

(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
2010 年 10 月 21 日(21.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/119960 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 69/75 (2006.01) C08G 59/34 (2006.01)
C07D 301/12 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C07D 303/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056869
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 16 日(16.04.2010)
- (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 2009-100638 2009 年 4 月 17 日(17.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
化 薬 株 式 会 社 (NIPPONKAYAKU
KABUSHIKIKAI) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千
代田区富士見 1 丁目 1 番 2 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): 中西 政隆
(NAKANISHI, Masataka). 窪木 健一 (KUBOKI,
Kenichi). 宮川 直房 (MIYAGAWA, Naofusa). 川田
義浩 (KAWADA, Yoshihiro). 佐々木 智江 (SASA-
KI, Chie). 青木 静 (AOKI, Shizuka). 鈴木 瑞観
(SUZUKI, Zuikan). 鎗田 正人 (YARITA, Masato).
小柳 敬夫 (KOYANAGI, Hiroo).
- (74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO, Teruo); 〒1050003 東
京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門

イーストビルディング 8 階 信栄特許事務所
Tokyo (JP).

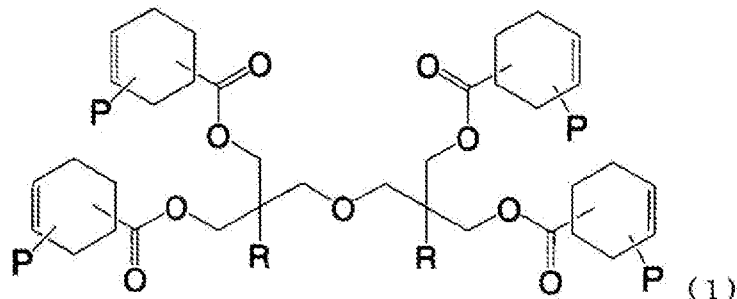
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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
(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: OLEFIN RESIN, EPOXY RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND MATERIAL RESULTING FROM
CURING SAME

(54) 発明の名称: オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物



(57) Abstract: Provided is a new alicyclic epoxy resin that is highly curable and, when cured, is highly transparent and has excel-
lent heat- and light-resistance. Said alicyclic epoxy resin is obtained by epoxidizing the starting material thereof, which is an
olefin resin represented by formula (1). (In the formula, the multiple instances of R and P each independently represent either hy-
drogen atoms or C₁₋₁₅ alkyl groups.)

(57) 要約: 本発明の目的は、硬化性に優れるとともに、耐熱性や耐光性にも優れた透明性の高い硬化物を
与える新規な脂環エポキシ樹脂を提供することにある。 本発明の脂環式エポキシ樹脂は、下記式(1)
(式中、複数存在する R、P はそれぞれ独立して存在し、水素原子、もしくは炭素数 1~15 のアルキル
基を表す。)で表されるオレフィン樹脂を原料とし、これをエポキシ化することにより得られる。

WO 2010/119960 A1

明 細 書

発明の名称：

オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は新規なエポキシ樹脂及びその原料となるオレフィン樹脂、並びに該エポキシ樹脂を用いた電気電子材料用途に好適な硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料、レジストなどの幅広い分野に利用されている。近年、特に半導体関連材料の分野においてはカメラ付き携帯電話、超薄型の液晶やプラズマＴＶ、軽量ノート型パソコンなど軽・薄・短・小がキーワードとなるような電子機器があふれ、これによりエポキシ樹脂に代表されるパッケージ材料にも非常に高い特性が求められてきている。特に先端パッケージはその構造が複雑になり、液状封止でなくては封止が困難な物が増加している。例えばEnhanced BGAのようなキャビティエダウンタイプの構造になっているものは部分封止を行う必要があり、トランスファ成型では対応できない。このようなことから高機能な液状エポキシ樹脂の開発が求められている。

またコンポジット材、車の車体や船舶の構造材として、近年、その製造法の簡便さからRTM（Resin Transfer Molding）が使用されている。このような組成物においてはカーボンファイバー等への含浸のされやすさから低粘度のエポキシ樹脂が望まれている。

[0003] また、オプトエレクトロニクス関連分野、特に近年の高度情報化に伴い、膨大な情報を円滑に伝送および処理するために、従来の電気配線による信号伝送に替わり、光信号を生かした技術が開発されている。中でも、光導波路

、青色LEDおよび光半導体等の光学部品の分野においては、透明性に優れた樹脂材料の開発が望まれている。これらの要求に対し、脂環式のエポキシ樹脂が注目されている。

[0004] 脂環式エポキシ樹脂はグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂と比較し、電気絶縁性や透明性といった面で優れており、透明封止材料等に種々使用されている。しかしながら、この脂環式エポキシ樹脂は上記の優れた点を有する半面、硬化物が硬く、靱性が劣るという問題が残り、この欠点を改良すべく検討が進められている（特許文献1、2）。

[0005] また、特に液状の樹脂組成物において硬化剤として酸無水物を用いる場合、室温で液状であること、取り扱いが容易であること等の理由から、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロ無水フタル酸等から選ばれるカルボン酸無水物やこれらの混合物が用いられている。しかし、これらのカルボン酸無水物は低分子量の化合物が多いため、エポキシ樹脂の硬化剤として特に開放系で熱硬化する際に用いた場合に、これらカルボン酸無水物が揮発しやすいことが問題となっていた。エポキシ樹脂の熱硬化の際にカルボン酸無水物が大気中に揮発すると、大気への有害物質の放出による環境汚染、人体への悪影響のみならず、生産ラインの汚染、硬化物中に所定量のカルボン酸無水物（硬化剤）が存在しないことに起因するエポキシ樹脂組成物の硬化不良等を引き起こす原因となる（特許文献3、特許文献4）。このような問題に対応するため、硬化に要する時間が短いエポキシ樹脂組成物が求められている。

[0006] また、本発明のエポキシ樹脂の構造は特許文献5において公開されている。具体的には、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸エチルとジトリメチロールプロパンのエステル交換反応により、製造している。

しかしながら、本製法により得られるエポキシ樹脂は、4官能のエポキシ樹脂の純度が低く、例えば同文献の段落0032に記載される例8においては4官能のテトラエポキシ体の純度は42.5%となっており、残りはトリエポキシ体や、ジエポキシ体、モノエポキシ体であり、アルコール構造が残

存する純度の悪いものである。

また、本反応は高温での反応であるため、エポキシ同士の重合反応も起こることから粘度の高い樹脂となってしまう、作業性に問題が生じる場合もある。

また、前述のアルコール構造の残存は、例えば酸無水物での硬化であれば、一液化した際に酸無水物との反応が室温レベルで起こってしまい、貯蔵安定性がすこぶるわるくなるという問題が生じる。また架橋密度も低くなり、硬化物性に影響を及ぼすことから好ましくない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開2006-52187号公報
特許文献2：日本国特開2007-510772号公報
特許文献3：日本国特開2003-277473号公報
特許文献4：日本国特開2008-53529号公報
特許文献5：日本国特開平5-170753号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、硬化性に優れるとともに、耐熱性や耐光性にも優れた透明性の高い硬化物を与える新規なエポキシ樹脂を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

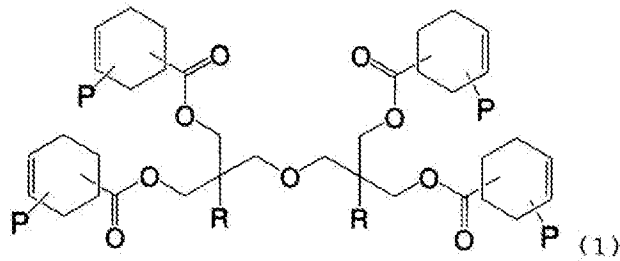
すなわち本発明は

(1)

下記式(1)

[0010]

[化1]



[0011] (式中、複数存在する R、P はそれぞれ独立して存在し、水素原子、もしくは炭素数 1 ～ 15 のアルキル基を表す。)

