

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-2246

(P2017-2246A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.

C08G 59/22 (2006.01)

F I

C08G 59/22

テーマコード (参考)

4J036

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2015-120225 (P2015-120225)
 (22) 出願日 平成27年6月15日 (2015.6.15)

(71) 出願人 000162434
 協立化学産業株式会社
 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
 (74) 代理人 110001508
 特許業務法人 津国
 (72) 発明者 堀越 良爾
 千葉県木更津市潮見4-18-2 協立化
 学産業株式会社 木更津R&Dセンター内
 Fターム(参考) 4J036 AB01 CA21 DC02 DC31 DC35
 DC41 GA26 HA02 JA07

(54) 【発明の名称】 エポキシ化合物、部分エステル化エポキシ化合物及びそれらを含む硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 液晶への溶解性が低く、透湿性が低い硬化物を与えるエポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物を提供する。

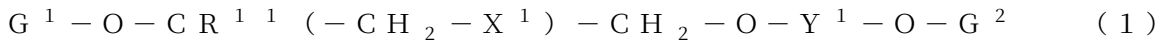
【解決手段】 芳香族単官能エポキシ化合物にジオール化合物を付加させ、さらにグリシジルエーテル化させたエポキシ化合物及びこのエポキシ化合物を部分エステル化した部分エステル化エポキシ化合物、並びにそれらを含む硬化性組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で示されるエポキシ化合物。



〔式中、

G^1 及び G^2 は、独立に、グリシジル又はメチルグリシジルであり、

$R^{1\ 1}$ は、水素又はメチルであり、

X^1 は、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール－O－、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール－(O－ R^1) $_{n\ 1}$ －O－（式中、 R^1 は、炭素原子数 1～6 のアルキレンであり、 $n\ 1$ は、1～10 の整数である）、又は、置換されていてもよい総原子数 5～30 のヘテロアリールであり、

Y^1 は、炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン－炭素原子数 1～4 のアルキレン、炭素原子数 6～20 のアリーレン－炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン又は基： $-R^2-(O-R^2)_{n\ 2}-$ （式中、 R^2 は、炭素原子数 1～6 のアルキレンであり、 $n\ 2$ は、0 又は 1～6 の整数である）である〕

【請求項 2】

Y^1 が、炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン、又は、炭素原子数 6～20 のアリーレン－炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレンである、請求項 1 に記載のエポキシ化合物。

【請求項 3】

X^1 及び Y^1 が有するベンゼン環の数の合計が 3 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ化合物。

【請求項 4】

エポキシ化合物であって、工程（１Ａ）及び工程（１Ｂ）：

（１Ａ）芳香族単官能エポキシ化合物と、ジオール化合物とを反応させて、芳香族単官能エポキシ化合物の開環体を得る工程と、

（１Ｂ）工程（１Ａ）で得られた芳香族単官能エポキシ化合物の開環体のヒドロキシ基をエポキシ化する工程と

を含む方法により得られる、エポキシ化合物。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法により得られる、請求項 1 に記載のエポキシ化合物。

【請求項 6】

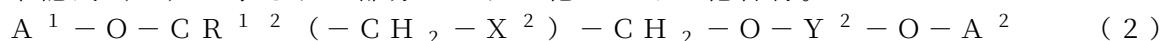
部分エステル化エポキシ化合物であって、工程（１Ｃ）：

（１Ｃ）請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸無水物とを反応させる工程

を含む方法により得られる、部分エステル化エポキシ化合物。

【請求項 7】

下記式（２）で示される部分エステル化エポキシ化合物。



〔式中、

A^1 及び A^2 は、独立に、 G^3 又は基： $-CH_2-CR^{1\ 3}(OR^{2\ 1})CH_2O-Z$ であり、 G^3 は、グリシジル又はメチルグリシジルであり、 $R^{1\ 3}$ は、水素又はメチルであり、 $R^{2\ 1}$ は、水素又は（メタ）アクリロイルであり、 Z は、（メタ）アクリロイルであり、 G^3 の平均の個数と基： $-CH_2-CR^{1\ 3}(OR^{2\ 1})CH_2O-Z$ の平均の個数との割合は 10：90～90：10 であり、

$R^{1\ 2}$ は、水素又はメチルであり、

X^2 は、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール－O－、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリーレン－O－、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリーレン－炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン、又は、炭素原子数 6～20 のアリーレン－炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレンである、請求項 1 に記載のエポキシ化合物。

もよい炭素原子数 6～20 のアリール－ $(\text{O}-\text{R}^3)_{n3}-\text{O}-$ （式中、 R^3 は、炭素原子数 1～4 のアルキレンであり、 $n3$ は、1～10 の整数である）、又は、置換されていてもよい総原子数 5～30 のヘテロアリールであり、

Y^2 は、炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン－炭素原子数 1～4 のアルキレン、炭素原子数 6～20 のアリーレン－炭素原子数 1～4 のアルキレン－炭素原子数 6～20 のアリーレン又は基： $-\text{R}^4-(\text{O}-\text{R}^4)_{n4}-$ （式中、 R^4 は、炭素原子数 1～6 のアルキレンであり、 $n4$ は、0 又は 1～6 の整数である）である]

【請求項 8】

（a）請求項 1～5 のいずれか一項に記載のエポキシ化合物、並びに、（b）請求項 6 及び 7 のいずれか一項に記載の部分エステル化エポキシ化合物からなる群より選択される 1 種以上の化合物と、硬化剤とを含む、硬化性組成物。

【請求項 9】

液晶滴下工法用シール剤である、請求項 8 に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ化合物、部分エステル化エポキシ化合物及びそれらを含む硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子の製造方法において、滴下工法は真空下でシール剤の閉ループ内に液晶を直接滴下、貼り合わせ、真空開放を行うことでパネルを作成することができる工法である。この滴下工法では、液晶の使用量の低減、液晶のパネルへの注入時間の短縮等のメリットが数多くあり、現在の大型基板を使った液晶パネルの製造方法として主流となっている。滴下工法を含む方法では、シール・液晶を塗布して、貼り合わせた後、ギャップだし、位置あわせを行い、シールの硬化を主に紫外線硬化により行っている。

【0003】

シール剤の原料化合物としてエポキシ化合物が用いられている。また、シール剤の原料であるエポキシ化合物として、液晶への溶解性を下げるために、高極性化したエポキシ化合物及び(メタ)アクリレート化エポキシ化合物が用いられている（特許文献 1 及び特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】WO 2002/092718 号

【特許文献 2】特開 2005-232370 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されたエポキシ化合物は、これらを用いて得られる硬化物の親水性が高くなる。これにより、透湿性が高まり液晶表示特性の信頼性が低下する問題があった。

【0006】

本発明は、液晶への溶解性が低く、透湿性が低い硬化物を与えるエポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、検討の結果、単官能エポキシ化合物にジオール化合物を付加させ、さら

10

20

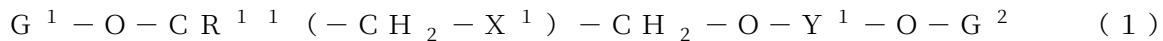
30

40

50

にグリシジルエーテル化させたエポキシ化合物、または、その部分エステル化エポキシ化合物は、それらを用いて得られる硬化物の透湿性が低く、液晶への溶解性が低くなることを見出し、本発明に至った。本発明は以下の構成を有する。

[1] 下記式(1)で示されるエポキシ化合物。



[式中、

G^1 及び G^2 は、独立に、グリシジル又はメチルグリシジルであり、

R^{11} は、水素又はメチルであり、

X^1 は、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール-O-、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール-(O- R^1)_{n1}-O- (式中、 R^1 は、炭素原子数 1～6 のアルキレンであり、n1 は、1～10 の整数である)、又は、置換されていてもよい総原子数 5～30 のヘテロアリールであり、

Y^1 は、炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン-炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン-炭素原子数 6～20 のアリーレン-炭素原子数 1～4 のアルキレン、炭素原子数 6～20 のアリーレン-炭素原子数 1～4 のアルキレン-炭素原子数 6～20 のアリーレン又は基： $-R^2-(O-R^2)_{n2}-$ (式中、 R^2 は、炭素原子数 1～6 のアルキレンであり、n2 は、0 又は 1～6 の整数である) である]

[2] Y^1 が、炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン-炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン-炭素原子数 6～20 のアリーレン-炭素原子数 1～4 のアルキレン、又は、炭素原子数 6～20 のアリーレン-炭素原子数 1～4 のアルキレン-炭素原子数 6～20 のアリーレンである、[1] のエポキシ化合物。

