(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6173464号
(P6173464)

(45)発行日　平成29年8月2日(2017.8.2)　(24)登録日　平成29年7月14日(2017.7.14)

(51)Int.Cl.		F I		
C07F 7/18	(2006.01)	C07F	7/18	CSPW
C08G 59/20	(2006.01)	C08G	59/20	
C08L 63/00	(2006.01)	C08L	63/00	
H05K 1/03	(2006.01)	C07F	7/18	L
		C07F	7/18	G

請求項の数 9　(全 147 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-531868(P2015-531868)
(86)(22)出願日　平成25年9月17日(2013.9.17)
(65)公表番号　特表2015-535814(P2015-535814A)
(43)公表日　平成27年12月17日(2015.12.17)
(86)国際出願番号　PCT/KR2013/008439
(87)国際公開番号　WO2014/042491
(87)国際公開日　平成26年3月20日(2014.3.20)
審査請求日　平成27年5月18日(2015.5.18)
(31)優先権主張番号　10-2012-0102932
(32)優先日　平成24年9月17日(2012.9.17)
(33)優先権主張国　韓国(KR)
(31)優先権主張番号　10-2013-0111473
(32)優先日　平成25年9月17日(2013.9.17)
(33)優先権主張国　韓国(KR)

(73)特許権者　514019246
コリア　インスティチュート　オブ　インダストリアル　テクノロジー
大韓民国，チュングチェオングナム－ド　３３０－８２５，セオブク－グ　チェオナン－シ，イプジャング－ミェオン，３５－３　ホングチェオン－リ
(74)代理人　110001999
特許業務法人はなぶさ特許商標事務所
(72)発明者　チュン，ヒャン－エー
大韓民国、４６３－７７３　キョンギ－ド、ソンナム－シ　プンダン－ク、ソヒョン－ドン、シベオムダンジ　ウースン　アパート　２１０－１３０６

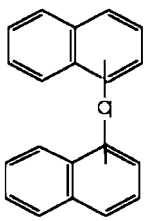
最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物、その製造方法、それを含む組成物、硬化物及びその用途

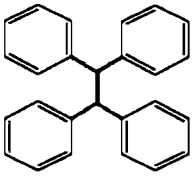
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコアに（１）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択されるか、（２）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択されるか、（３）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択されるか、または（４）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、並びに下記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群より独立して選択される少なくとも２つのエポキシ基を有する、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物。

【化１】

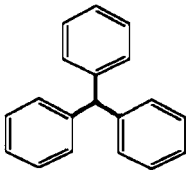
(A`)



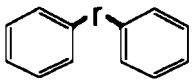
(B`)



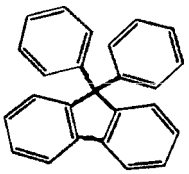
(C`)



(D`)

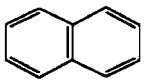


(H`)

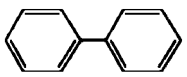


(E`)

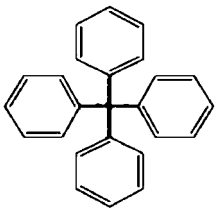
(F`)



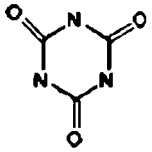
(G`)



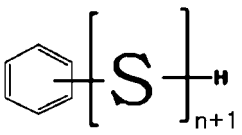
(I`)



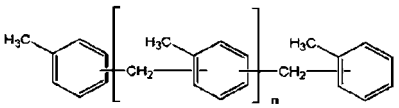
(J`)



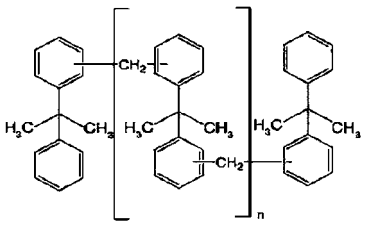
(K`)



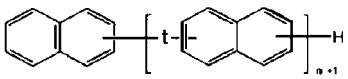
(L`)



(M`)



(N`)

及び 

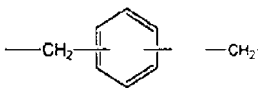
［化学式Ａ’～Ｎ’］

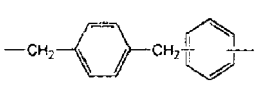
（化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

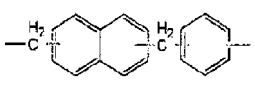
化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、または－Ｓ－であり、

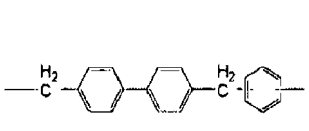
化学式Ｋ’において、ｓは

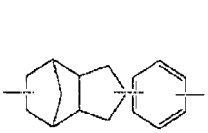
【化２】

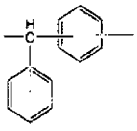




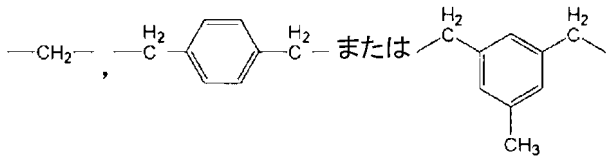




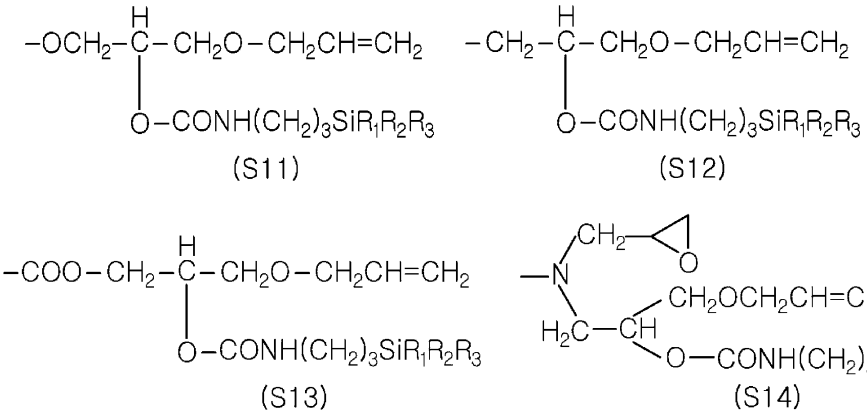


または 

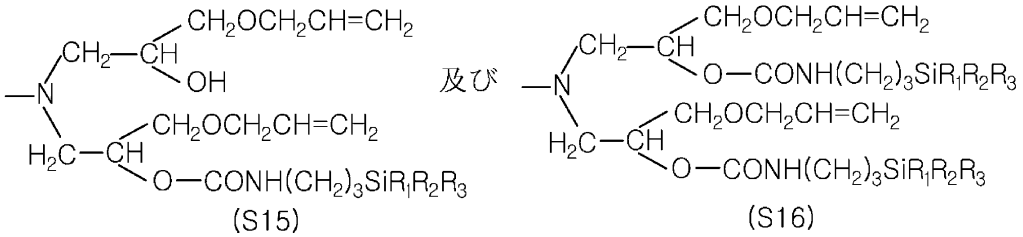
であり、
化学式Ｎ’において、ｔは
【化３】



であり、
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）
【化４】



(S11)　(S12)　(S13)　(S14)

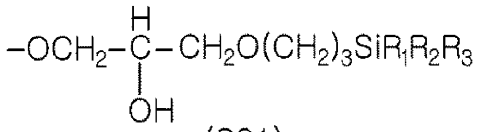


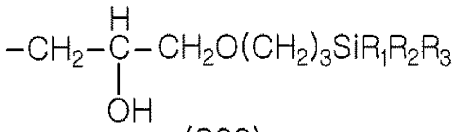
(S15)　及び　(S16)

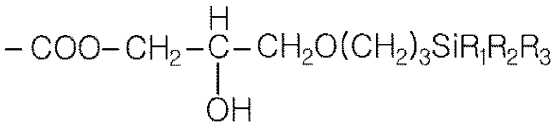
［化学式Ｓ１］

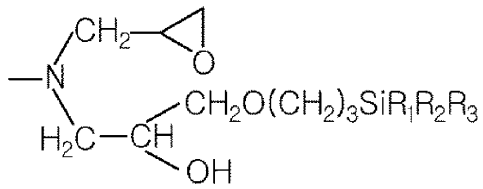
（化学式Ｓ１１～Ｓ１６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

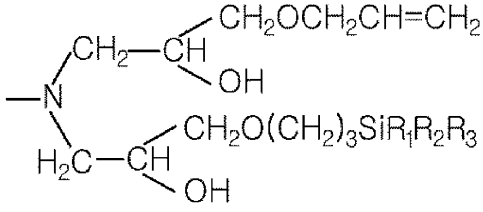
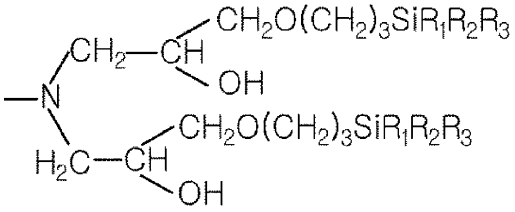
【化５】


(S21)


(S22)


(S23)

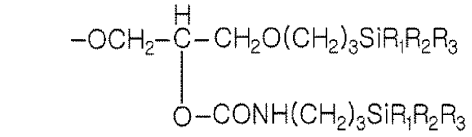

(S24)


及び

(S25) (S26)

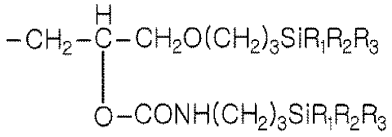
［化学式Ｓ２］

（化学式Ｓ２１～Ｓ２６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

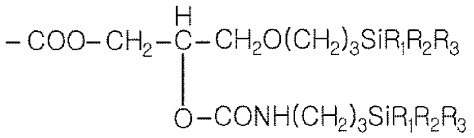
【化６】



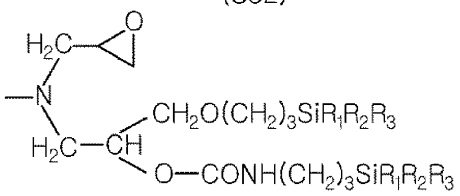
(S31)



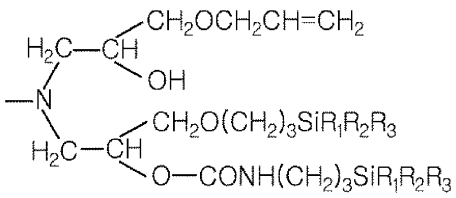
(S32)



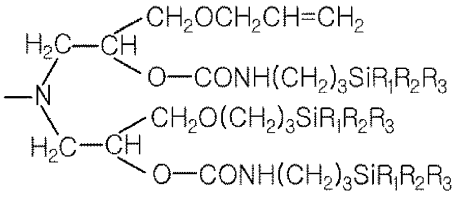
(S33)



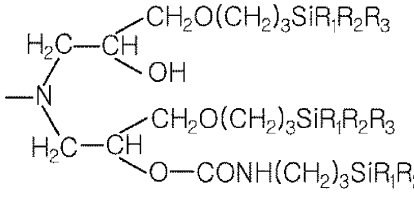
(S34)



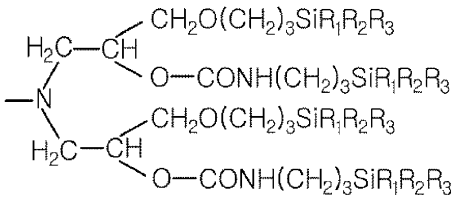
(S35)



(S36)



及び

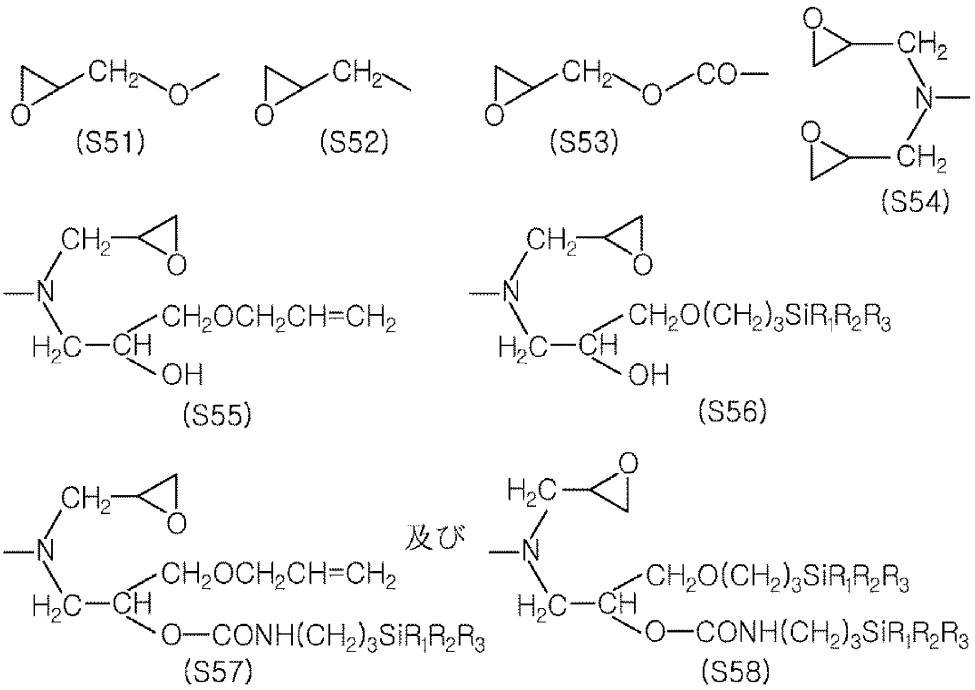


(S37)　　(S38)

［化学式Ｓ３］

（化学式Ｓ３１～Ｓ３８において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

【化７】



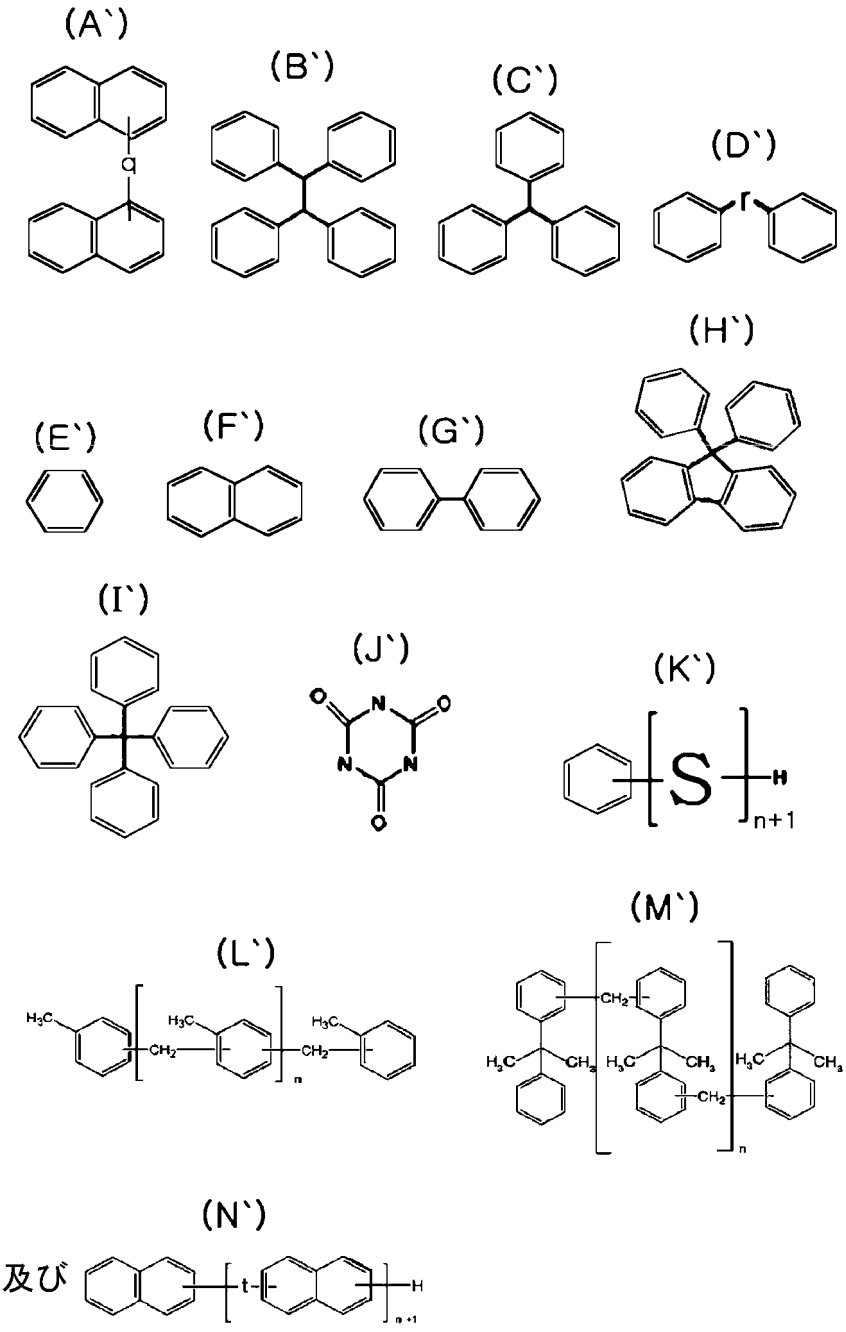
［化学式Ｓ５（３）］

（但し、化学式Ｓ５６～Ｓ５８において、前記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

【請求項２】

下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコアに（１）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択されるか、（２）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択されるか、（３）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択されるか、または（４）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、並びに下記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群より独立して選択される少なくとも２つのエポキシ基、並びに下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される化学式Ｓ４置換基を有する、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物。

【化８】



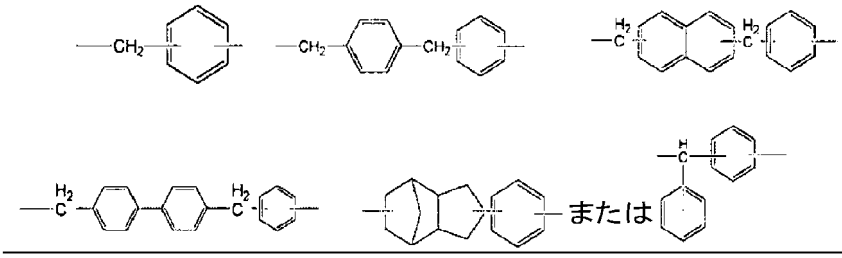
［化学式Ａ’～Ｎ’］

（化学式Ａ’において、－ｑ－は－CH_2－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（CH_3）$_2$－、－CH_2－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－SO_2－、または－Ｓ－であり、

化学式Ｋ’において、ｓは

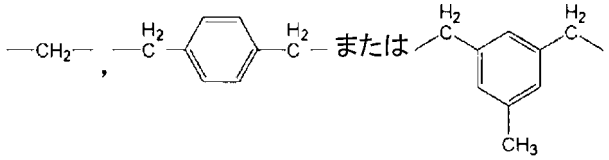
【化９】



であり、

化学式Ｎ’において、ｔは

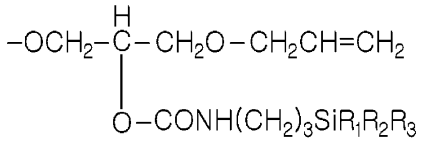
【化１０】



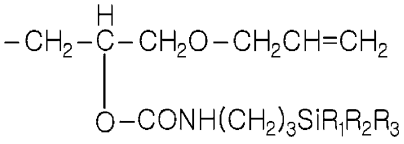
であり、

化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）

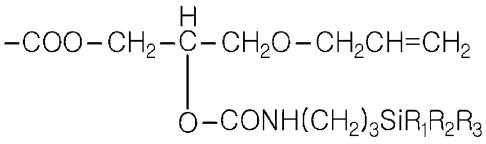
【化１１】



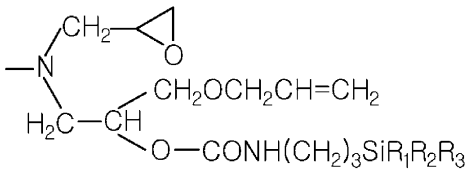
(S11)



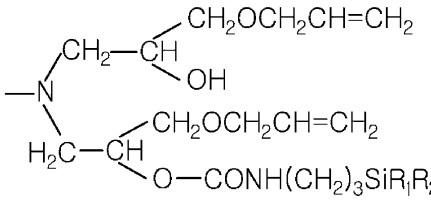
(S12)



(S13)

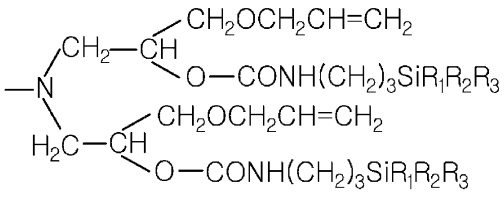


(S14)



(S15)

及び

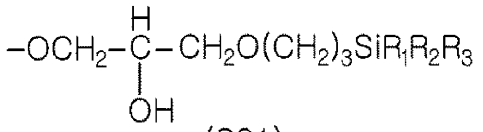


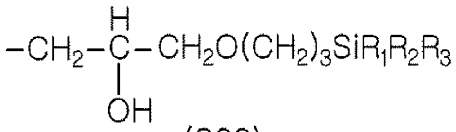
(S16)

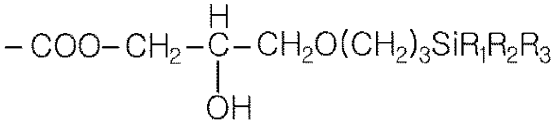
［化学式Ｓ１］

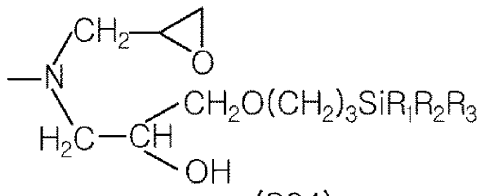
（化学式Ｓ１１～Ｓ１６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

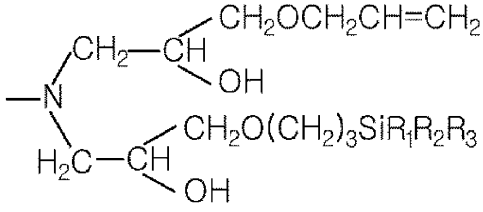
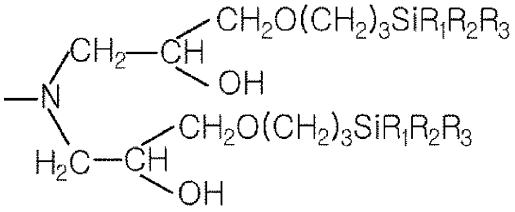
【化１２】


(S21)


(S22)


(S23)

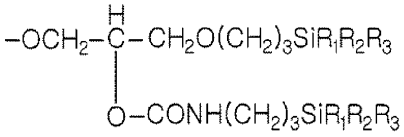

(S24)


及び

(S25) (S26)

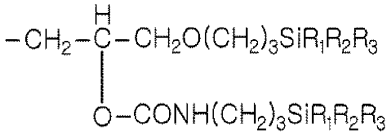
［化学式Ｓ２］

（化学式Ｓ２１～Ｓ２６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

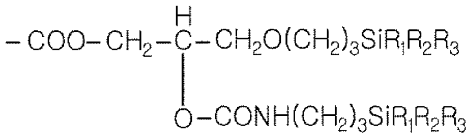
【化１３】



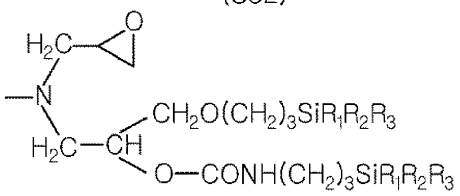
(S31)



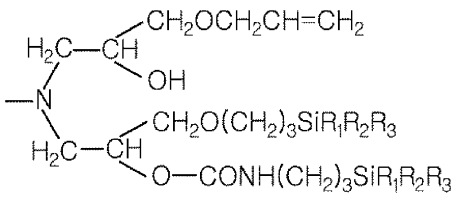
(S32)



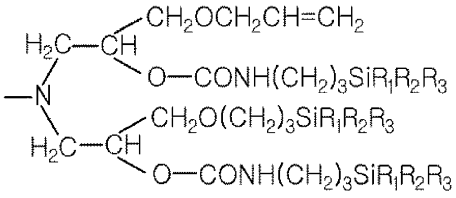
(S33)



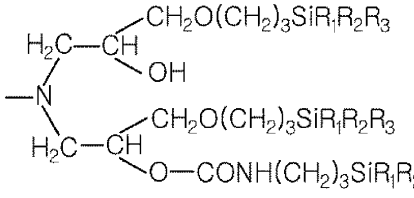
(S34)



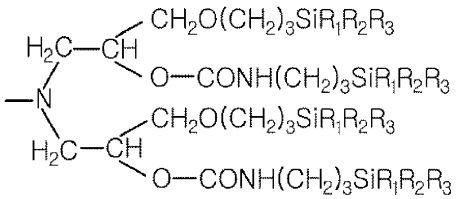
(S35)



(S36)



及び

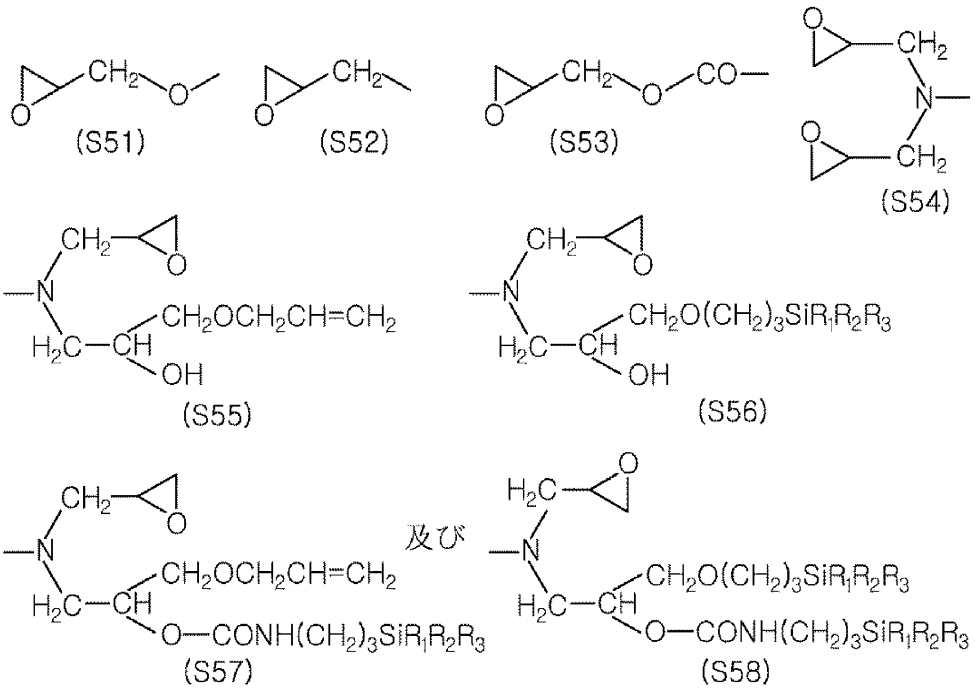


(S37)　　(S38)

［化学式Ｓ３］

（化学式Ｓ３１～Ｓ３８において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

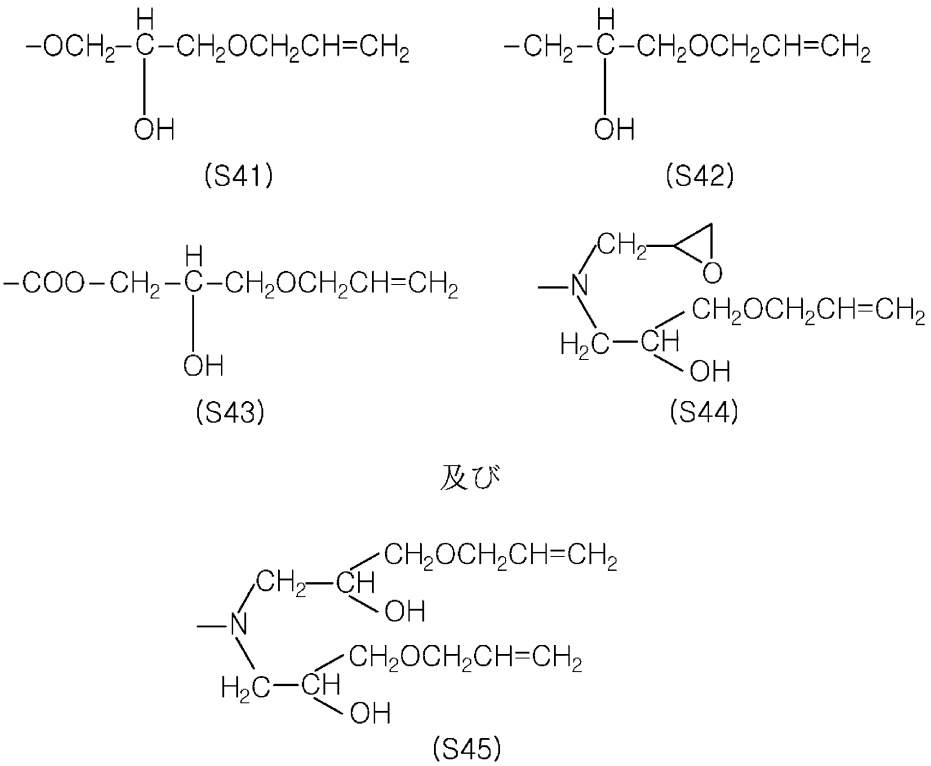
【化１４】



［化学式Ｓ５（３）］

（但し、化学式Ｓ５６～Ｓ５８において、前記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

【化１５】



［化学式Ｓ４］

【請求項３】

出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物とアリルアルコールを塩基

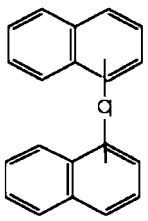
及び任意の溶媒の存在下で反応させて中間生成物を形成する第１段階と、

前記中間生成物と下記化学式Ｂ１の化合物を塩基及び任意の溶媒の存在下で反応させて下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコアに下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５５及びＳ５７からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、並びに下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有するエポキシ化合物を形成する第２段階とを含み、

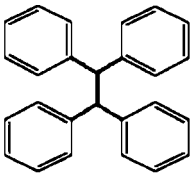
出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物は、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５４からなる群より選択される少なくとも３つのエポキシ基を有する、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

【化１６】

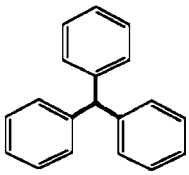
(A`)



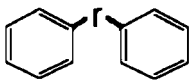
(B`)



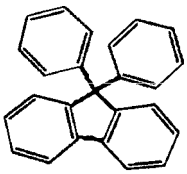
(C`)



(D`)

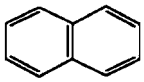


(H`)

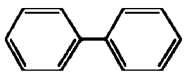


(E`)

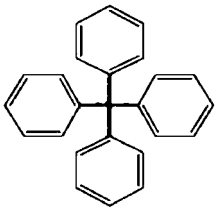
(F`)



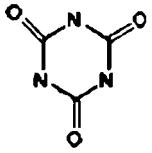
(G`)



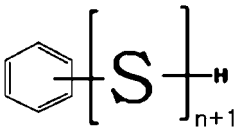
(I`)



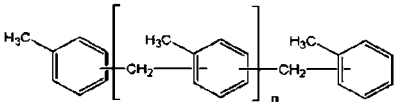
(J`)



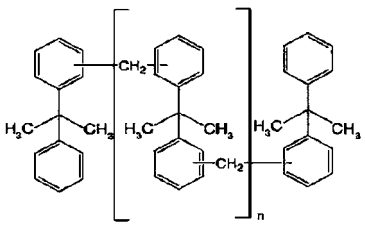
(K`)



(L`)

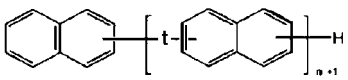


(M`)



(N`)

及び



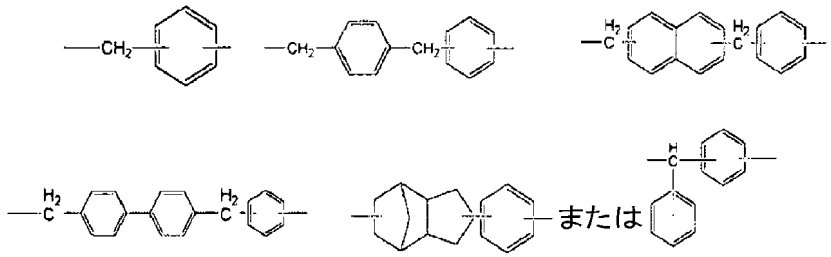
［化学式Ａ’～Ｎ’］

（化学式Ａ’において、－ｑ－は－CH_2－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、または－Ｓ－であり、

化学式Ｋ’において、ｓは

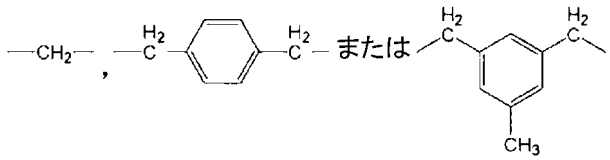
【化１７】



であり、

化学式Ｎ’において、ｔは

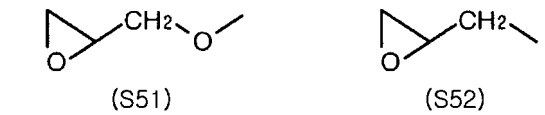
【化１８】

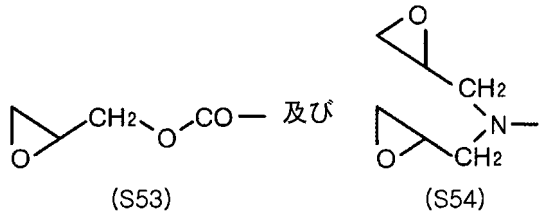


であり、

化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）

【化１９】





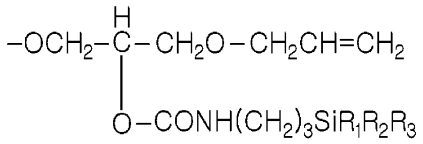
［化学式Ｓ５（０）］

【化２０】

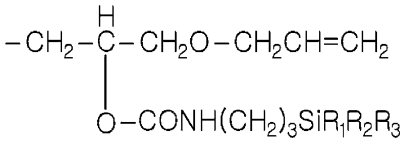
ＯＣＮ（ＣＨ$_2$）$_3$ＳｉＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$…［化学式Ｂ１］

（前記化学式Ｂ１において、前記Ｒ$_1$～Ｒ$_3$のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

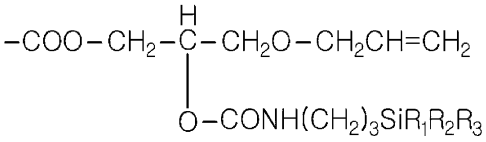
【化２１】



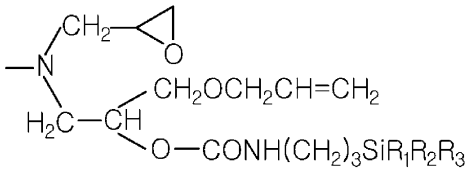
(S11)



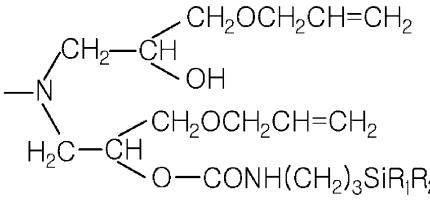
(S12)



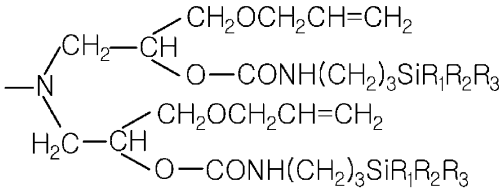
(S13)



(S14)



及び

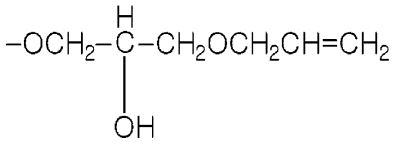


(S15)　　(S16)

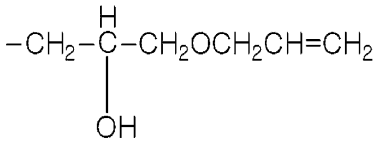
［化学式Ｓ１］

（化学式Ｓ１１～Ｓ１６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

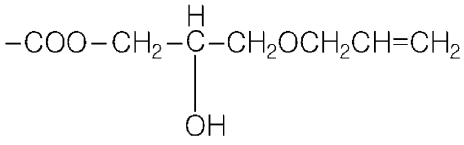
【化２２】



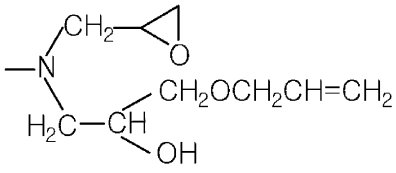
(S41)



(S42)

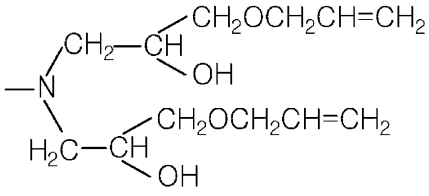


(S43)



(S44)

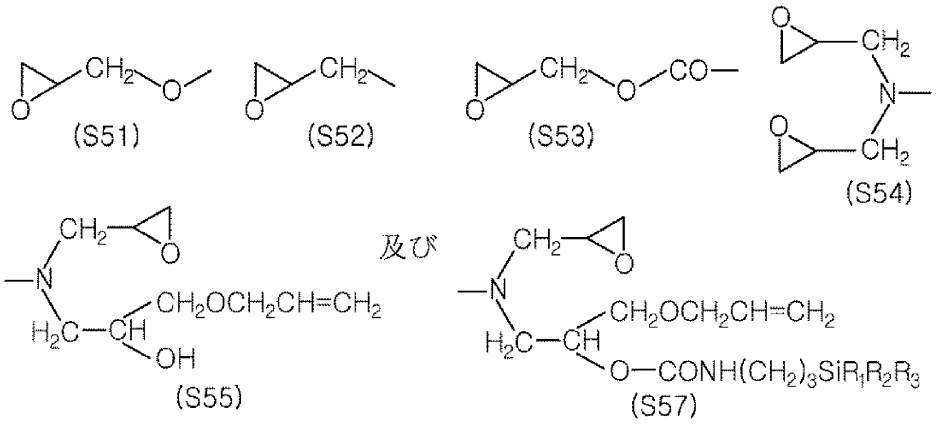
及び



(S45)

［化学式Ｓ４］

【化２３】



［化学式Ｓ５（２－１）］

（前記化学式Ｓ５７において、前記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【請求項４】

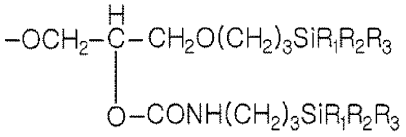
前記第２段階で形成されたエポキシ化合物と下記化学式Ｂ２の化合物を金属触媒及び任意の溶媒の存在下で反応させて、前記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコアに前記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、並びに下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有するエポキシ化合物を形成する任意の第３段階をさらに含む、請求項３に記載のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

【化２４】

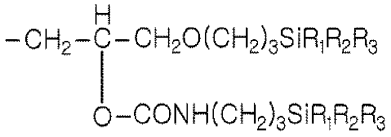
$HSiR_1R_2R_3$…［化学式Ｂ２］

（前記化学式Ｂ２において、前記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

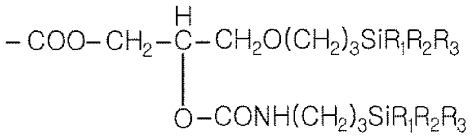
【化２５】



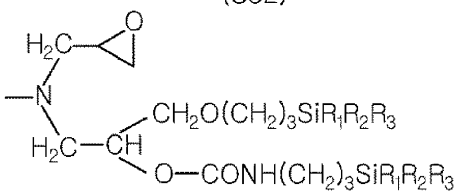
(S31)



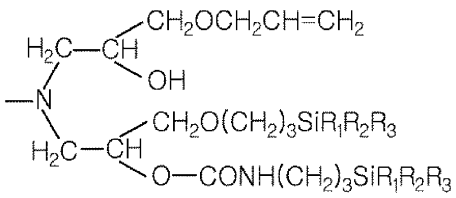
(S32)



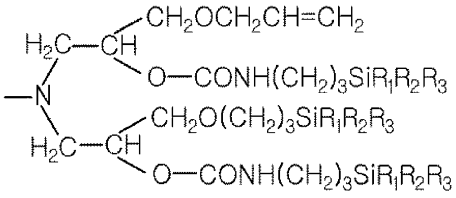
(S33)



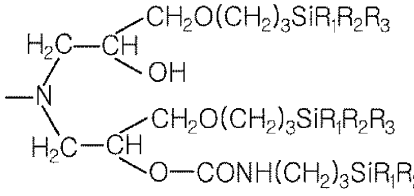
(S34)



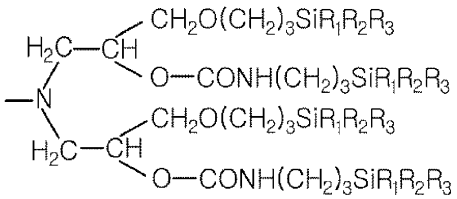
(S35)



(S36)



及び

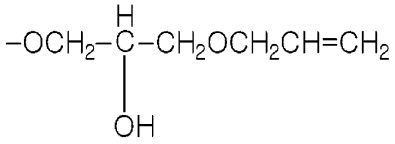


(S37) (S38)

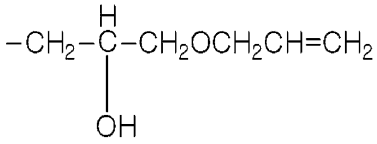
［化学式Ｓ３］

（化学式Ｓ３１～Ｓ３８において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

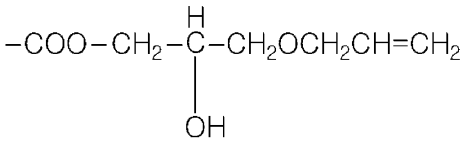
【化２６】



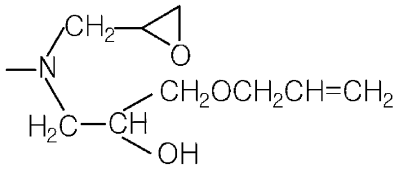
(S41)



(S42)

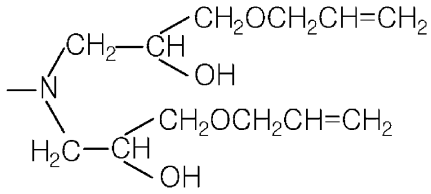


(S43)



(S44)

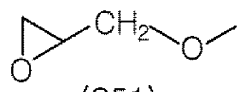
及び



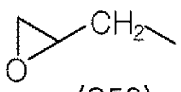
(S45)

［化学式Ｓ４］

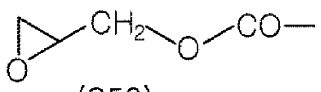
【化２７】



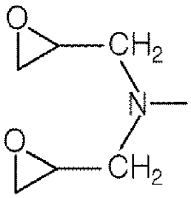
(S51)



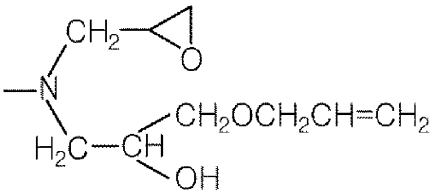
(S52)



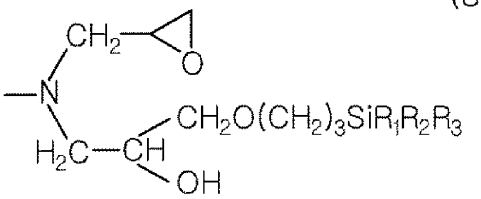
(S53)



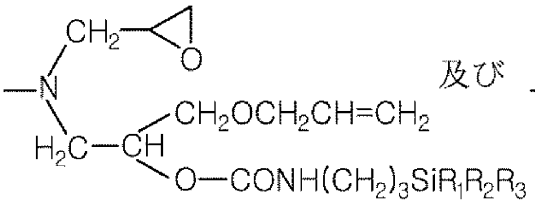
(S54)



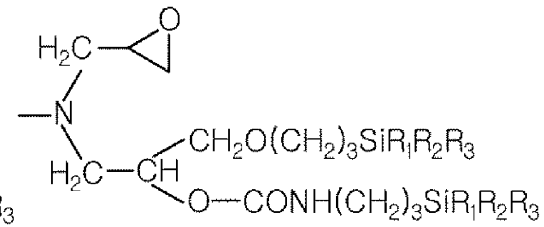
(S55)



(S56)



及び



(S57)　　(S58)

［化学式Ｓ５（３－１）］

（前記化学式Ｓ５６～Ｓ５８において、前記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

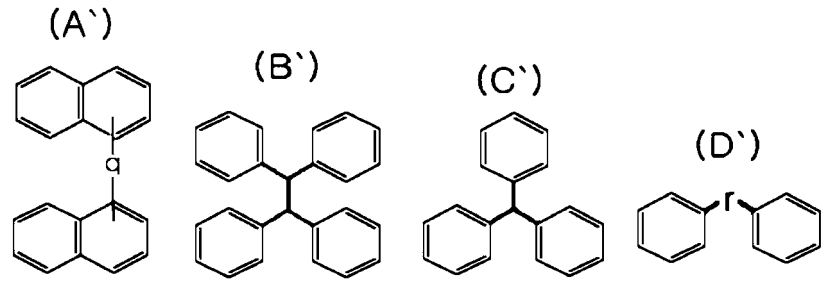
【請求項５】

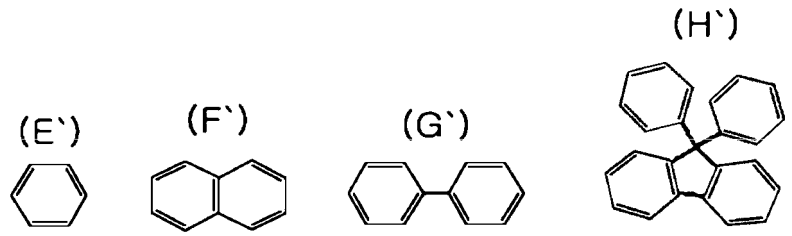
出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物とアリルアルコールを塩基及び任意の溶媒の存在下で反応させて中間生成物を形成する第１段階と、

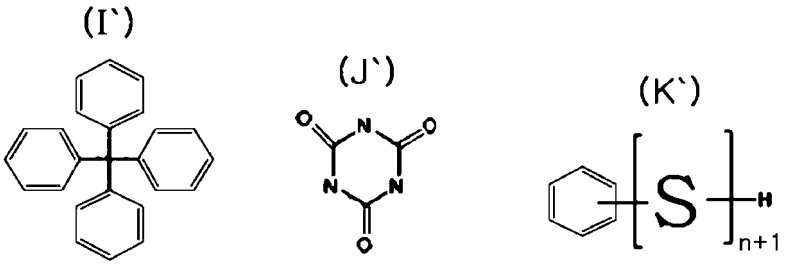
前記中間生成物と下記化学式Ｂ２の化合物を金属触媒及び任意の溶媒の存在下で反応させて、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコアに下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５６からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、並びに下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有するエポキシ化合物を形成する第２段階とを含み、

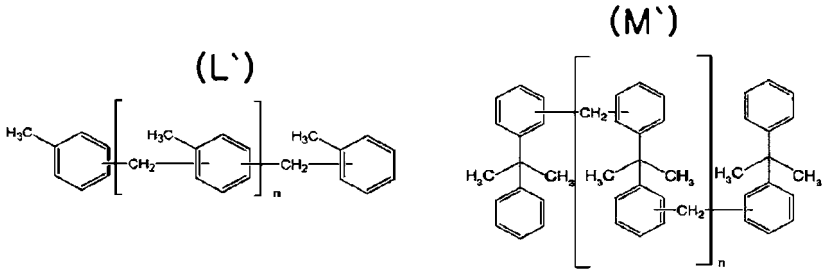
出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物は、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５４からなる群より選択される少なくとも３つのエポキシ基を有する、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

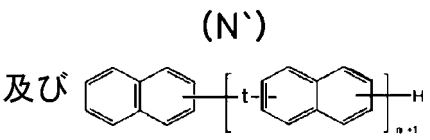
【化２８】







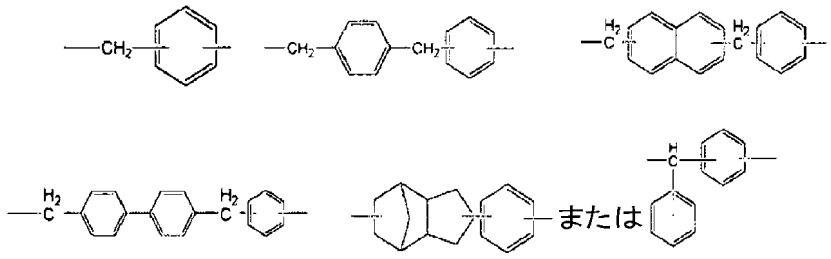




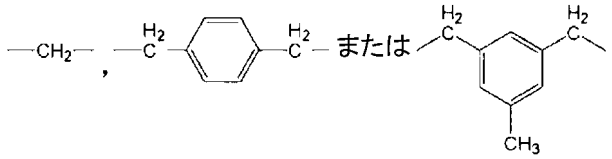
［化学式Ａ’～Ｎ’］

（化学式Ａ’において、－ｑ－は－CH_2－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａ

ｇｅ）であり、
化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、または－Ｓ－であり、
化学式Ｋ’において、ｓは
【化２９】



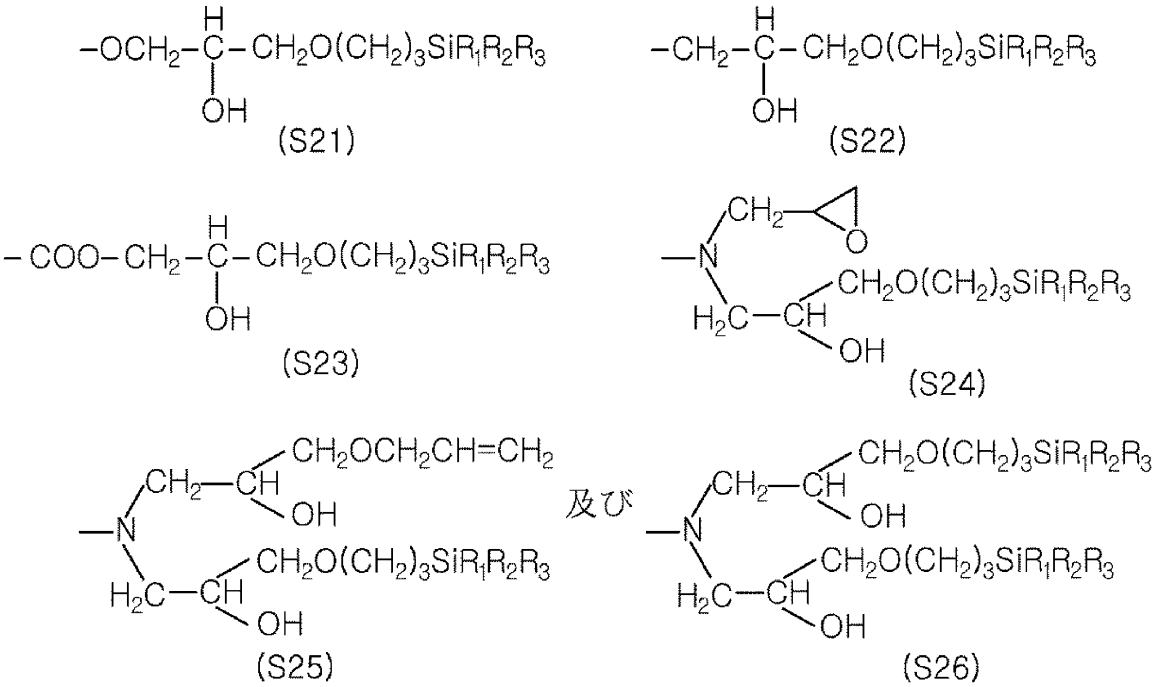
であり、
化学式Ｎ’において、ｔは
【化３０】



であり、
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）
【化３１】

ＨＳｉＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$…［化学式Ｂ２］

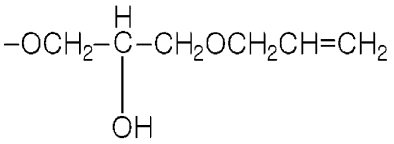
（前記化学式Ｂ２において、前記Ｒ$_1$～Ｒ$_3$のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）
【化３２】



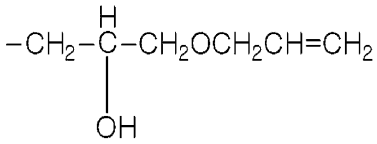
［化学式Ｓ２］

（化学式Ｓ２１～Ｓ２６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

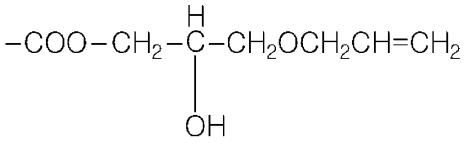
【化３３】



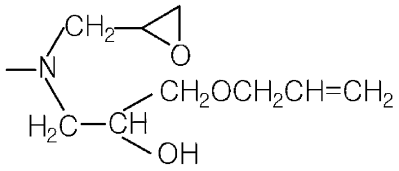
(S41)



(S42)

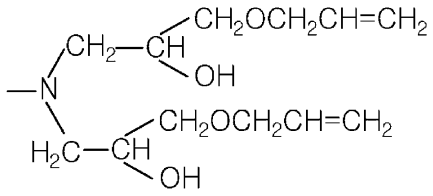


(S43)



(S44)

