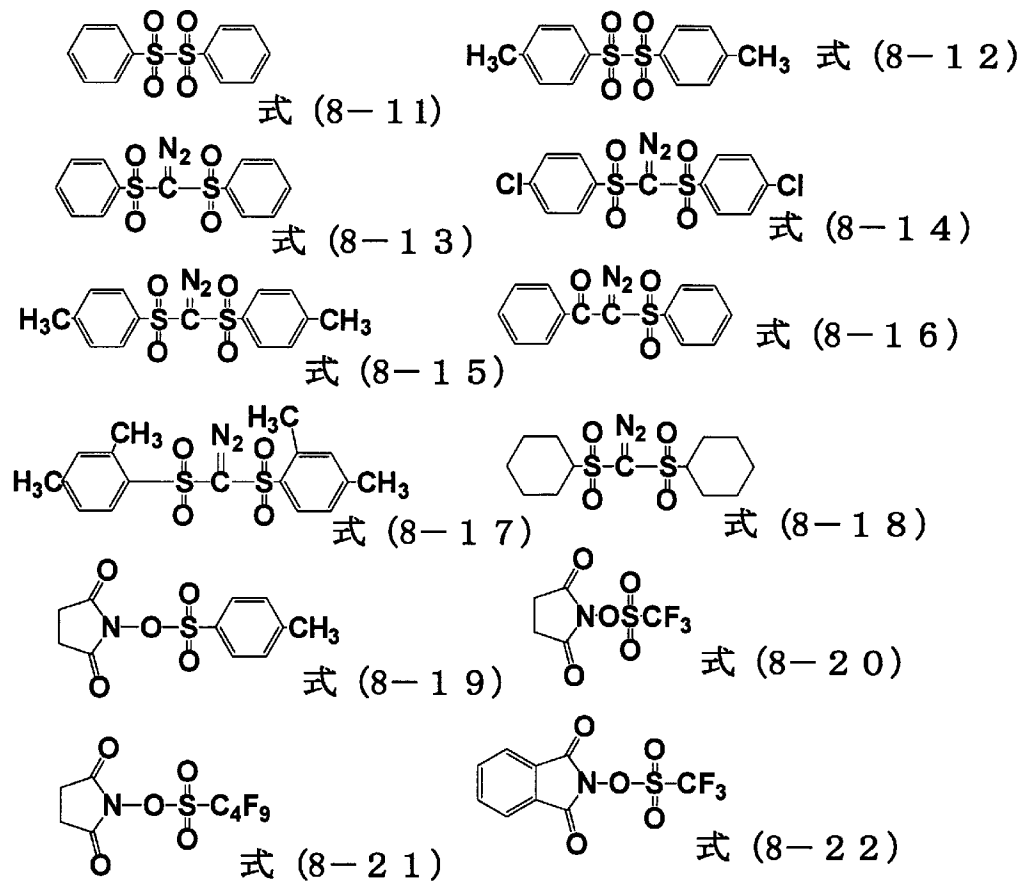


[0072]

[化35]

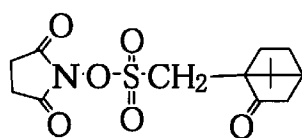


[0073] [化36]

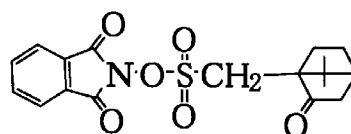


[0074]

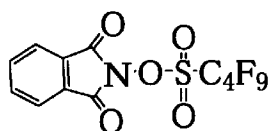
[化37]



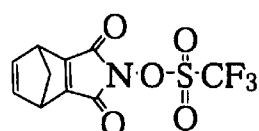
式(8-23)



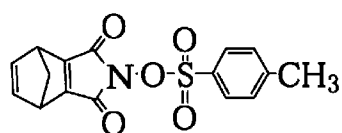
式(8-24)



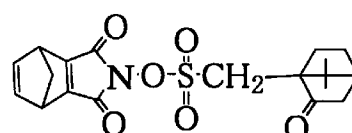
式(8-25)



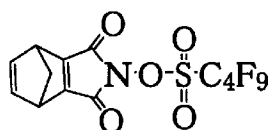
式(8-26)



式(8-27)



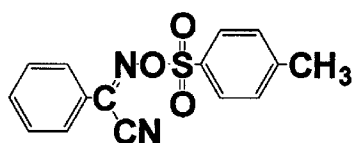
式(8-28)



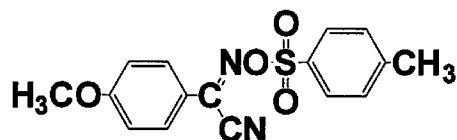
式(8-29)

[0075]

[化38]



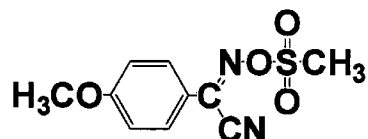
式 (8-30)



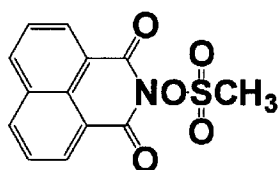
式 (8-31)



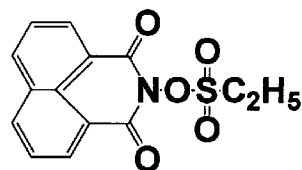
式 (8-32)



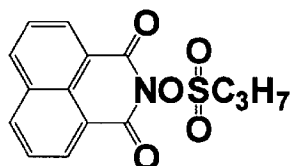
式 (8-33)



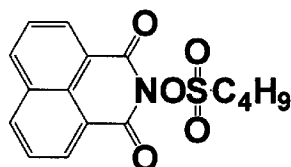
式 (8-34)



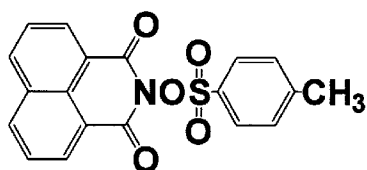
式 (8-35)



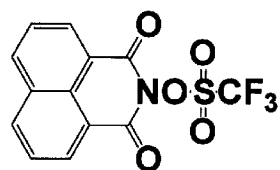
式 (8-36)



式 (8-37)



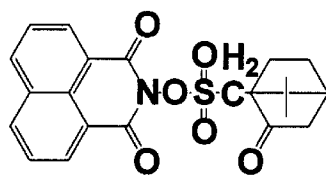
式 (8-38)



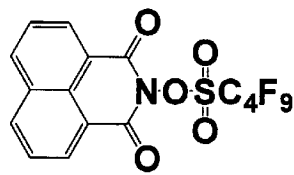
式 (8-39)

[0076]

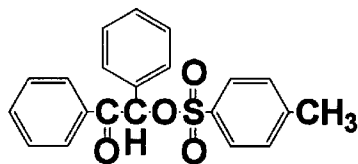
[化39]



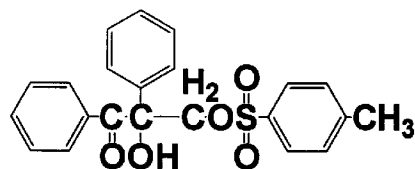
式 (8-40)



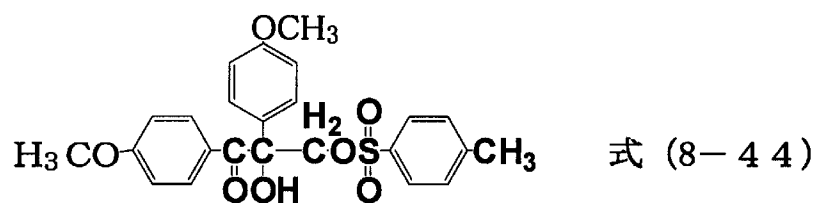
式 (8-41)



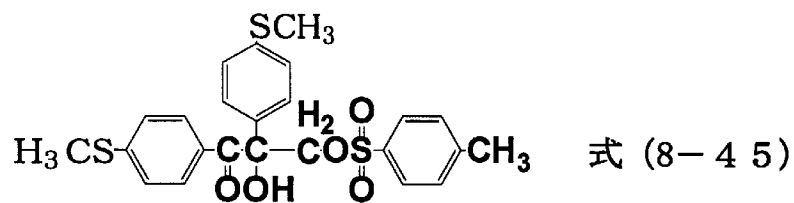
式 (8-42)



式 (8-43)



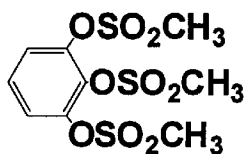
式 (8-44)



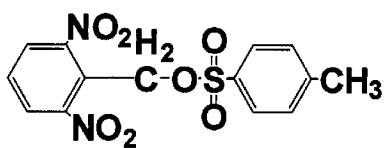
式 (8-45)

[0077]

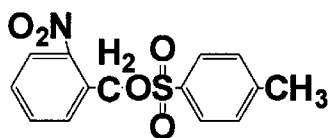
[化40]



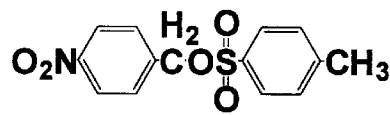
式 (8-46)



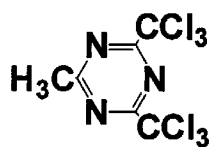
式 (8-47)



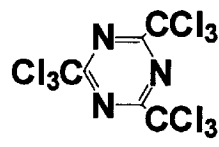
式 (8-48)



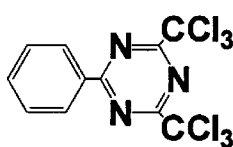
式 (8-49)



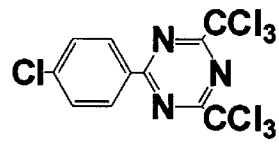
式 (8-50)



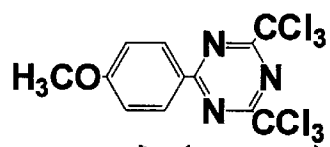
式 (8-51)



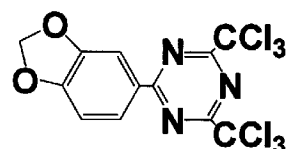
式 (8-52)



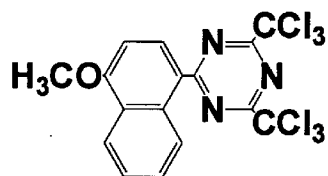
式 (8-53)