で表されることを特徴とするオレフィン樹脂、

(2)

前項 (1) に記載のオレフィン樹脂を酸化することにより得られることを特徴とするエポキシ樹脂、

(3)

過酸化水素または過酸を用いてエポキシ化されたことを特徴とする前項 (2) に記載のエポキシ樹脂、

(4)

前項 (2) または (3) に記載のエポキシ樹脂と、硬化剤および／または硬化触媒とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物、

(5)

前項 (4) に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物、

に関する。

発明の効果

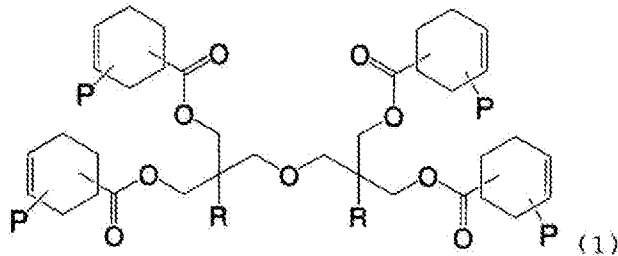
[0012] 本発明のオレフィン樹脂は、耐熱性や耐光性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂（本発明のエポキシ樹脂）の原料となる。本発明のエポキシ樹脂を含む本発明の硬化性樹脂組成物は硬化性に優れ、環境への影響も少ない。本発明のエポキシ樹脂を含む本発明の硬化性樹脂組成物は電気・電子材料、成型材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト等の広範囲の用途に有

用である。また、本発明のエポキシ樹脂は芳香環を有さないことから透明性に優れるため、光学材料に極めて有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明のオレフィン樹脂は、下記式（１）

[0014] [化2]

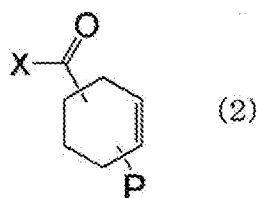


[0015] （式中、複数存在する R、P はそれぞれ独立して存在し、水素原子、もしくは炭素数 1 ～ 15 のアルキル基を表す。）

で表される。

[0016] 前記式（１）で表されるオレフィン樹脂はシクロヘキセンカルボン酸誘導体とジトリメチロールアルカン類との反応によって得られる。シクロヘキセンカルボン酸誘導体としては、下記式（２）

[0017] [化3]



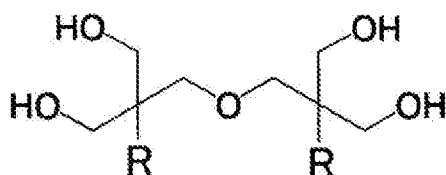
[0018] （式中、P は水素原子、もしくは炭素数 1 ～ 15 のアルキル基を表す。また X はヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、ハロゲン原子を表す。）

で表される化合物で、具体的にはシクロヘキセンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸メチル、シクロヘキセンカルボン酸エチル、シクロヘキセンカルボン酸プロピル、シクロヘキセンカルボン酸ブチル、シクロヘキセンカルボン酸ヘキシル、（シクロヘキセニルメチル）シクロヘキセンカルボキシレ

ート、シクロヘキセンカルボン酸オクチル、シクロヘキセンカルボン酸クロライド、シクロヘキセンカルボン酸ブロマイド、メチルシクロヘキセンカルボン酸、メチルシクロヘキセンカルボン酸メチル、メチルシクロヘキセンカルボン酸エチル、メチルシクロヘキセンカルボン酸プロピル、（メチルシクロヘキセニルメチル）メチルシクロヘキセンカルボキシレート、メチルシクロヘキセンカルボン酸クロライド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0019] また、本発明におけるジトリメチロールアルカン類は、下記式

[化4]



[0020] （式中、Rは水素原子、もしくは炭素数1～15のアルキル基を表す。）

で表される化合物である。具体的には、例えば、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールブタン、ジトリメチロールペンタン、ジトリメチロールヘキサン、ジトリメチロールヘプタン、ジトリメチロールオクタン等が挙げられる。このような化合物の製造方法としては、末端にホルミル基を有する炭素数1～15の化合物に対し、ホルムアルデヒド（もしくはパラホルムアルデヒド、メタホルムアルデヒド等）を反応させることで、得ることができる。（例えば、参考特許文献としては、日本国特開2005-023067号公報、日本国特開2003-335717号公報、日本国特開平09-268150号公報、日本国特開2002-047224号公報などが挙げられる。）

[0021] シクロヘキセンカルボン酸誘導体とジトリメチロールアルカン類との反応としては一般のエステル化方法が適応できる。具体的には一般のエステル化反応が適応でき、酸触媒を使用したFischer esterification、塩基性条件下での酸ハライド、アルコールの反応、各種縮合剤を利

用した縮合反応などが挙げられる（ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY Part B: Reaction and Synthesis p135、145-147、151など）。また、具体的な事例としては、アルコールとカルボン酸類とのエステル化反応（Tetrahedron vol. 36 p. 2409（1980）、Tetrahedron Letter p. 4475（1980））、さらにはカルボン酸エステルのエステル交換反応（日本国特開2006-052187号公報）を利用することによっても製造できる。

[0022] このようにして合成される前記式（1）のオレフィン樹脂の好ましい構造としては、前記式（1）においてPが水素原子、炭素数1～15のアルキル基であり、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基のいずれかである。特に、置換基Pがオレフィンに結合する場合、その反応性を向上させるために、オレフィンに結合するPは水素原子、メチル基のいずれかが好ましく、より好ましくは水素原子である。置換基Rは、炭素数1～15のアルキル基であり、好ましくは2～10である。

具体的に好ましい置換基Rとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられるが、特にエチル基、プロピル基、ブチル基が好ましく、より好ましくはエチル基である。

[0023] またこのようにして得られたオレフィン樹脂は少なくともその主成分は4官能のオレフィンを有するテトラシクロヘキセン体であり、その純度は80面積%（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー 以下、GPC）以上であることが好ましく、より好ましくは90面積%以上、特に好ましくは95面積%以上である。

その純度が80面積%未満である場合、後のエポキシ化工程で加水分解されやすい等の問題が生じる他、得られるエポキシ樹脂をエポキシ樹脂組成物とした際、特に酸無水物等の硬化剤と一液化すると、常温レベルで酸無水物とエポキシ樹脂に残存する水酸基が反応することが影響し、貯蔵安定性が悪くなるなどの問題が生じるため好ましくない。

尚、本発明のオレフィン樹脂におけるGPCの測定条件は下記の通りとした。カラムは、Shodex SYSTEM-21カラム（KF-803L、KF-802.5（×2本）、KF-802）、連結溶離液はテトラヒドロフラン、流速は1ml/min、カラム温度は40℃、また検出はRIで行い、検量線はShodex製標準ポリスチレンを使用した。

[0024] 前記式（1）に示す、本発明のオレフィン樹脂は酸化することで本発明のエポキシ樹脂とすることができる。酸化の手法としては過酢酸等の過酸で酸化する方法、過酸化水素水で酸化する方法、空気（酸素）で酸化する方法などが挙げられるが、これらに限らない。

過酸によるエポキシ化の手法としては具体的には日本国特開2006-52187号公報に記載の手法などが挙げられる。使用できる過酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、安息香酸、m-クロロ安息香酸、フタル酸などの有機酸およびそれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、過酸化水素と反応して有機過酸を生成する効率、反応温度、操作の簡便性、経済性などの観点からは、ギ酸、酢酸、無水フタル酸を使用するのが好ましく、特に反応操作の簡便性の観点から、ギ酸または酢酸を使用するのがより好ましい。

過酸化水素水によるエポキシ化の手法においては種々の手法が適応できるが、具体的には、日本国特開昭59-108793号公報、日本国特開昭62-234550号公報、日本国特開平5-213919号公報、日本国特開平11-349579号公報、特公平1-33471号公報、日本国特開2001-17864号公報、日本国特公平3-57102号公報等に挙げられるような手法が適応できる。

