

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 3 月 10 日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/027802 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 303/30 (2006.01) *C07D 301/28* (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) *C08G 59/04* (2006.01)
C07C 69/84 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064979

(22) 国際出願日: 2010 年 8 月 26 日(26.08.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2009-203536 2009 年 9 月 3 日(03.09.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅海 拓 (ASAUMI, Taku) [JP/JP]; 〒6580048 兵庫県神戸市東灘区御影郡家 1-4-19-203 Hyogo (JP). 板垣 誠 (ITAGAKI, Makoto) [JP/JP]; 〒5760066 大阪府交野市青山 1-16-3 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番

3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内
Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

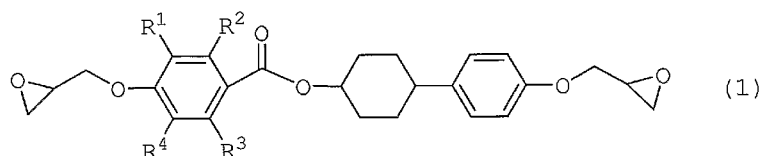
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DIEPOXY COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND COMPOSITION CONTAINING THE DIEPOXY COMPOUND

(54) 発明の名称: ジエポキシ化合物、その製造方法および該ジエポキシ化合物を含む組成物



(57) Abstract: A diepoxy compound represented by formula (1). (In the formula, R¹, R², R³, and R⁴ each independently represents a hydrogen atom or a C₁₋₃ alkyl.)

(57) 要約: 式 (1) (式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表わす。) で示されるジエポキシ化合物。

WO 2011/027802 A1

明 細 書

ジエポキシ化合物、その製造方法および該ジエポキシ化合物を含む組成物

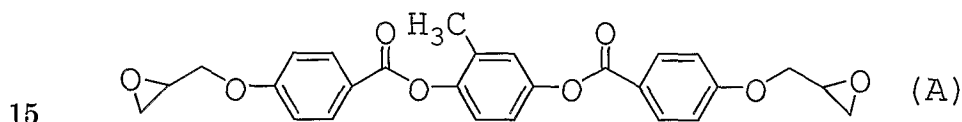
5 技術分野

本発明は、ジエポキシ化合物、その製造方法および該ジエポキシ化合物を含む組成物に関する。

背景技術

10 ジエポキシ化合物を硬化させることにより得られるエポキシ硬化物は、良好な耐熱性および耐湿性に加えて、機械的および電氣的に優れた特性を示し、工業的に広く利用されている。

Macromol. Chem. Phys. 199, 853-859 (1998) には、式 (A)

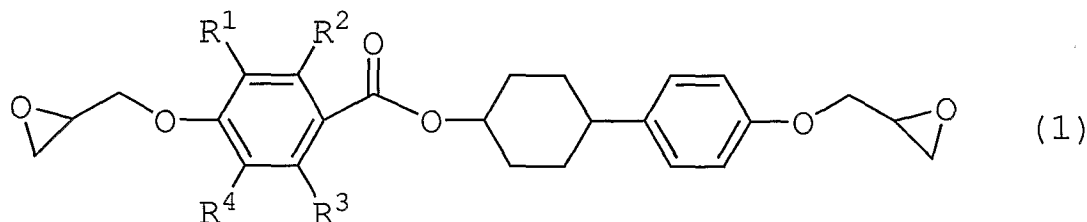


で示されるジエポキシ化合物、および、該ジエポキシ化合物と硬化剤とを硬化させることにより得られる硬化物が記載されている。

発明の開示

20 本発明は、

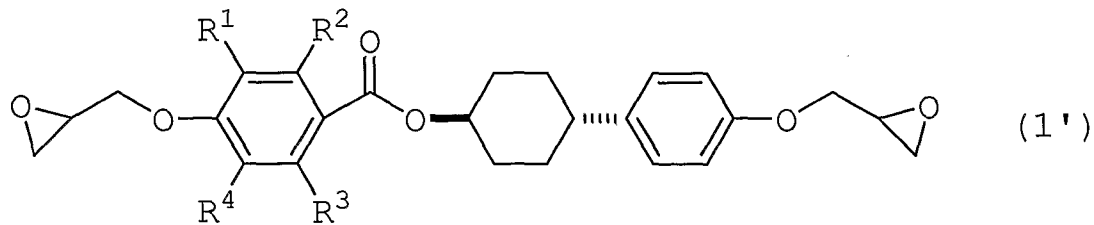
[1] 式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を表わす。)

25 で示されるジエポキシ化合物；

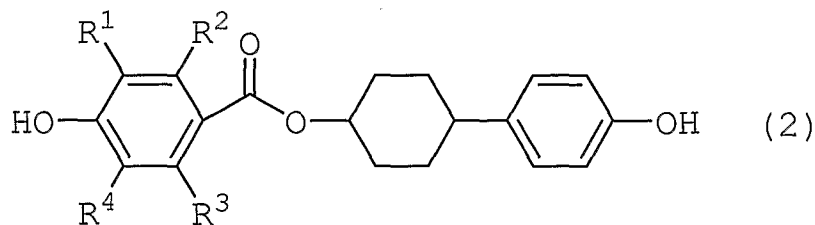
[2] 式 (1) で示される化合物が、式 (1')



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

で示される化合物である [1] に記載のジエポキシ化合物；

[3] 式 (2)



5

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表わす。)

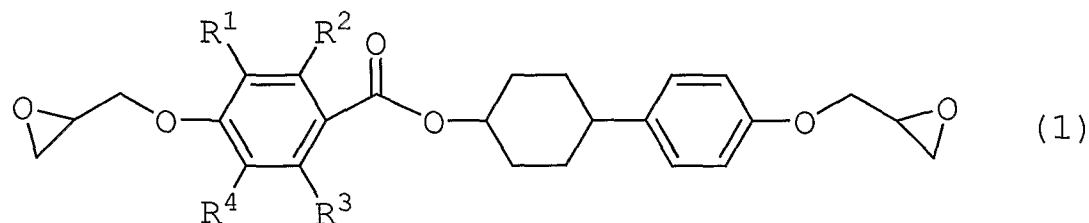
で示されるジヒドロキシ化合物と式 (3)



10

(式中、 X^1 はハロゲン原子を表わす。)

で示されるエピハロヒドリンとを、アンモニウム塩および無機塩基の存在下に反応させることを特徴とする式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

15

で示されるジエポキシ化合物の製造方法；

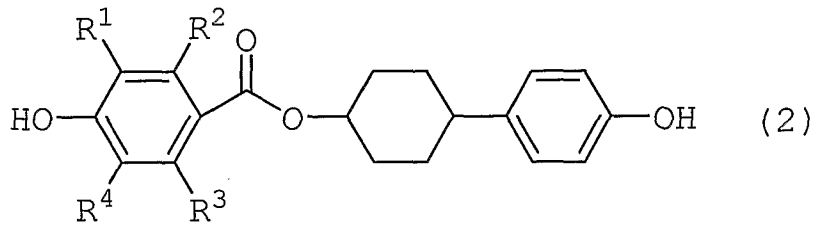
[4] 式 (2) で示されるジヒドロキシ化合物と式 (3) で示されるエピハロヒドリンとアンモニウム塩とを混合することにより反応を行い、得られた混合物と無機塩基とを混合することにより、さらに反応を実施する [3] に記載の製造方法；

[5] 無機塩基が、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである [3] または [4]

20

に記載の製造方法；

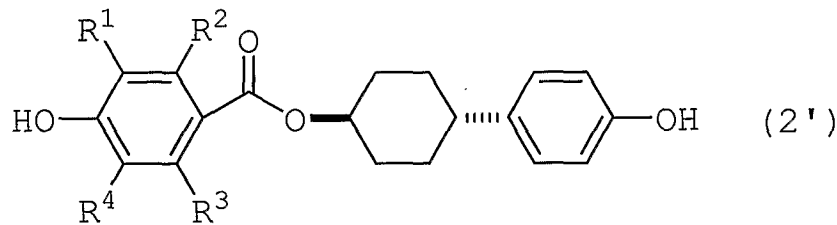
[6] 式 (2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表わす。)

で示されるジヒドロキシ化合物；

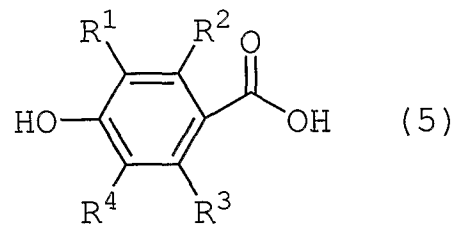
5 [7] 式 (2) で示される化合物が、式 (2')



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表わす。)

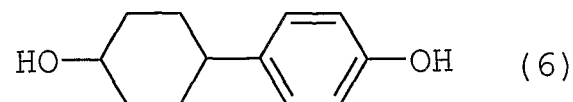
で示される化合物である [6] に記載のジヒドロキシ化合物；

10 [8] 式 (5)



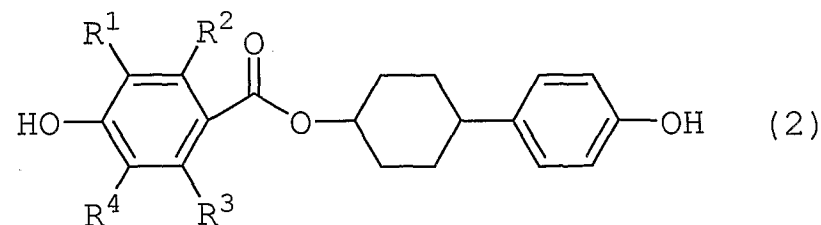
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表わす。)

で示される化合物と式 (6)