[3] X^1 及び Y^1 が有するベンゼン環の数の合計が 3 以上である、[1] 又は [2] のエポキシ化合物。

[4] エポキシ化合物であって、工程(1A)及び工程(1B)：

(1A) 芳香族単官能エポキシ化合物と、ジオール化合物とを反応させて、芳香族単官能エポキシ化合物の開環体を得る工程と、

(1B) 工程(1A)で得られた芳香族単官能エポキシ化合物の開環体のヒドロキシ基をグリシジルエーテル化する工程と

を含む方法により得られる、エポキシ化合物。

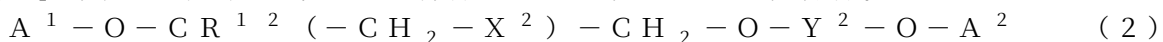
[5] [4]に記載の方法により得られる、[1]のエポキシ化合物。

[6] 部分エステル化エポキシ化合物であって、工程(1C)：

(1C) [1]～[4]のいずれかに記載のエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物とを反応させる工程

を含む方法により得られる、部分エステル化エポキシ化合物。

[7] 下記式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物。



[式中、

A^1 及び A^2 は、独立に、 G^3 又は基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ であり、 G^3 は、グリシジル又はメチルグリシジルであり、 R^{13} は、水素又はメチルであり、 R^{21} は、水素又は(メタ)アクリロイルであり、Z は、(メタ)アクリロイルであり、 G^3 の平均の個数と基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ の平均の個数との割合は 10：90～90：10 であり、

R^{12} は、水素又はメチルであり、

X^2 は、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール-O-、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール-(O- R^3)_{n3}-O- (式中、 R^3 は、炭素原子数 1～4 のアルキレンであり、n3 は、1～10 の整数である)、又は、置換されていてもよい総原子数 5～30 のヘテロアリールであり、

Y^2 は、炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレン-炭素原子

数 6 ～ 20 のアリーレン、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキレンー炭素原子数 6 ～ 20 のアリーレンー炭素原子数 1 ～ 4 のアルキレン、炭素原子数 6 ～ 20 のアリーレンー炭素原子数 1 ～ 4 のアルキレンー炭素原子数 6 ～ 20 のアリーレン又は基： $-R^4-(O-R^4)_{n4}-$ （式中、 R^4 は、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレンであり、 $n4$ は、0 又は 1 ～ 6 の整数である）である]

[8] (a) [1] ～ [5] のいずれかのエポキシ化合物及び (b) [6] 及び [7] のいずれかの部分エステル化エポキシ化合物からなる群より選択される 1 種以上の化合物と、硬化剤とを含む、硬化性組成物。

[9] 液晶滴下工法用シール剤である、[8] の硬化性組成物。

【発明の効果】

10

【0008】

本発明によれば、液晶への溶解性が低く、透湿性が低い硬化物を与えるエポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。本明細書において、「グリシジル」とは、2, 3-エポキシプロピルを意味する。「メチルグリシジル」とは、2, 3-エポキシ-2-メチルプロピルを意味する。「エポキシ基」とは、グリシジル基（2, 3-エポキシプロピル基）及びメチルグリシジル基（2, 3-エポキシ-2-メチルプロピル基）の少なくとも一方を含む。「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基（ $CH_2=CH-C(=O)-$ ）及びメタクリロイル基（ $CH_2=C(CH_3)-C(=O)-$ ）の少なくとも一方を含む。

20

【0010】

[エポキシ化合物]

(第一のエポキシ化合物)

第一のエポキシ化合物は、上記式 (1) で示される。

式 (1) 中、 G^1 及び G^2 は、独立に、グリシジル又はメチルグリシジルである。 G^1 及び G^2 は、同一であって、グリシジルであるのが好ましい。 G^1 及び G^2 が、同一であってグリシジルであると、合成が容易である。

式 (1) 中、 R^{11} は、水素又はメチルである。 R^{11} は、水素であるのが好ましい。 R^{11} が水素であると、合成が容易である。

30

【0011】

式 (1) 中、 X^1 は、置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールーOー、置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールー（ $O-R^1$ ） $_{n1}$ ーOー（式中、 R^1 は、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレンであり、 $n1$ は、1 ～ 10 の整数である）、又は、置換されていてもよい総原子数 5 ～ 30 のヘテロアリールである。

【0012】

炭素原子数 6 ～ 20 のアリールは、単環又は多環の芳香族炭化水素基であり、フェニル、ビフェニル、ナフチル、ターフェニル、アントラセニル、フルオレニル等が挙げられ、好ましくはフェニル及びビフェニルである。

40

【0013】

炭素原子数 6 ～ 20 のアリールの置換基は、特に限定されず、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルキルメルカプト、シクロアルキルが挙げられる。

【0014】

炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチルが挙げられる。

【0015】

アルコキシにおけるアルキル部分の例示は、前記した炭素原子数 1 ～ 4 のアルキルの例示が挙げられる。アルコキシとして、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、i-

50

プトキシ、sec-プトキシ、tert-プトキシ等が挙げられる。アルキルカルボニル及びアルキルメルカプトにおけるアルキルの例示は、前記した炭素原子数1～4のアルキルの例示が挙げられる。アルキルカルボニルとして、アセチル、プロパノイル、2-メチルプロパノイル、ブタノイル等が挙げられる。アルキルメルカプトとして、メチルメルカプト、エチルメルカプト、プロピルメルカプト、i-プロピルメルカプト、ブチルメルカプト、i-ブチルメルカプト、sec-ブチルメルカプト、tert-ブチルメルカプト等が挙げられる。シクロアルキルは、炭素原子数3～20の単環又は多環の脂肪族炭化水素基であり、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル、アダマンチル等が挙げられる。

10

【0016】

炭素原子数1～4のアルキレンは、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン（プロパン-1，2-ジイル）、プロピリデン（プロパン-1，1-ジイル）、イソプロピリデン（プロパン-2，2-ジイル）、テトラメチレン、ブチリデン（ブタン-1，1-ジイル）、イソブチリデン（2-メチルプロパン-1，1-ジイル）等が挙げられる。また、炭素原子数1～6のアルキレンは、前記の炭素原子数1～4のアルキレンに加えて、ペンタメチレン、2-メチルペンタン-1，5-ジイル、ヘキサメチレン等の炭素原子数5及び6のアルキレンが含まれる。

【0017】

総原子数5～30のヘテロアリールは、炭素原子の他に、少なくとも酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群から選択される1以上のヘテロ原子を含む単環又は多環の複素環基であり、フタルイミジル、イミダゾリル、キサントニル、チオキサントニル、チエニル、ジベンゾフリル、クロメニル、イソチオクロメニル、フェノキサチイニル、ピロリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、β-カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル等が挙げられる。総原子数5～30のヘテロアリールの置換基は、前記した炭素原子数6～20のアリールの置換基が挙げられる。

20

30

【0018】

X^1 は、フェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、ビフェニル-2-イルオキシ、フタルイミジル、フェニル- $(OCH_2CH_2)_{n1a}-O-$ （ここで、 $n1a$ は2～10の整数を表す）が好ましく、ビフェニル-2-イルオキシがより好ましい。

【0019】

式(1)中、 Y^1 は、炭素原子数6～20のアリーレン、炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレン、炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレン-炭素原子数1～4のアルキレン、炭素原子数6～20のアリーレン-炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレン又は基： $-R^2-(O-R^2)_{n2}-$ （式中、 R^2 は、炭素原子数1～6のアルキレンであり、 $n2$ は、0又は1～6の整数である）である。

40

【0020】

炭素原子数6～20のアリーレンは、単環又は多環の芳香族基であり、フェニレン、ナフチレン、及びアントラセニレンが挙げられ、好ましくはフェニレンである。

【0021】

炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレンにおける炭素原子数1～4のアルキレン及び炭素原子数6～20のアリーレンの例示は、前記したとおりである。炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレンとして、エチレン-1，4-フェニレンが好ましい。炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレンにおける各基への結合の順序はいずれであってもよいが、 X^1 を含む基が結

50

合する酸素原子には、炭素原子数 1～4 のアルキレンー炭素原子数 6～20 のアリーレンにおける、炭素原子数 6～20 のアリーレンが結合しているのが好ましい。

【0022】

炭素原子数 1～4 のアルキレンー炭素原子数 6～20 のアリーレンー炭素原子数 1～4 のアルキレンにおける炭素原子数 1～4 のアルキレン及び炭素原子数 6～20 のアリーレンの例示は、前記したとおりである。炭素原子数 1～4 のアルキレンー炭素原子数 6～20 のアリーレンー炭素原子数 1～4 のアルキレンとして、1, 3-フェニレンビスメチレン (m-キシリレン) 及び 1, 4-フェニレンビスメチレン (p-キシリレン) が好ましい。

【0023】

炭素原子数 6～20 のアリーレンー炭素原子数 1～4 のアルキレンー炭素原子数 6～20 のアリーレンにおける炭素原子数 1～4 のアルキレン及び炭素原子数 6～20 のアリーレンの例示は、前記したとおりである。炭素原子数 6～20 のアリーレンー炭素原子数 1～4 のアルキレンー炭素原子数 6～20 のアリーレンとして、(2, 2-プロパンジイル)ビス(1, 4-フェニレン)が好ましい。