[0025] 以下、本発明のエポキシ樹脂を得るのに特に好ましい方法を例示する。

まず、本発明のオレフィン樹脂、ポリ酸類及び4級アンモニウム塩を、有機物と過酸化水素水のエマルジョン状態の下で反応させる。

[0026] 本発明で使用するポリ酸類は、ポリ酸構造を有する化合物であれば特に制限はないが、タングステンまたはモリブデンを含むポリ酸類が好ましく、タ

ングステンを含むポリ酸類が更に好ましく、タングステン酸塩類が特に好ましい。

具体的なポリ酸およびポリ酸塩としては、タングステン酸、12-タングスト燐酸、12-タングストホウ酸、18-タングスト燐酸および12-タングストケイ酸等から選ばれるタングステン系の酸、モリブデン酸およびリンモリブデン酸等から選ばれるモリブデン系の酸、ならびにそれらの塩等が挙げられる。

これらの塩のカウンターカチオンとしては、4級アンモニウムイオン、アルカリ土類金属イオン、アルカリ金属イオンなどが挙げられる。

[0027] 具体的にはテトラメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリエチルアンモニウムイオン、トリデカニルメチルアンモニウムイオン、ジラウリルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、トリアルキルメチル（オクチル基とデカニル基の混合タイプ）アンモニウムイオン、トリヘキサデシルメチルアンモニウムイオン、トリメチルステアリルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリブチルアンモニウムイオン、トリカプリルメチルアンモニウムイオン、ジセチルジメチルアンモニウムイオンなどの4級アンモニウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属イオンなどが挙げられるがこれらに限定されない。中でも特に好ましいカウンターカチオンとしてナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンが挙げられる。

[0028] ポリ酸類の使用量としては本発明のオレフィン1モル（官能基当量）に対し、金属元素換算（タングステン酸ならタングステン原子、モリブデン酸ならモリブデン原子のモル数）で0.5～20ミリモル、好ましくは1.0～20ミリモル、さらに好ましくは2.5～15ミリモルである。

[0029] 反応に使用する4級アンモニウム塩としては、総炭素数が10以上、より好ましくは25～55の4級アンモニウム塩が好ましく使用でき、特にその

アルキル鎖が全て脂肪族鎖であるものが好ましい。

具体的にはトリデカニルメチルアンモニウム塩、ジラウリルジメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、トリアルキルメチル（アルキル基がオクチル基である化合物とデカニル基である化合物の混合タイプ）アンモニウム塩、トリヘキサデシルメチルアンモニウム塩、トリメチルステアリルアンモニウム塩、テトラペンチルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリブチルアンモニウム塩、ジセチルジメチルアンモニウム塩、トリセチルメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウム塩などが挙げられるがこれらに限定されない。

[0030] またこれら塩のアニオン種に特に限定はなく、具体的にはハロゲン化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、アセテートイオン、炭酸イオン、等が挙げられるが、これらに限定されない。

炭素数が100を上回ると疎水性が強くなりすぎて、4級アンモニウム塩の有機層への溶解性が悪くなる場合がある。炭素数が10未満であると親水性が強くなり、同様に4級アンモニウム塩の有機層への相溶性が悪くなり、好ましくない。

[0031] 4級アンモニウム塩の使用量は使用するポリ酸類（好ましくはタングステン酸類）の価数により決めることが望ましく、ポリ酸類の価数倍の0.01～10倍当量が好ましい。より好ましくは0.05～6.0倍当量であり、さらに好ましくは0.05～4.5倍当量である。

例えば、タングステン酸であれば H_2WO_4 で2価であるので、タングステン酸1モルに対し、4級アンモニウム塩は0.02～20モルの範囲が好ましい。またタングストリン酸であれば3価であるので、同様に0.03～30モル、ケイタングステン酸であれば4価であるので0.04～40モルが好ましい。

4級アンモニウム塩の使用量が、ポリ酸類の価数倍の0.01倍当量よりも低い場合、エポキシ化反応が進行しづらい（場合によっては反応の進行が早くなる）、また、副生成物ができやすいという問題が生じる。10倍当量

よりも多い場合、後処理が大変であるばかりか、反応を抑制する働きがあり、好ましくない。

[0032] 反応に際して、緩衝液を使用することが好ましい。緩衝液としてはいずれも用いることができるが、本反応においては燐酸塩水溶液を用いるのが好ましい。そのpHとしてはpH4～10の間に調整されたものが好ましく、より好ましくはpH5～9である。pH4未満の場合、エポキシ基の加水分解反応および重合反応が進行しやすくなる。またpH10を超える場合、反応が極度に遅くなり、反応時間が長すぎるという問題が生じる。

特に本発明においては触媒であるポリ酸類を溶解した際に、pH5～9の間になるように調整されることが好ましい。

[0033] 緩衝液の使用方法は、例えば好ましい緩衝液である燐酸－燐酸塩水溶液の場合は過酸化水素に対し、0.1～10モル%当量の燐酸（あるいは燐酸二水素ナトリウム等の燐酸塩）を使用し、塩基性化合物（たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等）でpH調整を行うという方法が挙げられる。ここでpHは過酸化水素を添加した際に前述のpHになるように添加することが好ましい。また、燐酸二水素ナトリウム、燐酸水素二ナトリウムなどを用いて調整することも可能である。好ましい燐酸塩の濃度は0.1～60重量%、好ましくは1～45重量%である。

[0034] また、本反応においては緩衝液を使用せず、pH調整無しに、燐酸水素二ナトリウム、燐酸二水素ナトリウム、燐酸ナトリウムあるいはトリポリ燐酸ナトリウム（またはその水和物）等の燐酸塩を直接添加しても構わない。工程の簡略化、という意味合いではpH調整のわずらわしさが無く、直接の添加が特に好ましい。この場合の燐酸塩の使用量は、過酸化水素に対し、通常0.1～5モル%当量、好ましくは0.2～4モル%当量、より好ましくは、0.3～3モル%当量である。この際、過酸化水素に対し、5モル%当量を超えるとpH調整が必要となり、0.1モル%当量未満の場合、生成したエポキシ樹脂の加水分解物が進行しやすくなる、あるいは反応が遅くなるな

どの弊害が生じる。

- [0035] 本反応は過酸化水素を用いてエポキシ化を行う。本反応に使用する過酸化水素としては、その取扱いの簡便さから過酸化水素濃度が10～40重量%の濃度である水溶液が好ましい。濃度が40重量%を超える場合、取扱いが難しくなる他、生成したエポキシ樹脂の分解反応も進行しやすくなることから好ましくない。
- [0036] 本反応は有機溶剤を使用する。使用する有機溶剤の量としては、反応基質であるオレフィン樹脂1に対し、重量比で0.3～10であり、好ましくは0.3～5.0、より好ましくは0.5～2.5である。重量比で10を超える場合、反応の進行が極度に遅くなることから好ましくない。使用できる有機溶剤の具体的な例としてはヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等のアルカン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類が挙げられる。また、場合によっては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、アノン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、蟻酸メチルなどのエステル化合物、アセトニトリル等のニトリル化合物なども使用可能である。特に好ましい溶剤としてはヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等のアルカン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物である。
- [0037] 具体的な反応操作方法としては、例えばバッチ式の反応釜で反応を行う際は、オレフィン樹脂、過酸化水素（水溶液）、ポリ酸類（触媒）、緩衝液、4級アンモニウム塩及び有機溶剤を加え、二層で攪拌する。攪拌速度に特に指定は無い。過酸化水素の添加時に発熱する場合が多いことから、各成分を添加した後に過酸化水素を徐々に添加する方法でも構わない。
- [0038] この際、緩衝液（もしくは水と燐酸塩）、ポリ酸類を加えpH調整を行った後、4級アンモニウム塩、有機溶剤およびオレフィン化合物を加え、二層で攪拌したところに、過酸化水素を滴下するという手法を用いる。