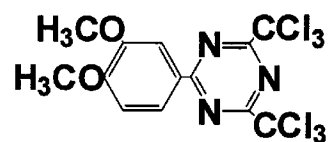
式 (8-54)



式 (8-55)



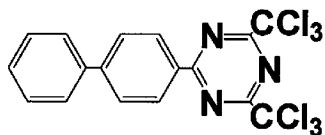
式 (8-56)



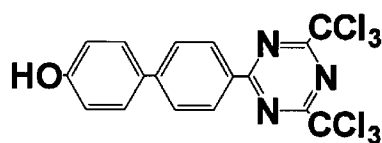
式 (8-57)

[0078]

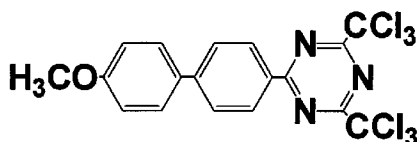
[化41]



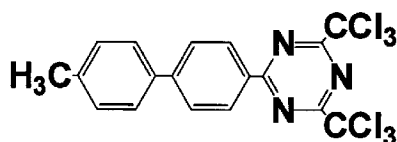
式 (8-58)



式 (8-59)

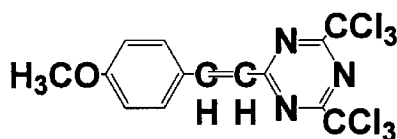


式 (8-60)

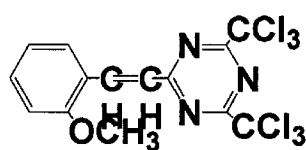


式 (8-61)

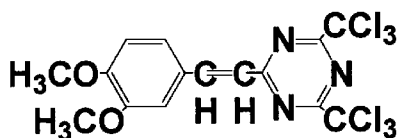
[0079] [化42]



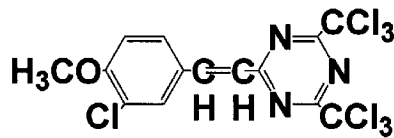
式 (8-62)



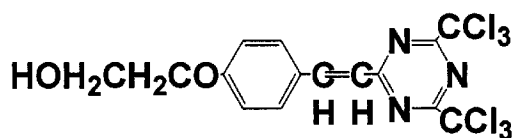
式 (8-63)



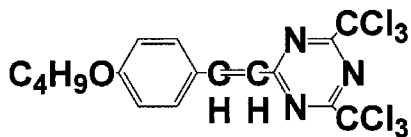
式 (8-64)



式 (8-65)



式 (8-66)



式 (8-67)

[0080] 光酸発生剤としては、スルホニウム塩化合物及びヨードニウム塩化合物が好ましい。それらのアニオン種としては、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 、カンファースルホン酸アニオン、トリル酸アニオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 及び SbF_6^- などが挙げられる。特に強酸性を示す六フッ化リン及び六フッ化アンチモン等のアニオン種が好ましい。

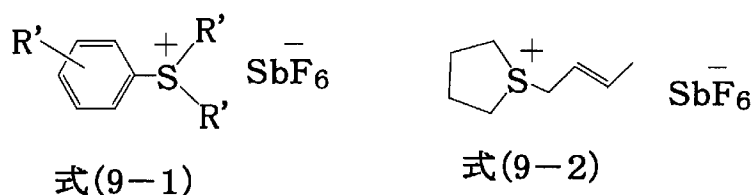
そして、光酸発生剤としては、例えば、上記式（８－１）、（８－２）、（８－３）、（８－８）、（８－９）、及び（８－１０）が好ましく、特に式（８－１）及び（８－２）が好ましい。

これらの光酸発生剤は単独で、又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0081] 熱酸発生剤としては、スルホニウム塩及びホスホニウム塩が挙げられ、スルホニウム塩が好ましく用いられる。

また、熱酸発生剤としては、以下の化合物を例示することができる。

[化43]



R' は、それぞれ独立して、炭素原子数１～１２のアルキル基、炭素原子数６～２０アリール基を表し、特に炭素原子数１～１２のアルキル基が好ましい。

これらの熱酸発生剤は単独で、又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0082] 上記の組成物は、必要に応じて慣用の添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、例えば、顔料、着色剤、増粘剤、増感剤、消泡剤、レベリング剤、塗布性改良剤、潤滑剤、安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、耐光安定剤など）、可塑剤、界面活性剤、溶解促進剤、充填剤、帯電防止剤、硬化剤などが挙げられる。これらの添加剤は単独で又は２種以上組み合わせてもよい。

[0083] 本発明では、上記式（１）で表されるエポキシ化合物及び光酸発生剤を含む硬化性組成物を基板上に塗布し光照射により硬化することができる。また光照射の前後に加熱することもできる。

また、本発明では、上記式（１）で表されるエポキシ化合物及び熱酸発生

剤を含む硬化性組成物を基板上に塗布し加熱により硬化することができる。

さらに、上記式（１）で表されるエポキシ化合物及び熱酸発生剤と光酸発生剤を含む硬化性組成物を基板上に塗布し加熱後に光照射により硬化することができる。

上記の硬化性組成物は溶剤を含むことができる。溶剤は上述の溶剤を用いることができる。

[0084] 本発明の硬化性組成物を基板上に塗布方法としては、例えば、フローコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、スクリーン印刷法、キャスト法、バーコーティング法、カーテンコーティング法、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、ディッピング法、スリット法などを挙げることができる。

[0085] 本発明の硬化性組成物から形成される塗膜の厚みは、硬化物の用途に応じて、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 程度の範囲から選択でき、例えば、フォトレジストに用いる場合は $0.05\sim 10\mu\text{m}$ （特に $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ）程度とすることができ、プリント配線基板に用いる場合は $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ （特に $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ）程度とすることができ、光学薄膜に用いる場合は $0.1\sim 100\mu\text{m}$ （特に $0.3\sim 50\mu\text{m}$ ）程度とすることができる。

[0086] 光酸発生剤を用いる場合の照射又は露光する光としては、例えば、ガンマ線、X線、紫外線、可視光線などが挙げられ、通常、可視光線又は紫外線、特に紫外線が用いられる場合が多い。

光の波長は、例えば、 $150\sim 800\text{nm}$ 、好ましくは $150\sim 600\text{nm}$ 、さらに好ましくは $200\sim 400\text{nm}$ 、特に $300\sim 400\text{nm}$ 程度である。

照射光量は、塗膜の厚みにより異なるが、例えば、 $2\sim 20000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $5\sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度とすることができる。

光源としては、露光する光線の種類に応じて選択でき、例えば、紫外線の場合は低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、重水素ランプ、ハロゲンランプ、レーザー光（ヘリウム・カドミウムレーザー、エキシマ

レーザーなど)などを用いることができる。このような光照射により、前記組成物の硬化反応が進行する。

[0087] 熱酸発生剤を用いる場合や、光酸発生剤を用い光照射後に必要により行われる塗膜の加熱は、例えば、室温～250℃程度で行われる。加熱時間は、3秒以上（例えば、3秒～5時間程度）の範囲から選択でき、例えば、5秒～2時間程度である。

[0088] さらに、パターンや画像を形成する場合（例えば、プリント配線基板などを製造する場合）、基材上に形成した塗膜をパターン露光してもよい。このパターン露光は、レーザー光の走査により行ってもよく、フォトマスクを介して光照射することにより行ってもよい。このようなパターン露光により生成した非照射領域（未露光部）を現像液で現像（又は溶解）することによりパターン又は画像を形成できる。

[0089] 現像液としては、アルカリ水溶液や有機溶剤を用いることができる。

アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液を挙げることができる。

[0090] 前記アルカリ現像液は10質量%以下の水溶液であることが一般的で、好ましくは0.1～3.0質量%の水溶液などが用いられる。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもでき、これらの添加量はそれぞれ、現像液100質量部に対して、好ましくは0.05～10質量部である。この中で、0.1～2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いることができる。

[0091] また、現像液としての有機溶剤は、一般的な有機溶剤を用いることが可能であり、例えば、アセトン、アセトニトリル、トルエン、ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコ

ールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。特にプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等は好ましく使用することができる。

[0092] 本発明の硬化性組成物には、塗布性を向上させる目的で界面活性剤を添加しても良い。このような界面活性剤は、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。前記界面活性剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

これらの界面活性剤の中で、塗布性改善効果の高さからフッ素系界面活性剤が好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例としては、商品名：エフトップ〔登録商標〕EF301、EF303、EF352（三菱マテリアル電子化成（株）（（株）トーケムプロダクツ）製）、商品名：メガファック〔登録商標〕F171、F173、R-30、R-08、R-90、BL-20、F-482（DIC（株）（大日本インキ化学工業（株））製）、商品名：フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名：アサヒガード〔登録商標〕AG710、サーフロン〔登録商標〕S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の硬化性組成物における界面活性剤の添加量は、該硬化性組成物の固形分の含有量に基づいて、0.0008～4.5質量%、好ましくは0.0008～2.7質量%、より好ましくは0.0008～1.8質量%である。

[0093] 本発明の硬化性組成物には、現像後の基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を添加することができる。これらの密着促進剤としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N，N'－ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ －クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ －アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ －メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ －（N－ピペリジニル）プロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2－メルカプトベンズイミダゾール、2－メルカプトベンゾチアゾール、2－メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1，1－ジメチルウレア、1，3－ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。前記密着促進剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

本発明の硬化性組成物における密着促進剤の添加量は、該硬化性組成物の固形分の含有量に基づいて、通常18質量%以下、好ましくは0.0008～9質量%、より好ましくは0.04～9質量%である。

[0094] 本発明の硬化性組成物は、増感剤を含んでも良い。使用できる増感剤としては、アントラセン、フェノチアゼン、ペリレン、チオキサントン、ベンゾフェノンチオキサントン等が挙げられる。更に、増感色素としては、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウ

ム塩系色素等が例示される。特に好ましいのは、アントラセン系の増感剤であり、カチオン硬化触媒（感放射性カチオン重合開始剤）と併用する事により、感度が飛躍的に向上すると共に、ラジカル重合開始機能も有しており、本発明のようにカチオン硬化システムとラジカル硬化システムを併用するハイブリッドタイプでは、触媒種をシンプルにできる。具体的なアントラセンの化合物としては、ジブトキシアントラセン、ジプロポキシアントラキノン等が有効である。