15

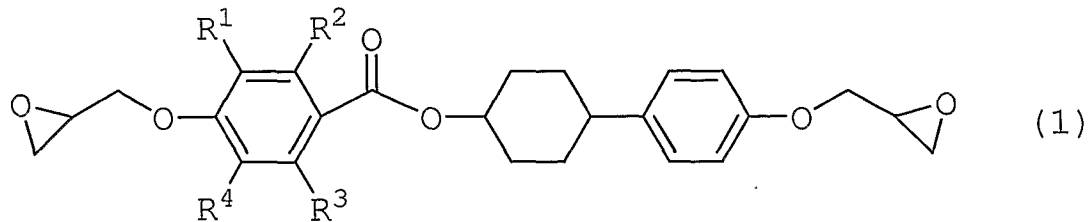
で示される化合物とを、酸の存在下に反応させることを特徴とする式 (2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

で示されるジヒドロキシ化合物の製造方法；

[9] 式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

で示されるジエポキシ化合物および硬化剤を含む組成物；

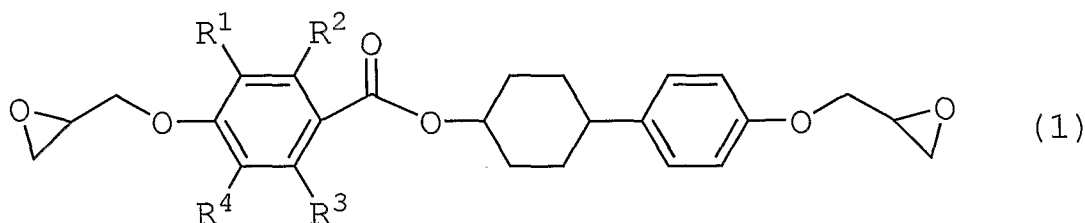
[10] 硬化剤が、アミン硬化剤、フェノール硬化剤および酸無水物硬化剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤である[9]に記載の組成物；

[11] アミン硬化剤が、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、1,5-ジアミノナフタレンおよびp-フェニレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種である[10]に記載の組成物；

[12] [9]～[11]のいずれかに記載の組成物を硬化することにより得られる硬化物；

[13] [9]～[11]のいずれかに記載の組成物を基材に塗布または含浸した後、半硬化して得られるプリプレグ；

[14] 式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

で示されるジエポキシ化合物、硬化剤およびアルミナを含む組成物；

[15] 式(1)で示されるジエポキシ化合物と硬化剤との合計100重量部に対して、アルミナ75重量部～95重量部を含む[14]に記載の組成物；

[16] アルミナが、D50(累積体積50%の粒子径)が $2\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である成分Aと、D50が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である成分Bと、D50が0.

01 μm 以上 $5\mu\text{m}$ 以下である成分Cとの混合物であり、成分Aと成分Bと成分Cとの合計100体積%に占める各成分の割合が、成分Aが50～90体積%、成分Bが5～40体積%、成分Cが1～30体積%である[14]または[15]に記載の組成物；

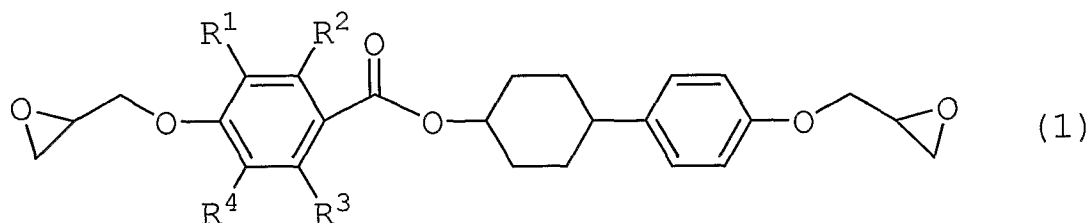
[17] [14]～[16]のいずれかに記載の組成物を硬化することにより得

られる硬化物；

[18] 硬化物に含まれるアルミナの含有割合が、50～80体積％である[17]に記載の硬化物；等を提供するものである。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明のジエポキシ化合物は、式(1)



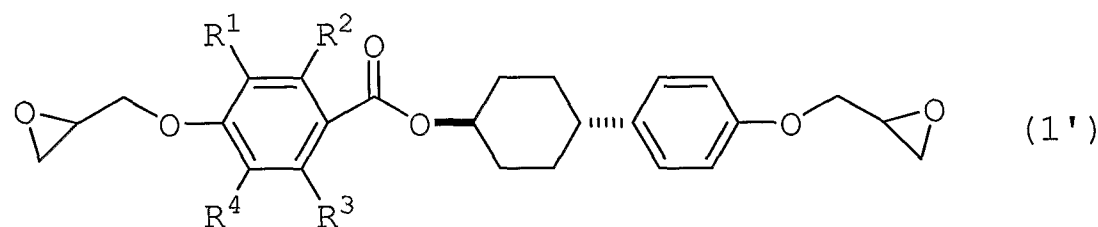
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

10 で示される。

炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基が挙げられ、メチル基が好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基であることが好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は水素原子であることがより好ましい。

15 式(1)で示されるジエポキシ化合物(以下、ジエポキシ化合物(1)と略記する。)としては、式(1')



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)
で示される化合物が好ましい。

20 ジエポキシ化合物(1)としては、

4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、

4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) -2-メチルベンゾエート、

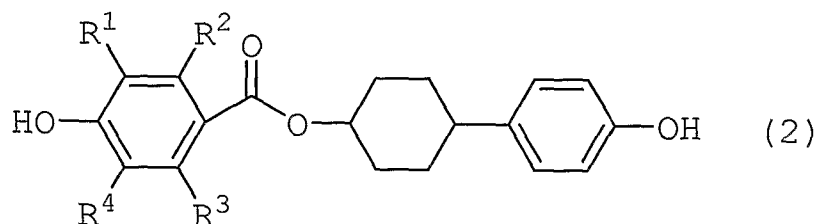
25 4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) -3-メチルベンゾエート、

4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) -3-エチルベンゾエート、

4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) -2-イソプロピルベンゾエートおよび

4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) -3, 5-ジメチルベンゾエートが挙げられ、4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエートおよび4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) -3-メチルベンゾエートが好ましい。

ジエポキシ化合物 (1) は、式 (2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

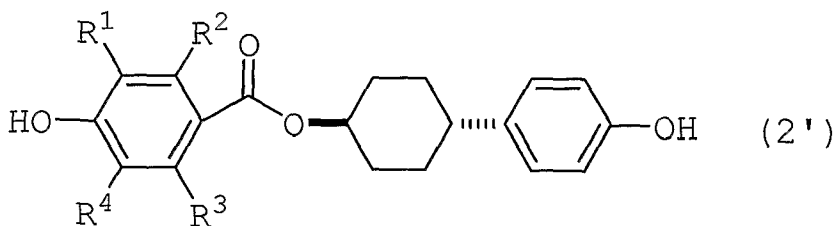
で示されるジヒドロキシ化合物 (以下、化合物 (2) と略記する。) と式 (3)



(式中、 X^1 はハロゲン原子を表わす。)

で示されるエピハロヒドリン (以下、エピハロヒドリン (3) と略記する。) とを、アンモニウム塩および無機塩基の存在下に反応させることにより、製造することができる。

化合物 (2) としては、式 (2')



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

で示される化合物が好ましい。式 (2') で示される化合物を用いることにより、式 (1') で示される化合物が得られる。

化合物 (2) としては、4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル 4-ヒドロキシベンゾエート、4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-2-メチルベンゾエート、4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾエート、4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-3-エチルベンゾエート、4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-2-プロピルベンゾエートおよび4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンゾエートが挙げられる。

エピハロヒドリン (3) における X^1 は、ハロゲン原子を表わし、ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。

エピハロヒドリン (3) としては、エピクロロヒドリンおよびエピブロモヒドリンが挙げられ、エピクロロヒドリンが好ましい。二種以上のエピハロヒドリン (3) を併用してもよい。

エピハロヒドリン (3) の使用量は、化合物 (2) 1 モルに対して、通常 2 ～ 200 モルであり、好ましくは 5 ～ 150 モルである。

アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨーダイド、テトラエチルアンモニウムヨーダイド、テトラブチルアンモニウムヨーダイド、ベンジルトリブチルアンモニウムヨーダイド等の 4 級アンモニウムハライドが挙げられ、4 級アンモニウムブロミドが好ましく、テトラブチルアンモニウムブロミドおよびベンジルトリメチルアンモニウムブロミドがより好ましい。

二種以上のアンモニウム塩を併用してもよい。

アンモニウム塩の使用量は、化合物 (2) 1 モルに対して、通常 0.0001 ～ 1 モル、好ましくは 0.001 ～ 0.5 モルである。

無機塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、および、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩が挙げられ、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムがより好ましい。

二種以上の無機塩基を併用してもよい。

無機塩基の使用量は、化合物 (2) 1 モルに対して、通常 0.1 ～ 20 モル、好ましくは 0.5 ～ 10 モルである。

粒状等の固体の形態の無機塩基を用いてもよいし、約 1 ～ 約 60 重量%の濃度の水溶液の形態の無機塩基を用いてもよい。

化合物 (2) とエピハロヒドリン (3) との反応は、無溶媒で行ってもよいし、溶媒の存在下に行ってもよい。

溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、4-デカノール、2-ドデカノール、3-メチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ペンタノール、5-メチル-2-ヘキサノール

ール、4-メチル-3-ヘプタノール、2-メチル-2-プロパノール、2-メチル-2-ブタノール、2, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、2, 3-ジメチル-3-ペンタノール、3-エチル-2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、2-メチル-2-ヘキサノール、3, 7-ジメチル-3-オクタノール等のアルコール溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール等のエーテル溶媒が挙げられる。二種以上の溶媒を併用してもよい。