あるいは水、有機溶剤およびオレフィン化合物を攪拌している中に、ポリ酸類、燐酸（あるいは燐酸塩類）を加え、pH調整を行った後、4級アンモニウム塩を添加し、二層で攪拌したところに、過酸化水素を滴下するという手法を用いるという方法でも構わない。

[0039] 反応温度は特に限定されないが0～90℃が好ましく、さらに好ましくは0～75℃、特に15～60℃が好ましい。反応温度が高すぎる場合、加水分解反応が進行しやすく、反応温度が低いと反応速度が極端に遅くなる。

[0040] また反応時間は反応温度、触媒量等にもよるが、工業生産という観点から、長時間の反応は多大なエネルギーを消費することになるため好ましくはない。好ましい範囲としては1～48時間、好ましくは3～36時間、さらに好ましくは4～24時間である。

[0041] 反応終了後、過剰な過酸化水素のクエンチ処理を行う。クエンチ処理は、塩基性化合物を使用して行なうことが好ましい。また、還元剤と塩基性化合物を併用することも好ましい。好ましい処理方法としては塩基性化合物でpH6～10に中和調整後、還元剤を用い、残存する過酸化水素をクエンチする方法が挙げられる。pHが6未満の場合、過剰の過酸化水素を還元する際の発熱が大きく、分解物を生じる可能性がある。

[0042] 還元剤としては亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドラジン、シュウ酸、ビタミンCなどが挙げられる。還元剤の使用量としては過剰分の過酸化水素もモル数に対し、通常0.01～20倍モル、より好ましくは0.05～10倍モル、さらに好ましくは0.05～3倍モルである。

これらは水溶液として加えることが好ましく、その濃度は0.5～30重量%が好ましい。

[0043] 塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウムなどのリン酸塩、イオン交換樹脂、アルミナ等の塩基性固体が挙げられる。

その使用量としては水、あるいは有機溶剤（例えば、トルエン、キシレン

等の芳香族炭化水素、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類等の各種溶剤)に溶解するものであれば、その使用量は過剰分の過酸化水素のモル数に対し、通常0.01~20倍モル、より好ましくは0.05~10倍モル、さらに好ましくは0.05~3倍モルである。これらは水、あるいは前述の有機溶剤の溶液として添加しても単体で添加しても構わない。

[0044] 水や有機溶剤に溶解しない固体塩基を使用する場合、系中に残存する過酸化水素の量に対し、重量比で1~1000倍の量を使用することが好ましい。より好ましくは10~500倍、さらに好ましくは10~300倍である。水や有機溶剤に溶解しない固体塩基を使用する場合は、後に記載する水層と有機層の分離の後、処理を行っても構わない。

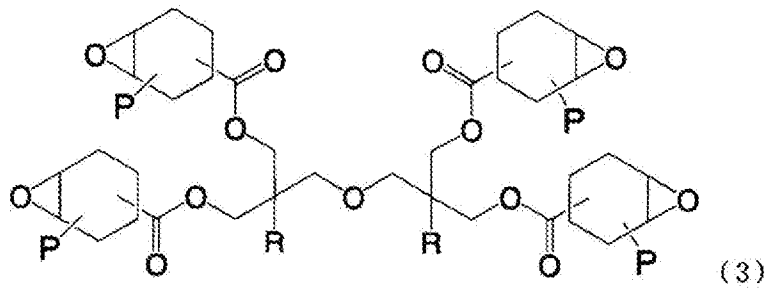
[0045] 過酸化水素のクエンチ後（もしくはクエンチを行う前に）、この時点で有機層と水層が分離しない場合、もしくは有機溶剤を使用せずに反応を行なった場合には、前述の有機溶剤を添加して操作を行い、水層より反応生成物の抽出を行う。この際使用する有機溶剤は、原料オレフィン樹脂に対して重量比で0.5~10倍、好ましくは0.5~5倍である。この操作を必要に応じて数回繰り返した後に有機層を分離し、必要に応じて該有機層を水洗して精製する。

[0046] 得られた有機層は必要に応じてイオン交換樹脂や金属酸化物（特に、シリカゲルやアルミナなどが好ましい）、活性炭（中でも特に薬品賦活活性炭が好ましい）、複合金属塩（中でも特に塩基性複合金属塩が好ましい）、粘土鉱物（中でも特にモンモリロナイトなど層状粘度鉱物が好ましい）等により、不純物を除去し、さらに水洗及びろ過等を行った後、溶剤を留去し、目的とするエポキシ樹脂を得る。

[0047] このようにして得られるエポキシ樹脂は式（3）

[0048]

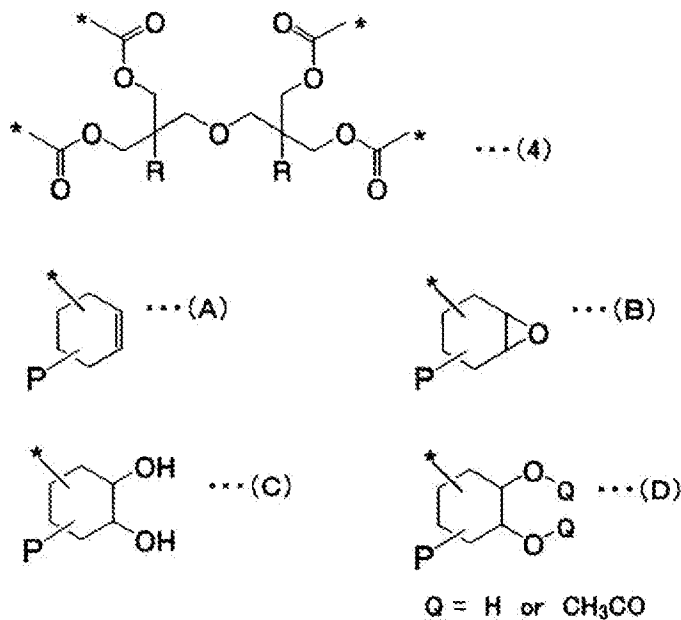
[化5]



[0049] (式中、複数存在するR、Pはそれぞれ独立して存在し、水素原子、もしくは炭素数1～15のアルキル基を表す。)

で表される分子を主成分とするが、式(4)

[0050] [化6]



[0051] (式中、(A)～(D)の組み合わせはどのような組み合わせでも構わない。R、Pは式(3)におけるのと同じ意味を表す。)

に示すような各種の構造の化合物が混在する。また、反応条件によっては、原料由来のモノメチロール体、ジメチロール体等のアルコール構造を有する化合物、エポキシ基同士の重合した高分子量体やその他副反応物が生成する。

本発明のエポキシ樹脂は、式(3)で表される構造を主成分として有し、

その純度はGPC測定において好ましくは80面積%以上であり、より好ましくは90面積%以上、さらに好ましくは95面積%以上である。

尚、本発明のエポキシ樹脂におけるGPCの測定条件は下記の通りとした。カラムは、Shodex SYSTEM-21カラム（KF-803L、KF-802.5（×2本）、KF-802）、連結溶離液はテトラヒドロフラン、流速は1ml/min、カラム温度は40℃、また検出はRIで行い、検量線はShodex製標準ポリスチレンを使用した。

[0052] 得られた本発明のエポキシ樹脂は、例えばエポキシアクリレートおよびその誘導体、オキサゾリドン系化合物もしくは環状カーボネート化合物等の各種樹脂原料として使用できる。

[0053] 以下、本発明のエポキシ樹脂を含む本発明の硬化性樹脂組成物について記載する。

本発明の硬化性樹脂組成物は本発明のエポキシ樹脂を必須成分として含有する。本発明の硬化性樹脂組成物においては、硬化剤による熱硬化（硬化性樹脂組成物A）と酸を硬化触媒とするカチオン硬化（硬化性樹脂組成物B）の二種の方法が適応できる。

[0054] 硬化性樹脂組成物Aと硬化性樹脂組成物Bにおいて本発明のエポキシ樹脂は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30質量%以上が好ましく、特に40質量%以上が好ましい。ただし、本発明のエポキシ樹脂を硬化性樹脂組成物の改質剤として使用する場合は、1～30質量%の割合で添加しても構わない。