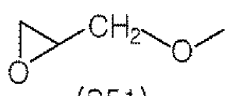
及び



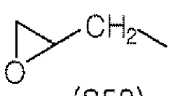
(S45)

［化学式Ｓ４］

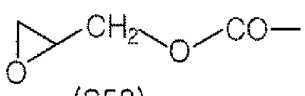
【化３４】



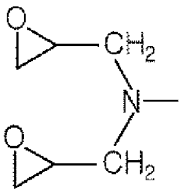
(S51)



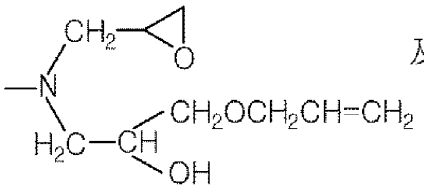
(S52)



(S53)

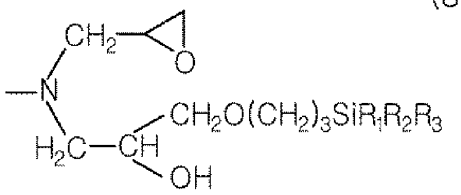


(S54)



(S55)

及び



(S56)

［化学式Ｓ５（２－２）］

（前記化学式Ｓ５６において、前記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【請求項６】

前記第２段階で形成されたエポキシ化合物と下記化学式Ｂ１の化合物を塩基及び任意の溶媒の存在下で反応させて、前記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコアに前記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び下記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群

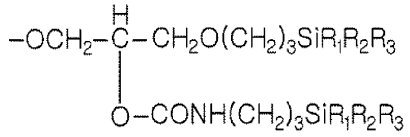
より選択される少なくとも２つのエポキシ基、並びに下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有するアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物を形成する任意の第３段階をさらに含む、請求項５に記載のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

【化３５】

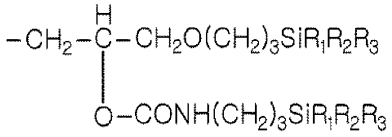
$OCN(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$…［化学式Ｂ１］

（前記化学式Ｂ１において、前記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

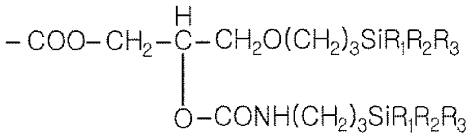
【化３６】



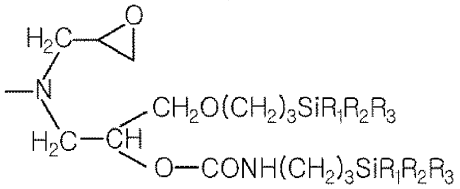
(S31)



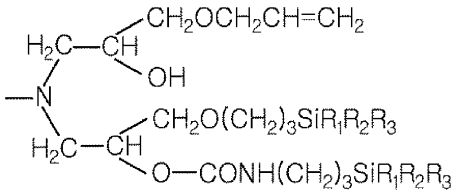
(S32)



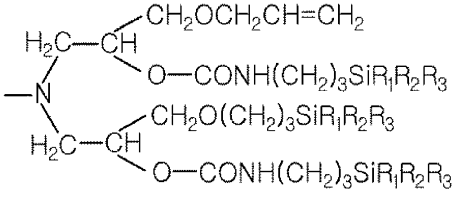
(S33)



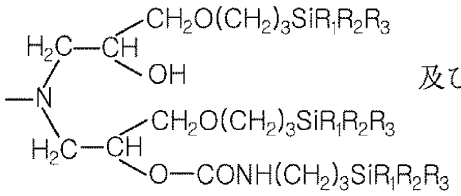
(S34)



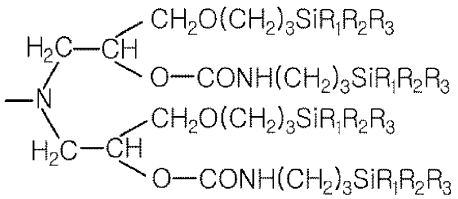
(S35)



(S36)



及び

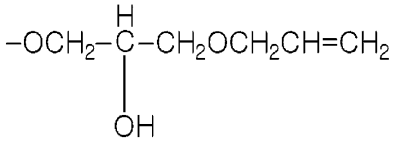


(S37) (S38)

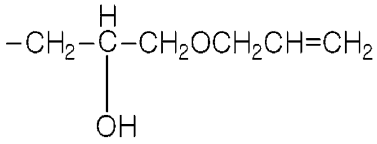
［化学式Ｓ３］

（化学式Ｓ３１～Ｓ３８において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

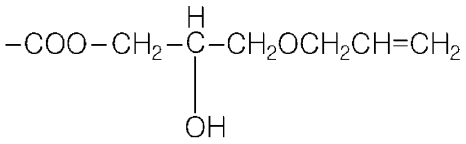
【化３７】



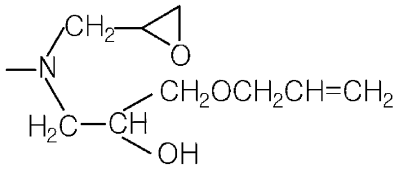
(S41)



(S42)

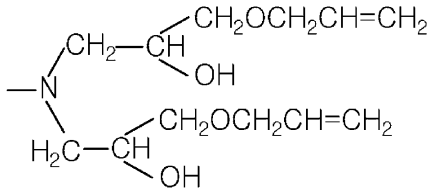


(S43)



(S44)

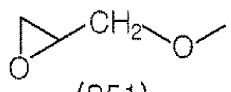
及び



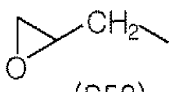
(S45)

［化学式Ｓ４］

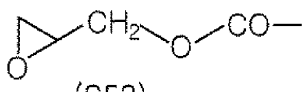
【化３８】



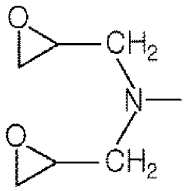
(S51)



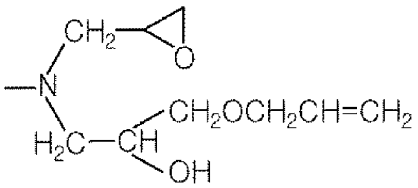
(S52)



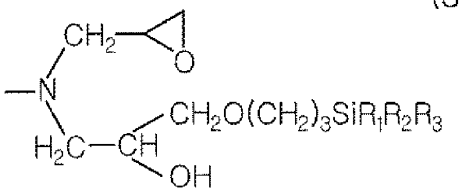
(S53)



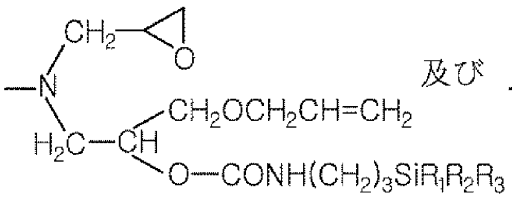
(S54)



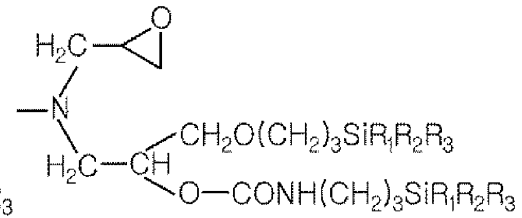
(S55)



(S56)



及び



(S57) (S58)

［化学式Ｓ５（３－２）］

（前記化学式Ｓ５６～Ｓ５８において、前記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【請求項７】

請求項１または２に記載のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物を含む、エポキシ組成物。
【請求項８】
請求項７に記載のエポキシ組成物の硬化物。
【請求項９】
ガラス転移温度が１００℃より高いか、又はガラス転移温度を示さない、請求項８に記載のエポキシ組成物の硬化物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複合体で優れた耐熱特性及び／又は硬化物で優れた難燃性を示すアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物（以下、「アルコキシシリル系エポキシ化合物」という）、その製造方法、それを含む組成物と硬化物及びその用途に関する。より詳細には、本発明は、複合体で優れた耐熱特性、具体的には、低熱膨張係数（ＣＴＥ、Ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ　ｏｆ　Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｅｘｐａｎｓｉｏｎ）と高いガラス転移温度の上昇効果（これは、ガラス転移温度を示さないＴｇレスを含む）及び／又は硬化物で優れた難燃性を示し、別途のシランカップリング剤を必要としないアルコキシシリル系エポキシ化合物、その製造方法、それを含む組成物、硬化物及びその用途に関する。また、上記アルコキシシリル系エポキシ化合物の製造中に得られる中間生成物であるヒドロキシ基及びアリル基を有するエポキシ化合物が提供される。
【背景技術】
【０００２】
高分子材料、具体的には、エポキシ樹脂の熱膨張係数は約５０～８０ｐｐｍ／℃で、無機粒子であるセラミック材料及び金属材料の熱膨張係数（例えば、シリコンの熱膨張係数は３～５ｐｐｍ／℃で、銅の熱膨張係数は１７ｐｐｍ／℃である。）に比べて熱膨張係数の値が数倍～数十倍程度と非常に大きい。従って、半導体、ディスプレイ分野などにおいて、高分子材料が無機材料または金属材料と共に用いられる場合、高分子材料と無機材料または金属材料の異なる熱膨張係数により高分子材料の物性及び加工性が著しく制限される。また、シリコンウエハと高分子基板が隣接する半導体パッケージなどの場合やガスバリア特性を付与するために無機遮断膜を高分子フィルム上にコーティングする場合には、工程及び／又は使用温度変化時の構成成分間の著しい熱膨張係数の差（ＣＴＥ－ｍｉｓｍａｔｃｈ）により無機層のクラック発生、基板の曲げ発生、コーティング層の剥離（ｐｅｅｌｉｎｇ－ｏｆｆ）、基板割れなどの製品不良が発生する。
【０００３】
このような高分子材料の大きいＣＴＥ及びそれによる高分子材料の寸法変化（ｄｉｍｅｎｓｉｏｎａｌ　ｃｈａｎｇｅ）により、次世代半導体基板、ＰＣＢ（ｐｒｉｎｔｅｄ　ｃｉｒｃｕｉｔ　ｂｏａｒｄ）、パッケージング（ｐａｃｋａｇｉｎｇ）、ＯＴＦＴ（Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）、可撓性ディスプレイ基板（ｆｌｅｘｉｂｌｅ　ｄｉｓｐｌａｙ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ）などの技術開発が制限される。具体的には、現在、半導体及びＰＣＢ分野では、金属／セラミック材料に比べて非常に高いＣＴＥを有する高分子材料のために、高集積化、高微細化、フレキシブル化、高性能化などが求められる次世代部品の設計、加工性及び信頼性の確保が困難である。言い換えると、部品工程温度での高分子材料の高い熱膨張特性により、部品を製造する際に不良が発生するだけでなく、工程が制限され、部品の設計、加工性及び信頼性の確保が困難である。従って、電子部品の加工性及び信頼性を確保するために、高分子材料の改善された熱膨張特性、即ち、寸法安定性が求められる。
【０００４】
今までは、高分子材料、例えば、エポキシ樹脂の熱膨張特性を改善（即ち、小さい熱膨張係数）するために、通常、（１）エポキシ樹脂を無機粒子（無機充填剤）及び／又はファブリック（ｆａｂｒｉｃ）と複合化したり、（２）新しい高分子合成法でＣＴＥが減少

した新たなエポキシ樹脂を設計する方法が用いられてきた。

【０００５】

熱膨張特性を改善するために、エポキシ化合物と充填剤としての無機粒子を複合化する場合は、約２～３０μｍの大きさのシリカ無機粒子を多量使用しないと、ＣＴＥの減少効果が得られない。しかし、多量の無機粒子を充填することにより、加工性及び部品の物性が低下するという問題が伴う。即ち、多量の無機粒子による流動性減少及び谷間充填時のボイド形成などが問題となる。また、無機粒子を添加することで、材料の粘度が急激に増加する。さらに、半導体構造の微細化により無機粒子のサイズが減少する傾向にあるが、１μｍ以下の充填剤を使用すると、流動性低下（粘度増加）問題が遥かにひどくなる。そして、平均粒径の大きい無機粒子を使用すると、樹脂と無機粒子を含む組成物の適用部位に充填されない頻度が高くなる。一方、有機樹脂と充填剤としての繊維を含む組成物を使用する場合も、ＣＴＥは大幅に減少するが、シリコンチップなどに比べて依然として高いＣＴＥを示す。

【０００６】

上記したように、現在のエポキシ樹脂の複合化技術の限界により、次世代半導体基板及びＰＣＢなどの高集積された高性能電子部品の製造が制限される。従って、従来の熱硬化性高分子複合体の高いＣＴＥとそれによる耐熱特性及び加工性不足などの問題を改善するための改善された熱膨張特性、即ち、低いＣＴＥ及び高いガラス転移温度特性だけでなく、硬化度に優れたエポキシ複合体の開発が求められる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の一実施形態によると、複合体で向上した耐熱特性、具体的には、低いＣＴＥと高いガラス転移温度特性及び／又は硬化物で優れた難燃性を示すアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物が提供される。

【０００８】

本発明の他の実施形態によると、複合体で向上した耐熱特性、具体的には、低いＣＴＥと高いガラス転移温度特性及び／又は硬化物で優れた難燃性を示すアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【０００９】

本発明のさらに他の実施形態によると、複合体で向上した耐熱特性、具体的には、低いＣＴＥと高いガラス転移温度特性及び／又は硬化物で優れた難燃性を示すアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物を含むエポキシ組成物が提供される。

【００１０】

さらに、本発明のさらに他の実施形態によると、複合体で向上した耐熱特性、具体的には、低いＣＴＥと高いガラス転移温度特性及び／又は硬化物で優れた難燃性を示す本発明の一実施形態によるエポキシ組成物を含む硬化物が提供される。

【００１１】

また、本発明の他の実施形態によると、本発明の一実施形態によるエポキシ組成物の用途が提供される。

【００１２】

また、本発明のさらに他の実施形態によると、ヒドロキシ基及びアリル基を有するエポキシ化合物が提供される。

【課題を解決するための手段】

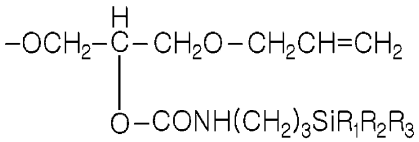
【００１３】

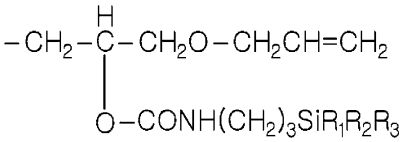
第１見地によると、コアに（１）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択されるか、（２）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択されるか、（３）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択されるか、または（４）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、並びに少なくとも２つのエ

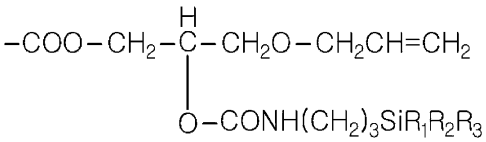
ポキシ基を有する、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物が提供される。

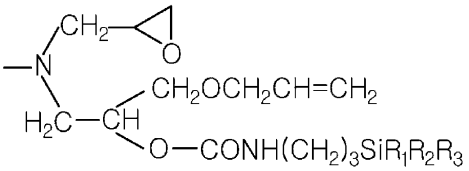
【００１４】

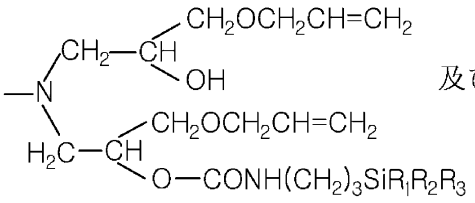
【化３９】

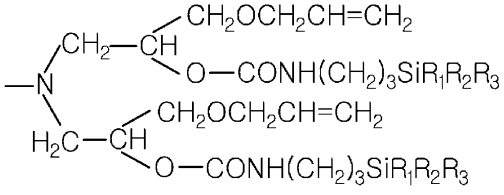

(S11)


(S12)


(S13)


(S14)


及び

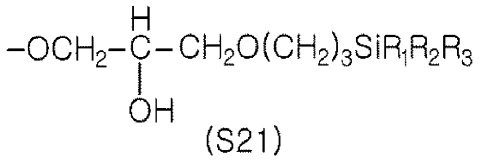

(S16)

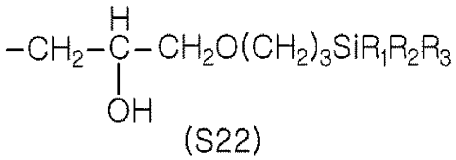
［化学式Ｓ１］

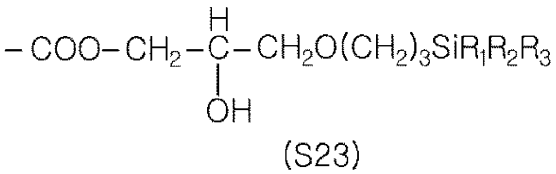
（化学式Ｓ１１～Ｓ１６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

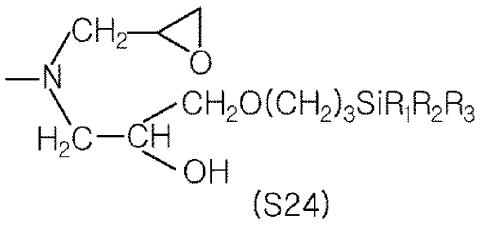
【００１５】

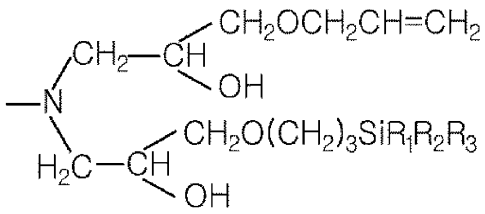
【化４０】

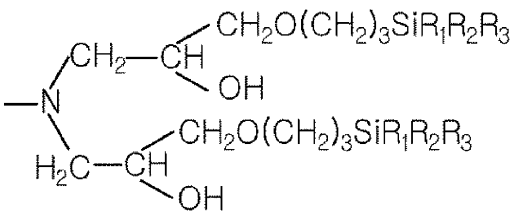

(S21)


(S22)


(S23)


(S24)


及び

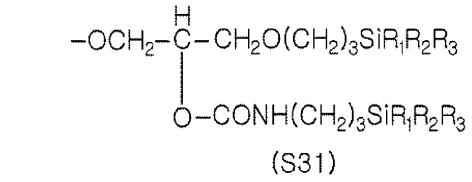

(S26)

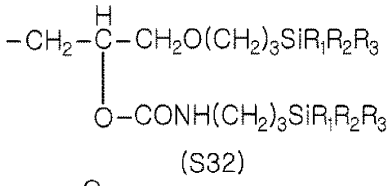
［化学式Ｓ２］

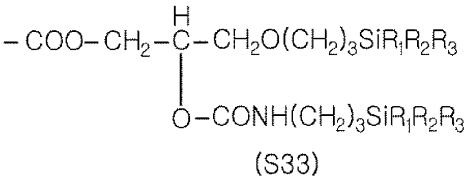
（化学式Ｓ２１～Ｓ２６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

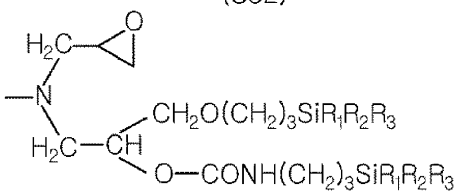
【００１６】

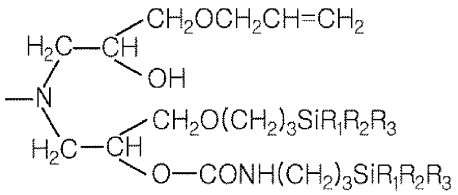
【化４１】

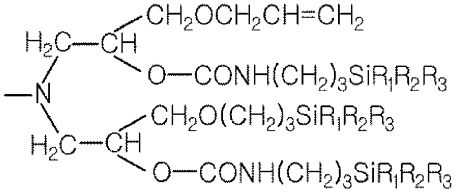

(S31)

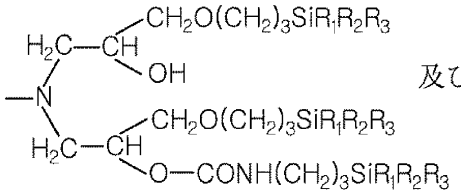

(S32)

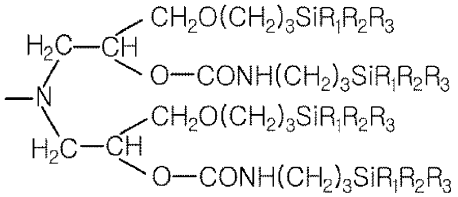

(S33)


(S34)


(S35)


(S36)


及び


(S38)

(S37)

［化学式Ｓ３］

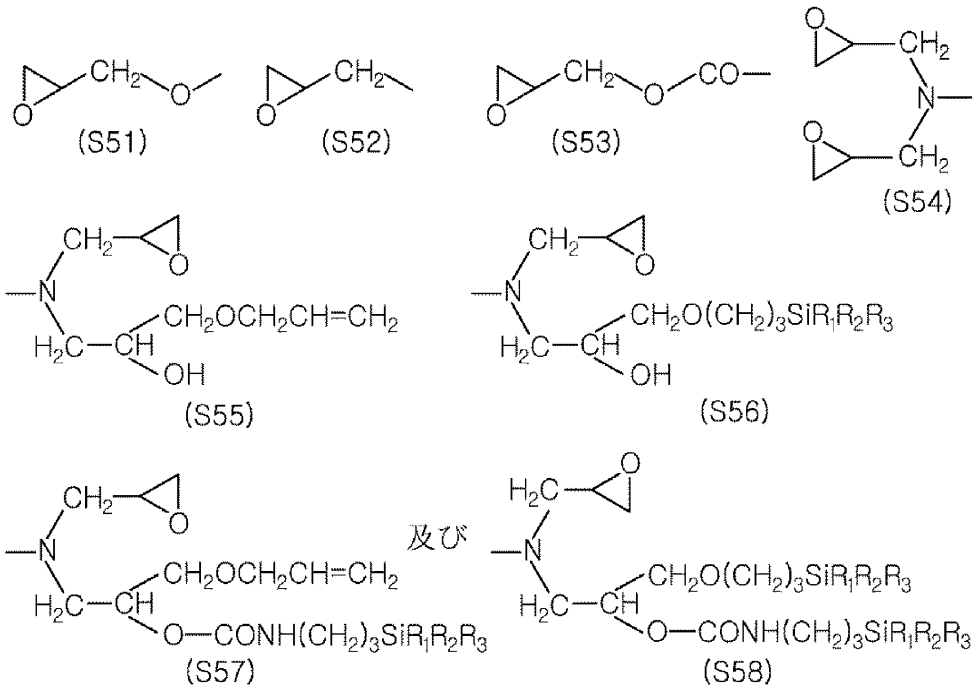
（化学式Ｓ３１～Ｓ３８において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

【００１７】

第２見地によると、第１見地において、上記エポキシ基は下記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群より独立して選択される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物が提供される。

【００１８】

【化４２】



［化学式Ｓ５（３）］

（但し、化学式Ｓ５６～Ｓ５８において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。）

【００１９】

第３見地によると、第１見地または第２見地において、上記エポキシ化合物は、コアがビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビフェニル、ナフタレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、１，１，２，２－テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、シクロ脂肪族、またはノボラックユニットである、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物が提供される。

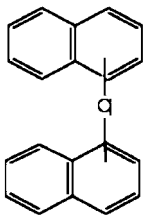
【００２０】

第４見地によると、第３見地において、上記コアは下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つであるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物が提供される。

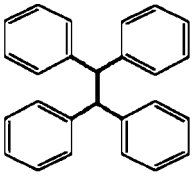
【００２１】

【化５】

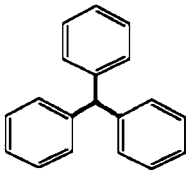
(A`)



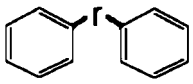
(B`)



(C`)

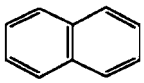


(D`)

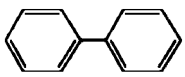


(E`)

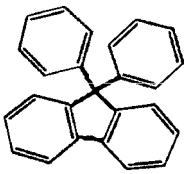
(F`)



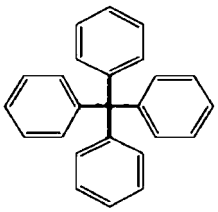
(G`)



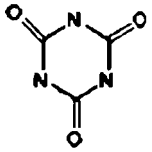
(H`)



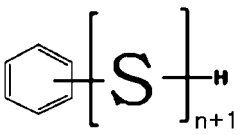
(I`)



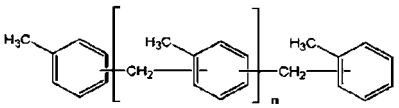
(J`)



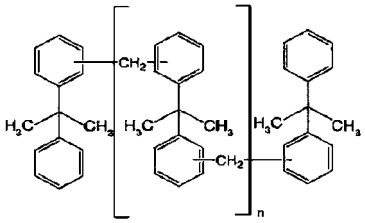
(K`)



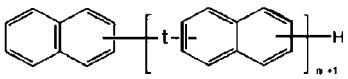
(L`)



(M`)



(N`)

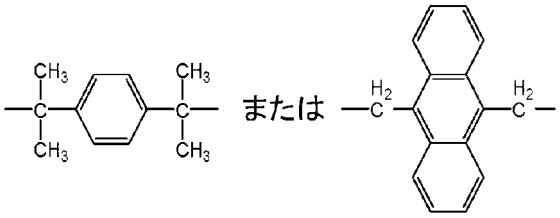
及び 

［化学式Ａ’～～Ｎ’］

（化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、

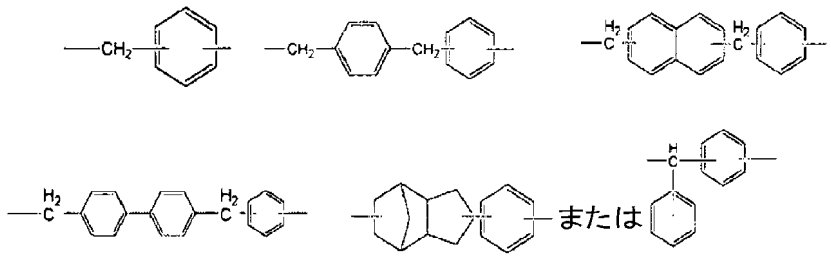
【化６】



であり、

化学式Ｋ’において、ｓは

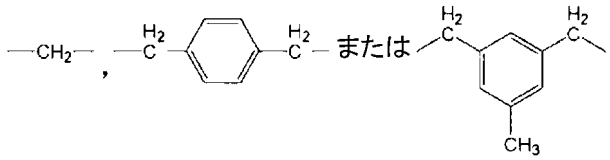
【化７】



であり、

化学式Ｎ’において、ｔは

【化８】



であり、

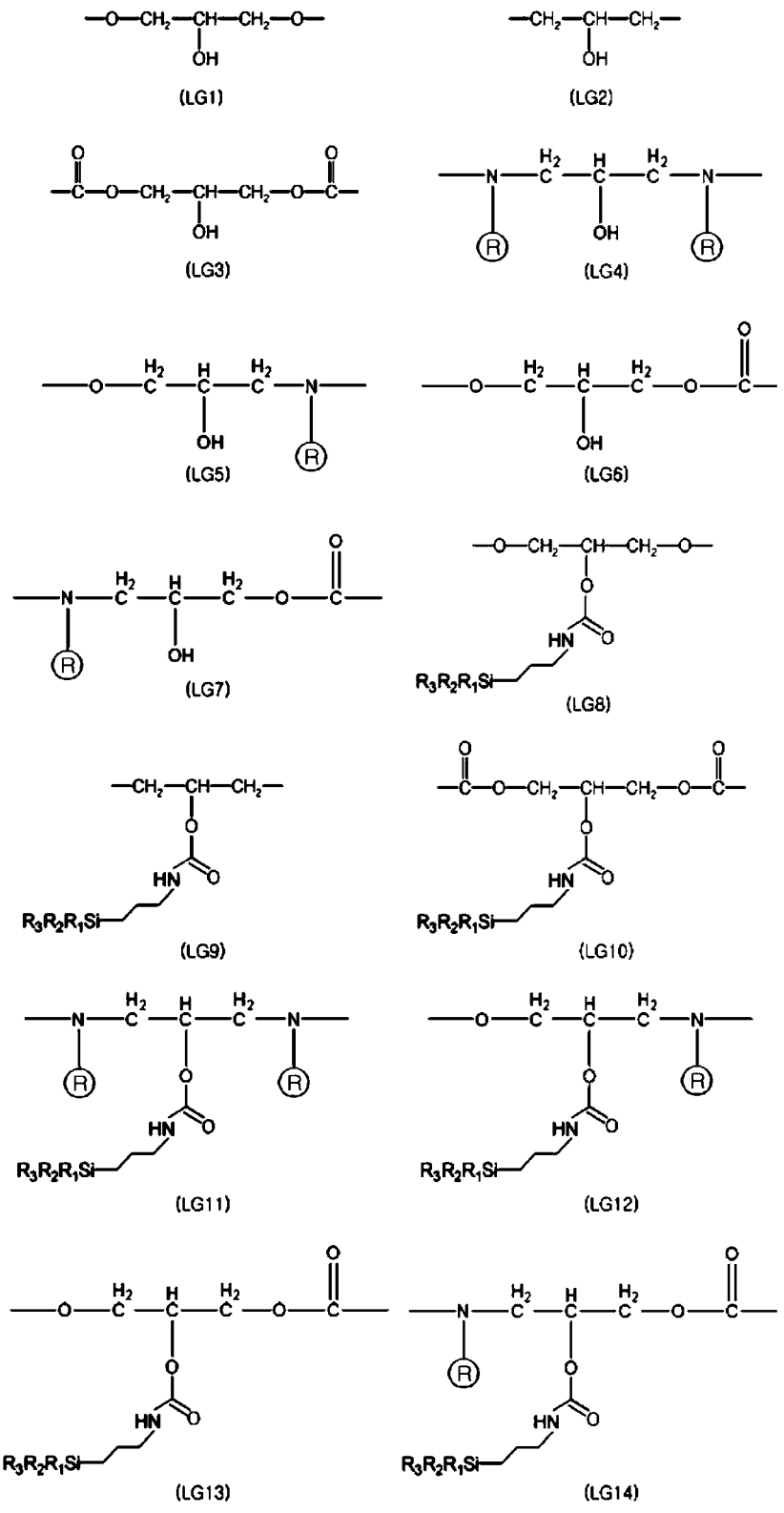
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数で、好ましくは１～１０００の整数である。）

【００２２】

第５見地によると、第４見地において、上記化学式Ａ’～Ｊ’からなる群より選択されるコアが２以上の場合には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より独立して選択される連結基により連結され、上記化学式Ｊ’のコアは下記化学式ＬＧ２及びＬＧ９からなる群より独立して選択される連結基により連結される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物が提供される。

【００２３】

【化９】



［化学式６（２）］

（化学式ＬＧ８～ＬＧ１４において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であり、

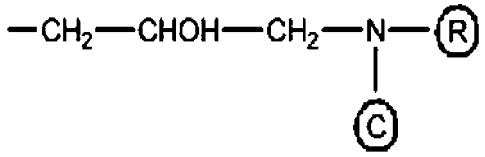
上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５、ＬＧ７、ＬＧ１１、ＬＧ１２及びＬＧ１４における

【化１０】

Ⓡ（以下、［Ｒ］とも記載する）

は、水素原子、グリシジル基または

【化１１】



であり、

ここで、

【化１２】

Ⓒ（以下、［Ｃ］とも記載する）

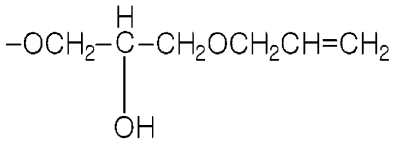
は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。）

【００２４】

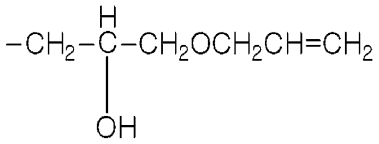
第６見地によると、第１見地から第５見地の何れか１つの見地において、上記アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる化学式Ｓ４の群より選択される置換基をさらに含む、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物が提供される。

【００２５】

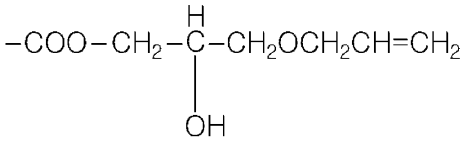
【化４３】



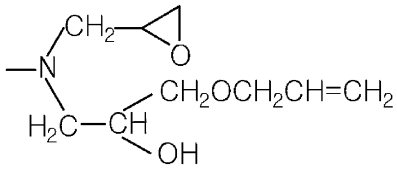
(S41)



(S42)

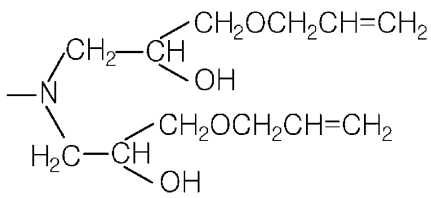


(S43)



(S44)

及び



(S45)

［化学式Ｓ４］

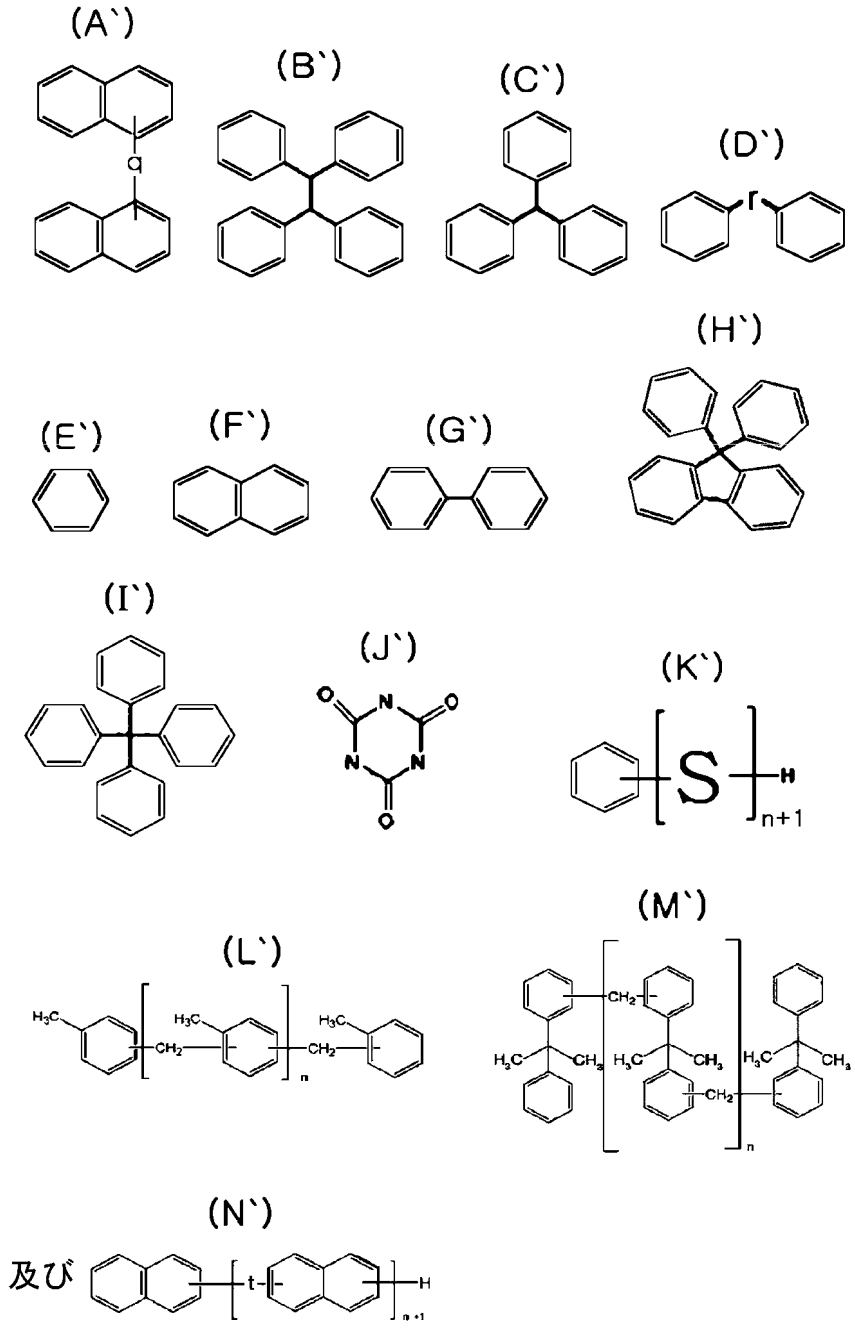
【００２６】

第７見地によると、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる化学式Ｓ４の群より選択される少なくとも１つの置換基、及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５５からなる化学式Ｓ５（１）の群より選択される少なくとも

２つのエポキシ基を有し、下記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、下記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ７からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２連結基により連結される、ヒドロキシ基及びアルキル基を有するエポキシ化合物が提供される。

【００２７】

【化１４】

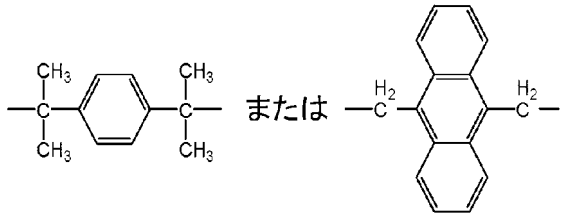


［化学式Ａ’～Ｎ’］

（化学式Ａ’において、－ｑ－は－CH_2－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（CH_3）$_2$－、－CH_2－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－SO_2－、－Ｓ－、

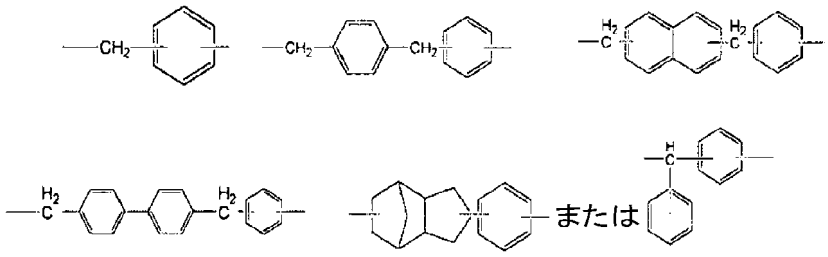
【化１５】



であり、

化学式Ｋ’において、ｓは

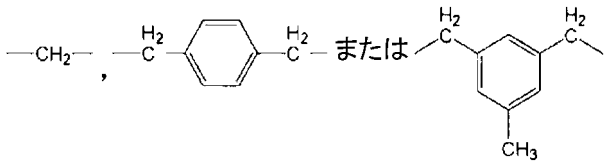
【化１６】



であり、

化学式Ｎ’において、ｔは

【化１７】

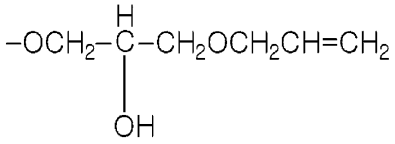


であり、

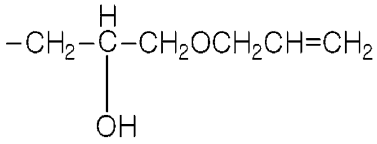
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）

【００２８】

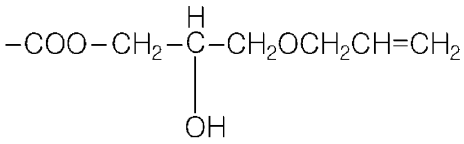
【化４４】



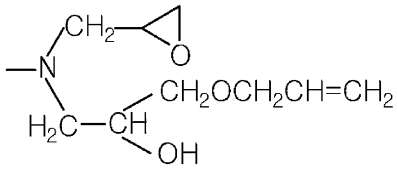
(S41)



(S42)

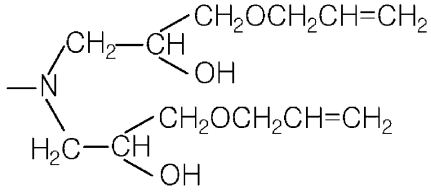


(S43)



(S44)

及び

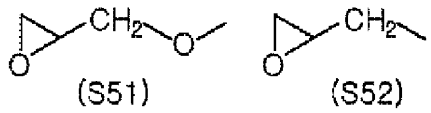


(S45)

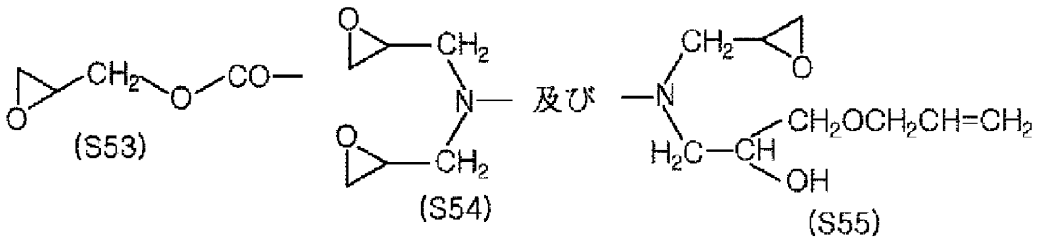
［化学式Ｓ４］

【００２９】

【化４５】



(S51) (S52)

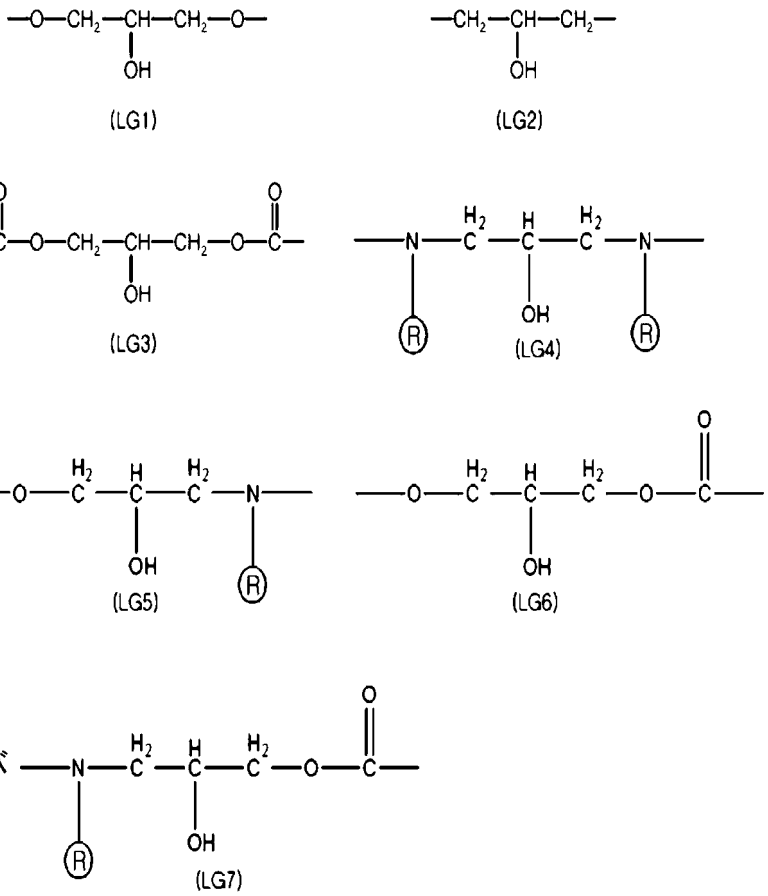


(S53) (S54) 及び (S55)

［化学式Ｓ５（１）］

【００３０】

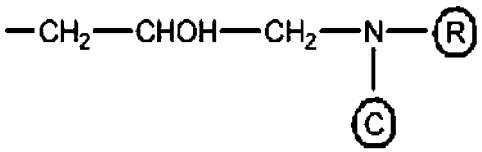
【化２０】



［化学式６（１）］

（上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５及びＬＧ７における［Ｒ］は水素原子、グリシジル基または

【化２１】



であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。）

【００３１】

第８見地によると、出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物とアリルアルコールを塩基及び任意の溶媒の存在下で反応させて中間生成物を形成する第１段階と、上記中間生成物と下記化学式Ｂ１の化合物を塩基及び任意の溶媒の存在下で反応させて下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択される少なくとも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エポキシ化合物を形成する第２段階と、を含む、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

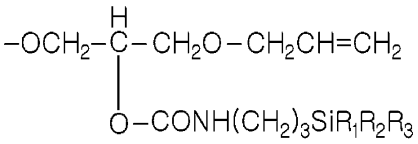
【００３２】

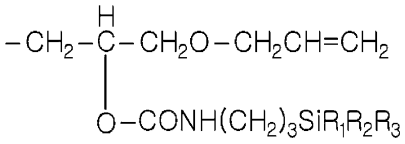
【化２２】

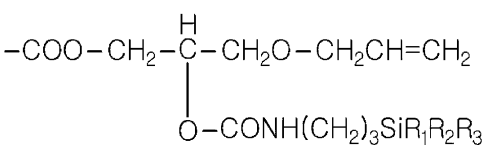
$OCN(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$…［化学式Ｂ１］

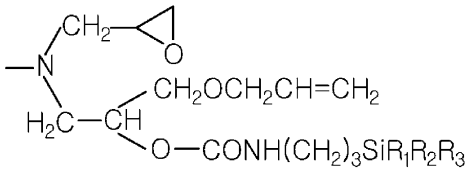
（上記化学式Ｂ１において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

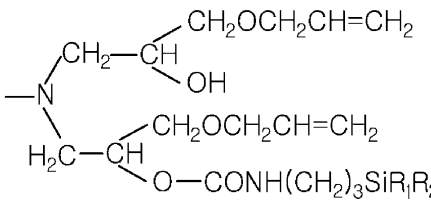
【００３３】
【化４６】

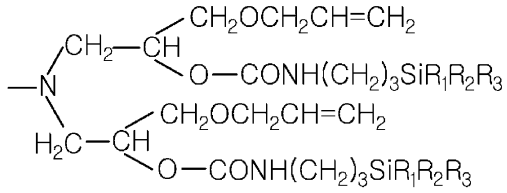

(S11)


(S12)


(S13)


(S14)


及び


(S15) (S16)

［化学式Ｓ１］

（化学式Ｓ１１～Ｓ１６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００３４】

第９見地によると、第８見地において、上記第２段階で形成されたエポキシ化合物と下記化学式Ｂ２の化合物を金属触媒及び任意の溶媒の存在下で反応させて、コアに上記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、並びに少なくとも２つのエポキシ基を有するエポキシ化合物を形成する任意の第３段階をさらに含むアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

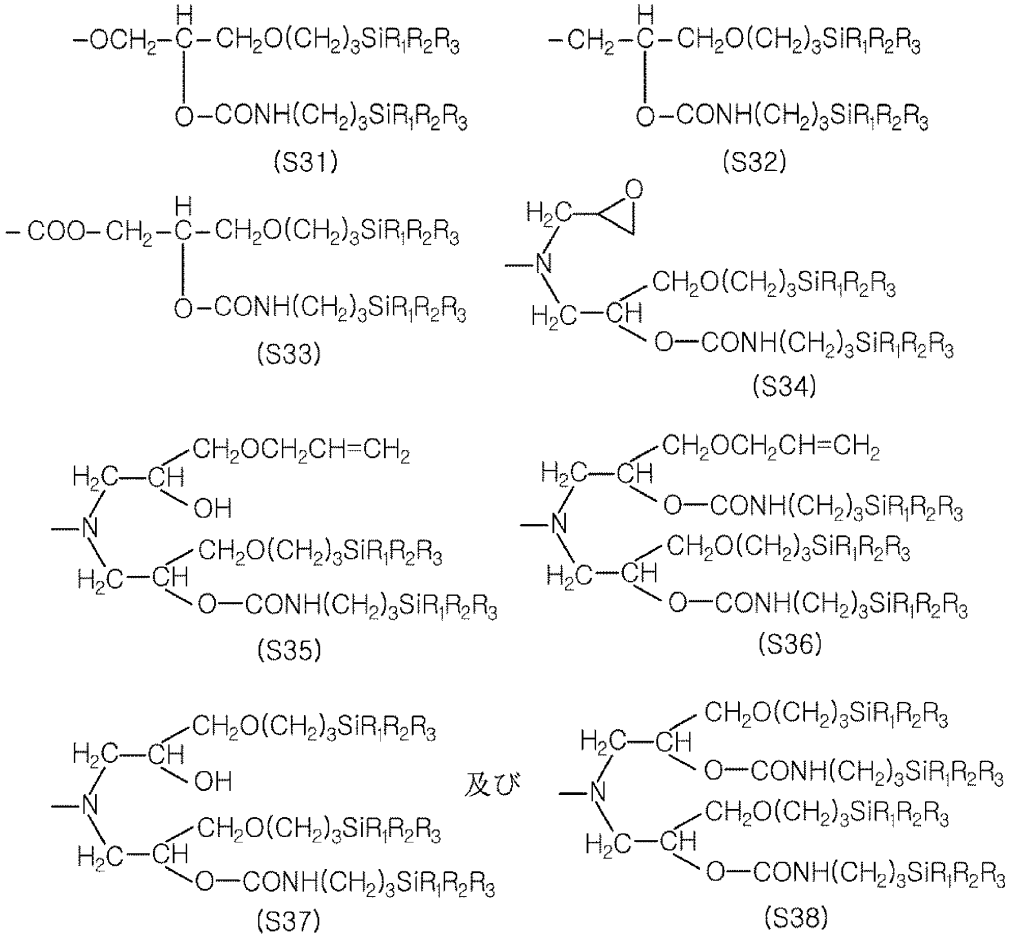
【００３５】
【化２４】

$HSiR_1R_2R_3$…［化学式Ｂ２］

（上記化学式Ｂ２において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００３６】

【化４７】



［化学式Ｓ３］

（化学式Ｓ３１～Ｓ３８において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００３７】

第１０見地によると、出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物とアリルアルコールを塩基及び任意の溶媒の存在下で反応させて中間生成物を形成する第１段階と、上記中間生成物と下記化学式Ｂ２の化合物を金属触媒及び任意の溶媒の存在下で反応させて、コアに下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択される少なくとも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エポキシ化合物を形成する第２段階と、を含む、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００３８】

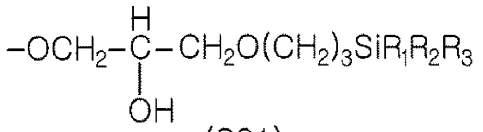
【化２６】

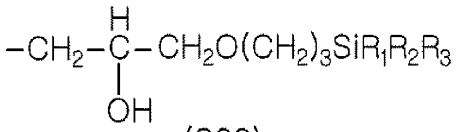
$HSiR_1R_2R_3$…［化学式Ｂ２］

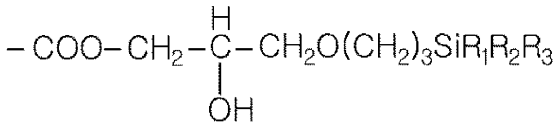
（上記化学式Ｂ２において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

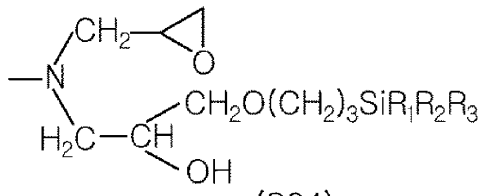
【００３９】

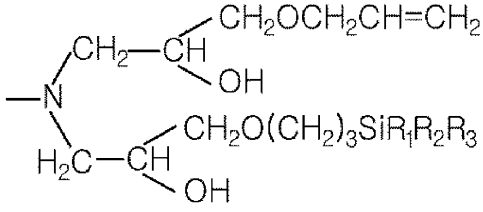
【化４８】

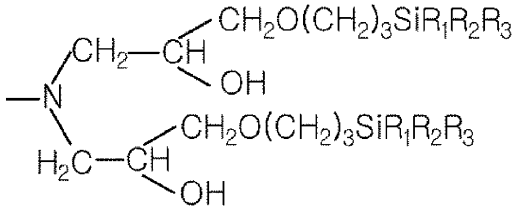

(S21)


(S22)


(S23)


(S24)


及び


(S25) (S26)

［化学式Ｓ２］

（化学式Ｓ２１～Ｓ２６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００４０】

第１１見地によると、第１０見地において、上記第２段階で形成されたエポキシ化合物と下記化学式Ｂ１の化合物を塩基及び任意の溶媒の存在下で反応させて、コアに上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び下記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、並びに少なくとも２つのエポキシ基を有するアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物を形成する任意の第３段階をさらに含む、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００４１】

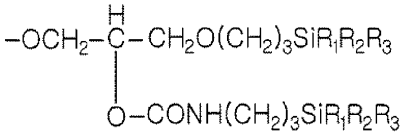
【化２８】

$OCN(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$…［化学式Ｂ１］

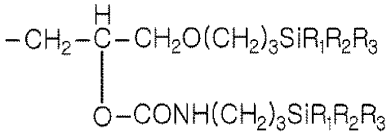
（上記化学式Ｂ１において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００４２】

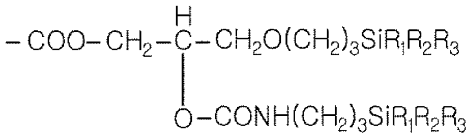
【化４９】



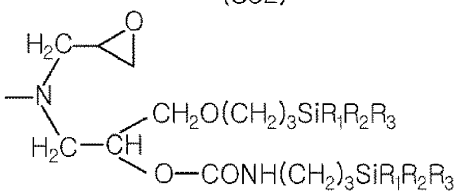
(S31)



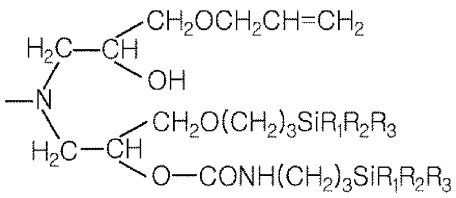
(S32)



