

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7038385号
(P7038385)

(45)発行日 令和4年3月18日(2022.3.18)

(24)登録日 令和4年3月10日(2022.3.10)

(51)国際特許分類

C 0 7 D 303/28 (2006.01)

F I

C 0 7 D 303/28

C S P

請求項の数 4 (全19頁)

(21)出願番号	特願2020-216856(P2020-216856)	(73)特許権者	000002886
(22)出願日	令和2年12月25日(2020.12.25)		D I C 株式会社
(62)分割の表示	特願2016-246893(P2016-246893))の分割	(73)特許権者	301021533
原出願日	平成28年12月20日(2016.12.20)		国立研究開発法人産業技術総合研究所
(65)公開番号	特開2021-46449(P2021-46449A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43)公開日	令和3年3月25日(2021.3.25)	(74)代理人	100088155
審査請求日	令和3年1月14日(2021.1.14)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74)代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(72)発明者	田中 真司
			茨城県つくば市東1-1-1 国立研究 開発法人産業技術総合研究所つくばセン ター内
		(72)発明者	今 喜裕

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナフタレン型エポキシ化合物の製造方法及びナフタレン型エポキシ化合物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナフタレン環と、

前記ナフタレン環に直接結合する、アリル基及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも一種の基(A)と、

前記ナフタレン環に直接結合する、アリルオキシ基及びグリシジルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種の基(B)と、

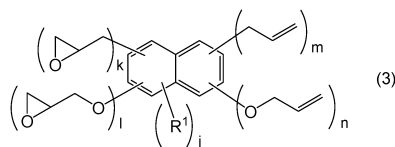
を有しており、且つ、

前記アリルオキシ基と、前記グリシジル基及び前記グリシジルオキシ基のうち少なくとも一種と、を有する、ナフタレン型エポキシ化合物。

【請求項2】

前記ナフタレン型エポキシ化合物が、下記式(3)で表される化合物である、請求項1に記載のナフタレン型エポキシ化合物。

【化1】

[式(3)中、R¹はハロゲン基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アシル

オキシ基、又は炭化水素基を表し、前記アルコキシ基、前記アリーロキシ基、前記アシル基、前記アシルオキシ基、及び前記炭化水素基は、これらの基が有する水素原子の一部又は全部がハロゲン基で置換されていてよく、これらの基の内部に、第二級アミノ基、第三級アミノ基、オキシ基及びカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種が挿入されていてよい。j は 0 ~ 6 の整数を表し、k、l、m はそれぞれ独立に 0 ~ 7 の整数を表し、n は 1 ~ 7 の整数を表し、j + k + l + m + n は 2 以上 8 以下であり、k + m は 1 以上 7 以下であり、l + n は 1 以上 7 以下であり、k + l は 1 以上である。]

【請求項 3】

前記グリシジル基及び前記グリシジルオキシ基の両方を有する、請求項 1 又は 2 に記載のナフタレン型エポキシ化合物。

10

【請求項 4】

前記基 (A) が、前記ナフタレン環の前記基 (B) と隣接する位置に結合している、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナフタレン型エポキシ化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はナフタレン型エポキシ化合物の製造方法及びナフタレン型エポキシ化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ化合物は、電子材料、接着剤、塗料樹脂等として使用されているエポキシ樹脂の原料となる化合物であり、化学工業をはじめとする様々な産業分野で幅広く利用され、工業的に大規模に生産されている有用な化合物である。

20

【0003】

エポキシ化合物の製造方法は、これまでも様々な方法が検討されている。例えば、特許文献 1 には、ジヒドロキシナフタレンとエピクロロヒドリンとを縮合させてジヒドロキシナフタレングリシジルエーテルを得る方法が開示されている。

【0004】

また、これまで様々な形態のエポキシ化合物が検討されており、例えば、特許文献 2 には、少なくとも 1 つのアルコキシシリル基及び少なくとも 2 つのエポキシ基を有するアルコキシシリル系エポキシ化合物が記載されている。また、特許文献 3 には、ピフェニル骨格を有するモノアリルモノグリシジルエーテル化合物が記載されている。また、特許文献 4 には、オレフィン置換イソシアヌレートから、エポキシ置換イソシアヌレートを得る方法が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平 03 - 221519 号公報

米国特許出願公開 2015 / 0247033 号明細書

国際公開 2011 / 078060 号

特開 2012 - 25688 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 に記載された製造方法では、エピクロロヒドリンに由来する有機塩素化合物が生成物中に残存してしまい、例えばエレクトロニクス用途等の高度な絶縁特性が要求される用途には使用し難くなる場合がある。

【0007】

また、エポキシ化合物としては、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できる化合物が求められている。

50

【 0 0 0 8 】

本発明の目的の一つは、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できるエポキシ化合物を、有機塩素化合物の混入なしに効率良く製造することができる、ナフタレン型エポキシ化合物の製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的の一つは、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できるナフタレン型エポキシ化合物を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明の一側面は、ナフタレン環と上記ナフタレン環に直接結合するアリル基及びアリルオキシ基とを有する原料化合物を、タングステン化合物、含窒素化合物、リン化合物及び過酸化水素が添加された反応液中で反応させ、上記アリル基及び上記アリルオキシ基の一部又は全部をエポキシ化するエポキシ化工程を含む、ナフタレン型エポキシ化合物の製造方法に関する。

10

【 0 0 1 0 】

この製造方法によれば、特徴的な構造を有するナフタレン型エポキシ化合物を効率良く製造することができる。この製造方法で製造されるナフタレン型エポキシ化合物は、剛直なナフタレン環をコア構造としているため、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できる。また、この製造方法では有機塩素化合物が生じないため、この製造方法で製造されるナフタレン型エポキシ化合物は、エレクトロニクス用途等の高度な絶縁特性が要求される用途にも好適に利用することができる。

【 0 0 1 1 】

一態様において、上記反応液は、タングステン酸アニオン及びタングステン系ヘテロポリ酸アニオンからなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてよい。

20

【 0 0 1 2 】

一態様において、上記反応液は、アンモニウムカチオンを含んでいてよい。

【 0 0 1 3 】

一態様において、上記ナフタレン型エポキシ化合物は、ナフタレン環と、上記ナフタレン環に直接結合するグリシジル基及びグリシジルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種のエポキシ含有基とを有していてよい。