[0055] 本発明のエポキシ樹脂と併用し得る他のエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、チオジフェノール、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'

ーテトラメチルー[1, 1'ービフェニル]ー4, 4'ージオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリスー(4ーヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2ーテトラキス(4ーヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、pーヒドロキシベンズアルデヒド、oーヒドロキシベンズアルデヒド、pーヒドロキシアセトフェノン、oーヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4'ービス(クロルメチル)ー1, 1'ービフェニル、4, 4'ービス(メトキシメチル)ー1, 1'ービフェニル、1, 4ービス(クロルメチル)ベンゼン又は1, 4ービス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類並びにアルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、シルセスキオキサン系のエポキシ樹脂(鎖状、環状、ラダー状、あるいはそれら少なくとも2種以上の混合構造のシロキサン構造にグリシジル基および／またはエポキシシクロヘキサン構造を有するエポキシ樹脂)等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0056] 特に本発明の硬化性樹脂組成物を光学用途に用いる場合、本発明のエポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂やシルセスキオキサン構造のエポキシ樹脂とを併用して用いることが好ましい。特に脂環式エポキシ樹脂の場合、骨格にエポキシシクロヘキサン構造を有する化合物が好ましく、シクロヘキセン構造を有する化合物の酸化反応により得られるエポキシ樹脂が特に好ましい。

シクロヘキセン構造を有する化合物としては、シクロヘキセンカルボン酸とアルコール類とのエステル化反応あるいはシクロヘキセンメタノールとカルボン酸類とのエステル化反応(Tetrahedron vol. 36 p. 2409 (1980)、Tetrahedron Letter p. 4475 (1980)等に記載の手法)、あるいはシクロヘキセンア

ルデヒドのティシェンコ反応（日本国特開２００３－１７００５９号公報、日本国特開２００４－２６２８７１号公報等に記載の手法）、さらにはシクロヘキセンカルボン酸エステルのエステル交換反応（日本国特開２００６－０５２１８７号公報等に記載の手法）によって製造できる化合物が挙げられる。

アルコール類としては、アルコール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されないがエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールなどのジオール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、２－ヒドロキシメチル－１，４－ブタンジオールなどのトリオール類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などが挙げられる。またカルボン酸類としてはシュウ酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれに限らない。

[0057] さらに上記以外のシクロヘキセン構造を有する化合物として、シクロヘキセンアルデヒド誘導体と、アルコール体とのアセタール反応によるアセタール化合物が挙げられる。反応手法としては一般のアセタール化反応を応用すれば製造でき、例えば、反応媒体にトルエン、キシレンなどの溶媒を用いて共沸脱水しながら反応を行う方法（米国特許第２９４５００８号公報）、濃塩酸に多価アルコールを溶解した後アルデヒド類を徐々に添加しながら反応を行う方法（日本国特開昭４８－９６５９０号公報）、反応媒体に水を用いる方法（米国特許第３０９２６４０号公報）、反応媒体に有機溶媒を用いる方法（日本国特開平７－２１５９７９号公報）、固体酸触媒を用いる方法（日本国特開２００７－２３０９９２号公報）等が開示されている。構造の安定性から環状アセタール構造が好ましい。

これらエポキシ樹脂の具体例としては、ＥＲＬ－４２２１、ＵＶＲ－６１０５、ＥＲＬ－４２９９（全て商品名、いずれもダウ・ケミカル製）、セロ

キサイド2021P、エポリードGT401、EHPE3150、EHPE3150CE（全て商品名、いずれもダイセル化学工業製）及びジシクロペンタジエンジエポキシドなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない（参考文献：総説エポキシ樹脂 基礎編Ⅰ p76－85）。

これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0058] 以下それぞれの硬化性樹脂組成物について言及する。

硬化性樹脂組成物A（硬化剤による熱硬化）

本発明の硬化性樹脂組成物Aが含有する硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。用いる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂などの含窒素化合物（アミン、アミド化合物）；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサ-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物、などの酸無水物；各種アルコール、カルビノール変性シリコーン、と前述の酸無水物との付加反応により得られるカルボン酸樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール）。

ル、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシアセトフェノン、*o*-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4'-ビス（クロロメチル）-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス（メトキシメチル）-1, 1'-ビフェニル、1, 4'-ビス（クロロメチル）ベンゼン又は1, 4'-ビス（メトキシメチル）ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、テルペンとフェノール類の縮合物などのポリフェノール類；イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体の化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

本発明においては特に前述の酸無水物系化合物、カルボン酸系化合物に代表される、酸無水物構造及び／またはカルボン酸構造を有する化合物が好ましい。

[0059] 本発明の硬化性樹脂組成物Aにおける硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7～1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

[0060] 本発明の硬化性樹脂組成物Aにおいては、硬化剤とともに硬化促進剤（硬化触媒）を併用しても差し支えない。用い得る硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール及び2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-（ジメチルアミノメチル）フェノールや1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラブチルアンモニウム塩、トリイソプロピルメチルアンモニウム塩、トリメチルデカニルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ヘキサデシルトリメチ

ルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩、トリフェニルベンジルフオスフォニウム塩、トリフェニルエチルフオスフォニウム塩、テトラブチルフオスフォニウム塩などの4級フオスフォニウム塩（4級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。）、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂100に対して0.01～5.0重量部が必要に応じ用いられる。

[0061] 本発明の硬化性樹脂組成物Aは、リン含有化合物を難燃性付与成分として含有することもできる。リン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2,6-ジキシリレニルホスフェート、1,3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1,4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）及び4,4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）等のリン酸エステル類；9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドや10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類；エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ樹脂、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ樹脂が好ましく、1,3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1,4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4,4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）またはリン含有エポキシ樹脂が特に好ましい。リン含有化合物の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物A中のエポキシ樹脂成分の総量に対して0.6倍以下が好ましい。0.6倍を超える場合には硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす懸念がある。

[0062] さらに本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じて酸化防止剤を添加

しても構わない。使用できる酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。酸化防止剤の使用量は、本発明の硬化性樹脂組成物中Aの樹脂成分に対して100重量部に対して、通常0.008～1重量部、好ましくは0.01～0.5重量部である。

[0063] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。フェノール系酸化防止剤の具体例として、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、等のモノフェノール類；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ビス(3, 5-ジ-*t*

ーブチルー4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル) カルシウム等のビスフェノール類; 1, 1, 3-トリス(2-メチルー4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチルー2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチルー4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチルー4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類が例示される。

[0064] イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリルー3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチルー3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリルー3, 3'-チオジプロピオネート等が例示される。

[0065] リン系酸化防止剤の具体例として、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ(2, 4-ジ-*t*-ブチルー4-メチルフェニル)ホスファイト、ビス[2-*t*-ブチルー6-メチルー4-{2-(オクタデシルオキシカルボニル)エチル}フェニル]ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類; 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10

ーオキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類などが例示される。

[0066] これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で利用できるが、2種以上を組み合わせ併用しても構わない。特に本発明においてはリン系の酸化防止剤が好ましい。

[0067] さらに本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じて光安定剤を添加しても構わない。

光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤、特にHALS等が好適である。HALSとしては特に限定されるものではないが、代表的なものとしては、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) [[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、等が挙げられる。HALSは1種のみが用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

[0068] さらに本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じてバインダー樹脂を添加することが出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタ

ール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシNBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、本発明の硬化性樹脂組成物A中の樹脂成分100重量部に対して通常0.05～50重量部、好ましくは0.05～20重量部が必要に応じて用いられる。

[0069] 本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じて無機充填剤を添加することができる。無機充填剤としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物中Aにおいて95質量%以下を占める量が用いられる。更に本発明の硬化性樹脂組成物Aには、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸カルシウム、カルボン酸亜鉛（2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミスチリン酸亜鉛）やリン酸エステル亜鉛（オクチルリン酸亜鉛、ステアリルリン酸亜鉛等）等の亜鉛化合物、界面活性剤、染料、顔料、紫外線吸収剤等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。