溶媒の存在下に反応を実施する場合、その使用量は、化合物(2) 1重量部に対して、通常0.01~100重量部、好ましくは0.1~50重量部である。

反応は、常圧条件下で行ってもよいし、加圧条件下で行ってもよいし、あるいは、減圧条件下で行ってもよい。また、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で反応を実施してもよい。

反応は、通常、化合物(2)、エピハロヒドリン(3)、アンモニウム塩、無機塩基および必要に応じて溶媒を混合することにより実施される。混合順序は限定されないが、化合物(2)とエピハロヒドリン(3)とアンモニウム塩とを混合することにより、反応を行い、得られた混合物と無機塩基とを混合することにより、さらに反応を行うことが好ましい。

反応温度は、通常-20℃~150℃、好ましくは-10℃~120℃である。

反応時間は、通常1~150時間である。

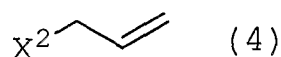
化合物(2)とエピハロヒドリン(3)とアンモニウム塩とを混合することにより反応を行い、得られた混合物と無機塩基とを混合することにより、さらに反応を行う場合、化合物(2)とエピハロヒドリン(3)とアンモニウム塩とを混合する温度は、-10℃~150℃が好ましく、0℃~120℃がより好ましい。得られた混合物と無機塩基とを混合する温度は、-20℃~120℃が好ましく、-10℃~80℃がより好ましい。

反応の進行は、液体クロマトグラフィー等の通常の実験手段により確認することができる。

反応終了後、例えば、反応混合物と水、および、必要に応じて水に不溶の溶媒とを混合し、攪拌後、分液することにより、ジエポキシ化合物(1)を含む有機層が得られる。得られた有機層を、例えば、水で洗浄した後、必要に応じて不溶分を濾過により除去し、濃縮することにより、ジエポキシ化合物(1)を取り出すことができる。

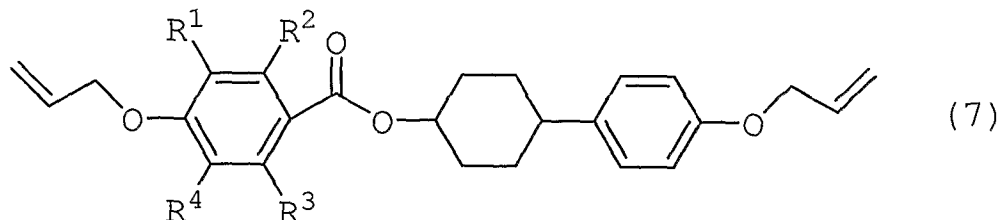
取り出したジエポキシ化合物(1)は、再結晶等の通常の実験手段により、さらに精製することができる。

ジエポキシ化合物 (1) は、化合物 (2) と式 (4)



(式中、 X^2 はハロゲン原子を表わす。)

で示される化合物 (以下、化合物 (4) と略記する。) とを、塩基の存在下に反応させて、
式 (7)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

で示される化合物 (以下、化合物 (7) と略記する。) を得、得られた化合物 (7) を酸化剤で酸化することにより、製造することもできる。

化合物 (4) における X^2 はハロゲン原子を表わし、ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

化合物 (4) としては、アリルクロリドおよびアリルブロミドが挙げられる。

二種以上の化合物 (4) を併用してもよい。

化合物 (4) の使用量は、化合物 (2) 1 モルに対して、通常 2 ~ 200 モルであり、好ましくは 2 ~ 100 モルである。

塩基は、無機塩基であってもよいし、有機塩基であってもよく、無機塩基が好ましい。無機塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、および、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。有機塩基としては、ピリジンが挙げられる。中でも、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムがより好ましい。

二種以上の塩基を併用してもよい。

塩基の使用量は、化合物 (2) 1 モルに対して、通常 2 ~ 10 モルである。反応条件下で液体である有機塩基を用いる場合は、溶媒を兼ねて大過剰量の有機塩基を用いてもよい。

化合物 (2) と化合物 (4) との反応は、無溶媒で行ってもよいが、好ましくは、溶媒中で行われる。溶媒としては、前記した化合物 (2) とエピハロヒドリン (3) との反応で用いられる溶媒と同様のものが挙げられる。また、上述したように、反応条件下で液体である有機塩基を用いる場合は、該有機塩基を溶媒として用いてもよい。

化合物 (2) と化合物 (4) との反応は、通常、化合物 (2)、化合物 (4)、塩基および必要に応じて溶媒を混合することにより実施され、その混合順序は制限されない。反応は、常圧条件下で行ってもよいし、加圧条件下で行ってもよいし、あるいは、減圧条件下で行ってもよい。また、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で、反応を行っ

でもよい。反応温度は、通常 -20°C ～ 120°C であり、好ましくは -10°C ～ 100°C である。反応の進行は、液体クロマトグラフィー等の通常の分析手段により確認することができ、化合物(7)の生成量の増加が認められなくなるまで、反応を行うことが好ましい。

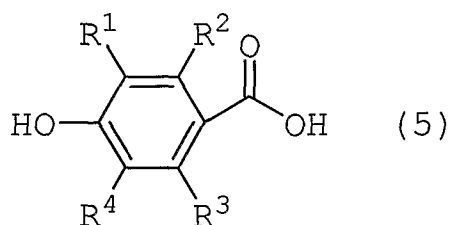
5 得られた化合物(7)を含む反応混合物は、通常、そのまま、もしくは、水で洗浄した後、酸化剤と混合され、化合物(7)と酸化剤との反応が実施される。

酸化剤としては、炭素-炭素二重結合をエポキシ基へ変換することが可能な酸化剤であればよく、具体的には、*m*-クロロ過安息香酸等の過酸が挙げられる。酸化剤の使用量は、化合物(7) 1モルに対して、通常2～20モルである。

10 化合物(7)と酸化剤との反応は、常圧条件下で行ってもよいし、加圧条件下で行ってもよいし、あるいは減圧条件下で行ってもよい。また、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で、反応を行ってもよい。反応温度は、通常 -20°C ～ 120°C であり、好ましくは -10°C ～ 100°C である。反応時間は、通常0.5～72時間である。反応の進行は、液体クロマトグラフィー等の通常の分析手段により確認することができる。

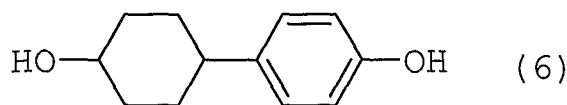
15 反応終了後、例えば、反応混合物を濃縮することにより、ジエポキシ化合物(1)を取り出すことができる。反応混合物中に残存する酸化剤を分解した後、濃縮してもよい。取り出したジエポキシ化合物(1)は、再結晶等の通常の精製手段により、さらに精製することができる。

20 化合物(2)は、例えば、式(5)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(5)と略記する。)と式(6)



25

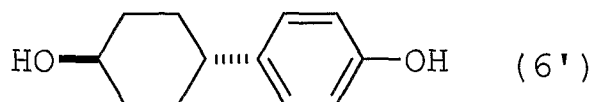
で示される化合物(以下、化合物(6)と略記する。)とを、酸の存在下に反応させることにより、製造することができる。

化合物(5)としては、4-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ-2-メチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸、4-ヒドロキシ-2-エチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3-エチル安息香酸、4-ヒドロキシ-2-イソプロピル安息香酸、4-ヒ

30

ドロキシ-3-プロピル安息香酸および4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル安息香酸が挙げられ、4-ヒドロキシ安息香酸および4-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸が好ましい。

化合物(6)としては、式(6')



5 で示される化合物が好ましい。

化合物(6)は、通常市販されているものが用いられる。また、式(6')で示される化合物は、日本国特許第3930669号公報に記載の方法に従って製造することもできる。

化合物(6)の使用量は、化合物(5)1モルに対して、通常1~30モルであり、好ましくは、1~15モルである。

10 酸としては、硫酸およびp-トルエンスルホン酸が挙げられる。二種以上の酸を併用してもよい。酸の使用量は、化合物(5)1モルに対して、通常0.001~0.3モルである。

15 化合物(5)と化合物(6)との反応は、溶媒の存在下に行うことが好ましい。溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、および、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は、化合物(5)1重量部に対して、通常1~200重量部であり、好ましくは5~100重量部である。

20 化合物(5)と化合物(6)との反応は、常圧条件下で行ってもよいし、加圧条件下で行ってもよいし、あるいは減圧条件下で行ってもよい。また、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で、反応を行ってもよい。反応温度は、通常50~250℃であり、好ましくは60~200℃である。反応時間は、反応温度によって異なるが、通常0.5~72時間である。反応の進行に伴って、水が生成するが、生成する水を反応系外へ除去しながら、反応を実施することが好ましい。生成する水を反応系外へ除去する方法としては、共沸蒸留法、モレキュラーシブス等の脱水剤を用いる方法が挙げられる。

25 続いて、ジエポキシ化合物(1)と硬化剤とを含む組成物(以下、組成物Xと略記する。)について説明する。

組成物Xは、二種以上のジエポキシ化合物(1)を含むことができる。また、組成物Xは、二種以上の硬化剤を含むことができる。

30 組成物Xは、ジエポキシ化合物(1)と硬化剤に加えて、溶媒を含むことができる。調製が容易という点で、組成物Xは溶媒を含むことが好ましい。溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶媒、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、酢酸ブチル等のエステル溶媒、および、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール溶媒が挙げられ、ケトン溶媒が好ましく、

メチルイソブチルケトンがより好ましい。ジエポキシ化合物（１）は、メチルイソブチルケトンへの溶解性が優れるため、上記溶媒への溶解性にも優れる傾向がある。

硬化剤としては、ジエポキシ化合物（１）中のエポキシ基と硬化反応し得る官能基を少なくとも１個有するもの、または、ジエポキシ化合物（１）の硬化反応において触媒作用を示すものであればよい。具体的には、前記官能基がアミノ基であるアミン硬化剤、前記官能基が水酸基であるフェノール硬化剤、前記官能基が $-CO-O-CO-$ で示される基である酸無水物硬化剤および硬化触媒が挙げられ、アミン硬化剤、フェノール硬化剤および硬化触媒が好ましい。