【 0 0 1 4 】

一態様において、上記ナフタレン型エポキシ化合物は、上記ナフタレン環に直接結合するアリル基及びアリルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種のオレフィン含有基を更に有していてよい。

30

【 0 0 1 5 】

一態様において、上記リン化合物は、リン酸、亜リン酸、及び $-P(=O)(OH)_2$ で表される基を有する有機ホスホン酸からなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてよい。

【 0 0 1 6 】

一態様に係る製造方法では、上記反応液に硫酸塩が更に添加されていてよい。

【 0 0 1 7 】

一態様において、上記過酸化水素の添加量は、上記原料化合物が有する上記アリル基及び上記アリルオキシ基の合計に対して、 $0.5 \sim 2.0$ 当量であってよい。

40

【 0 0 1 8 】

一態様において、上記エポキシ化工程におけるエポキシ化反応の反応温度は、 $20 \sim 50$ であってよい。

【 0 0 1 9 】

本発明の他の一側面は、ナフタレン型エポキシ化合物に関する。このナフタレン型エポキシ化合物は、ナフタレン環と、上記ナフタレン環に直接結合する、アリル基及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも一種の基 (A) と、上記ナフタレン環に直接結合する、アリルオキシ基及びグリシジルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種の基 (B) と、を有しており、且つ、上記アリル基及び上記アリルオキシ基のうち少な

50

くとも一種と、上記グリシジル基及び上記グリシジルオキシ基のうち少なくとも一種と、を有している。

【0020】

このナフタレン型エポキシ化合物は、剛直なナフタレン環をコア構造としているため、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できる。また、このナフタレン型エポキシ化合物は、エポキシ含有基（グリシジル基、グリシジルオキシ基）以外に、オレフィン含有基（アリル基、アリルオキシ基）を有していることから、エポキシ含有基に由来する反応及びオレフィン含有基に由来する反応によって多様な化学構造を構築できる。さらに、このナフタレン型エポキシ化合物は、ナフタレン環への結合様式が異なる基（A）と基（B）とを有しており、この結合様式の違いを利用して多様な化学構造を構築できる。

10

【0021】

一態様に係るナフタレン型エポキシ化合物は、上記グリシジル基及び上記グリシジルオキシ基の両方を有してよい。

【0022】

一態様において、上記基（A）は、上記ナフタレン環の上記基（B）と隣接する位置に結合してよい。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できるエポキシ化合物を、有機塩素化合物の混入なしに効率良く製造することができる、ナフタレン型エポキシ化合物の製造方法が提供される。また、本発明によれば、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できるナフタレン型エポキシ化合物が提供される。

20

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の好適な一実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されず、例えば、発明の趣旨を逸脱しない範囲で以下の実施形態を適宜変更して実施できる。

【0025】

<ナフタレン型エポキシ化合物の製造方法>

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物の製造方法は、ナフタレン環とそれに直接結合するアリル基及びアリルオキシ基とを有する原料化合物を、タングステン化合物、含窒素化合物、リン化合物及び過酸化水素が添加された反応液中で反応させ、アリル基及びアリルオキシ基の一部又は全部をエポキシ化するエポキシ化工程を含む。

30

【0026】

本実施形態に係る製造方法によれば、特徴的な構造を有するナフタレン型エポキシ化合物を効率良く製造することができる。本実施形態に係る製造方法で製造されるナフタレン型エポキシ化合物は、剛直なナフタレン環をコア構造としているため、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できる。また、本実施形態に係る製造方法では、有機塩素化合物が生じないため、製造されるナフタレン型エポキシ化合物に有機塩素化合物の残存が無く、エレクトロニクス用途等の高度な絶縁特性が要求される用途にも好適に利用することができる。

40

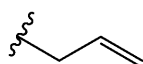
【0027】

原料化合物は、ナフタレン環と、ナフタレン環に直接結合するアリル基と、ナフタレン環に直接結合するアリルオキシ基と、を有している。ここで、アリル基は、下記式（1-1）で表される基であり、アリルオキシ基は、下記式（1-2）で表される基である。なお、式（1-1）及び（1-2）中の波線は、その先でナフタレン環に直接結合していることを意味する。

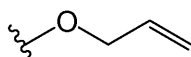
【0028】

50

【化 1】



(1-1)



(1-2)

【0029】

原料化合物は、ナフタレン環に直接結合するアリル基を2以上有していてもよい。原料化合物中のアリル基の数は、例えば、1～7個であってよく、好ましくは1～4個、より好ましくは2～3個、更に好ましくは2個である。

【0030】

原料化合物は、ナフタレン環に直接結合するアリルオキシ基を2以上有していてもよい。原料化合物中のアリルオキシ基の数は、例えば、1～7個であってよく、好ましくは1～4個、より好ましくは2～3個、更に好ましくは2個である。

【0031】

原料化合物中、アリル基は、ナフタレン環のアリルオキシ基と隣接する位置に結合していることが好ましい。このような原料化合物は、例えば、Synlett, 2006, 14, 2211に記載の方法等によって容易に合成することができる。例えば、原料化合物中で、ナフタレン環の1位にアリルオキシ基が結合している場合、アリル基はナフタレン環の2位に結合していることが好ましい。また、ナフタレン環の2位にアリルオキシ基が結合している場合、アリル基はナフタレン環の1位又は3位に結合していることが好ましく、1位に結合していることがより好ましい。

【0032】

原料化合物のナフタレン環には、他の環が縮合していてもよい。また、原料化合物のナフタレン環には、アリル基及びアリルオキシ基以外の基（以下、他の基ともいう。）が更に結合していてもよい。他の基は、エポキシ化工程におけるエポキシ化反応を阻害しない基であればよい。他の基としては、例えば、ハロゲン基（例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等）、アルコキシ基（例えば、炭素数1～10のアルコキシ基）、アリールオキシ基（例えば、炭素数6～10のアリールオキシ基）、アシル基（例えば、炭素数1～10のアシル基）、アシルオキシ基（例えば、炭素数1～10のアシルオキシ基）、炭化水素基（例えば、炭素数1～20の炭化水素基）等が挙げられる。また、これらの基は、その基が有する水素原子の一部又は全部がハロゲン基で置換されていてよく、その基の内部に、第二級アミノ基、第三級アミノ基、オキシ基及びカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種が挿入されていてよい。なお、「第二級アミノ基、第三級アミノ基、オキシ基及びカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種が挿入されていてよい」とは、上記基が有するC-C結合又はC-H結合の間に、第二級又は第三級アミノ基（-NR-）、オキシ基（-O-）、カルボニル基（-C(=O)-）、これらが連結したアミド基（-C(=O)NR-）、オキシカルボニル基（-OC(=O)-）等が挿入されていてよいことを意味する。