[0070] 本発明の硬化性樹脂組成物Aを光半導体封止剤に使用する場合、必要に応じて、蛍光体を添加することができる。蛍光体は、例えば、青色LED素子から発せられた青色光の一部を吸収し、波長変換された黄色光を発することにより、白色光を形成する作用を有するものである。蛍光体を、硬化性樹脂組成物に予め分散させておいてから、光半導体を封止する。蛍光体としては特に制限がなく、従来公知の蛍光体を使用することができ、例えば、希土類元素のアルミン酸塩、チオ没食子酸塩、オルトケイ酸塩等が例示される。よ

り具体的には、YAG蛍光体、TAG蛍光体、オルトシリケート蛍光体、チオガレート蛍光体、硫化物蛍光体等の蛍光体が挙げられ、 $YAlO_3:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_4Al_2O_9:Ce$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $(SrEu)O \cdot Al_2O_3$ などが例示される。係る蛍光体の粒径としては、この分野で公知の粒径のものが使用されるが、平均粒径としては、 $1 \sim 250 \mu m$ 、特に $2 \sim 50 \mu m$ が好ましい。これらの蛍光体を使用する場合、その添加量は、樹脂成分に対して100重量部に対して、 $1 \sim 80$ 重量部、好ましくは、 $5 \sim 60$ 重量部が好ましい。

[0071] 本発明の硬化性樹脂組成物Aは、前記各成分を均一に混合することにより得られる。本発明の硬化性樹脂組成物Aは、従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤並びに必要により硬化促進剤、リン含有化合物、バインダー樹脂、無機充填材及び配合剤とを、必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合して硬化性樹脂組成物を得、その硬化性樹脂組成物をポットイング、溶融後（液状の場合は溶融無しに）注型あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに $80 \sim 200^\circ C$ で $2 \sim 10$ 時間加熱することにより本発明の硬化物を得ることができる。

[0072] また本発明の硬化性樹脂組成物Aを必要に応じてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させ、硬化性樹脂組成物ワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維及び紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物Aの硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物と該溶剤Aの混合物中で通常 $10 \sim 70$ 質量%、好ましくは $15 \sim 70$ 質量%を占める量を用いる。また液状組成物であれば、そのまま例えば、RTM方式でカーボン繊維を含有するエポキシ樹脂硬化物を得ることもできる。

[0073] また本発明の硬化性樹脂組成物Aをフィルム又はシート形状で用いた場合、Bステージにおけるフレキシビリティ特性等に優れるという特性を有する。このようなフィルム又はシート形状の樹脂組成物は、本発明の硬化性樹脂組成物Aを前記硬化性樹脂組成物ワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、Bステージ化を行うことにより得られる。このフィルム又はシート状の樹脂組成物は多層基板などにおける接着剤（層間絶縁層）として使用することが出来る。

[0074] 硬化性樹脂組成物B（酸性硬化触媒によるカチオン硬化）

酸性硬化触媒を用いて硬化させる本発明の硬化性樹脂組成物Bは、酸性硬化触媒として光重合開始剤あるいは熱重合開始剤を含有する。さらに、希釈剤、重合性モノマー、重合性オリゴマー、重合開始補助剤、光増感剤等の各種公知の化合物、材料等を含有していてもよい。また、所望に応じて無機充填材、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤等、各種公知の添加剤を含有してもよい。

[0075] 酸性硬化触媒としてはカチオン重合開始剤が好ましく、光カチオン重合開始剤が特に好ましい。カチオン重合開始剤としてはヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩を有するものが挙げられ、これらは単独または2種以上で使用することができる。

活性エネルギー線カチオン重合開始剤の例は、金属フルオロホウ素錯塩および三フッ化ホウ素錯化合物（米国特許第3379653号）、ビス（ペルフルアルキルスルホニル）メタン金属塩（米国特許第3586616号）、アリールジアゾニウム化合物（米国特許第3708296号）、V I a族元素の芳香族オニウム塩（米国特許第4058400号）、V a族元素の芳香族オニウム塩（米国特許第4069055号）、I I I a～V a族元素のジカルボニルキレート（米国特許第4068091号）、チオピリリウム塩（米国特許第4139655号）、 MF_6^- 陰イオンの形のV I b族元素（米国特許第4161478号；Mはリン、アンチモンおよび砒素から選択される。）、アリールスルホニウム錯塩（米国特許第4231951号）、芳香族

ヨードニウム錯塩および芳香族スルホニウム錯塩（米国特許第4256828号）、およびビス〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロ金属塩（Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry、第2巻、1789項（1984年））である。その他、鉄化合物の混合配位子金属塩およびシラノール-アルミニウム錯体も使用することが可能である。

また、具体例としては、「アデカオプトマーSP150」、「アデカオプトマーSP170」（いずれも旭電化工業社製）、「UVE-1014」（ゼネラルエレクトロニクス社製）、「CD-1012」（サートマー社製）、「RP-2074」（ローディア社製）等が挙げられる。

該カチオン重合開始剤の使用量は、エポキシ樹脂成分100重量部に対して、好ましくは、0.01～50重量部であり、より好ましくは、0.1～10重量部である。

[0076] 本発明の硬化性樹脂組成物Bには、カチオン重合開始剤に併用して1種または2種以上の重合開始補助剤、および必要に応じて光増感剤を使用することが出来る。

重合開始補助剤の具体例としては、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノールプロパン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン

等の重合開始剤が挙げられる。重合開始剤等の重合開始補助剤の使用量は、光ラジカル重合可能な樹脂成分 100 質量部に対して 0.01～30 質量部、好ましくは 0.1～10 質量部である。

[0077] また、光増感剤の具体例としては、アントラセン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、アクリジン オレンジ、アクリジン イエロー、ホスフィンR、ベンゾフラビン、セトフラビンT、ペリレン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。光増感剤の使用量は、エポキシ樹脂成分 100 質量部に対して 0.01～30 質量部、好ましくは 0.1～10 質量部である。

[0078] 更に、本発明の硬化性樹脂組成物Bには、必要に応じて無機充填剤やシランカップリング材、離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂の種々の配合剤を添加することができる。具体的な例としては前述の通りである。

[0079] 本発明の硬化性樹脂組成物Bは、各成分を均一に混合することにより得られる。また本発明の硬化性樹脂組成物Bをポリエチレングリコールモノエチルエーテルやシクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等の有機溶剤に均一に溶解させた後、乾燥により溶剤を除去して使用することも可能である。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物Bと該溶剤の混合物中で通常 10～70 質量%、好ましくは 15～70 質量%である。

本発明の硬化性樹脂組成物Bは、加熱及び／または紫外線照射により硬化できる（例えば、参考文献：総説エポキシ樹脂 第1巻 基礎編Ⅰ p82～84）が、その際の熱量及び／または紫外線照射量は硬化性樹脂組成物Bの組成に依存して異なるため、それぞれの組成に合わせて硬化条件が決定される。基本的には、硬化物が使用目的において必要とされる強度を発現できる硬化条件であれば良い。通常、これらエポキシ樹脂系組成物は光照射のみ

で完全に硬化させることが難しいため、耐熱性が求められる用途においては照射後に加熱により完全に反応を終了させる必要がある。また、光硬化の際の照射光を細部まで透過させることが必要なため、本発明のエポキシ樹脂および硬化性樹脂組成物Bにおいては透明性の高い化合物および組成物が望まれる。

[0080] 照射後に加熱を行なう場合は、通常の硬化性樹脂組成物Bの硬化温度域で行なうことができる。例えば常温～150℃で30分間～7日間の範囲が好適である。硬化性樹脂組成物Bの配合により変化するが、特に高い温度域であればあるほど照射後の硬化促進に効果があり、短時間の熱処理で効果がある。また、低温であればあるほど長時間の熱処理を要する。このような熱アフターキュアすることで、エージング処理になるという効果も出る。