アミン硬化剤としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の炭素数２～２０の脂肪族多価アミン、*p*-キシレンジアミン、*m*-キシレンジアミン、１，５-ジアミノナフタレン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、４，４'-ジアミノジフェニルメタン、４，４'-ジアミノジフェニルエタン、４，４'-ジアミノジフェニルプロパン、４，４'-ジアミノジフェニルエーテル、１，１-ビス（４-アミノフェニル）シクロヘキサン、４，４'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス（４-アミノフェニル）フェニルメタン等の芳香族多価アミン、４，４'-ジアミノジシクロヘキサン、１，３-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の脂環式多価アミン、および、ジシアンジアミドが挙げられる。なかでも、芳香族多価アミンおよびジシアンジアミドが好ましく、４，４'-ジアミノジフェニルメタン、４，４'-ジアミノジフェニルエタン、１，５-ジアミノナフタレン、*p*-フェニレンジアミンおよびジシアンジアミドがより好ましい。

フェノール硬化剤としては、フェノール樹脂、フェノールアララルキル樹脂（フェニレン骨格、ジフェニレン骨格等を有する）、ナフトールアララルキル樹脂およびポリオキシスチレン樹脂が挙げられる。フェノール樹脂としては、アニリン変性レゾール樹脂、ジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、*tert*-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、および、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂等の特殊フェノール樹脂が挙げられる。ポリオキシスチレン樹脂としては、ポリ（*p*-オキシスチレン）が挙げられる。

酸無水物硬化剤としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、シス-４-シクロヘキセン-１，２-ジカルボン酸無水物および５-（２，５-ジオキソテトラヒドロフリル）-３-メチル-３-シクロヘキセン-１，２-ジカルボン酸無水物が挙げられる。

硬化触媒としては、２-メチルイミダゾール、２-エチル-４-メチルイミダゾール、２-ヘプタデシルイミダゾールおよびベンジルジメチルアミンが挙げられる。

硬化剤の使用量は、その種類に応じて適宜選択すればよい。アミン硬化剤やフェノール硬化剤を用いる場合、該硬化剤中のエポキシ基と硬化反応し得る官能基の合計モル数が、ジエポキシ化合物（１）中のエポキシ基１モルに対して、０．５～１．５モル、好ましくは０．９～１．１モルとなる量が用いられる。

５ 組成物Xは、ジエポキシ化合物（１）、硬化剤および溶媒に加えて、組成物Xを硬化することにより得られる硬化物の所望の性能の低下を招かない限り、他のエポキシ基を有する化合物や各種添加剤を含むことができる。

10 他のエポキシ基を有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、オルソクレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノールジグリシジルエーテル、４，４'-ビス（３，４-エポキシブテン-１-イルオキシ）フェニルベンゾエート、ナフタレンジグリシジルエーテルおよび α -メチルスチルベン-４，４'-ジグリシジルエーテルが挙げられる。

15 添加剤としては、トリフェニルホスフィン、１，８-アザビスクロ〔５．４．０〕-７-ウンデセン、２-フェニルイミダゾール等の硬化促進剤； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤；カーボンブラック等の着色剤；シリコーンオイル、シリコーンゴム等の低応力成分；天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸またはその金属塩、パラフィン等の離型剤；酸化防止剤；溶融破碎シリカ粉末、溶融球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、二次凝集シリカ粉末等のシリカ； α -アルミナまたは遷移アルミナ（ γ -アルミナ、 θ -アルミナ、 δ -アルミナ）等のアルミナ；チタンホワイト；水酸化アルミニウム；タルク；クレイ；マイカ；およびガラス繊維が挙げられる。

20 組成物Xは、組成物Xを硬化することにより得られる硬化物の熱伝導性の向上の観点から、アルミナを含有することが好ましい。組成物Xとしては、ジエポキシ化合物（１）、硬化剤およびアルミナを含む組成物が好ましく、その調製が容易であるという点で、組成物Xは上記した溶媒を含有することが好ましい。

25 組成物Xがアルミナを含有する場合、アルミナの含有量は、ジエポキシ化合物（１）と硬化剤との合計１００重量部に対して、通常７５重量部～９５重量部である。ジエポキシ化合物（１）と硬化剤との合計１００重量部に対して、７５重量部以上のアルミナを含む組成物は、組成物を硬化することにより得られる硬化物の熱伝導性が向上する傾向があり、アルミナの量が、９５重量部以下である組成物は、その成形が容易となる傾向がある。

30 アルミナとして、粉末状のアルミナが好ましく、重量累積粒度分布の微粒子側からの累積体積５０％の粒子径（平均粒子径）をD５０としたとき、D５０が２ μ m以上１００ μ m以下である成分Aと、D５０が１ μ m以上１０ μ m以下である成分Bと、D５０が０．０１ μ m以上５ μ m以下である成分Cとの混合物であるアルミナ粉末がより好ましい。また、成分Aと成分Bと成分Cとの合計１００体積％に占める各成分の割合が、成分Aが５０～９０体積％、成分Bが５～４０体積％、成分Cが１～３０体積％であることが好ましい。
35 このようなアルミナは、例えば、市販されている種々の平均粒子径を有するアルミナ粉末を、適宜混合することにより調製することができる。

また、硬化物に含まれるアルミナの含有割合は、該硬化物 100 体積%に対して、50～80 体積%であることが好ましい。

組成物 X を硬化して得られる硬化物の製造方法としては、組成物 X をそのまま所定温度まで加熱して硬化させる方法、組成物 X を加熱溶融して金型等に注ぎ、該金型をさらに加熱して成形する方法、組成物 X を溶融させ、得られる溶融物を予め加熱された金型に注入し硬化する方法、組成物 X を部分硬化させ、得られる部分硬化物を粉碎し、得られた粉末を金型に充填し、該充填粉末を溶融成形する方法、および、組成物 X を必要に応じて溶媒に溶解し、攪拌しながら部分硬化させ、得られた溶液をキャストした後、溶媒を通風乾燥等で乾燥除去し、必要に応じてプレス機等で圧力をかけながら所定時間加熱する方法が挙げられる。

また、組成物 X を、必要に応じて溶媒で希釈した後、基材に塗布もしくは含浸させた後、得られた基材を加熱して、該基材中のジエポキシ化合物 (1) を半硬化させることにより、プリプレグを製造することもできる。複数のプリプレグを積層してプレス等により加圧および加熱して積層板を得ることができる。

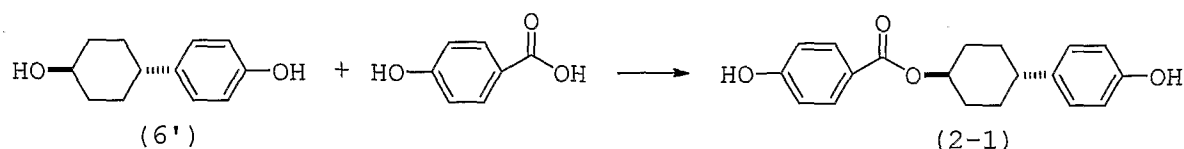
プリプレグに用いられる基材としては、ガラス繊維、炭素繊維等の無機質繊維の織布もしくは不織布、および、ポリエステル等の有機質繊維の織布もしくは不織布が挙げられる。

組成物 X を硬化して得られる硬化物は熱伝導性に優れ、アルミナを含有する組成物 X を硬化して得られる硬化物は、熱伝導性にさらに優れる。

実施例

以下、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例 1



ディーンスターク装置を取り付けた反応容器に、4-ヒドロキシ安息香酸 11.0 g、上記式 (6') で示される化合物 19.9 g、p-トルエンスルホン酸 1.51 g およびクロロベンゼン 220 g を室温 (約 25℃) で加えた。得られた混合物を還流下で、16 時間攪拌することにより、反応を行った。反応の進行に伴って生成した水は、ディーンスターク装置を用いて連続的に反応系外へ除去した。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却した。析出した固体を濾過により取り出し、粗生成物を得た。

冷却装置を取り付けた反応容器に、得られた粗生成物、クロロホルム 700 mL およびエタノール 100 mL を加え、得られた混合物を 55℃ で 1 時間攪拌した。得られた混合

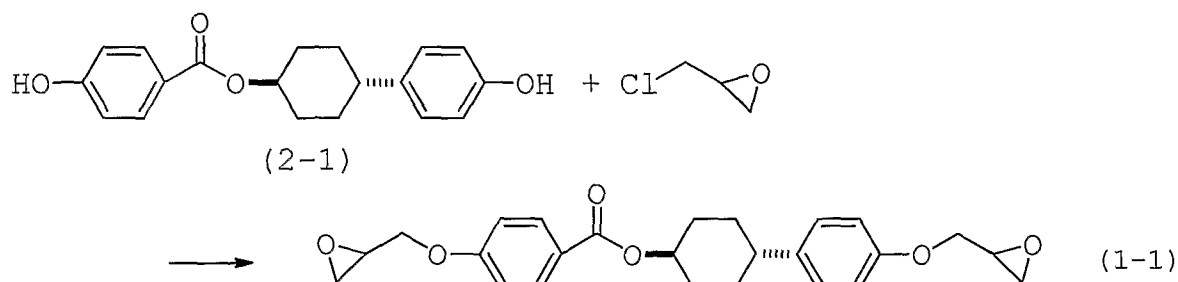
物を室温まで冷却し、さらに5℃で終夜保持した。その後、析出した固体を濾過により取り出し、クロロホルム45 mLで洗浄した後、50℃で4時間減圧乾燥し、上記式(2-1)で示される化合物の薄灰色結晶11.67 gを得た。