【0033】

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。また、アルコキシ基の内部に、第二級アミノ基、第三級アミノ基、オキシ基及びカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種が挿入された基としては、例えば、メトキシエトキシ基、メチルカルボキシル基、エチルカルボキシル基等が挙げられる。

【0034】

アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基の内部に、第二級アミノ基、第三級アミノ基、オキシ基及びカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種が挿入された基としては、例えば、メトキシフェノキシ基、エトキシフェノキシ基、t-ブトキシフェノキシ基等が挙げられる。

【0035】

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

炭化水素基としては、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基が挙げられる。飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基は、それぞれ直鎖状、分岐状又は環状であってよい。すなわち、炭化水素基には、アルキル基（例えば、メチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロピニル基等）、アルケニル基（例えば、エテニル基、プロペニル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ベンジル基、トリル基等）が含まれる。炭化水素基の内部に、第二級アミノ基、第三級アミノ基、オキシ基及びカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種が挿入された基としては、例えば、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基等が挙げられる。

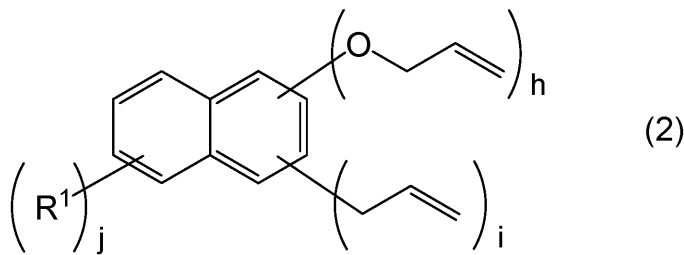
10

【 0 0 3 8 】

原料化合物は、例えば、下記式（2）で表す化合物であってよい。

【 0 0 3 9 】

【 化 2 】



20

【 0 0 4 0 】

式（2）中、*h*及び*i*はそれぞれ独立に1～7の整数を表し、*j*は0～6の整数を表し、*h*+*i*+*j*は2以上8以下である。また、式（2）中、*R*¹は、アリール基及びアリールオキシ基以外の基を表す。また、*j*が2以上である場合、複数の*R*¹は互いに同一でも異なってもよく、*R*¹同士が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

30

【 0 0 4 1 】

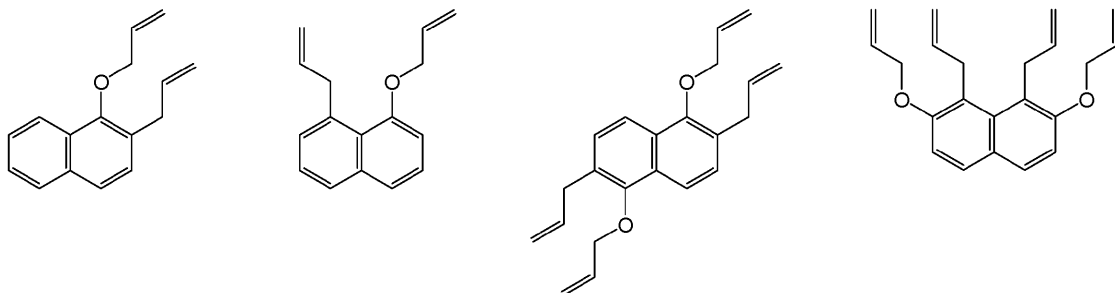
*h*及び*i*は、それぞれ1～4であることが好ましく、2～3であることがより好ましく、2であることが更に好ましい。

【 0 0 4 2 】

式（2）で表される化合物のうち、*j*が0の化合物としては、例えば、下記式で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

【 化 3 】



40

【 0 0 4 4 】

原料化合物の具体例としては、1-アリールオキシ-2-アリールナフタレン、2-アリールオキシ-1-アリールナフタレン、2-アリールオキシ-3-アリールナフタレン、1,5-ジア

50

リルオキシ - 2 , 6 - ジアリルナフタレン、 1 , 6 - ジアリルオキシ - 2 , 5 - ジアリルナフタレン、 1 , 6 - ジアリルオキシ - 2 , 7 - ジアリルナフタレン、 1 , 7 - ジアリルオキシ - 2 , 6 - ジアリルナフタレン、 1 , 7 - ジアリルオキシ - 2 , 8 - ジアリルナフタレン、 1 , 8 - ジアリルオキシ - 2 , 7 - ジアリルナフタレン、 2 , 6 - ジアリルオキシ - 1 , 5 - ジアリルナフタレン、 2 , 6 - ジアリルオキシ - 1 , 7 - ジアリルナフタレン、 2 , 6 - ジアリルオキシ - 3 , 5 - ジアリルナフタレン、 2 , 6 - ジアリルオキシ - 3 , 7 - ジアリルナフタレン等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

原料化合物は一種を単独で使用しても二種以上を混合使用してもよい。

【 0 0 4 6 】

エポキシ化工程は、原料化合物を、タングステン化合物、含窒素化合物、リン化合物及び過酸化水素が添加された反応液中で反応させる工程である。

【 0 0 4 7 】

タングステン化合物としては、反応液中で、タングステン酸アニオン及びタングステン系ヘテロポリ酸アニオンからなる群より選択される少なくとも一種を生成できる化合物であることが好ましい。すなわち、反応液は、タングステン化合物の添加により、タングステン酸アニオン及びタングステン系ヘテロポリ酸アニオンからなる群より選択される少なくとも一種を含んでいることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

タングステン化合物としては、例えば、タングステン酸、三酸化タングステン、三硫化タングステン、六塩化タングステン、リンタングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸カリウム二水和物、タングステン酸ナトリウム二水和物等が挙げられ、タングステン酸、三酸化タングステン、リンタングステン酸、タングステン酸ナトリウム二水和物等が好ましい。タングステン化合物は、一種を単独で使用しても二種以上を混合使用してもよい。