本発明の硬化性組成物における増感剤の添加量は、該硬化性組成物の固形分の含有量に基づいて、0.01～20質量%、好ましくは0.01～10質量%である。

実施例

[0095] 各測定には、それぞれ以下の機器を使用した。

NMR：日本電子株式会社製F T-NMR（E C X 3 0 0）

L C-M S：株式会社ウォーターズ製液体クロマトグラフ質量分析計（A l l i a n c e-Z Q-L C-M S）

G C-M S：株式会社島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計（G C-M S Q P 5 0 5 0 A）

T O F-M S（M A L D I）：ブルカーダルトニクス株式会社製M A L D I-T O F 質量分析装置（a u t o f l e x I I I）

粘度測定：株式会社トキメック製E型粘度計（V I S C O N I C E D型）

透過率測定：株式会社島津製作所製紫外・可視・近赤外分光光度計（U V-3 6 0 0）

曲げ試験：株式会社島津製作所製精密万能試験機（A G S-X シリーズ）

線膨張率、ガラス転移温度測定：株式会社ティー・エイ・インスツルメント製熱機械測定装置（T M A Q 4 0 0）

以下のエポキシ化合物を準備した。

〔エポキシ化合物の準備〕

合成例 1

ビス（２，２－ビス（２，３－エポキシプロピルオキシメチル）ブチル）－４，５－エポキシシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸エステル（合成
ディーン・スターク装置、冷却器をつけた反応器にシス－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物１０ｇ、パラトルエンスルホン酸・一水和物１．２ｇ、トルエン１００ｍＬ、トリメチロールプロパンジアリルエーテル（９０％）３４ｇを加え、還流温度で１５時間反応させた。反応終了後、重曹水洗浄、水洗浄を行い、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝８０：２０）で精製し、ビス（２，２－ビス（アリルオキシメチル）ブチル）－４，５－エポキシシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸エステル３８ｇを淡黄色液体として得た。

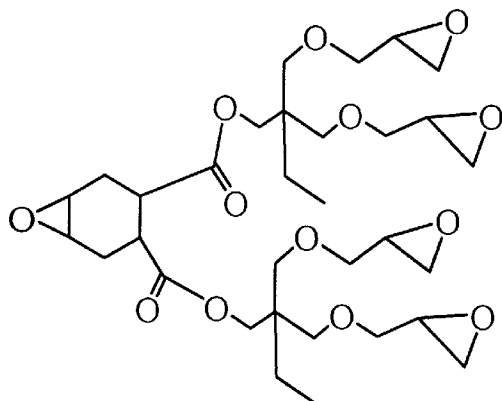
$^1\text{H-NMR}$ （３００ＭＨｚ、 CDCl_3 ）： δ ＝５．９２～５．８０（ｍ、４Ｈ）、５．６６（ｓ、２Ｈ）、５．２７～５．１１（ｍ、８Ｈ）、４．１２～３．９８（ｍ、４Ｈ）、３．９３～３．９１（ｍ、８Ｈ）、３．３０（ｓ、８Ｈ）、３．０３（ｍ、２Ｈ）、２．５６～２．３５（ｍ、４Ｈ）、１．４６～１．３９（ｑ、４Ｈ）、０．８７～０．８２（ｔ、６Ｈ）

GC-MS （ CI ）： m/z ＝５６３（ $M+1$ ）。

[0096] 反応器にビス（２，２－ビス（アリルオキシメチル）ブチル）－４，５－エポキシシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸エステル３５ｇ、クロロホルム３００ｍＬ、メタクロロ過安息香酸８６ｇを加え、２日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水を加えて、抽出した。有機層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝５０：５０→１０：９０）にて精製し、淡黄色液体３２ｇを得た。

得られた化合物は、母核に対応する式（４－３）と置換基に対応する式（２－１）の組み合わせに相当するビス（２，２－ビス（２，３－エポキシプロピルオキシメチル）ブチル）－４，５－エポキシシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸エステルであった。

[化44]



粘度は25℃で2867 mPa・sであった。このエポキシ化合物を（i-1）とした。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 4.11~3.98 (m, 4H)、3.74~3.68 (m, 4H)、3.42~3.30 (m, 12H)、3.23 (s, 2H)、3.13~3.08 (m, 4H)、2.92~2.89 (m, 2H)、2.79~2.76 (m, 4H)、2.59~2.56 (m, 4H)、2.35~2.22 (m, 4H)、1.46~1.39 (q, 4H)、0.88~0.83 (t, 6H)

GC-MS (CI) : m/z = 643 ($M+1$)。

[0097] 合成例2

ビス（3-（2,3-エポキシプロピルオキシ）-2,2-ビス（2,3-エポキシプロピルオキシメチル）プロピル）-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸エステルの合成

ディーン・スターク装置、冷却器をつけた反応器にシス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物8.0g、パラトルエンスルホン酸・一水和物2.0g、トルエン150mL、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル（70%）39gを加え、還流温度で35時間反応させた。反応終了後、重曹水洗浄、水洗浄を行い、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=90：10）で精製し、ビス（3-（アリルオキシ）-2,2-ビス（アリルオキシメチル）プロピル）-4,5-エポキシシク

ロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸エステル 17 g を無色液体として得た。

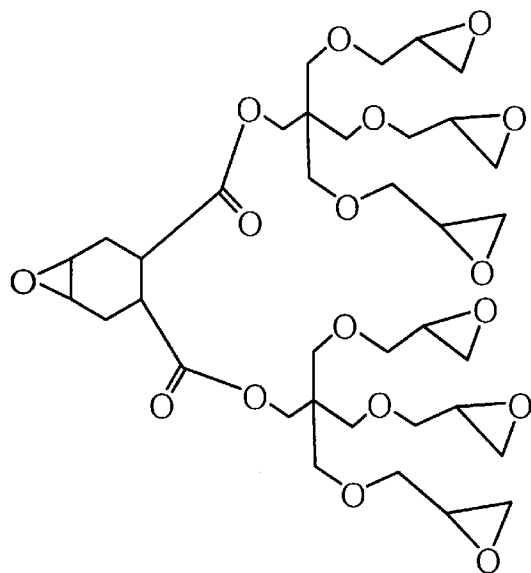
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 5.92 ~ 5.79 (m, 6H)、5.66 (s, 2H)、5.26 ~ 5.11 (m, 12H)、4.25 ~ 4.10 (q, 4H)、3.94 ~ 3.91 (m, 12H)、3.49 (s, 12H)、3.03 (m, 2H)、2.61 ~ 2.54 (m, 2H)、2.39 ~ 2.31 (m, 2H)

GC-MS (CI) : m/z = 647 ($M+1$)。

[0098] 反応器にビス(3-(アリルオキシ)2, 2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル)-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸エステル 16 g、クロロホルム 500 mL、メタクロロ過安息香酸 60 g を加え、5日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水を加えて、抽出し、有機層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー(酢酸エチル=100)にて精製し、無色液体 22 g を得た。

得られた化合物は母核に対応する式(4-3)と置換基に対応する式(2-2)の組み合わせに相当するビス(3-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)-2, 2-ビス(2, 3-エポキシプロピルオキシメチル)プロピル)-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸エステルであった。

[化45]



粘度は25℃で15808 mPa・sであった。このエポキシ化合物を（i-2）とした。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 4.22~4.10 (q, 4H)、3.74~3.69 (m, 6H)、3.53~3.44 (m, 12H)、3.36~3.31 (m, 6H)、3.24 (s, 2H)、3.13~3.08 (m, 6H)、2.93~2.89 (m, 2H)、2.78~2.75 (t, 6H)、2.59~2.56 (m, 6H)、2.32~2.24 (m, 4H)

LC-MS (ESI) : m/z = 759 ($M+1$)。

[0099] 合成例3

トリス(2,2-ビス(2,3-エポキシプロピルオキシメチル)ブチル)-1,2,3-プロパントリカルボン酸エステル合成

ディーン・スターク装置、冷却器をつけた反応器にプロパン-1,2,3-トリカルボン酸12g、パラトルエンスルホン酸・一水和物2.6g、トルエン200mL、トリメチロールプロパンジアリルエーテル(90%)49gを加え、還流温度で24時間反応させた。反応終了後、重曹水洗浄、水洗浄を行い、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=80:20)で精製し、トリス(2,2-ビス(アリルオキシメチル)

ブチル) - 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸エステル 46 g を黄色液体として得た。

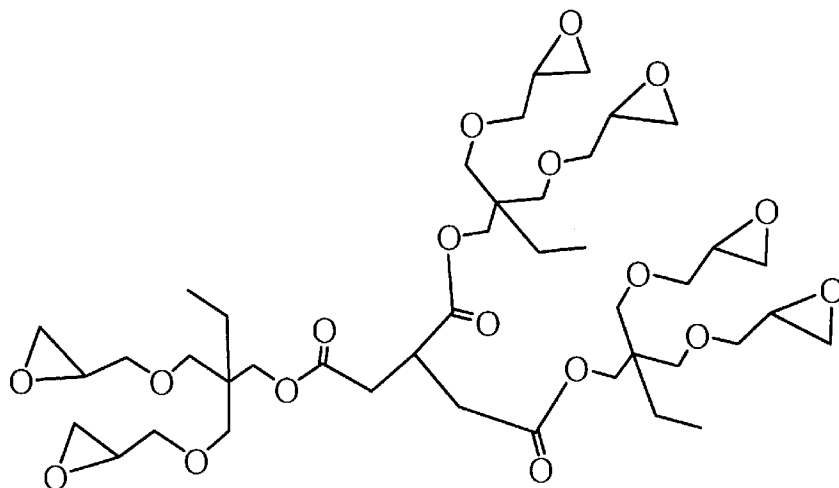
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、 CDCl_3) : δ = 5.92 ~ 5.79 (m、6H)、5.27 ~ 5.12 (m、12H)、4.06 ~ 4.05 (m、6H)、3.93 ~ 3.91 (m、12H)、3.30 ~ 3.23 (m、13H)、2.82 ~ 2.74 (m、4H)、1.47 ~ 1.39 (q、6H)、0.87 ~ 0.82 (t、9H)