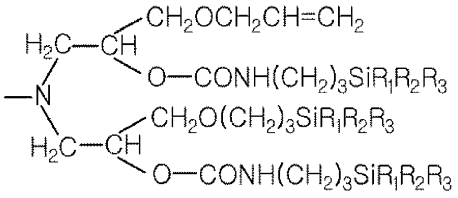
(S33)



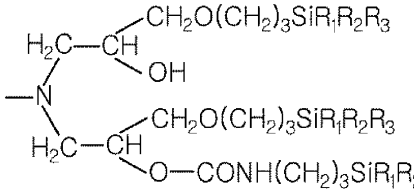
(S34)



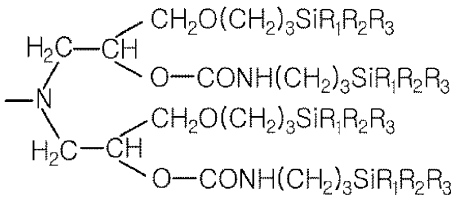
(S35)



(S36)



及び



(S37) (S38)

［化学式Ｓ３］

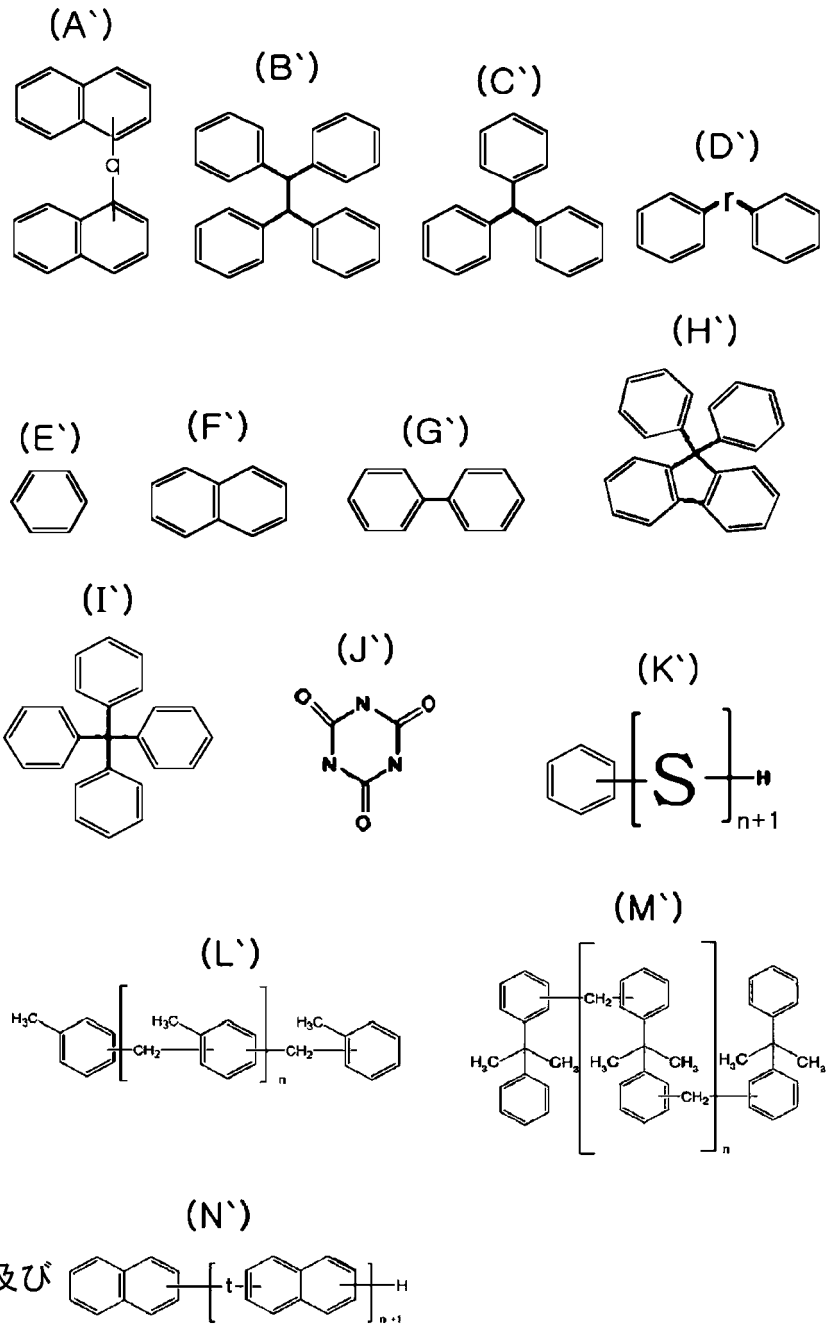
（化学式Ｓ３１～Ｓ３８において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００４３】

第１２見地によると、第８見地または第１０見地において、上記出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物は、上記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５４からなる群より選択される少なくとも３つのエポキシ基を有し、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ７からなる群より独立して選択される１つの連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２連結基により連結される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００４４】

【化３０】

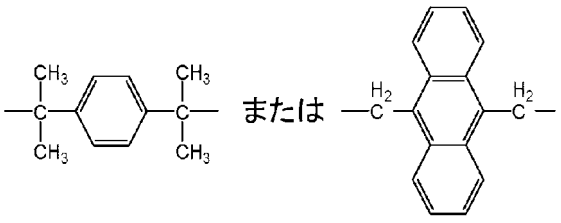


［化学式Ａ’～Ｎ’］

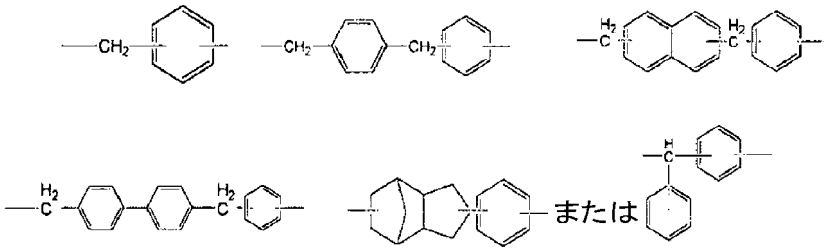
（化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、

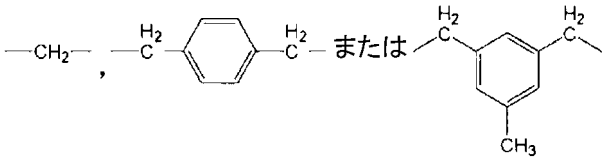
【化３１】



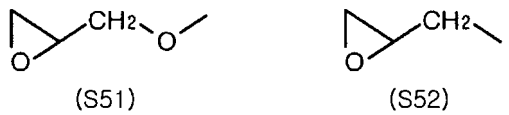
であり、
化学式Ｋ’において、ｓは
【化３２】

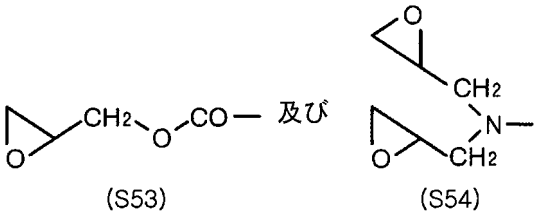


であり、
化学式Ｎ’において、ｔは
【化３３】



であり、
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）
【００４５】
【化３４】

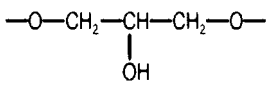




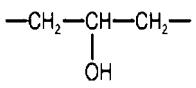
［化学式Ｓ５（０）］

【００４６】

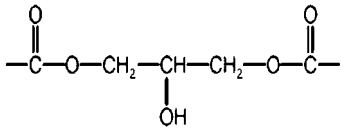
【化３５】



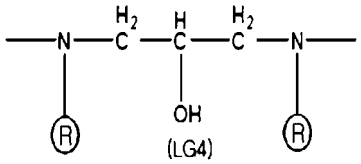
(LG1)



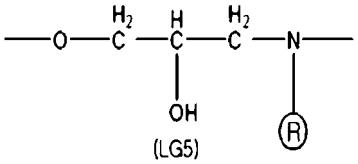
(LG2)



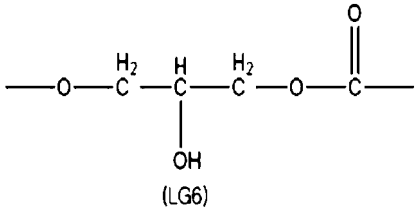
(LG3)



(LG4)

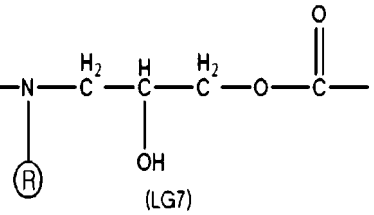


(LG5)



(LG6)

及び

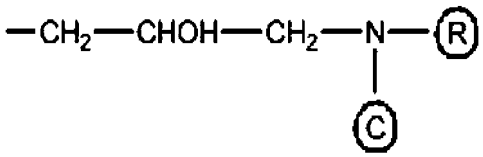


(LG7)

［化学式６（１）］

（上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５、及びＬＧ７における［Ｒ］は水素原子、グリシジル基または

【化３６】



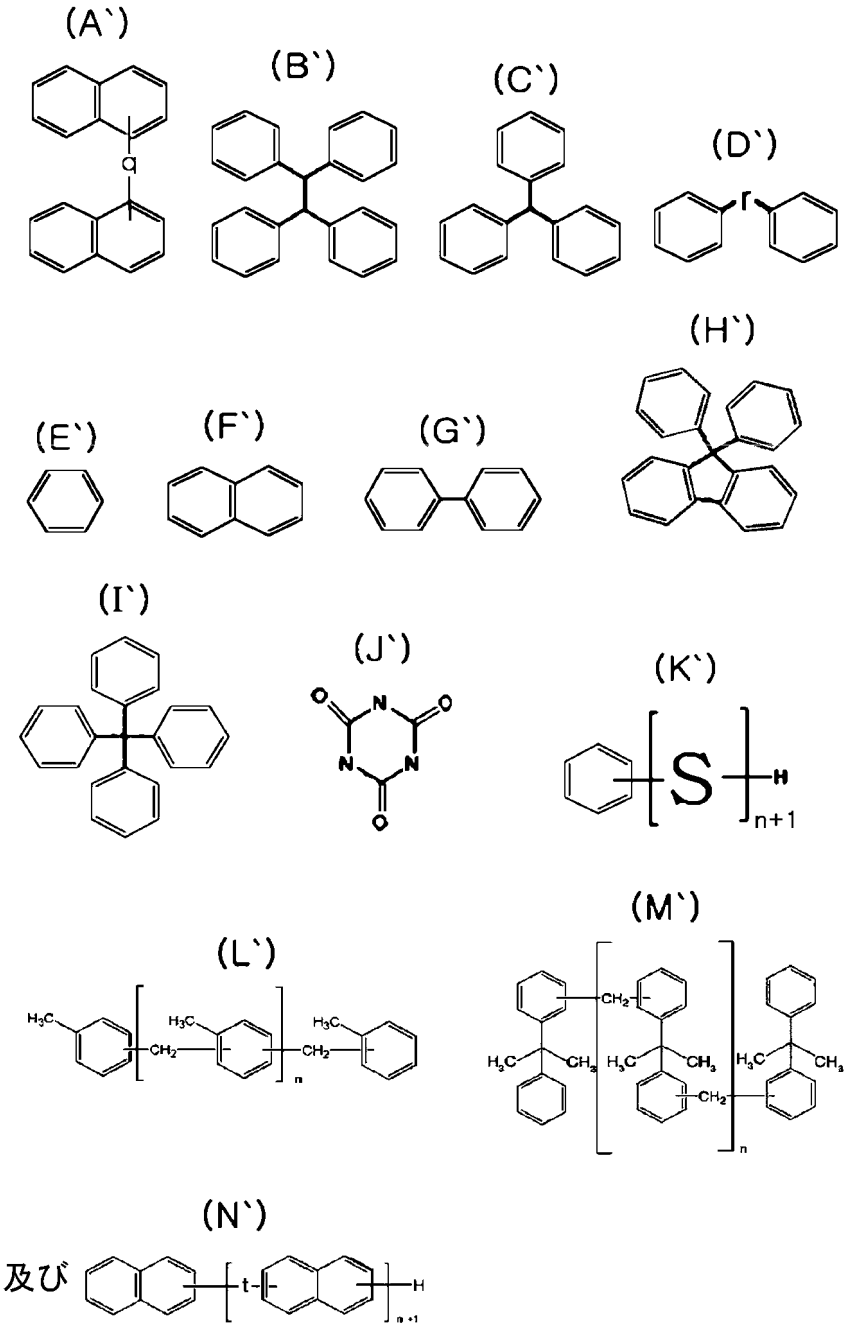
であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。）

【００４７】

第１３見地によると、第８見地または第１０見地において、上記第１段階で得られる中間生成物は、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される少なくとも１つの置換基、及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５５からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基を有し、上記化学式Ａ’～Ｎ’のコアが２以上の場合には、化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ７からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２連結基により連結される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００４８】

【化３７】

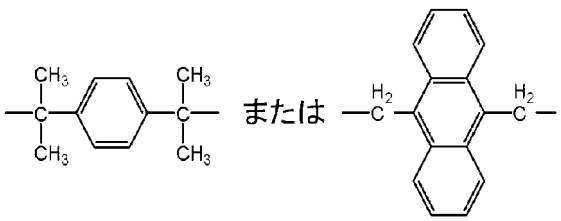


［化学式Ａ’～Ｎ’］

（化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、

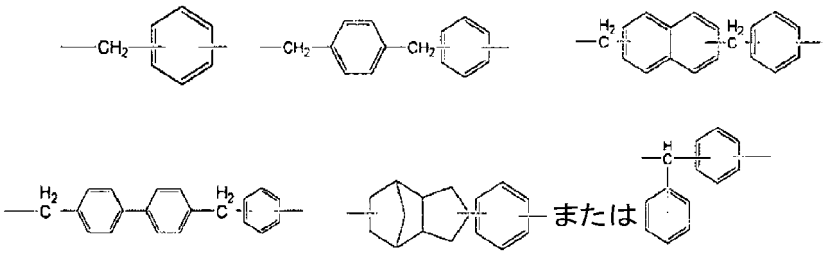
【化３８】



であり、

化学式Ｋ’において、ｓは

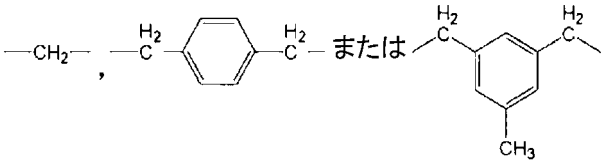
【化３９】



であり、

化学式Ｎ’において、ｔは

【化４０】

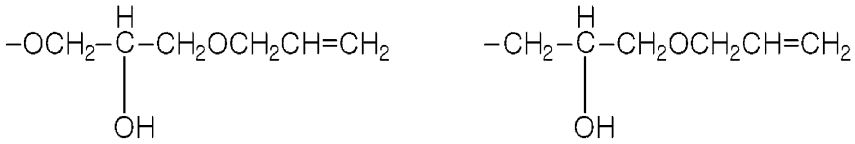


であり、

化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）

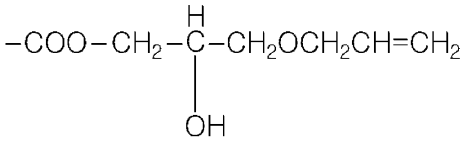
【００４９】

【化５０】

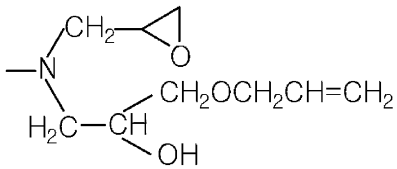


(S41)

(S42)

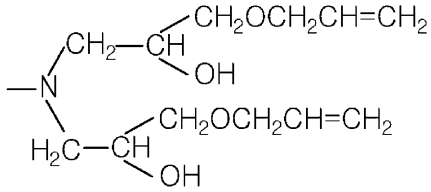


(S43)



(S44)

及び

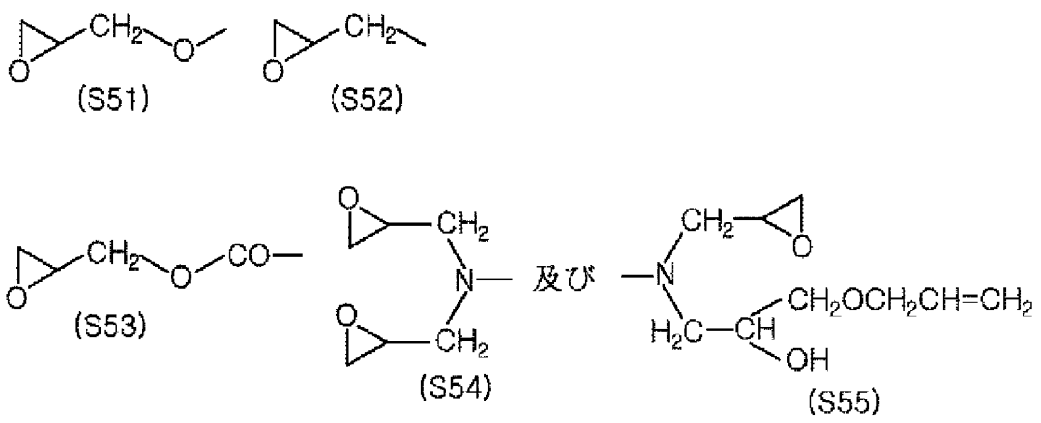


(S45)

［化学式Ｓ４］

【００５０】

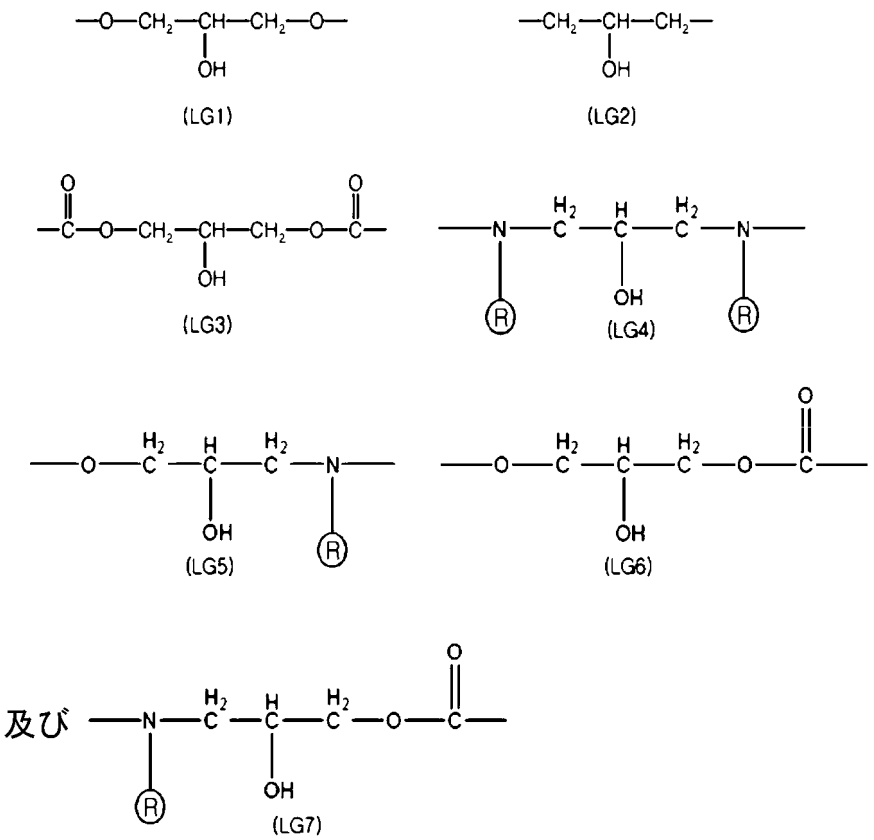
【化５１】



［化学式Ｓ５（１）］

【００５１】

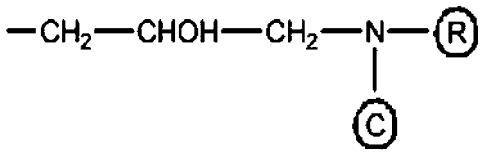
【化４３】



［化学式６（１）］

（上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５及びＬＧ７における［Ｒ］は水素原子、グリシジル基または

【化４４】



であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［

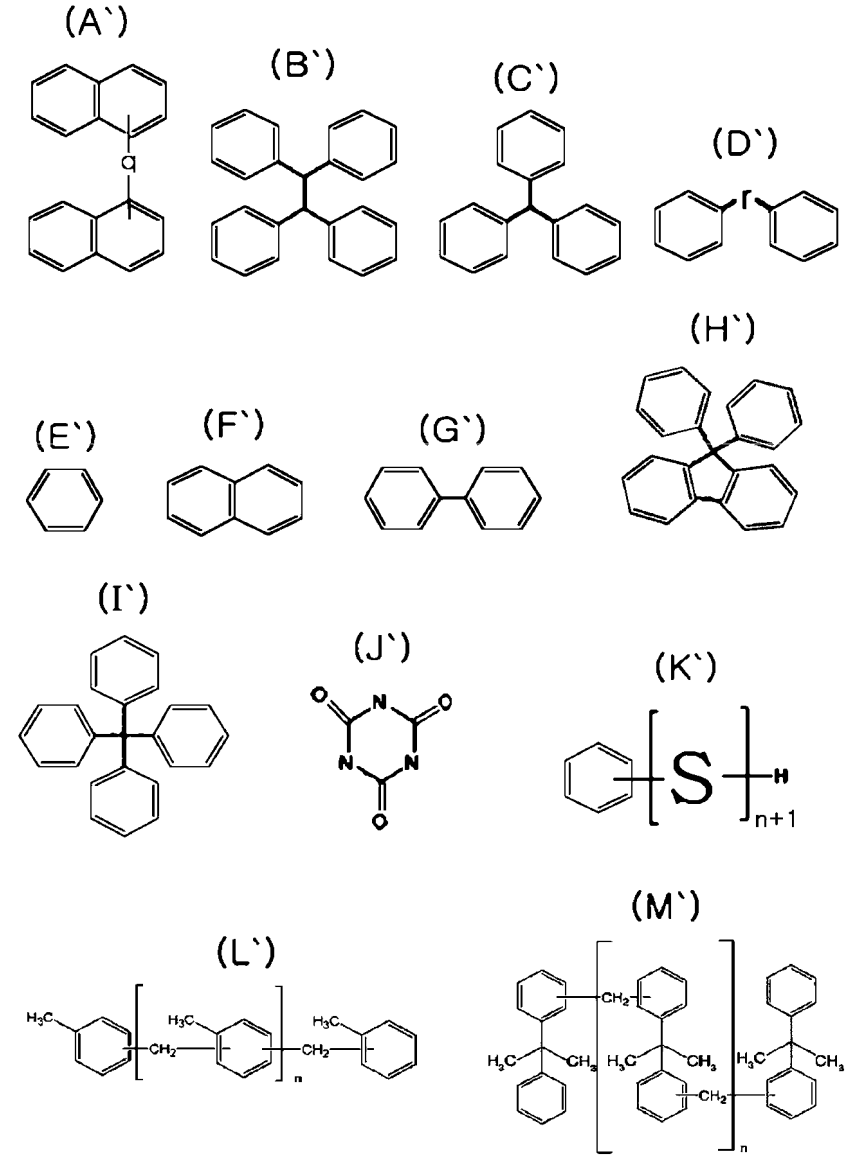
Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。）

【００５２】

第１４見地によると、第８見地において、上記第２段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、上記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、下記化学式Ｓ５１～Ｓ５５及びＳ５７からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、並びに下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有し、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２及びＬＧ９からなる群より独立して選択される連結基により連結される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

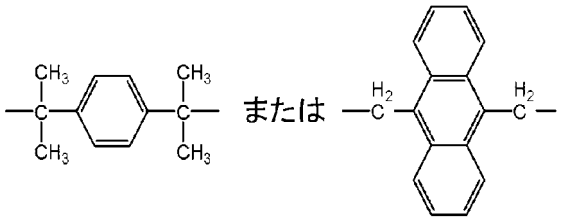
【００５３】

【化４５】

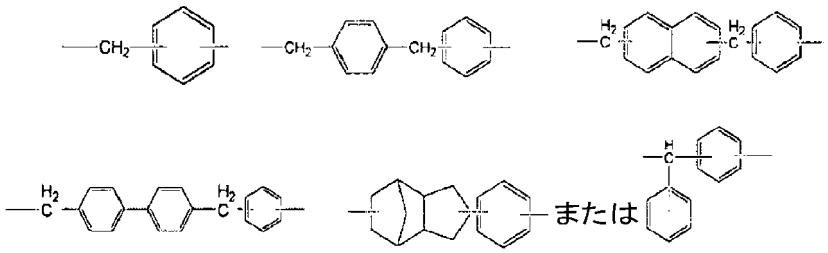


［化学式Ａ’～Ｎ’］

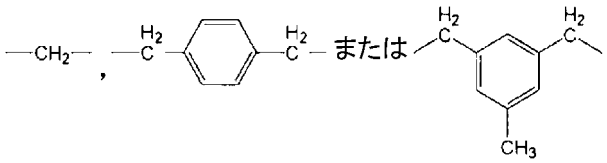
（化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、
化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、
【化４６】



であり、
化学式Ｋ’において、ｓは
【化４７】

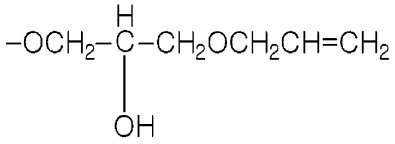


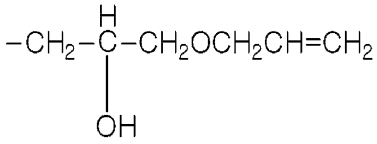
であり、
化学式Ｎ’において、ｔは
【化４８】

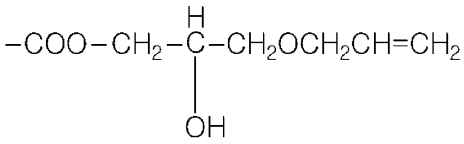


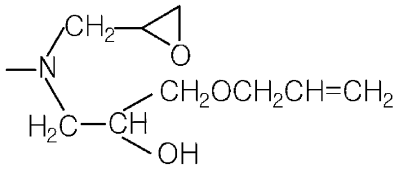
であり、
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）
【００５４】

【化５２】

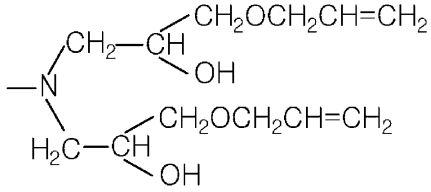

(S41)


(S42)


(S43)


(S44)

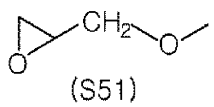
及び

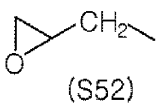

(S45)

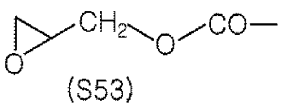
［化学式Ｓ４］

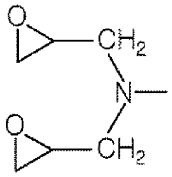
【００５５】

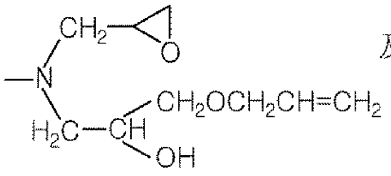
【化５３】


(S51)

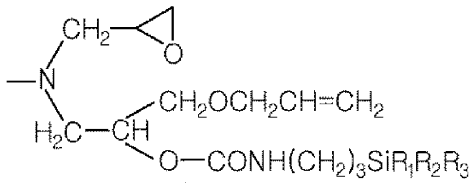

(S52)


(S53)


(S54)


(S55)

及び

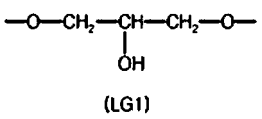

(S57)

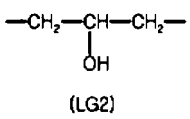
［化学式Ｓ５（２－１）］

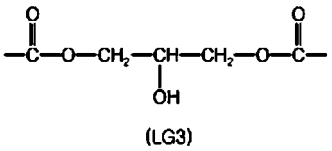
（上記化学式Ｓ５７において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

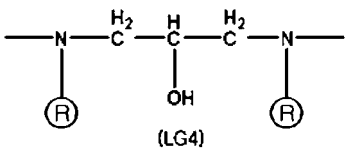
【００５６】

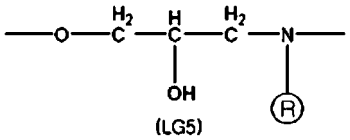
【化５１】

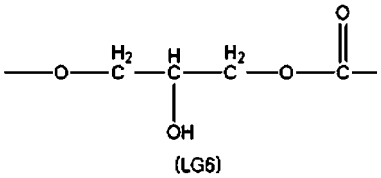

(LG1)

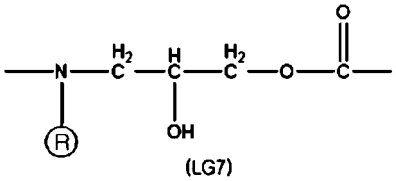

(LG2)

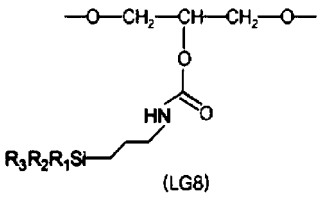

(LG3)

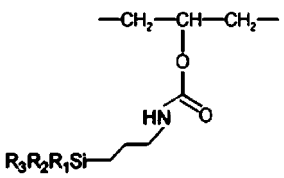

(LG4)

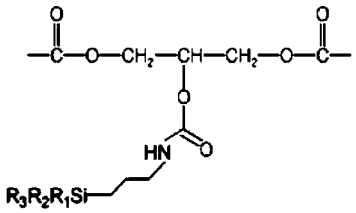

(LG5)

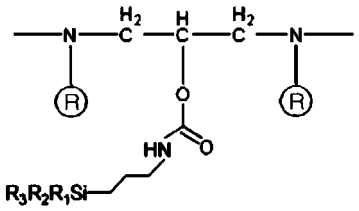

(LG6)

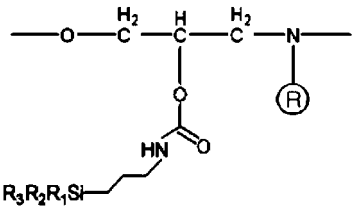

(LG7)

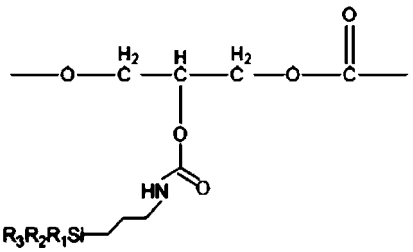

(LG8)

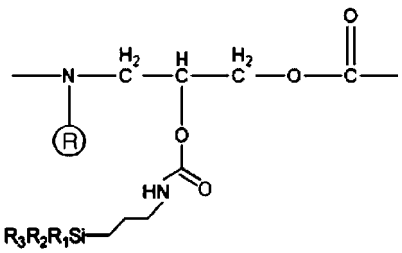

(LG9)


(LG10)


(LG11)


(LG12)

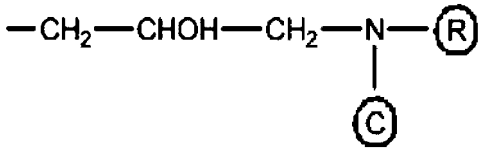

(LG13)


(LG14)

［化学式６（２）］

（化学式ＬＧ８～ＬＧ１４において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であり、上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５、ＬＧ７、ＬＧ１１、ＬＧ１２及びＬＧ１４における［Ｒ］は、水素原子、グリシジル基または

【化５２】



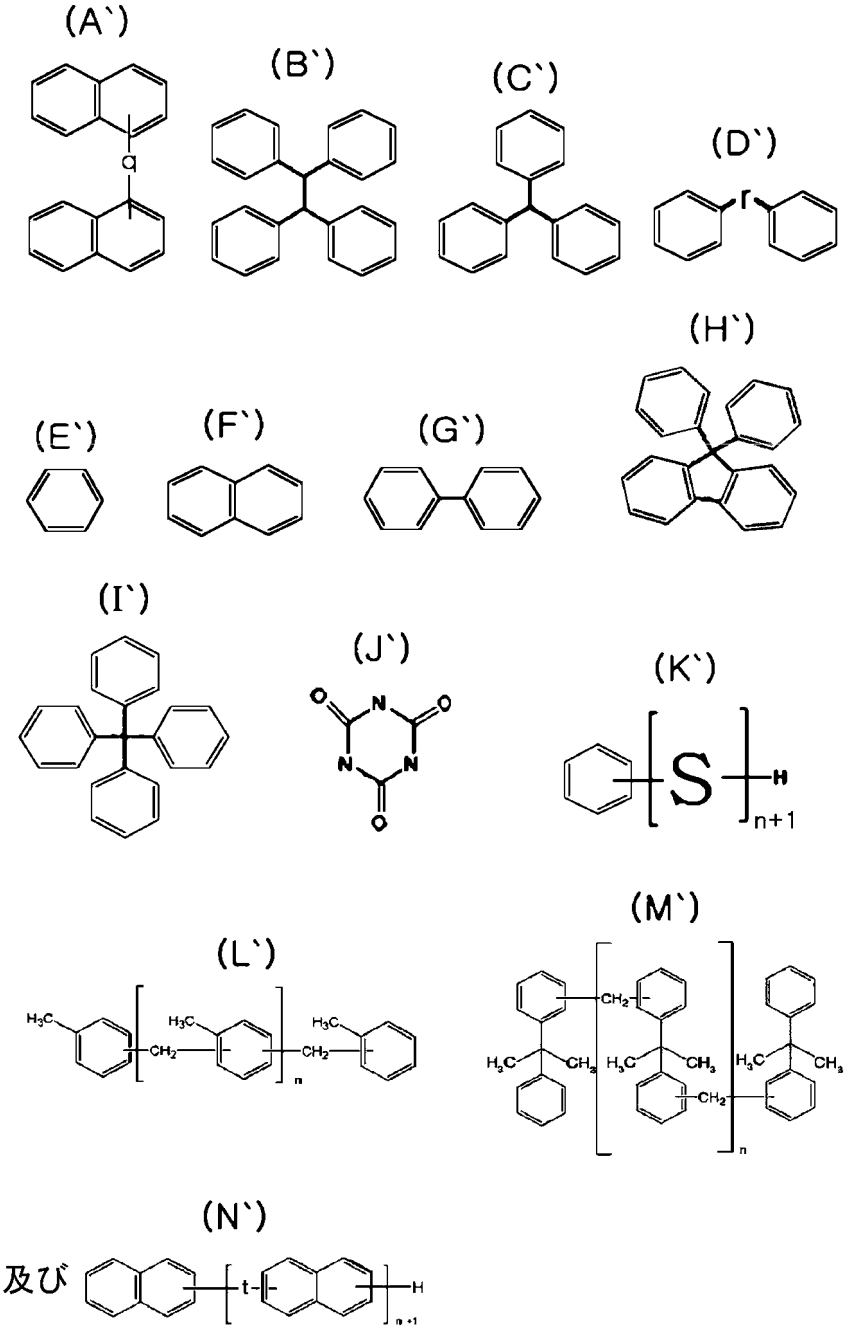
であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。）

【００５７】

第１５見地によると、第９見地において、上記第３段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、上記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び上記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、下記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、並びに下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有し、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは下記化学式ＬＧ２及びＬＧ９からなる群より独立して選択される連結基により連結される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００５８】

【化５３】

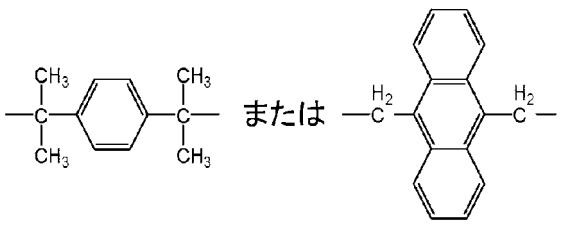


［化学式Ａ’～Ｎ’］

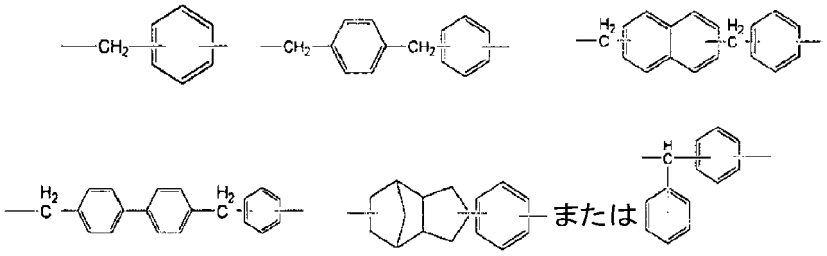
（化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、

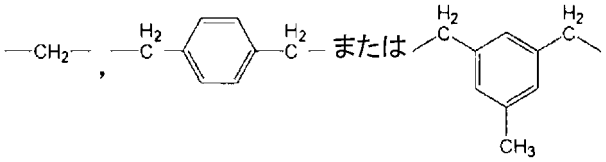
【化５４】



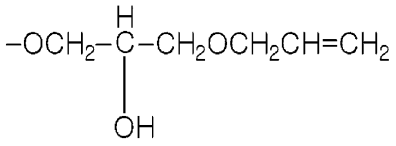
であり、
化学式Ｋ’において、ｓは
【化５５】



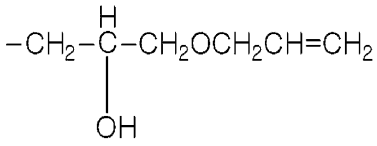
であり、
化学式Ｎ’において、ｔは
【化５６】



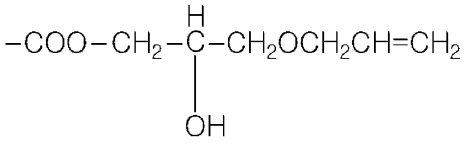
であり、
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）
【００５９】
【化５４】



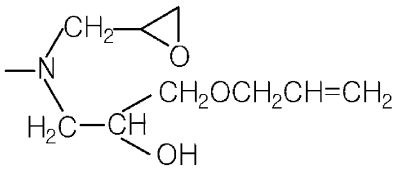
(S41)



(S42)

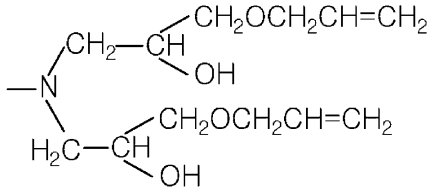


(S43)



(S44)

及び

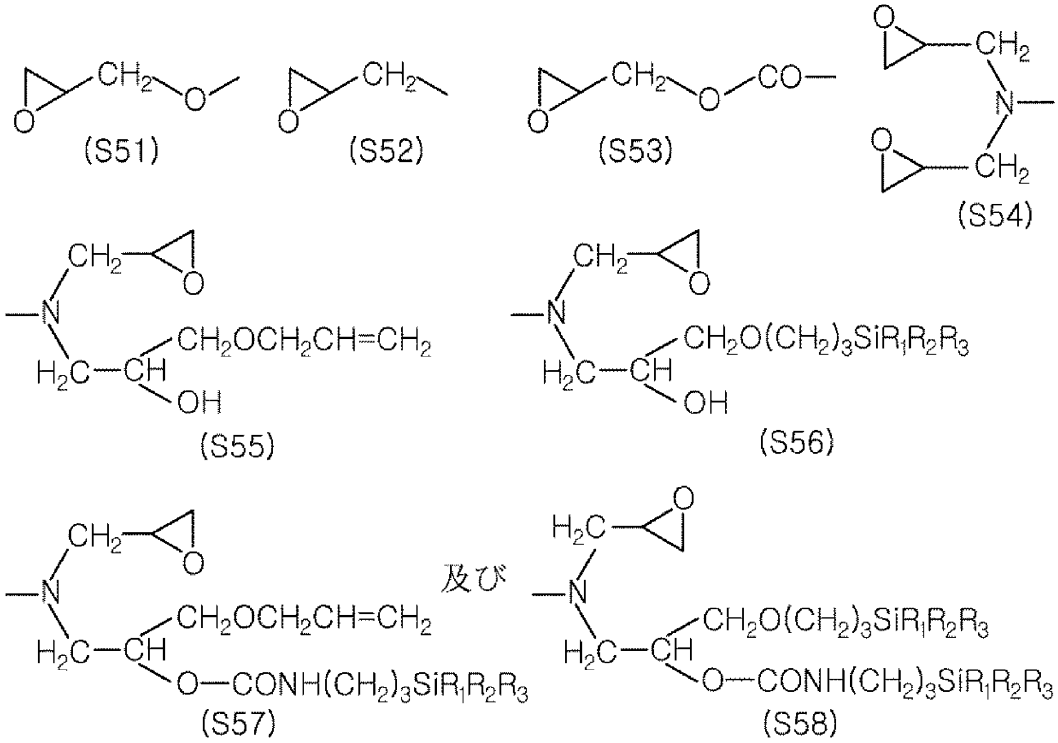


(S45)

［化学式Ｓ４］

【００６０】

【化５５】

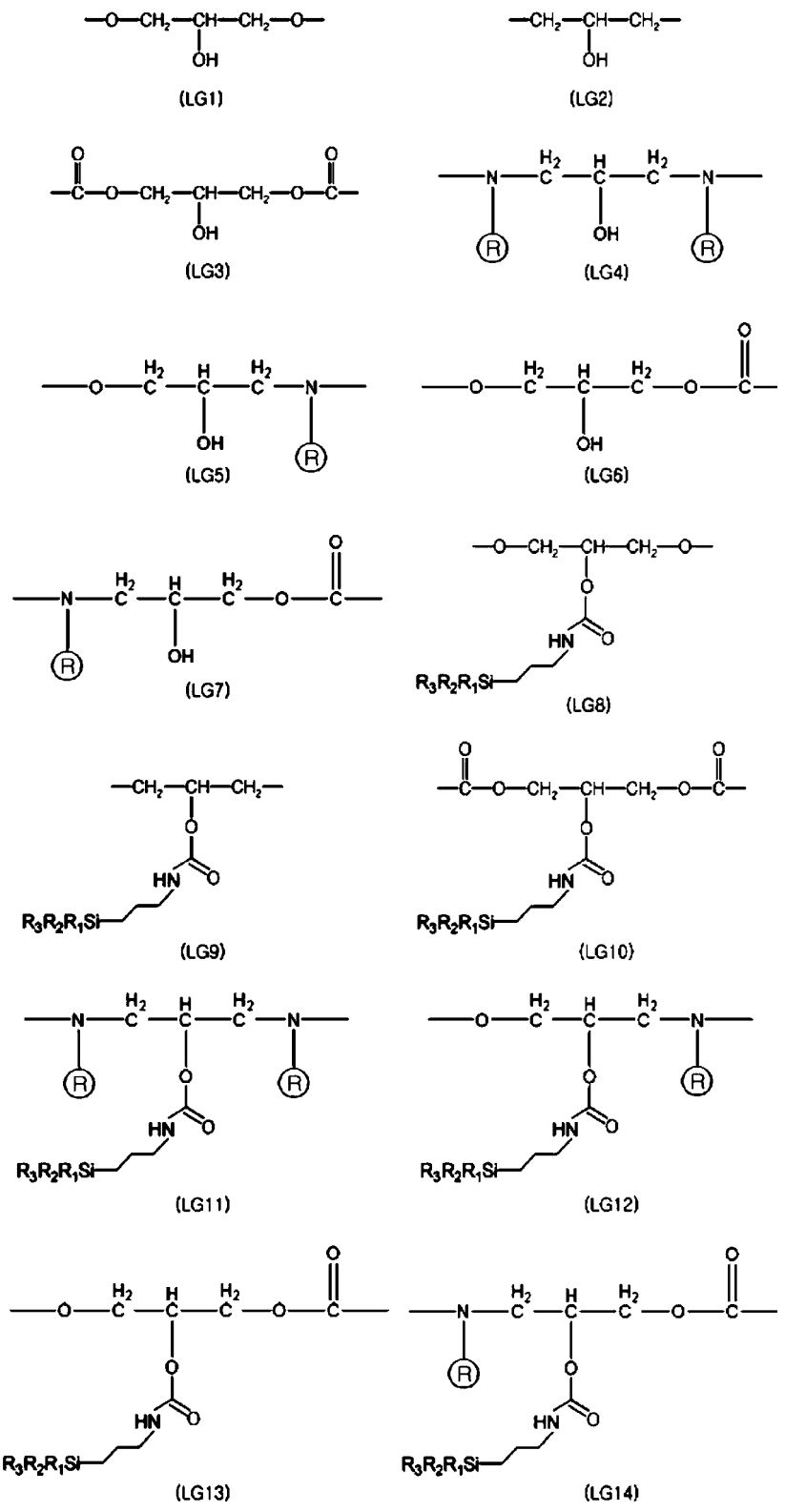


［化学式Ｓ５（３－１）］

（上記化学式Ｓ５６～Ｓ５８において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００６１】

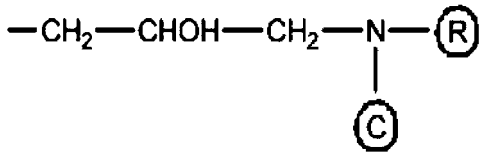
【化５９】



［化学式６（２）］

（化学式ＬＧ８～ＬＧ１４において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であり、上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５、ＬＧ７、ＬＧ１１、ＬＧ１２及びＬＧ１４における［Ｒ］は、水素原子、グリシジル基または

【化６０】



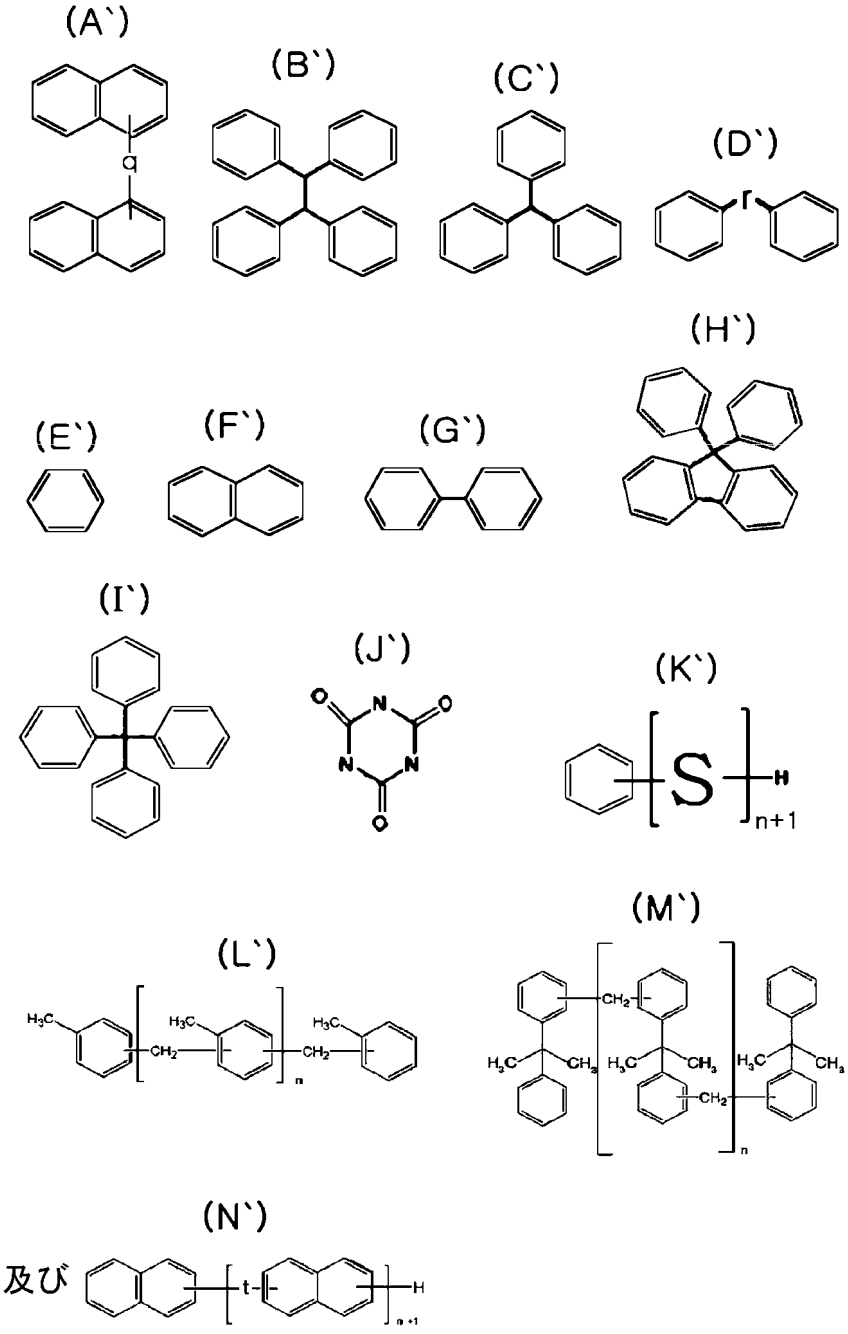
であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。）

【００６２】

第１６見地によると、第１０見地において、上記第２段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、下記化学式Ｓ５１～Ｓ５６からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、及び下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有し、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ７からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは下記化学式ＬＧ２連結基により連結される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００６３】

【化６１】

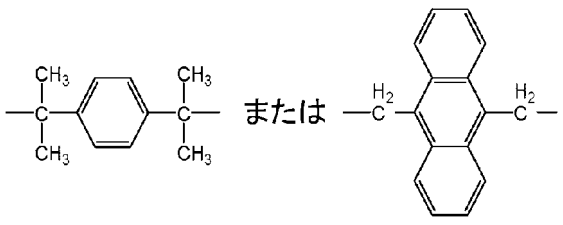


［化学式Ａ’～Ｎ’］

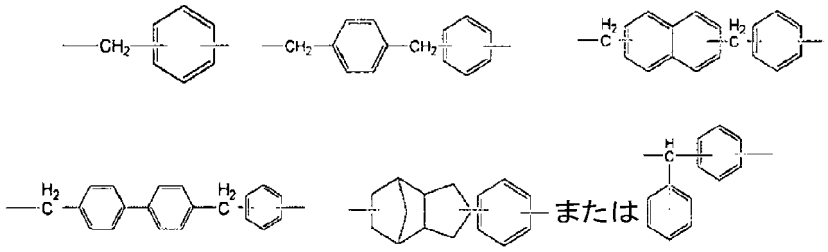
（化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、

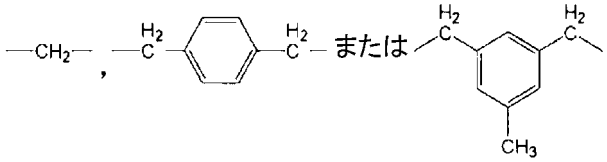
【化６２】



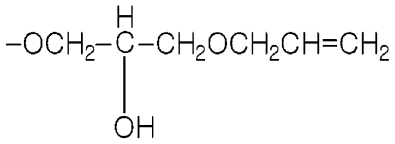
であり、
化学式Ｋ’において、ｓは
【化６３】



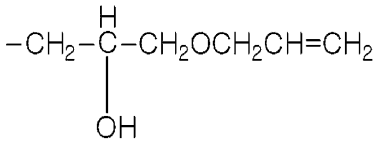
であり、
化学式Ｎ’において、ｔは
【化６４】



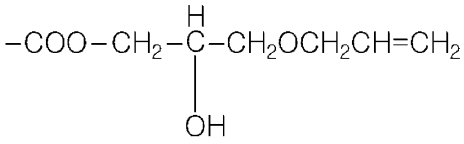
であり、
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）
【００６４】
【化５６】



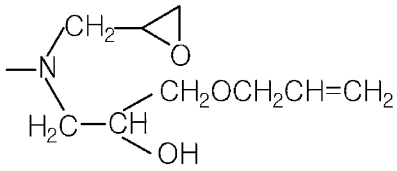
(S41)



(S42)

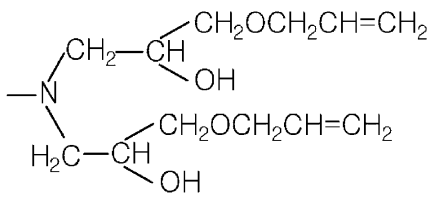


(S43)



(S44)

及び

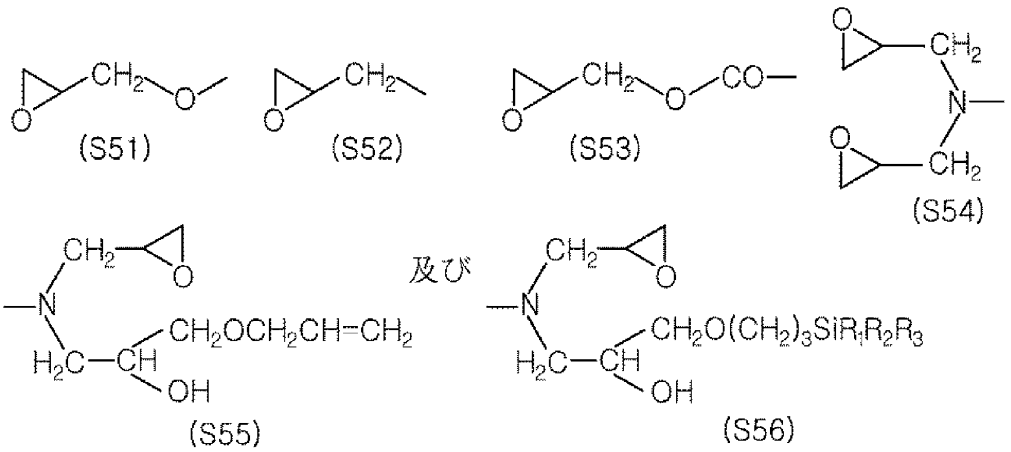


(S45)