[0081] また、これら硬化性樹脂組成物Bを硬化させて得られる硬化物の形状も用途に応じて種々とりうるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、バルク状などの形状とすることができる。成形する方法は適応する部位、部材によって異なるが、例えば、キャスト法、注型法、スクリーン印刷法、スピンコート法、スプレー法、転写法、ディスペンサー方式などが挙げられるが、これらに限定されず所望の形状を得るために適当な方法を採用すればよい。成型型には研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を用いることができる。また、成型型と硬化性樹脂組成物Bとの離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を用いることができる。

[0082] 例えばカチオン硬化性のレジストに使用する際には、まず、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルやシクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等の有機溶剤に溶解させた硬化性樹脂組成物Bを、銅張積層板やセラミック基板、ガラス基板等の基板上にスクリーン印刷、スピンコート法などの手

法によって5～160 μ mの膜厚で塗布し、塗膜を60～110℃で予備乾燥させる。得られた基板上の硬化性樹脂組成物Bに所望のパターンの描かれたネガフィルムを通して紫外線（例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、レーザー光等）を照射し、次いで、70～120℃で露光後ベーク処理を行う。その後ポリエチレングリコールモノエチルエーテル等の溶剤で未露光部分を溶解除去（現像）し、さらに必要があれば紫外線の照射及び／または加熱（例えば100～200℃で0.5～3時間）によって十分な硬化を行うことで硬化物を得る。このようにしてプリント配線板を得ることも可能である。尚、前述の方法はネガ型レジストの場合であるが、本発明の硬化性樹脂組成物Bはポジ型レジストとして用いることも可能である。

[0083] 本発明の硬化性樹脂組成物Aおよび硬化性樹脂組成物Bを硬化してなる硬化物は光学部品材料をはじめ各種用途に使用できる。光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線及びレーザーなどの光が、その材料中を通過する用途に用いる材料一般を示す。より具体的には、ランプタイプ、SMDタイプ等のLED用封止材の他、表示体関連分野では、液晶ディスプレイの基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤及び偏光子保護フィルムをはじめとする液晶用フィルムなどが、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP（プラズマディスプレイ）の封止材、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料及び接着剤などが、LED表示装置に使用されるLEDのモールド材、LEDの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料及び接着剤などが、プラズマアドレス液晶（PALC）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤及び偏光子保護フィルムなどが、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料及び接着剤などが、フィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガ

ラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料及び接着剤などが挙げられる。光記録分野では、VD（ビデオディスク）、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD（相変化ディスク）及び光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止材及び接着剤などが挙げられる。

- [0084] 光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー及び受光センサー部などが、ビデオカメラの撮影レンズ、及びファインダーなどが、プロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止材、及び接着剤などが、光センシング機器のレンズ用材料、封止材、接着剤及びフィルムなどが挙げられる。光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止材及び接着剤などが、光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルール、封止材及び接着剤などが、光受動部品や光回路部品ではレンズ、導波路、LEDの封止材、CCDの封止材及び接着剤などが、光電子集積回路（OEIC）周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材及び接着剤などが挙げられる。光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなどが、工業用途のセンサー類及び表示・標識類などが、通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーなどが挙げられる。半導体集積回路周辺材料では、LSIや超LSI材料用のマイクロソグラフィ用のレジスト材料などが挙げられる。自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーハーネス、燃料ホース、自動車ランプ及びガラス代替品などが、鉄道車両用の複層ガラスなどが、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーハーネス及び耐蝕コートなどが挙げられる。建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品及び太陽電池周辺材料などが

挙げられる。農業用では、ハウス被覆用フィルムなどが挙げられる。次世代の光・電子機能有機材料としては、有機ＥＬ素子周辺材料、有機フォトリソラクティブ素子、光－光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材及び接着剤などが挙げられる。

[0085] 封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、ＩＣ及びＬＳＩなどに用いられるポッティング、ディッピング及びトランスファーマールド封止、ＩＣやＬＳＩ類のＣＯＢ、ＣＯＦ及びＴＡＢなどに用いられるポッティング封止、フリップチップなどに用いられるアンダーフィル、ＢＧＡやＣＳＰなどのＩＣパッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィル）などを挙げることができる。

[0086] 光学用材料の他の用途としては、硬化性樹脂組成物Ａまたは硬化性樹脂組成物Ｂが使用される一般の用途が挙げられ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、ＦＲＰ等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤及び他の樹脂等への添加剤等が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物Ａまたは硬化性樹脂組成物Ｂを他樹脂への添加剤として用いる場合には、例えば、封止材あるいは基板用のシアネート樹脂組成物へ硬化剤として用いる場合や、レジスト用硬化剤としてアクリル酸エステル系樹脂等に用いる場合が挙げられる。接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用及び電子材料用が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤及びアンダーフィル等の半導体用接着剤、ＢＧＡ補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ＡＣＦ）及び異方性導電性ペースト（ＡＣＰ）等の実装用接着剤等が挙げられる。

実施例

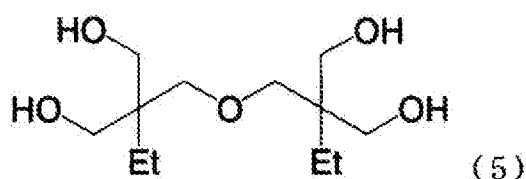
[0087] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また実施例において、エポキシ当量はＪＩＳ Ｋ－７２３６、

粘度は25℃においてE型粘度計を使用して測定を行った。またガスクロマトグラフィー（以下、「GC」という）における分析条件は分離カラムにHP5-MS（0.25mm I.D. x 15m, 膜厚0.25μm）を用いて、カラムオープン温度を初期温度100℃に設定し、毎分15℃の速度で昇温させ300℃で90分間保持した。またヘリウムをキャリアガスとした。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という）の測定においては以下の通りである。カラムは、Shodex SYSTEM-21カラム（KF-803L、KF-802.5（×2本）、KF-802）、連結溶離液はテトラヒドロフラン、流速は1ml/min、カラム温度は40℃、また検出はRIで行い、検量線はShodex製標準ポリスチレンを使用した。

[0088] 実施例1

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置、ディーンスターク管を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらトルエン150部、下記式（5）

[0089] [化7]



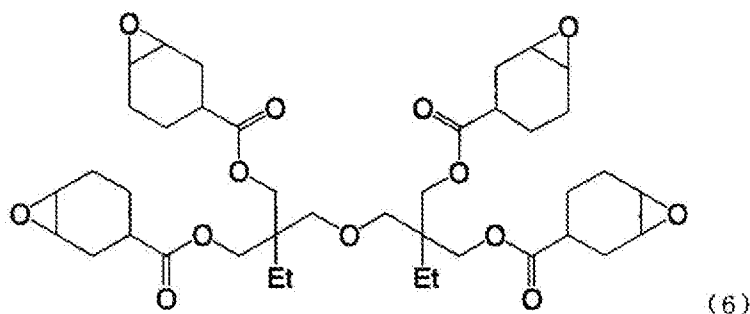
[0090] （パーストープ製 ジトリメチロールプロパン 製品名 Di-TMP）62.6部、3-シクロヘキセンカルボン酸126部、パラトルエンスルホン酸2部を加え、加熱還流下で10時間、水を除きながら反応を行った。反応終了後、10%炭酸水素ナトリウム水溶液50部で2回水洗、さらに得られた有機層を水50部で2回水洗した後、ロータリーエバポレータで有機溶剤を濃縮することで本発明のオレフィン樹脂（D-1）が165部得られた。形状は液状であり、ガスクロマトグラフィーによる純度は92%、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分析の結果、96%の純度である事を確認した。

[0091] 実施例 2

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら水 15 部、12-タングストリン酸 0.95 部、磷酸水素二ナトリウム 0.78 部、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムアセテート 2.7 部（ライオンアクゾ製 50%ヘキサン溶液、アカード 2HT アセテート）を加え、タングステン酸系触媒を生成させた後、トルエン 90 部、実施例 1 で得られたオレフィン樹脂 D-1 を 85 部加え、この混合溶液を 50℃ に昇温し、激しく攪拌しながら、35 重量%過酸化水素水 55 部を加え、そのまま 50℃ で 13 時間攪拌した。GC にて反応の進行を確認したところ、反応終了後の基質のコンバージョンは >99% であり、原料ピークは消失していた。