GC-MS (CI) : m/z = 766 ($M+1$)。

[0100] 反応器にトリス (2, 2-ビス (アリルオキシメチル) ブチル) - 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸エステル 45 g、クロロホルム 600 mL、メタクロロ過安息香酸 87 g を加え、4日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水を加えて、抽出し、有機層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 70 : 30) にて精製し、無色液体 22 g を得た。

得られた化合物は母核に対応する式 (6-1) と置換基に対応する式 (2-1) の組み合わせに相当するトリス (2, 2-ビス (2, 3-エポキシプロピルオキシメチル) ブチル) - 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸エステルであった。粘度は 25℃ で 5421 mPa・s であった。このエポキシ化合物を (i-3) とした。

[化46]



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 4.05~4.04 (m, 6H)、3.73~3.68 (m, 6H)、3.42~3.24 (m, 19H)、3.12~3.10 (m, 6H)、2.83~2.80 (d, 2H)、2.78~2.75 (m, 6H)、2.65~2.63 (d, 2H)、2.59~2.56 (m, 6H)、1.46~1.39 (q, 6H)、0.88~0.83 (t, 9H)

LC-MS (ESI) : m/z = 861 ($M+1$)。

[0101] 合成例4

テトラ(2, 2-ビス(2, 3-エポキシプロピルオキシメチル)ブチル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸エステル

の合成
ディーン・スターク装置、冷却器をつけた反応器にブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物7 g、パラトルエンスルホン酸・一水和物0.7 g、トルエン150 mL、トリメチロールプロパンジアリルエーテル(90%)35 gを加え、還流温度で51時間反応させた。反応終了後、重曹水洗浄、水洗浄を行い、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=90:10)で精製し、テトラ(2, 2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸エステル20 gを黄色液体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 5.92~5.79 (m, 8H)、5.27~5.12 (m, 16H)、4.13~4.00 (m, 8H)、3.95~3.91 (m, 16H)、3.32~3.30 (m, 18H)、2.85~2.76 (m, 2H)、2.40~2.35 (m, 2H)、1.45~1.41 (m, 8H)、0.87~0.81 (m, 12H)

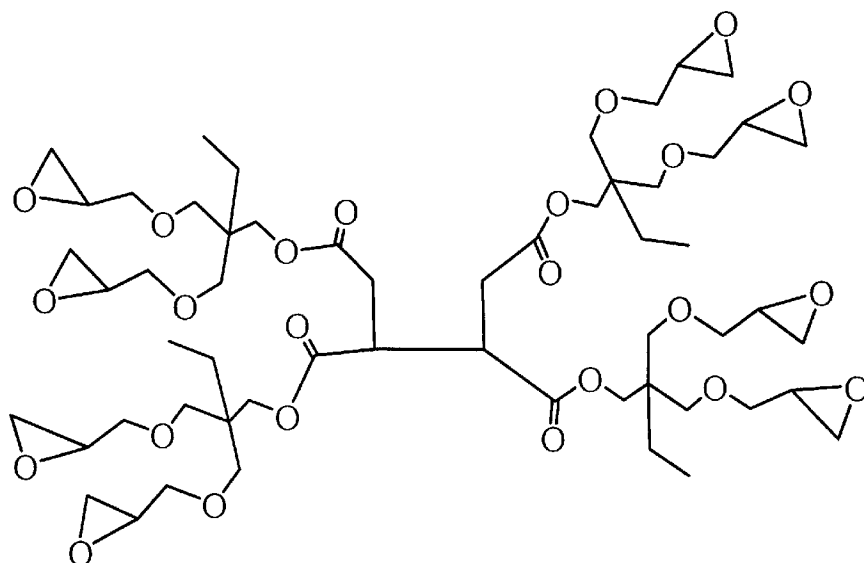
TOF-MS (MALDI) : m/z = 1042 ($M+\text{Na}$)。

[0102] 反応器にテトラ(2, 2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸エステル19 g、クロロホルム500 mL、メタクロロ過安息香酸42 gを加え、9日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水を加えて、抽出した。有機

層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝20：80）にて精製し、濃縮した後、トルエン170g、活性炭3.4gを加え、3時間攪拌した。活性炭をろ過し、溶媒留去して淡黄色液体16gを得た。

得られた化合物は母核に対応する式（6-2）と置換基に対応する式（2-1）の組み合わせに相当するテトラ（2，2-ビス（2，3-エポキシプロピルオキシメチル）ブチル）-1，2，3，4-ブタンテトラカルボン酸エステルであった。

[化47]



粘度は25℃で12186mPa・sであった。このエポキシ化合物を（i-4）とした。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 4.15~3.97 (m、8H)、3.72~3.68 (d、8H)、3.42~3.32 (m、26H)、3.13~3.09 (m、8H)、2.85~2.82 (m、2H)、2.78~2.75 (m、8H)、2.59~2.56 (m、8H)、2.45~2.39 (m、2H)、1.45~1.41 (m、8H)、0.88~0.82 (m、12H)

TOF-MS (MALDI) : m/z = 1170 ($\text{M} + \text{Na}$)。

[0103] 合成例5

1, 3, 5-トリス [2- [2, 2-ビス (2, 3-エポキシプロピルオキシメチル) ブチルオキシ] カルボニルエチル] イソシアヌレート

反応器にトリメチロールプロパンジアリルエーテル 45 g、ジクロロメタン 360 mL、4-ジメチルアミノピリジン 23 g、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド塩酸塩 36 g、イソシアヌル酸トリス (2-カルボキシエチル) 18 g を加え、室温で 3 日反応させた。反応終了後、有機層を塩酸、重曹水で洗浄し、濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 80 : 20 → 50 : 50) で精製し、1, 3, 5-トリス [2- [2, 2-ビス (2, 3-プロペニルオキシメチル) ブチルオキシ] カルボニルエチル] イソシアヌレート 27 g を無色液体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 5.93 ~ 5.80 (m, 6H)、5.28 ~ 5.12 (m, 12H)、4.21 ~ 4.11 (m, 6H)、4.01 (s, 6H)、3.95 ~ 3.92 (m, 12H)、3.31 (s, 12H)、2.70 ~ 2.65 (m, 6H)、1.47 ~ 1.40 (m, 6H)、0.88 ~ 0.83 (m, 9H)

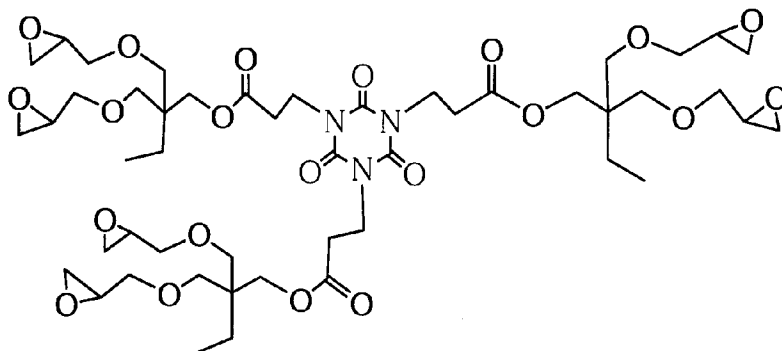
LC-MS (ESI) : m/z = 935 ($M+1$)。

[0104] 反応器に 1, 3, 5-トリス [2- [2, 2-ビス (2, 3-プロペニルオキシメチル) ブチルオキシ] カルボニルエチル] イソシアヌレート 27 g、クロロホルム 530 mL、メタクロロ過安息香酸 50 g を加え、室温で 3 日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水、水で洗浄した。有機層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 40 : 60 → 0 : 100) にて精製し、濃縮した後、トルエン 250 mL、活性炭 5 g を加え、攪拌した。活性炭をろ過し、溶媒留去して無色液体 23 g を得た。

得られた化合物は母核に対応する式 (5-2) と置換基に対応する式 (2-1) の組み合わせに相当する 1, 3, 5-トリス [2- [2, 2-ビス (2, 3-エポキシプロピルオキシメチル) ブチルオキシ] カルボニルエチル]

] イソシアヌレートであった。

[化48]



粘度は30℃で14464 mPa・sであった。このエポキシ化合物を（i-5）とした。

¹H-NMR (300MHz、CDCl₃) : δ=4.20~4.16 (m、6H)、4.06 (s、6H)、3.73~3.67 (m、6H)、3.44~3.31 (m、18H)、3.14~3.08 (m、6H)、2.79~2.76 (m、6H)、2.71~2.66 (m、6H)、2.59~2.57 (m、6H)、1.47~1.40 (m、6H)、0.89~0.84 (m、6H)

MALDI-TOFMS : m/z=1052.82 (M+Na)

[0105] 合成例6

1, 3, 5-トリス[2-〔2, 2-ビス(2, 3-エポキシプロピルオキシシメチル)-3-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)プロピルオキシ]カルボニルエチル]イソシアヌレートの合成

反応器にペンタエリスリトール56g、ジクロロメタン400mL、4-ジメチルアミノピリジン29g、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩46g、イソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)25gを加え、室温で一晩反応させた。反応終了後、有機層を塩酸、重曹水で洗浄し、濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=90：10→80：20→60：40）で精製し、1, 3, 5-トリス[2-〔2, 2-ビス(2, 3-プロペニルオキシシメチル)-3-

ー（２，３－プロペニルオキシ）プロピルオキシ〕カルボニルエチル〕イソシアヌレート２４ｇを無色液体として得た。

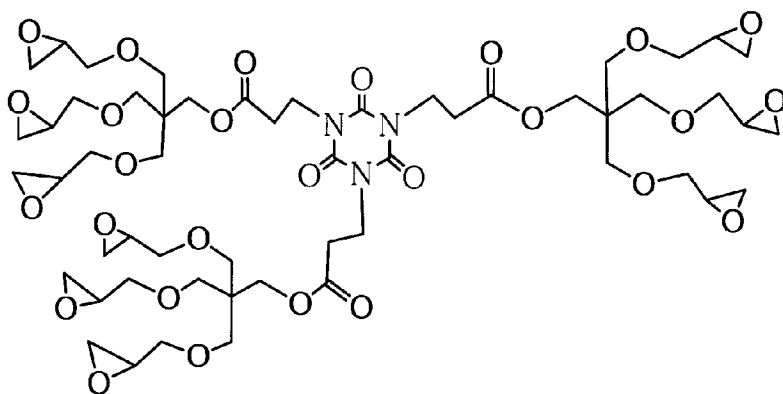
$^1\text{H-NMR}$ （３００MHz、 CDCl_3 ）： δ =５．９２～５．７９（m、９H）、５．２７～５．１２（m、１８H）、４．１８（m、１２H）、３．９５～３．９２（m、１８H）、３．４３（s、１８H）、２．７０～２．６５（m、６H）