得られた結晶を液体クロマトグラフィー分析したところ、クロマトグラフにおける式(2-1)で示される化合物のピークの面積百分率は96.7%であった。該結晶中の式(2-1)で示される化合物の含量を96.7重量%と仮定すると、4-ヒドロキシ安息香酸を基準とする式(2-1)で示される化合物の収率は、45%であった。

¹H-NMRスペクトルデータ (δ: ppm, ジメチルスルホキシド-d₆)

10.30 (s, 1H), 9.13 (s, 1H), 7.82 (d, 2H), 7.05 (d, 2H), 6.85 (d, 2H), 6.68 (d, 2H), 4.87 (m, 1H), 1.28-2.62 (c, 9H)

実施例2



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記実施例1で得られた式(2-1)で示される化合物の結晶11.0 g、テトラブチルアンモニウムブロミド1.70 g、エピクロロヒドリン130 gおよび2-メチルー2-プロパノール85.9 gを室温に加えた。得られた混合物を70℃で22時間攪拌した後、18℃まで冷却した。得られた混合物に、15重量%水酸化ナトリウム水溶液28.2 gを徐々に加えた。得られた混合物を18℃で2時間攪拌した後、0℃まで冷却した。

得られた反応混合物に、イオン交換水275 mLを加え、室温で、クロロホルム825 mLを加えた。得られた混合物を攪拌後、クロロホルム層と水層とに分離した。クロロホルム層をイオン交換水で3回洗浄した後、不溶分を濾過により除去した。得られた濾液を濃縮し、粗生成物を得た。

冷却装置を取り付けた反応容器に、得られた粗生成物、トルエン143 mLおよび2-プロパノール220 mLを加え、得られた混合物を70℃で3時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却し、さらに5℃で終夜保持した。その後、析出した固体を濾過により取り出した。取り出した固体を2-プロパノールで洗浄した後、乾燥し、上記式(1-1)で示される化合物の白色結晶12.51 gを得た。

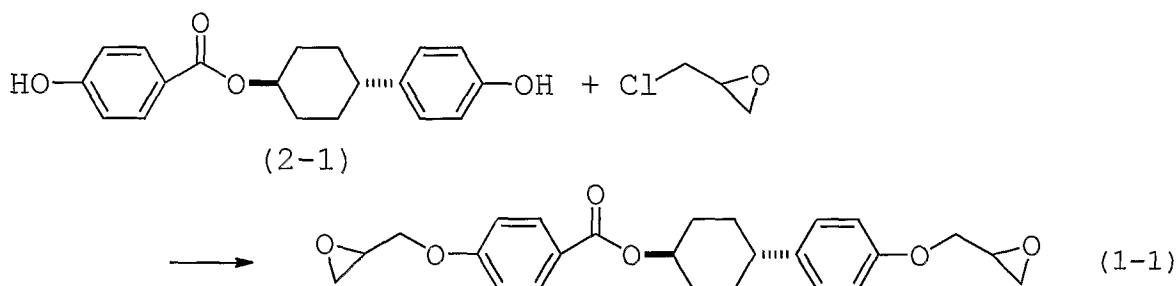
得られた結晶を液体クロマトグラフィーしたところ、クロマトグラフにおける式(1-1)で示される化合物のピークの面積百分率は93.7%であった。該結晶中の式(1-1)

1) で示される化合物の含量を 93.7 重量%と仮定すると、式 (2-1) で示される化合物を基準とする式 (1-1) で示される化合物の収率は、81%であった。

¹H-NMR スペクトルデータ (δ : ppm, CDCl₃)

8.01 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.95 (d, 2H), 6.87 (d, 2H),
 4.99 (m, 1H), 4.31 (dd, 1H), 4.20 (dd, 1H), 3.88-4.
 08 (c, 2H), 3.30-3.45 (c, 2H), 2.84-3.00 (c, 2H), 2.
 70-2.80 (c, 2H), 2.53 (m, 1H), 2.10-2.32 (c, 2H), 1.
 85-2.09 (c, 2H), 1.50-1.80 (c, 4H)

実施例 3



実施例 1 に記載の方法に準じて、式 (2-1) で示される化合物を調製した。得られた式 (2-1) で示される化合物の含量を、液体クロマトグラフィー分析により得られたクロマトグラフにおける式 (2-1) で示される化合物のピークの面積百分率をもとに、96.6 重量%と仮定した。

冷却装置を取り付けた反応容器に、上記で調製した式 (2-1) で示される化合物 2.0 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.62 g およびエピクロロヒドリン 23.7 g を室温で加えた。得られた混合物を 70℃で 5 時間攪拌した後、18℃まで冷却した。得られた混合物に、15 重量%水酸化ナトリウム水溶液 5.12 g を徐々に加えた。得られた混合物を 18℃で 2 時間攪拌した後、0℃まで冷却した。

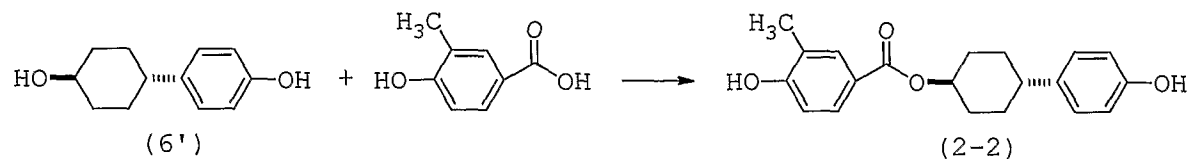
得られた反応混合物に、イオン交換水 50 mL を加え、室温で、クロロホルム 150 mL を加えた。得られた混合物を攪拌後、クロロホルム層と水層とに分離した。クロロホルム層をイオン交換水で 3 回洗浄した後、不溶分を濾過により除去した。得られた濾液を濃縮し、粗生成物を得た。

冷却装置を取り付けた反応容器に、得られた粗生成物、トルエン 25 mL および 2-プロパノール 39 mL を加え、得られた混合物を 70℃で 1 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却し、さらに 5℃で終夜保持した。その後、析出した固体を濾過により取り出した。取り出した固体を 2-プロパノールで洗浄した後、乾燥し、上記式 (1-1) で示される化合物の白色結晶 2.32 g を得た。

得られた結晶を液体クロマトグラフィーしたところ、クロマトグラフにおける式 (1-1) で示される化合物のピークの面積百分率は 95.0%であった。該結晶中の式 (1-

1) で示される化合物の含量を 95.0 重量%と仮定すると、式 (2-1) で示される化合物を基準とする式 (1-1) で示される化合物の収率は、84%であった。

実施例 4



10 ディーンスターク装置を取り付けた反応容器に、4-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸 6.00 g、上記式 (6') で示される化合物 9.10 g、p-トルエンスルホン酸 0.75 g およびキシレン 85 g を室温 (約 25℃) で加えた。得られた混合物を還流下で、2.5 時間攪拌することにより、反応を行った。反応の進行に伴って生成した水は、ディーン

10 スターク装置を用いて連続的に反応系外へ除去した。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却した。析出した固体を濾過により取り出し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をメタノール 200 mL で洗浄した後、50℃で 4 時間減圧乾燥し、上記式 (2-2) で示される化合物の薄灰色結晶 2.01 g を得た。

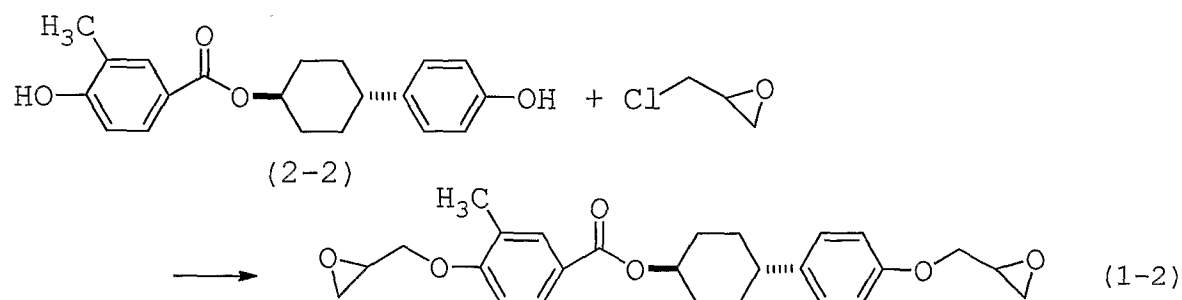
15 得られた結晶を液体クロマトグラフィー分析したところ、クロマトグラフにおける式 (2-2) で示される化合物のピークの面積百分率は 89.6%であった。該結晶中の式 (2-2) で示される化合物の含量を 89.6 重量%と仮定すると、4-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸を基準とする式 (2-2) で示される化合物の収率は、14%であった。

¹H-NMR スペクトルデータ (δ : ppm, ジメチルスルホキシド-d₆)

10.24 (s, 1H), 9.15 (s, 1H), 7.66 (m, 2H), 7.02 (d, 2H), 6.85 (d, 1H), 6.67 (d, 2H), 4.84 (m, 1H), 1.18-2.66 (c, 12H)

20

実施例 5



25 冷却装置を取り付けた反応容器に、前記実施例 4 で得られた式 (2-2) で示される化合物の結晶 0.75 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.22 g、エピクロロヒドリン 8.50 g および 2-メチル-2-プロパノール 5.61 g を室温で加えた。得られ

た混合物を70℃で15時間攪拌した後、18℃まで冷却した。得られた混合物に、15重量%水酸化ナトリウム水溶液1.84gを徐々に加えた。得られた混合物を18℃で6時間攪拌した後、0℃まで冷却した。