【0024】

式(1)中、 Y^1 は、炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレンー炭素原子数 6～20 のアリーレン、炭素原子数 1～4 のアルキレンー炭素原子数 6～20 のアリーレンー炭素原子数 1～4 のアルキレン、又は、炭素原子数 6～20 のアリーレンー炭素原子数 1～4 のアルキレンー炭素原子数 6～20 のアリーレンであるのが好ましい。好ましい Y^1 を有するエポキシ化合物は、 X^1 及び Y^1 がいずれも芳香環を有する。 X^1 及び Y^1 がいずれも芳香環を有するエポキシ化合物を用いると、得られる硬化物の透湿性がより優れる。

【0025】

また、 X^1 及び Y^1 が有するベンゼン環の数の合計が 3 以上であるのが好ましい。 X^1 及び Y^1 が有するベンゼン環の数の合計が 3 以上であるエポキシ化合物を用いると、得られる硬化物の透湿性がさらにより優れる。ここで、ベンゼン環を形成する炭素原子は、別の炭素原子と更にベンゼン環を形成してもよい。例えば、ナフチルはベンゼン環の数が 2 である。

【0026】

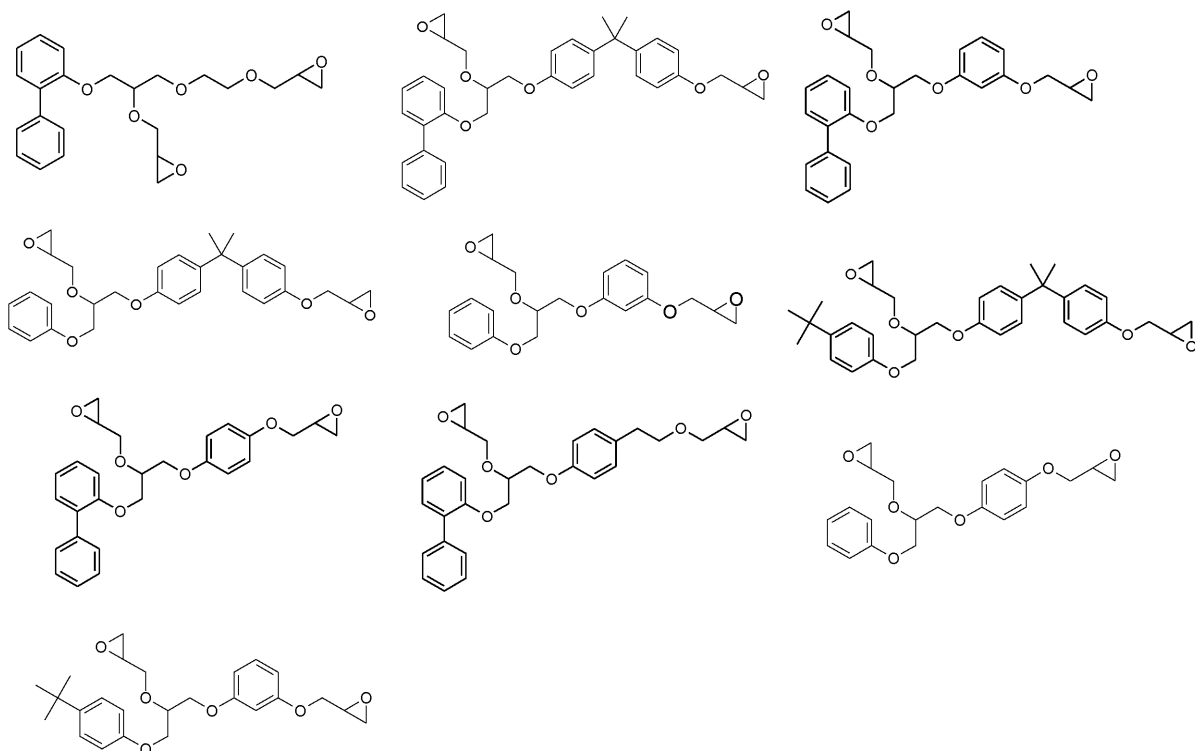
以上より、式(1)で示されるエポキシ化合物は、下記化合物が好ましい。

10

20

30

【化 1】



【0027】

式(1)で示されるエポキシ化合物のエポキシ当量は、特に限定されないが、100～1,000 g/eq.であるのが好ましく、150～500 g/eq.であるのがより好ましい。このような範囲であれば、接着性が良好であり、かつ液晶への汚染性が更に抑えられる。エポキシ当量は、エポキシ化合物が混合物である場合、混合物の平均値として求められる。本発明において、エポキシ当量は、JISK7236:2001(ISO3001:1999に対応)に準拠して求められる。

【0028】

式(1)で示されるエポキシ化合物の25℃における粘度は、特に限定されないが、1,000～3,000,000 mPa・sであるのが好ましく、5,000～2,000,000 mPa・sであるのがより好ましい。このような範囲であれば、従来よりも硬化剤や粉体等の固形成分を多く充填できる。なお、粘度は、E型粘度計を用いて測定した値である。

【0029】

第一のエポキシ化合物は、エポキシ基が0、1又は2個の化合物、並びにその多量体を含む混合物である場合がある。エポキシ基の数は、高速液体クロマトグラフィ(HPLC)によって計算できる。具体的には、HPLCによりグリシジル基及び/又はメチルグリシジル基の個数に対応したピークが得られ、それぞれのピーク面積からエポキシ基の個数の存在割合を算出できる。これにより、化合物に含まれるエポキシ基の個数を算出することができる。よって、第一のエポキシ化合物が混合物である場合、エポキシ基の数は混合物の平均値として算出される。すなわち、エポキシ基の数はHPLCの各ピークにおける質量分析(LC-MS)を行うことにより分子量が判断でき、混合物中の各成分の存在比から混合物におけるエポキシ基の平均数が算出できる。

【0030】

(第二のエポキシ化合物)

第二のエポキシ化合物は、エポキシ化合物であって、工程(1A)及び工程(1B)：
(1A)芳香族単官能エポキシ化合物と、ジオール化合物とを反応させて、芳香族単官能エポキシ化合物の開環体を得る工程と、
(1B)工程(1A)で得られた芳香族単官能エポキシ化合物の開環体のヒドロキシ基を

エポキシ化する工程と

を含む方法により得られる。ここで、ヒドロキシ基のエポキシ化は、ヒドロキシ基をグリシジルオキシ基及び／又はメチルグリシジルオキシ基とすることを含む。

【0031】

第二のエポキシ化合物は、エポキシ基が0、1又は2個の化合物、並びにその多量体を含む混合物である場合がある。

第二のエポキシ化合物は、好ましくは、第一のエポキシ化合物である。

第二のエポキシ化合物の製造方法の条件は、好ましいものを含め、後述するとおりである。

【0032】

[部分エステル化エポキシ化合物]

(第一の部分エステル化エポキシ化合物)

部分エステル化エポキシ化合物は、前記式(2)で示される。

【0033】

式(2)中、 A^1 及び A^2 は、独立に、 G^3 又は基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ であり、 G^3 は、グリシジル又はメチルグリシジルであり、 R^{13} は水素又はメチルであり、 R^{21} は、水素又は(メタ)アクリロイルであり、 Z は、(メタ)アクリロイルであり、 G^3 の平均の個数と基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ の平均の個数との割合は10:90~90:10(即ち、 $G^3:CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z=10:90~90:10$)である。

【0034】

G^3 はグリシジルであるのが好ましい。 G^3 がグリシジルであると、合成が容易である。

【0035】

基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ は、エポキシ基と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物とを反応させることにより形成される。エポキシ基がグリシジル基である場合、 R^{13} が水素であり、エポキシ基がメチルグリシジル基である場合、 R^{13} がメチルである。 R^{13} は水素であるのが好ましい。 R^{13} が水素であると、合成が容易である。(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物が(メタ)アクリル酸である場合、 R^{21} が水素であり、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物が(メタ)アクリル酸無水物である場合、 R^{21} が(メタ)アクリロイルである。

【0036】

式(2)中、 G^3 の数及び基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ の数は、HPLCによって計算することができる。具体的には、HPLCにより、各エポキシ基の数及び各(メタ)アクリロイル基の数に対応したピークが得られ、それぞれのピーク面積から各個数の存在割合を算出することができる。これにより、式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物における、 G^3 及び基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ の個数が求められる。式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物が混合物である場合は、 G^3 及び基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ の数は、平均値として算出される。例えば、式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物の混合物には、式(1)で示されるエポキシ化合物の混合物、並びにそれらのグリシジル基の一部及び／又は全部が基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ になった化合物が含まれる場合がある。

【0037】

式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物において、 G^3 と基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ との割合は、10:90~90:10であるのが好ましい。ここで、 G^3 と基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ との割合は、HPLC及びエポキシ当量より求めることができる。具体的には、原料であるエポキシ化合物のエポキシ当量が部分エステル化された分だけ減少することから、部分エステル化エポキシ化合物のエポキシ当量を測定することにより、どの程度エステル化されたかが算出できる。

また、HPLCの各ピークにおける質量分析(LC-MS)を行うことにより各成分の分子量及び存在割合が求められ、成分ごとのグリシジル基又はメチルグリシジル基と(メタ)アクリロイル基との割合を求めることができる。