TOF-MS （MALDI）： m/z =１０８２．４３（ $\text{M}+\text{Na}$ ）

[0106] 反応器に１，３，５－トリス〔２－〔２，２－ビス（２，３－プロペニルオキシメチル）－３－（２，３－プロペニルオキシ）プロピルオキシ〕カルボニルエチル〕イソシアヌレート２３ｇ、クロロホルム１Ｌ、メタクロロ過安息香酸６３ｇを加え、室温で６日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水、水で洗浄した。有機層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝２０：８０→０：１００）にて精製し、濃縮した後、トルエン５００mL、活性炭４ｇを加え、攪拌した。活性炭をろ過し、溶媒留去して無色液体３３ｇを得た。

得られた化合物は母核に対応する式（５－２）と置換基に対応する式（２－２）の組み合わせに相当する１，３，５－トリス〔２－〔２，２－ビス（２，３－エポキシプロピルオキシメチル）－３－（２，３－エポキシプロピルオキシ）プロピルオキシ〕カルボニルエチル〕イソシアヌレートであった。

[化49]



粘度は30℃で15462 mPa・sであった。このエポキシ化合物を (i-6) とした。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ=4.20~4.15 (m, 12H)、3.74~3.31 (m, 36H)、3.12~3.08 (m, 9H)、2.79~2.57 (m, 24H)

TOF-MS (MALDI) : m/z=1226.52 (M+Na)

[0107] 合成例7

1, 3, 5-トリス[2-〔1-(2, 3-エポキシプロピルオキシメチル)-2-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)エチルオキシ]カルボニルエチル]イソシアヌレート

の合成
反応器にイソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル) 55 g、N, N-ジメチルホルムアミド 170 mLを加え、溶解を確認した後、塩化チオニル 63 gを滴下した。室温で1時間攪拌し、析出した固体をろ過、クロロホルムで洗浄、乾燥し、1, 3, 5-トリス(2-クロロホルミルエチル)イソシアヌレート 54 gを白色固体として得た。

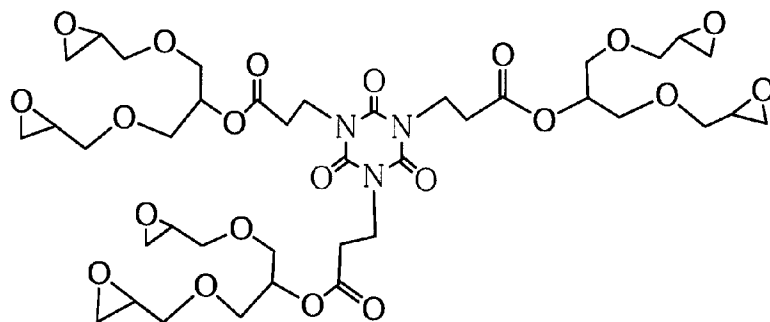
反応器にクロロホルム 100 mL、グリセロール- α 、 α' -ジアリルエーテル 37 g、ピリジン 17 gを加えた後、攪拌し、1, 3, 5-トリス(2-クロロホルミルエチル)イソシアヌレート 20 gを少しずつ加えた。65℃で3時間反応させた。溶媒留去後、析出した塩をろ過で除き、ろ液にクロロホルムを加え、水で洗浄した。有機層を濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=70:30→50:50)にて精製し、1, 3, 5-トリス[2-〔1-(2, 3-プロペニルオキシメチル)-2-(2, 3-プロペニルオキシ)エチルオキシ]カルボニルエチル]イソシアヌレート 27 gを無色液体として得た。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ=5.94~5.80 (m, 6H)、5.29~5.12 (m, 15H)、4.20~4.16 (m, 6H)、4.04~3.98 (m, 12H)、3.60~3.58 (d, 12H)、2.74~2.69 (t, 6H)

[0108] 反応器に1, 3, 5-トリス[2-〔1-(2, 3-プロペニルオキシメチル)-2-(2, 3-プロペニルオキシ)エチルオキシ〕カルボニルエチル]イソシアヌレート27 g、クロロホルム1 L、メタクロロ過安息香酸59 gを加え、室温で4日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水、水で洗浄した。有機層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=70：30→50：50→30：70→10：90→0：100）にて精製し、濃縮した後、トルエン120 mL、活性炭2 gを加え、攪拌した。活性炭をろ過し、溶媒留去して無色液体12 gを得た。

得られた化合物は母核に対応する式（5-2）と置換基に対応する式（2-3）の組み合わせに相当する1, 3, 5-トリス[2-〔1-(2, 3-エポキシプロピルオキシメチル)-2-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)エチルオキシ〕カルボニルエチル]イソシアヌレートであった。

[化50]



粘度は30℃で18061 mPa・sであった。このエポキシ化合物を（i-7）とした。

¹H-NMR（300 MHz、CDCl₃）：δ=5.15～5.12（m、3H）、4.21～4.16（m、6H）、3.83～3.35（m、24H）、3.14～3.13（m、6H）、2.80～2.58（m、18H）

LC-MS（ESI）：m/z=905（M+H）

[0109] 合成例8

1, 3, 5-トリス〔2, 3-ビス(2, 3-エポキシプロピルオキシ)プロピル〕イソシアヌレートの合成

反応器にイソシアヌル酸30g、テトラメチルアンモニウムクロライド5g、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン300mL、アリルグリシジルエーテル95gを加え、100℃で5時間反応させた。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、有機層を重曹水で洗浄し、濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=30：70)で精製し、1, 3, 5-トリス〔2-ヒドロキシー-3-(2, 3-プロペニルオキシ)プロピル〕イソシアヌレート37gを無色液体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ =5.94~5.85 (m, 3H)、5.31~5.18 (m, 6H)、4.27~3.93 (m, 15H)、3.57~3.45 (m, 6H)、2.67~2.65 (m, 3H)

GC-MS (CI) : m/z =471 (M)

[0110] 反応器に水素化ナトリウム11g、ジメチルホルムアミド700mLを加え、0℃で攪拌しながら、1, 3, 5-トリス〔2-ヒドロキシー-3-(2, 3-プロペニルオキシ)プロピル〕イソシアヌレート35g、アリルブロマイド54gを滴下し、室温で1日間反応させた。反応終了後、水でクエンチ、トルエンで抽出し、有機層をブラインで洗浄し、濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=80：20→50：50)で精製し、1, 3, 5-トリス〔2, 3-ビス(2, 3-プロペニルオキシ)プロピル〕イソシアヌレート13gを無色液体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ =5.94~5.79 (m, 6H)、5.27~5.11 (m, 12H)、4.19~3.94 (m, 18H)、3.86~3.83 (m, 3H)、3.52~3.51 (m, 6H)

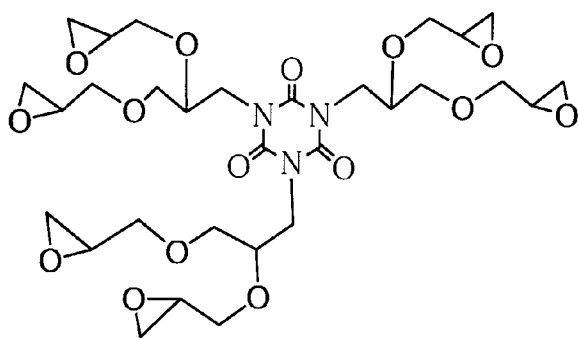
GC-MS (CI) : m/z =592 (M+2)

[0111] 反応器に1, 3, 5-トリス〔2, 3-ビス(2, 3-プロペニルオキシ)プロピル〕イソシアヌレート21g、クロロホルム630mL、メタクロ

口過安息香酸 59 g を加え、室温で 4 日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水、水で洗浄した。有機層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 20 : 80）にて精製し、濃縮した後、トルエン 320 mL、活性炭 7 g を加え、攪拌した。活性炭をろ過し、溶媒留去して無色液体 30 g を得た。

得られた化合物は母核に対応する式（5-6）と置換基に対応する式（2-4）の組み合わせに相当する 1, 3, 5-トリス〔2, 3-ビス（2, 3-エポキシプロピルオキシ）プロピル〕イソシアヌレートであった。

[化51]



粘度は 25℃で 17011 mPa・s であった。このエポキシ化合物を（i-8）とした。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 4.09 ~ 3.76 (m, 15H)、3.66 ~ 3.32 (m, 12H)、3.16 ~ 3.08 (m, 6H)、2.79 ~ 2.71 (m, 6H)、2.62 ~ 2.57 (m, 6H)

LC-MS (ESI) : m/z = 688 ($M+1$)。

[0112] 合成例 9

ビス（2, 2-ビス（2, 3-エポキシプロピルオキシメチル）ブチル）-アダマンタン-1, 3-ジカルボン酸エステルの合成

反応器に 1, 3-アダマンタンジカルボン酸 20 g、メタノール 200 g、濃硫酸 0.8 g を加え、還流温度で 2 時間反応させた。反応液を濃縮し、トルエン 200 mL を加え、重曹水、続いて水で洗浄した。有機層を濃縮し

、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝3：1）で精製し、1, 3-アダマンタンジカルボン酸メチルエステル21 gを白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 3.66 (s, 6H)、2.15～2.68 (m, 14H)

GC-MS (CI) : m/z = 253 (M+H)

[0113] 反応器に1, 3-アダマンタンジカルボン酸メチルエステル20 g、パラトルエンスルホン酸水和物12 g、トルエン200 mL、トリメチロールプロパンジアリルエーテル（90%）70 gを加え、還流温度で26日間反応させた。反応液を濃縮し、重曹水、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝100：0→95：5→80：20）にて精製し、ビス（2, 2-ビス（プロペニルオキシメチル）ブチル）-アダマンタン-1, 3-ジカルボン酸エステル14 gを褐色液体として得た。