【 0 0 4 9 】

タングステン化合物の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば 0 . 0 0 0 1 m o l % 以上であってよく、好ましくは 0 . 0 1 m o l % 以上である。タングステン化合物の添加量を多くすることでエポキシ化反応の反応性が高くなる傾向がある。また、タングステン化合物の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば 2 0 m o l % 以下であってよく、好ましくは 1 0 m o l % 以下である。タングステン化合物の添加量をこの範囲とすることで経済性良くナフタレン型エポキシ化合物が得られる。

【 0 0 5 0 】

含窒素化合物としては、反応液中でアンモニウムカチオンを生成できる化合物であることが好ましい。すなわち、反応液は、含窒素化合物の添加により、アンモニウムカチオンを含んでいることが好ましい。含窒素化合物は、一種を単独で使用しても二種以上を混合使用してもよい。

【 0 0 5 1 】

一態様において、含窒素化合物は、第四級アンモニウム塩であってよい。第四級アンモニウム塩としては、窒素原子に結合する基の炭素数の合計が 8 以上（より好ましくは 1 5 以上）であるものが好ましく、当該合計は、例えば 3 6 以下であってよい。

【 0 0 5 2 】

第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラヘキシルアンモニウム塩、テトラ - n - オクチルアンモニウム塩、メチルトリ - n - オクチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、エチルトリ - n - オクチルアンモニウム塩、セチルピリジニウムアンモニウム塩等が挙げられ、メチルトリ - n - オクチルアンモニウム塩が好ましい。また、第四級アンモニウム塩の対アニオンは特に限定されず、例えば、第四級アンモニウム塩は、硫酸水素塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等であってよく、好ましくは硫酸水素塩である。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

他の一態様において、含窒素化合物は、第三級アミンであってよい。第三級アミンは、反応液中でプロトン（ H^+ ）と結合してアンモニウムカチオンを生成できる。第三級アミンと結合するプロトンは、例えばリン化合物由来のプロトンであってよい。また、本態様では、例えば、反応液に酸性物質が更に添加されていてよく、当該酸性物質由来のプロトンと第三級アミンとが結合してアンモニウムカチオンが生成されていてよい。

【0054】

酸性物質は、有機酸又は無機酸であってよく、無機酸が好ましい。酸性物質としては、例えば、硫酸、硝酸、酢酸等が挙げられ、これらのうち硫酸を特に好適に用いることができる。酸性物質は、一種を単独で使用しても二種以上を混合使用してもよい。

【0055】

酸性物質の添加量は、第三級アミンに対して、例えば0.1mol%以上であってよく、0.5mol%以上であることが好ましい。

【0056】

第三級アミンとしては、窒素原子に結合する基の炭素数の合計が6以上（より好ましくは9以上）であるものが好ましく、当該合計は、例えば48以下であってよい。

【0057】

第三級アミンとしては、例えば、トリアルキルアミン、トリベンジルアミン等が挙げられ、トリアルキルアミンが好ましい。

【0058】

第三級アミンの具体例としては、トリオクチルアミン、トリベンジルアミン等が挙げられる。

【0059】

含窒素化合物の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば0.0001mol%以上であってよく、好ましくは0.01mol%以上である。また、含窒素化合物の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば20mol%以下であってよく、好ましくは10mol%以下である。

【0060】

リン化合物としては、 $P(=O)(OH)_2$ で表される部分構造を有する化合物、又は、反応液中で $P(=O)(OH)_2$ で表される部分構造を有する化合物に変換される化合物が好ましい。リン化合物は、一種を単独で使用しても二種以上を混合使用してもよい。

【0061】

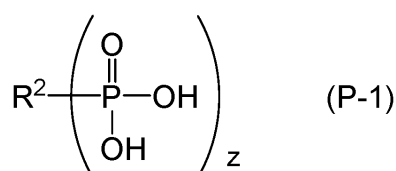
リン化合物としては、例えば、リン酸、亜リン酸、及び $P(=O)(OH)_2$ で表される基を有する有機ホスホン酸等が挙げられる。

【0062】

有機ホスホン酸としては、例えば、下記式（P-1）で表される化合物が挙げられる。

【0063】

【化4】



【0064】

式（P-1）中、 z は1～5の整数を示し、 R^2 は z 個の有機基を表す。

【0065】

R^2 における有機基は、例えば、炭化水素基であってよく、当該炭化水素基は置換基を有していてもよい。炭化水素基としては、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基が挙げられる。飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基は、それぞれ直鎖状、分岐状又は環状であってよ

10

20

30

40

50

い。炭化水素基の炭素数は、例えば1～10であってよい。炭化水素基が有してよい置換基としては、例えば、アミノ基が挙げられる。

【0066】

有機ホスホン酸の具体例としては、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、 α -アミノメチルホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸等が挙げられ、これらのうち、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸が好ましい。

【0067】

リン化合物の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば0.0001mol%以上であってよく、好ましくは0.01mol%以上である。また、リン化合物の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば20mol%以下であってよく、好ましくは10mol%以下である。

10

【0068】

過酸化水素は、過酸化水素水溶液（過酸化水素水）として反応液中に添加されてよい。過酸化水素水における過酸化水素濃度は特に限定されず、例えば、1質量%以上であってよく、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。また、過酸化水素における過酸化水素濃度は、例えば、80質量%以下であってよく、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下である。工業的な生産性の観点、及び分離の際のエネルギーコストの観点からは過酸化水素濃度は高いほうが好ましいが、一方で過度に高濃度の過酸化水素水を用いないほうが経済性、安全性等の観点では好ましい。

【0069】

過酸化水素の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば0.5当量以上であってよく、好ましくは0.8当量以上である。また、過酸化水素の添加量は、例えば10当量以下であってよく、好ましくは2当量以下である。

20

【0070】

エポキシ化工程では、反応液中に上記以外の成分が更に添加されていてよい。例えば、本実施形態では、反応液中に硫酸塩が更に添加されていてよい。硫酸塩としては、例えば、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム等が挙げられ、これらのうち硫酸アンモニウムが好ましい。硫酸塩は一種を単独で使用しても2種以上を混合使用してもよい。

【0071】

硫酸塩の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば1mol%以上であってよく、好ましくは10mol%以上である。また、硫酸塩の添加量は、原料化合物が有するアリル基及びアリルオキシ基の合計に対して、例えば50mol%以下であってよく、好ましくは20mol%以下である。