【0038】

式(2)中、 R^{12} は、水素又はメチルである。 R^{12} は、水素であるのが好ましい。 R^{12} が水素であると、合成が容易である。

【0039】

式(2)中、 X^2 は、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール-O-、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール-(O- R^3) n_3 -O-(式中、 R^3 は、炭素原子数1～4のアルキレンであり、 n_3 は、1～10の整数である)、又は、置換されていてもよい総原子数5～30のヘテロアリールである。 X^2 は、好ましいものを含め、 X^1 で前記したとおりである。

10

【0040】

式(2)中、 Y^2 は、炭素原子数6～20のアリーレン、炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレン、炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレン-炭素原子数1～4のアルキレン、炭素原子数6～20のアリーレン-炭素原子数1～4のアルキレン-炭素原子数6～20のアリーレン又は基： $-R^4-(O-R^4)n_4-$ (式中、 R^4 は、炭素原子数1～6のアルキレンであり、 n_4 は、0又は1～6の整数である)である。 Y^2 は、好ましいものを含め、 Y^1 で前記したとおりである。

20

【0041】

式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物の25℃における粘度は、特に限定されないが、2,000～3,000,000mP・sであるのが好ましく、5,000～2,000,000mP・sであるのがより好ましく、10,000～1,500,000mP・sであるのが特に好ましい。このような範囲であれば、液晶に塗布した際に流動が生じにくく、液晶への汚染を抑えることができる。

【0042】

(第二の部分エステル化エポキシ化合物)

第二の部分エステル化エポキシ化合物は、(1C)工程(1A)及び工程(1B)を含む方法により得られるエポキシ化合物と、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物とを反応させることにより得られる。ここで、第二の部分エステル化エポキシ化合物の製造方法は、好ましいものを含め、後述するとおりである。

30

【0043】

[エポキシ化合物の製造方法]

エポキシ化合物の製造方法は、工程(1A)及び工程(1B)：

(1A)芳香族単官能エポキシ化合物と、ジオール化合物とを反応させて、芳香族単官能エポキシ化合物の開環体を得る工程と、

(1B)工程(1A)で得られた芳香族単官能エポキシ化合物の開環体のヒドロキシ基をエポキシ化する工程と

を含む。ヒドロキシ基をエポキシ化する工程は、ヒドロキシ基をグリシジルオキシ基とする工程及びヒドロキシ基をメチルグリシジルオキシ基とする工程の少なくとも一方を含む。

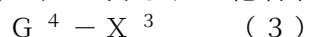
40

【0044】

(工程(1A))

<芳香族単官能エポキシ化合物>

芳香族単官能エポキシ化合物は、グリシジル基又はメチルグリシジル基を1つ有し、かつ少なくとも1つの芳香環を有するエポキシ化合物であれば特に限定されないが、下記式(3)で表される化合物が好ましい。



[式中、

50

G⁴ は、グリシジル又はメチルグリシジルであり、
X³ は、X¹ と同義である]

【0045】

G⁴ は、グリシジルであるのが好ましい。G⁴ がグリシジルであると、合成及び入手が容易である。X³ は、好ましいものを含め、X¹ で前記したとおりである。

【0046】

芳香族単官能エポキシ化合物は、グリシジルフエニルエーテル、グリシジルp-tert-ブチルフエニルエーテル、2-ビフェニルグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、フェノキシ(EO)_{n3a}グリシジルエーテル(ここで、EOはエチレンオキシ基であり、n3aは2~10の整数を表す)等が好ましく、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物であるのがより好ましい。

10

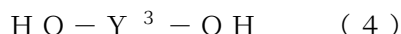
【0047】

<ジヒドロキシ化合物>

ジヒドロキシ化合物は、分子中に2個のヒドロキシ基を含む化合物であれば特に限定されない。

【0048】

ジヒドロキシ化合物は、下記式(4)で示されるジヒドロキシ化合物であるのが特に好ましい。



[式中、Y³ は、炭素原子数6~20のアリーレン、炭素原子数1~4のアルキレン-炭素原子数6~20のアリーレン、炭素原子数1~4のアルキレン、炭素原子数6~20のアリーレン-炭素原子数1~4のアルキレン又は基：-R⁵-(O-R⁵)_{n5}-(式中、R⁵ は、炭素原子数1~6のアルキレンであり、n5は、0又は1~6の整数である)である]

20

ここで、Y³ は、好ましいものを含め、Y¹ 及びY² で述べたとおりである。

【0049】

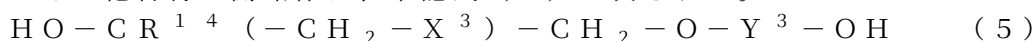
ジヒドロキシ化合物として、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール等のジヒドロキシベンゼン；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、4,4'-ビフェノール；4-ヒドロキシメチルフエノール、3-ヒドロキシメチルフエノール、4-ヒドロキシエチルフエノール、3-ヒドロキシエチルフエノール等のヒドロキシアルキルフエノール；ベンゼン-1,4-ジメタノール、ベンゼン-1,3-ジメタノール、ベンゼン-1,4-ジエタノール等の芳香族アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のモノアルキレングリコール及びポリアルキレングリコールが好ましく、レゾルシノール及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)がより好ましい。

30

【0050】

工程(1A)で、芳香族単官能エポキシ化合物として、式(3)の化合物が用いられ、そして、ジヒドロキシ化合物として、式(4)の化合物が用いられる場合、芳香族単官能エポキシ化合物の開環体は、下記式(5)で表される。

40



[式中、

X³ は、式(3)で定義されたとおりであり、

Y³ は、式(4)で定義されたとおりであり、

R¹⁴ は、水素又はメチルである]

【0051】

ジヒドロキシ化合物の使用量は、芳香族単官能エポキシ化合物におけるエポキシ基1当量に対して、0.5当量~10当量であり、好ましくは1当量~5当量である。芳香族単官能エポキシ化合物の開環体の生成は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用い

50

て、原料の芳香族単官能エポキシ化合物のピークの消失により確認できる。

【0052】

<反応条件>

工程（1A）における反応は、金属触媒の存在下又は不存在下で行うことができる。金属触媒は、エポキシ基の開環反応に用いられる触媒であればいずれも使用することができる、例えば、銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、銀、カルシウム、錫等の金属と、 BF_4^- 、 SiF_6^{2-} または PF_6^- 、 CF_3SO_2^- 等のアニオンからなる金属触媒が挙げられる。好ましくは、ホウフッ化錫（ $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ）である。金属触媒は、全反応混合物の重量に対して、10～1,000ppm、好ましくは、20～200ppmである。

【0053】

また、工程（1A）における反応は、第四級アンモニウム塩の存在下又は不存在下で行うことができる。第四級アンモニウム塩としては塩化メチルトリオクチルアンモニウム、塩化メチルトリデシルアンモニウム及び塩化テトラメチルアンモニウムのような塩化テトラアルキルアンモニウム、及び塩化ベンジルトリメチルアンモニウムのような塩化アラキルトリアルキルアンモニウム等が挙げられ、塩化ベンジルトリメチルアンモニウムが好ましい。第四級アンモニウム塩の使用量は、全反応混合物の全重量に基づいて、0.1～5重量%であり、0.5～2.0重量%がより好ましい。

【0054】

工程（1A）における反応は、有機溶媒の存在下又は不存在下で行うことができる。用いることができる有機溶媒として、ベンゼン及びトルエン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサノン等の環式脂肪族ケトン；並びに出発物質のジヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0055】

工程（1A）における反応温度は、特に制限されず、50℃～150℃とすることができ、70℃～130℃であるのが好ましい。

【0056】

（工程（1B））

工程（1B）により、工程（1A）で得られた芳香族単官能エポキシ化合物の開環体のヒドロキシ基がエポキシ化される。工程（1B）において、芳香族単官能エポキシ化合物の開環体におけるヒドロキシ基の一部又は全部がエポキシ化される。エポキシ化合物が、芳香族単官能エポキシ化合物の開環体のヒドロキシ基の1つ又は2つがエポキシ化した化合物の混合物である場合、芳香族単官能エポキシ化合物の開環体の総ヒドロキシ基中の、50%～100%がエポキシ化されるのが好ましく、75%～100%がエポキシ化されるのがより好ましい。

【0057】

<芳香族単官能エポキシ化合物の開環体>

芳香族単官能エポキシ化合物の開環体（以下、単に「エポキシ開環体」ともいう。）は、工程（1B）における原料化合物であり、前述の芳香族単官能エポキシ化合物のエポキシ基が開環した化合物である。工程（1B）において、エポキシ化は、ヒドロキシ基をエポキシエーテル基とする公知の反応を用いることができ、例えば、エピクロロヒドリン法及び酸化法が挙げられ、好ましくはエピクロロヒドリン法である。

【0058】

<<エピクロロヒドリン法>>

エピクロロヒドリン法は、エポキシ開環体を、相関移動触媒の存在下、エピクロロヒドリン又はメチルエピクロロヒドリンと反応させることにより、エポキシ開環体のヒドロキシ基をエポキシ化する方法である。