［化学式Ｓ４］

【００６５】

【化５７】

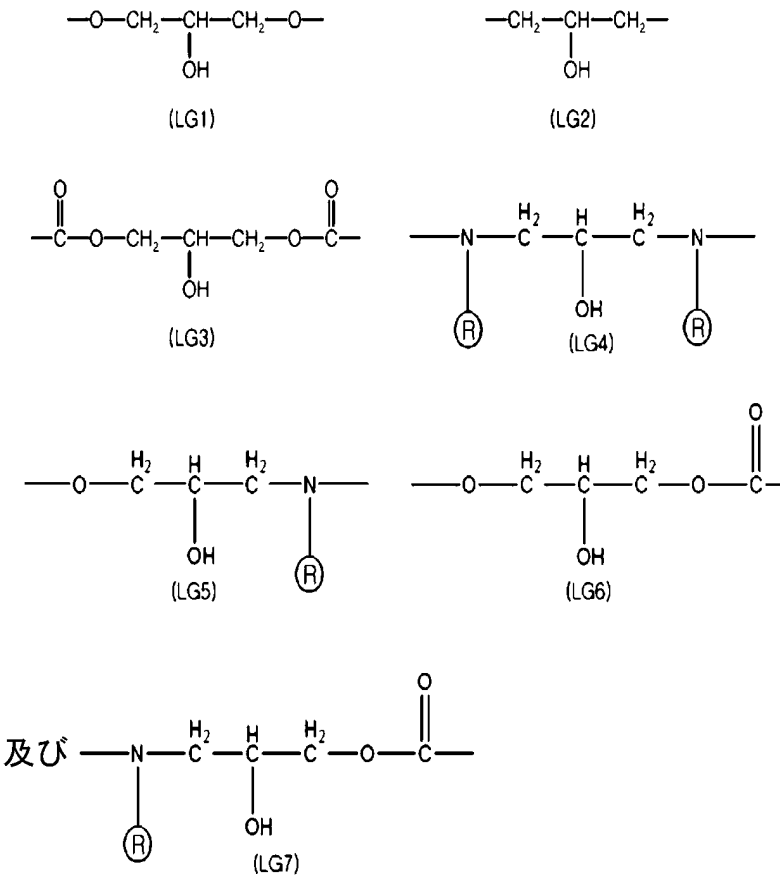


［化学式Ｓ５（２－２）］

（上記化学式Ｓ５６において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００６６】

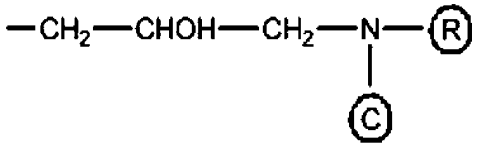
【化６７】



［化学式６（１）］

（上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５及びＬＧ７における［Ｒ］は水素原子、グリシジル基または

【化６８】



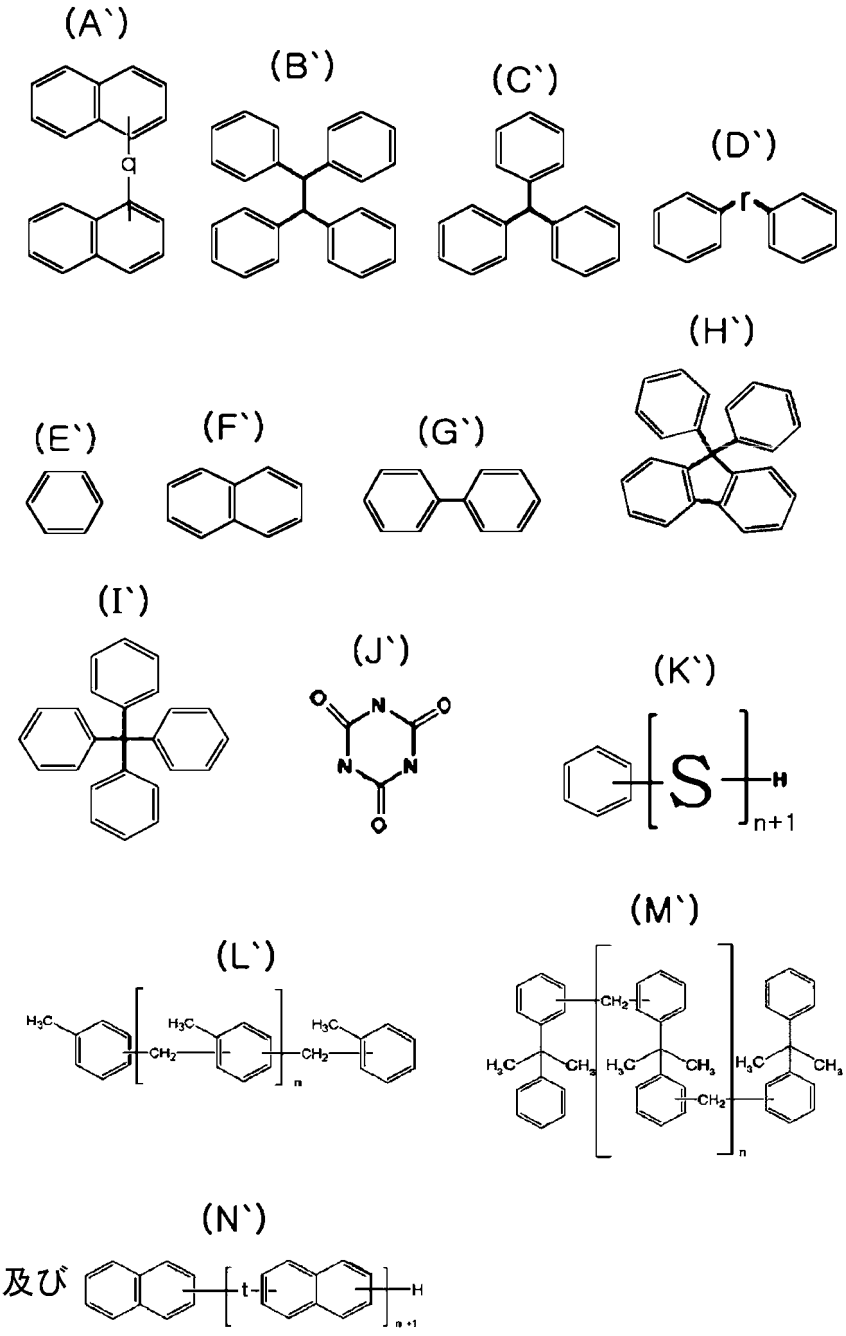
であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。）

【００６７】

第１７見地によると、第１１見地において、上記第３段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる化学式Ｓ２の群より独立して選択される置換基、及び上記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる化学式Ｓ３の群より独立して選択される置換基からなる群より選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、下記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、及び下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有し、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは下記化学式ＬＧ２及びＬＧ９からなる群より独立して選択される連結基により連結される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００６８】

【化６９】

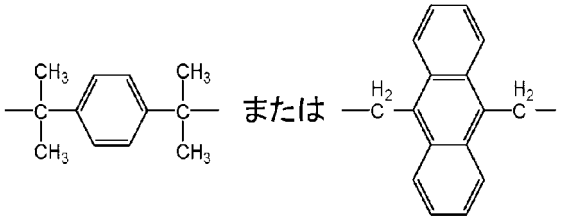


［化学式Ａ’～Ｎ’］

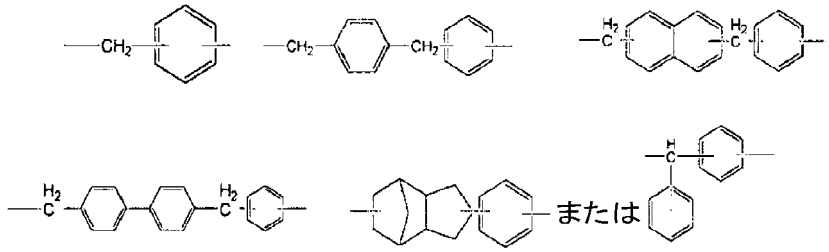
（化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、

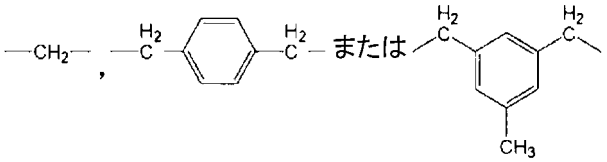
【化７０】



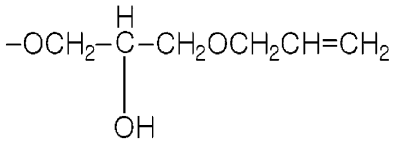
であり、
化学式Ｋ’において、ｓは
【化７１】



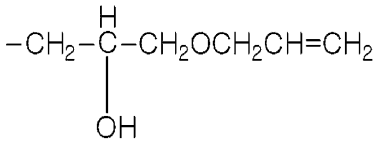
であり、
化学式Ｎ’において、ｔは
【化７２】



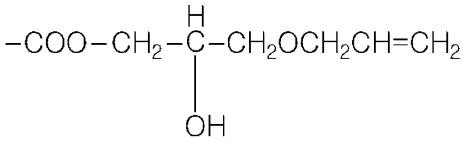
であり、
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数である。）
【００６９】
【化５８】



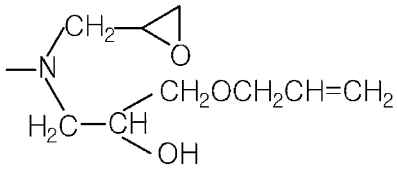
(S41)



(S42)

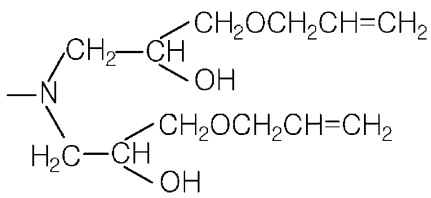


(S43)



(S44)

及び

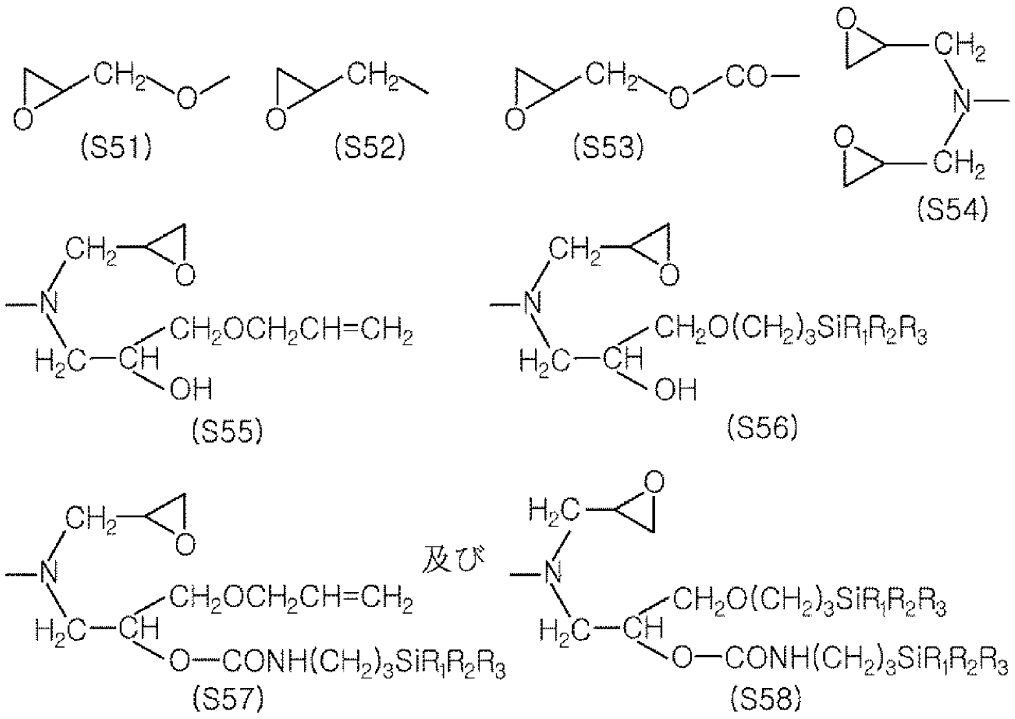


(S45)

［化学式Ｓ４］

【００７０】

【化５９】

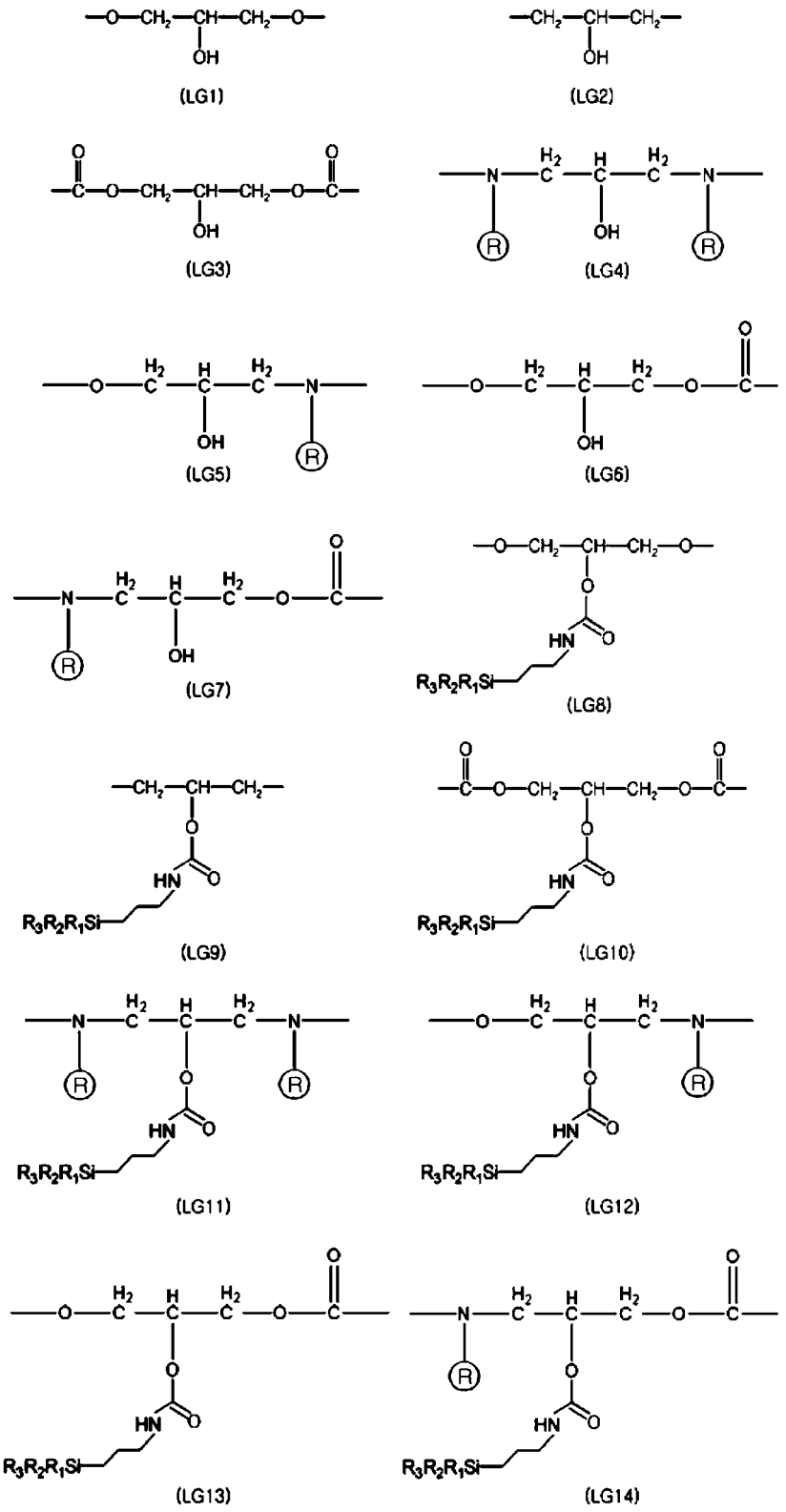


［化学式Ｓ５（３－２）］

（上記化学式Ｓ５６～Ｓ５８において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖である。）

【００７１】

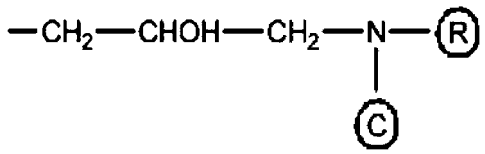
【化７５】



［化学式６（２）］

（化学式ＬＧ８～ＬＧ１４において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であり、上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５、ＬＧ７、ＬＧ１１、ＬＧ１２及びＬＧ１４における［Ｒ］は、水素原子、グリシジル基または

【化７６】



であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。）

【００７２】

第１８見地によると、第８見地または第１０見地において、上記第１段階は上記出発物質のエポキシ基１当量に対して、上記アリルアルコールが０．１～１０当量になるように反応させる、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００７３】

第１９見地によると、第８見地または第１０見地において、上記第１段階は常温～１２０℃で１時間～１２０時間行われる、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００７４】

第２０見地によると、第８見地において、上記第２段階は上記中間生成物のヒドロキシ基１当量に対して、上記化学式Ｂ１のアルコキシシランが０．１当量～５当量になるように反応させる、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００７５】

第２１見地によると、第１０見地において、上記第２段階は上記中間生成物のアリル基１当量に対して、上記化学式Ｂ２のアルコキシシランが０．１当量～５当量になるように反応させる、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００７６】

第２２見地によると、第８見地または第１０見地において、上記第２段階は常温～１２０℃で１時間～７２時間行われる、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００７７】

第２３見地によると、第９見地において、上記任意の第３段階は上記第２段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物のアリル基１当量に対して、上記化学式Ｂ２のアルコキシシランが０．１当量～５当量になるように反応させる、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００７８】

第２４見地によると、第１１見地において、上記任意の第３段階は上記第２段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物のヒドロキシ基１当量に対して、上記化学式Ｂ１のアルコキシシランが０．１当量～５当量になるように反応させる、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００７９】

第２５見地によると、第９見地または第１１見地において、上記任意の第３段階は常温～１２０℃で１時間～７２時間行われる、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の製造方法が提供される。

【００８０】

第２６見地によると、第１見地から第６見地の何れか１つの見地のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物を含む、エポキシ組成物が提供される。

【００８１】

第２７見地によると、第２６見地において、グリシジルエーテル系エポキシ化合物、グリシジル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、ゴム改質されたエポキシ化合物、脂肪族ポリグリシジル系エポキシ化合物、及び脂肪族グリシジルアミン系エポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも

１つのエポキシ化合物をさらに含む、エポキシ組成物が提供される。

【００８２】

第２８見地によると、第２７見地において、上記エポキシ化合物は、コア構造としてビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビフェニル、ナフタレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン（ｆｌｕｏｒｅｎｅ）、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、１，１，２，２－テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、シクロ脂肪族、またはノボラックユニットを有する、エポキシ組成物が提供される。

【００８３】

第２９見地によると、第２７見地において、エポキシ化合物の総質量に基づき、上記アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物１０～１００ｗｔ％、並びにグリシジルエーテル系エポキシ化合物、グリシジル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、ゴム改質されたエポキシ化合物、脂肪族ポリグリシジル系エポキシ化合物及び脂肪族グリシジルアミン系エポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも１つのエポキシ化合物０ｗｔ％～９０ｗｔ％を含むエポキシ組成物が提供される。

【００８４】

第３０見地によると、第２９見地において、エポキシ化合物の総質量に基づき、上記アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物３０～１００ｗｔ％、並びにグリシジルエーテル系エポキシ化合物、グリシジル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、ゴム改質されたエポキシ化合物、脂肪族ポリグリシジル系エポキシ化合物及び脂肪族グリシジルアミン系エポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも１つのエポキシ化合物０ｗｔ％～７０ｗｔ％を含む、エポキシ組成物が提供される。

【００８５】

第３１見地によると、第２６見地～第３０見地の何れか１つの見地において、無機粒子及び繊維からなる群より選択される少なくとも１つの充填剤をさらに含む、エポキシ組成物が提供される。

【００８６】

第３２見地によると、第３１見地において、上記無機粒子は、シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナ、窒化ケイ素及び窒化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも１つの金属酸化物、Ｔ－１０型シルセスキオキサン、はしご型シルセスキオキサン、並びにかご型シルセスキオキサンからなる群より選択される少なくとも１つである、エポキシ組成物が提供される。

【００８７】

第３３見地によると、第３３見地において、上記無機粒子は、エポキシ組成物の固形分の総質量に基づき、５ｗｔ％～９５ｗｔ％であるエポキシ組成物が提供される。

【００８８】

第３４見地によると、第３３見地において、上記無機粒子は、エポキシ組成物の固形分の総質量に基づき、３０ｗｔ％～９５ｗｔ％であるエポキシ組成物が提供される。

【００８９】

第３５見地によると、第３３見地において、上記無機粒子は、エポキシ組成物の固形分の総質量に基づき、５ｗｔ％～６０ｗｔ％であるエポキシ組成物が提供される。

【００９０】

第３６見地によると、第３１見地において、上記繊維は、Ｅガラス繊維、Ｔガラス繊維、Ｓガラス繊維、ＮＥガラス繊維、Ｄガラス繊維、Ｈガラス繊維及び石英からなる群より選択されるガラス繊維と、液晶ポリエステル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、全芳香族繊維、ポリオキシベンザゾール繊維、ナイロン繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエーテルスルホン繊維、ポリビニリデンフルオライド繊維、ポリエチレンスルフィド繊維及びポリエーテルエーテルケトン繊維からなる群より選択

される有機繊維と、からなる群より選択される少なくとも１つである、エポキシ組成物が提供される。

【００９１】

第３７見地によると、第３６見地において、上記繊維はＥガラス繊維であるエポキシ組成物が提供される。

【００９２】

第３８見地によると、第３６見地において、上記繊維はＴガラス繊維であるエポキシ組成物が提供される。

【００９３】

第３９見地によると、第３１見地において、上記繊維は上記エポキシ組成物の固形分の総質量に対して１０ｗｔ％～９０ｗｔ％含まれるエポキシ組成物が提供される。

【００９４】

第４０見地によると、第３１見地において、繊維を含む場合、無機粒子をさらに含むエポキシ組成物が提供される。

【００９５】

第４１見地によると、第２６見地～第４０見地の何れか１つの見地において、硬化剤をさらに含むエポキシ組成物が提供される。

【００９６】

第４２見地によると、第２６見地～第４０見地の何れか１つの見地において、アルコキシシリル基の反応触媒をさらに含むエポキシ組成物が提供される。

【００９７】

第４３見地によると、第４２見地において、上記アルコキシシリル基の反応触媒は、硝酸、硫酸、塩酸、アセト酸及びリン酸からなる群より選択される少なくとも１つの無機酸、カルボキシル基を有する有機酸、アンモニア、ＫＯＨ、NH_4OH、アミン、遷移金属アルコキシド、スズ（ｔｉｎ）化合物からなる群より選択される少なくとも１つであるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の組成物が提供される。

【００９８】

第４４見地によると、第４２見地において、上記反応触媒は、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物に対して０．０１ｐｈｒ～１０ｐｈｒで使用されるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の組成物が提供される。

【００９９】

第４５見地によると、第４２見地において、水をさらに含むアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の組成物が提供される。

【０１００】

第４６見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物を含む電子材料が提供される。

【０１０１】

第４７見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物を含む基板が提供される。

【０１０２】

第４８見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物を含むフィルムが提供される。

【０１０３】

第４９見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物からなる基材層上に金属層を含む積層板が提供される。

【０１０４】

第５０見地によると、第４９見地の積層板を含む印刷配線板が提供される。

【０１０５】

第５１見地によると、第５０見地の印刷配線板を含む半導体装置が提供される。

【０１０６】

第５２見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物を含む半導体パッケージング材料が提供される。

【０１０７】

第５３見地によると、第５２見地の半導体パッケージング材料を含む半導体装置が提供される。

【０１０８】

第５４見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物を含む接着剤が提供される。

【０１０９】

第５５見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物を含む塗料が提供される。

【０１１０】

第５６見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物を含む複合材料が提供される。

【０１１１】

第５７見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物を含むプリプレグが提供される。

【０１１２】

第５８見地によると、第５７見地のプリプレグに金属層が配置された積層板が提供される。

【０１１３】

第５９見地によると、第２６見地～第４５見地の何れか１つの見地のエポキシ組成物の硬化物が提供される。

【０１１４】

第６０見地によると、第５９見地において、熱膨張係数が６０ｐｐｍ／℃以下であるエポキシ組成物の硬化物が提供される。

【０１１５】

第６１見地によると、第５９見地において、ガラス転移温度が１００℃より高いか、又はガラス転移温度を示さないエポキシ組成物の硬化物が提供される。

【発明の効果】

【０１１６】

本発明による新たなアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物を含むエポキシ組成物は、複合体及び／又は硬化物において、エポキシ化合物中のアルコキシシリル基と充填剤（繊維及び／又は無機粒子）との化学反応及びアルコキシシリル基間の化学反応による化学結合によって、向上した耐熱特性、即ち、エポキシ複合体のＣＴＥが減少し、ガラス転移温度の上昇またはガラス転移温度を示さない（以下、「Ｔｇレス」という）効果を示す。また、本発明によるエポキシ化合物を含む硬化物は、優れた難燃性を示す。

【０１１７】

さらに、本発明によるエポキシ組成物を基板の金属フィルムに適用すると、金属フィルムの表面の作用基とアルコキシシリルが化学結合して、金属フィルムに対して優れた接着性を示す。また、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物を含む組成物は、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物による上記化学結合の効率向上により、従来エポキシ組成物に一般的に配合されていたシランカップリング剤を配合せずに済む。上記エポキシ化合物を含む組成物は、硬化効率に優れており、硬化によって複合体を形成する際、低いＣＴＥ及び高いガラス転移温度あるいはＴｇレスの優れた熱膨張特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【０１１８】

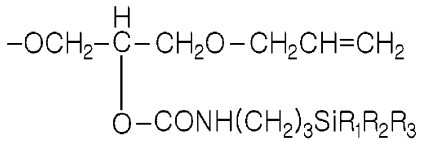
【図１】実施例２の複合体の温度変化による寸法変化を示すグラフである。

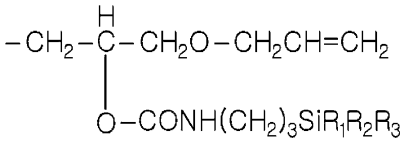
【図２】実施例４の複合体の温度変化による寸法変化を示すグラフである。

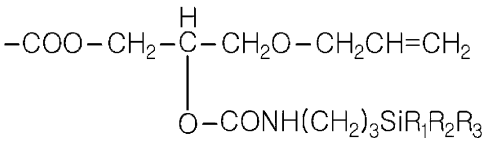
【図３】実施例１と比較例１の複合体のストリップが燃焼した状態を示す写真である。

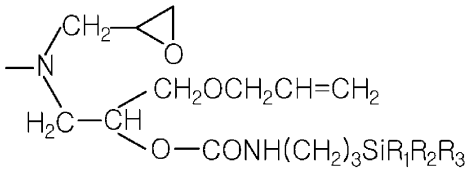
【発明を実施するための形態】
【０１１９】
本発明は、エポキシ組成物の硬化による複合体の形成時に改善された耐熱特性、具体的には、低いＣＴＥ及び高いＴｇ（Ｔｇレスを含む）及び／又は硬化物で優れた難燃性を有する新たなアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物、その製造方法、それを含むエポキシ組成物と硬化物及びその用途を提供する。
【０１２０】
本発明において、「複合体」とは、エポキシ化合物及び充填剤（繊維及び／又は無機粒子）を含む組成物の硬化物のことである。また、「硬化物」とは、一般的な意味であって、エポキシ化合物を含む組成物の硬化物のことであり、エポキシ化合物及び硬化剤の他に、充填剤、任意の追加硬化剤、任意の硬化触媒及びその他の添加剤からなる群より選択される少なくとも１つを含むエポキシ化合物及び硬化剤を含む組成物の硬化物のことである。また、上記硬化物は、半硬化物を含んでもよい。通常、無機粒子及び／又は繊維が補強された硬化物のみを複合体とするため、硬化物は複合体より広い意味であるが、無機粒子及び／又は繊維が補強された硬化物は、複合体と同じ意味で理解されることもできる。
【０１２１】
本発明によるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物を含むエポキシ組成物は、硬化によって複合体を形成するとき、エポキシ基は硬化剤と反応して硬化反応が進行し、アルコキシシリル基は充填剤（繊維及び／又は無機粒子）の表面との界面結合及び／又はアルコキシシリル基間の化学結合を形成する。従って、極めて優れたエポキシ複合体システムの化学結合の形成効率が得られるため、低いＣＴＥ及び高いガラス転移温度の上昇効果またはＴｇレス（ｌｅｓｓ）を示す。よって、寸法安定性が向上する。その上、別途のシランカップリング剤を必要としない。さらに、本発明によるエポキシ化合物を含む硬化物は、優れた難燃性を示す。
【０１２２】
また、本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物を含むエポキシ組成物は、熱硬化及び／又は光硬化によって複合体を形成するとき、優れた硬化特性を示す。特に、本発明の一実施形態による－Ｏ－CH_2－ＣＨＯＨCH_2Ｏ（CH_2）$_3$ＳｉＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$、－CH_2－ＣＨＯＨCH_2Ｏ（CH_2）$_3$ＳｉＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$、または－ＣＯＯ－CH_2－ＣＨＯＨCH_2Ｏ（CH_2）$_3$ＳｉＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$（式中、Ｒ$_1$～Ｒ$_3$のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基であり、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基である）部分を有するアルコキシシリル系エポキシ化合物は、アクリル化合物に比べて、光硬化反応時、酸素による光硬化反応効率の低下が防止され、小さい硬化収縮により優れた接着性を示すだけでなく、クラックの形成が防止される。
【０１２３】
さらに、本発明によるエポキシ組成物を化学的に処理された金属フィルム、例えば、銅箔などに適用すると、金属表面処理による金属表面の－ＯＨ基などと化学結合して金属フィルムと優れた接着性を示す。
【０１２４】
１．エポキシ化合物
本発明の一実施形態によると、コアに少なくとも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エポキシ化合物が提供される。上記アルコキシシリル基は、（１）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択されるか、（２）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択されるか、（３）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択されるか、または（４）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び下記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択されてもよい。
【０１２５】
本発明の一実施形態によるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物において、エポキシ基：アルコキシシリル基の当量比は１：１０～１０：１の範囲であることができる。

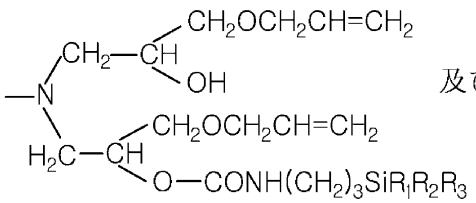
【０１２６】
【化６０】

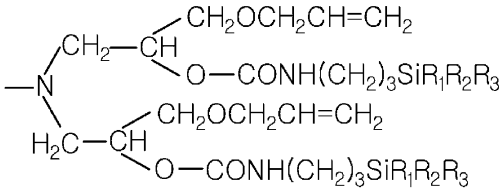

(S11)


(S12)


(S13)


(S14)


及び

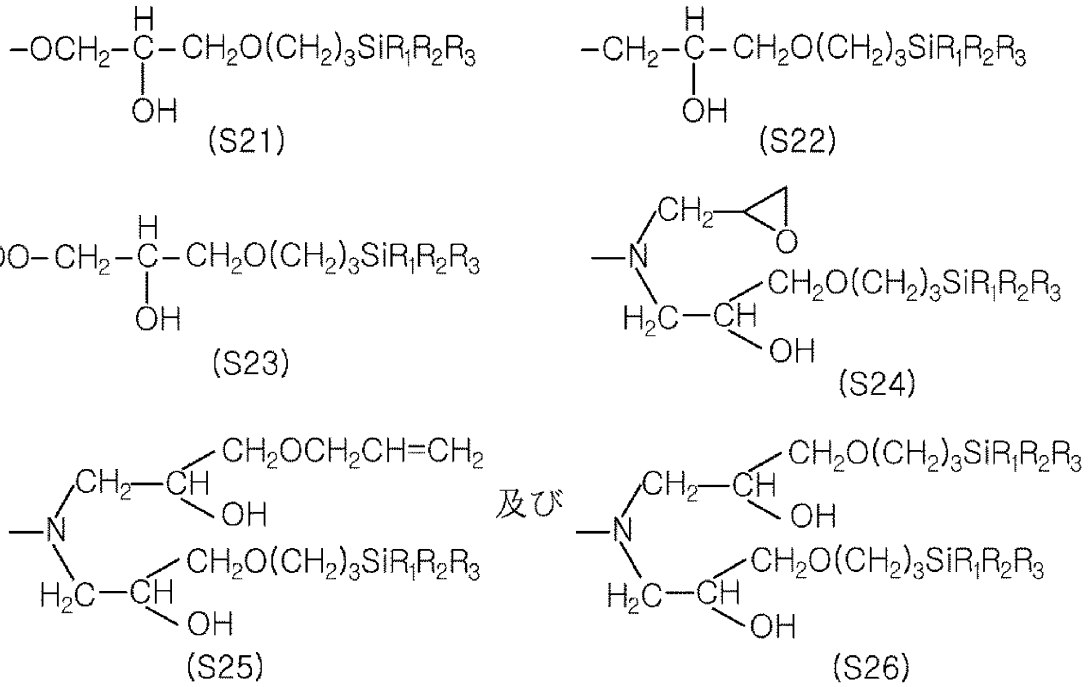

(S15)

(S16)

［化学式Ｓ１］

【０１２７】
化学式Ｓ１１～Ｓ１６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、好ましくは炭素原子数２～３のアルコキシ基で、より好ましくはエトキシ基であり、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基である。上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。
【０１２８】

【化６１】



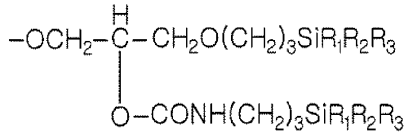
［化学式Ｓ２］

【０１２９】

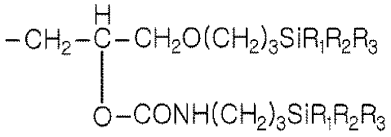
化学式Ｓ２１～Ｓ２６において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、好ましくは炭素原子数２～３のアルコキシ基で、より好ましくはエトキシ基であり、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基である。上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。

【０１３０】

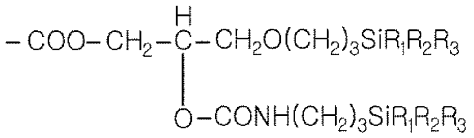
【化６２】



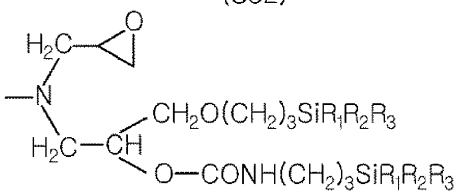
(S31)



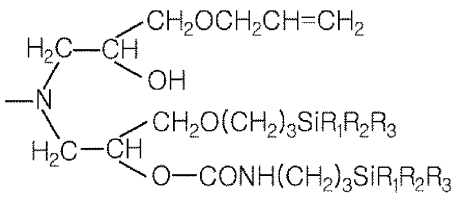
(S32)



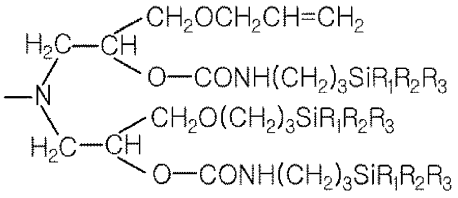
(S33)



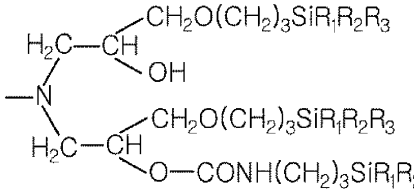
(S34)



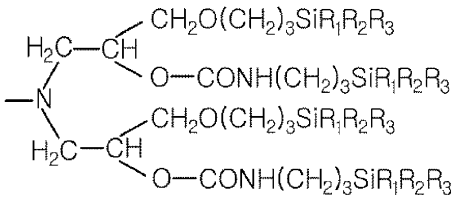
(S35)



(S36)



及び



(S37) (S38)

［化学式Ｓ３］

【０１３１】

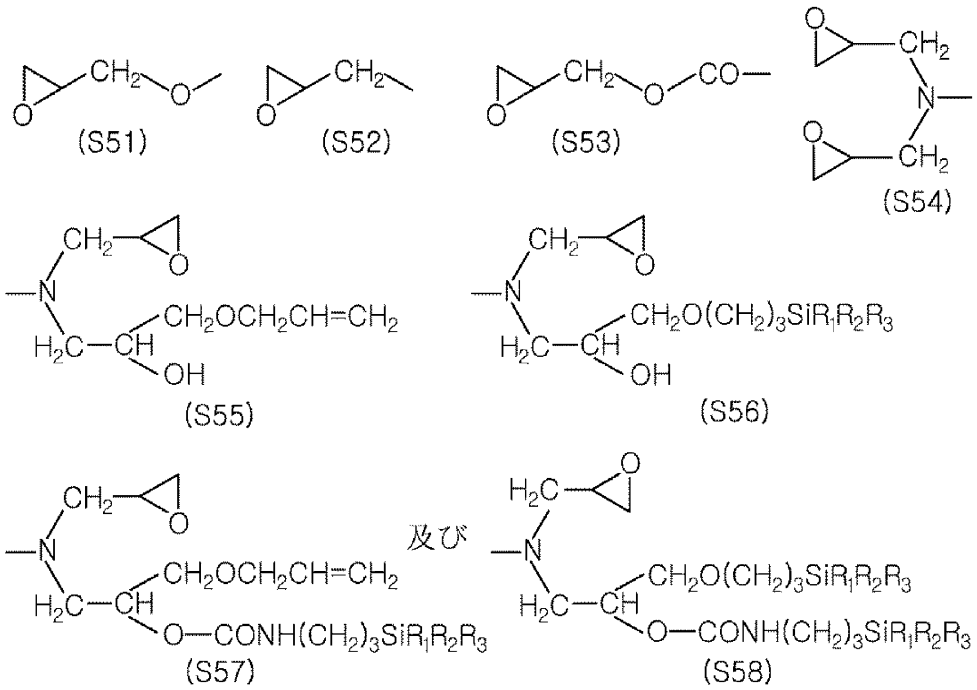
化学式Ｓ３１～Ｓ３８において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、好ましくは炭素原子数２～３のアルコキシ基で、より好ましくはエトキシ基であり、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基である。上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。

【０１３２】

上記本発明の一実施形態による上記アルコキシシリル系エポキシ化合物におけるエポキシ基は、下記化学式Ｓ５１～Ｓ５８の化学式Ｓ５（３）からそれぞれ独立して選択される。

【０１３３】

【化６３】



［化学式Ｓ５（３）］

【０１３４】

上記化学式Ｓ５６～Ｓ５８において、上記R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、好ましくは炭素原子数２～３のアルコキシ基で、より好ましくはエトキシ基であり、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基である。上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。

【０１３５】

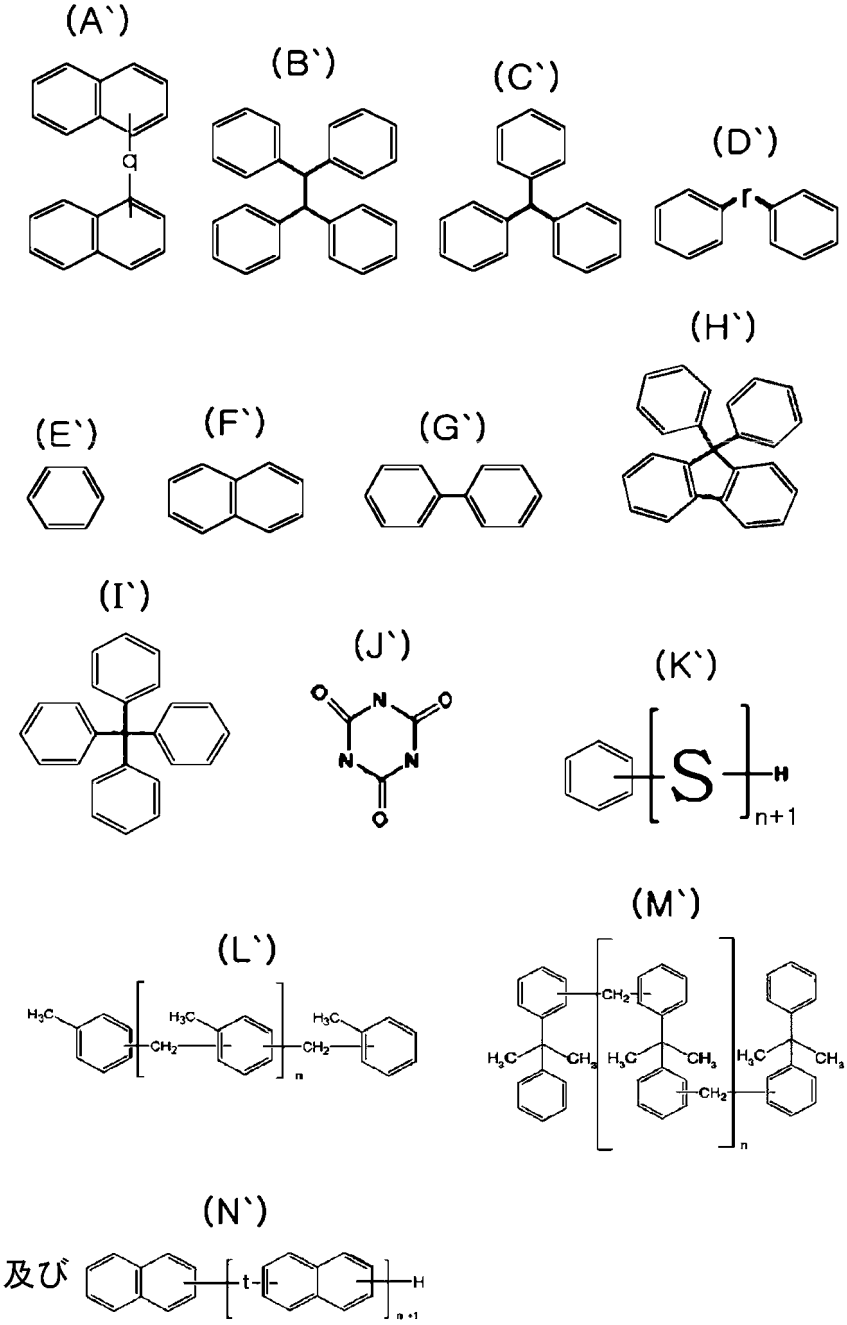
上記アルコキシシリル系エポキシ化合物は、コア構造としてビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビフェニル、ナフタレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン（ｆｌｕｏｒｅｎｅ）、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、１，１，２，２－テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、シクロ脂肪族、またはノボラックユニットを有する化合物であってもよい。

【０１３６】

さらに、上記アルコキシシリル系エポキシ化合物におけるコアは、芳香族コアであって、下記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つであってもよい。本発明において、コアは下記化学式Ａ’～Ｊ’のような構造だけでなく、Ｋ’～Ｎ’のように繰り返し単位で表した場合を含んでもよい。

【０１３７】

【化８１】



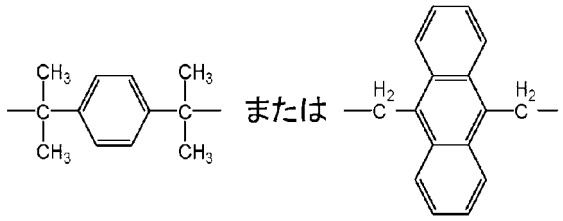
［化学式Ａ’～Ｎ’］

【０１３８】

但し、化学式Ａ’において、－ｑ－は－ＣＨ$_2$－または直接結合（ｄｉｒｅｃｔ　ｌｉｎｋａｇｅ）であり、

化学式Ｄ’において、－ｒ－は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、

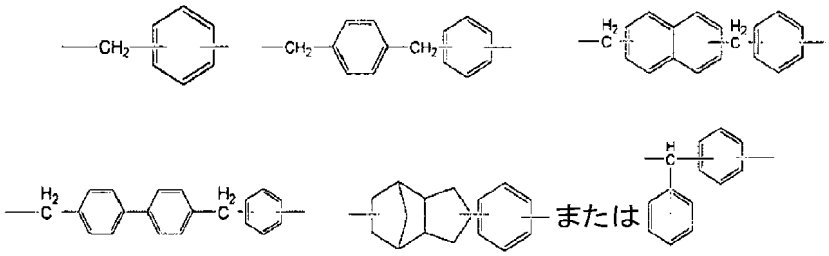
【化８２】



であり、

化学式Ｋ’において、ｓは

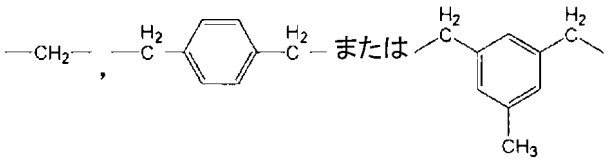
【化８３】



であり、

化学式Ｎ’において、ｔは

【化８４】



であり、

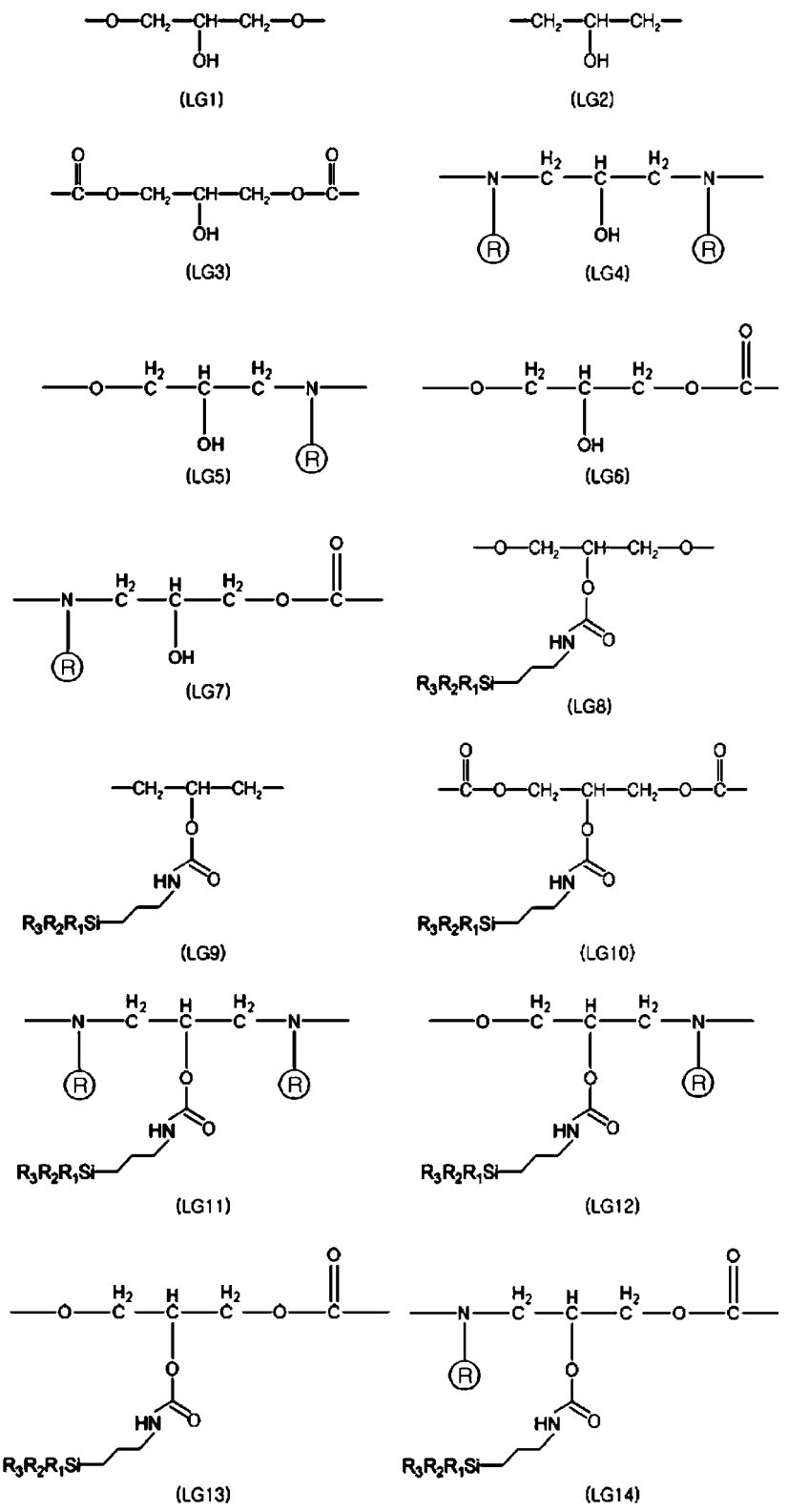
化学式Ｋ’～Ｎ’において、ｎは１以上の整数で、好ましくは１～１０００の整数である。

【０１３９】

さらに、上記アルコキシシリル系エポキシ化合物において、Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合（このとき、コアは同じ種類のコアであり、本願においてコアが２以上の場合に同様に適用される。）、コアは連結基（ＬＧ）により連結されることができる。必要に応じて、１～１，０００個のコア構造がさらに連結されてもよい。具体的には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より独立して選択される連結基（ＬＧ）により連結され、化学式Ｊ’のコアは下記化学式ＬＧ２及びＬＧ９からなる群より独立して選択される連結基により連結されることができる。上記連結基により１～１０００個のコアがさらに連結されることができる。コアが３以上の場合には、連結基が２以上であってもよく、この場合、それぞれの連結基は同一または異なってもよい。従って、連結基が複数である場合、連結基は複種の連結基から独立して選択される。

【０１４０】

【化８５】

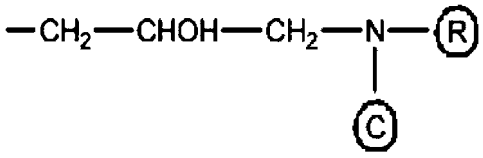


［化学式６（２）］

【０１４１】

化学式ＬＧ８～ＬＧ１４において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であり、上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５、ＬＧ７、ＬＧ１１、ＬＧ１２及びＬＧ１４における［Ｒ］は、水素原子、グリシジル基または

【化８６】



であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。

【０１４２】

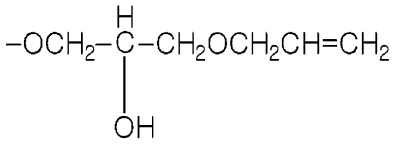
上記化学式ＬＧ８～ＬＧ１４において、R_1～R_3のうち少なくとも１つは炭素原子数１～５のアルコキシ基で、好ましくは炭素原子数２～３のアルコキシ基で、より好ましくはエトキシ基であり、残りは炭素原子数１～１０のアルキル基である。上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。

【０１４３】

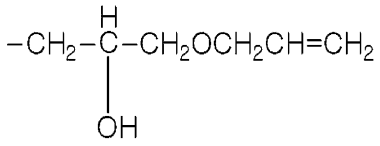
さらに、本発明による上記アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる下記化学式Ｓ４の群より選択される置換基をさらに含んでもよい。

【０１４４】

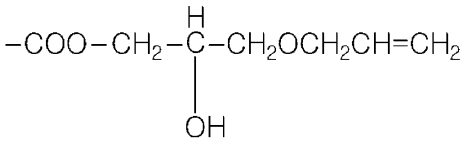
【化６４】



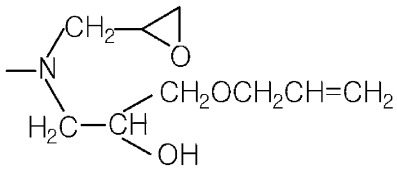
(S41)



(S42)

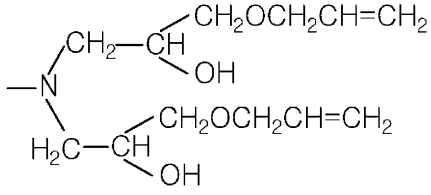


(S43)



(S44)

及び



(S45)

［化学式Ｓ４］

【０１４５】

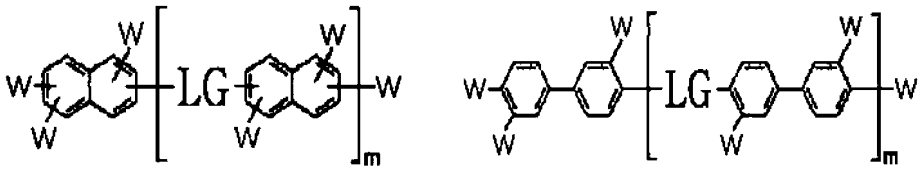
具体的には、例えば、コアが上記化学式Ｆ’のナフタレンコアである場合、本発明の一実施形態によるエポキシ化合物は、下記化学式ＦＩで表すことができ、上記化学式Ｇ’のビフェニルコアの場合、本発明の一実施形態によるエポキシ化合物は、下記化学式ＧＩで表すことができる。本発明によるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物及び本願に記載された如何なる化合物において、置換基、例えば、アルコキシシリル基、エポキシ基などの置換基がコアに結合（置換）される部分及び結合基によってコアが連結されることは、この技術分野に一般的に知られていることにより、この技術分野の技術者には明確に

理解できるであろう。以下にナフタレンコア及びビフェニルコアに対して具体的に述べる。また、このことから、この技術分野の技術者は、他のコアの場合の、連結基により連結され、且つエポキシ基、アルコキシシリル基などを有する本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物の構造を容易に理解することができるだろう。また、本発明のエポキシ化合物は、エポキシ化合物の単量体だけでなく、二量体、三量体などの重合体が混在されていてもよいことはこの技術分野では自明である。

【０１４６】

【化８８】

(FI) (GI)