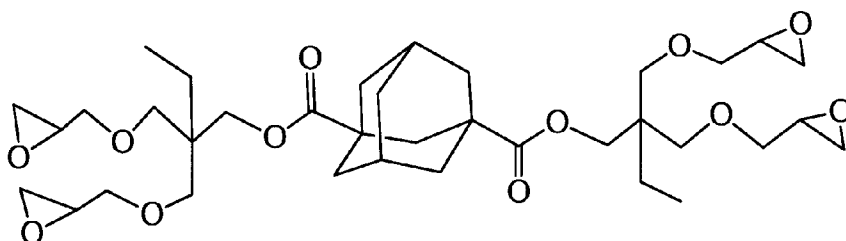
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 5.91～5.82 (m, 4H)、5.27～5.13 (m, 8H)、3.97 (s, 4H)、3.94～3.92 (m, 8H)、3.32 (s, 8H)、2.16～1.69 (m, 14H)、1.46～1.43 (q, 4H)、0.88～0.83 (t, 6H)

GC-MS (CI) : m/z = 618 (M+H)

[0114] 反応器にビス（2, 2-ビス（プロペニルオキシメチル）ブチル）-アダマンタン-1, 3-ジカルボン酸エステル13 g、クロロホルム500 mL、メタクロロ過安息香酸47 gを加え、室温で3日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水、水で洗浄した。有機層を溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝70：30→50：50→30：70→10：90）にて精製し、濃縮した後、トルエン130 mL、活性炭3 gを加え、攪拌した。活性炭をろ過し、溶媒留去して淡黄色液体9 gを得た。

得られた化合物は母核に対応する式（４－１）と置換基に対応する式（２－１）の組み合わせに相当するビス（２，２－ビス（２，３－エポキシプロピルオキシメチル）ブチル）－アダマンタン－１，３－ジカルボン酸エステルであった。

[化52]



粘度は２５℃で２６０９ｍＰａ・ｓであった。このエポキシ化合物を（ｉ－９）とした。

$^1\text{H-NMR}$ （３００MHz、 CDCl_3 ）： δ ＝４．００（s、４H）、３．７２～３．６７（m、４H）、３．４４～３．３２（m、１２H）、３．１０（s、４H）、２．７９～２．７６（m、４H）、２．５９～２．５７（m、４H）、２．０２～１．６９（m、１４H）、１．４６～１．４３（q、６H）、０．８９～０．８３（t、４H）

LC-MS（ESI）： m/z ＝６８２（ $\text{M}+\text{H}$ ）

[0115] 比較合成例１

ビス（２，３－エポキシプロピル）－４，５－エポキシシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸エステルの合成

反応器にシス－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸１５ｇ、炭酸カリウム３７ｇ、ジメチルホルムアミド２５５ｍＬ、アリルブロミド３２ｇを加え、室温で１５時間反応させた。反応終了後、ろ過し、トルエンと水を加え、抽出した。水洗浄、濃縮したあと、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝７５：２５）で精製し、ビス（２－プロペニル）－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸エステル２１ｇを淡黄色液体として得た。

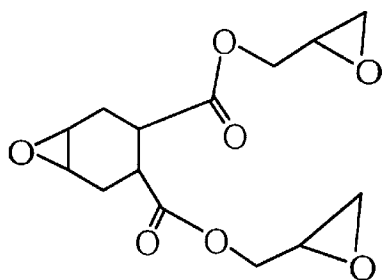
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 5.96 \sim 5.82$ (m, 2H)、 $5.68 \sim 5.67$ (m, 2H)、 $5.33 \sim 5.19$ (m, 4H)、 $4.60 \sim 4.58$ (m, 4H)、 $3.11 \sim 3.07$ (m, 2H)、 $2.62 \sim 2.55$ (m, 2H)、 $2.41 \sim 2.33$ (m, 2H)

GC-MS (CI) : $m/z = 250$ (M)。

[0116] 反応器にビス(2-プロペニル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エステル21g、クロロホルム300mLを加え、0-10℃に冷却後、メタクロロ過安息香酸87gを加え、室温まで昇温し、5日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水を加えて、抽出した。有機層を重曹水洗浄、水洗浄し、乾燥、溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=50:50→10:90)にて精製して無色液体20gを得た。

得られた化合物はビス(2, 3-エポキシプロピル)-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸エステルであった。

[化53]



粘度は25℃で1992mPa・sであった。このエポキシ化合物を(i-10)とした。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 4.51 \sim 4.41$ (m, 2H)、 $3.96 \sim 3.84$ (m, 2H)、 $3.25 \sim 3.19$ (m, 4H)、 $3.01 \sim 2.98$ (m, 2H)、 $2.84 \sim 2.81$ (m, 2H)、 $2.66 \sim 2.61$ (m, 2H)、 $2.27 \sim 2.20$ (m, 4H)、

GC-MS (CI) : $m/z = 298$ (M)。

[0117] 比較合成例2

テトラ（２，３－エポキシプロピル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸エステルの合成

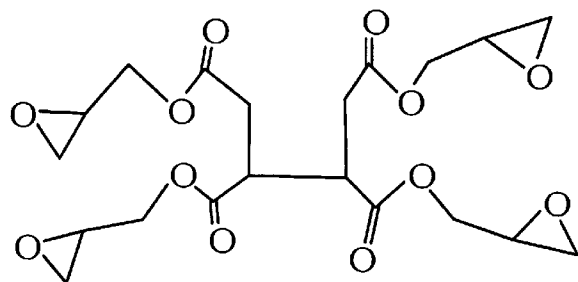
反応器に１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸５３ｇ、炭酸カリウム１５５ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド８９２ｍＬ、アリルブロミド１７７ｇを加え、６８度で１１時間反応させた。反応終了後、トルエンと共に水洗浄を行い、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝８０：２０）で精製し、テトラ（２－プロペニル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸エステル７１ｇを淡黄色液体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ （３００ＭＨｚ、 CDCl_3 ）： δ ＝５．９４～５．８２（ｍ、４Ｈ）、５．３５～５．２２（ｍ、８Ｈ）、４．６１～４．５８（ｍ、８Ｈ）、３．４１～３．３７（ｍ、２Ｈ）、２．９０～２．８１（ｍ、２Ｈ）、２．５０～２．４３（ｍ、２Ｈ）、

GC-MS （ CI ）： m/z ＝３９５（ $\text{M}+\text{H}$ ）、

[0118] 反応器にテトラ（２－プロペニル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸エステル４０ｇ、クロロホルム８００ｍＬを加え、０－１０℃に冷却後、メタクロロ過安息香酸１１２ｇを加え、室温まで昇温し、９６時間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水を加えて、抽出した。有機層を水洗浄し、溶媒留去して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝２０：８０）にて精製して無色液体２２ｇを得た。室温で放置したところ結晶が析出したため、エノタールで洗浄し、白色固体を得た。結晶の融点を DSC で測定したところ、４９．６℃であった。得られた化合物はテトラ（３，４－エポキシプロピル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸エステルであった。

[化54]



このエポキシ化合物を (i-11) とした。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 CDCl_3) : δ = 4.52~4.42 (m、4H)、4.00~3.90 (m、4H)、3.44~3.41 (m、2H)、3.25~3.18 (m、4H)、2.93~2.83 (m、6H)、2.67~2.63 (m、4H)、2.55~2.49 (m、2H)、

LC-MS (ESI) : m/z = 481.2 (M+Na)。

[0119] 比較合成例3

ビス(2,3-エポキシプロピル)-アダマンタン-1,3-ジカルボン酸エステルの合成

反応器に1,3-アダマンタンジカルボン酸20g、炭酸カリウム32g、N,N-ジメチルホルムアミド500mL、アリルブロミド32gを加え、65℃で4時間反応させた。反応液をろ過し、ろ液にトルエンを加え、水で洗浄した。得られた有機層を濃縮し、ビス(2,3-プロペニル)-アダマンタン-1,3-ジカルボン酸エステル28gを黄色液体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 CDCl_3) : δ = 5.97~5.84 (m、2H)、5.33~5.20 (m、4H)、4.58~4.55 (m、4H)、2.17~1.69 (m、14H)

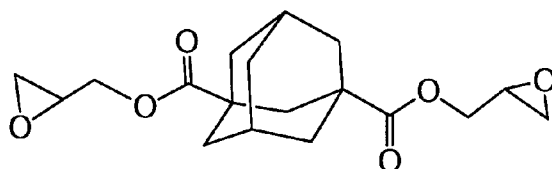
GC-MS (CI) : m/z = 304 (M)。

[0120] 反応器にビス(2,3-プロペニル)-アダマンタン-1,3-ジカルボン酸エステル27g、メタクロロ過安息香酸62g、クロロホルム500mLを加え、室温で5日間反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチし、重曹水を加えて、抽出した。有機層を水洗浄し、溶媒留去

して粗物を得た。シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝70：30→50：50）にて精製し、濃縮した後、トルエン250 mL、活性炭5 gを加え、攪拌した。活性炭をろ過し、溶媒留去して無色液体20 gを得た。

得られた化合物はビス（2，3－エポキシプロピル）－アダマンタン－1，3－ジカルボン酸エステルであった。

[化55]



粘度は25℃で207 mPa・sであった。このエポキシ化合物を（i－12）とした。

$^1\text{H-NMR}$ （300 MHz、 CDCl_3 ）： δ =4.43～4.38（m、2H）、3.96～3.90（m、2H）、3.23～3.17（m、2H）、2.86～2.83（m、2H）、2.66～2.63（m、2H）、2.18～1.70（m、14H）

GC-MS（CI）： m/z =336（M）

[0121] 液状エポキシ化合物として式（7－5）の3，4－エポキシシクロヘキセンルメチルー3'、4'－エポキシシクロヘキセンカルボキシレートを準備した。このエポキシ化合物を（i－13）とした。

液状エポキシ化合物として式（7－3）の水素添加ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルを準備した。このエポキシ化合物を（i－14）とした。