【0059】

エピクロロヒドリン法では、エピクロロヒドリン又はメチルエピクロロヒドリンを、所望のエポキシ基の数となるモル数で反応させることができる。エポキシ開環体のヒドロキシ基1モルに対して、エピクロロヒドリン又はメチルエピクロロヒドリンの量は1.0～20モル、好ましくは3.0～15モルである。例えば、分子中に4個のヒドロキシ基を

10

20

30

40

50

有する式(4)で示される化合物1モルに対して、エピクロロヒドリン又はメチルエピクロロヒドリンの量は、4～80モル、好ましくは12～60モルである。

【0060】

相間移動触媒は、塩化メチルトリオクチルアンモニウム、塩化メチルトリデシルアンモニウム及び塩化テトラメチルアンモニウムのような塩化テトラアルキルアンモニウム、及び塩化ベンジルトリメチルアンモニウムのような塩化アラキルトリアルキルアンモニウム等の第四級アンモニウム塩が挙げられ、塩化ベンジルトリメチルアンモニウムが好ましい。相間移動触媒の使用量は、反応体の全重量に基づいて、0.1～5重量%であり、0.5～2.0重量%がより好ましい。

【0061】

エピクロロヒドリン法における反応は、ヘキサン及びペンタン等の炭化水素；ジエチルエーテル、トブチルメチルエーテル及びジイソプロピルエーテル等のエーテル；またはアセトン及びメチルエチルケトン等のケトンのような溶媒の存在下で行うことができるが、溶媒として過剰のエピクロロヒドリン及びメチルエピクロロヒドリンを使用することもできる。反応温度は、30～90℃、好ましくは40～65℃、そして最も好ましくは約50ないし約55℃の範囲の温度で反応できる。

【0062】

<<酸化法>>

酸化法は、エポキシ開環体のヒドロキシ基をアリル化して、ジアリルエーテル化合物を得る工程と、ジアリルエーテル化合物のアリルオキシ基又は2-メチル-2-プロペニルオキシ基を酸化する工程とを含む方法である。本発明において、ヒドロキシ基のアリル化には、ヒドロキシ基をアリルオキシ基又は2-メチル-2-プロペニルオキシ基とすることが含まれる。

【0063】

ジアリルエーテル化合物を得る工程は、エポキシ開環体と、アリルハライド又は2-メチル-2-プロペニルハライドとを反応させることにより、エポキシ開環体のヒドロキシ基を、アリルオキシ基又は2-メチル-2-プロペニルオキシ基に変換する工程である。具体的には、エポキシ開環体及びアリルハライドをジメチルスルホキシドに溶解後、第四級アンモニウム塩を添加し、反応温度を40℃以下に保ちながらアルカリ水溶液を滴下し、滴下終了後、30～40℃で約6時間反応を行う。

【0064】

アリルハライド及び2-メチル-2-プロペニルハライドにおけるハライドとして、塩素及び臭素が挙げられる。アリルハライド及び2-メチル-2-プロペニルハライドの添加量は、エポキシ開環体のヒドロキシ基1モルに対して3～30モルが好ましい。

【0065】

第四級アンモニウム塩としては、例えばテトラブチルアンモニウムブロミド等のテトラアルキルアンモニウムハライド又はテトラフェニルアンモニウムクロリド等のテトラアリールアンモニウムハライドが挙げられる。第四級アンモニウム塩の添加量は、エポキシ開環体1モルに対して0.001モル～0.1モルが好ましい。

【0066】

アルカリ水溶液としては、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、及び水酸化ナトリウムが挙げられる。用いられるアルカリ金属の使用量は、エポキシ開環体のヒドロキシ基1当量に対して1～8当量が好ましい。

【0067】

ジアリルエーテル化合物のアリルオキシ基又は2-メチル-2-プロペニルオキシ基を酸化する工程は、ジアリルエーテル化合物を、炭酸カリウムの存在下、過酸化水素水と反応させる工程である。具体的には、エポキシ開環体のヒドロキシ基をアリル化したジアリルエーテル化合物を、メタノール、エタノール等のアルコール、又はアセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル等の溶剤と、炭酸カリウムを加え、攪拌下、5～40%、好ましくは30～35%の過酸化水素水を滴下し、滴下終了後、0.5～12時間、好ましく

10

20

30

40

50

は1～8時間、酸化反応を行う。

【0068】

過酸化水素水の添加量は、エポキシ開環体のヒドロキシ基をアリル化したジアリルエーテル化合物1モルに対して、5～15モルになるよう加えることが好ましい。反応温度は、例えば45℃以下、好ましくは20～40℃である。

【0069】

エポキシ化合物の製造方法は、好ましくは、式(1)で示されるエポキシ化合物の製造方法である。

【0070】

[部分エステル化エポキシ化合物の製造方法]

10

部分エステル化エポキシ化合物の製造方法は、工程(1C)：

(1C) 前記工程(1A)及び(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物を、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物と反応させる工程を含む。

【0071】

工程(1A)及び(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物は、特に限定されないが、好ましいものを含め第1のエポキシ化合物で前記したとおりである。

(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸無水物としては、特に限定されず、例えば市販のアクリル酸、メタクリル酸、無水アクリル酸及び無水メタクリル酸が挙げられる。

【0072】

(反応条件)

20

工程(1A)及び工程(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物のエポキシ基1当量に対する、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物の反応量は、好ましくは10～90当量%であり、より好ましくは20～80当量%であり、さらに好ましくは30～70当量%であり、特に好ましくは40～60当量%である。部分エステル化エポキシ化合物の製造方法において、グリシジル基及びメチルグリシジル基と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物との反応は定量的に進むため、得られた部分エステル化エポキシ化合物のエステル化率は、エポキシ当量より推定することもできる。

【0073】

工程(1A)及び(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物のエポキシ基1当量に対して、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物を上記範囲内で反応させると、不飽和基のみを反応させる一次重合の際に、仮固定に良好な樹脂特性が得られ、二次重合の際に相分離等を生じることなく均質な重合物を形成することが可能な部分エステル化エポキシ化合物を得ることができる。

30

【0074】

反応は塩基性触媒の存在下又は不存在下で行うことができる。塩基性触媒として、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物との反応により用いられる公知の塩基性触媒を使用することができる。また塩基性触媒をポリマーに担持させた、ポリマー担持塩基性触媒を使用することもできる。塩基性触媒としては、3価の有機リン化合物及び／又はアミン化合物であることが好ましい。塩基性触媒の塩基性原子は、リン及び／又は窒素である。

40

【0075】

3価の有機リン化合物としては、トリエチルホスフィン、トリーn-プロピルホスフィン、トリーn-ブチルホスフィンのようなアルキルホスフィン類及びその塩、トリフェニルホスフィン、トリーm-トリルホスフィン、トリス-(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン等のアリールホスフィン類及びその塩、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト等の亜リン酸トリエステル類及びその塩等が挙げられる。3価の有機リン化合物の塩としては、トリフェニルホスフィン・エチルプロミド、トリフェニルホスフィン・ブチルプロミド、トリフェニルホスフィン・オクチルプロミド、トリフェニルホスフィン・デシルプロミド、トリフェニルホスフィン・イソブチルプロミド、トリフェニルホスフィン・プロピルクロリド、トリフェニルホ

50

スフィン・ペンチルクロリド、トリフェニルホスフィン・ヘキシルブロミド等が挙げられる。中でも、トリフェニルホスフィン (PPh_3) が好ましい。

【0076】

アミン化合物としては、ジエタノールアミン等の第二級アミン、トリエタノールアミン、ジメチルベンジルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノール、トリスジエチルアミノメチルフェノール等の第3級アミン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン (TBD)、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン (Me-TBD)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン (DBU)、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン (DBN)、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン等の強塩基性アミン及びその塩が挙げられる。中でも、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン (TBD) が好ましい。アミン化合物の塩としては、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウムが挙げられる。

【0077】

塩基性触媒を担持させるポリマーとしては、特に限定されず、ポリスチレンをジビニルベンゼンで架橋させたポリマーやアクリル樹脂をジビニルベンゼンで架橋させたポリマー等が用いられる。これらのポリマーは、工程(1A)及び工程(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物との反応に用いられる溶媒(例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン等)及び原料、生成物に不溶である。ポリマー担持塩基性触媒としては、例えばPS- PPh_3 (ジフェニルホスフィノポリスチレン、バイオタージ社製)、PS-TBD (1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エンポリスチレン、バイオタージ社製)等の市販品が挙げられる。

【0078】

工程(1A)及び工程(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物の反応工程における温度は、好ましくは60~120℃、より好ましくは80~120℃、さらに好ましくは90~110℃である。

【0079】

触媒存在下で、工程(1A)及び工程(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物とを反応させる場合、ゲル化を防止するために反応系内及び反応系上の気相の酸素濃度を適正に保つ必要がある。例えば、積極的に反応系内に空気を吹き込む場合は、触媒の酸化を引き起こし、活性の低下を招く場合があるので注意が必要である。