30

【0072】

反応液の溶媒は特に限定されず、原料化合物を溶解可能であり、且つ、エポキシ化工程におけるエポキシ化反応を阻害しない溶媒であればよい。溶媒は、一種を単独で使用しても二種以上を混合使用してもよい。

【0073】

溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,6-ジメチルシクロオクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒；アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒； γ -ブチロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒が挙げられる。この中でも、芳香族炭化水素系溶媒を好適に使用でき、トルエン、キシレンを特に好適に使用できる。

40

【0074】

溶媒の使用量は、原料化合物1質量部に対して、例えば0.01質量部以上であってよく

50

、0.1質量部以上であることが好ましい。また、溶媒の使用量は、原料化合物1質量部に対して、例えば200質量部以下であってよく、30質量部以下であることが好ましい。

【0075】

エポキシ化工程では、エポキシ化反応により、原料化合物中のアリル基及びアリルオキシ基の一部又は全部がエポキシ化される。

【0076】

エポキシ化反応の反応温度は、例えば5以上であってよく、好ましくは30以上である。また、エポキシ化反応の反応温度は、例えば100以下であってよく、好ましくは90以下、より好ましくは80以下、更に好ましくは60以下である。

【0077】

エポキシ化反応の反応圧力は、常圧、加圧、減圧のいずれでもよいが、常圧であることが好ましい。

【0078】

エポキシ化反応の反応時間は、エポキシの加水分解反応等の副反応を抑制する観点から、例えば40時間以内であることが好ましく、20時間以内であることがより好ましい。また、エポキシ化反応の反応時間の下限は特に限定されず、所望の反応進行度に応じて適宜設定してよく、例えば0.5時間以上であってよく、3.0時間以上であることが好ましい。

【0079】

エポキシ化工程では、過剰な過酸化水素をクエンチさせるため、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤、水素化ナトリウム、水素化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の塩基などで、エポキシ化反応後の反応液を処理してよい。

【0080】

また、エポキシ化工程では、エポキシ化反応後の反応液からナフタレン型エポキシ化合物を回収し、精製してよい。精製方法は特に限定されず、一般的な精製方法を採用できる。精製方法としては、例えば、含窒素化合物、ナフタレン型エポキシ化合物の加水分解生成物、着色成分等の不純物を除去できる方法が好ましい。精製方法の具体例としては、例えば、吸着材により不純物を吸着除去する方法が挙げられ、吸着材としては活性炭、シリカゲル等の金属酸化物などが挙げられる。不純物の吸着除去は、例えば、ナフタレン型エポキシ化合物を含有する溶液中に吸着材を分散させた後にろ過する方法、カラム等に吸着材を敷き詰めて、ナフタレン型エポキシ化合物を含有する溶液を通液させる方法、などが挙げられる。

【0081】

エポキシ化工程では、例えば、原料化合物中のアリル基及びアリルオキシ基を全てエポキシ化して、ナフタレン型エポキシ化合物を得ることができる。

【0082】

また、エポキシ化工程では、例えば、原料化合物中のアリル基及びアリルオキシ基の一部をエポキシ化して、アリル基及びアリルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種のオレフィン含有基が残存したナフタレン型エポキシ化合物を得てもよい。このとき、ナフタレン型エポキシ化合物は、一種の化合物であってよく、エポキシ化率の異なる複数の化合物の混合物であってよい。

【0083】

エポキシ化工程では、例えば、過酸化水素の添加量、タングステン化合物の添加量、反応条件（反応温度、反応圧力、反応時間等）等を適宜変更することでエポキシ化率を制御できる。

【0084】

エポキシ化工程において、オレフィン含有基の転化率は、例えば10%以上であってよく、好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上である。また、オレフィン含有基の転化率は、例えば100%であってよく、オレフィン含有基が残存したナフタレン型エポキシ化合物を得る観点からは90%以下であることが好ましく、80%以下であることが

10

20

30

40

50

好ましい。なお、オレフィン含有基の転化率は、以下の計算式で求められる。

オレフィン含有基の転化率(%) = (1 - 未反応のオレフィン含有基の合計量(mol)) / 原料化合物のオレフィン含有基の合計量(mol)) × 100

【0085】

本実施形態に係る製造方法で得られるナフタレン型エポキシ化合物は、後述の実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物であってよい。

【0086】

本実施形態に係る製造方法では、エピクロロヒドリン等の含塩素化合物を用いずにナフタレン型エポキシ化合物を製造できる。このため、本実施形態に係る製造方法で得られるナフタレン型エポキシ化合物は、含塩素量をゼロ又は極少量にできる。ナフタレン型エポキシ化合物の含塩素量は、例えば300ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、0であってもよい。

10

【0087】

<ナフタレン型エポキシ化合物>

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、ナフタレン環と、ナフタレン環に直接結合するアリル基及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも一種の基(A)と、ナフタレン環に直接結合するアリルオキシ基及びグリシジルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種の基(B)と、を有している。また、基(A)及び基(B)のうち少なくとも一つは、グリシジル基及びグリシジルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種のエポキシ含有基である。本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、上述の製造方法により得ることができる。

20

【0088】

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、剛直なナフタレン環をコア構造としているため、エポキシ樹脂に優れた耐熱性を付与できる。また、本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、ナフタレン環への結合様式が異なる基(A)と基(B)とを有しており、この結合様式の違いを利用して多様な化学構造を構築できる。ナフタレン型エポキシ化合物は、一種の化合物であってよく、複数種の化合物の混合物であってもよい。

【0089】

好適な一態様において、ナフタレン型エポキシ化合物は、基(A)及び基(B)のうち少なくとも一つが、アリル基及びアリルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種のオレフィン含有基であってよい。すなわち、本態様に係るナフタレン型エポキシ化合物は、ナフタレン環に直接結合するグリシジル基及びグリシジルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種のエポキシ含有基と、ナフタレン環に直接結合するアリル基及びアリルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種のオレフィン含有基と、を有している。