［化学式ＦＩ～ＧＩ］

【０１４７】

上記化学式ＦＩ及びＧＩにおいて、多数のＷのうちの少なくとも１つは、（１）上記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる化学式Ｓ１の群より独立して選択される置換基、（２）上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる化学式Ｓ２の群より独立して選択される置換基、（３）上記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる化学式Ｓ１の群より独立して選択される置換基と上記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる化学式Ｓ３の群より独立して選択される置換基からなる群より独立して選択されるアルコキシシリル基、または（４）上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる化学式Ｓ２の群より独立して選択される置換基と上記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる化学式Ｓ３の群より独立して選択される置換基からなる群より独立して選択されるアルコキシシリル基であり、少なくとも２つは、上記化学式Ｓ５１～Ｓ５４及び上記化学式Ｓ５６～Ｓ５８からなる化学式Ｓ５（３）の群より独立して選択されるエポキシ置換基であり、上記化学式Ｓ１、Ｓ２、Ｓ３及びＳ５（３）以外の残りは、Ｈ、及び上記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる化学式Ｓ４の群より独立して選択される置換基からなる群より独立して選択されてもよく、ＬＧは上記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より選択され、ｍは０～１０００の整数である。

【０１４８】

上記本発明の一実施形態によるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物において、上記R_1～R_3のアルコキシ基のうち少なくとも１つがエトキシ基であることが反応安定性の側面及び／又は硬化反応時の充填剤との反応性の側面でよい。

【０１４９】

本明細書における「アルコキシ基」は、－ＯＲ（Ｒはアルキル基）である１価基であって、直鎖状または分岐鎖であってもよい。

【０１５０】

本明細書における「アルキル基」は、１価（ｍｏｎｏｖａｌｅｎｔ）炭化水素基であって、直鎖状または分岐鎖であってもよい。

【０１５１】

さらに、上記本発明の一実施形態によるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、これを含む組成物の複合体硬化物の形成時に、低いＣＴＥ及び高いガラス転移温度の上昇効果またはＴｇレス（ｌｅｓｓ）を表す。

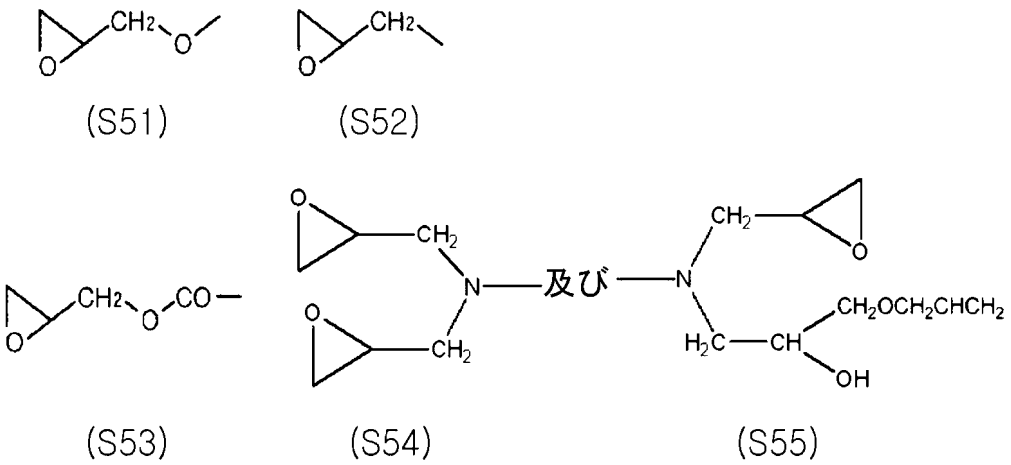
【０１５２】

本発明のさらに他の見地によると、上記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、上記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される少なくとも１つの置換基、及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５５からなる群よりそれぞれ独立して選択される少なくとも

２つのエポキシ基を有し、下記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、下記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ７からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２連結基により連結される、ヒドロキシ基及びアルキル基を有するエポキシ化合物も提供される。上記連結基により１～１０００個のコアがさらに連結されることができる。

【０１５３】

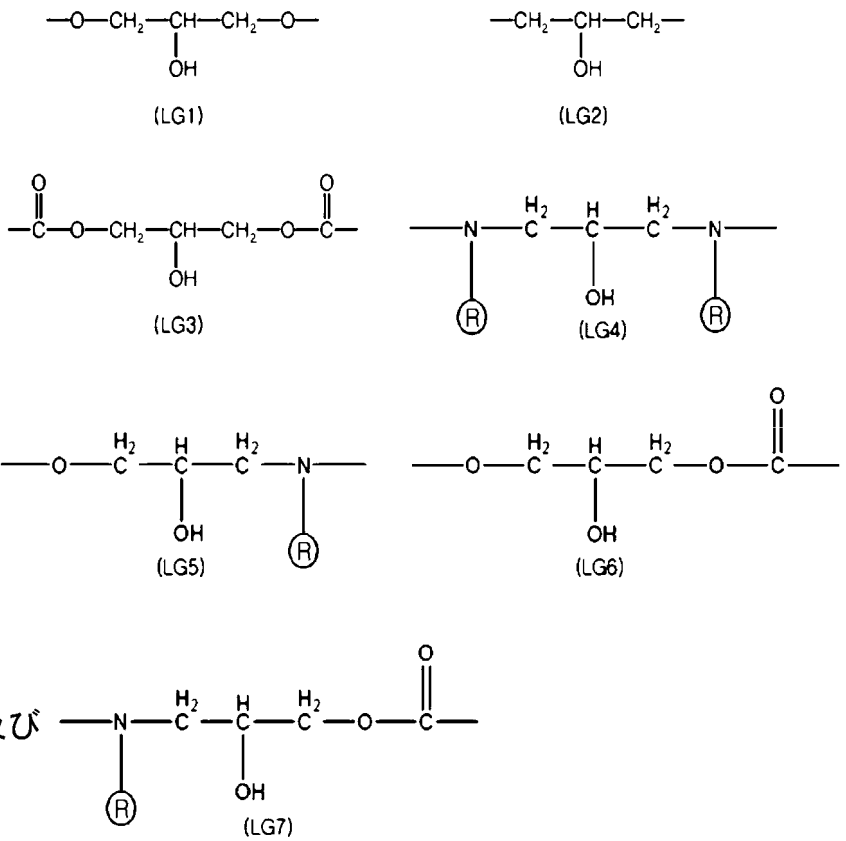
【化８９】



［化学式Ｓ５（１）］

【０１５４】

【化９０】

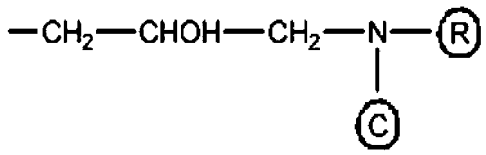


［化学式６（１）］

【０１５５】

上記化学式ＬＧ４、ＬＧ５及びＬＧ７における［Ｒ］は水素、グリシジル基または

【化９１】



であり、ここで、［Ｃ］は他のコアに対する連結部位であり、［Ｒ］は上記定義された［Ｒ］を示すもので、コアの繰り返し数に応じて、［Ｒ］が繰り返される。

【０１５６】

２．エポキシ化合物の製造方法

上記本発明の一実施形態による上記アルコキシシリル系エポキシ化合物は、エポキシ基とアリル化合物の反応によるエポキシ開環反応及びアルコキシシリル化により製造されることができる。従って、本発明の一実施形態によると、出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物のアリル化合物との反応によるエポキシ開環反応（第１段階）、アルコキシシリル化（第２段階）、及び任意の追加アルコキシシリル化（第３段階）を含む本発明の一実施形態によるアルコキシシリル系エポキシ化合物の製造方法が提供される。上記アルコキシシリル化には、イソシアネートシリル化とヒドロシリル化の２つの反応があり、上記本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物は、イソシアネートシリル化とヒドロシリル化の反応順序に応じて、大きく２つの方法で製造されることができる。

【０１５７】

出発物質の開環反応（第１段階）、イソシアネートシリル化（第２段階）、及び任意のヒドロシリル化（第３段階）による上記本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物の製造方法を製造方法１、出発物質の開環反応（第１段階）、ヒドロシリル化（第２段階）、及び任意のイソシアネートシリル化（第３段階）による上記本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物の製造方法を製造方法２とし、以下にそれぞれについて詳しく説明する。

【０１５８】

（１）製造方法１

第１段階では、出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物とアリルアルコール（CH_2CHCH_2OH）の反応によりエポキシ化合物のエポキシ基が開環した中間生成物を得る。

【０１５９】

第１段階では、出発物質であるエポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物とCH_2CHCH_2OHを塩基及び任意の溶媒の存在下で反応させる。このとき、出発物質のエポキシ基１当量に対してCH_2CHCH_2OHが０．１～１０当量になるように反応させる。

【０１６０】

また、反応溶媒での塩基の溶解度を向上させるために、必要に応じて、任意でアンモニウムハライドを使用してもよい。アンモニウムハライドを使用する場合、出発物質のエポキシ基１当量に対してアンモニウムハライドを０．０５～５当量使用すると、塩基の溶解度を向上させ、第１段階の反応の反応時間を短縮させることができる。

【０１６１】

上記出発物質はエポキシ基を３つ以上有するもので、一般的に知られている如何なるエポキシ化合物であってもよい。例えば、エポキシ基を３つ以上有するグリシジルエーテル型、グリシジル型、グリシジルアミン型、またはグリシジルエステル型エポキシ化合物であってもよい。より具体的には、エポキシ基を３つ以上有し、コアとしてビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビフェニル、ナフタレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン（ｆｌｕｏｒｅｎｅ）、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、１，１，２，２－テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、シクロ脂肪族、またはノボラック

ユニットを有するエポキシ化合物であってもよい。

【０１６２】

より具体的には、出発物質として使用される上記エポキシ基を３つ以上有するエポキシ化合物は、上記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、及び下記化学式Ｓ５１～Ｓ５４からなる群より選択される少なくとも３つのエポキシ基を有する。さらに、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ７からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアが２以上の場合には、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２連結基により連結されることができる。上記連結基によって１～１０００個のコアがさらに連結されることができる。

【０１６３】

第１段階の反応の反応温度及び反応時間は、反応物の種類によって異なるが、例えば、常温（例えば、１５℃～２５℃）～１２０℃で、１～１２０時間反応させることで、出発物質であるエポキシ化合物のエポキシ基が開環した中間生成物が得られる。

【０１６４】

上記中間生成物は、例えば、上記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より独立して選択される少なくとも１つの置換基、及び上記化学式Ｓ５１～Ｓ５５からなる群より独立して選択される少なくとも２つのエポキシ基を有するエポキシ化合物、具体的には、グリシジルエーテル型、グリシジル型、グリシジルアミン型、またはグリシジルエステル型エポキシ化合物であってもよい。より具体的には、上記中間生成物は、下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より独立して選択される少なくとも１つの置換基、及び上記化学式Ｓ５１～Ｓ５５からなる群より独立して選択される少なくとも２つのエポキシ基を有し、コアとしてビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビフェニル、ナフタレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン（ｆｌｕｏｒｅｎｅ）、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、１，１，２，２－テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、シクロ脂肪族、またはノボラックユニットを有するエポキシ化合物であってもよい。

【０１６５】

より具体的には、上記中間生成物は、上記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、上記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される少なくとも１つの置換基、及び上記化学式Ｓ５１～Ｓ５５からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基を有することができる。上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、化学式Ａ’～Ｉ’のコアは上記化学式ＬＧ１～ＬＧ７からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２連結基により連結されることができる。

【０１６６】

使用可能な塩基は、これに限定されないが、例えば、ＫＯＨ、ＮａＯＨ、K_2CO_3、Na_2CO_3、$KHCO_3$、$NaHCO_3$、ＮａＨ、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンが挙げられる。これらの塩基は、単独で、あるいは２つ以上をともに使用することができる。塩基は、上記出発物質のエポキシ基１当量に対して０．１当量～５当量で使用することが反応効率の側面でよい。

【０１６７】

使用可能なアンモニウムハライドは、これに限定されないが、例えば、テトラブチルアンモニウムヨージド（Bu_4NI）、テトラブチルアンモニウムブロミド（Bu_4NBr）、テトラエチルアンモニウムブロミド（Et_4NBr）、テトラブチルアンモニウムナイトレート（$Bu_4N^+NO_3^-$）、アンモニウムクロリド（NH_4Cl）が挙げられる。これらのアンモニウムハライドは、単独で、あるいは２つ以上をともに使用することができる。アンモニウムハライドは、上記出発物質のエポキシ基１当量に対して０．０５当量～５当量で使用することが反応効率の側面でよい。また、アンモニウムハライドの使用有無は、この技術分野の技術者が考慮して適宜選択できる。

【０１６８】

第１段階の反応における溶媒は、必要に応じて任意に使用することができる。例えば、第１段階の反応において、別途の溶媒がなくても、反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適するのであれば、溶媒を使用しなくてもよい。即ち、反応物の混合及び撹拌が溶媒なしにも円滑に進行される程度に反応物の粘度が低いと、別途の溶媒を必要としない。これは当業者が容易に判断できる。溶媒を使用する場合、使用可能な溶媒としては、反応物をうまく溶解することができ、反応に如何なる悪影響も与えず、反応後に容易に除去できる有機溶媒であればよく、これに限定されないが、例えば、アセトニトリル、ＴＨＦ（ｔｅｔｒａｈｙｄｒｏｆｕｒａｎ）、ＭＥＫ（ｍｅｔｈｙｌ　ｅｔｈｙｌ　ｋｅｔｏｎｅ）、アセトン（Ａｃｅｔｏｎｅ）、ＤＭＦ（ｄｉｍｅｔｈｙｌｆｏｒｍａｍｉｄｅ）、ＤＭＳＯ（ｄｉｍｅｔｈｙｌ　ｓｕｌｆｏｘｉｄｅ）、メチレンクロリド（ｍｅｔｈｙｌｅｎｅ　ｃｈｌｏｒｉｄｅ）、アセトニトリル（ａｃｅｔｏｎｉｔｒｉｌｅ）などを使用することができる。これらの溶媒は、単独で、あるいは２つ以上をともに使用することができる。溶媒の使用量は特に限定されず、反応物が十分に溶解され、反応に好ましくない影響を及ぼさない範囲内で適量使用することができ、この技術分野の技術者はこれを考慮して適宜選択できる。

【０１６９】

第２段階では、上記第１段階で得られた中間生成物と下記化学式Ｂ１のアルコキシシランの反応で中間生成物をイソシアネートシリル化して、コアに下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択される少なくとも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エポキシ化合物を得る。上記第２段階で得られる生成物も、本発明の一実施形態による最終目的物であるアルコキシシリル系エポキシ化合物に該当する。

【０１７０】

具体的には、中間生成物と下記化学式Ｂ１のイソシアネートアルコキシシランの反応では、第１段階の反応で形成された中間生成物の二級アルコール基（ヒドロキシ基）がシリル化されて、下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択されるアルコキシシリル基を形成することができる。

【０１７１】

第２段階の反応において、第１段階の中間生成物と下記化学式Ｂ１のアルコキシシランは化学量論によって当量比で反応する。また、上記したように、化学式Ｂ１のアルコキシシランは、中間生成物の二級アルコール（ヒドロキシ基）と反応する。従って、これを考慮して、化学式Ｂ１のアルコキシシランは、上記中間生成物のアルコール基１当量に対して化学式Ｂ１のアルコキシシランが０．１当量～５当量になるように中間生成物と反応させる。

【０１７２】

【化９２】

$$OCN(CH_2)_3SiR_1R_2R_3 \cdots [\text{化学式Ｂ１}]$$

【０１７３】

上記化学式Ｂ１において、R_1～R_3のうち少なくとも１つはＣ１～Ｃ５のアルコキシ基で、好ましくはＣ２～Ｃ３のアルコキシ基で、より好ましくはエトキシ基であり、残りはＣ１～Ｃ１０のアルキル基である。上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。

【０１７４】

第２段階の反応の反応温度及び反応時間は、反応物によって異なるが、例えば、常温（例えば、１５℃～２５℃）～１２０℃で、１時間～７２時間反応させることができる。

【０１７５】

上記第２段階の反応は、塩基の存在下で行われる。

【０１７６】

塩基は、これに限定されないが、例えば、K_2CO_3、Na_2CO_3、$KHCO_3$、ＮａＨ

CO_3、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどが挙げられる。これらの塩基は、単独で、あるいは２つ以上をともに使用することができる。塩基は、中間生成物のヒドロキシ基１当量に対して０．１当量～５当量で使用することが反応効率の側面でよい。

【０１７７】

第２段階の反応における溶媒は、必要に応じて任意に使用することができる。例えば、第２段階の反応において、別途の溶媒がなくても、反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適するのであれば、溶媒を使用しなくてもよい。即ち、反応物の混合及び撹拌が溶媒なしにも円滑に進行される程度に反応物の粘度が低いと、別途の溶媒を必要としない。これは当業者が容易に判断できる。溶媒を使用する場合、使用可能な溶媒としては、反応物をうまく溶解することができ、反応に如何なる悪影響も与えず、反応後に容易に除去できる非プロトン性溶媒（ａｐｒｏｔｉｃ　ｓｏｌｖｅｎｔ）であればよい。これに限定されないが、例えば、トルエン、アセトニトリル、ＴＨＦ（ｔｅｔｒａｈｙｄｒｏｆｕｒａｎ）、ＭＥＫ（ｍｅｔｈｙｌ　ｅｔｈｙｌ　ｋｅｔｏｎｅ）、ＤＭＦ（ｄｉｍｅｔｈｙｌ　ｆｏｒｍａｍｉｄｅ）、ＤＭＳＯ（ｄｉｍｅｔｈｙｌ　ｓｕｌｆｏｘｉｄｅ）、メチレンクロリド（ＭＣ）などを使用することができる。これらの溶媒は、単独で、あるいは２つ以上をともに使用することができる。溶媒の使用量は特に限定されず、反応物が十分に溶解され、反応に好ましくない影響を及ぼさない範囲内で適量使用することができ、この技術分野の技術者は、これを考慮して適宜選択できる。

【０１７８】

上記したように、第２段階で得られるエポキシ化合物もエポキシ基とアルコキシシリル基を有するもので、本発明の目的物であるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物に該当する。具体的には、上記第２段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、上記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、及び上記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、上記化学式Ｓ５１～Ｓ５５及びＳ５７からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、及び上記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる上記化学式Ｓ４の群より選択される任意の置換基を有し、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアが２以上の場合には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは上記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２及びＬＧ９からなる群より独立して選択される連結基により２以上のコアが連結されたものであってもよい。上記連結基により１～１０００個のコアがさらに連結されることができる。

【０１７９】

第２段階の後、必要に応じて、ヒドロシリル化する第３段階をさらに行ってもよい。第３段階では、第２段階の反応生成物と上記化学式Ｂ２のアルコキシシランの反応により第２段階の生成物のアリル基をヒドロシリル化して、下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも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本発明の一実施形態によるアルコキシシリル系エポキシ化合物を得る。

【０１８０】

第３段階の反応において、第２段階の反応生成物と下記化学式Ｂ２のアルコキシシランは、化学量論によって当量比で反応するため、これを考慮し、上記第２段階の反応生成物のアリル基１当量に対して化学式Ｂ２のアルコキシシランが０．１当量～５当量になるように第２段階の反応生成物と下記化学式Ｂ２のアルコキシシランを反応させる。

【０１８１】

【化９３】

$$HSiR_1R_2R_3 \cdots [\text{化学式B2}]$$

【０１８２】

上記化学式Ｂ２において、R_1～R_3のうち少なくとも１つはＣ１～Ｃ５のアルコキシ基

で、好ましくはＣ２～Ｃ３のアルコキシ基で、より好ましくはエトキシ基であり、残りはＣ１～Ｃ１０のアルキル基である。上記アルコキシ基及びアルキル基は、直鎖もしくは分岐鎖であってもよい。

【０１８３】

第３段階の反応の反応温度及び反応時間は、反応物によって異なるが、例えば、常温（例えば、１５℃～２５℃）～１２０℃で、１時間～７２時間反応させることで、所望する反応が完了することができる。

【０１８４】

第３段階の反応は、金属触媒の存在下で行われる。金属触媒としては、これに限定されないが、例えば、PtO_2またはH_2PtCl_6（Ｃｈｌｏｒｏｐｌａｔｉｎｉｃ ａｃｉｄ）の白金触媒が用いられてもよい。白金触媒は、第２段階の反応生成物のアリル基１当量に対して$1x10^{-4}$～０．０５当量で使用することが反応効率の側面で好ましい。

【０１８５】

第３段階における溶媒は、必要に応じて任意に使用することができ、使用される溶媒の種類、使用量及び使用方法などは、上記第２段階と同様である。

【０１８６】

具体的には、上記第３段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、上記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、上記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び上記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、上記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群より独立して選択される少なくとも２つのエポキシ基、及び下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有し、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２及びＬＧ９からなる群より独立して選択される連結基により連結されてもよい。上記連結基により１～１０００個のコアがさらに連結されることができる。

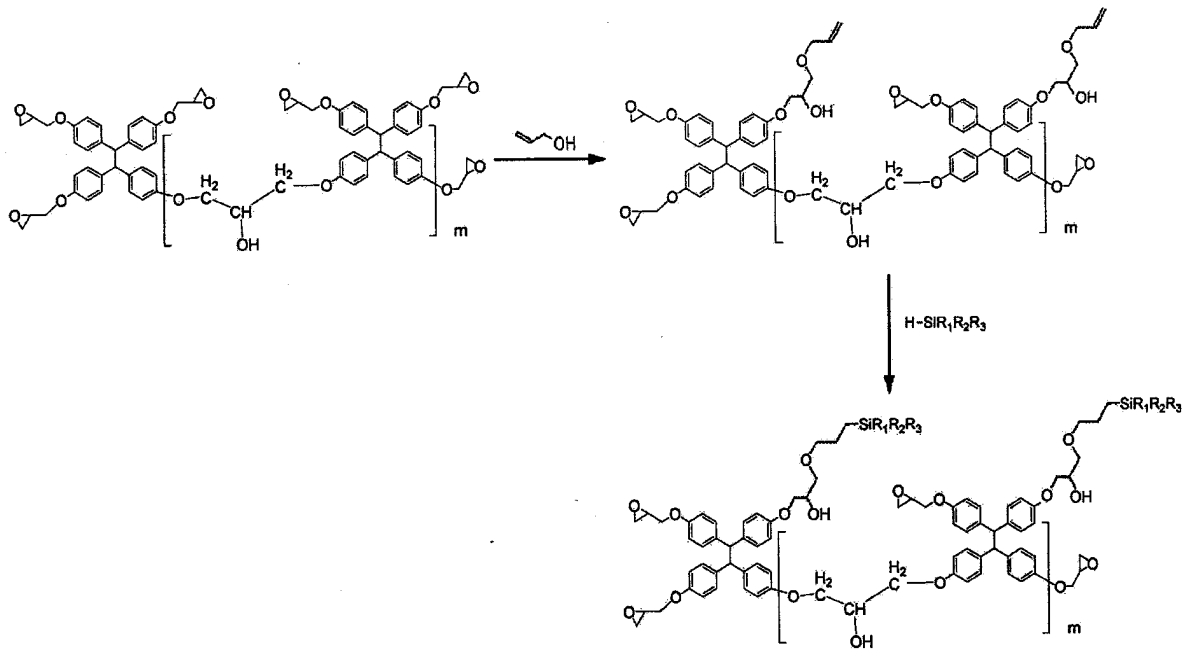
【０１８７】

芳香族コアがテトラフェニルエタン系であるエポキシ化合物を例にした製造方法１の反応メカニズムは以下の通りである。

【０１８８】

【化９４】

［製造方法１－１］

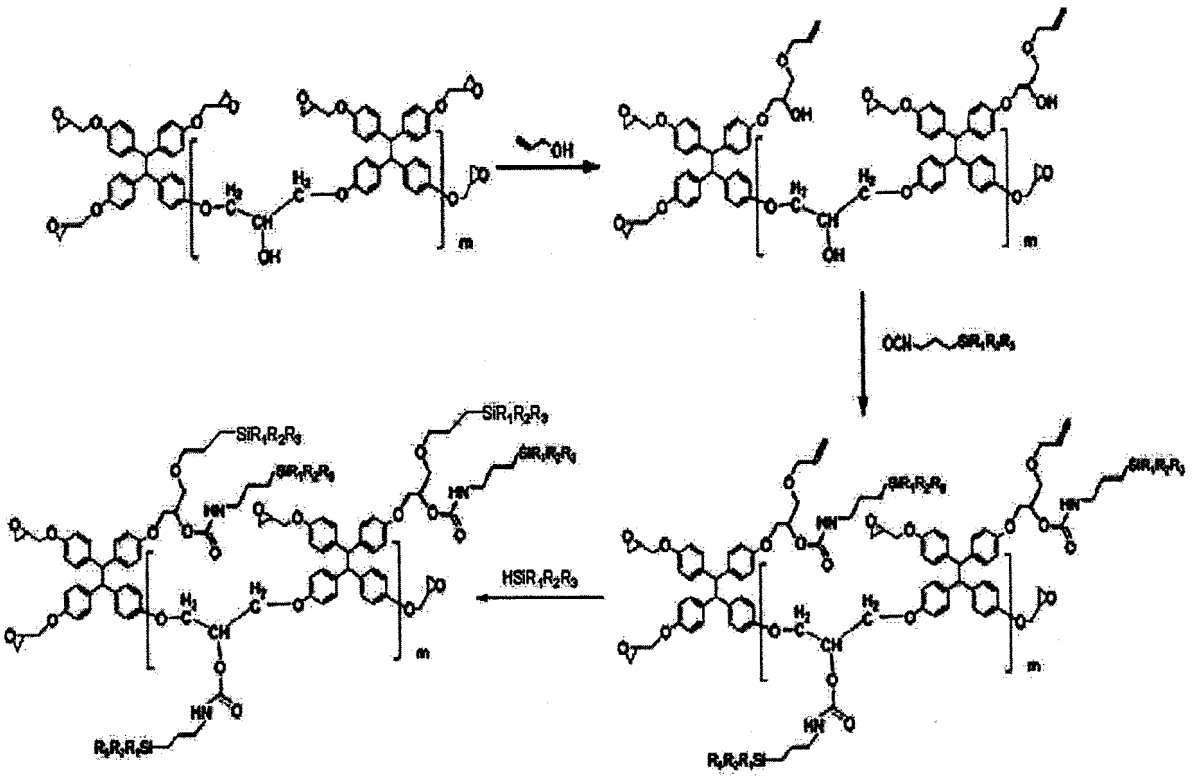


（上記式中、ｍは０～１０００の整数である）

【０１８９】

【化９５】

［製造方法１－２］



（式中、ｍは０～１０００の整数である）

【０１９０】

（２）製造方法２

製造方法２では、出発物質の開環反応（第１段階）、ヒドロシリル化（第２段階）、及び任意のイソシアネートシリル化（第３段階）により、上記本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物が製造される。

【０１９１】

出発物質の開環反応である第１段階は、上記製造方法１と同様である。その後、第２段階では、上記第１段階で得られた中間生成物と上記化学式Ｂ２のアルコキシシランの反応により中間生成物をヒドロキシシリル化して、コアに上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択される少なくとも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エポキシ化合物を得る。上記第２段階で得られる生成物も本発明の一実施形態による最終目的物であるアルコキシシリル系エポキシ化合物に該当する。

【０１９２】

具体的には、中間生成物と上記化学式Ｂ２のアルコキシシランの反応では、中間生成物のアリル基がシリル化されて、上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択されるアルコキシシリル基を形成することができる。

【０１９３】

第２段階の反応において、第１段階の中間生成物と下記化学式Ｂ２のアルコキシシランは、化学量論によって当量比で反応する。また、上記したように、化学式Ｂ２のアルコキシシランは、中間生成物のアリル基と反応する。従って、これを考慮して、化学式Ｂ２のアルコキシシランは、上記中間生成物のアリル基１当量に対して化学式Ｂ２のアルコキシシランが０．１当量～５当量になるように中間生成物と反応させる。

【０１９４】

第２段階の反応の反応温度及び反応時間は、反応物によって異なるが、例えば、常温（

例えば、１５℃～２５℃）～１２０℃で、１時間～７２時間反応させることで完了することができる。

【０１９５】

上記第２段階の反応は、金属触媒の存在下で行われる。金属触媒としては、これに限定されないが、例えば、PtO_2またはH_2PtCl_6（Ｃｈｌｏｒｏｐｌａｔｉｎｉｃ ａｃｉｄ）の白金触媒が用いられてもよい。白金触媒は、中間生成物のアリル基１当量に対して$1x10^{-4}$～０．０５当量で使用することが反応効率の側面で好ましい。

【０１９６】

第２段階の反応における溶媒は、必要に応じて任意に使用することができる。第２反応で使用される溶媒の種類、使用方法及び使用量などは、上記製造方法１の第２段階と同様である。

【０１９７】

上記したように、第２段階で得られるエポキシ化合物もエポキシ基とアルコキシシリル基を有するもので、本発明の目的物であるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物に該当する。具体的には、上記第２段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、上記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される少なくとも１つのコア、上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基、上記化学式Ｓ５１からＳ５６からなる群より選択される少なくとも２つのエポキシ基、及び上記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有し、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは上記化学式ＬＧ１～ＬＧ７からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２連結基により２以上のコアが連結されたものであってもよい。上記連結基により１～１０００個のコアがさらに連結されることができる。

【０１９８】

第２段階の後、必要に応じて、イソシアネートシリル化する第３段階をさらに行ってもよい。第３段階では、第２段階の反応生成物と上記化学式Ｂ１のアルコキシシランの反応により第２段階の生成物のヒドロキシ基をイソシアネートシリル化して、コアに上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び下記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも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本発明の一実施形態によるアルコキシシリル系エポキシ化合物を得る。

【０１９９】

第３段階の反応において、第２段階の反応生成物と下記化学式Ｂ１のアルコキシシランは、化学量論によって当量比で反応するため、これを考慮して、上記第２段階の反応生成物のヒドロキシ基１当量に対して化学式Ｂ１のアルコキシシランが０．１当量～５当量になるように、第２段階の反応生成物と化学式Ｂ１のアルコキシシランを反応させる。

【０２００】

第３段階の反応の反応温度及び反応時間は、反応物によって異なるが、例えば、常温（例えば、１５℃～２５℃）～１２０℃で、１時間～７２時間反応させることで、所望の反応が完了することができる。

【０２０１】

第３段階の反応は、塩基の存在下で行われる。用いられる塩基の種類は、製造方法１の第２段階と同様である。上記塩基は、第２段階の反応生成物のヒドロキシ基１当量に対して０．１当量～５当量で使用することが反応効率の側面でよい。

【０２０２】

第３段階における溶媒は、必要に応じて任意に使用することができ、使用される溶媒の種類、使用量及び使用方法などは、上記第２段階と同様である。

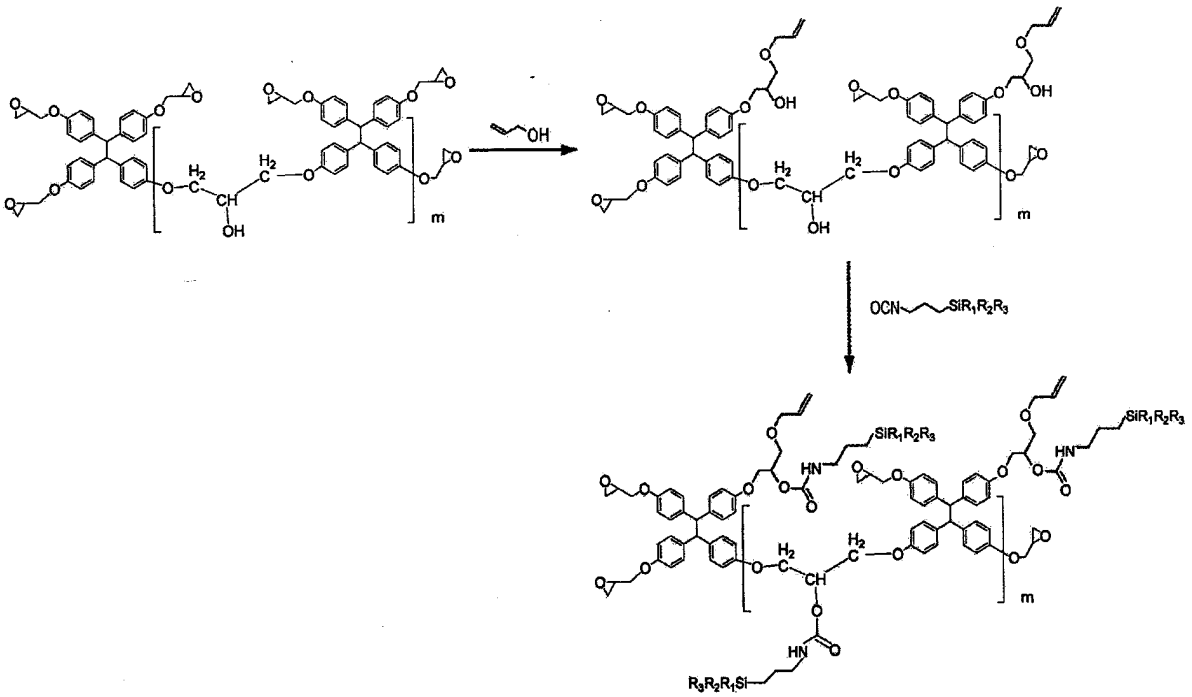
【０２０３】

具体的には、上記第３段階で得られるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、上記化学式Ａ’～Ｎ’からなる群より選択される１つのコア、上記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び上記化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアル

コキシシリル基、上記化学式Ｓ５１～Ｓ５８からなる群より独立して選択される少なくとも２つのエポキシ基、及び下記化学式Ｓ４１～Ｓ４５からなる群より選択される任意の置換基を有し、上記化学式Ａ’～Ｊ’のコアが２以上の場合には、上記化学式Ａ’～Ｉ’のコアは下記化学式ＬＧ１～ＬＧ１４からなる群より独立して選択される連結基により連結され、化学式Ｊ’のコアは化学式ＬＧ２及びＬＧ９からなる群より独立して選択される連結基により連結されたものであってもよい。上記連結基により１～１０００個のコアがさらに連結されることができる。

【０２０４】

【化９６】

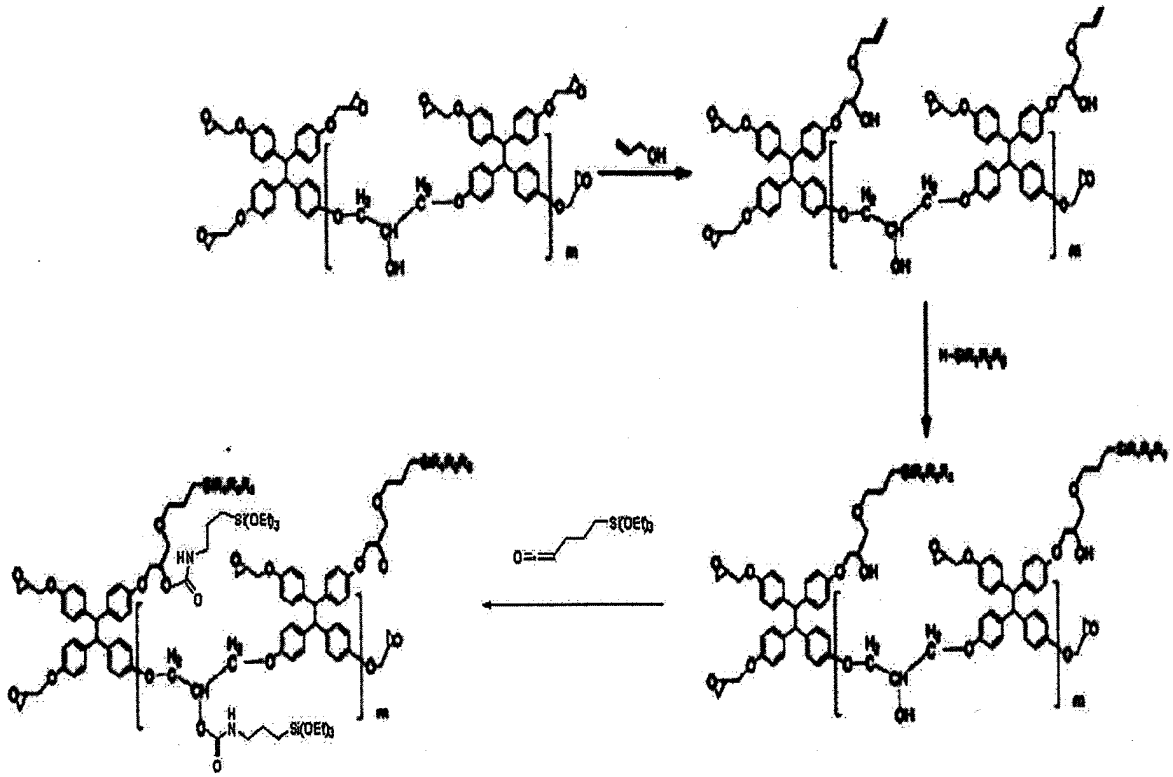


（上記式中、ｍは０～１０００の整数である）

【０２０５】

【化９７】

［製造方法２－２］



（上記式中、ｍは０～１０００の整数である）

【０２０６】

３．エポキシ組成物

本発明のさらに他の実施形態によると、本発明の一実施形態による上記（１）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６からなる群より独立して選択される化学式Ｓ１置換基であるか、（２）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６からなる群より独立して選択される化学式Ｓ２置換基であるか、（３）下記化学式Ｓ１１～Ｓ１６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択されるか、または（４）下記化学式Ｓ２１～Ｓ２６及び化学式Ｓ３１～Ｓ３８からなる群より独立して選択される少なくとも１つのアルコキシシリル基並びに少なくとも２つのエポキシ基を有するアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物を含むエポキシ組成物が提供される。具体的には、上記した１．エポキシ化合物に記載の本発明の実施形態により提供されるアルコキシシリル系エポキシ化合物（以下、「アルコキシシリル系エポキシ化合物」ともいう）を含むエポキシ組成物が提供される。

【０２０７】

上記本発明により提供される組成物は電子材料用、例えば、これに限定されるものではないが、半導体基板（例えば、ＩＣ基板やビルドアップフィルム）、封止材料（パッケージング材料）、プリント配線基板などの電子部品、接着剤、塗料、複合材料などの様々な用途に用いることができる。

【０２０８】

また、上記本発明により提供される組成物は、硬化性組成物及び／又は無機材料を含む硬化性組成物であってもよい。

【０２０９】

本発明の上記した及び後述する実施形態によるエポキシ組成物には、エポキシ化合物として本発明の実施形態により提供されるアルコキシシリル系エポキシ化合物を含む限り、この技術分野に知られている如何なる種類及び／又は配合のエポキシ組成物が含まれてもよく、エポキシ組成物を構成する硬化剤、硬化促進剤（触媒）、無機材料（充填剤）（例えば、無機粒子及び／又は繊維）、その他の通常のエポキシ化合物及びその他の添加剤の

種類及び配合比を限定するものではない。

【０２１０】

さらに、この技術分野において、エポキシ組成物、硬化物及び／又は複合体は、それらの適用先及び／又は用途に応じて、物性制御の側面から多様な種類の通常のエポキシ化合物とともに用いてもよい。従って、本発明の上記した及び後述する実施形態によるエポキシ組成物における上記エポキシ化合物としては、本発明の実施形態により提供されるアルコキシシリル系エポキシ化合物（以下、「本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物」ともいう）だけでなく、この技術分野に知られている如何なる種類のエポキシ化合物（以下、「従来のエポキシ化合物」ともいう）を含んでもよい。

【０２１１】

上記従来のエポキシ化合物は、特に限定されず、この技術分野に知られている如何なるエポキシ化合物であってもよく、例えば、グリシジルエーテル系エポキシ化合物、グリシジル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、ゴム改質されたエポキシ化合物、脂肪族ポリグリシジル系エポキシ化合物、及び脂肪族グリシジルアミン系エポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも１つであってもよい。例えば、上記従来のエポキシ化合物は、コア構造としてビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビフェニル、ナフタレン、フルオレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン（ｆｌｕｏｒｅｎｅ）、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、１，１，２，２－テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノールシクロ脂肪族、またはノボラックユニットを有するグリシジルエーテル系エポキシ化合物、グリシジル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、ゴム改質されたエポキシ化合物、脂肪族ポリグリシジル系エポキシ化合物、及び脂肪族グリシジルアミン系エポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも１つであってもよい。

【０２１２】

これに限定されないが、例えば、本発明の一実施形態によるエポキシ組成物は、エポキシ化合物の総質量に基づき、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物１～１００ｗｔ％及び従来のエポキシ化合物０～９９ｗｔ％、例えば、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物１０～１００ｗｔ％及び従来のエポキシ化合物０～９０ｗｔ％、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物３０～１００ｗｔ％及び従来のエポキシ化合物０～７０ｗｔ％、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物５０～１００ｗｔ％及び従来のエポキシ化合物０～５０ｗｔ％、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物１０～１００ｗｔ％未満及び従来のエポキシ化合物０超～９０ｗｔ％、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物３０～１００ｗｔ％未満及び従来のエポキシ化合物０超～７０ｗｔ％、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物５０～１００ｗｔ％未満及び従来のエポキシ化合物０超～５０ｗｔ％を含んでもよい。

【０２１３】

さらに、本発明の一実施形態によると、上記した本発明の実施形態によるアルコキシシリル系エポキシ化合物及び無機材料（充填剤）（例えば、無機粒子及び／又は繊維）を含むエポキシ組成物（以下、「複合組成物」という）が提供される。上記複合組成物には、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物と充填剤を含む限り、この技術分野に知られている如何なる種類及び／又は配合のエポキシ組成物が含まれてもよく、エポキシ組成物を構成する硬化剤、硬化促進剤（触媒）、無機材料（充填剤）（例えば、無機粒子及び／又は繊維）、従来のエポキシ化合物及びその他の添加剤の種類及び配合比を限定するものではない。

【０２１４】

上記複合組成物だけでなく、上記した及び後述する本発明の実施形態の組成物に無機材料である充填剤として無機粒子及び／又は繊維がさらに含まれてもよい。

【０２１５】

無機粒子としては、従来の有機樹脂の物性を補強するために用いられることで知られている無機粒子を使用してもよく、これに限定されないが、シリカ（例えば、溶融シリカ及び結晶性シリカを含む）、ジルコニア、チタニア、アルミナ、窒化ケイ素及び窒化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも１つの金属酸化物、Ｔ－１０型シルセスキオキサン、はしご（ｌａｄｄｅｒ）型シルセスキオキサン、並びにかご型シルセスキオキサンからなる群より選択される少なくとも１つを用いることができる。上記無機粒子は、単独で、または２つ以上の混合物で使用することができる。

【０２１６】

シリカを特に多量配合する場合には、溶融シリカを用いることが好ましい。溶融シリカは、破砕状または球状の何れも使用できるが、溶融シリカの配合量を高め、また、成形材料の溶融粘度の上昇を抑制するためには、球状のものを用いることが好ましい。

【０２１７】

上記無機粒子としては、これに限定されないが、複合体の使用用途、具体的には、無機粒子の分散性などを考慮して、粒子の大きさが０．５ｎｍから数十μｍ（例えば、５０μｍ～１００μｍ）の無機粒子を使用することができる。無機粒子はエポキシ化合物に分散されるため、無機粒子の大きさによる分散性の差が生じて、上記した大きさの異なる無機粒子をともに使用することが好ましい。その上、無機粒子の配合量を高めるためには、無機粒子の粒度分布をより広くして配合することが好ましい。

【０２１８】

本発明の一実施形態によるエポキシ組成物において、上記エポキシ化合物に対し、無機粒子はエポキシ複合体のＣＴＥ減少、適用時に求められる適正粘度及び用途に応じて適宜添加できるが、無機粒子の含量は、エポキシ組成物の固形分の総質量に基づき（エポキシ硬化物の場合には、エポキシ硬化物の総質量に基づき）、５ｗｔ％～９５ｗｔ％、例えば、５ｗｔ％～９０ｗｔ％、１０ｗｔ％～９０ｗｔ％、３０ｗｔ％～９５ｗｔ％、３０ｗｔ％～９０ｗｔ％、５ｗｔ％～６０ｗｔ％、１０ｗｔ％～５０ｗｔ％であってもよい。

【０２１９】

より具体的には、一例として、エポキシ組成物が半導体封止材等に用いられる場合には、これに限定されないが、ＣＴＥ値と材料加工性を考慮して、無機粒子の含量は、エポキシ組成物の固形分の総質量に対して（エポキシ硬化物の場合には、エポキシ硬化物の総質量に基づき）３０ｗｔ％～９５ｗｔ％、また、３０ｗｔ％～９０ｗｔ％であってもよい。また、一例として、エポキシ組成物が半導体基板などに用いられる場合には、基板のＣＴＥ値と強度などを考慮して、無機粒子の含量はエポキシ組成物の固形分の総質量に対して（エポキシ硬化物の場合には、エポキシ硬化物の総質量に基づき）５ｗｔ％～６０ｗｔ％、また、１０ｗｔ％～５０ｗｔ％であってもよい。

【０２２０】

一方、繊維が無機材料として使用される場合は、主に繊維にエポキシ組成物を含浸する方式で複合化されるため、繊維のサイズなどは特に制限されず、この技術分野で一般的に用いられる如何なる種類及び寸法の繊維を使用してもよい。

【０２２１】

繊維としては、これに限定されないが、従来の有機樹脂硬化物の物性を改善するために用いられる一般的な繊維を使用することができる。具体的には、ガラス繊維、有機繊維またはこれらの混合物を使用してもよい。また、本明細書で使用される用語「ガラス繊維」は、ガラス繊維だけでなく、ガラス繊維織物、ガラス繊維不織物などを含む意味で用いられる。これに限定されないが、ガラス繊維としては、Ｅガラス繊維、Ｔガラス繊維、Ｓガラス繊維、ＮＥガラス繊維、Ｄガラス繊維、石英ガラス繊維などのガラス繊維が挙げられ、例えば、ＥまたはＴガラス繊維が挙げられる。有機繊維としては、これは特に限定されないが、液晶ポリエステル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、全芳香族繊維、ポリオキシベンザゾール繊維、ナイロン繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエーテルスルホン繊維、ポリビニリデンフルオライド繊維、ポリエチレンスルフィド繊維、ポリエーテルエーテルケトン繊維からなる群より選択される少なくとも１

つを単独で、あるいは２つ以上をともに使用することができる。

【０２２２】

本発明によるエポキシ組成物、例えば、ガラス繊維複合体エポキシ組成物における繊維の含量は、エポキシ組成物の固形分の総質量に基づき、１０ｗｔ％～９０ｗｔ％、３０ｗｔ％～７０ｗｔ％、３５ｗｔ％～６５ｗｔ％であってもよい。また、エポキシ組成物の硬化物は、例えば、ガラス繊維複合体における繊維の含量は、硬化物の総質量に基づき、１０ｗｔ％～９０ｗｔ％、３０ｗｔ％～７０ｗｔ％、３５ｗｔ％～６５ｗｔ％であってもよい。従って、樹脂の含量は、１０ｗｔ％～９０ｗｔ％、３０ｗｔ％～７０ｗｔ％、３５ｗｔ％～６５ｗｔ％であってもよい。繊維の含量が上記範囲であるものが耐熱性の向上及び加工性の側面で好ましい。一方、繊維を含むエポキシ組成物、硬化物などにおいて、通常、総固形分のうち繊維を除いた固形分の部分を樹脂成分と称し、繊維を含むエポキシ組成物における繊維以外の量は樹脂成分の量である。

【０２２３】

さらに、上記繊維を含むエポキシ組成物には、必要に応じて、無機粒子がさらに含まれてもよい。このとき、無機粒子は、物性の向上及び工程性を考慮して、総樹脂含量の質量に基づき、１ｗｔ％～７０ｗｔ％の範囲の量で配合されることができる。このとき用いられる無機粒子の種類は特に限定されず、この技術分野に知られている如何なる無機粒子を使用してもよく、例えば、上記した無機粒子の種類を使用することができる。

【０２２４】

本発明のさらに他の実施形態によると、上記した本発明の実施形態によるアルコキシシリル系エポキシ化合物及び硬化剤を含むエポキシ組成物（以下、「硬化剤含有組成物」という）が提供される。上記硬化剤含有組成物も本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物及び硬化剤を含む限り、この技術分野に知られている如何なる種類及び／又は配合のエポキシ組成物が含まれてもよく、エポキシ組成物を構成する硬化促進剤（触媒）、無機材料（充填剤）（例えば、無機粒子及び／又は繊維）、従来のエポキシ化合物及びその他の添加剤の種類及び配合比は限定されない。

【０２２５】

本発明のさらに他の実施形態によると、上記した本発明の実施形態によるアルコキシシリル系エポキシ化合物及びアルコキシシリル基の反応触媒（以下、「反応触媒」という）を含むエポキシ組成物（以下、「反応触媒含有組成物」という）が提供される。上記反応触媒含有組成物も本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物及び反応触媒を含む限り、この技術分野に知られている如何なる種類及び／又は配合のエポキシ組成物を含むことができ、エポキシ組成物を構成する硬化剤、硬化促進剤（触媒）、無機材料（充填剤）（例えば、無機粒子及び／又は繊維）、従来のエポキシ化合物及びその他の添加剤の種類及び配合比は限定しない。アルコキシシリル基の反応触媒が添加される場合、より向上した工程性（例えば、速い硬化速度及び／又は低い硬化温度）が期待できる。

【０２２６】

上記硬化剤含有組成物及び反応触媒含有組成物も、エポキシ化合物として従来のエポキシ化合物を含むことができ、この場合、含まれ得る従来のエポキシ化合物の種類、及びアルコキシシリル系エポキシ化合物と従来のエポキシ化合物の配合量は、上記した通りである。

【０２２７】

上記硬化剤含有組成物だけでなく、本発明の実施形態による組成物に硬化剤が含まれる場合、硬化剤としては、エポキシ化合物に対する硬化剤として一般的に知られている硬化剤を用いてもよく、これに特に限定されないが、例えば、アミン系樹脂、フェノール系樹脂、無水酸化物系などを用いることができる。

【０２２８】

より具体的には、これに限定しないが、アミン系硬化剤としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン、その他アミン及び変性ポリアミンを使用することができ、２つ以上の一級アミン基を含むアミン化合物を使用してもよい。上記アミン硬化剤の具体例と

しては、４，４’－ジメチルアニリン（ジアミノジフェニルメタン）（４，４’－Ｄｉｍｅｔｈｙｌａｎｉｌｉｎｅ（Ｄｉａｍｉｎｏ ｄｉｐｈｅｎｙｌ ｍｅｔｈａｎｅ、ＤＡＭまたはＤＤＭ）、ジアミノジフェニルスルホン（Ｄｉａｍｉｎｏ ｄｉｐｈｅｎｙｌ ｓｕｌｆｏｎｅ、ＤＤＳ）、ｍ－フェニレンジアミン（ｍ－ｐｈｅｎｙｌｅｎｅ ｄｉａｍｉｎｅ）からなる群より選択される１つ以上の芳香族アミン、ジエチレントリアミン（Ｄｉｅｔｈｙｌｅｎｅ ｔｒｉａｍｉｎｅ、ＤＥＴＡ）、ジエチレンテトラアミン（Ｄｉｅｔｈｙｌｅｎｅ ｔｅｔｒａｍｉｎｅ）、トリエチレンテトラアミン（Ｔｒｉｅｔｈｙｌｅｎｅ Ｔｅｔｒａｍｉｎｅ、ＴＥＴＡ）、ｍ－キシレンジアミン（ｍ－ｘｙｌｅｎｅ Ｄｉａｍｉｎｅ、ＭＸＤＡ）、メタンジアミン（Ｍｅｔｈａｎｅ Ｄｉａｍｉｎｅ、ＭＤＡ）、Ｎ、Ｎ’－ジエチレンジアミン（Ｎ、Ｎ’－Ｄｉｅｔｈｙｌｅｎｅｄｉａｍｉｎｅ、Ｎ、Ｎ’－ＤＥＤＡ）、テトラエチレンペンタアミン（Ｔｅｔｒａｅｔｈｙｌｅｎｅ ｐｅｎｔａａｍｉｎｅ、ＴＥＰＡ）、及びヘキサメチレンジアミン（Ｈｅｘａｍｅｔｈｙｌｅｎｅｄｉａｍｉｎｅ）からなる群より選択される少なくとも１つ以上の脂肪族アミン、イソホロンジアミン（Ｉｓｏｐｈｏｒｏｎｅ Ｄｉａｍｉｎｅ、ＩＰＤＩ）、Ｎ－アミノエチルピペラジン（Ｎ－Ａｍｉｎｏｅｔｈｙｌ ｐｉｐｅｒａｚｉｎｅ、ＡＥＰ）、ビス（４－アミノ３－メチルシクロヘキシル）メタン（Ｂｉｓ（４－Ａｍｉｎｏ ３－Ｍｅｔｈｙｌｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌ）Ｍｅｔｈａｎｅ、Ｌａｒｏｍｉｎｃ２６０）からなる群より選択される１つ以上の脂環族アミン、ジシアンジアミド（ＤＩＣＹ）などのその他アミン、ポリアミド系、エポキシド系などの変性アミンが挙げられる。

【０２２９】

これに限定しないが、フェノール系硬化剤の例としては、フェノールノボラック樹脂、３官能性フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、キシレンノボラック樹脂、トリフェニルノボラック樹脂、ビフェニルノボラック樹脂、フェノールｐ－キシレン樹脂、フェノール４，４’－ジメチルビフェニレン樹脂、フェノールジシクロペンタジエンノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン－フェノールノボラック（ＤＣＰＤ－フェノール）、ザイロック（ｘｙｌｏｋ）（ｐ－キシレン変性）、ビフェニル系フェノール樹脂、ナフタレン系フェノールノボラック樹脂、トリアジン系化合物、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼンなどが挙げられる。