【0080】

工程(1A)及び工程(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物との反応は、この反応によって得られる部分エステル化エポキシ化合物が紫外線等の活性エネルギー線によって硬化することから、紫外線を遮光する容器内で反応を行うことが望ましい。また、工程(1A)及び工程(1B)を含む製造方法により得られるエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物との反応は、気相重合を防止するために、エポキシ化合物に対して良溶媒性を示す還流溶剤存在下で行なってもよいが、この場合は、反応終了後に溶媒を除去する必要があるため、無溶剤で行うことが好ましい。還流溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0081】

部分エステル化エポキシ化合物の製造方法は、好ましくは、式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物の製造方法である。

【0082】

[硬化性組成物]

(a) 式(1)で示されるエポキシ化合物及び工程(1A)及び工程(1B)を含む製

10

20

30

40

50

造方法により得られるエポキシ化合物、並びに、(b)式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物及び工程(1A)～(1C)を含む製造方法により得られる部分エステル化エポキシ化合物からなる群より選択される1種以上の化合物と、硬化剤とを含む硬化性組成物について説明する。硬化性樹脂組成物に含まれるベースオリゴマー成分となる化合物は、エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物からなる群より選択される1種以上の化合物である。例えば、式(1)で示されるエポキシ化合物又は式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物を単独で用いてもよく、あるいは式(1)で示されるエポキシ化合物の1種以上と式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物の2種以上とを混合して用いてもよい。

【0083】

(硬化剤)

硬化剤は、熱硬化剤及び重合開始剤が挙げられ、硬化性組成物に含まれる化合物に応じて適宜選択できる。重合開始剤としては、光重合開始剤及び熱ラジカル重合開始剤が挙げられる。熱硬化剤及び／又は熱ラジカル重合開始剤を用いることにより、硬化性組成物を熱硬化性組成物とすることができる。光重合開始剤を用いることにより、硬化性組成物を光硬化性組成物とすることができる。熱硬化剤と重合開始剤とを用いることにより、硬化性組成物を熱及び光で硬化する硬化性組成物とすることができる。

【0084】

熱硬化剤は、特に限定されないが、アミン系硬化剤、例えば有機酸ジヒドラジド化合物、アミンアダクト、イミダゾール及びその誘導体、ジシアンジアミド、芳香族アミン、エポキシ変性ポリアミン、およびポリアミノウレア等が挙げられ、VDH(1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン)、ADH(アジピン酸ジヒドラジド)、UDH(7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド)及びLDH(オクタデカン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジド)等の有機酸ジヒドラジド;ADEKA社から、アデカハードナーEH5030S、味の素ファインテクノ社から、アミキュアPN-23、アミキュアPN-30、アミキュアMY-24、アミキュアMY-H等として市販されているアミンアダクトが好ましい。これらの硬化剤は、単独で用いても、複数で用いてもよい。熱硬化剤の配合量は、エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物の合計100重量部に対して、1～25重量部であることが好ましく、5～15重量部であることがより好ましい。

【0085】

光重合開始剤は、光のエネルギーを吸収することによって活性化し、ラジカルを発生する化合物を意味する。光重合開始剤は、特に限定されず、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサトン類、 α -アシロキシムエステル類、フェニルグリオキシレート類、ベンジル類、アゾ系化合物、ジフェニルスルフィド系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類及びアントラキノンの重合開始剤が挙げられる。光重合開始剤は、液晶への溶解性が低く、また、それ自身で光照射時に分解物がガス化しないような反応性基を有するものが好ましい。このような好ましい重合開始剤として、例えばEYレジンKR-2(ケイエスエム社製)等が挙げられる。光重合開始剤の量は、エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物の合計100重量部に対して、0.1～5重量部であることが好ましく、1～5重量部であることがより好ましい。

【0086】

熱ラジカル重合開始剤は加熱によりラジカルを発生し、重合反応を開始させる。熱ラジカル重合開始剤は、特に限定されず、有機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。熱ラジカル重合開始剤の配合量は、エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物の合計100重量部に対して、1～25重量部であることが好ましく、5～15重量部であることがより好ましい。

【0087】

(更なる成分)

硬化性組成物は、更に、フィラー、カップリング剤を含むことができる。

【0088】

フィラーは、硬化性組成物の粘度制御や硬化性組成物を硬化させた硬化物の強度向上、または線膨張性を抑えることによって硬化性組成物の接着信頼性を向上させる等の目的で添加される。フィラーは、特に限定されず、エポキシ化合物を含む組成物に対して用いられる公知の無機フィラー及び有機フィラーが挙げられる。無機フィラーとして、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、カオリン、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、及び窒化ケイ素が挙げられる。有機フィラーとして、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、これらを構成するモノマーと他のモノマーとを共重合させて得られる共重合体、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、及びゴム微粒子が挙げられる。本発明において、特に無機フィラー、例えば二酸化ケイ素及びタルクが好ましい。フィラーの配合量は、エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物100重量部に対して、2～40重量部であることが好ましく、5～30重量部であることがより好ましい。

10

【0089】

カップリング剤は、液晶表示基板との接着性をさらに良好とすることを目的として添加される。カップリング剤は、特に限定されず、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独で用いられてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。シランカップリング剤の量は、エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物の合計100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、0.5～2重量部であることがより好ましい。

20

【0090】

硬化性組成物の硬化物は、液晶表示体をシールするために用いられる。よって、硬化性組成物は、好ましくは、液晶滴下工法用シール剤である。

【0091】

硬化性組成物は、紫外線等のエネルギー線の照射により、熱を加えることにより、又は紫外線等のエネルギー線の照射の、前、後又は同時に熱を加えることにより硬化させることができる。エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物を含む硬化性組成物を硬化させる方法は、エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物を含む硬化性組成物に紫外線等のエネルギー線を照射するか、熱を加えるか、又は紫外線等のエネルギー線の照射の前、後又は同時に熱を加える工程を含む。

30

【0092】

エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物は、低粘度で、液晶への溶解性が抑えられ、液晶の汚染を防止することができる、高品位のシール剤のオリゴマー成分として使用できる。

【実施例】

【0093】

次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

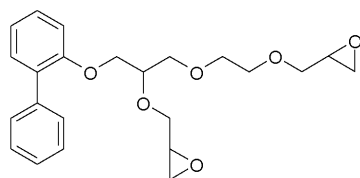
40

【0094】

〔実施例1〕 化合物1の製造

【0095】

【化 2】



化合物 1

【0096】

ビスフェニル型単官能エポキシ樹脂（OPP-G、三光社製）150 g、エチレングリコール（東京化成社製）288 g、45%ホウフッ化錫（II）水溶液（森田化学工業社製）2.0 gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、80℃で8時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、クロロホルム（関東化学社製）を500 g加え、水1 Lで3回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、無色透明粘稠物の開環体（OPP-G-エチレングリコール開環体）180 gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

10

【0097】

OPP-G-エチレングリコール開環体170 g、エピクロロヒドリン（和光純薬社製）654 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）22 gを温度計、冷却管、ディーン-スターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた2 Lの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を50 トール(torr)の減圧下攪拌しながら約50℃に加熱し、177 gの48%水酸化ナトリウム水溶液（関東化学社製）を3時間かけて滴下した。共沸で留出した水/エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら攪拌を続けた。添加終了後、3時間にわたり攪拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却しクロロホルム（関東化学社製）500 gを加え1 Lの水で5回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のグリシルエーテル体（化合物1）214 gを得た。

20

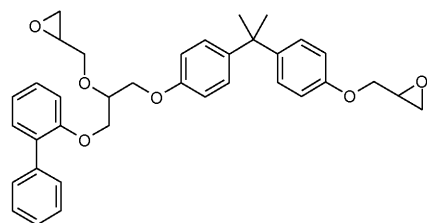
【0098】

〔実施例 2〕 化合物 2 の製造

【0099】

30

【化 3】



化合物 2

【0100】

ビスフェニル型単官能エポキシ樹脂（OPP-G、三光社製）17 g、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノール A）（関東化学社製）34 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）0.7 g、メチルイソブチルケトン（関東化学社製）50 gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、1%水酸化ナトリウム水溶液100 gで3回、水100 mLで2回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、黄色透明粘稠物の開環体（OPP-G-ビスフェノール A 開環体）30 gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

40

【0101】

OPP-G-ビスフェノール A 開環体 28 g、エピクロロヒドリン（和光純薬社製）1

50

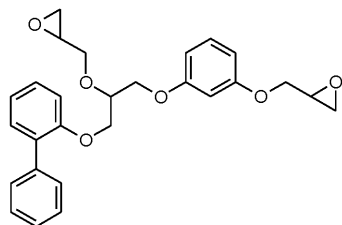
14 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）2 gを温度計、冷却管、ディーン・スターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた500 mLの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を50 トール(torr)の減圧下攪拌しながら約50℃に加熱し、18 gの48%水酸化ナトリウム水溶液（関東化学社製）を3時間かけて滴下した。共沸で留出した水／エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら攪拌を続けた。添加終了後、3時間にわたり攪拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却しクロロホルム100 gを加え200 mLの水で4回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のグリシジルエーテル体（化合物2）31 gを得た。