30

【0090】

上記態様に係るナフタレン型エポキシ化合物は、エポキシ含有基(グリシジル基、グリシジルオキシ基)以外に、オレフィン含有基(アリル基、アリルオキシ基)を有していることから、エポキシ含有基に由来する反応及びオレフィン含有基に由来する反応によって多様な化学構造を構築できる。具体的には、例えば、上記態様に係るナフタレン型エポキシ化合物によれば、オレフィン含有基を有するエポキシ樹脂を得ることができる。このエポキシ樹脂は、オレフィン含有基を利用した様々な反応に適用でき、例えば、オレフィン含有基同士を架橋させて、エポキシ樹脂の硬化強度及び耐熱性の向上を図ることができる。

40

【0091】

上記態様において、エポキシ含有基及びオレフィン含有基の合計数 $C_1 + 2$ に対する、オレフィン含有基の合計数 C_2 の比 $C_2 / C_1 + 2$ は、例えば0.1以上であってよく、好ましくは0.2以上であり、例えば0.9以下であってよく、好ましくは0.8以下である。比 $C_2 / C_1 + 2$ が上記範囲であると、エポキシ含有基の開環反応と、オレフィン含有基のラジカル重合反応とを組み合わせることで、エポキシ樹脂硬化物の熱時弾性率及び硬化収縮率を制御することができる。

50

【0092】

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、基(A)の少なくとも一つがグリシジル基、且つ、基(B)の少なくとも一つがグリシジルオキシ基であることが好ましい。すなわち、本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、ナフタレン環に直接結合するグリシジル基及びグリシジルオキシ基を有していることが好ましい。このようなナフタレン型エポキシ化合物は、ナフタレン環への結合様式が異なるエポキシ含有基を有しており、この結合様式の違いを利用して多様な化学構造を構築できる。

【0093】

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、基(A)が、ナフタレン環の基(B)と隣接する位置に結合していることが好ましい。例えば、ナフタレン型エポキシ化合物中で、ナフタレン環の1位に基(B)が結合している場合、基(A)はナフタレン環の2位に結合していることが好ましい。また、ナフタレン環の2位に基(B)が結合している場合、基(A)はナフタレン環の1位又は3位に結合していることが好ましく、1位に結合していることがより好ましい。このようなナフタレン型エポキシ化合物は、原料化合物を Synlett, 2006, 14, 2211に記載の方法等によって容易に合成できるため、生産性に優れている。

10

【0094】

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、分子内に、基(A)を2以上有することが好ましい。基(A)の数は、好ましくは2~4であり、より好ましくは2~3である。

【0095】

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、分子内に、基(B)を2以上有することが好ましい。基(B)の数は、好ましくは2~4であり、より好ましくは2~3である。

20

【0096】

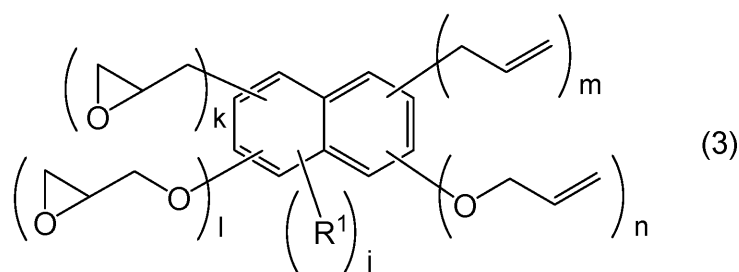
本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物は、分子内に、エポキシ含有基を2以上有することが好ましい。エポキシ含有基の数は、好ましくは2~6であり、より好ましくは2~4である。

【0097】

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物としては、例えば、下記式(3)で表される化合物が挙げられる。

【0098】

【化5】



30

【0099】

式(3)中、R¹は上記と同義であり、jは0~6の整数を表し、k、l、m及びnはそれぞれ独立に0~7の整数を表し、j+k+l+m+nは2以上8以下であり、k+mは1以上7以下であり、l+nは1以上7以下であり、k+lは1以上である。

40

【0100】

式(3)で表される化合物において、m+nは1以上であることが好ましい。

【0101】

本実施形態に係るナフタレン型エポキシ化合物の具体例としては、1-グリシジルオキシ-2-グリシジルナフタレン、2-グリシジルオキシ-1-グリシジルナフタレン、2-グリシジルオキシ-3-グリシジルナフタレン、1,5-ジグリシジルオキシ-2,6-ジグリシジルナフタレン、1,6-ジグリシジルオキシ-2,5-ジグリシジルナフタレ

50

ン、1,6-ジグリシジルオキシ-2,7-ジグリシジルナフタレン、1,7-ジグリシジルオキシ-2,6-ジグリシジルナフタレン、1,7-ジグリシジルオキシ-2,8-ジグリシジルナフタレン、1,8-ジグリシジルオキシ-2,7-ジグリシジルナフタレン、2,6-ジグリシジルオキシ-1,5-ジグリシジルナフタレン、2,6-ジグリシジルオキシ-1,7-ジグリシジルナフタレン、2,6-ジグリシジルオキシ-3,5-ジグリシジルナフタレン、2,6-ジグリシジルオキシ-3,7-ジグリシジルナフタレン、1-グリシジルオキシ-5-アリルオキシ-2,6-ジグリシジルナフタレン、1-グリシジルオキシ-5-アリルオキシ-2-グリシジル-6-アリルナフタレン、1-グリシジルオキシ-5-アリルオキシ-2,6-ジアリルナフタレン、1,5-ジアリルオキシ-2,6-ジグリシジルナフタレン等が挙げられる。また、上述の好適な一態様に係るナフタレン型エポキシ化合物の具体例としては、1-グリシジルオキシ-5-アリルオキシ-2,6-ジグリシジルナフタレン、1-グリシジルオキシ-5-アリルオキシ-2-グリシジル-6-アリルナフタレン、1-グリシジルオキシ-5-アリルオキシ-2,6-ジアリルナフタレン、1,5-ジアリルオキシ-2,6-ジグリシジルナフタレン等が挙げられる。

10

【0102】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0103】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

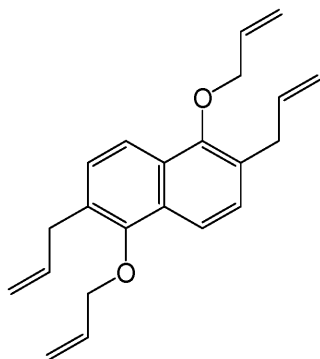
20

【0104】

<合成例1>

Synlett, 2006, 14, 2211.に記載の方法を参考に、1,5-ジヒドロキシナフタレンを原料として、下記式で表される1,5-ジアリルオキシ-2,6-ジアリルナフタレンを合成した。