【０２３０】

これに限定されないが、無水酸化物系硬化剤の例としては、ドデセニルコハク酸無水物（ｄｏｄｅｃｅｎｙｌ ｓｕｃｃｉｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ、ＤＤＳＡ）、ポリアゼライン酸ポリ無水物（ｐｏｌｙ ａｚｅｌａｉｃ ｐｏｌｙ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ）などの脂肪族無水酸化物、ヘキサヒドロフタル酸無水物（ｈｅｘａｈｙｄｒｏｐｈｔｈａｌｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ、ＨＨＰＡ）、メチルテトラヒドロフタル酸無水物（ｍｅｔｈｙｌ ｔｅｔｒａｈｙｄｒｏｐｈｔｈａｌｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ、ＭｅＴＨＰＡ）、メチルナディック酸無水物（ｍｅｔｈｙｌｎａｄｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ、ＭＮＡ）などの脂環族無水酸化物、トリメリット酸無水物（Ｔｒｉｍｅｌｌｉｔｉｃ Ａｎｈｙｄｒｉｄｅ、ＴＭＡ）、ピロメリット酸二無水物（ｐｙｒｏｍｅｌｌｉｔｉｃ ａｃｉｄ ｄｉａｎｈｙｄｒｉｄｅ、ＰＭＤＡ）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ｂｅｎｚｏｐｈｅｎｏｎｅｔｅｔｒａｃａｒｂｏｘｙｌｉｃ ｄｉａｎｈｙｄｒｉｄｅ、ＢＴＤＡ）などの芳香族無水酸化物、テトラブロモフタル酸無水物（ｔｅｔｒａｂｒｏｍｏｐｈｔｈａｌｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ、ＴＢＰＡ）、クロレンド酸無水物（ｃｈｌｏｒｅｎｄｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ）などのハロゲン系無水化合物などが挙げられる。

【０２３１】

一般的に、硬化剤とエポキシ基の反応程度でエポキシ複合体の硬化度を調節することができ、目的とする硬化度の範囲に応じて、エポキシ化合物のエポキシ基の濃度に基づき、硬化剤の含量を調節することができる。例えば、アミン硬化剤が用いられる場合、アミン硬化剤とエポキシ基の当量反応では、エポキシ当量／アミン当量比が０．５～２．０になるように、または、０．８～１．５になるように硬化剤の含量を調節して使用することが好ましい。

【０２３２】
アミン系硬化剤の場合を例に挙げて硬化剤の配合量について説明したが、フェノール系硬化剤、無水酸化物系硬化剤、及び本明細書に別途に記載していないエポキシ化合物の硬化に使用できる硬化剤も、所望する硬化度の範囲に応じて、エポキシ組成物の総エポキシ基の濃度に基づき、エポキシ作用基と硬化剤の反応性作用基の化学反応式に従って化学量論的な量で適宜配合して使用することができ、これは該技術分野で一般的なものである。
【０２３３】
カチオン光硬化剤（光開始剤ともいう）としては、この技術分野で一般的に知られている光硬化剤を使用してもよく、これに限定しないが、例えば、芳香族ホスホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、及び芳香族スルホニウム塩などが挙げられる。具体的には、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、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（４－ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、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、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テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸塩、４，４’－ビス［ジフェニルスルホニオ］ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、４，４’－ビス［ジ（β－ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ］ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、４，４’－ビス［ジ（β－ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ］ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。これに限定されないが、光硬化剤は、例えば、エポキシ化合物に対して、一般的に０．５～２０ｐｈｒ（ｐａｒｔｓ ｐｅｒ ｈｕｎｄｒｅｄ、エポキシ化合物１００質量部当りの質量部）、好ましくは１ｐｈｒ以上、また、好ましくは１５ｐｈｒ以下で使用することができる。
【０２３４】
上記した本発明により提供されるエポキシ組成物には、必要に応じて、硬化反応を促進するために任意の硬化促進剤（硬化触媒）がさらに含まれてもよい。硬化促進剤（硬化触媒）としては、この技術分野でエポキシ組成物の硬化に一般的に用いられることで知られている触媒を使用してもよく、これに限定されないが、例えば、イミダゾール系、第３級アミン系、第４級アンモニウム系、有機酸塩系、リン化合物系等の硬化促進剤を使用することができる。
【０２３５】
より具体的には、例えば、ジメチルベンジルアミン、２－メチルイミダゾール（２ＭＺ）、２－ウンデシルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール（２Ｅ４Ｍ）、２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－アルキルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール（ｈｅｐｔａｄｅｃｙｌｉｍｉｄａｚｏｌｅ、２ＨＤＩ）などのイミダゾール系と、ベンジルジメチルアミン（ｂｅｎｚｙｌ ｄｉｍｅｔｈｙｌ ａｍｉｎｅ、ＢＤＭＡ）、トリスジメチルアミノメチルフェノール（ＤＭＰ－３０）、トリエチレンジアミン等の３級アミン系化合物と、テトラブチルアンモニウムブロミド等の４級アンモニウム塩と、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）やＤＢＵの有機酸塩と、トリフェニルホスフィン、リン酸エステルなどのリン系化合物、BF_3－モノエチルアミン（BF_3－ＭＥＡ）などのルイス酸などが挙げられるが、これに限定されない。これらの硬化促進剤は、マイクロカプセルコーティング及び錯塩形成などにより潜在化されたものを用いてもよい。これらは硬化条件に応じて、単独で用いてもよく、２つ以上を併用してもよい。
【０２３６】
上記硬化促進剤の配合量は、特に限定されず、この技術分野で一般的に用いられる量で配合することができる。例えば、上記エポキシ化合物に対して０．１～１０ｐｈｒ（ｐａｒｔｓ ｐｅｒ ｈｕｎｄｒｅｄ ｒｅｓｉｎ、エポキシ化合物１００質量部当たりの質量部）、また、０．２～５ｐｈｒであってもよい。硬化促進剤は、硬化反応促進効果及び硬化反応速度制御の側面で、上記含量で使用されることが好ましい。上記硬化促進剤を上

記範囲の配合量で使用することで、急速に硬化が進行し、作業処理量の向上が期待できる。

【０２３７】

上記反応触媒含有組成物だけでなく、本発明の実施形態による組成物にアルコキシシリル基の反応触媒が含まれる場合、アルコキシシリル基の反応触媒としては、これに限定されないが、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、アセト酸及びリン酸からなる群より選択される少なくとも１つの無機酸、カルボキシル基を有する有機酸、アンモニア、ＫＯＨ、NH_4OH、アミン及び遷移金属アルコキシド、金属酸化物、金属有機酸塩及びハライド（例えば、ジブチルスズジラウレート（ｄｉｂｕｔｙｌｔｉｎ　ｄｉｌａｕｒａｔｅ）、オクチル酸スズ塩、スズ（ＩＩ）２－エチルヘキサノエート）などのスズ（ｔｉｎ）化合物）からなる群より選択される少なくとも１つを使用することができる。これらは単独で、あるいは２つ以上をともに使用することができる。上記アルコキシシリル基の反応触媒の配合量は特に限定しないが、反応性を考慮して、本発明のエポキシ化合物に対してアルコキシシリル基の反応触媒は、０．０１ｐｈｒ～１０ｐｈｒで使用することができる。

【０２３８】

上記アルコキシシリル基の反応触媒の効率を向上させるために、アルコキシシリル基の反応触媒を含む組成物に水がさらに含まれてもよい。このとき、水の配合量は特に限定しないが、触媒としての効率及び反応性を考慮して、アルコキシシリル基１当量に対して水０．０１当量～２０当量であることができる。

【０２３９】

また、上記エポキシ組成物は、エポキシ組成物の物性を損なわない範囲で、エポキシ組成物の物性調整のために一般的に配合される離型剤、表面処理剤、難燃剤、可塑剤、抗菌剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、カップリング剤、粘度調節剤、希釈剤、ゴム、熱可塑性樹脂などその他の添加剤が必要に応じて配合されてもよい。

【０２４０】

本発明による組成物を薄膜に製造する場合、柔軟性が十分でない組成物は薄層形成時にもろくて（ｂｒｉｔｔｌｅ）亀裂が発生する恐れがある。例えば、本発明の組成物が無機粒子を多量に含む場合に上記のような現象が現れる。従って、組成物に可撓性を付与して薄膜への加工性を改善するために、本発明のエポキシ組成物にゴム及び／又は熱可塑性樹脂が添加されることができる。熱可塑性樹脂及びゴム－改質されたエポキシ樹脂は、この技術分野に一般的に知られているものを使用することができる。ゴムとしては、組成物に用いられる溶媒に溶解されず、組成物に分散された状態が保持できるのであれば、この技術分野に知られている如何なるゴムを使用してもよい。これに制限されないが、ゴムの種類には、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、コアシェル型ゴム粒子、架橋アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、架橋スチレンブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子などが挙げられる。これらは単独で、または２つ以上をともに使用することができる。ゴム粒子の形態を使用する場合は、物性改善の側面から、平均粒径は０．００５～１μｍの範囲であることが好ましく、０．２～０．６μｍの範囲であることがより好ましい。ゴム粒子は、エポキシ組成物の固形分の質量に基づき、物性を考慮して、例えば、０．５～１０質量％で配合されることができる。

【０２４１】

熱可塑性樹脂としては、これに制限されないが、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂などが挙げられる。これらは単独で、または２つ以上をともに使用することができる。熱可塑性樹脂は、エポキシ組成物の固形分の質量に基づき、物性を考慮して、例えば、０．５～６０質量％、好ましくは３～５０質量％で配合されることができる。

【０２４２】

上記したように、本明細書で使用される用語「エポキシ組成物」は、本発明のエポキシ化合物だけでなく、必要に応じて、上記エポキシ組成物を構成する他の構成成分、例えば、任意の硬化剤、硬化促進剤（触媒）、無機材料（充填剤）（例えば、無機粒子及び／又

は繊維）、その他の通常のエポキシ化合物及び溶媒の他にこの技術分野で必要に応じて配合されるその他の添加剤を含んでもよい。従って、通常、エポキシ組成物における溶媒は、エポキシ組成物の工程性等を考慮して、エポキシ組成物の固形分の含量及び／又は粘度を適切に調節するように任意で使用することができる。また、上記本発明で使用される用語「エポキシ組成物の固形分の総質量」とは、エポキシ組成物を構成する成分のうち溶媒などの液体成分を除いた固体成分の総質量のことである。

【０２４３】

上記本発明の実施形態により提供されるエポキシ組成物は、電子材料用に用いることができる。電子材料はこれに限定されないが、例えば、半導体用基板、フィルム、プリプレグまたは本発明の組成物からなる基材層に金属層が配置された積層板、基板、封止材料（パッケージング材料）、ビルドアップフィルム（基板）などだけでなく、印刷配線基板等の電子部品である。また、接着剤、塗料及び複合材料などの各種用途に適用することができる。本発明のさらに他の実施形態によると、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物を含む組成物を含むか、またはそれによりなる電子材料が提供される。さらに、上記電子材料を含むか、これが必須構成要素であるか、これにより構成される半導体装置も提供される。具体的には、上記半導体装置は、本発明のアルコキシシリル系エポキシ化合物を含む組成物を含むか、これが必須構成要素であるか、これにより構成される印刷配線板（例えば、半導体素子搭載）を含む半導体装置及び／又は半導体パッケージング材料を含む半導体装置であってもよい。また、上記本発明の実施形態により提供されるエポキシ組成物を含むか、これが必須構成であるか、これにより構成される硬化物、接着剤、塗料、または複合材料が提供される。

【０２４４】

本発明のさらに他の実施形態によると、上記した本発明の実施形態により提供されるエポキシ組成物を含むか、これが必須構成要素であるか、これにより構成される硬化物が提供される。上記本発明の実施形態により提供されるエポキシ組成物は、実際に適用される場合、例えば、電子材料などに適用される場合には硬化物として使用され、この技術分野で、エポキシ化合物と無機成分である充填剤を含む組成物の硬化物は、一般的に複合体と称される。

【０２４５】

上記した本発明の一実施形態により提供されるアルコキシシリル系エポキシ化合物は、複合体で優れた耐熱特性及び／又は硬化物で優れた難燃性を示す。

【０２４６】

具体的には、複合体は低いＣＴＥ、例えば、１５ｐｐｍ／℃以下、１２ｐｐｍ／℃以下、１０ｐｐｍ／℃以下、８ｐｐｍ／℃以下、６ｐｐｍ／℃以下、４ｐｐｍ／℃以下のＣＴＥを示す。ＣＴＥ値は小さいほど、特性に優れるものであり、ＣＴＥの下限値は特に限定しない。

【０２４７】

例えば、エポキシ化合物として本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物、無機材料としてガラス繊維、例えば、Ｅ－ガラス及び／又はＴ－ガラス繊維を含み、樹脂の含量が３０ｗｔ％～６０ｗｔ％（樹脂の含量には無機粒子が含まれても、含まれなくてもよい。）である複合体は、例えば、１０ｐｐｍ／℃以下、８ｐｐｍ／℃以下、６ｐｐｍ／℃以下、４ｐｐｍ／℃以下のＣＴＥを示す。

【０２４８】

また、例えば、エポキシ化合物として本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物、無機材料として無機粒子、例えば、シリカ粒子を６０～８０ｗｔ％、または７０～８０ｗｔ％含む複合体は、２０ｐｐｍ／℃以下、例えば、１５ｐｐｍ／℃以下、１０ｐｐｍ／℃以下、８ｐｐｍ／℃以下、６ｐｐｍ／℃以下、４ｐｐｍ／℃以下のＣＴＥを示す。

【０２４９】

また、本発明による複合体（無機材料を含む硬化物）は、Ｔｇが１００℃より高く、例えば、１３０℃以上、または２５０℃以上またはＴｇレスであってもよい。Ｔｇ値は大き

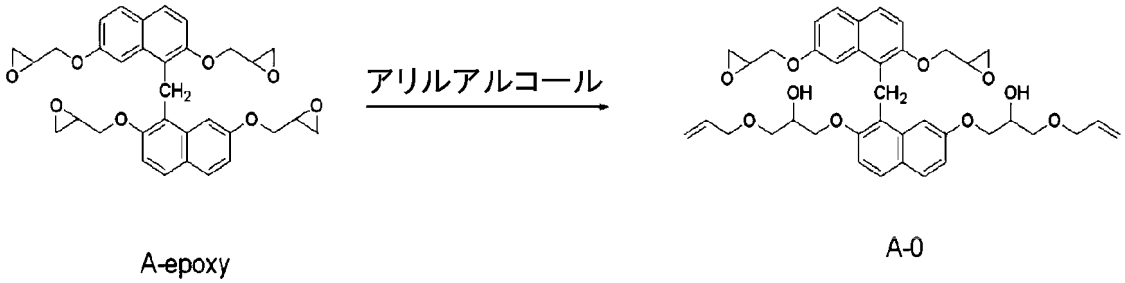
いほど、物性に優れるものであり、Ｔｇの上限値は特に限定しない。
【０２５０】
一方、本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物の硬化物（無機材料を含有しない硬化物）は、５０ｐｐｍ／℃～１５０ｐｐｍ／℃のＣＴＥを有する。
【０２５１】
本明細書において、範囲として示した値は、特に言及しない限り、範囲の上限値と下限値だけでなく、範囲内の全ての数をそれぞれ含むことを意味する。例えば、Ｃ１～Ｃ１０は、Ｃ１、Ｃ２、Ｃ３、Ｃ４、Ｃ５、Ｃ６、Ｃ７、Ｃ８、Ｃ９、Ｃ１０の全てを含んでもよい。また、数値範囲の下限値または上限値が規定されていないものは、数値が小さいほど、あるいは大きいほど好ましく、特にこれらの限界を規定せず、ある値を含んでもよい。例えば、４ｐｐｍ／℃以下のＣＴＥは、４、３．５、３、２．７、２、１．４、１、０．５ｐｐｍ／℃などの範囲内の全ての値を含んでもよい。
【実施例】
【０２５２】
以下、実施例を挙げて本発明について詳細に説明する。下記実施例は、本発明を例示するものであって、これにより本発明を限定するものではない。
【０２５３】
合成例１．アルコキシシリル基を有するビナフタレン系エポキシ（構造式Ａ－１）の合成（方法１）
【０２５４】
（１）第１段階
２口フラスコに、ビス（２，７－ビス（オキシラン－２－イルメトキシ）ナフタレン－１－イル）メタン（ＤＩＣ社、ＥＸＡ－４７００、化学式Ａ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ２２．５ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　０．９３ｇ、Et_4NBr　１．１３ｇ、アリルアルコール２６．０９ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを利用して完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ａ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．７０－２．８８（ｍ，４Ｈ），３．２６－３．３７（ｍ，２Ｈ），３．６９－４．１７（ｍ，１８Ｈ），４．９０（ｓ，２Ｈ），５．２０－５．２８（ｍ，４Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，２Ｈ），６．８８－７．１８（ｍ，４Ｈ），７．４２－７．６２（ｍ，６Ｈ）
【０２５５】
（２）第２段階
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ａ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート９．４１ｇ及びジイソプロピルエチルアミン４．９２ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去してからヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ａ－１）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，４Ｈ），１．０６－１．２８（ｍ，１８Ｈ），１．４２－１．７２（ｍ，４Ｈ），２．７１－２．８８（ｍ，４Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），３．２６－３．３７（ｍ，２Ｈ），３．６９－３．８３（ｍ，３０Ｈ），４．９０（ｓ，２Ｈ），５．１３－５．２９（

ｍ，６Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，２Ｈ），６．８８－７．１８（ｍ，４Ｈ），７．４２－７．６２（ｍ，６Ｈ）

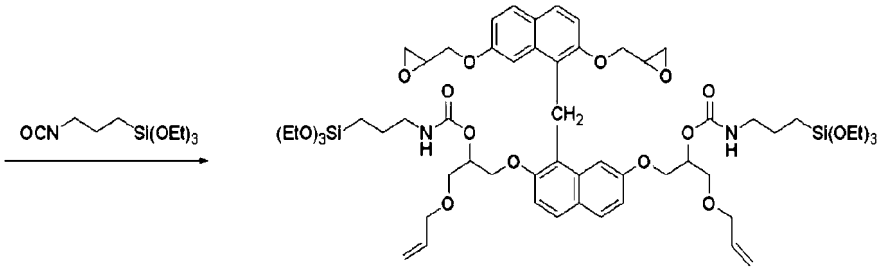
【０２５６】

上記合成例１の合成スキームは、以下の通りである。

【化９８】



A-epoxy　　A-0



A-1

【０２５７】

上記合成例１における主な反応は、上記合成例１の合成スキームに示した通りである。しかし、エポキシ基：アリル基の比が１：１、場合によっては、４：０、３：１、１：３及び０：４の化合物も生成されることがある。上記合成例に記述したエポキシ基：アルコキシシリル基の比は、このような異なるエポキシ基：アリル基の比を有する化合物が混在された状態のエポキシ化合物の全体に対するエポキシ基：アリル基の比を示す。また、上記合成スキームでは、便宜上、コアの特定の位置で置換されるものと表したが、実際の反応では、コアの置換可能な位置で置換されることができ、このような場合を全て含んでもよい。このような内容は、以下に述べる合成例にも同様に適用される。また、上記合成スキームでは、アリル基がグリシジルエーテル作用基と反応すると記載されているが、アリル基は、グリシジル基とも反応することができる。

【０２５８】

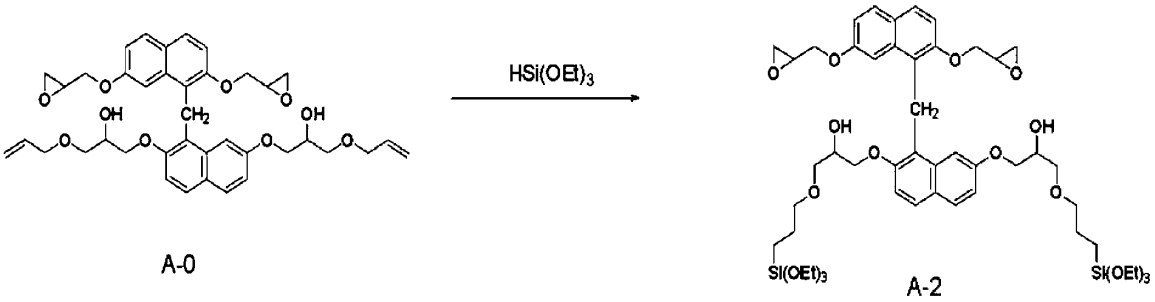
合成例２．アルコキシシリル基を有するビナフタレン系エポキシ（構造式Ａ－２）の合成（方法２）

【０２５９】

フラスコに、上記合成例１の第１段階で得た中間生成物（Ａ－０）１０ｇ、PtO_2 １３５ｍｇ、トリエトキシシラン５．３７ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了してから、常温に冷ました後にセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ａ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，４Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．５６－１．６１（ｍ，４Ｈ），２．７０－２．８８（ｍ，４Ｈ），３．２４－４．１７（ｍ，３２Ｈ），４．９２（ｓ，２Ｈ），６．８８－７．１８（ｍ，４Ｈ），７．４２－７．６２（ｍ，６Ｈ）

【０２６０】
上記合成例２の合成反応は以下の通りである。
【０２６１】
【化９９】



【０２６２】
合成例３．アルコキシシリル基を有するテトラフェニルエタン系エポキシ（構造式Ｂ－１（１））の合成（方法１）

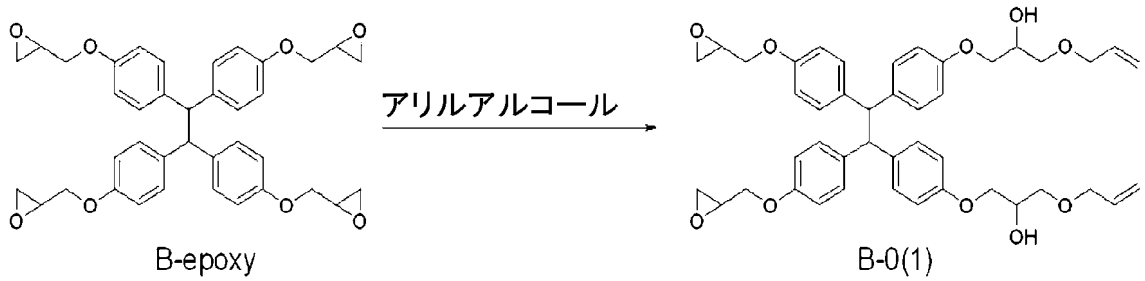
（１）第１段階
２口フラスコに、テトラフェニルエタンのテトラ－グリシジルエーテル（Ｔｅｔｒａ－ｇｌｙｃｉｄｙｌ ｅｔｈｅｒ ｏｆ ｔｅｔｒａｐｈｅｎｙｌｅｔｈａｎｅ）（Ｎｉｐｐｏｎ Ｋａｙａｋｕ、ＧＴＲ１８００、化学式Ｂ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ２０ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ０．８４ｇ、Et_4NBr１．０１ｇ、アリルアルコール２３．３２ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬ及び水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｂ－０（１））を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．６８（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，２Ｈ），２．８４（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２Ｈ），３．２２－３．２７（ｍ，２Ｈ），３．８０－３．８４（ｍ，４Ｈ），３．８７－３．９１（ｍ，４Ｈ），４．００－４．０１（ｍ，４Ｈ），４．０５－４．１３（ｍ，６Ｈ），４．４７（ｓ，２Ｈ），５．２０（ｍ，４Ｈ），５．８７（ｍ，２Ｈ），６．６５（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，８Ｈ）
【０２６３】
（２）第２段階
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｂ－０（１））１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート８．５７ｇ及びジイソプロピルエチルアミン４．４８ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Clの溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｂ－１（１））を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），２．７０（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，２Ｈ），２．８６（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），３．５０－３．６０（ｍ，４Ｈ），３．７８－３．

９１（ｍ，２０Ｈ），３．９７－４．１３（ｍ，８Ｈ），４．５５（ｓ，２Ｈ），５．１３－５．２６（ｍ，６Ｈ），５．８５（ｍ，２Ｈ），６．６７（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ）

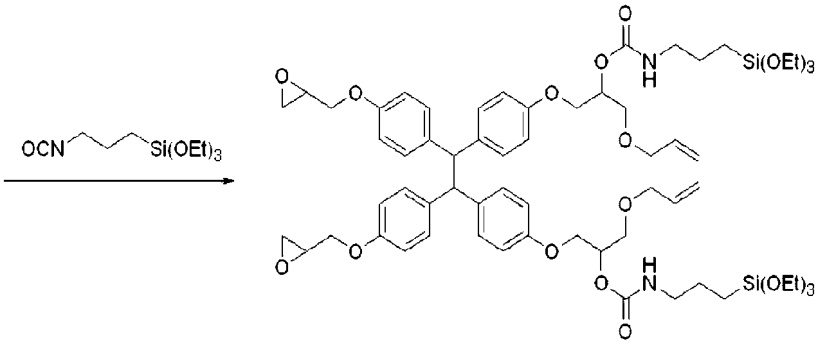
【０２６４】

上記合成例３の合成スキームは、以下の通りである。

【化１００】



B-epoxy　　B-0(1)



B-1(1)

【０２６５】

合成例４～合成例５．アルコキシシリル基を有するテトラフェニルエタン系エポキシの合成（方法１）

【０２６６】

下記表Ｂ１及びＢ２に記載された通りに反応物の量を変更したことを除き、上記した合成例３と同様の方法で、第１段階及び第２段階の反応を行って化学式Ｂ－１（２）とＢ－１（３）の化合物を合成した。合成例４及び合成例５で合成された化学式Ｂ－１のエポキシ：アルコキシシリル基の比率は、それぞれ２：１と３：１であった。

【０２６７】

【表１】

[表B1]化合物Ｂ－1を合成するために第1段階で使用した反応物の量

合成例（1／2段階）	B-epoxy	アリルアルコール	NaOH	Et_4NBr	時間	化合物B-1の[エポキシ基]:[アルケニル基]
4 (B-1(2))	10g	23.32g	0.84g	1.01g	3hr	2:1
5 (B-1(3))	10g	23.32g	0.84g	1.01g	1hr 30min	3:1

【０２６８】

【表２】

[表B2]化合物Ｂ－１を合成するために第2段階で使用した反応物の量

合成例 （2／2段階）	中間体 (B-0)	3－(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート	ジイソプロピルエチルアミン	時間／温度	化合物Ｂ－１の [エポキシ基]: [アルコキシシリル基]
4 (B-1(2))	10g	12.06g	6.30g	30hr/65℃	2:1
5 (B-1(3))	10g	13.95g	7.29g	30hr/65℃	3:1

【０２６９】

Ｂ－１（２）の第１段階のＮＭＲ（エポキシ：アリル＝２：１）

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝２．６８（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，２．６７Ｈ），２．８４（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．６７Ｈ），３．２２－３．２７（ｍ，２．６７Ｈ），３．８０－３．８４（ｍ，２．６７，１．３３Ｈ），３．８７－３．９１（ｍ，２．６６Ｈ），４．００－４．０１（ｍ，２．６７，１．３３Ｈ），４．０５－４．１３（ｍ，２．６７，１．３３Ｈ），４．４７（ｓ，２Ｈ），５．２０（ｍ，２．６６Ｈ），５．８７（ｍ，１．３３Ｈ），６．６５（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，８Ｈ）

【０２７０】

Ｂ－１（２）の第２段階のＮＭＲ（エポキシ：アルコキシシリル＝２：１）

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），２．７０（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，２Ｈ），２．８６（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），３．５０－３．６０（ｍ，４Ｈ），３．７７－３．９１（ｍ，２０Ｈ），３．９７－４．１３（ｍ，８Ｈ），４．５５（ｓ，２Ｈ），５．１３－５．２６（ｍ，６Ｈ），５．８５（ｍ，２Ｈ），６．６７（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ）

【０２７１】

Ｂ－１（３）の第１段階のＮＭＲ（エポキシ：アリル＝３：１）

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝２．６８（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，３Ｈ），２．８４（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，３Ｈ），３．２２－３．２７（ｍ，３Ｈ），３．８０－３．８４（ｍ，４Ｈ），３．８７－３．９１（ｍ，２Ｈ），４．００－４．０１（ｍ，４Ｈ），４．０５－４．１３（ｍ，３Ｈ），４．４７（ｓ，２Ｈ），５．２０（ｍ，２Ｈ），５．８７（ｍ，１Ｈ），６．６５（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，８Ｈ）

【０２７２】

Ｂ－１（３）の第２段階のＮＭＲ（エポキシ：アルコキシシリル＝３：１）

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，９Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），２．６８（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，３Ｈ），２．８４（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，３Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），３．２２－３．２７（ｍ，３Ｈ），３．７８－３．８４（ｍ，１０Ｈ），３．８７－３．９１（ｍ，２Ｈ），４．００－４．１３（ｍ，７Ｈ），４．４７（ｓ，２Ｈ），５．１３－５．２６（ｍ，３Ｈ），５．８７（ｍ，１Ｈ），６．６５（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，８Ｈ）

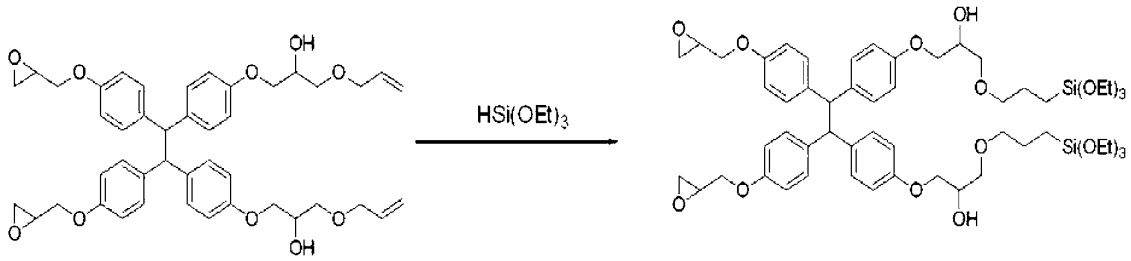
【０２７３】

合成例６．アルコキシシリル基を有するテトラフェニルエタン系エポキシ（構造式Ｂ－２）の合成（方法２）

【０２７４】
２口フラスコに、上記合成例３の第１段階で合成した中間生成物Ｂ－０（１）１０ｇ、PtO_2 １２３ｍｇ、トリエトキシシラン４．８９ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１の最終目的物であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｂ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，４Ｈ），１．２１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．５７－１．６１（ｍ，４Ｈ），２．６５（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，２Ｈ），２．８２（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２Ｈ），３．２４－３．２８（ｍ，４Ｈ，２Ｈ），３．５１－３．５５（ｍ，２Ｈ），３．７１－３．７４（ｍ，２Ｈ），３．８０（ｑ，Ｊ＝８Ｈｚ，１２Ｈ），３．８２－３．８８（ｍ，２Ｈ），３．９６－４．０１（ｍ，４Ｈ），４．０４－４．０８（ｍ，４Ｈ），４．５３（ｓ，２Ｈ），６．６４（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，８Ｈ）

【０２７５】
上記合成例６の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０１】

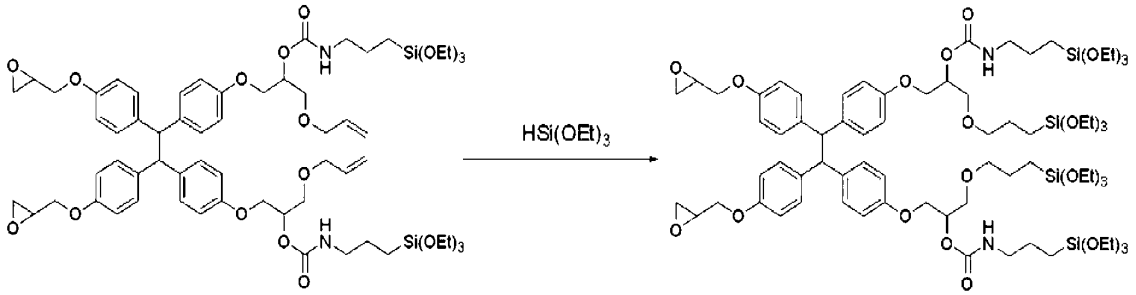


【０２７６】
合成例７．アルコキシシリル基を有するテトラフェニルエタン系エポキシ（構造式Ｂ－３）の合成（方法３）

【０２７７】
２口フラスコに、上記合成例３で合成したアルコキシシリル基を有するエポキシＢ－１（１）１０ｇ、PtO_2 ７４ｍｇ、トリエトキシシラン２．９３ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：２の最終目的物であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｂ－３）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，８Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，３６Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，８Ｈ），２．７０（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，２Ｈ），２．８６（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，８Ｈ），３．５０－３．６０（ｍ，４Ｈ），３．８１－３．９１（ｍ，４Ｈ），３．７８－３．８３（ｍ，２８Ｈ），３．９７－４．１３（ｍ，４Ｈ），４．５５（ｓ，２Ｈ），５．１３－５．１５（ｍ，２Ｈ），６．６７（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ）

【０２７８】
上記合成例７の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０２】



B-1(1)　　B-3

【０２７９】

合成例８．アルコキシシリル基を有するテトラフェニルエタン系エポキシ（構造式Ｂ－３）の合成（方法４）

【０２８０】

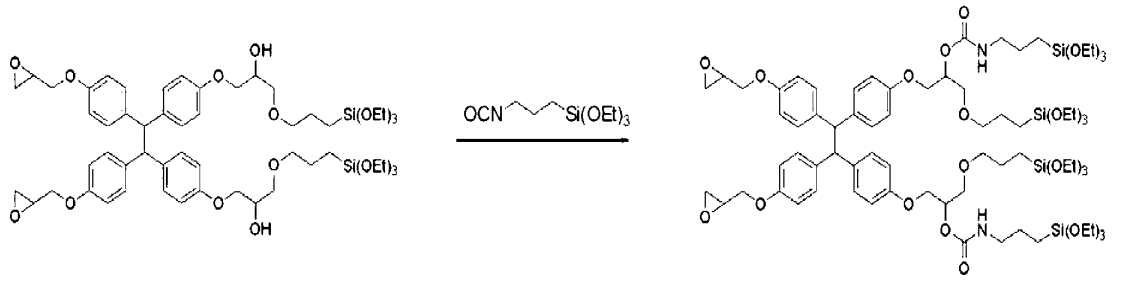
２口フラスコに、上記合成例６で合成したアルコキシシリル基を有するエポキシＢ－２１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。それから、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート５．１３ｇとジイソプロピルエチルアミン２．６８ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：２であるエポキシ樹脂（Ｂ－３）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，８Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，３６Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，８Ｈ），２．７０（ｄｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２．８Ｈｚ，２Ｈ），２．８６（ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，２Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，８Ｈ），３．５０－３．６０（ｍ，４Ｈ），３．８１－３．９１（ｍ，４Ｈ），３．７８－３．８３（ｍ，２８Ｈ），３．９７－４．１３（ｍ，４Ｈ），４．５５（ｓ，２Ｈ），５．１３－５．１５（ｍ，２Ｈ），６．６７（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，８Ｈ），７．００（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，８Ｈ）

【０２８１】

上記合成例８の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０３】



B-2　　B-3

【０２８２】

合成例９．アルコキシシリル基を有するトリフェニルメタン系エポキシ（構造式Ｃ－１）の合成（方法１）

【０２８３】

（１）第１段階

２口フラスコに、トリフェニルメタンのトリグリシジルエーテル（ｔｒｉｇｌｙｃｉｄｙｌ ｅｔｈｅｒ ｏｆ ｔｒｉｐｈｅｎｙｌｍｅｔｈａｎｅ）（Ａｌｄｒｉｃｈ社、化学式Ｃ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ２０ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ ０．８５ｇ、Et_4NBr １．０３ｇ、アリルアルコール２３．６５ｇを入れて常温で３時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｃ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．７２－２．７５（ｍ，２Ｈ），２．８８－２．９０（ｍ，２Ｈ），３．３１－３．３６（ｍ，２Ｈ），３．９４（ｄｄ，２Ｈ，Ｊ＝１１．９Ｈｚ，５．６Ｈｚ），３．８０－４．１４（ｍ，７Ｈ），４．１７（ｄｄ，２Ｈ，Ｊ＝１２．０Ｈｚ，３．６Ｈｚ），５．２０－５．２８（ｍ，２Ｈ），５．４１（ｓ，１Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，１Ｈ），６．７３（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．８２（ｄ，４Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．９５（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．９９（ｄ，４Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ）

【０２８４】

（２）第２段階

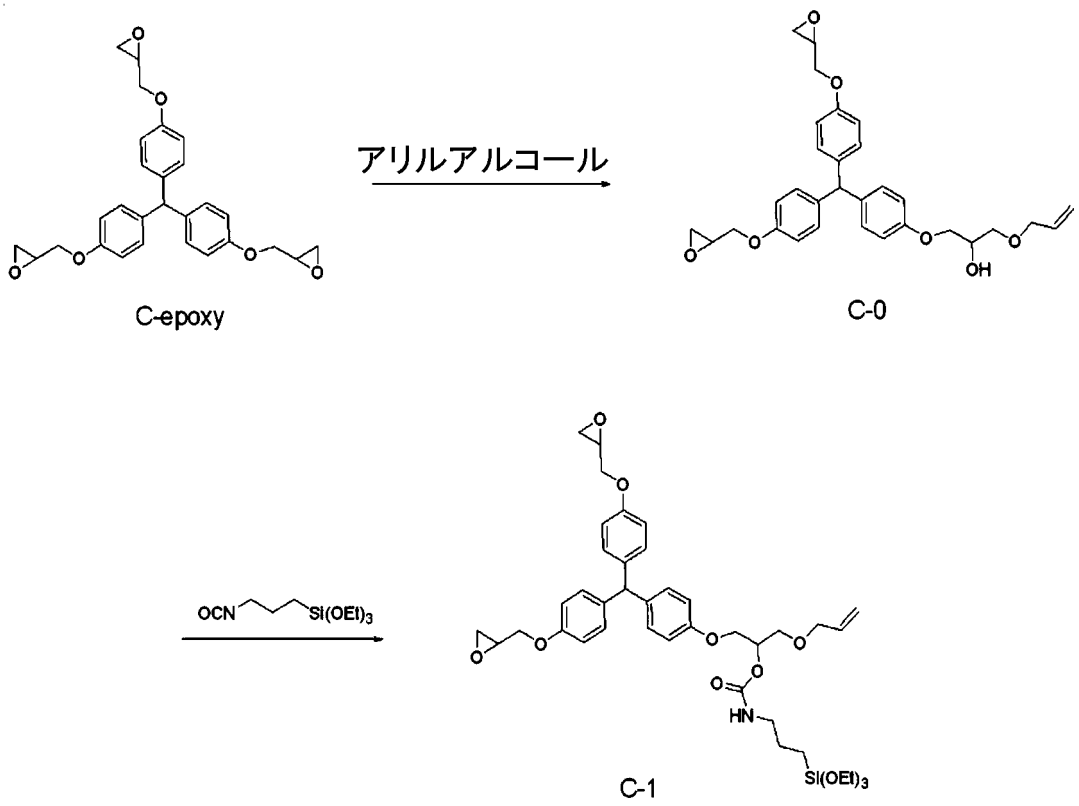
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｃ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。それから、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート６．１１ｇとジイソプロピルエチルアミン３．１９ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が２：１であるエポキシ樹脂（Ｃ－１）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，９Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），２．７２－２．７５（ｍ，２Ｈ），２．８８－２．９０（ｍ，２Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），３．３１－３．３６（ｍ，２Ｈ），３．７８－４．１４（ｍ，１５Ｈ），４．１７（ｄｄ，２Ｈ，Ｊ＝１２．０Ｈｚ，３．６Ｈｚ），５．１３－５．２８（ｍ，３Ｈ），５．４１（ｓ，１Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，１Ｈ），６．７３（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．８２（ｄ，４Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．９５（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．９９（ｄ，４Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ）

【０２８５】

上記合成例９の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０４】



【０２８６】

合成例１０．アルコキシシリル基を有するトリフェニルメタン系エポキシ（構造式Ｃ－２）の合成（方法２）

【０２８７】

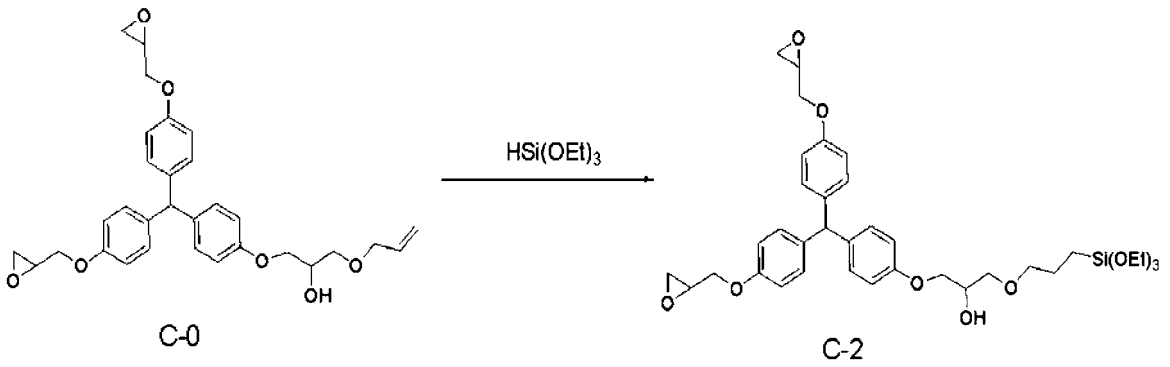
フラスコに、上記合成例９の第１段階で得た中間生成物（Ｃ－０）１０ｇ、PtO_2 ８８ｍｇ、トリエトキシシラン３．４８ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が２：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｃ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，２Ｈ），１．２３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，９Ｈ），１．５５－１．６１（ｍ，２Ｈ），２．７２－２．７５（ｍ，２Ｈ），２．８８－２．９０（ｍ，２Ｈ），３．２４－３．２８（ｍ，２Ｈ），３．３１－３．３６（ｍ，２Ｈ），３．８０－４．１７（ｍ，１５Ｈ），５．４１（ｓ，１Ｈ），６．７３（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．８２（ｄ，４Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．９５（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），６．９９（ｄ，４Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ）

【０２８８】

上記合成例１０の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０５】



C-0　　C-2

【０２８９】

合成例１１．アルコキシシリル基を有するビスフェノール系エポキシ（構造式Ｄ－１）の合成（方法１）

【０２９０】

（１）第１段階

２口フラスコに、テトラグリシジル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン（Ａｌｄｒｉｃｈ社、化学式Ｄ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ２９．６ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　１．２３ｇ、Et_4NBr　１．４９ｇ、アリルアルコール３４．３７ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬ及び水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｄ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．５８－２．６０（ｍ，２Ｈ），２．７８－２．８１（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．２０（ｍ，２Ｈ），３．４９０－３．４９（ｍ，２Ｈ），３．７３－４．１４（ｍ，１８Ｈ），５．２１－５．２８（ｍ，４Ｈ），５．８４－５．９７（ｍ，２Ｈ），６．７４－６．７７（ｍ，４Ｈ），７．０８－７．１２（ｍ，４Ｈ）

【０２９１】

（２）第２段階

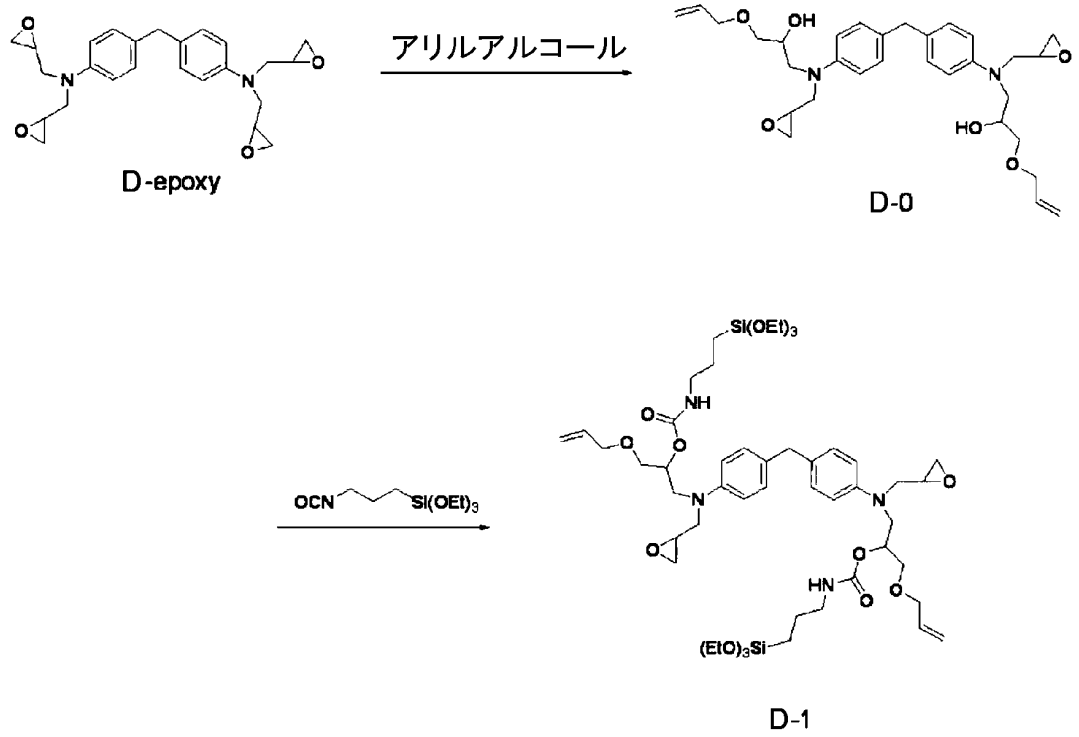
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｄ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。それから、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート１１．７６ｇ及びジイソプロピルエチルアミン６．１４ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去して、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｄ－１）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），１．２５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．６２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），２．５８－２．６０（ｍ，２Ｈ），２．７８－２．８１（ｍ，２Ｈ），３．１５－３．２０（ｍ，６Ｈ），３．４９－３．４０（ｍ，２Ｈ），３．７８－４．１４（ｍ，３０Ｈ），５．１３－５．２９（ｍ，６Ｈ），５．８４－５．９７（ｍ，２Ｈ），６．７４－６．７７（ｍ，４Ｈ），７．０８－７．１２（ｍ，４Ｈ）

【０２９２】

上記合成例１１の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０６】



【０２９３】

合成例１２．アルコキシシリル基を有するビスフェノール系エポキシ（構造式Ｄ－２）の合成（方法２）

【０２９４】

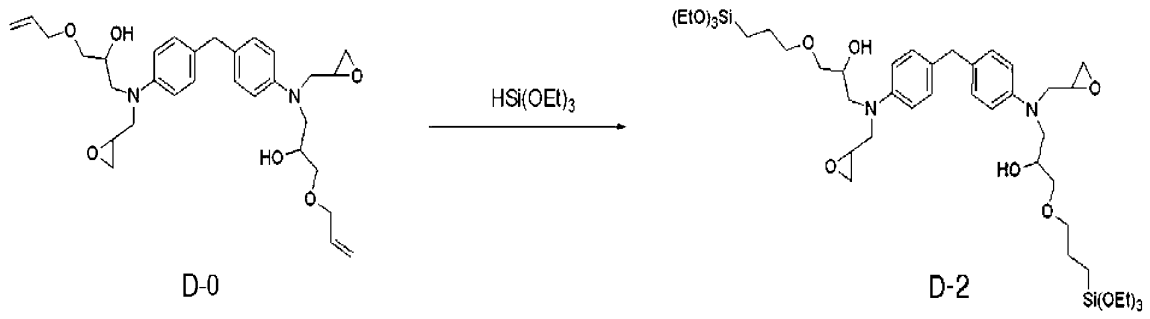
フラスコに、上記合成例１１の第１段階で得た中間生成物（Ｄ－０）１０ｇ、PtO_2 １８９ｍｇ、トリエトキシシラン６．７１ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｄ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，４Ｈ），１．２１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．５７－１．６３（ｍ，４Ｈ），２．５８－２．６０（ｍ，２Ｈ），２．７８－２．８１（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．２８（ｍ，６Ｈ），３．４０－３．４９（ｍ，２Ｈ），３．７３－４．１４（ｍ，２６Ｈ），６．７４－６．７７（ｍ，４Ｈ），７．０８－７．１３（ｍ，４Ｈ）

【０２９５】

上記合成例１２の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０７】



【０２９６】

合成例１３．アルコキシシリル基を有するアミノフェノール系エポキシ（構造式Ｅ－１）の合成（方法１）

【０２９７】

（１）第１段階

２口フラスコに、Ｎ、Ｎ－ジグリシジル－４－グリシジルオキシアニリン（ＣｉｂａＧｅｉｇｙ、ＭＹ－０５１０、化学式Ｅ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ３４ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ１．４１ｇ、Et_4NBr　１．７１ｇ、アリルアルコール３９．２７ｇを入れ、常温で３時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が２：１である中間生成物（Ｅ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．５８－２．６０（ｍ，１．３Ｈ），２．７３－２．９０（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．２０（ｍ，０．７Ｈ），３．３１－３．３５（ｍ，１．３Ｈ），３．４０－３．４９（ｍ，２Ｈ），３．７６－４．１４（ｍ，９Ｈ），４．１６－４．２０（ｍ，０．７Ｈ），５．２０－５．２８（ｍ，２Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，１Ｈ），６．６２－６．６９（ｍ，２Ｈ），６．８０－６．８３（ｍ，２Ｈ）

【０２９８】

（２）第２段階

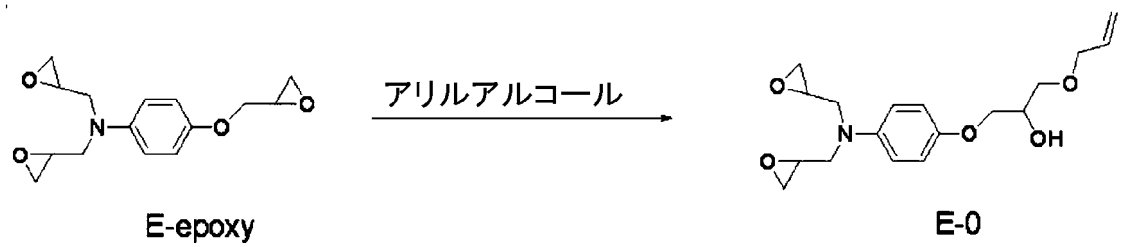
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｅ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート９．４４ｇ及びジイソプロピルエチルアミン４．９３ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去して、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が２：１であるエポキシ樹脂（Ｅ－１）を得た。

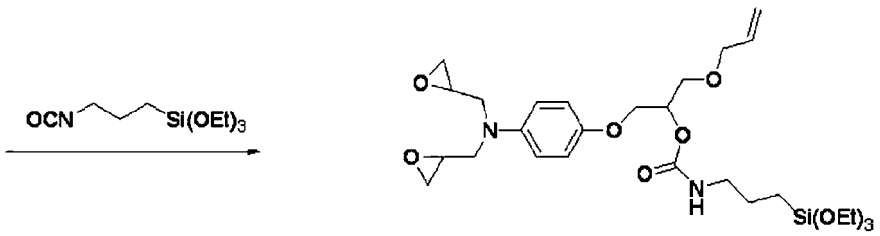
^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，９Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），２．５８－２．６０（ｍ，１．３Ｈ），２．７３－２．９０（ｍ，２Ｈ），３．１５－３．２１（ｍ，２．７Ｈ），３．３１－３．３５（ｍ，１．３Ｈ），３．４０－４．２０（ｍ，１７．７Ｈ），５．１３－５．２８（ｍ，３Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，１Ｈ），６．６２－６．６９（ｍ，２Ｈ），６．８０－６．８３（ｍ，２Ｈ）

【０２９９】

上記合成例１３の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０８】





【０３００】

合成例１４．アルコキシシリル基を有するアミノフェノール系エポキシ（構造式Ｅ－２）の合成（方法２）

【０３０１】

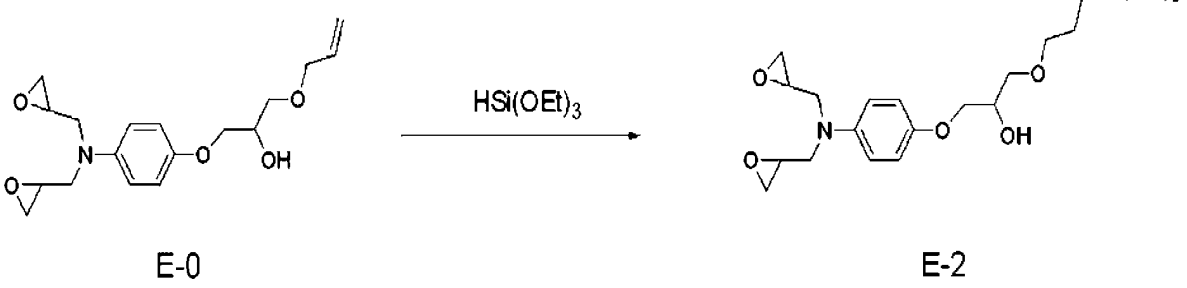
フラスコに、上記合成例１３の第１段階で得た中間生成物（Ｅ－０）１０ｇ、PtO_2 １３５ｍｇ、トリエトキシシラン５．３９ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が２：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｅ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，２Ｈ），１．２１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，９Ｈ），１．５６－１．６１（ｍ，２Ｈ），２．５８－２．６１（ｍ，１．３Ｈ），２．７４－２．９０（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．２８（ｍ，２．７Ｈ），３．３１－３．４９（ｍ，３．３Ｈ），３．８０（ｑ，Ｊ＝８Ｈｚ，６Ｈ），３．７６－４．２０（ｍ，７．７Ｈ），６．６２－６．６９（ｍ，２Ｈ），６．８０－６．８３（ｍ，２Ｈ）