【0102】

〔実施例3〕 化合物3の製造

【0103】

【化4】



化合物3

【0104】

ビフェニル型単官能エポキシ樹脂（OPP-G、三光社製）60 g、レゾルシノール（東京化成工業社製）58 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）3 g、メチルイソブチルケトン（関東化学社製）100 gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、1%水酸化ナトリウム水溶液500 gで3回、水500 mLで2回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、黄色透明粘稠物の開環体（OPP-G-レゾルシノール開環体）85 gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

【0105】

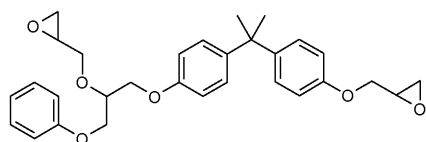
OPP-G-レゾルシノール開環体85 g、エピクロロヒドリン（和光純薬社製）467 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）10 gを温度計、冷却管、ディーン・スターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた1 Lの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を50 トール(torr)の減圧下攪拌しながら約50℃に加熱し、76 gの48%水酸化ナトリウム水溶液（関東化学社製）を3時間かけて滴下した。共沸で留出した水／エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら攪拌を続けた。添加終了後、3時間にわたり攪拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却しクロロホルム500 gを加え1 Lの水で4回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のグリシジルエーテル体（化合物3）103 gを得た。

【0106】

〔実施例4〕 化合物4の製造

【0107】

【化5】



化合物4

【0108】

10

20

30

40

50

フェニルグリシジルエーテル（EX-141、ナガセケムテックス社製）50 g、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）（関東化学社製）152 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）3 g、メチルイソブチルケトン（関東化学社製）200 gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、1%水酸化ナトリウム水溶液1000 gで3回、水1000 mLで2回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、黄色透明粘稠物の開環体（EX-141-ビスフェノールA開環体）120 gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

【0109】

EX-141-ビスフェノールA開環体50 g、エピクロロヒドリン（和光純薬社製）244 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）5 gを温度計、冷却管、ディーン・スターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた1 Lの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を50 トール(torr)の減圧下攪拌しながら約50℃に加熱し、39 gの48%水酸化ナトリウム水溶液（関東化学社製）を3時間かけて滴下した。共沸で留出した水/エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら攪拌を続けた。添加終了後、3時間にわたり攪拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却しクロロホルム300 gを加え500 mLの水で4回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のグリシジルエーテル体（化合物4）56 gを得た。

【0110】

〔実施例5〕 化合物5（化合物4の50%メタクリレート化エポキシ化合物）の製造（化合物5は、 A^1 及び A^2 が、独立に、 G^3 又は基： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z$ であり、 G^3 が、グリシジルであり、 R^{13} が、水素であり、 R^{21} が、水素であり、 Z が、メタクリロイルであり、 G^3 ： $-CH_2CR^{13}(OR^{21})CH_2O-Z=50:50$ であり、 R^{12} が、水素であり、 X^2 が、フェニル- O -であり、 Y^2 が、（2,2-プロパンジイル）ビス（1,4-フェニレン）である、式（2）で示される部分エステル化エポキシ化合物に相当する）

【0111】

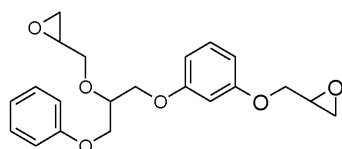
化合物4を40 g、メタクリル酸（東京化成社製）7 g、触媒であるトリフェニルホスフィン（東京化成社製）40 mg、BHT（ジブチルヒドロキシルエン、関東化学社製）10 mgを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後、部分メタクリレート化エポキシ化合物（化合物5）45 gを得た。化合物4のグリシジル基の50%がメタクリロイル化されていた。

【0112】

〔実施例6〕 化合物6の製造

【0113】

〔化6〕



化合物6

【0114】

フェニルグリシジルエーテル（EX-141、ナガセケムテックス社製）75 g、レゾルシノール（東京化成工業社製）110 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）5 g、メチルイソブチルケトン（関東化学社製）150 gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、1%水酸化ナトリウム水溶液1000 gで3回、水1000 mLで2回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、黄色透明粘稠物の開環体（EX

ー 1 4 1ーレゾルシノール開環体) 1 2 0 gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー (H P L C) の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

【 0 1 1 5 】

E Xー 1 4 1ーレゾルシノール開環体 9 5 g、エピクロロヒドリン (和光純薬社製) 4 0 5 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (東京化成社製) 1 4 gを温度計、冷却管、ディーンスターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた 1 Lの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を 5 0 トール (torr) の減圧下攪拌しながら約 5 0 °C に加熱し、1 1 0 g の 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 (関東化学社製) を 3 時間かけて滴下した。共沸で留出した水／エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反

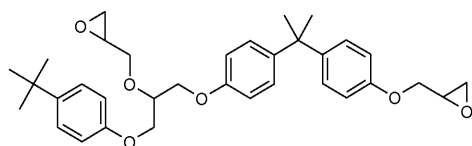
10

【 0 1 1 6 】

[実施例 7] 化合物 7 の製造

【 0 1 1 7 】

【化 7】



化合物 7

20

【 0 1 1 8 】

pー t e r tーブチルフェニルグリシジルエーテル (E Xー 1 4 6 , ナガセケムテックス社製) 8 0 g、2, 2ービス (4ーヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) (関東化学社製) 1 7 7 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (東京化成社製) 4 g、メチルイソブチルケトン (関東化学社製) 2 0 0 gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、1 0 0 °C で 8 時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、1 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 0 0 0 g で 4 回、水 1 0 0 0 m L で 2 回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、黄色透明粘稠物の開環体 (E Xー 1 4 6ービスフェノール A 開環体) 1 2 1 gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー (H P L C) の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

30

【 0 1 1 9 】

E Xー 1 4 6ービスフェノール A 開環体 8 5 g、エピクロロヒドリン (和光純薬社製) 3 6 2 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (東京化成社製) 7 gを温度計、冷却管、ディーンスターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた 1 Lの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を 5 0 トール (torr) の減圧下攪拌しながら約 5 0 °C に加熱し、5 9 g の 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 (関東化学社製) を 3 時間かけて滴下した。共沸で留出した水／エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら攪拌を続けた。添加終了後、3 時間にわたり攪拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却しクロロホルム 5 0 0 g を加え 1 L の水で 4 回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のグリシジルエーテル体 (化合物 7) 1 0 5 gを得た。

40

【 0 1 2 0 】

[実施例 8] 化合物 8 (化合物 7 の 5 0 % メタクリレート化エポキシ化合物) の製造 (化合物 8 は、A¹ 及び A² が、独立に、G³ 又は基：ーCH₂CR^{1 3}(OR^{2 1})CH₂OーZであり、G³ が、グリシジルであり、R^{1 3} が、水素であり、R^{2 1} が、水素であり、Z が、メタクリロイルであり、G³：ーCH₂CR^{1 3}(OR^{2 1})CH₂OーZ

50

= 50 : 50であり、 X^2 が、tert-ブチルで置換されたフェニル- O -であり、 Y^2 が、(2, 2-プロパンジイル)ビス(1, 4-フェニレン)である、式(2)で示される部分エステル化エポキシ化合物に相当する)

【0121】

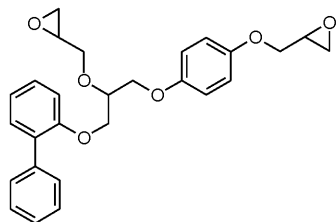
化合物7を60g、メタクリル酸(東京化成社製)9g、触媒であるトリフェニルホスフィン(東京化成社製)60mg、BHT(ジブチルヒドロキシトルエン、関東化学社製)10mgを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後、濾過により触媒を除去し部分メタクリレート化エポキシ化合物(化合物8)68gを得た。化合物7のグリシジル基の50%がメタクリロイル化されていた。

【0122】

[実施例9] 化合物9の製造

【0123】

【化8】



化合物9

【0124】

ビフェニル型単官能エポキシ樹脂(OPP-G、三光社製)100g、ヒドロキノン(東京化成工業社製)170g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(東京化成社製)4g、メチルイソブチルケトン(関東化学社製)300gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、1%水酸化ナトリウム水溶液1000gで3回、水1000mLで2回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、無色透明粘稠物の開環体(OPP-G-ヒドロキノン開環体)130gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

【0125】

OPP-G-ヒドロキノン開環体130g、エピクロロヒドリン(和光純薬社製)428g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(東京化成社製)14gを温度計、冷却管、ディーン-スターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた1Lの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を50トル(torr)の減圧下攪拌しながら約50℃に加熱し、129gの48%水酸化ナトリウム水溶液(関東化学社製)を3時間かけて滴下した。共沸で留出した水/エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら攪拌を続けた。添加終了後、3時間にわたり攪拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却しクロロホルム(関東化学社製)500gを加え1Lの水で5回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のグリシジルエーテル体(化合物9)165gを得た。