得られた反応混合物に、イオン交換水25mLを加え、室温で、クロロホルム75mLを加えた。得られた混合物を攪拌後、クロロホルム層と水層とに分離した。クロロホルム層をイオン交換水で3回洗浄した後、不溶分を濾過により除去した。得られた濾液を濃縮し、粗生成物を得た。

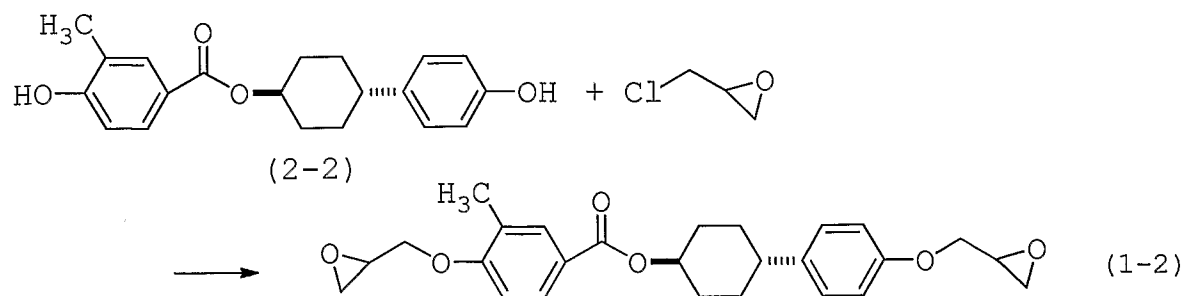
冷却装置を取り付けた反応容器に、得られた粗生成物、トルエン10mLおよび2-プロパノール15mLを加え、得られた混合物を70℃で1時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却した。その後、析出した固体を濾過により取り出した。取り出した固体を2-プロパノールで洗浄した後、乾燥し、上記式(1-2)で示される化合物の白色結晶0.58gを得た。

得られた結晶を液体クロマトグラフィーしたところ、クロマトグラフにおける式(1-2)で示される化合物のピークの面積百分率は94.6%であった。該結晶中の式(1-2)で示される化合物の含量を94.6重量%と仮定すると、式(2-2)で示される化合物を基準とする式(1-2)で示される化合物の収率は、61%であった。

¹H-NMRスペクトルデータ (δ: ppm, CDCl₃)

7.88 (m, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.75-7.00 (c, 3H), 4.99 (m, 1H), 4.32 (dd, 1H), 4.20 (dd, 1H), 3.90-4.08 (c, 2H), 3.30-3.47 (c, 2H), 2.86-3.00 (c, 2H), 2.71-2.85 (c, 2H), 2.53 (m, 1H), 2.12-2.37 (c, 5H), 1.87-2.09 (c, 2H), 1.51-1.78 (c, 4H)

実施例6



実施例4に記載の方法に準じて、式(2-2)で示される化合物を調製した。得られた式(2-2)で示される化合物の含量を、液体クロマトグラフィー分析により得られたクロマトグラフにおける式(2-2)で示される化合物のピークの面積百分率をもとに、94.9重量%と仮定した。

冷却装置を取り付けた反応容器に、上記で調製した式(2-2)で示される化合物26.

0 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 7.70 g およびエピクロロヒドリン 290 g を室温に加えた。得られた混合物を 70℃で6時間攪拌した後、18℃まで冷却した。得られた混合物に、15重量%水酸化ナトリウム水溶液 63.7 g を徐々に加えた。得られた混合物を 18℃で2時間攪拌した後、0℃まで冷却した。

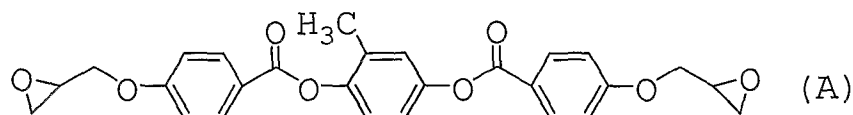
- 5 得られた反応混合物に、イオン交換水 900 mL を加え、室温で、クロロホルム 1950 mL を加えた。得られた混合物を攪拌後、クロロホルム層と水層とに分離した。クロロホルム層をイオン交換水で3回洗浄した後、不溶分を濾過により除去した。得られた濾液を濃縮し、粗生成物を得た。

- 10 冷却装置を取り付けた反応容器に、得られた粗生成物、トルエン 252 mL および 2-プロパノール 419 mL を加え、得られた混合物を 70℃で1時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却し、さらに 5℃で終夜保持した。その後、析出した固体を濾過により取り出した。取り出した固体を 2-プロパノールで洗浄した後、乾燥し、上記式 (1-2) で示される化合物の白色結晶 30.14 g を得た。

- 15 得られた結晶を液体クロマトグラフィーしたところ、クロマトグラフにおける式 (1-2) で示される化合物のピークの面積百分率は 95.0% であった。該結晶中の式 (1-2) で示される化合物の含量を 95.0 重量%と仮定すると、式 (2-2) で示される化合物を基準とする式 (1-2) で示される化合物の収率は、88% であった。

<溶解度の測定>

- 20 実施例 2 で得られた式 (1-1) で示される化合物、実施例 6 で得られた式 (1-2) で示される化合物および下記式 (A)



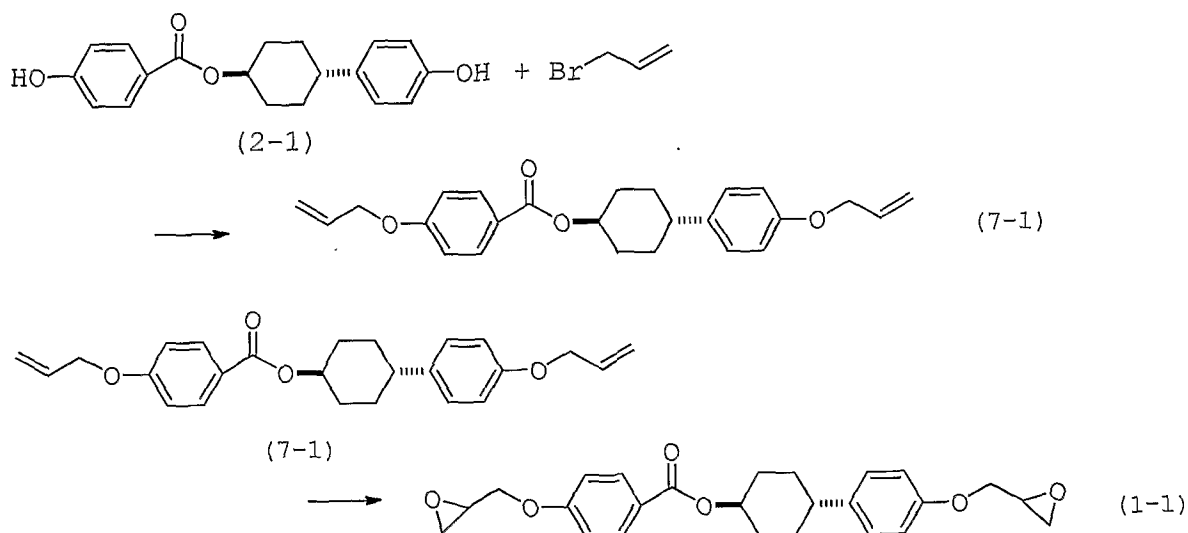
- 25 で示される化合物の、40℃および 65℃におけるメチルイソブチルケトンへの溶解度(化合物 (g) × 100 / [化合物 (g) + メチルイソブチルケトン (g)]、重量%) を求めた。結果を表 1 に示す。

表 1 から、本発明のジエポキシ化合物である、式 (1-1) および式 (1-2) で示される化合物の溶解度は、式 (A) で示される化合物の溶解度よりも 2 倍以上大きいことがわかる。

[表 1]

	溶解度 (重量%)	
	40℃	65℃
式(1-1)で示される化合物	2.36	4.16
式(1-2)で示される化合物	2.01	4.70
式(A)で示される化合物	1.10	2.00

実施例 7



5 実施例 1 で得られた式 (2-1) で示される化合物と炭酸カリウムとアリルブロミドとエタノールを混合し、得られる混合物を所定温度で攪拌することにより、上記式 (7-1) で示される化合物を得ることができる。

10 式 (7-1) で示される化合物、m-クロロ過安息香酸およびクロロホルムを混合し、得られる混合物を所定温度で攪拌することにより、式 (1-1) で示される化合物を得ることができる。

実施例 8

15 式 (1-1) で示される化合物 100 重量部と、硬化剤として 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (和光純薬工業株式会社製) 23 重量部と、溶剤として N, N-ジメチルホルムアミドとを混合し、溶液状の組成物を得た。

得られた組成物を遠心濃縮装置で濃縮し、粉末状の組成物を得た。得られた粉末状の組成物をアルミナパンに充填した。組成物を充填したアルミナパンを、示差走査熱量測定装置 (TA インスツルメンツ社製 DSC Q2000) を用いて加熱し、硬化物を得た (硬

化条件：窒素雰囲気下、140℃で20分加熱した後、180℃まで、1℃/分で加熱し、さらに、200℃で30分加熱)。得られた硬化物を20℃まで冷却した。示差走査熱量測定装置（昇温速度：20℃/分）で、硬化物のガラス転移点を測定したところ、151℃であった。

5

実施例 9

実施例 8 において、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 23 重量部に代えて、1, 5-ジアミノナフタレン（和光純薬工業株式会社製）19 重量部を用いた以外は実施例 8 と同様に実施し、溶液状の組成物を得た。得られた溶液状の組成物を遠心濃縮装置で濃縮し、
10 粉末状の組成物を得た。得られた粉末状の組成物を実施例 8 と同様に加熱し、硬化物を得た。硬化物のガラス転移点は、155℃であった。