【０３０２】

上記合成例１４の合成スキームは、以下の通りである。

【化１０９】



【０３０３】

合成例１５．アルコキシシリル基を有するナフタレン系エポキシ（構造式Ｆ－１）の合

成（方法１）

【０３０４】

（１）第１段階

２口フラスコに、１，５－ジグリシジルオキシ－２，６－ジグリシジルナフタレン（商業的に販売されていない、韓国生産技術研究院の韓国登録特許１０－１２５２０６３の合成方法を用いて合成可能であり、下記参考例１に記載、Ｆ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ３３ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　１．３５ｇ、Et_4NBr　１．６４ｇ、アリルアルコール３７．７７ｇを入れて常温で３時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｆ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．５２－２．５７（ｍ，１Ｈ），２．６１－２．６６（ｍ，２Ｈ）２．７３－２．８１（ｍ，３Ｈ），２．９０－２．９３（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，１Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，１Ｈ），３．８０－４．１３（ｍ，１３Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，１Ｈ），５．２０－５．２７（ｍ，４Ｈ），５．８７－６．００（ｍ，２Ｈ），７．２８（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ），７．７５（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ）

【０３０５】

（２）第２段階

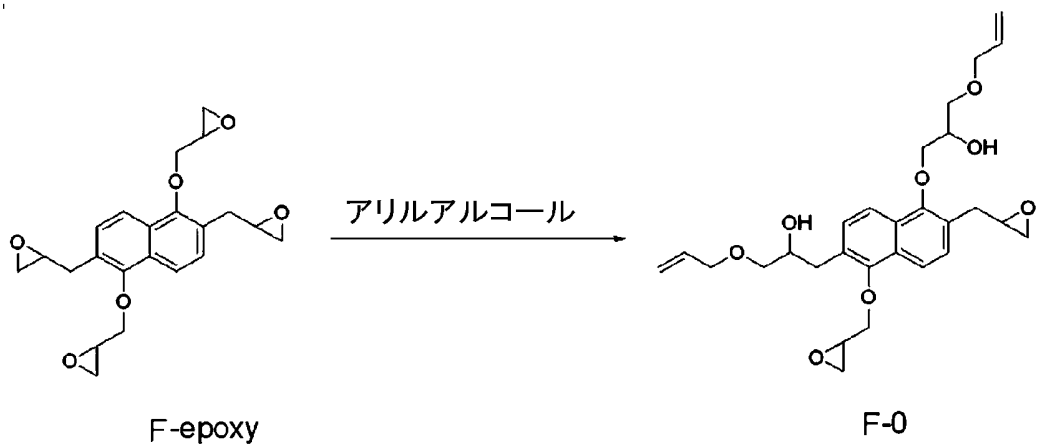
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｆ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート１２．６５ｇとジイソプロピルエチルアミン６．６１ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｆ－１）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），１．２５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．６５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），２．５２－２．５７（ｍ，１Ｈ），２．６１－２．６６（ｍ，２Ｈ）２．７３－２．８１（ｍ，３Ｈ），２．９０－２．９３（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．２０（ｍ，５Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，１Ｈ），３．７６－４．１３（ｍ，２５Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，１Ｈ），５．１２－５．２８（ｍ，６Ｈ），５．８７－６．００（ｍ，２Ｈ），７．２８（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ），７．７５（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ）

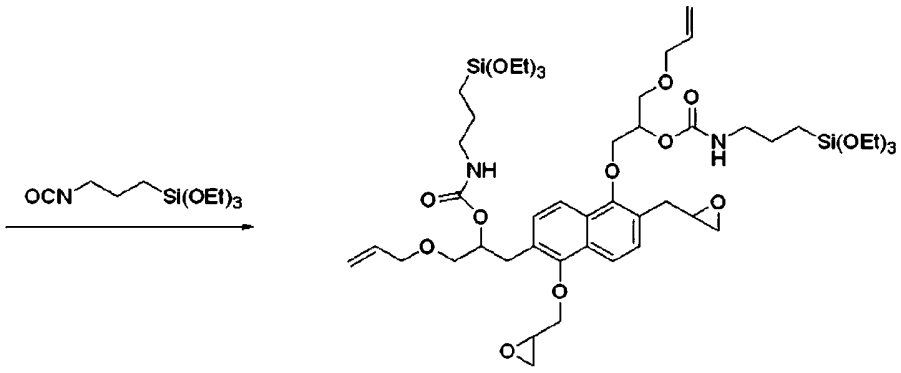
【０３０６】

上記合成例１５の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１０】



F-epoxy　　F-0



F-1

【０３０７】

合成例１６．アルコキシシリル基を有するナフタレン系エポキシ（構造式Ｆ－２）の合成（方法２）

【０３０８】

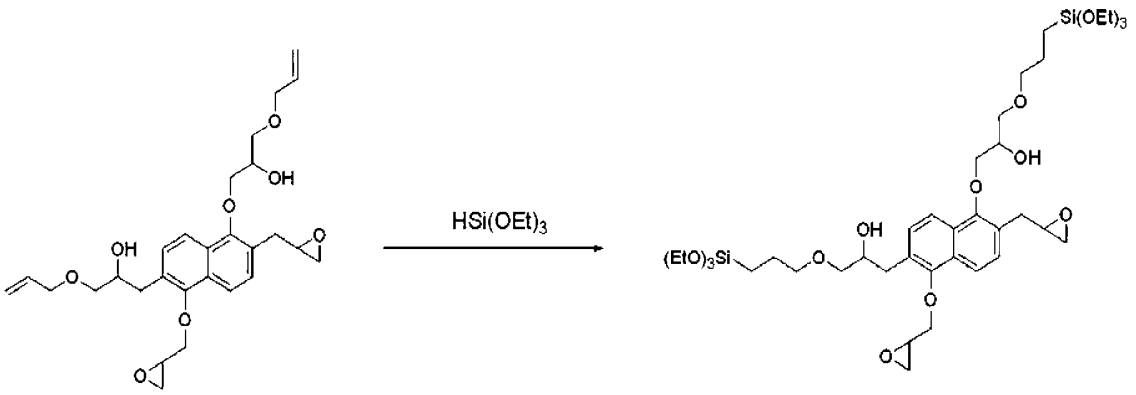
フラスコに、上記合成例１５の第１段階で得た中間生成物（Ｆ－０）１０ｇ、PtO_2 １８１ｍｇ、トリエトキシシラン７．２２ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｆ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，４Ｈ），１．２１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．５７－１．６１（ｍ，４Ｈ），２．５２－２．５７（ｍ，１Ｈ），２．６１－２．６６（ｍ，２Ｈ）２．７３－２．８１（ｍ，３Ｈ），２．９０－２．９３（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，１Ｈ），３．２４－３．２８（ｍ，４Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，１Ｈ），３．７８－４．１３（ｍ，２１Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，１Ｈ），７．２８（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ），７．７５（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ）

【０３０９】

上記合成例１６の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１１】



F-0　　F-2

【０３１０】

合成例１７．アルコキシシリル基を有するビフェニル系エポキシ（構造式Ｇ）の合成（方法１）

【０３１１】

（１）第１段階

２口フラスコに、３，３’－ジグリシジル－４，４’－ジグリシジルオキシビフェニル（商業的に販売されていない、韓国生産技術研究院の韓国特許登録１０－１２５２０６３の合成方法を用いて合成可能であり、下記参考例２に記載、Ｇ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ３１ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　１．２７ｇ、Et_4NBr　１．５４ｇ、アリルアルコール３５．３７ｇを入れて常温で３時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｇ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．５３－２．５７（ｍ，１Ｈ），２．６１－２．６５（ｍ，２Ｈ），２．７３－２．８１（ｍ，３Ｈ），２．８８－２．９２（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，１Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，１Ｈ），３．８０－４．０４（ｍ，１３Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，１Ｈ），５．２０－５．２６（ｍ，４Ｈ），５．８６－５．９９（ｍ，２Ｈ），６．７３－６．７５（ｍ，２Ｈ），７．０３－７．０５（ｍ，４Ｈ）

【０３１２】

（２）第２段階

２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｇ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート１２．０２ｇとジイソプロピルエチルアミン６．２８ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｇ－１）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

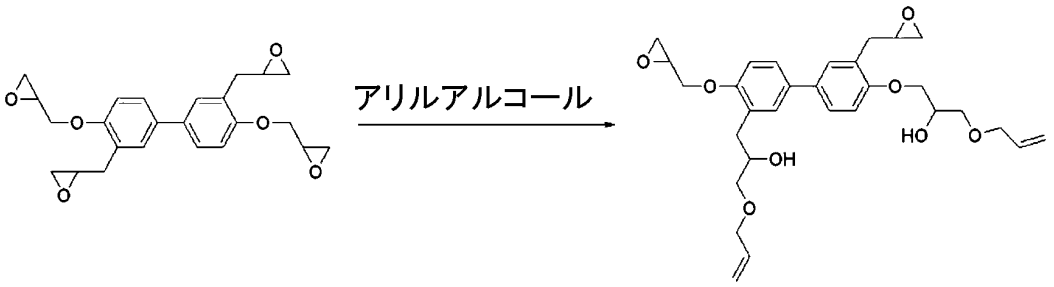
^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），１．２４（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．６２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），２．５３－２．５７（ｍ，１Ｈ），２．６１－２．６５（ｍ，２Ｈ），２．７３－２．８１（ｍ，３

Ｈ），２．８８－２．９２（ｍ，２Ｈ），３．１５－３．１８（ｍ，５Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，１Ｈ），３．７８－４．０４（ｍ，２５Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，１Ｈ），５．１２－５．２７（ｍ，６Ｈ），５．８６－５．９９（ｍ，２Ｈ），６．７３－６．７５（ｍ，２Ｈ），７．０３－７．０５（ｍ，４Ｈ）

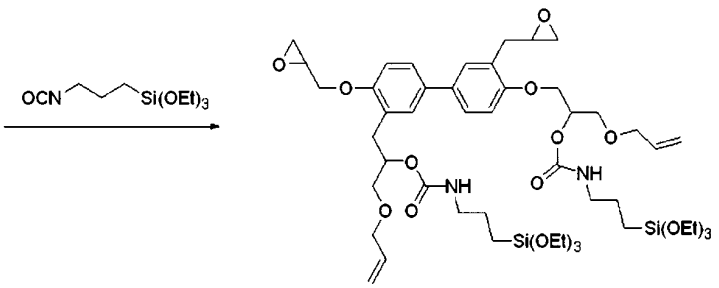
【０３１３】

上記合成例１７の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１２】



G-epoxy　　G-0



G-1

【０３１４】

合成例１８．アルコキシシリル基を有するビフェニル系エポキシ（構造式Ｇ－２）の合成（方法２）

【０３１５】

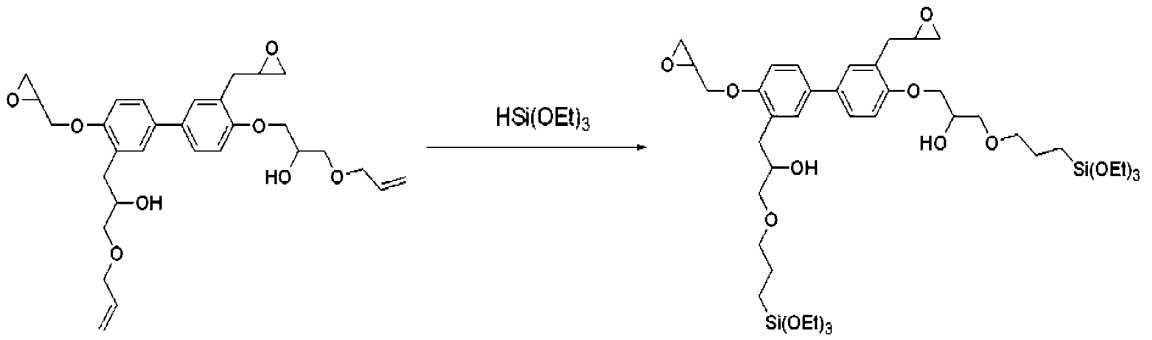
フラスコに、上記合成例１７の第１段階で得た中間生成物（Ｇ－０）１０ｇ、PtO_2 １７２ｍｇ、トリエトキシシラン６．８６ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｇ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，４Ｈ），１．２３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．５７－１．６２（ｍ，４Ｈ），２．５３－２．５７（ｍ，１Ｈ），２．６１－２．６５（ｍ，２Ｈ），２．７３－２．８１（ｍ，３Ｈ），２．８８－２．９２（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，１Ｈ），３．２４－３．２８（ｍ，４Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，１Ｈ），３．８０－４．０４（ｍ，２１Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，１Ｈ），６．７３－６．７５（ｍ，２Ｈ），７．０３－７．０５（ｍ，４Ｈ）

【０３１６】

上記合成例１８の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１３】



G-0　　G-2

【０３１７】

合成例１９．アルコキシシリル基を有するフルオレン系エポキシ（構造式Ｈ－１）の合成（方法１）

【０３１８】

（１）第１段階

２口フラスコに、９，９－ジ（３－グリシジル－４－ジグリシジルオキシフェニル）フルオレン（商業的に販売されていない、韓国生産技術研究院の韓国登録特許１０－１２５２０６３の合成方法を利用して合成可能であり、下記参考例３に記載、Ｈ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ２１ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　０．９０ｇ、Et_4NBr　１．１０ｇ、アリルアルコール２５．２７ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬ及び水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｈ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．５３－２．５６（ｍ，１Ｈ），２．５９－２．６６（ｍ，２Ｈ），２．７２－２．８１（ｍ，３Ｈ），２．８９－２．９３（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，１Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，１Ｈ），３．７９－４．１５（ｍ，１３Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，１Ｈ），５．２０－５．２８（ｍ，４Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，２Ｈ），６．７３－６．７５（ｍ，２Ｈ），７．０３－７．０５（ｍ，４Ｈ），７．２２－７．３６（ｍ，６Ｈ），７．７４（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）

【０３１９】

（２）第２段階

２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｈ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート９．１７ｇ及びジイソプロピルエチルアミン４．７９ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｈ－１）を得た。

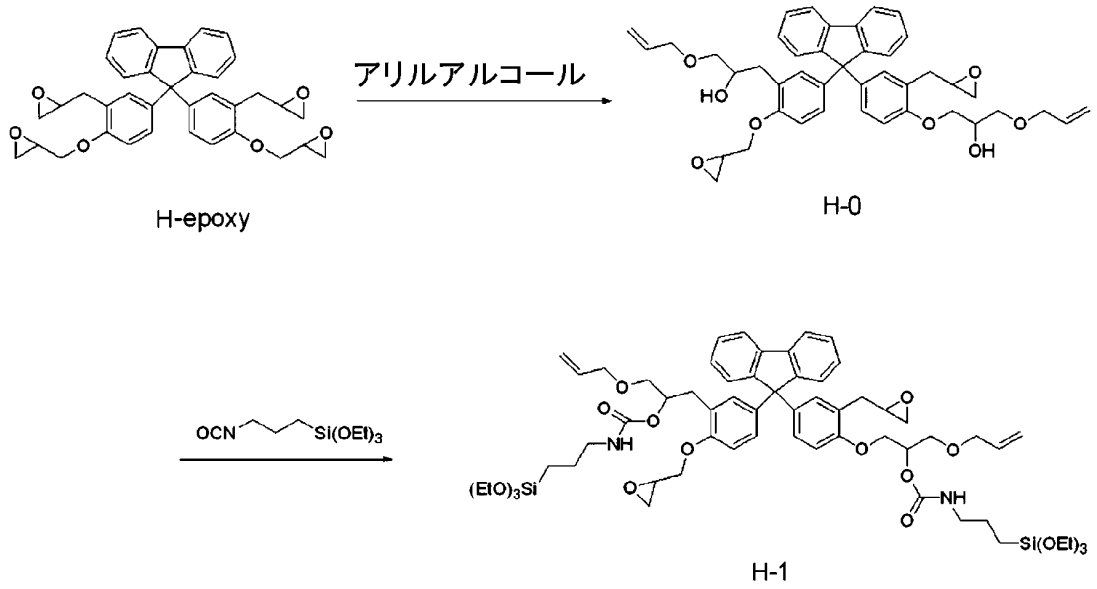
^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），１．２３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４Ｈ），２．５２－２．５６（ｍ，１Ｈ），２．６０－２．６６（ｍ，２Ｈ），２．７２－２．８１（ｍ，３Ｈ），２．８９－２．９３（ｍ，２Ｈ），３．１５－３．２０（ｍ，５Ｈ），３．３５－

３．３７（ｍ，１Ｈ），３．７８－４．１５（ｍ，２５Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，１Ｈ），５．１３－５．２８（ｍ，６Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，２Ｈ），６．７３－６．７５（ｍ，２Ｈ），７．０３－７．０５（ｍ，４Ｈ），７．２２－７．３６（ｍ，６Ｈ），７．７４（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）

【０３２０】

上記合成例１９の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１４】



【０３２１】

合成例２０．アルコキシシリル基を有するフルオレン系エポキシ（構造式Ｈ－２）の合成（方法２）

【０３２２】

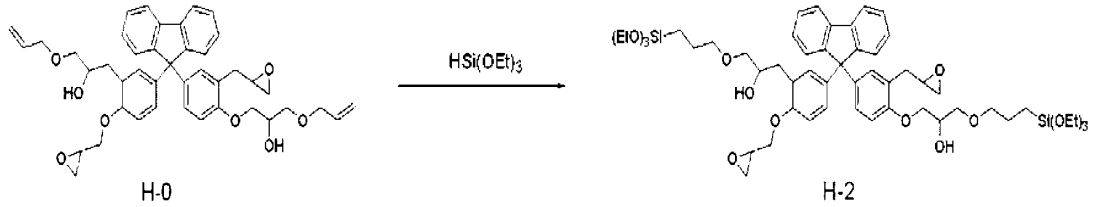
フラスコに、上記合成例１９の第１段階で得た中間生成物（Ｈ－０）１０ｇ、PtO_2 １３１ｍｇ、トリエトキシシラン５．２３ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｈ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，４Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１８Ｈ），１．５５－１．６１（ｍ，４Ｈ），２．５３－２．６６（ｍ，３Ｈ），２．７２－２．８１（ｍ，３Ｈ），２．８９－２．９３（ｍ，２Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，１Ｈ），３．２４－３．２８（ｍ，４Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，１Ｈ），３．７９－４．２５（ｍ，２２Ｈ），６．７３－６．７５（ｍ，２Ｈ），７．０３－７．０５（ｍ，４Ｈ），７．２２－７．３６（ｍ，６Ｈ），７．７４（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）

【０３２３】

上記合成例２０の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１５】



H-0　　H-2

【０３２４】

合成例２１．アルコキシシリル基を有するテトラフェニルメタン系エポキシ（構造式Ｉ－１）の合成（方法１）（予測例１）

【０３２５】

（１）第１段階

２口フラスコに３、３’－ジグリシジル－４、４’－ジグリシジルオキシテトラフェニルメタン（Ｉ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ２２ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させる。それから、ＮａＯＨ　０．９０ｇ、Et_4NBr　１．０９ｇ、及びアリルアルコール２５．１８ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させる。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬ及び水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップする。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去し、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｉ－０）を得る。

【０３２６】

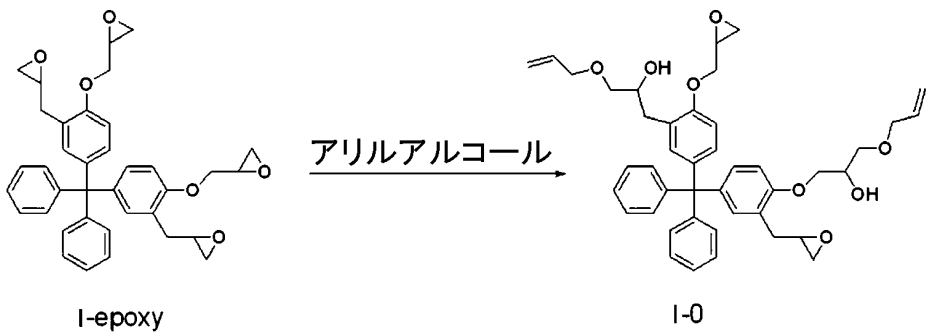
（２）第２段階

２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｉ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌する。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート９．１４ｇとジイソプロピルエチルアミン４．７８ｇを入れて６５℃で３０時間反応させる。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップする。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製をする。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｉ－１）を得る。

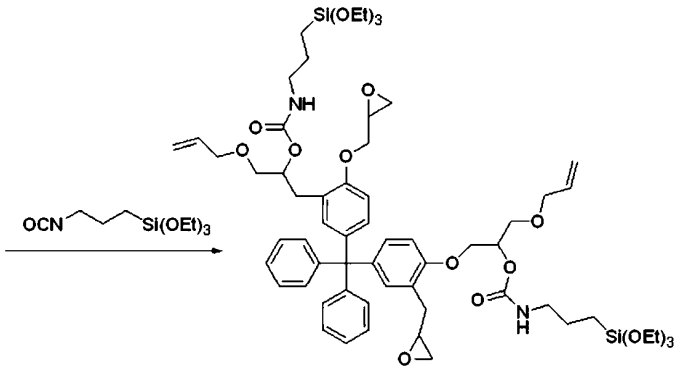
【０３２７】

上記合成例２１の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１６】



I-epoxy　　I-0



I-1

【０３２８】

合成例２２．アルコキシシリル基を有するテトラフェニルメタン系エポキシ（構造式Ｉ－２）の合成（方法２）（予測例２）

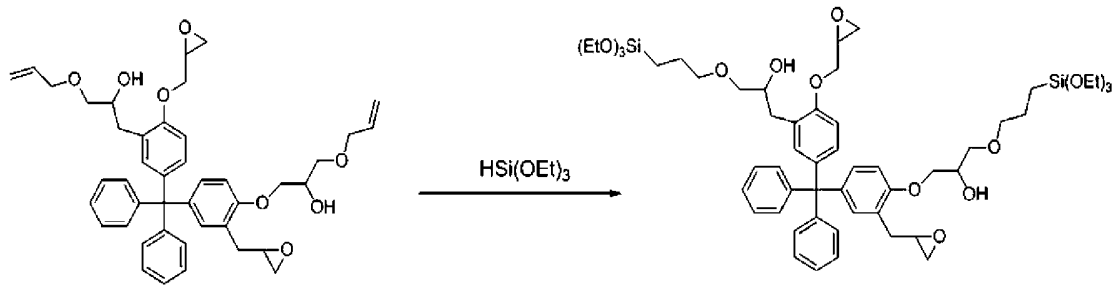
【０３２９】

フラスコに、上記合成例２１の第１段階で得た中間生成物（Ｉ－０）１０ｇ、PtO_2　１３１ｍｇ、トリエトキシシラン５．２２ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で撹拌する。温度を８０℃にして２４時間加熱及び撹拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去する。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｉ－２）を得る。

【０３３０】

上記合成例２２の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１７】



I-0　　I-2

【０３３１】

合成例２３．アルコキシシリル基を有するイソシアヌレート系エポキシ（構造式Ｊ－１

）の合成（方法１）

【０３３２】

（１）第１段階

２口フラスコに、トリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート（Ａｌｄｒｉｃｈ、化学式Ｊ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ３１．５ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　１．３１ｇ、Et_4NBr　１．５９ｇ、アリルアルコール３６．６３ｇを入れて常温で３時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が２：１である中間生成物（Ｊ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．６１－２．６４（ｍ，２Ｈ），２．７１－２．７５（ｍ，２Ｈ），３．１３－３．２０（ｍ，２Ｈ），３．７５－４．１４（ｍ，１１Ｈ），５．１９－５．２７（ｍ，２Ｈ），５．８６－５．９７（ｍ，１Ｈ）

【０３３３】

（２）第２段階

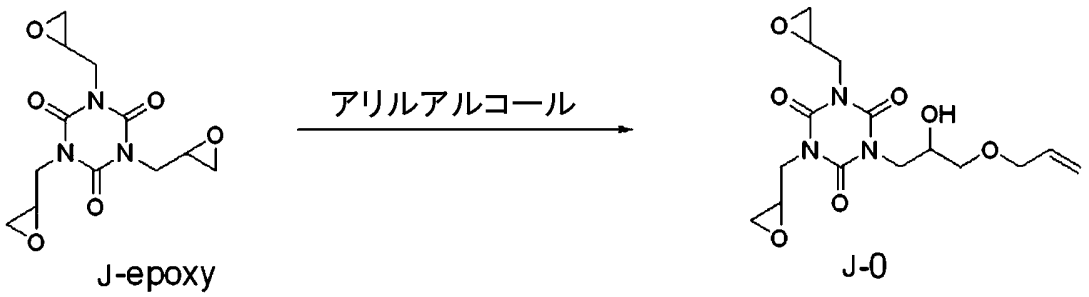
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｊ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート８．９１ｇとジイソプロピルエチルアミン４．６６ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が２：１であるエポキシ樹脂（Ｊ－１）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

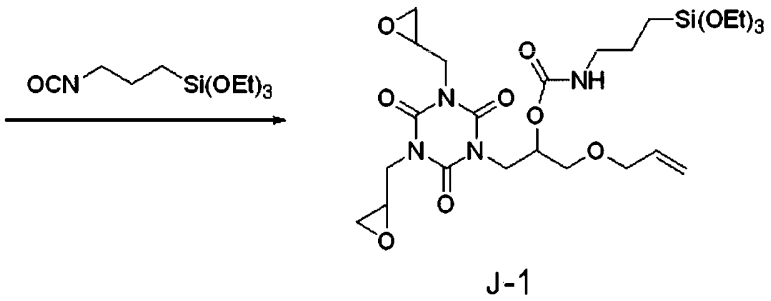
^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），１．２６（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，９Ｈ），１．６３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ），２．６０－２．６４（ｍ，２Ｈ），２．７１－２．７５（ｍ，２Ｈ），３．１３－３．２０（ｍ，４Ｈ），３．７５－４．１４（ｍ，１７Ｈ），５．１３－５．２９（ｍ，３Ｈ），５．８６－５．９７（ｍ，１Ｈ）

【０３３４】

上記合成例２３の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１８】





【０３３５】

合成例２４．アルコキシシリル基を有するイソシアヌレート系エポキシ（構造式Ｊ－２）の合成（方法２）

【０３３６】

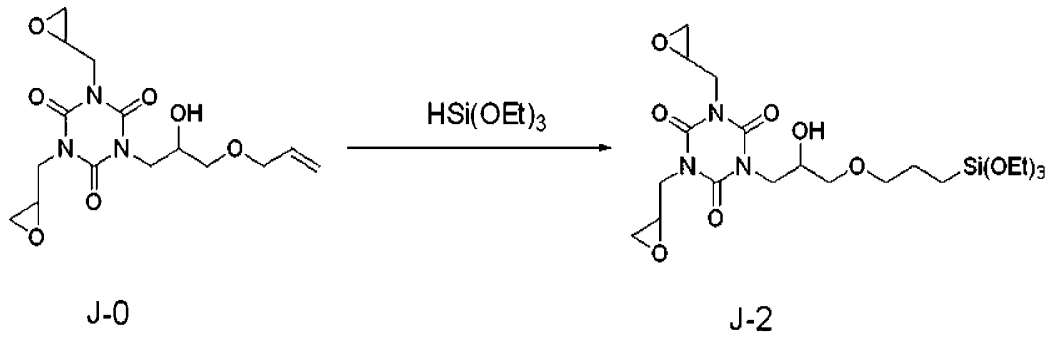
フラスコに、上記合成例２３の第１段階で得た中間生成物（Ｊ－０）１０ｇ、PtO_2 １２８ｍｇ、トリエトキシシラン５．０９ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が２：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｊ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．５９（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，２Ｈ），１．２３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，９Ｈ），１．５７－１．６１（ｍ，２Ｈ），２．６１－２．６４（ｍ，２Ｈ），２．７１－２．７５（ｍ，２Ｈ），３．１３－３．２８（ｍ，４Ｈ），３．７５－４．１４（ｍ，１５Ｈ）

【０３３７】

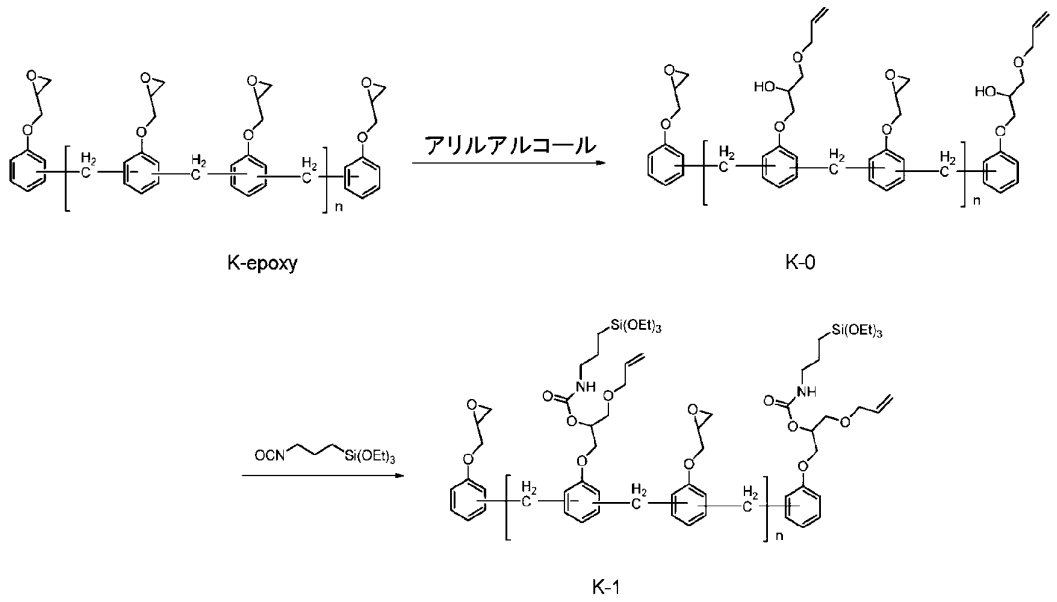
上記合成例２４の合成スキームは、以下の通りである。

【化１１９】



【０３３８】
合成例２５．アルコキシシリル基を有するフェノールノボラック系エポキシ（構造式Ｋ－１）の合成（方法１）
【０３３９】
（１）第１段階
２口フラスコに、フェノールノボラックエポキシ（国都化学、ＹＤＰＮ、Ｋ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ１９ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　０．７９ｇ、Et_4NBr　０．９６ｇ及びアリルアルコール２２．００ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｋ－０）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．６０－２．７３（ｍ，６．８９Ｈ），３．２９－３．３２（ｍ，３．５１Ｈ），３．７８－４．１７（ｍ，３５．５９Ｈ），４．４７－４．４９（ｍ，７．６１Ｈ），５．２０－５．４１（ｍ，６．９１Ｈ），６．００－６．０４（ｍ，３．６６Ｈ），６．７０－７．１４（ｍ，２１．６８Ｈ）
【０３４０】
（２）第２段階
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｋ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート８．１６ｇとジイソプロピルエチルアミン４．２６ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｋ－１）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，７．３３），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，３２．９４Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，７．７１Ｈ），２．６０－２．７３（ｍ，６．８９Ｈ），３．１５－３．３２（ｍ，１０．８７Ｈ），３．７８－４．１８（ｍ，５７．７４Ｈ），４．４７－４．４９（ｍ，７．６１Ｈ），５．１３－５．４１（ｍ，１０．６２Ｈ），６．００－６．０４（ｍ，３．６６Ｈ），６．７０－７．１４（ｍ，２１．６８Ｈ）
【０３４１】
上記合成例２５の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２０】



【０３４２】

上記合成スキームのＫ－０構造式の場合、ノボラックエポキシのアリルアルコールの反応位置は、上記スキームのように交代する（ａｌｔｅｒｎａｔｉｎｇ）構造ではなく、主鎖に沿ってエポキシ作用基とアリル基がランダム（ｒａｎｄｏｍ）に分布する構造を有すると判断される。このような理由から、Ｋ－１の構造においてエポキシ基とアルコキシシリル基の濃度が１：１であるが、エポキシ基とアルコキシシリル基の位置は交代する構造ではなく、ランダムな構造を有するようになる。上記スキームにおいて交代する構造で示されているのは、エポキシ基と改質された作用基の比率を合わせるための便宜上のものであるだけで、実際の化合物の構造とは異なり、以下、コア構造がＫ’～Ｎ’のノボラック系エポキシの合成スキーム及び構造式にも同様に適用される。

【０３４３】

合成例２６．アルコキシシリル基を有するフェノールノボラック系エポキシ（構造式Ｋ－２）の合成（方法２）

【０３４４】

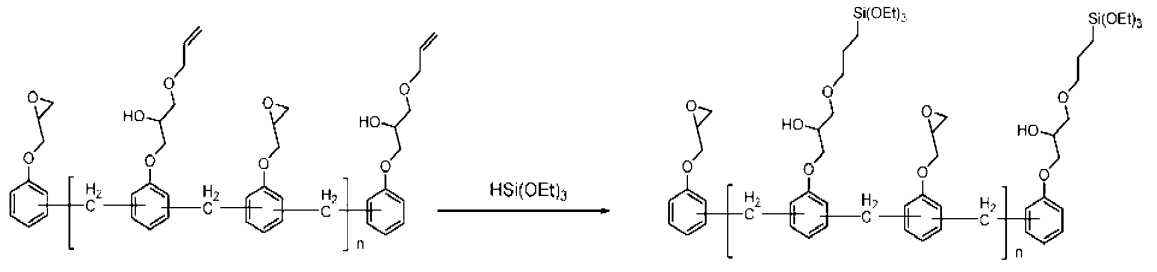
２口フラスコに、上記合成例２５の第１段階で合成した中間生成物（Ｋ－０）１０ｇ、$PtO_2$１１７ｍｇ、トリエトキシシラン４．６６ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１の最終目的物であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｋ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６２（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，７．４１Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，３３．９１Ｈ），１．５５－１．６１（ｍ，７．３３Ｈ），２．６０－２．７３（ｍ，６．８９Ｈ），３．２４－３．３２（ｍ，１１．０１Ｈ），３．７８－４．１７（ｍ，５８．５８Ｈ），６．７０－７．１４（ｍ，２１．６８Ｈ）

【０３４５】

上記合成例２６の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２１】



K-0　　K-2

【０３４６】

合成例２７．アルコキシシリル基を有するクレゾールノボラック系エポキシ（構造式Ｌ－１（１））の合成（方法１）

【０３４７】

（１）第１段階

２口フラスコに、ｏ－クレゾールノボラックエポキシ（ＮＩＰＰＯＮ　ＫＡＹＡＫＵ　ＣＯ、ＥＯＣＮ－１０２０、構造式Ｌ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ２２ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　０．９１ｇとEt_4NBr　１．１０ｇ、アリルアルコール２５．３９ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたNH_4Cl溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、$MgSO_4$で残存するH_2Oを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｌ－０（１））を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．１９－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，１．２１Ｈ），３．２０－３．３６（ｍ，０．７２Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，１２．１５Ｈ），５．２０－５．２８（ｍ，１．３３Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，０．６２Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）

【０３４８】

（２）第２段階

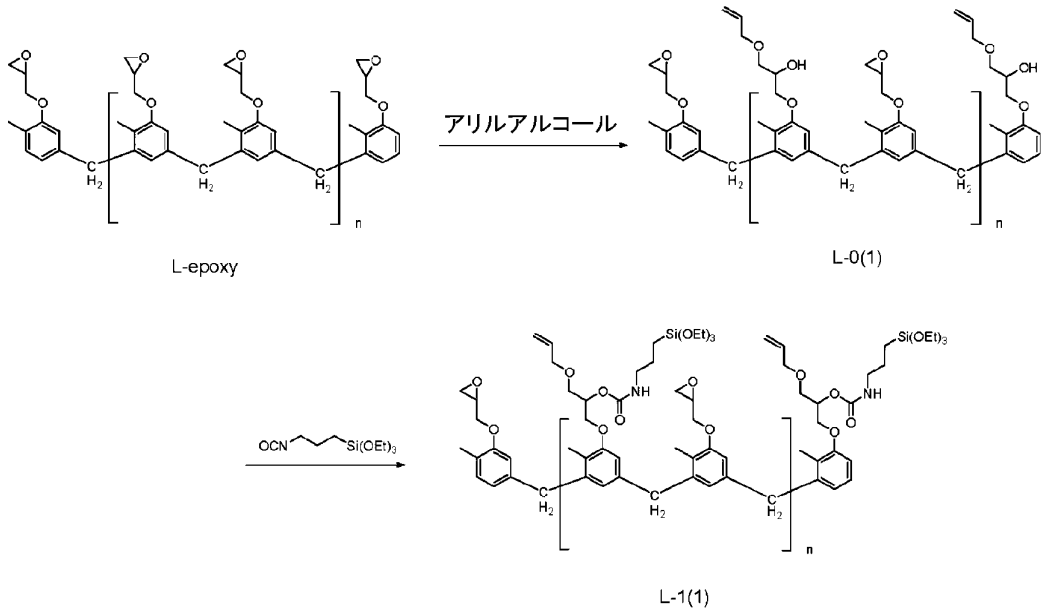
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｌ－０（１））１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート９．９７ｇとジイソプロピルエチルアミン５．２１ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存するH_2Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｌ－１（１））を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１．２５Ｈ），１．２６（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，５．５８Ｈ），１．６２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１．２５Ｈ），２．１７－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，１．２１Ｈ），３．１５－３．３６（ｍ，１．９７Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，１６．５７Ｈ），５．１３－５．３０（ｍ，１．９５Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，０．６２Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）

【０３４９】

上記合成例２７の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２２】



【０３５０】

合成例２８及び合成例２９．アルコキシシリル基を有するクレゾールノボラック系エポキシの合成（方法１）

【０３５１】

下記表Ｌ１及びＬ２に記載された通りに変更したことを除き、上記した合成例２７と同様の方法で、第１段階及び第２段階の反応を行って化学式Ｌ－１化合物を合成した。合成例２８及び合成例２９で合成された化学式Ｌ－１のエポキシ：アルコキシシリル基の比率は、それぞれ２：１と３：１であった。

【０３５２】

【表３】

[表L1]化合物L－1を合成するために第1段階で使用した反応物の量

合成例 （1／2段階）	L-epoxy	アリル アルコール	NaOH	Bt_4NBr	時間	温度	化合物L－1の [エポキシ基]:[アルケニル基]
28 L-1(2)	10g	25.33g	0.91g	1.10g	3hr	28℃	2:1
29 L-1(3)	10g	25.33g	0.91g	1.10g	1hr 30min	28℃	3:1

【０３５３】

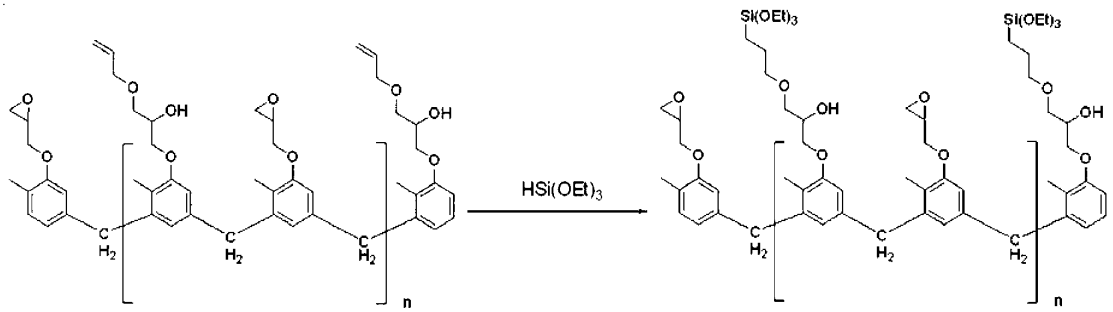
【表４】

[表L2]化合物L－1を合成するために第2段階で使用した反応物の量

合成例 （2／2段階）	L-0	3－(トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート	ジイソプロピルエチル アミン	時間／温度	化合物L－1の [エポキシ基]:[アルコキシシリル基]
28 L-1(2)	10g	13.00g	6.79g	30hr/65℃	2:1
29 L-1(3)	10g	15.08g	7.88g	30hr/65℃	3:1

【０３５４】
Ｌ－１（２）の第１段階のＮＭＲ（エポキシ：アリル＝２：１）
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝２．１９－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，１．７９Ｈ），３．２０－３．３６（ｍ，０．９０Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，１０．０１Ｈ），５．２０－５．２８（ｍ，０．９５Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，０．４５Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）
【０３５５】
Ｌ－１（２）の第２段階のＮＭＲ（エポキシ：アルコキシシリル＝２：１）
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１．００Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４．２１Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，０．９２Ｈ），２．１９－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，１．７９Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，０．９８Ｈ），３．２０－３．３６（ｍ，０．９０Ｈ），３．７８－３．８３（ｍ，２．７０Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，１０．０１Ｈ），５．１２－５．２８（ｍ，１．４２Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，０．４５Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）
【０３５６】
Ｌ－１（３）の第１段階のＮＭＲ（エポキシ：アリル＝３：１）
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝２．１９－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，２．１１Ｈ），３．２０－３．３６（ｍ，１．１２Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，９．６Ｈ），５．２０－５．２８（ｍ，０．７３Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，０．３５Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）
【０３５７】
Ｌ－１（３）の第２段階のＮＭＲ（エポキシ：アルコキシシリル＝３：１）
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝０．６１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，０．７１Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，３．８９Ｈ），１．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，０．７３Ｈ），２．１９－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，２．１１Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，０．７０Ｈ），３．２０－３．３６（ｍ，１．１２Ｈ），３．７８－３．８３（ｍ，２．２１Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，９．６Ｈ），５．１３－５．２８（ｍ，１．１４Ｈ），５．８６－５．９８（ｍ，０．３５Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）
【０３５８】
合成例３０．アルコキシシリル基を有するクレゾールノボラック系エポキシ（構造式Ｌ－２）の合成（方法２）
【０３５９】
２口フラスコに、上記合成例２５の第１段階で合成した中間生成物（Ｌ－０）１０ｇ、$PtO_2$１４３ｍｇ、トリエトキシシラン５．６９ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１の最終目的物であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｌ－２）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，１．３５Ｈ），１．２１（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，６．３９Ｈ），１．５７－１．６１（ｍ，１．３６Ｈ），２．１９－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，１．２１Ｈ），３．２０－３．３６（ｍ，２．１６Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，１３．９４Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）
【０３６０】
上記合成例３０の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２３】



L-0(1)　　L-2

【０３６１】

合成例３１．アルコキシシリル基を有するクレゾールノボラック系エポキシ（構造式Ｌ－３）の合成（方法３）

【０３６２】

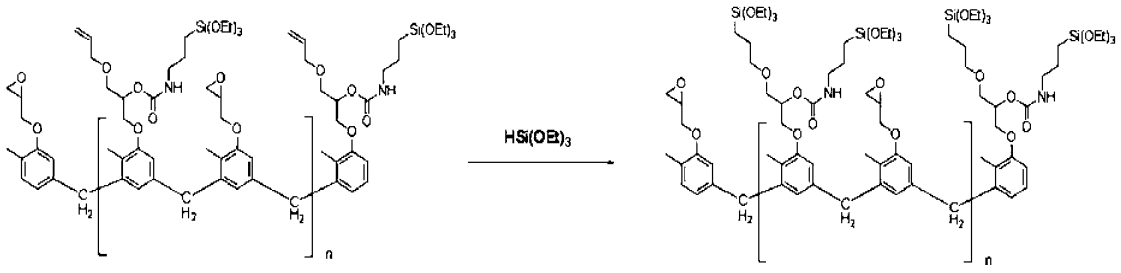
上記合成例２５で合成したアルコキシシリル基を有するエポキシＬ－１（１）１０ｇ、PtO_2 ８０ｍｇ、トリエトキシシラン３．２０ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了した後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：２の最終目的物であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｌ－３）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝０．６３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２．６２Ｈ），１．２６（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１１．９７Ｈ），１．６０－１．６３（ｍ，２．６２Ｈ），２．１７－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，２．５８Ｈ），３．１５－３．３６（ｍ，１．９７Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，１８．７２Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）

【０３６３】

上記合成例３１の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２４】



L-1(1)　　L-3

【０３６４】

合成例３２．アルコキシシリル基を有するクレゾールノボラック系エポキシ（構造式Ｌ－３）の合成（方法４）

【０３６５】

上記合成例３０で合成したアルコキシシリル基を有するエポキシＬ－２　１０ｇにアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート６．５７ｇとジイソプロピルエチルアミン３．４３ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和NH_4Cl溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、$MgSO_4$を入れて残存す

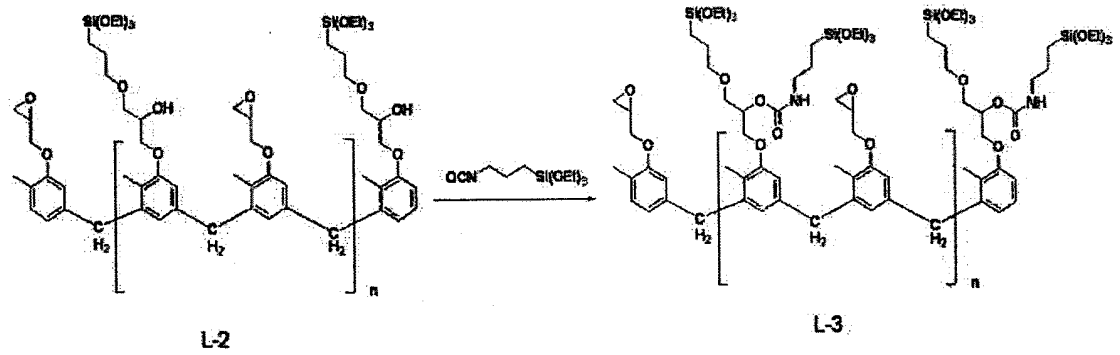
るH$_2$Oを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：２であるエポキシ樹脂（Ｌ－３）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝０．６３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，２．６２Ｈ），１．２６（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１１．９７Ｈ），１．６０－１．６３（ｍ，２．６２Ｈ），２．１７－２．３２（ｍ，３．２８Ｈ），２．６４－２．９１（ｍ，２．５８Ｈ），３．１５－３．３６（ｍ，１．９７Ｈ），３．６２－４．１３（ｍ，１８．７２Ｈ），６．７１－７．０４（ｍ，３．００Ｈ）

【０３６６】

上記合成例３２の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２５】



【０３６７】

合成例３３．アルコキシシリル基を有するビスフェノールノボラック系エポキシ（構造式Ｍ－１）の合成（方法１）

【０３６８】

（１）第１段階

２口フラスコに、ビスフェノールＡノボラックエポキシ（ＤＩＣ、ＬＦ、構造式Ｍ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ１８ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解させた。それから、ＮａＯＨ　０．７４ｇとＥｔ$_4$ＮＢｒ　０．９０ｇ、アリルアルコール２０．６３ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたＮＨ$_4$Ｃｌ溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させた。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップした。有機層を分離し、ＭｇＳＯ$_4$で残存するＨ$_2$Ｏを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｍ－０）を得た。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝１．６２（ｍ，３１．９２Ｈ），２．５８－２．７７（ｍ，１０．９９Ｈ），３．２８－３．３３（ｍ，４．６７Ｈ），３．６７－４．１８（ｍ，４９．４２Ｈ），４．４７－４．５１（ｍ，１１．９０Ｈ），５．２２－５．４４（ｍ，１０．７４Ｈ），６．０６－６．１５（ｍ，５．１２Ｈ），６．６５－６．７２（ｍ，２０．２１Ｈ），７．２６－７．３１（ｍ，１２．６８Ｈ）

【０３６９】

（２）第２段階

２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｍ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌した。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート７．７２ｇとジイソプロピルエチルアミン４．０３ｇを入れて６５℃で３０時間反応させた。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和ＮＨ$_4$Ｃｌ溶液４０ｍＬでワークアップした。有機層を分離し、ここに、ＭｇＳＯ$_4$を入れて残存するＨ$_2$Ｏを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製を行った。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｍ－１）を得た。ＮＭＲは以下の通りであ

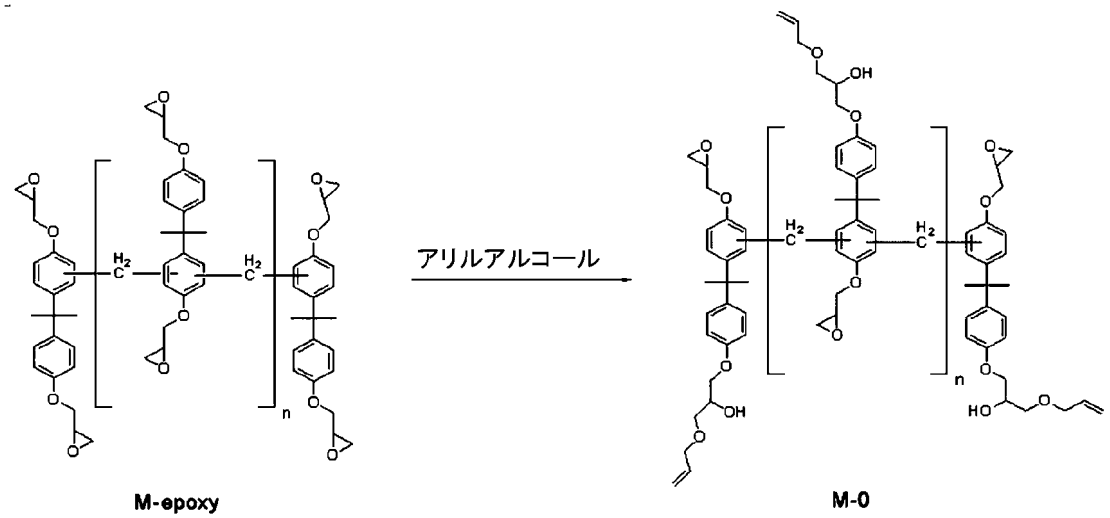
る。

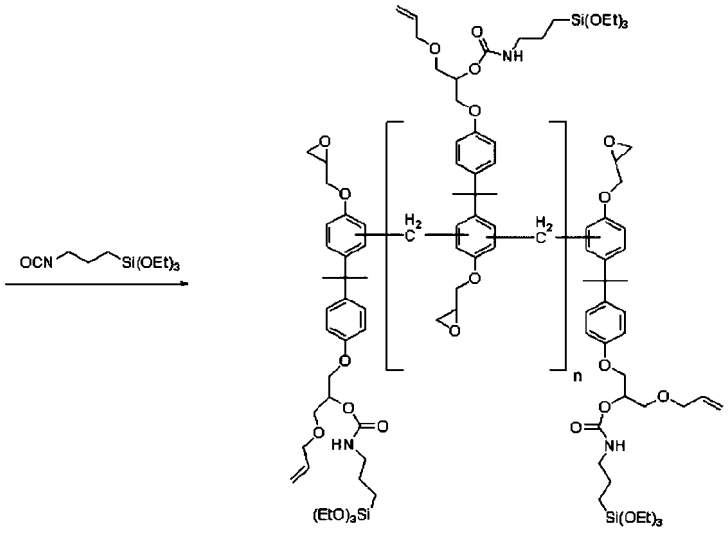
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝０．６０（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１０．６２Ｈ），１．２２（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４７．０８Ｈ），１．６０－１．６３（ｍ，４３．５４Ｈ），２．５８－２．７７（ｍ，１０．９９Ｈ），３．１５（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，１０．８２Ｈ），３．２８－３．３３（ｍ，４．６７Ｈ），３．６７－４．１８（ｍ，８０．１３Ｈ），４．４７－４．５１（ｍ，１１．９０Ｈ），５．１３－５．４２（ｍ，１５．８８Ｈ），６．０６－６．１５（ｍ，５．１２Ｈ），６．６５－６．７２（ｍ，２０．２１Ｈ），７．２６－７．３１（ｍ，１２．６８Ｈ）

【０３７０】

上記合成例３３の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２６】





【０３７１】

合成例３４．アルコキシシリル基を有するビスフェノールノボラック系エポキシ（構造式Ｍ－２）の合成（方法２）

【０３７２】

フラスコに、上記合成例３３の第１段階で得た中間生成物（Ｍ－０）１０ｇ、ＰｔＯ$_{2}$　１１１ｍｇ、トリエトキシシラン４．４１ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で攪拌した。温度を８０℃にして２４時間加熱及び攪拌して反応を終了させた後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去した。

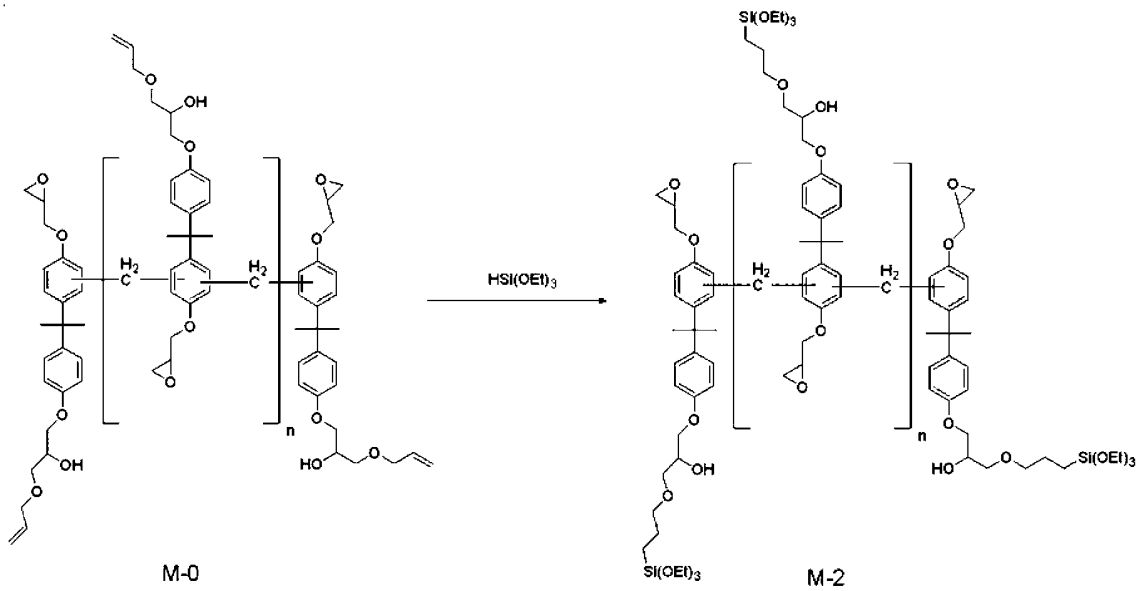
蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｍ－２）を得た。ＮＭＲは以下の通りである。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝０．６２（ｔ，Ｊ＝４Ｈｚ，１０．６６Ｈ），１．２３（ｔ，Ｊ＝８Ｈｚ，４７．０５Ｈ），１．５５－１．６３（ｍ，４２．４６Ｈ），２．５８－２．７６（ｍ，１０．９９Ｈ），３．２４－３．３３（ｍ，１５．６７Ｈ），３．６７－４．１８（ｍ，７１．７８Ｈ），４．４６－４．５１（ｍ，１１．９０Ｈ），６．６６－６．７２（ｍ，２０．２１Ｈ），７．２５－７．３１（ｍ，１２．６８Ｈ）