【0126】

[実施例10] 化合物10の製造

【0127】

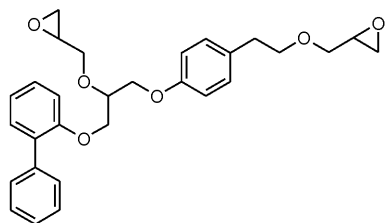
10

20

30

40

【化 9】



化合物 10

【0128】

ビフェニル型単官能エポキシ樹脂（OPP-G、三光社製）70 g、p-ヒドロキシフェネチルアルコール（p-HP EA）（関東化学社製）45 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）3 g、メチルイソブチルケトン（関東化学社製）150 gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、1%水酸化ナトリウム水溶液500 gで3回、水500 mLで2回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、無色透明粘稠物の開環体（OPP-G-p-HP EA開環体）105 gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

10

【0129】

OPP-G-p-HP EA開環体100 g、エピクロロヒドリン（和光純薬社製）305 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）10 gを温度計、冷却管、ディーン・スターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた1 Lの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を50 トール(torr)の減圧下攪拌しながら約50℃に加熱し、82 gの48%水酸化ナトリウム水溶液（関東化学社製）を3時間かけて滴下した。共沸で留出した水／エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら攪拌を続けた。添加終了後、3時間にわたり攪拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却しクロロホルム（関東化学社製）500 gを加え1 Lの水で5回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のグリシジルエーテル体（化合物10）116 gを得た。

20

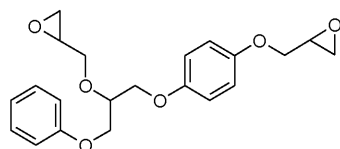
【0130】

30

〔実施例 11〕 化合物 11 の製造

【0131】

【化 10】



化合物 11

【0132】

フェニルグリシジルエーテル（EX-141、ナガセケムテックス社製）24 g、ヒドロキノン（東京化成工業社製）35 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）2 g、メチルイソブチルケトン（関東化学社製）50 gを温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに入れ、100℃で8時間攪拌した。反応終了後に混合物を室温まで冷却し、1%水酸化ナトリウム水溶液200 gで2回、水200 mLで2回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、無色透明粘稠物の開環体（EX-141-ヒドロキノン開環体）35 gを得た。なお、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の原料のエポキシ樹脂のピークの消失により、エポキシ基が開環されていることを確認した。

40

【0133】

EX-141-ヒドロキノン開環体30 g、エピクロロヒドリン（和光純薬社製）21

50

3 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成社製）4 gを温度計、冷却管、ディーン・スターク・トラップ、滴下ロート、攪拌機を取り付けた500 mLの三口丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を50 トール(torr)の減圧下攪拌しながら約50℃に加熱し、35 gの48%水酸化ナトリウム水溶液（関東化学社製）を3時間かけて滴下した。共沸で留出した水／エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら攪拌を続けた。添加終了後、3時間にわたり攪拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却しクロロホルム（関東化学社製）300 gを加え500 mLの水で5回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のグリシジルエーテル体（化合物11）42 gを得た。

【0134】

10

〔比較例1〕

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA850CRP、DIC株式会社製）を、比較例1の化合物とした。

〔比較例2〕

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA850CRP、DIC株式会社製）の50%メタクリレート化エポキシ化合物（エポキシ基の50%をメタアクリル化した化合物）を比較例2とした。

【0135】

（粘度及びエポキシ当量の測定）

E型粘度計（東機産業社製 RE105U）を用いて、25℃で、コーンロータの回転速度2.5 rpmで粘度を測定した粘度、及び、JISK7236:2001により測定したエポキシ当量を表1に示す。

20

【0136】

（NI点の測定）

以下の方法で、NI点の測定を行った。液晶の相転移温度であるNI点（Nematic-Isotropic point）の変化により、液晶へのエポキシ化合物又は部分エステル化エポキシ化合物の溶出性の評価を行える。液晶のNI点は液晶の各成分の混合組成により決定され、各配合で固有の値となる。一般的に、これら液晶に何らかの不純物（他成分）が混入することによりNI点は低下することが知られており、不純物混入具合をNI点より評価することができる。ここで、NI点変化が小さいことは、エポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物の液晶への汚染が低減されており、このようなエポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物は液晶溶出性に優れることを示す。

30

【0137】

（測定用試料の作製）

アンプル瓶にエポキシ化合物及び部分（メタ）アクリレート化エポキシ化合物0.1 gを入れ、液晶（MLC-11900-080、メルク社製）1 gを加えた。この瓶を120℃オープンに1時間投入し、その後室温で静置して室温（25℃）に戻ってから液晶部分を取り出し0.2 µmフィルターによりろ過し、評価用の液晶サンプルとした。NI点の測定は、示差走査型熱量計（DSC、パーキンエルマー社製、Pyris 6）を使用した。評価用の液晶サンプル10 mgをアルミサンプルパンに封入し、昇温速度5℃/分の条件で測定を行った。

40

【0138】

（透湿度の測定）

以下の方法で、透湿度の測定を行った。表2に示す配合物を直径3.6 mm～3.8 mm厚さ0.28 mm～0.32 mmになるように100 mm×100 mm厚さ0.1 mmのPETフィルムにより挟み、100 mW/cm²の紫外線照射照度で両面を1500 mJ/cm²ずつの光エネルギーで照射を行い、120℃の熱風オープンで1時間熱硬化を行い透湿度測定用のサンプルとした。透湿度測定はJISK0208:1976に準じ、65℃/95%の恒温恒湿槽を用い、透湿カップ法での重量変化より算出した。透湿度の単位はg/(m⁻²・24 h)である。

50

【0139】

[光開始剤の製造]

実施例12及び13及び比較例3で使用した光重合開始剤は、以下のようにして製造した。

【0140】

＜光重合開始剤TU-I 101Nの製造＞

デナコールEX-830（PEG400のジグリシジルエーテル、ナガセケムテックス社製）26.8g、4-ジメチルアミノ安息香酸16.5g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド3.7g、メチルイソブチルケトン25.0gをフラスコに入れ、110℃、24時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却し、クロロホルム50mLに溶解させ、水100mLで6回洗浄した。有機相の溶媒を減圧留去し、光重合開始剤TU-I 101Nを35.3g得た。

10

【0141】

＜光開始剤TU-I 102Nの製造＞

デナコールEX-830（PEG400のジグリシジルエーテル、ナガセケムテックス社製）26.8g、2-ヒドロキシ-9H-チオキサンテン-9-オン22.8g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド3.7g、メチルイソブチルケトン40.0gをフラスコに入れ、110℃、72時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却し、クロロホルム50mLに溶解させ、水100mLで6回洗浄した。有機相の溶媒を減圧留去し、光開始剤TU-I 102Nを36.2g得た。

20

【0142】

結果を表1及び表2に示す。

【0143】

【表1】

実施例 番号	化合物 番号	粘度 (mPa・s)	エポキシ当量 (g/eq)	NI点変化 (°C)
実施例1	化合物1	910	216	-9.57
実施例2	化合物2	高粘度	326	-3.67
実施例3	化合物3	176,400	229	-6.26
実施例4	化合物4	88,800	246	-3.93
実施例5	化合物5	302,400	483	-2.12
実施例6	化合物6	8,550	206	-4.68
実施例7	化合物7	160,800	276	-7.45
実施例8	化合物8	639,600	578	-2.45
実施例9	化合物9	102,300	240	-5.90
実施例10	化合物10	6,550	243	-7.40
実施例11	化合物11	3,925	202	-5.29
比較例1	比較化合物1	4,000	170	-10.5
比較例2	比較化合物2	80,000	468	-3.80

30

40

＊表1中、「高粘度」とは、粘度が高すぎてしまい測定ができなかったことを意味する。

【0144】

50

【表 2】

	比較例3	実施例12	実施例13
比較化合物2	10.0g		
化合物5		10.0g	
化合物8			10.0g
光開始剤 TU-I 101N	0.10g	0.10g	0.10g
光開始剤 TU-I 102N	0.10g	0.10g	0.10g
潜在性硬化剤 (EH5030S)	1.93g	1.87g	1.56g
透湿度[g/m ² ・24h]	35	25.5	31

10

EH5030S：アミンアダクト（アデカハードナーEH5030S、ADEKA社製）
【0145】

20

実施例のエポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物は、NI点変化が小さく液晶への溶解性が低い。また、実施例のエポキシ化合物分エステル化エポキシ化合物は、透湿性が低い硬化物を与えた。一方、比較例のエポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物は、NI点変化が大きく、液晶溶出性に劣る。また、比較例のエポキシ化合物は、透湿性が高い硬化物を与えた。

【産業上の利用可能性】

【0146】

本発明のエポキシ化合物及び部分エステル化エポキシ化合物は、液晶への溶解性が低く、透湿性が低い硬化物を与えることから、高い信頼性を維持できるシール剤の原料として有用である。

30