実施例 10

実施例 8 において、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 23 重量部に代えて、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（東京化成工業株式会社製）36 重量部を用い、硬化促進剤として 2-フェニルイミダゾール 2.7 重量部をさらに加えた以外は実施例 8 と同様に実施し、溶液状の組成物を得た。得られた溶液状の組成物を遠心濃縮装置で濃縮し、粉末状の組成物を得た。得られた粉末状の組成物を実施例 8 と同様に加熱し、硬化物を得た。硬化物のガラス転移点は、145℃であった。

20

実施例 11

実施例 8 において、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 23 重量部に代えて、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（東京化成工業株式会社製）31 重量部を用い、硬化促進剤として 2-フェニルイミダゾール 2.6 重量部をさらに加えた以外は実施例 8 と同様に実施し、溶液状の組成物を得た。得られた溶液状の組成物を遠心濃縮装置で濃縮し、粉末状の組成物を得た。得られた粉末状の組成物を実施例 8 と同様に加熱し、硬化物を得た。硬化物のガラス転移点は、107℃であった。

実施例 12

実施例 8 において、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 23 重量部に代えて、フェノールノボラック硬化剤「MEH-7851H」（明和化成株式会社製）98 重量部を用い、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン 4.0 重量部をさらに加えた以外は実施例 8 と同様に実施し、溶液状の組成物を得た。得られた溶液状の組成物を遠心濃縮装置で濃縮し、
35 粉末状の組成物を得た。得られた粉末状の組成物を実施例 8 と同様に加熱し、硬化物を得た。硬化物のガラス転移点は、82℃であった。

実施例 1 3

実施例 8 において、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 23 重量部に代えて、ジシア
ンジアミド（和光純薬工業株式会社製）10 重量部を用い、硬化促進剤として 2-フェニ
ルイミダゾール 2, 2 重量部をさらに加えた以外は実施例 8 と同様に実施し、溶液状の組
成物を得た。得られた溶液状の組成物を遠心濃縮装置で濃縮し、粉末状の組成物を得た。
得られた粉末状の組成物を実施例 8 と同様に加熱し、硬化物を得た。硬化物のガラス転移
点は、168℃であった。

実施例 1 4

式（1-1）で示される化合物 100 重量部と、硬化剤として 1, 5-ジアミノナフタ
レン（和光純薬工業株式会社製）19 重量部と、アルミナ粉末 1094 重量部（住友化学
株式会社製 α -アルミナ粉末；平均粒子径（D50）が $18\mu\text{m}$ であるアルミナ粉末 A1
と、平均粒子径（D50）が $3\mu\text{m}$ であるアルミナ粉末 B1 と、平均粒子径（D50）が
0.4 μm であるアルミナ粉末 C1 とを、重量比（アルミナ粉末 A1 / アルミナ粉末 B1
/ アルミナ粉末 C1）= 810 / 153 / 131、体積比（アルミナ粉末 A1 / アルミナ
粉末 B1 / アルミナ粉末 C1）= 74 / 14 / 12 で混合することにより調製）と、溶剤
としてメチルイソブチルケトン 380 重量部と N, N-ジメチルホルムアミド 70 重量部
とを混合し、溶液状の組成物を調製した。

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、アプリケーションで、調製した組成
物を 350 μm の厚みになるよう塗布した。組成物が塗布された PET フィルムを 1 時間
室温で乾燥し、さらに 140℃で 8 分間乾燥した後、PET フィルムを剥がし、シートを
得た。得られたシートを厚さ 40 μm のアルミ箔で挟み、真空プレス成形（プレス温度：1
40℃、真空度：1 kPa、プレス圧：6 MPa、処理時間：20 分）を行った。その後、
プレス温度を 180℃まで 40 分かけて昇温した。アルミ箔を剥がし、344 μm の厚み
を有するシート状の硬化物を得た。NETZSCH 製キセノンフラッシュアナライザー
nanoflash LFA447 型により、該硬化物の熱伝導率を測定したところ、1
0.0 W / (m · K) であった。

式（1-1）で示される化合物と 1, 5-ジアミノナフタレンとを含み、アルミナ粉末
を含まない組成物を硬化させることにより得られる硬化物の密度を 1.2 g / cm³、ア
ルミナ粉末の密度を 3.97 g / cm³ として、得られた硬化物中のアルミナ粉末の含有
割合を算出したところ、該硬化物中のアルミナ粉末の含有割合は、74 体積%であった。

実施例 1 5

式（1-1）で示される化合物 100 重量部と、硬化剤として 1, 5-ジアミノナフタ
レン（和光純薬工業株式会社製）19 重量部と、溶剤としてメチルイソブチルケトン 38

0重量部と、N，N－ジメチルホルムアミド70重量部とを混合することにより、溶液状の組成物を得ることができる。得られる組成物を、厚さ0.2mmのガラス繊維織布に含浸した後、加熱乾燥することにより、プリプレグを得ることができる。得られるプリプレグ4枚を重ね、温度175℃、圧力4MPaの条件で90分間プレス成形することにより、積層板を得ることができる。

実施例16

式(1-2)で示される化合物100重量部と、硬化剤として1,5-ジアミノナフタレン(和光純薬工業株式会社製)18重量部と、アルミナ粉末1089重量部(住友化学株式会社製 α -アルミナ粉末;平均粒子径(D50)が18 μ mであるアルミナ粉末A1と、平均粒子径(D50)が3 μ mであるアルミナ粉末B1と、平均粒子径(D50)が0.4 μ mであるアルミナ粉末C1とを、重量比(アルミナ粉末A1/アルミナ粉末B1/アルミナ粉末C1)=806/152/131、体積比(アルミナ粉末A1/アルミナ粉末B1/アルミナ粉末C1)=74/14/12で混合することにより調製)と、溶剤としてメチルイソブチルケトン320重量部とN，N－ジメチルホルムアミド60重量部とを混合し、溶液状の組成物を調製した。

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、アプリケーションで、調製した組成物を350 μ mの厚みになるよう塗布した。組成物が塗布されたPETフィルムを、実施例14と同様にして真空プレス成形し、304 μ mの厚みを有するシート状の硬化物を得た。実施例14と同様にして、得られた硬化物の熱伝導率を測定したところ、9.4W/(m·K)であった。得られた硬化物中のアルミナ粉末の含有割合は、74体積%であった。

実施例17

式(1-1)で示される化合物100重量部と、硬化剤として1,5-ジアミノナフタレン(和光純薬工業株式会社製)19重量部と、アルミナ粉末579重量部(住友化学株式会社製 α -アルミナ粉末;平均粒子径(D50)が18 μ mであるアルミナ粉末)と、溶剤としてメチルイソブチルケトン210重量部とN，N－ジメチルホルムアミド60重量部とを混合し、溶液状の組成物を調製した。

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、アプリケーションで調製した組成物を350 μ mの厚みになるよう塗布した。組成物が塗布されたPETフィルムを、実施例14と同様にして真空プレス成形し、344 μ mの厚みを有するシート状の硬化物を得た。実施例14と同様にして、得られた硬化物の熱伝導率を測定したところ、4.7W/(m·K)であった。

式(1-1)で示される化合物と1,5-ジアミノナフタレンとを含み、アルミナ粉末を含まない組成物を硬化させることにより得られる硬化物の密度を1.2g/cm³、ア

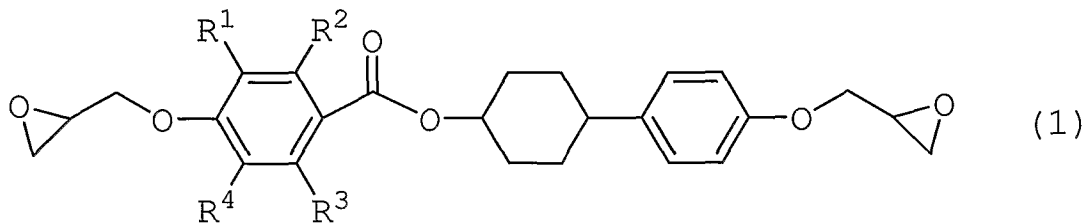
ルミナ粉末の密度を 3.97 g/cm^3 として、得られた硬化物中のアルミナ粉末の含有割合を算出したところ、該硬化物中のアルミナ粉末の含有割合は、60体積%であった。

産業上の利用可能性

- 5 本発明のジエポキシ化合物は、メチルイソブチルケトンへの溶解性に優れる。該ジエポキシ化合物を含む組成物を硬化して得られる硬化物は、高い熱伝導性を有する。

請 求 の 範 囲

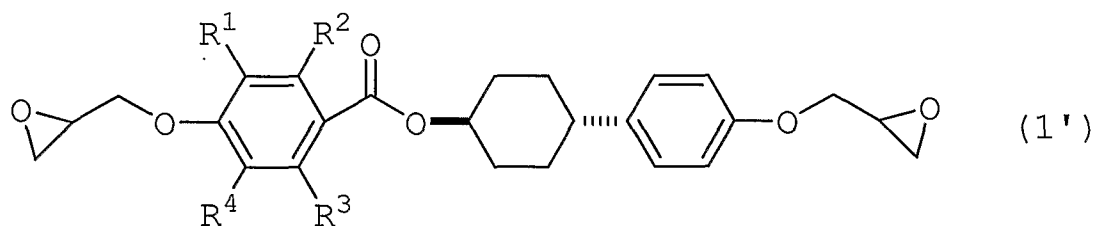
1. 式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表わす。)