【０３７３】

上記合成例３４の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２７】



【０３７４】

合成例３５．アルコキシシリル基を有するナフタレンノボラック系エポキシ（構造式Ｎ－１）の合成（方法１）（予測例３）

【０３７５】

（１）第１段階

２口フラスコに、ナフタレン系ノボラックエポキシ（構造式Ｎ－ｅｐｏｘｙ）１０ｇを入れ、ＴＨＦとアセトニトリルをそれぞれ１６ｍＬずつ入れてエポキシ試料を溶解する。それから、ＮａＯＨ　０．６６ｇ、Ｅｔ$_{4}$ＮＢｒ　０．８０ｇ、アリルアルコール１８．５２ｇを入れて常温で６時間攪拌し、飽和されたＮＨ$_{4}$Ｃｌ溶液１０ｍＬを入れて反応を終了させる。その後、回転蒸発器を用いて溶媒を一部除去した後、エチルアセテート１５０ｍＬと水道水５０ｍＬの溶液で３回ワークアップする。有機層を分離し、ＭｇＳＯ$_{4}$で残存するＨ$_{2}$Ｏを除去した後、回転蒸発器と真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アリル基の比率が１：１である中間生成物（Ｎ－０）を得る。

【０３７６】

（２）第２段階

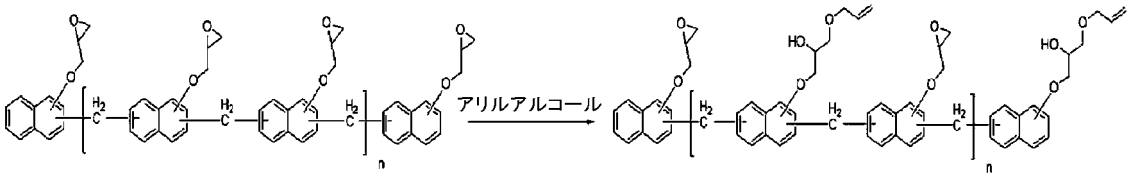
２口フラスコに、上記第１段階で合成した中間生成物（Ｎ－０）１０ｇとアセトニトリルを入れて攪拌する。その後、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート７．０３ｇとジイソプロピルエチルアミン３．６８ｇを入れて６５℃で３０時間反応させる。反応終了後、常温に冷ましてからエチルアセテート１００ｍＬと飽和ＮＨ$_{4}$Ｃｌ溶液４０ｍＬでワークアップする。有機層を分離し、ここに、ＭｇＳＯ$_{4}$を入れて残存するＨ$_{2}$Ｏを除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去した後、ヘキサンスラリーで精製をする。上澄み液であるヘキサン層を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥してエポキシ基：アルコキシシ

リル基の比率が１：１であるエポキシ樹脂（Ｎ－１）を得る。

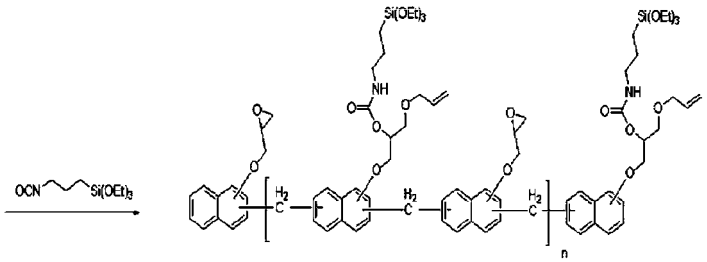
【０３７７】

上記合成例３５の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２８】



N-epoxy　　N-0



N-1

【０３７８】

合成例３６．アルコキシシリル基を有するナフタレンノボラック系エポキシ（構造式Ｎ－２）の合成（方法２）（予測例４）

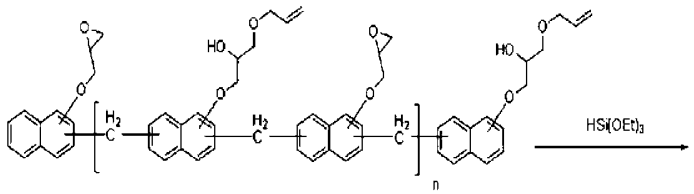
【０３７９】

フラスコに、上記予測例３の第１段階で得た中間生成物（Ｎ－０）１０ｇ、PtO_2 １０１ｍｇ、トリエトキシシラン４．０１ｇ及びトルエン１５０ｍＬを入れて５分間常温で撹拌する。温度を８０℃にして２４時間加熱及び撹拌して反応を終了させた後、常温に冷ましてからセライトフィルター（ｃｅｌｉｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）で無機物を除去する。蒸発させてトルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてエポキシ基：アルコキシシリル基の比率が１：１であるアルコキシシリル基を有するエポキシ（Ｎ－２）を得る。

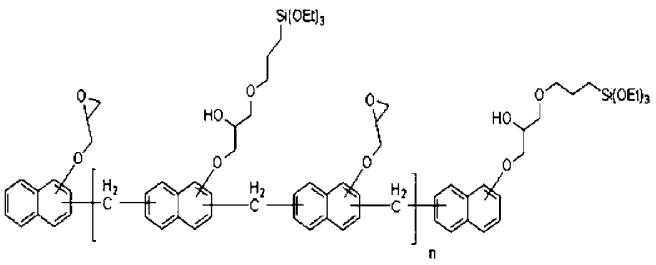
【０３８０】

上記合成例３６の合成スキームは、以下の通りである。

【化１２９】



N-0



N-2

【０３８１】

参考例１：合成例１５の出発物質の合成

【０３８２】

（１）第１段階：１，５－ビス（アリルオキシ）ナフタレンの合成

【０３８３】

還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、１，５－ジヒドロキシナフタレン（シグマアルドリッチ）２０．０ｇ、アリルブロミド（シグマアルドリッチ）２７．０ｍＬ、$K_2CO_3$１０３．６１ｇ、及びアセトン５００ｍＬを入れて常温で混合した。均一に混合された溶液を８０℃の還流装置の設定温度で還流（ｒｅｆｌｕｘ）しながら一晩中反応させた。反応後、常温に冷却された反応物をセライトろ過し、蒸発させて粗生成物を得た。上記粗生成物から目的物をエチルアセテートで抽出し、水で３回洗浄し、$MgSO_4$で乾燥した。$MgSO_4$をフィルターで除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去して中間生成物（１１）である１，５－ビス（アリルオキシ）ナフタレンを得た。ＮＭＲは以下の通りである。

^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝４．７０（ｄｔ，Ｊ＝５．２Ｈｚ，１．６Ｈｚ，４Ｈ），５．３２－５．３４（ｍ，２Ｈ），５．４９－５．５４（ｍ，２Ｈ），６．１２－６．２１（ｍ，２Ｈ），６．８４（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ），７．３５（ｄｄ，Ｊ＝７．６，０．８Ｈｚ，２Ｈ），７．８９（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ）

【０３８４】

（２）第２段階：２，６－ジアリルナフタレン－１，５－ジオールの合成

【０３８５】

還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、上記第１段階の反応で得た中間生成物（１１）２０．０ｇと１，２－ジクロロベンゼン（シグマアルドリッチ）１００ｍＬを入れて常温で混合した後、均一になった溶液を１９０℃の還流装置の設定温度で８時間還流した。反応後、常温に冷却し、真空オーブンで溶媒を除去して中間生成物（１２）である２，６－ジアリルナフタレン－１，５－ジオールを得た。得られた中間生成物（１２）のＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝３．５７（ｄｔ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，１．６Ｈｚ，４Ｈ），５．２１－５．２７（ｍ，４Ｈ），５．５０（ｓ，２Ｈ），６．０２－６．１２（ｍ，２Ｈ），７．２１（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２Ｈ），７．７０（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２Ｈ）

【０３８６】

（３）第３段階：２，２’－（２，６－ジアリルナフタレン－１，５－ジイル）ビス（オキシ）ビス（メチレン）ジオキシランの合成

【０３８７】

還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、上記第２段階で得た中間生成物（１２）２０．０ｇ、エピクロロヒドリン（シグマアルドリッチ）６５．０７ｍＬ、$K_2CO_3$７４．１５ｇ及びアセトニトリル３００ｍＬを入れて常温で混合した後、温度を上げて８０℃で一晩中反応させた。反応後、常温に冷却された反応物をセライトろ過し、有機溶液を蒸発させて、中間生成物（１３）を得た。中間生成物（１３）のＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝２．７７（ｄｄ，Ｊ＝２．６Ｈｚ，２Ｈ），２．９３（ｄｄ，Ｊ＝４．４Ｈｚ，２Ｈ），３．４４－３．４８（ｍ，２Ｈ），３．６１（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，４Ｈ），３．９１（ｄｄ，Ｊ＝６．０Ｈｚ，２Ｈ），４．２４（ｄｄ，Ｊ＝２．８Ｈｚ，２Ｈ），５．０７－５．１２（ｍ，４Ｈ），５．９８－６．０８（ｍ，２Ｈ），７．３４（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２Ｈ），７．８８（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２Ｈ）

【０３８８】

（４）第４段階：２，２’－（１，５－ビス（オキシラン－２－イルメトキシ）ナフタレン－２，６－ジイル）ビス（メチレン）ジオキシランの合成

【０３８９】

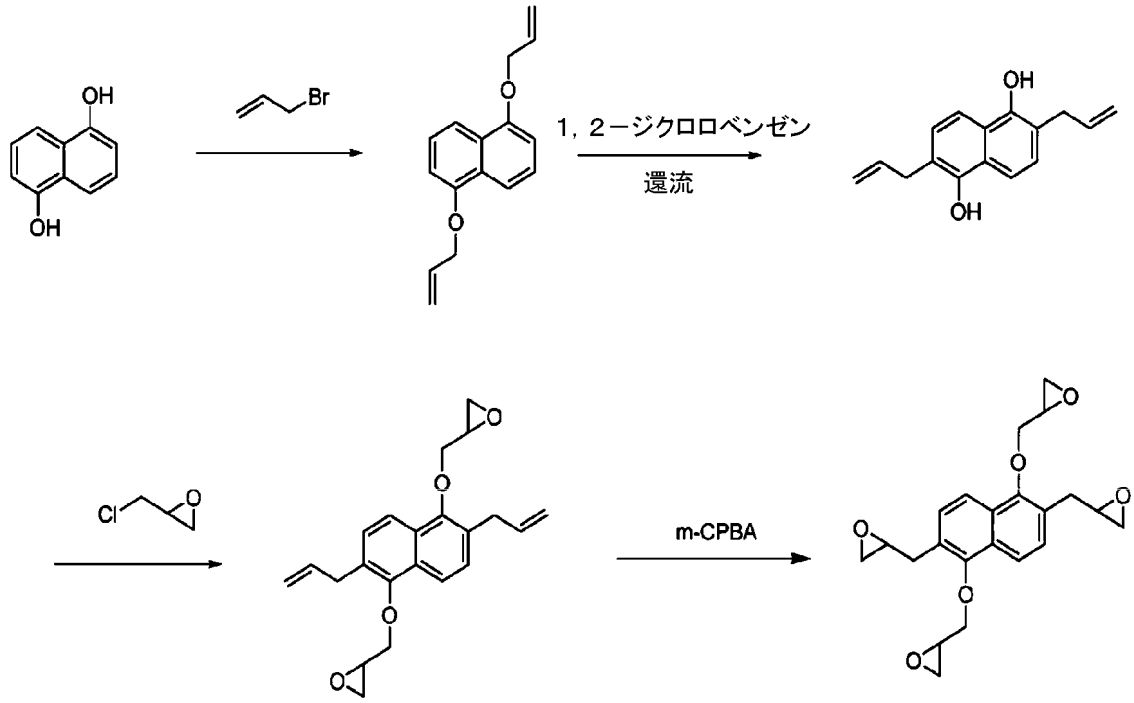
５００ｍＬのフラスコに、上記第３段階で得た２，２’－（２，６－ジアリルナフタレン－１，５－ジイル）ビス（オキシ）ビス（メチレン）ジオキシラン１０．０ｇ、７７ｍｏｌ％３－クロロペルオキシ安息香酸１９．０８ｇ、及びメチレンクロリド２００ｍＬを入れて常温で２日間撹拌した。その後、チオ硫酸ナトリウム水溶液で反応をワークアップ（ｗｏｒｋ　ｕｐ）し、エチルアセテートで抽出した。その後、反応生成物を１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液及びブライン（ｂｒｉｎｅ）で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥した後にフィルターでろ過し、溶媒を除去し、カラムで精製して２，２’－（１，５－ビス（オキシラン－２－イルメトキシ）ナフタレン－２，６－ジイル）ビス（メチレン）ジオキシランを得た。生成物のＮＭＲデータは以下の通りである。

^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝２．５３－２．５７（ｍ，２Ｈ），２．７３－２．８１（ｍ，６Ｈ），２．８９－２．９２（ｍ，４Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，２Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，２Ｈ），３．９０－３．９７（ｍ，２Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，２Ｈ），７．２８（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ），７．７５（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ）

【０３９０】

参考例１の合成メカニズムは、以下の通りである。

【化１３０】



【０３９１】

参考例２：合成例１７の出発物質の合成

【０３９２】

（１）第１段階：４，４’－ビス（アリルイルオキシ）ビフェニルの合成

【０３９３】

還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、ビフェニル－４，４’－ジオール（シグマアルドリッチ）１０．０ｇ、アリルブロミド（シグマアルドリッチ）１１．６１．０ｍＬ、$K_2CO_3$４４．５６ｇ、及びアセトン５００ｍＬを入れて常温で混合した。均一に混合された溶液を８０℃の還流装置の設定温度で還流（ｒｅｆｌｕｘ）しながら一夜反応させた。反応後、常温に冷却された反応物をセライトろ過し、蒸発させて粗生成物を得た。上記粗生成物から目的物をエチルアセテートで抽出し、水で３回洗浄し、$MgSO_4$で乾燥した。$MgSO_4$をフィルターで除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去して、中間生成物（２１）である４，４’－ビス（アリルイルオキシ）ビフェニルを得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}H NMR（４００MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝４．５６（ｄｔ，Ｊ＝５．２Ｈｚ，１．６Ｈｚ，４Ｈ），５．３０－５．３３（ｍ，２Ｈ），５．４１－５．４４（ｍ，２Ｈ），６．０３－６．１２（ｍ，２Ｈ），６．９６（ｔｄ，Ｊ＝３．０，２．２，８．８Ｈｚ，４Ｈ），７．４６（ｔｄ，Ｊ＝３．０，２．２，８．８Ｈｚ，４Ｈ）

【０３９４】

（２）第２段階：３，３’－ジアリルビフェニル－４，４’－ジオールの合成

【０３９５】

還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、上記第１段階の反応で得た中間生成物（２１）１０．０ｇと１，２－ジクロロベンゼン（シグマアルドリッチ）１００ｍＬを入れて常温で混合した後、均一になった反応溶液を７２時間、１９０℃の還流装置の設定温度で還流した。反応後、常温に冷却し、真空オーブンで溶媒を除去して中間生成物（２２）である３，３’－ジアリルビフェニル－４，４’－ジオールを得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}H NMR（４００MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝３．３５（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，４Ｈ），５．１４－５．２５（ｍ，６Ｈ），６．００－６．１０（ｍ，２Ｈ），６．８４（ｄｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，７．２Ｈｚ，２Ｈ），７．２９（ｄｄ，Ｊ＝１０．６Ｈｚ，４Ｈ）

【０３９６】

（３）第３段階：２，２’－（３，３’－ジアリルビフェニル－４，４’－ジイル）ビス（オキシ）ビス（メチレン）ジオキシランの合成

【０３９７】

還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、上記第２段階で得た中間生成物（２２）１０．０ｇ、エピクロロヒドリン（シグマアルドリッチ）３０．３８ｍＬ、K_2CO_3 ３５．１３ｇ及びアセトニトリル３００ｍＬを入れて常温で混合した後、温度を上げて８０℃で一夜反応させた。反応後、常温に冷却された反応物をセライトろ過し、有機溶液を蒸発させて、中間生成物（２３）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}H NMR（４００MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝２．７５（ｄｄ，Ｊ＝２．６Ｈｚ，２Ｈ），２．８７（ｄｄ，Ｊ＝４．２Ｈｚ，２Ｈ），３．１１－３．３５（ｍ，６Ｈ），３．９６（ｄｄ，Ｊ＝５．４Ｈｚ，２Ｈ），４．２５（ｄｄ，Ｊ＝３．２Ｈｚ，２Ｈ），５．０３－５．１３（ｍ，４Ｈ），５．９３－６．０３（ｍ，２Ｈ），６．８１（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ），７．３４－７．４２（ｍ，４Ｈ）

【０３９８】

（４）第４段階：２，２’－（４，４’－ビス（オキシラン－２－イルメトキシ）ビフェニル－３，３’－ジイル）ビス（メチレン）ジオキシランの合成

【０３９９】

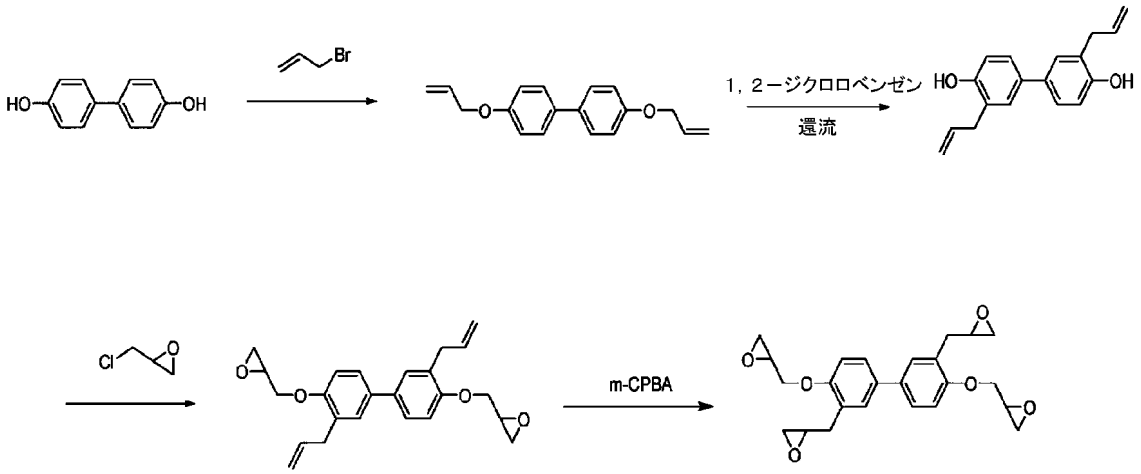
５００ｍＬのフラスコに、上記第３段階で得た２，２’－（３，３’－ジアリルビフェニル－４，４’－ジイル）ビス（オキシ）ビス（メチレン）ジオキシラン１０．０ｇ、７７ｍｏｌ％３－クロロペルオキシ安息香酸１７．７７ｇ、及びメチレンクロリド２００ｍＬを入れて常温で２日間撹拌した。その後、チオ硫酸ナトリウム水溶液で反応をワークアップ（ｗｏｒｋ　ｕｐ）し、エチルアセテートで抽出した。それから、反応生成物を１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液とブライン（ｂｒｉｎｅ）で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥してから、フィルターでろ過し、溶媒を除去し、カラムで精製して２，２’－（４，４’－ビス（オキシラン－２－イルメトキシ）ビフェニル－３，３’－ジイル）ビス（メチレン）ジオキシランを得た。最終生成物のＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}H NMR（４００MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝２．５３－２．５７（ｍ，２Ｈ），２．７３－２．８１（ｍ，６Ｈ），２．８９－２．９２（ｍ，４Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，２Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，２Ｈ），３．９０－３．９７（ｍ，２Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，２Ｈ），６．７３－６．７５（ｍ，２Ｈ），７．０３－７．０５（ｍ，４Ｈ）

【０４００】

参考例２の合成メカニズムは以下の通りである。

【化１３１】



【０４０１】

参考例３：合成例１９の出発物質の合成

【０４０２】

（１）第１段階：９，９－ビス（４－（アリルオキシ）フェニル）－９Ｈ－フルオレンの合成

【０４０３】

還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジフェノール（シグマアルドリッチ）１０．０ｇ、アリルブロミド（シグマアルドリッチ）６．１７ｍＬ、K_2CO_3 ２３．６８ｇ、及びアセトン５００ｍＬを入れて常温で混合した。均一に混合された溶液を８０℃の還流装置の設定温度で還流（ｒｅｆｌｕｘ）しながら一夜反応させた。反応後、常温に冷却された反応物をセライトろ過し、蒸発させて粗生成物を得た。上記粗生成物から目的物をエチルアセテートで抽出し、水で３回洗浄し、$MgSO_4$で乾燥した。$MgSO_4$をフィルターで除去し、蒸発器を用いて溶媒を除去して中間生成物（３１）である９，９－ビス（４－（アリルオキシ）フェニル）－９Ｈ－フルオレンを得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝４．４６（ｔｄ，Ｊ＝１．４，２．４Ｈｚ，４Ｈ），５．２５（ｑｄ，Ｊ＝１．６，１．２，１０．４Ｈｚ，２Ｈ），５．３５－５．３８（ｍ，２Ｈ），５．９７－６．０６（ｍ，２Ｈ），６．７５（ｔｄ，Ｊ＝３．２，２．０，８．８Ｈｚ，４Ｈ），７．１０（ｔｄ，Ｊ＝３．２，２．０，８．８Ｈｚ，４Ｈ），７．２３－７．３９（ｍ，６Ｈ），７．７０－７．７９（ｍ，２Ｈ）

【０４０４】

（２）第２段階：４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－アリルフェノール）の合成

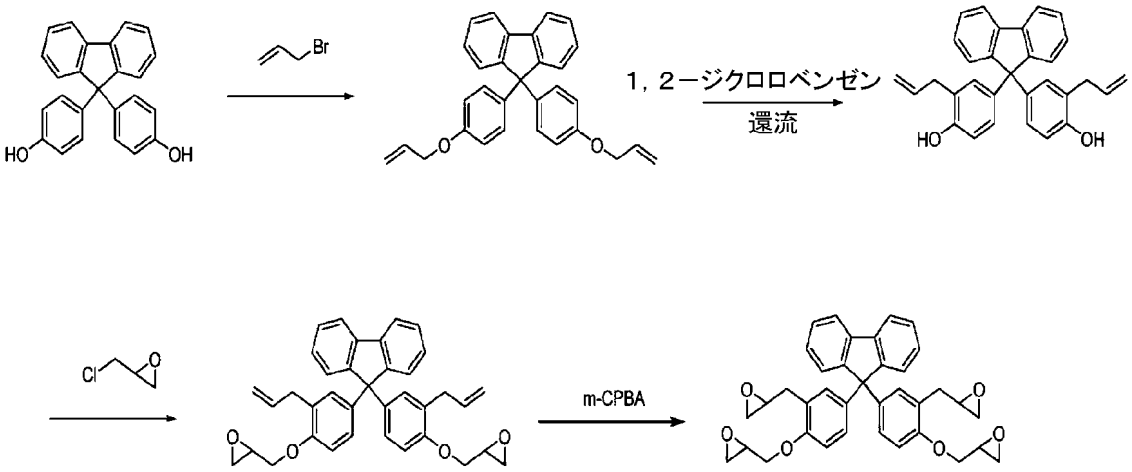
【０４０５】

還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、上記第１段階の反応で得た中間生成物（３１）１０．０ｇと１，２－ジクロロベンゼン（シグマアルドリッチ）１００ｍＬを入れて常温で混合した後、均一になった反応溶液を９６時間、１９０℃の還流装置の設定温度で還流した。反応後、常温に冷却し、真空オーブンで溶媒を除去して、中間生成物（３２）である４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－アリルフェノール）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝３．２８（ｄ，Ｊ＝６．０Ｈｚ，４Ｈ），５．０４－５．０９（ｍ，４Ｈ），５．２１（ｓ，２Ｈ），５．８７－５．９７（ｍ，２Ｈ），６．６２（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２Ｈ），６．８８（ｄｄ，Ｊ＝２．４，６．０Ｈｚ，２Ｈ），６．９６（ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ，２Ｈ），７．２２－７．３６（ｍ，６Ｈ），７．７４（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）

【０４０６】
（３）第３段階：２，２’－（４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－アリル－４，１－フェニレン））ビス（オキシ）ビス（メチレン）ジオキシランの合成
【０４０７】
還流コンデンサーが装着された１０００ｍＬの２口フラスコに、上記第２段階で得た中間生成物（３２）１０．０ｇ、エピクロロヒドリン（シグマアルドリッチ）１８．１６ｍＬ、$K_2CO_3$２１．００ｇ、及びアセトニトリル３００ｍＬを入れて常温で混合した後、温度を上げて８０℃で一夜反応させた。反応後、常温に冷却された反応物をセライトろ過し、有機溶液を蒸発させて、中間生成物（３３）を得た。ＮＭＲデータは以下の通りである。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝２．７５（ｄｄ，Ｊ＝２．６Ｈｚ，２Ｈ），２．８７（ｄｄ，Ｊ＝４．２Ｈｚ，２Ｈ），３．１１－３．３５（ｍ，６Ｈ），３．９６（ｄｄ，Ｊ＝５．４Ｈｚ，２Ｈ），４．１２（ｄｄ，Ｊ＝３．２Ｈｚ，２Ｈ），４．９７－５．０３（ｍ，４Ｈ），５．９３－６．０３（ｍ，２Ｈ），６．６９（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２Ｈ），６．８０－６．８３（ｍ，２Ｈ），７．０５（ｓ，２Ｈ），７．２２－７．３６（ｍ，６Ｈ），７．７４（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）
【０４０８】
（４）第４段階：２，２’－（５，５’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－（オキシラン－２－イルメトキシ）－５，１－フェニレン））ビス（メチレン）－ジオキシランの合成
【０４０９】
５００ｍＬのフラスコに、上記第３段階で得た２，２’－（４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－アリル－４，１－フェニレン））ビス（オキシ）ビス（メチレン）ジオキシラン１０．０ｇ、７７ｍｏｌ％３－クロロペルオキシ安息香酸１２．３９ｇ、及びメチレンクロリド２００ｍＬを入れて常温で２日間撹拌した。その後、チオ硫酸ナトリウム水溶液で反応をワークアップ（ｗｏｒｋ　ｕｐ）し、エチルアセテートで抽出した。それから、反応生成物を１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液とブライン（ｂｒｉｎｅ）で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥してからフィルターでろ過し、溶媒を除去し、カラムで精製して２，２’－（５，５’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ビス（２－（オキシラン－２－イルメトキシ）－５，１－フェニレン））ビス（メチレン）－ジオキシランを得た。最終生成物のＮＭＲデータは以下の通りである。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝２．５３－２．５７（ｍ，２Ｈ），２．７３－２．８１（ｍ，６Ｈ），２．８９－２．９２（ｍ，４Ｈ），３．１６－３．１８（ｍ，２Ｈ），３．３５－３．３７（ｍ，２Ｈ），３．９０－３．９７（ｍ，２Ｈ），４．２２－４．２５（ｍ，２Ｈ），６．７３－６．７５（ｍ，２Ｈ），７．０３－７．０５（ｍ，４Ｈ），７．２２－７．３６（ｍ，６Ｈ），７．７４（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）
【０４１０】
参考例３の合成メカニズムは、以下の通りである。

【化１３２】



【０４１１】

物性評価：硬化物の製造及び耐熱特性の評価

【０４１２】

１．エポキシ複合体の製造

（１）エポキシガラス繊維複合体（硬化物）の製造

下記表１の組成でエポキシ化合物、硬化剤、硬化触媒及び反応触媒をメチルエチルケトンに固形分含量が４０ｗｔ％になるように溶解した後、均一な溶液になるよう混合して得た混合物にガラス繊維（Ｎｉｔｔｏｂｏ社のガラス繊維織物、Ｅ－ｇｌａｓｓ２１１６またはＴ－ｇｌａｓｓ２１１６）を浸漬してエポキシ化合物を含むガラス繊維複合体を製造した。その後、上記複合体を１００℃に加熱された真空オーブンに入れて溶媒を除去してから、１２０℃に予熱されたホットプレスで、１２０℃で２時間、１８０℃で２時間、そして、＞２００℃で２時間硬化させてガラス繊維複合体フィルム（４ｍｍ×１６ｍｍ×０．１ｍｍ）を得た。複合体フィルムを製造する際、プレスの圧力と樹脂の粘度に応じて複合体フィルムの樹脂含量を調節し、複合体フィルムにおける樹脂含量は、下記表１に示した通りである。

【０４１３】

また、ガラス繊維複合体用組成物にシリカが含まれる場合、下記表１の組成で、エポキシ化合物及びシリカスラリー（固形分含量７０ｗｔ％、２－メトキシエタノール溶媒、シリカの平均サイズ１μｍ）をメチルエチルケトンに固形分含量が４０ｗｔ％になるように溶解した。この混合液を１５００ｒｐｍの速度で１時間混合した後、硬化剤を入れてさらに５０分間混合した。その後、ここに、硬化触媒と反応触媒を入れて１０分間さらに混合してエポキシ混合物を得た。上記エポキシ混合物にガラス繊維（Ｎｉｔｔｏｂｏ社のガラス繊維織物（Ｇｌａｓｓ　ｆｉｂｅｒ　ｆａｂｒｉｃ）Ｅ－ｇｌａｓｓ２１１６）を浸漬してガラス繊維複合体を製造し、上記と同じ条件で硬化して複合体フィルムを得た。

【０４１４】

（２）エポキシ充填剤複合体（硬化物）の製造

下記表２の組成で、硬化剤、硬化触媒及び反応触媒を除く全ての構成成分であるエポキシ化合物、シリカスラリー（固形分含量７０ｗｔ％、２－メトキシエタノール溶媒、シリカの平均サイズ１μｍ）及び任意の熱可塑性高分子をメチルエチルケトンに固形分含量が４０ｗｔ％になるように溶解した。この混合液を１５００ｒｐｍの速度で１時間混合した後、硬化剤を入れてさらに５０分間混合した。その後、ここに、硬化触媒と反応触媒を入れて１０分間さらに混合してエポキシ混合物を得た。上記混合物を１００℃に加熱された真空オーブンに入れて溶媒を除去してから、１２０℃に予熱されたホットプレスで１２０℃で２時間、１８０℃で２時間、そして、＞２００℃で２時間硬化させてエポキシ充填剤（無機粒子）複合体（５ｍｍ×５ｍｍ×３ｍｍ）を得た。

【０４１５】
２．耐熱物性評価
下記表１及び２の実施例及び比較例により得られた硬化物の温度による寸法変化を熱－機械分析機（Ｔｈｅｒｍｏ－ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ａｎａｌｙｓｉｚｅｒ）を用いて評価し下記表に示した。エポキシガラス繊維複合フィルムの試片は４ｍｍ×１６ｍｍ×０．１ｍｍのサイズ、充填剤複合体の試片は５ｍｍ×５ｍｍ×３ｍｍのサイズに製造した。
【０４１６】
【表５】

[表１－１]エポキシガラス繊維複合体

	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
エポキシ配合物の組成（g）	エポキシ	合成例 1	5.00	5.00	5.00	5.00
		合成例 2				
		合成例 3				
		合成例 4				
		合成例 5				
		合成例 6				
		合成例 7/8				
		合成例 9				
		合成例 10				
		合成例 11				
		合成例 12				
		合成例 13				
		合成例 14				
		合成例 15				
		合成例 16				
		合成例 17				
		合成例 18				
		合成例 23				
		合成例 24				
		EXA 4700(1)				
		GTR 1800(2)				
		TMTE(3)				
		AP(4)				
		DGEBA(5)				
		polydis(6)		0.88		0.88
		EOCN(7)				
	HF-1M(8)		0.92	1.08	1.00	1.08
	TPP(9)		0.03	0.03	0.03	0.03
	Tin-OC(10)					
	シリカ			7.02		7.02
	ガラス繊維タイプ		E	E	T	T
	樹脂の含量(wt%)		40%	51%	32	48%
耐熱特性	CTE（ppm/℃）	α_1 (T<Tg)	8.5	8.7	1.18	3.50
	Tg（℃）		TgL	TgL	TgL	TgL

【０４１７】
【表６】

[表１－２]エポキシガラス繊維複合体

	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
エポキシ配合物の組成（g）	エポキシ	合成例 1							
		合成例 2	5.00						
		合成例 3		5.00	5.00	4.50	4.50	5.00	5.00
		合成例 4							
		合成例 5							
		合成例 6							
		合成例 7/8							
		合成例 9							
		合成例 10							
		合成例 11							
		合成例 12							
		合成例 13							
		合成例 14							
		合成例 15							
		合成例 16							
		合成例 17							
		合成例 18							
		合成例 23							
		合成例 24							
		EXA 4700[1]							
		GTR 1800[2]							
		TMTE[3]							
		AP[4]							
		DGEBA[5]				0.50	0.50		
		polydis[6]							
		EOCN[7]							
	HF-1M[8]		1.07	0.87	0.87	1.06	1.06	0.87	0.87
	TPP[9]		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Tin-OC[10]							0.25	
	シリカ				1.48		1.52		1.48
	ガラス繊維タイプ		E	E	E	E	E	E	T
	樹脂の含量(wt%)		40%	41%	43%	44%	45%	43%	43%
耐熱特性	CTE (ppm/℃)	α_1 (T<Tg)	8.3	7.6	7.3	8.8	8.9	7.5	4.0
	Tg (℃)		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

【０４１８】

【表７】

[表１－３]エポキシガラス繊維複合体

	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
エポキシ配合物の組成（g）	エポキシ	合成例 1								
		合成例 2								
		合成例 3								
		合成例 4	5.00							
		合成例 5		5.00						
		合成例 6			5.00					
		合成例 7/8				5.00				
		合成例 9					5.00			
		合成例 10						5.00		
		合成例 11								
		合成例 12								
		合成例 13								
		合成例 14								
		合成例 15								
		合成例 16								
		合成例 17								
		合成例 18								
		合成例 23							5.00	
		合成例 24								5.00
		EXA 4700[(1)]								
		GTR 1800[(2)]								
		TMTE[(3)]								
		AP[(4)]								
		DGEBA[(5)]								
		polydis[(6)]								
		EOCN[(7)]								
	HF-1M[(8)]		1.39	1.73	1.00	0.69	1.40	1.57	1.78	2.06
	TPP[(9)]		0.02	0.02	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
	Tin-OC[(10)]									
	シリカ									
	ガラス繊維タイプ		E	E	E	E	E	E	E	E
	樹脂の含量（wt%）		43%	40%	42%	40%	41%	40%	42%	43%
耐熱特性	CTE（ppm/℃）	α_1 (T<Tg)	8.4	8.9	7.3	7.0	7.2	7.1	7.5	7.3
	Tg（℃）		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

【０４１９】

【表８】

[表１－４]エポキシガラス繊維複合体

	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
エポキシ配合物の組成（g）	エポキシ	合成例 11	5.00							
		合成例 12		5.00						
		合成例 13			5.00					
		合成例 14				5.00				
		合成例 15					5.00			
		合成例 16						5.00		
		合成例 17							5.00	
		合成例 18								5.00
		合成例 19								
		合成例 20								
		合成例 25								
		合成例 26								
		合成例 27								
		合成例 28								
		合成例 29								
		合成例 30								
		合成例 31/32								
		合成例 33								
		合成例 34								
		EXA 4700[1]								
		GTR 1800[2]								
		TMTE[3]								
		AP[4]								
		DGEBA[5]								
		polydis[6]								
		EOCN[7]								
	HF-1M[8]		1.04	1.23	1.84	2.14	1.08	1.29	1.05	1.25
	TPP[9]		0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
	Tin-OC[10]									
	シリカ									
	ガラス繊維タイプ		E	E	E	E	E	E	E	E
	樹脂の含量（wt%）		40%	41%	43%	40%	42%	42%	41%	43%
耐熱特性	CTE (ppm/℃)	α_1 (T<Tg)	8.0	7.6	7.0	6.5	6.7	6.4	6.5	6.3
	Tg（℃）		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

【０４２０】

【表９】

[表１－５]エポキシガラス繊維複合体

	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
エポキシ配合物の組成（g）	エポキシ	合成例 19	5.00					
		合成例 20		5.00				
		合成例 25			5.00			
		合成例 26				5.00		
		合成例 27					5.00	5.00
		合成例 28						
		合成例 29						
		合成例 30						
		合成例 31/32						
		合成例 33						
		合成例 34						
		EXA 4700(1)						
		GTR 1800(2)						
		TMTE(3)						
		AP(4)						
		DGEBA(5)						
		polydis(6)						
		EOCN(7)						
	HF-1M(8)		0.90	1.05	0.84	0.97	0.95	0.95
	TPP(9)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Tin-OC(10)							
	シリカ							1.50
	ガラス繊維タイプ		E	E	E	E	E	E
	樹脂の含量（wt%）		45%	44%	41%	40%	42%	43%
耐熱特性	CTE（ppm/℃）	α_1（T<Tg）	8.4	8.0	7.5	7.3	7.8	7.7
	Tg（℃）		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

【０４２１】

【表１０】

[表1－6]エポキシガラス繊維複合体

	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
エポキシ配合物の組成（g）	エポキシ	合成例 19								
		合成例 20								
		合成例 25								
		合成例 26								
		合成例 27	4.50	4.50	5.00	5.00				
		合成例 28					5.00			
		合成例 29						5.00		
		合成例 30							5.00	
		合成例 31/32								5.00
		合成例 33								
		合成例 34								
		EXA 4700(1)								
		GTR 1800(2)								
		TMTE(3)								
		AP(4)								
		DGEBA(6)	0.50	0.50						
		polydis(8)								
		EOCN(7)								
	HP-1M(8)		1.14	1.14	0.95	0.95	1.46	1.83	1.11	0.72
	TPP(9)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05
	Tin-OC(10)				0.15					
	シリカ			1.54		1.50				
	ガラス繊維タイプ		E	E	E	T	E	E	E	E
	樹脂の含量(wt%)		43%	44%	44%	42%	43%	43%	42%	41%
耐熱特性	CTE (ppm/℃)	α_1 (T<Tg)	8.1	8.0	8.6	4.2	8.7	8.9	7.7	7.1
	Tg (℃)		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

【０４２２】

【表１１】

[表1－7]エポキシガラス繊維複合体

	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例42	実施例43	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
エポキシ配合物の組成（g）	エポキシ	合成例 19								
		合成例 20								
		合成例 25								
		合成例 26								
		合成例 27								
		合成例 28								
		合成例 29								
		合成例 30								
		合成例 31/32								
		合成例 33	5.00							
		合成例 34		5.00						
		EXA 4700[1]			5.00					
		GTR 1800[2]				3.00				
		TMTE[3]					5.00			
		AP[4]						5.00		
		DGEBA[6]				2.0			5.00	
		polydis[6]								
		EOCN[7]								5.00
	HF-1M[8]		0.81	0.93	3.302	3.0	3.48	5.30	2.84	2.34
	TPP[9]		0.03	0.03	0.05	0.025	0.05	0.05	0.05	0.03
	Tin-OC[10]									
	シリカ									
	ガラス繊維タイプ		E	E	E	E	E	E	E	E
	樹脂の含量(wt%)		43%	42%	47%	37%	43%	41%	40%	40%
耐熱特性	CTE (ppm/℃)	α_1 (T<Tg)	8.0	7.7	16.6	13.0	15.8	17.0	12.8	15
	Tg（℃）		TgL	TgL	200	200	170	160	150	150

【０４２３】

【表１２】

[表2－1]エポキシ充填剤複合体

番号			実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
エポキシ配合物の組成(g)	エポキシ	合成例 1	5.0											
		合成例 2		5.0										
		合成例 3			5.0	4.5								
		合成例 4					5.0	4.5						
		合成例 5							5.0	4.5				
		合成例 6									5.0	4.5		
		合成例 7/8											5.0	4.5
		合成例 9												
		合成例 10												
		合成例 11												
		合成例 12												
		合成例 13												
		合成例 14												
		合成例 15												
		合成例 16												
		合成例 17												
		合成例 18												
		合成例 23												
		合成例 24												
		YX-4000H[11]				0.5		0.5		0.5		0.5		0.5
		DGEBA[5]												
		EOCN[7]												
		polydis[6]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	HR5[12]		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	HF-1M[8]		1.08	1.23	1.03	1.22	1.55	1.69	1.89	2.00	1.17	1.35	0.84	1.06
	TPP[9]		0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.06	0.04
	シリカ		31.88	32.44	31.64	32.40	33.71	34.26	35.09	35.50	32.22	32.89	31.02	31.79
	充填剤の含量(wt%)		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
耐熱特性	CTE (ppm/℃)	α_1 (T<Tg)	8.5	7.3	9.29	8.52	8.87	7.99	8.79	8.64	6.98	6.45	8.87	7.61
	Tg (℃)		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

【０４２４】

【表１３】

[表2－2]エポキシ充填剤複合体

番号		エポキシ化合物（合成例の番号）	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67
エポキシ配合物の組成(g)	エポキシ	合成例 1												
		合成例 2												
		合成例 3												
		合成例 4												
		合成例 5												
		合成例 6												
		合成例 7/8												
		合成例 9	5.0											
		合成例 10		5.0										
		合成例 11					5.0							
		合成例 12						5.0						
		合成例 13							5.0					
		合成例 14								5.0				
		合成例 15									5.0			
		合成例 16										5.0		
		合成例 17											5.0	
		合成例 18												5.0
		合成例 23			5.0									
		合成例 24				5.0								
		YX-4000H[11]												
		DGEBA[5]												
		EOCN[7]												
		polydis[6]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	HR5[12]		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	HF-1M[8]		1.56	1.73	1.94	2.22	1.20	1.40	2.00	2.31	1.24	1.46	1.21	1.42
	TPP[9]		0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06
	シリカ		33.80	34.48	35.32	36.45	32.42	33.22	35.56	36.78	32.51	33.38	32.47	33.29
	充填剤の含量（wt%）		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
耐熱特性	CTE（ppm/℃）	α_1 (T<Tg)	8.77	8.25	8.64	8.08	8.70	7.54	9.03	8.11	8.22	7.29	8.18	7.55
	Tg（℃）		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

【０４２５】

【表１４】

[表2－3]エポキシ充填剤複合体

番号	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77
エポキシ配合物の組成(g)	エポキシ	合成例19	5.0									
		合成例20		5.0								
		合成例25			5.0							
		合成例26				5.0						
		合成例27					5.0	4.5				
		合成例28							5.0	4.5		
		合成例29									5.0	4.5
		合成例30										
		合成例31/32										
		合成例33										
		合成例34										
		YX-4000H[11]						0.5		0.5		0.5
		DGEBA[5]										
		ECCN[7]										
		polydis[6]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	HR5[12]		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	HF-1M[8]		1.07	1.21	1.01	1.13	1.11	1.29	1.62	1.75	1.99	
	TPP[9]		0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	シリカ		31.89	32.37	31.58	32.09	31.96	32.69	34.00	34.52	35.49	35.86
	充填剤の含量（wt%）		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
耐熱特性	CTE（ppm/℃）	α_1（T<Tg）	9.88	9.27	7.65	7.24	8.28	8.11	8.51	8.43	9.28	10.51
	Tg（℃）		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

【０４２６】

【表１５】

[表2－4] エポキシ充填剤複合体

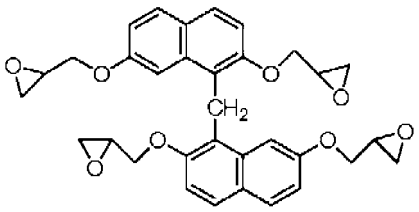
番号	エポキシ化合物（合成例の番号）		実施例78	実施例79	実施例80	実施例81	実施例82	実施例83	比較例7	比較例8
エポキシ配合物の組成(g)	エポキシ	合成例 19								
		合成例 20								
		合成例 25								
		合成例 26								
		合成例 27								
		合成例 28								
		合成例 29								
		合成例 30	5.0	4..5						
		合成例 31/32			5.0	4.5				
		合成例 33					5.0			
		合成例 34						5.0		
		YX-4000H(11)		0.5		0.5				
		DGEBA(5)							5.0	
		EOCN(7)								5.0
		polydis(6)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	HR5(12)		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	HF-1M(8)		1.28	1.44	0.89	1.09	0.98	1.10	2.84	2.73
	TPP(9)		0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.05	0.03
	シリカ		32.61	33.28	31.10	31.92	31.42	31.90	31.56	31.04
	充填剤の含量（wt%）		80	80	80	80	80	80	80	80
耐熱特性	CTE（ppm/℃）	α_1 (T<Tg)	6.5	6.3	7.8	7.2	8.8	8.2	14	13
	Tg（℃）		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	110	140

【０４２７】

注：上記表１及び２で用いられた化合物は、以下の通りである。

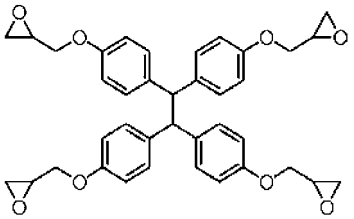
（１）ＥＸＡ－４７００：ビナフタレン系エポキシ（日ＤＩＣ社）

【化１３３】



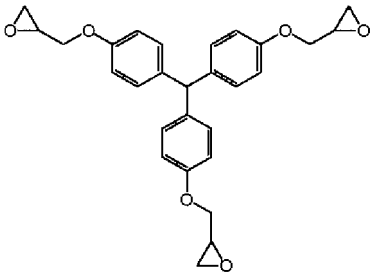
（２）ＧＴＲ　１８００：ビナフタレン系エポキシ（Ｎｉｐｐｏｎ　Ｋａｙａｋｕ）

【化１３４】



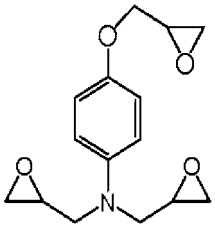
（３）ＴＭＴＥ：トリフェニルメタン系エポキシ（Ａｌｄｒｉｃｈ社）

【化１３５】



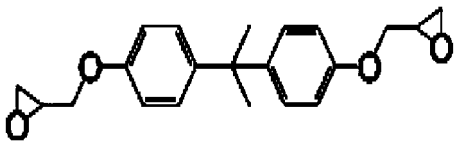
（４）ＡＰ：アミノフェノールエポキシ（Ｃｉｂａ　Ｇｅｉｇｙ、ＭＹ－０５１０）

【化１３６】



（５）ＤＧＥＢＡ：ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（Ｄｉｇｌｙｃｉｄｙｌ ｅｔｈｅｒ　ｏｆ　ｂｉｓｐｈｅｎｏｌ　Ａ、Ａｌｄｒｉｃｈ社）

【化１３７】



（６）ＰＯＬＹＤＩＳ（登録商標）３６１５：ゴム改質されたＤＧＥＢＡエポキシ樹脂（Ｓｔｒｒｕｋｔｏｌ社）

（７）ＥＯＣＮ：オルソ－クレゾールノボラックのエポキシ樹脂（ｅｐｏｘｙ　ｏｆ　ｏｒｔｈｏ－ｃｒｅｓｏｌ　ｎｏｖｏｌａｃ、Ｎｉｐｐｏｎ　Ｋａｙａｋｕ社）

（８）ＨＦ－１Ｍ：フェノールノボラック系硬化剤（Ｍｅｉｗａ　Ｐｌａｓｔｉｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ）

（９）ＴＰＰ：トリフェニルホスフィン（Ａｌｄｒｉｃｈ社）

（１０）ｔｉｎ－ＯＣ：スズ（ＩＩ）２－エチルヘキサノエート（Ｔｉｎ（ＩＩ）－ｅｔｈｙｌｈｅｘａｎｏａｔｅ）（Ａｌｄｒｉｃｈ社）

（１１）ＹＸ－４０００Ｈ：ビフェニルエポキシ（Ｙｕｋａ　Ｓｈｅｌｌ　Ｅｐｏｘｙ Ｃｏ）

（１２）ＨＲ５（登録商標）：熱可塑性高分子（Ｓｅｋｉｓｕｉ）

＊ＴｇＬ：Ｔｇレスでガラス転移を示さない。

【０４２８】

上記表１に示したように、本発明によるアルコキシシリル基で改質されたノボラック系

エポキシ化合物のガラス繊維複合体は、耐熱特性が大きく向上し、低いＣＴＥ及び高いガラス転移温度またはＴｇレス特性を示した。具体的には、実施例１～４３のガラス繊維複合体は、ＣＴＥが１．１８～８．９ｐｐｍ／℃で、アルコキシシリル基を有さないエポキシ樹脂複合体（比較例１～比較例６）の１２．８～１７．０ｐｐｍ／℃に比べて低いだけでなく、Ｔｇレス特性を示した。また、実施例４４～８３の無機粒子（充填剤）複合体のＣＴＥ値は、６．４５～１０．５１ｐｐｍ／℃と非常に優れたＣＴＥ及びＴｇレス特性を示した。具体的には、図１及び図２に示したように、実施例２及び４のアルコキシシリル基を有するエポキシ複合体は、Ｔｇレス特性を示した。

【０４２９】

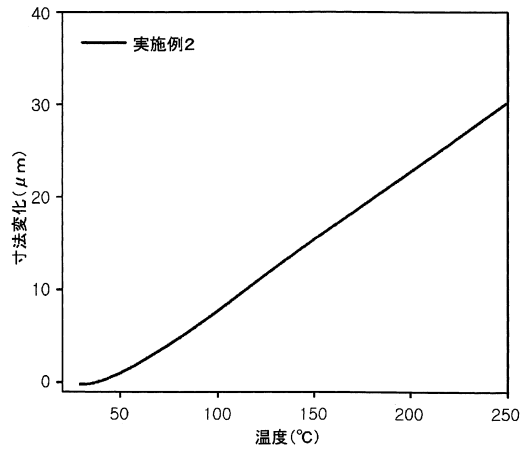
本発明により観察されたアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物の優れたＣＴＥ及びガラス転移温度特性は、アルコキシシリル基がガラス繊維及び／又は無機粒子（充填剤）と効果的に界面結合を形成することによるものと考えられる。

【０４３０】

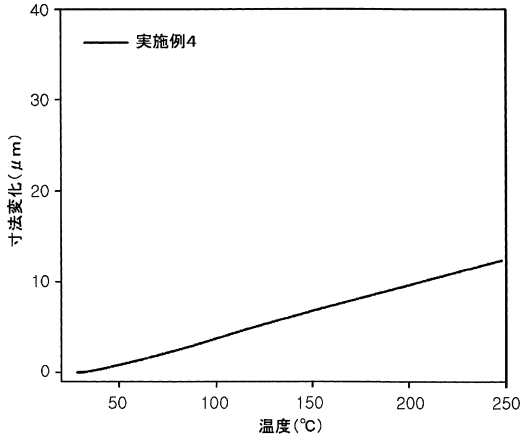
３．難燃性評価

上記表１の実施例１及び比較例１の複合体のストリップに点火し、これらのストリップが燃焼された写真を図３に示した。図３に示したように、本発明によるエポキシ化合物の複合体である実施例１の複合体のストリップは、全て１秒～２秒以内に自然消化された（図３の左の写真）。しかし、アルコキシシリル基を有さない比較例１の複合体のストリップは、完全燃焼された（図３の右の写真、写真で燃焼されていない部分はピンセットで試片を握っていた部分である）。これにより、本発明によるアルコキシシリル系エポキシ化合物を含む硬化物は、優れた難燃性を示すことが分かる。

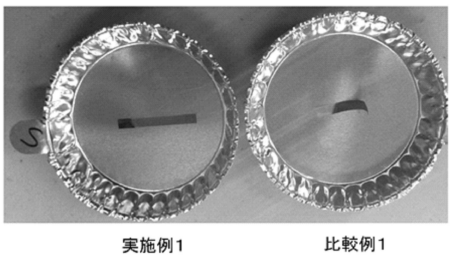
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
		C07F	7/18 T
		H05K	1/03 610L
		H05K	1/03 610T
		H05K	1/03 610R

(72)発明者 キム，ユンーチュ
大韓民国、１３５－７９６ ソウル、カンナムーク ヨクサム ２ードン、ヨクサム プルジオ アパート １０８－３０２
(72)発明者 パーク，スージン
大韓民国、４２６－８６１ キョンギード、アンサンーシ サングロクーク、イルードン ６５２－５ ＃２０２
(72)発明者 タク，サンーヨン
大韓民国、６００－０８３ プサン、チュンーク ボスードン ３ーガ ５－３
(72)発明者 パーク，スンーファン
大韓民国、４３５－７５１ キョンギード、クンポーシ スリードン、ジュリオン アパート ８４１－１３０２
(72)発明者 カン，ギョンーナム
大韓民国、４２６－８９６ キョンギード、アンサンーシ サングロクーク、サ ３ードン １１６３－３
(72)発明者 パーク，スクーヨン
大韓民国、４３５－７５６ キョンギード、クンポーシ オゲウムードン、サミク ソウォル アパート ３７８－７０２

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開昭６３－２２７６２１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１１６７４５（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０４３６７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１５８７６６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２１０９７７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｆ ７／００
Ｃ０８Ｇ ５９／００
Ｃ０８Ｌ ６３／００
Ｈ０５Ｋ １／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）