[0122] 〔光酸発生剤の準備〕

スルホニウム塩の炭酸プロピレン溶液（式（8－2）、有効成分50%、商品名CPI－101A、サンアプロ株式会社製）を準備した。これを光酸発生剤（ii－1）とした。

スルホニウム塩の炭酸プロピレン溶液（式（8－1）、有効成分50%、商

品名C P I - 1 0 0 P、サンアプロ株式会社製）を準備した。これを光酸発生剤（i i - 2）とした。

[0123] 〔硬化性組成物の調製、及び光硬化性試験〕

実施例 1

エポキシ化合物と光酸発生剤を表 1 に示す割合で配合し、攪拌と脱泡を行う装置（商品名：あわとり錬太郎、シンキ株式会社製）で混合し、脱泡して硬化性組成物を調製した。配合量は全て質量部で記載し、エポキシ化合物及び光酸発生剤は有効成分の質量部を記載した。炭酸プロピレン溶液の光酸発生剤（i i - 1）、（i i - 2）は、そのまま使用した。

調製した硬化性組成物に 9. 5 c m の距離から U V（紫外線）照射を行い、光硬化挙動をレオメーター（粘度計）で観測し、貯蔵弾性率が 1 0 の 4 乗 P a（ 1×10^4 P a）に至った時間（秒）を硬化時間（秒）と定義した。U V 照射は 6 0 0 秒まで行った。

レオメーターはレオロジカ社製（商品名 V A R - 5 0 型）、ランプは H g - X e ランプを用い、照射する U V 波長は 3 6 5 n m で、照射量は 2 0 m W / c m²で行った。U V 照射における照射窓材は 3 m m 厚の硬質ガラスを用い、硬化性組成物から形成された塗膜の膜厚は 5 0 μ m であった。硬化性組成物の光硬化時間を測定し、表 1 に記載した。

[0124] 実施例 2 ～実施例 8 及び比較例 1 ～比較例 5

上記実施例 1 と同様に表 1 乃至表 4 に示す配合割合で硬化性組成物を調製し、硬化性組成物の光硬化時間を測定し、表 1 乃至表 4 に記載した。

[0125]

[表1]

表 1

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(i - 1)	1 0 0			
(i - 2)		1 0 0		
(i - 3)			1 0 0	
(i - 4)				1 0 0
(i i - 1)	2	2	2	2
光硬化時間 (秒)	7 0	9 0	7 0	4 1

[0126] [表2]

表 2

成分	実施例 5	実施例 6	実施例 7
(i - 5)	1 0 0		
(i - 7)		1 0 0	
(i - 9)			1 0 0
(i i - 1)	2	2	2
光硬化時間 (秒)	2 1	4 3	9 2

[0127] [表3]

表 3

成分	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(i - 1 0)	1 0 0		
(i - 1 1)		1 0 0	
(i - 1 2)			1 0 0
(i i - 1)	2	2	2
光硬化時間 (秒)	5 6 0	5 6 2	未硬化

[0128]

[表4]

表 4

成分	実施例 8	比較例 4	比較例 5
(i - 5)	1 0 0		
(i - 1 3)		1 0 0	
(i - 1 4)			1 0 0
(i i - 2)	1	1	1
光硬化時間 (秒)	2 3	4 1 8	3 3

[0129] 実施例 9

上記実施例 1 と同様に表 5 に示す配合割合で調製した硬化性組成物を 7.5 μm アプリケーターで PET フィルム (東洋紡 A4100 125 μm) に塗布し、26.5 cm の距離から UV (紫外線) 照射を下記の積算光量で行い、照射後すぐにタックフリー試験 (指触乾燥時間試験) を行った。

UV 照射機は 2 kW $\times$ 1 灯用バッチ炉型紫外線硬化装置 (アイグラフィックス社製) を用い、ランプは Hg ランプ (H02-L41 2.0 kW アイグラフィックス社製) を用い、照度は 20 mW / cm^2 (365 nm) で行った。UV 照射における照射窓材は石英ガラスを用いた。硬化性組成物のタックフリータイムを評価し表 5 に記載した。

[0130] 実施例 10、比較例 6 ~ 比較例 9

上記実施例 9 と同様に表 5 に示す配合割合で硬化性組成物を調製し、硬化性組成物のタックフリータイムを評価し表 5 に記載した。

なお、表 5 における評価基準は、硬化 (◎)、少し張り付く (○)、指の跡が残る (△)、表面硬化しているが内部未硬化 (△×)、未硬化 (×) の 5 段階で評価した。

[0131]

[表5]

表 5

成分	実施例 9	実施例 10	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
(i-5)	100	100				
(i-13)			100	100		
(i-14)					100	100
(ii-1)	0.2		0.2		0.2	
(ii-2)		0.6		0.6		0.6
積算光量 (mJ/cm ²)						
8000	—	—		×	—	—
2000	◎	◎	◎	×	◎	◎
1600	◎	—	△	—	△	—
1000	△	◎	△	×	×	◎
600	△×	◎	△×	×	×	△×
400	△×	◎	△×	—	—	△×

[0132] [熱硬化物の作成]

実施例 11

反応器に24.6gのエポキシ化合物(i-1)と31.3gの酸無水物硬化剤リカシッドMH-700(商品名、新日本理化社製、成分は4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸を70:30のモル比で混合したもの)を加えて減圧下、室温で30分攪拌脱泡した。硬化促進剤として0.25gのヒシコーリンPX-4ET(商品名、日本合成化学工業社製、成分はテトラブチルホスホニウムジエチルホスホロジチオエート)を加えて更に5分攪拌脱泡した。この混合物を3mmのシリコンラバーを挟み込んだ離型剤処理したガラス板(離型剤SR-2410(商品名)東レ・ダウコーニング社製を用い150℃で1時間処理した。)の間に流し込んで、予備硬化100℃で2時間、本硬化150℃で5時間の硬化を行った。

[0133] 実施例 12

9. 4 gのエポキシ化合物(i-2)、14.3 gのリカシッドMH-700、0.10 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0134] 実施例13

16.5 gのエポキシ化合物(i-3)、18.7 gのリカシッドMH-700、0.17 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0135] 実施例14

10.2 gのエポキシ化合物(i-4)、11.7 gのリカシッドMH-700、0.11 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0136] 実施例15

5.02 gのエポキシ化合物(i-5)、4.66 gのリカシッドMH-700、0.063 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0137] 実施例16

13.5 gのエポキシ化合物(i-6)、16.6 gのリカシッドMH-700、0.13 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0138] 実施例17

7.66 gのエポキシ化合物(i-7)、8.38 gのリカシッドMH-700、0.078 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0139] 実施例18

14.2 gのエポキシ化合物(i-8)、20.0 gのリカシッドMH-700、0.15 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0140] 比較例10

14. 7 gのエポキシ化合物 (i-5)、24. 1 gのリカシッドMH-700、0. 15 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0141] 比較例 11

14. 6 gのエポキシ化合物 (i-6)、20. 9 gのリカシッドMH-700、0. 15 gのヒシコーリンPX-4ETを上記実施例1と同様に仕込み、硬化物を得た。

[0142] 得られた硬化物について、3点曲げ試験（曲げ強度と、曲げ弾性率）、透過率、線膨張率、ガラス転移温度を測定した。

[0143] (曲げ特性の測定)

万能試験機によりJIS K-6911に基づき測定した。

試験片の高さ及び幅を測定し、試験片を支え、その中央に加圧くさびで荷重を加え、試験片が折れたときの荷重を測定し、曲げ強度 (σ) を算出した。

曲げ強度 σ : (MPa) {kgf/mm²}、

P : 試験片が折れたときの荷重 (N) {kgf}、

L : 支点間距離 (mm)、

W : 試験片の幅 (mm)、

h : 試験片の高さ (mm)

とした。

$$\sigma = (3PL) / (2Wh^2)$$

曲げ弾性率 (E) : (MPa) {kgf/mm²} は、F/Y : 荷重-たわみ曲線の直線部分のこう配 (N/mm) {kgf/mm} とすると、

$$E = [L^3 / (4Wh^3)] \times [F/Y]$$

[0144] (透過率の測定)

分光光度計を用いて400nmの透過率を測定した。

[0145] (線膨張率の測定)

線膨張率の測定は、JIS K-6911に基づき測定した。

試験片の厚みを正確に測定してTMA（熱機械分析）膨張・圧縮法にて荷重0.05N、昇温速度5℃/分で測定した。

線膨張係数 α_1 は30～80℃の長さの変化量（ ΔL_1 ）/試験片の初期の長さ（L） $\times 50 = \alpha_1$ で求めた。

[0146]（ガラス転移温度（ T_g ）の測定）

試験片の厚みを正確に測定してTMAの膨張・圧縮法にて荷重0.05N、昇温速度5℃/分で測定した。ガラス転移点の前後の曲線に接線を引き、この接線の交点から T_g を求めた。

[0147] [表6]

表 6

	曲げ強度 MPa	曲げ弾性率 MPa	透過率 %	T_g ℃	線膨張率 ppm/℃
実施例 1 1	150	3189	78	155	75
実施例 1 2	121	3630	83	169	85
実施例 1 3	145	3267	88	127	83
実施例 1 4	158	3226	73	151	74
実施例 1 5	134	3069	87	133	80
実施例 1 6	121	3373	36	164	74
実施例 1 7	157	3374	84	152	82
実施例 1 8	153	3766	70	170	72
比較例 1 0	169	3735	80	185	70
比較例 1 1	158	3972	83	171	73

産業上の利用可能性

[0148] 本発明のエポキシ化合物を含む硬化性組成物は、光および熱硬化性を有し、基板に対する高い密着性、高透明性（可視光線に対する透明性）、ハードコート性、高耐熱性などの優れた特徴を持ち電子部品、光学部品、精密機構部品の被覆や接着に用いることができる。例えば携帯電話機やカメラのレンズ、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）などの光学素子、液晶パネル、バイオチップ、カメラのレンズやプリズムなどの部品、パソコンなどのハードディスクの磁気部品、CD、DVDプレーヤーのピックアップ（ディスクから反射してくる光情報を取り込む部分）、スピーカーのコーン