で示されるジエポキシ化合物。

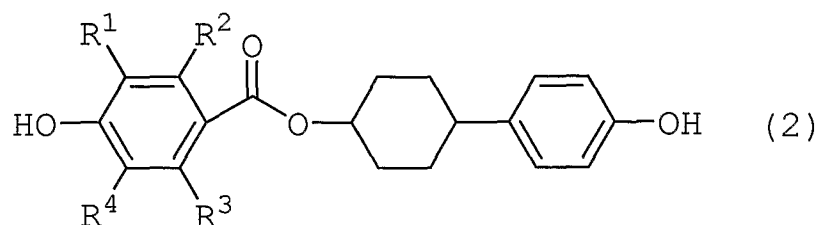
2. 式 (1) で示される化合物が、式 (1')



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

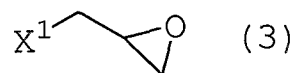
で示される化合物である請求項 1 に記載のジエポキシ化合物。

3. 式 (2)



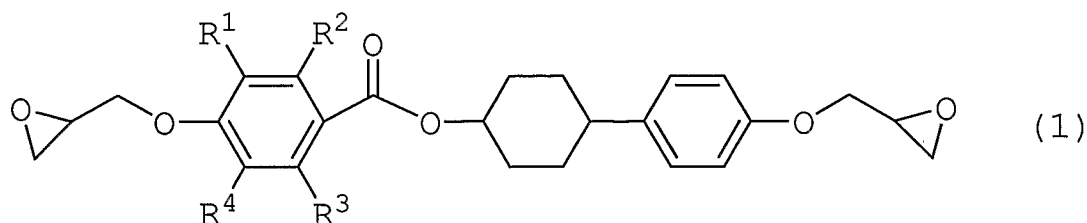
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表わす。)

で示されるジヒドロキシ化合物と式 (3)



(式中、 X^1 はハロゲン原子を表わす。)

で示されるエピハロヒドリンとを、アンモニウム塩および無機塩基の存在下に反応させることを特徴とする式 (1)



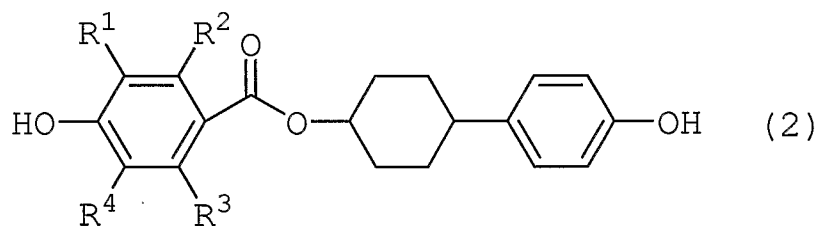
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

で示されるジエポキシ化合物の製造方法。

4. 式(2)で示されるジヒドロキシ化合物と式(3)で示されるエピハロヒドリンとアンモニウム塩とを混合することにより反応を行い、得られた混合物と無機塩基とを混合することにより、さらに反応を実施する請求項3に記載の製造方法。

5. 無機塩基が、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである請求項3または4に記載の製造方法。

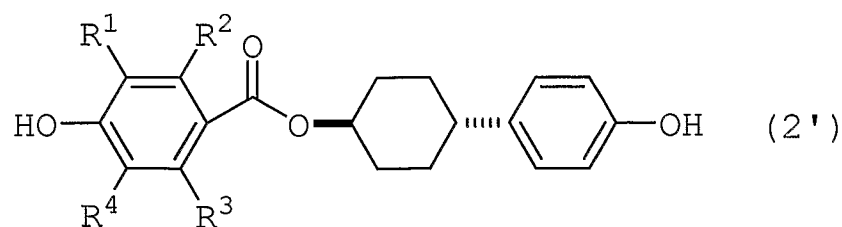
6. 式(2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

で示されるジヒドロキシ化合物。

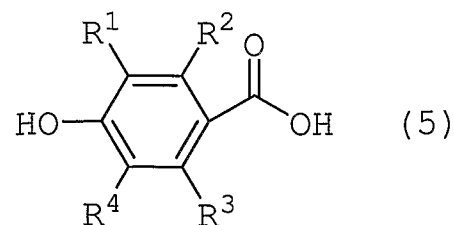
7. 式(2)で示される化合物が、式(2')



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

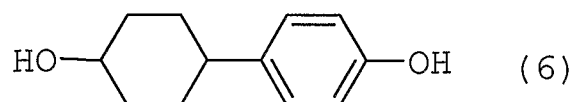
で示される化合物である請求項6に記載のジヒドロキシ化合物。

8. 式(5)

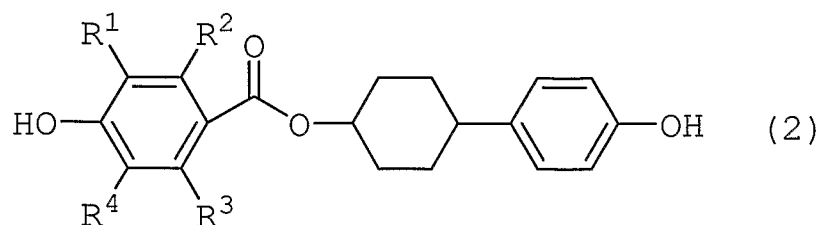


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表わす。)

で示される化合物と式 (6)



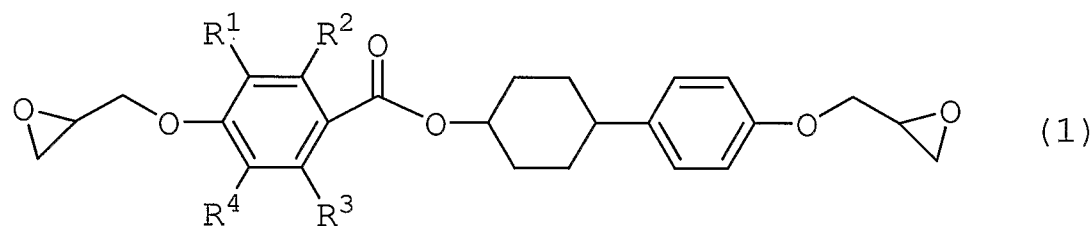
5 で示される化合物とを、酸の存在下に反応させることを特徴とする式 (2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。)

で示されるジヒドロキシ化合物の製造方法。

9. 式 (1)



10 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表わす。)

で示されるジエポキシ化合物および硬化剤を含む組成物。

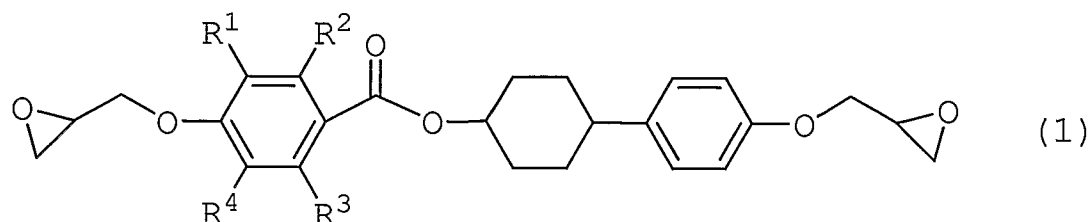
10. 硬化剤が、アミン硬化剤、フェノール硬化剤および酸無水物硬化剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤である請求項 9 に記載の組成物。

11. アミン硬化剤が、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、1, 5-ジアミノナフタレンおよび p-フェニレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 10 に記載の組成物。

12. 請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の組成物を硬化することにより得られる硬化物。

13. 請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の組成物を基材に塗布または含浸した後、半硬化して得られるプリプレグ。

14. 式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を表わす。)

で示されるジエポキシ化合物、硬化剤およびアルミナを含む組成物。

5 15. 式 (1) で示されるジエポキシ化合物と硬化剤との合計 100 重量部に
対して、アルミナ 75 重量部～95 重量部を含む請求項 14 に記載の組成物。

16. アルミナが、D50 (累積体積 50% の粒子径) が $2\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$
以下である成分 A と、D50 が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である成分 B と、D50 が 0.
01 μm 以上 $5\mu\text{m}$ 以下である成分 C との混合物であり、成分 A と成分 B と成分 C との合
10 計 100 体積% に占める各成分の割合が、成分 A が 50～90 体積%、成分 B が 5～40
体積%、成分 C が 1～30 体積% である請求項 14 または 15 に記載の組成物。

17. 請求項 14～16 のいずれかに記載の組成物を硬化することにより得
られる硬化物。

18. 硬化物に含まれるアルミナの含有割合が、50～80 体積% である請求
15 項 17 に記載の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D303/30(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/84(2006.01)i,
C07D301/28(2006.01)i, C08G59/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D301/00-303/48, C07C1/00-409/44, C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93/14078 A1 (AKZO N.V.), 22 July 1993 (22.07.1993), & US 5182394 A	1-18
A	US 2005/0224753 A1 (James Christopher Matayabas JR.), 13 October 2005 (13.10.2005), & US 2008/0237897 A1	1-18
A	JP 2005-206814 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), & WO 2005/061473 A1 & EP 1698625 A1 & US 2007/0184280 A1	1-18

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 September, 2010 (15.09.10)

Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-527570 A (Rolic AG.), 25 December 2001 (25.12.2001), & WO 1998/052905 A1 & EP 983225 A1 & US 6395351 B1	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D303/30(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/84(2006.01)i, C07D301/28(2006.01)i, C08G59/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D301/00-303/48, C07C1/00-409/44, C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C Aplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 93/14078 A1 (AKZO N.V.) 1993.07.22, & US 5182394 A	1-18
A	US 2005/0224753 A1 (James Christopher Matayabas JR.) 2005.10.13, & US 2008/0237897 A1	1-18
A	JP 2005-206814 A (住友化学株式会社) 2005.08.04, & WO 2005/061473 A1 & EP 1698625 A1 & US 2007/0184280 A1	1-18

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 5 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中西 聡

4 P

3 6 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-527570 A (ロリク アーゲー) 2001. 12. 25, WO 1998/052905 A1 & EP 983225 A1 & US 6395351 B1	1-18