【化6】



30

【0105】

<実施例1>

200 mLナスフラスコ中で、タングステン酸ナトリウム二水和物(2.66 g、8.00 mmol)、メチルトリ-n-オクチルアンモニウム硫酸水素塩(3.85 g、8.2 mmol)、メチレンジホスホン酸(0.35 g、2.0 mmol)、硫酸ナトリウム(10.25 g、71.4 mmol)、及び、1,5-ジアリルオキシ-2,6-ジアリルナフタレン(原料化合物、8.03 g、25.0 mmol)をトルエン(50 mL)に溶解させた。次いで、30%過酸化水素水(19.23 g、170.0 mmol)を加え、40℃で16時間反応を行った。反応後、トルエン(100 mL)を加え、有機層を分離した。

40

【0106】

得られた有機層を分析したところ、オレフィン含有基の転化率は88%、エポキシ含有基

50

の収率は 81%、エポキシ化選択率は 92%であった。なお、オレフィン含有基の転化率、エポキシ含有基の収率及びエポキシ化選択率は、有機層を $^1\text{H NMR}$ により分析した結果を元に、以下の計算式から求められる。

オレフィン含有基の転化率 (%) = (1 - 未反応のオレフィン含有基の合計量 (mol) / 原料化合物のオレフィン含有基の合計量 (mol)) × 100

エポキシ含有基の収率 (%) = (生成したエポキシ含有基の合計量 (mol) / 原料化合物のオレフィン含有基の合計量 (mol)) × 100

エポキシ化選択率 (%) = (エポキシ含有基の収率 / オレフィン含有基の転化率) × 100
【0107】

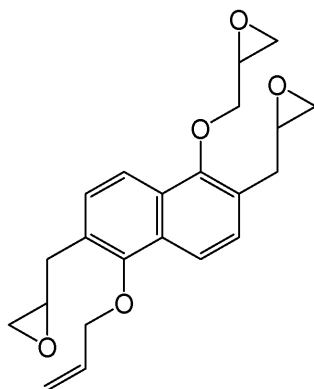
得られた有機層を減圧留去してエポキシ化合物 A - 1 (6.02 g) を得た。

10

【0108】

得られたエポキシ化合物 A - 1 から、1 - グリシジルオキシ - 2, 6 - ジグリシジル - 5 - アリルオキシナフタレンを単離した。具体的には、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒は、ヘキサン : 酢酸エチル (1 : 1) の混合溶媒 ~ 酢酸エチル) で精製し、1 - グリシジルオキシ - 2, 6 - ジグリシジル - 5 - アリルオキシナフタレンを得た。得られた 1 - グリシジルオキシ - 2, 6 - ジグリシジル - 5 - アリルオキシナフタレンは、 $^1\text{H NMR}$ 分析により、下記式で表される化合物であることを確認した。

【化 7】



20

【0109】

1 - グリシジルオキシ - 2, 6 - ジグリシジル - 5 - アリルオキシナフタレンのスペクトルデータは以下のとおりであった。

30

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, / ppm) : 2.62 - 2.66 (m, 2H), 2.77 - 2.80 (m, 1H), 2.81 - 2.85 (m, 2H), 2.94 (t, 1H), 3.02 - 3.18 (m, 4H), 3.22 - 3.29 (m, 2H), 3.45 - 3.51 (m, 1H), 3.89 - 3.95 (m, 1H), 4.32 (dd, 1H), 4.52 - 4.55 (m, 2H), 5.34 (dd, 1H), 5.53 (dt, 1H), 6.15 - 6.26 (m, 1H), 7.45 (t, 2H), 7.83 - 7.93 (m, 2H).

【0110】

40

<実施例 2>

メチレンジホスホン酸の代わりにフェニルホスホン酸 (0.63 g, 4.0 mmol) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、エポキシ化合物 A - 2 を得た (4.82 g)。その結果、オレフィン含有基の転化率は 46%、エポキシ含有基の収率は 39%、エポキシ化選択率は 86%であった。

【0111】

<実施例 3>

メチレンジホスホン酸の代わりにエチレンジホスホン酸 (0.38 g, 2.0 mmol) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、エポキシ化合物 A - 3 を得た (5.62 g)。その結果、オレフィン含有基の転化率は 67%、エポキシ含有基の収率

50

は 67%、エポキシ化選択率は 99% 以上であった。

【0112】

<実施例 4>

メチレンジホスホン酸の代わりに N, N, N', N' - エチレンジアミンテトラキス (メチレンジホスホン酸) (0.44 g, 1.0 mmol) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、エポキシ化合物 A - 4 を得た (5.70 g)。その結果、オレフィン含有基の転化率は 75%、エポキシ含有基の収率は 69%、エポキシ化選択率は 92% であった。

【0113】

<実施例 5>

メチレンジホスホン酸の代わりにリン酸 (0.39 g, 4.0 mmol) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、エポキシ化合物 A - 5 を得た (5.86 g)。その結果、オレフィン含有基の転化率は 86%、エポキシ含有基の収率は 79%、エポキシ化選択率は 93% であった。

【0114】

<実施例 6>

メチレンジホスホン酸の代わりに亜リン酸 (0.33 g, 4.0 mmol) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、エポキシ化合物 A - 6 を得た (5.46 g)。その結果、オレフィン含有基の転化率は 70%、エポキシ含有基の収率は 64%、エポキシ化選択率は 91% であった。

【0115】

<実施例 7>

15 × 150 mm 試験管反応容器中で、タングステン酸ナトリウム二水和物 (107 mg, 0.32 mmol)、トリオクチルアミン (113 mg, 0.32 mmol)、硫酸 (33 mg, 0.32 mmol)、リン酸 (16 mg, 0.16 mmol)、硫酸ナトリウム (402 mg, 2.8 mmol)、及び、1, 5 - ジアリルオキシ - 2, 6 - ジアリルナフタレン (320 mg, 1.0 mmol) をトルエン (2 ml) に溶解させた。次いで、30% 過酸化水素水 (570 mg, 6.0 mmol) を加え、40 °C で 16 時間反応を行った。反応後、トルエン (6 ml) を加え、有機層を分離した。