とコイル、モーターの磁石、回路基板、電子部品、自動車などのエンジン内部の部品等の接着に用いることができる。

自動車ボディー、ランプや電化製品、建材、プラスチックなどの表面保護のためのハードコート材向けとしては、例えば自動車、バイクのボディー、ヘッドライトのレンズやミラー、メガネのプラスチックレンズ、携帯電話機、ゲーム機、光学フィルム、ＩＤカード等への適用ができる。

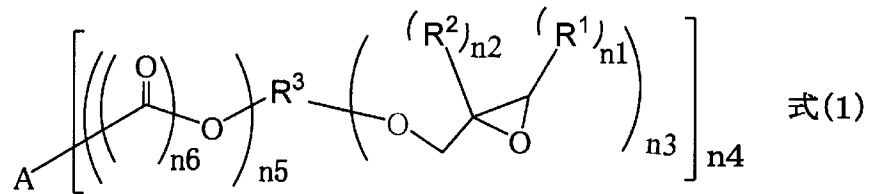
アルミニウム等の金属、プラスチックなどに印刷するインキ材料向けとしては、クレジットカード、会員証などのカード類、電化製品やＯＡ機器のスイッチ、キーボードへの印刷用インキ、ＣＤ、ＤＶＤ等へのインクジェットプリンター用インキへの適用が挙げられる。

[0149] また、本発明の硬化性組成物は、３次元ＣＡＤと組み合わせて樹脂を硬化し複雑な立体物をつくる技術や、工業製品のモデル製作等の光造形への適用、光ファイバーのコーティング、接着、光導波路、厚膜レジスト（ＭＥＭＳ用）などへの適用が挙げられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）：

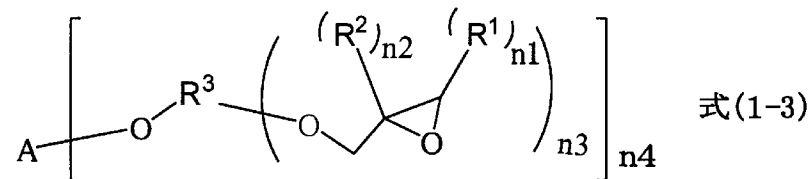
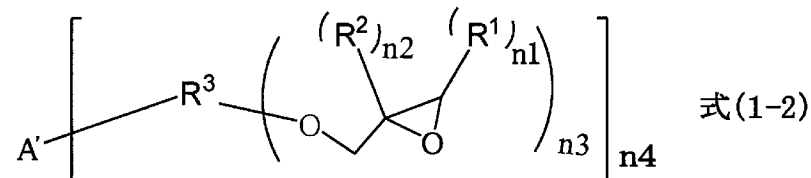
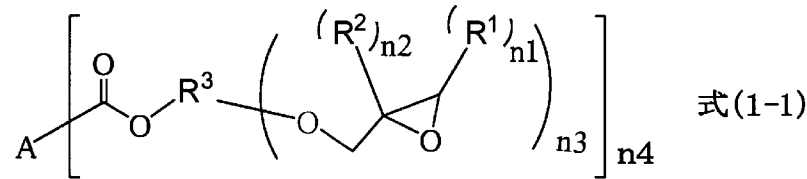
[化1]



〔式（１）中、Aは（ n_4 ）価の炭素原子数2～10の不飽和炭化水素基、（ n_4 ）価の炭素原子数4～20の環状炭化水素基、（ n_4 ）価の窒素含有環基、（ n_4 ）価の炭素原子数3～10の鎖状炭化水素基、又はそれらを組み合わせた（ n_4 ）価の基を表し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 R^3 は（ $n_3 + 1$ ）価の炭化水素基を表し、 n_1 は2の整数を表し、 n_2 は1の整数を表し、 n_3 は2～5の整数を表し、 n_4 は2～8の整数を表し、 n_5 は0又は1の整数を表し、 n_6 は0又は1の整数を表す。〕で表されるエポキシ化合物。

[請求項2] 前記式（１）が、式（１－１）、式（１－２）、又は式（１－３）：

[化2]



[式(1-1)及び式(1-3)中において、Aは(n4)価の炭素原子数2～10の不飽和炭化水素基、(n4)価の炭素原子数4～20の環状炭化水素基、(n4)価の窒素含有環基、(n4)価の炭素原子数3～10の鎖状炭化水素基、又はそれらを組み合わせた(n4)価の基を表し、式(1-2)中において、A'は(n4)価の窒素含有環基を表し、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、R³は(n3+1)価の炭化水素基を表し、n1は2の整数を表し、n2は1の整数を表し、n3は2～5の整数を表し、n4は2～8の整数を表す。]で表される、請求項1に記載のエポキシ化合物。

[請求項3] 前記Aがエチレン、プロピレン、又はノルボルネンから(n4)個の水素原子を取り除いた(n4)価の不飽和炭化水素基である、請求項1又は請求項2に記載のエポキシ化合物。

[請求項4] 前記Aがシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、エポキシシクロヘキサン、アルキル置換されたエポキシシクロヘキサン、ビスシクロヘプテン、ビスシクロオクテン、又はアダマンタンから(n4)

個の水素原子を取り除いた（ $n+4$ ）価の環状炭化水素基である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のエポキシ化合物。

[請求項5] 前記 A がトリアルキルイソシアヌレートから（ $n+4$ ）個の水素原子を取り除いた（ $n+4$ ）価の窒素含有環基であり、前記 A' がイソシアヌル酸、シアヌル酸、ヒダントイン、又はバルビツール酸から（ $n+4$ ）個の水素原子を取り除いた（ $n+4$ ）価の窒素含有環基である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のエポキシ化合物。

[請求項6] 前記 A がプロパン、ブタン、ペンタン、又はヘキサンから（ $n+4$ ）個の水素原子を取り除いた（ $n+4$ ）価の鎖状炭化水素基である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のエポキシ化合物。

[請求項7] 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のエポキシ化合物、及び硬化剤を含む硬化性組成物。

[請求項8] 前記硬化剤が酸無水物、アミン、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、イミダゾール、又はポリメルカプタンである、請求項 7 に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 前記エポキシ化合物のエポキシ基 1 当量に対して前記硬化剤を 0.5 ～ 1.5 当量の割合で含有する、請求項 7 又は請求項 8 に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のエポキシ化合物、及び酸発生剤を含む硬化性組成物。

[請求項11] 前記酸発生剤が光酸発生剤又は熱酸発生剤である、請求項 10 に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 前記酸発生剤がオニウム塩である、請求項 11 に記載の硬化性組成物。

[請求項13] 前記酸発生剤がスルホニウム塩化合物、又はヨードニウム塩化合物である、請求項 11 に記載の硬化性組成物。

[請求項14] 前記エポキシ化合物の質量に対して前記酸発生剤を 0.1 ～ 20 質量%の割合で含有する、請求項 10 乃至請求項 13 のいずれか 1 項に

記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/20 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-246835 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 05 September 2003 (05.09.2003), claims; examples (Family: none)	1-3, 6 7-14 4, 5
X A	JP 2007-177144 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), paragraphs [0034], [0039] (Family: none)	1, 2 3-14
X A	JP 3-70741 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 March 1991 (26.03.1991), claims; examples (Family: none)	1, 2, 7-9 3-6, 10-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"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
30 May, 2012 (30.05.12)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057371

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 64-65117 A (Ciba-Geigy AG.), 10 March 1989 (10.03.1989), claims; examples & GB 2208231 A & DE 3824676 A & FR 2618442 A & CH 672492 A & NL 8801857 A & SE 8802700 A & BR 8803679 A & ES 2007540 A & IT 1226284 B & SE 8802700 A0	1, 2, 7-9 3-6, 10-14
A Y	JP 2004-231787 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims; paragraph [0027]; examples (Family: none)	1-6 7-14
A	JP 2008-101199 A (Dow Global Technologies Inc.), 01 May 2008 (01.05.2008), entire text & US 2004/0180981 A1 & EP 1425330 A1 & WO 2003/022904 A1 & DE 60203189 D & DE 60203189 T & CA 2460312 A & BR 212508 A & AT 290562 T & CN 1585792 A & MX PA05005032 A	1-14
A	JP 2004-528423 A (Vantico GmbH), 16 September 2004 (16.09.2004), entire text & US 2004/0082734 A1 & EP 1238995 A1 & EP 1373354 A1 & WO 2002/070582 A1 & CN 1496381 A	1-14
A	JP 2009-79015 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2010-1424 A (DIC Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 8-81461 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 26 March 1996 (26.03.1996), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2003-246835 A（新日鐵化学株式会社）2003. 09. 05, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-3、6 7-14 4、5
X A	JP 2007-177144 A（信越化学工業株式会社）2007. 07. 12, 【0 0 3 4】【0 0 3 9】（ファミリーなし）	1、2 3-14
X A	JP 3-70741 A（住友化学工業株式会社）1991. 03. 26, 特許請求の範 囲、実施例（ファミリーなし）	1、2、7-9 3-6、10-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保 道弘

4 J

4 5 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 64-65117 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1989. 03. 10, 特許請求の範囲、実施例 & GB 2208231 A & DE 3824676 A & FR 2618442 A & CH 672492 A & NL 8801857 A & SE 8802700 A & BR 8803679 A & ES 2007540 A & IT 1226284 B & SE 8802700 A0	1、2、7-9 3-6、10-14
A Y	JP 2004-231787 A (新日鐵化学株式会社) 2004. 08. 19, 特許請求の範囲、【0027】、実施例 (ファミリーなし)	1-6 7-14
A	JP 2008-101199 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコー ポレイティド) 2008. 05. 01, 全文 & US 2004/0180981 A1 & EP 1425330 A1 & WO 2003/022904 A1 & DE 60203189 D & DE 60203189 T & CA 2460312 A & BR 212508 A & AT 290562 T & CN 1585792 A & MX PA05005032 A	1-14
A	JP 2004-528423 A (バンティコ ゲーエムベーハー) 2004. 09. 16, 全文 & US 2004/0082734 A1 & EP 1238995 A1 & EP 1373354 A1 & WO 2002/070582 A1 & CN 1496381 A	1-14
A	JP 2009-79015 A (出光興産株式会社) 2009. 04. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-1424 A (D I C株式会社) 2010. 01. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 8-81461 A (日産化学工業株式会社) 1996. 03. 26, 全文 (ファミ リーなし)	1-14