【0116】

得られた有機層を分析したところ、オレフィン含有基の転化率は 90%、エポキシ含有基の収率は 68%、エポキシ化選択率は 75% であった。

【0117】

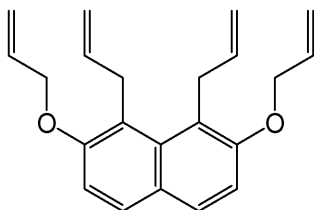
得られた有機層を減圧濃縮してエポキシ化合物 A - 7 (224 mg) を得た。

【0118】

<合成例 2>

Synlett, 2006, 14, 2211. に記載の方法を参考に、2, 7 - ジヒドロキシナフタレンを原料として、下記式で表される 2, 7 - ジアリルオキシ - 1, 8 - ジアリルナフタレンを合成した。

【化 8】



【0119】

<実施例 8>

15 × 150 mm 試験管反応容器中で、タングステン酸ナトリウム二水和物 (105 mg, 0.31 mmol)、メチルトリ - n - オクチルアンモニウム硫酸水素塩 (157 mg,

10

20

30

40

50

g、0.33 mmol)、メチレンジホスホン酸(15 mg、0.87 mmol)、硫酸ナトリウム(331 mg、2.31 mmol)、及び、2,7-ジアリルオキシ-1,8-ジアリルナフタレン(354 mg、1.11 mmol)をトルエン(2 ml)に溶解させた。次いで、30%過酸化水素水(473 mg、4.88 mmol)を加え、40℃で16時間反応を行った。反応後、トルエン(6 ml)を加え、有機層を分離した。

【0120】

得られた有機層を分析したところ、オレフィン含有基の転化率は42%、エポキシ含有基の収率は41%、エポキシ化選択率は97%であった。

【0121】

得られた有機層を減圧濃縮してエポキシ化合物A-8(219 mg)を得た。

10

【0122】

<実施例9>

300 mLナスフラスコ中にエポキシ化合物A-1を43質量部、硬化剤(DIC株式会社製、B-570H:メチルテトラヒドロフタル酸無水物 酸無水物当量:166 g/eq)を57質量部、硬化促進剤(四国化成工業株式会社製、1.2DMZ)を1質量部仕込み、25℃で均一になるまで攪拌後、減圧脱気し、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0123】

次に、前記で得られたエポキシ樹脂組成物を厚さ0.8 mm、幅100 mm、長さ100 mmの型枠に流し込んだ後、定温乾燥器で加熱(60℃で1時間、次いで80℃で1時間、更に110℃で4時間)により、エポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。

20

【0124】

<ガラス転移温度>

前記で作製したエポキシ樹脂組成物の硬化物を厚さ0.8 mm、幅5 mm、長さ54 mmのサイズに切り出し、これを試験片1とした。この試験片1を粘弾性測定装置(DMA:レオメトリック社製固体粘弾性測定装置「RSA II」、レクタングュラーテンション法:周波数1 Hz、昇温速度3℃/分)を用いて、弾性率変化が最大となる(tan δ変化率が最も大きい)温度をガラス転移温度として測定した。

【0125】

<実施例10>

エポキシ化合物A-1に代えてエポキシ化合物A-2を55質量部用い、硬化剤の量を45質量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表1に示す。

30

【0126】

<実施例11>

エポキシ化合物A-1に代えてエポキシ化合物A-3を49質量部用い、硬化剤の量を51質量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0127】

<実施例12>

エポキシ化合物A-1に代えてエポキシ化合物A-4を48質量部用い、硬化剤の量を52質量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表1に示す。

40

【0128】

<実施例13>

エポキシ化合物A-1に代えてエポキシ化合物A-5を44質量部用い、硬化剤の量を56質量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0129】

<実施例14>

エポキシ化合物A-1に代えてエポキシ化合物A-6を50質量部用い、硬化剤の量を5

50

0 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0130】

<実施例 15>

エポキシ化合物 A - 1 に代えてエポキシ化合物 A - 7 を 48 質量部用い、硬化剤の量を 52 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0131】

<実施例 16>

エポキシ化合物 A - 1 に代えてエポキシ化合物 A - 8 を 54 質量部用い、硬化剤の量を 46 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表 1 に示す。

10

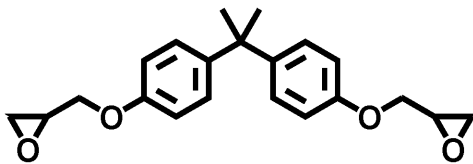
【0132】

<比較例 1>

エポキシ化合物 A - 1 に代えて、下記式で表される化合物 (DIC 株式会社製、EPICLON 850-S) を 53 質量部用い、硬化剤の量を 47 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0133】

【化 9】



20

【0134】

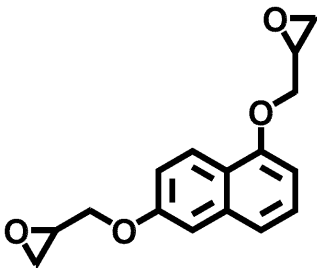
<比較例 2>

エポキシ化合物 A - 1 に代えて、下記式で表される化合物 (DIC 株式会社製、EPICLON HP-4032D) を 46 質量部用い、硬化剤の量を 54 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、評価した。評価結果を表 1 に示す。

30

【0135】

【化 10】



40

【0136】

【表 1】

	実施例								比較例	
	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2
ガラス転移温度 (°C)	221	201	212	215	213	205	214	197	145	174

【産業上の利用可能性】

【0137】

本発明に係る製造方法によって製造されるナフタレン型エポキシ化合物は、電子材料、接

50

着剤、塗料樹脂等における各種ポリマーの原料として、好適に利用することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
田村 正則
- (72)発明者 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
佐藤 一彦
- (72)発明者 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
矢本 和久
- (72)発明者 千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社千葉工場内
寺田 浩之
- (72)発明者 千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社千葉工場内
中村 信哉
- 審査官 西澤 龍彦
- (56)参考文献 特開平 0 3 - 2 2 1 5 1 9 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 4 7 0 3 3 (U S , A 1)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 7 8 0 6 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 0 2 5 6 8 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 2 6 1 4 3 (W O , A 1)
BARGMANN-LEYDER, N et al. , High-Speed Chiral Separation of Beta-Blockers by Supercritical Fluid Chromatography on ChyRoSine-A , CHROMATOGRAPHIA , 1994年 , Vol. 39 , pp. 673-681
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 D
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)