ついで 1 重量%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、20 重量%チオ硫酸ナトリウム水溶液 25 部を加え 30 分攪拌を行い、静置した。2 層に分離した有機層を取り出し、ここにシリカゲル（ワコーゲル C-300 和光純薬工業製）10 部、活性炭（NORIT 製 CAP SUPER）20 部、ベントナイト（ホーجون製 ベンゲル SH）20 部を加え、室温で 1 時間攪拌後、ろ過した。得られたろ液を水 100 部で 3 回水洗を行い、得られた有機層より、有機溶剤を留去することで、下記式（6）

[0092] [化8]



[0093] で表される化合物を主成分とする本発明のエポキシ樹脂（EP-1）を 99 部得た。得られたエポキシ樹脂に対する GPC の測定結果より、式（6）の骨格の化合物を 98% 含有していることを確認した。さらに、GC 測定にお

いては純度 90% であった。またエポキシ当量は 201 g / e q . であった。

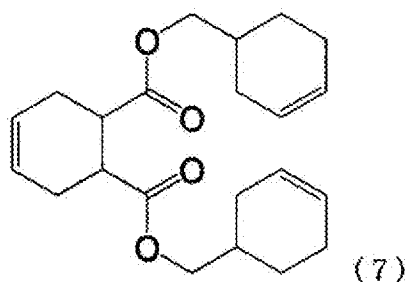
[0094] 実施例 3

得られたエポキシ樹脂 (EP-1) 15 部に対し、シリカゲル (ワコーゲル C-300 和光純薬製) 105 部を使用し、酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 3 の展開溶媒を用い、カラムクロマトグラフィーにより精製を行った。得られたエポキシ樹脂 (EP-2) は 10 部であり、得られたエポキシ樹脂の純度は GPC の測定結果より、前記式 (6) の骨格の化合物を 98% 以上含有していることを確認した。さらに、GC 測定においては純度約 99% であった。また、エポキシ当量は 189 g / e q . であった。

[0095] 合成例 1

実施例 2 において、オレフィン樹脂 D-1 85 部を、日本国特開平 7-17917 号公報に記載の手法により、製造した下記式 (7)

[0096] [化9]

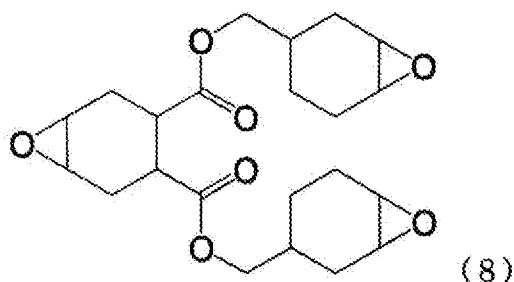


[0097] で表されるオレフィン樹脂 (D-2) 60 部に変えた以外は同様に合成を行い、比較用のエポキシ樹脂 (EP-3) を 52 部得た。さらに得られたエポキシ樹脂 (EP-3) 30 部に対し、シリカゲル (ワコーゲル C-300 和光純薬製) 210 部を使用し、酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 4、2 : 5 の展開溶媒を用い、カラムクロマトグラフィーにより精製を行った。

得られたエポキシ樹脂 (EP-4) は 7 部であり、該エポキシ樹脂の純度は GPC の測定結果より、下記式 (8)

[0098]

[化10]



[0099] の構造の化合物を98%以上含有していることを確認した。さらに、GC測定においては純度約99%であった。また、エポキシ当量は137 g/eqであった。

[0100] 実施例4、5、比較例1

実施例2、3で得られた本発明のエポキシ樹脂（EP-1、EP-2）、合成例1で得られた比較用のエポキシ樹脂（EP-4）について、硬化剤として、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物（新日本理化（株）製、リカシッドMH700G、以下、H1と称す）、硬化促進剤（硬化触媒）としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（東京化成工業（株）製 25%メタノール溶液、C1と称す）を使用し、下記表1に示す配合比（重量部）で配合し、20分間脱泡を行い、本発明及び比較用の硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物につき、下記のとおり物性を試験し、結果を表1にあわせて示した。なお、耐熱特性試験並びに熱機械特性試験における硬化条件は120℃×1時間の予備硬化の後150℃×3時間である。

[0101] （耐熱特性試験）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を真空脱泡20分間実施後、横7mm、縦5cm、厚み約800μmの試験片用金型に静かに注型し、その後、上からポリイミドフィルムでフタをした。その注型物を前述の条件で硬化させ動的粘弾性試験片を得た。これらの試験片を用い、下記に示した条件で、動的粘弾性試験（DMA測定試験）を実施した。

測定条件

動的粘弾性測定器：TA-instruments製、DMA-2980

測定温度範囲： $-30^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$

昇温速度： $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$

試験片サイズ： $5\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ に切り出した物を使用した（厚みは約 $800\text{ }\mu\text{m}$ ）。

解析条件

T_g ：DMA測定に於ける $T_{\tan-\delta}$ のピーク点を T_g とした。

[0102]（熱機械特性試験）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を真空脱泡20分間実施後、テフロン（登録商標）製の $\phi 2\text{ mm}$ チューブにて注形し、その注型物を前述の条件で硬化させ試験片を得た。この試験片を用い、下記に示した条件で、熱機械特性試験（TMA測定試験）を実施した。

測定条件

動的粘弾性測定器：真空理工（株）製 TM-7000

測定温度範囲： $40^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$

昇温速度： $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$

試験片サイズ： $\phi 2\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ に切り出した物を使用した。

[0103]（熱耐久性透過率試験）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を真空脱泡20分間実施後、 $30\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times$ 高さ 1 mm になるように耐熱テープでダムを作成したガラス基板上に静かに注型した。その注型物を、 $120^{\circ}\text{C}\times 3$ 時間の予備硬化の後 $150^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間で硬化させ、厚さ 1 mm の透過率用試験片を得た。

これらの試験片を用い、 150°C オーブン中96時間放置前後における透過率（測定波長： 465 nm ）を分光光度計により測定し、その透過率の保持率を算出した。

[0104]（硬化性試験）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を 1 mL 取り、 150°C におけるゲルタイムを測定した。

測定機器

ゲルタイマー：No. 153 Geltime Tester（安田精機製作所製）

[0105] [表1]

	項目	実施例4	実施例5	比較例1
組成	EP-1	5.03		
	EP-2		4.73	
	EP-4			3.43
	硬化剤(H1)	3.36	3.36	3.36
	硬化触媒(C1)	0.04	0.04	0.04
耐熱特性	DMA ($\tan \delta$)	211°C	224°C	184°C
熱機械特性	TMA (T_g)	180°C	187°C	139°C
耐熱透過率	保持率(465nm)		94%	42%
	ゲルタイム		777秒	2234秒

[0106] 以上の結果より、本発明のエポキシ樹脂はゲルタイムが短いという硬化特性に優れた硬化性樹脂組成物を与え、耐熱性（耐熱特性、熱機械特性、耐熱着色性）に優れた硬化物を与えることができることがわかる。

[0107] 実施例6、比較例2

実施例2で得られた本発明のエポキシ樹脂（EP-2）、3，4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸＝3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（ダウケミカル製 ERL-4221（以下、エポキシ樹脂（EP-5）））について、硬化剤（H1）、硬化促進剤（硬化触媒）（C1）を使用し、下記表2に示す配合比（重量部）で配合し、20分間脱泡を行い、本発明及び比較用の硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物につき、下記のとおり物性を試験し、結果を表2にあわせて示した。

[0108] （透過率試験）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を真空脱泡20分間実施後、30mm×20mm×高さ1mmになるように耐熱テープでダムを作成したガラス基板上に静かに注型した。その注型物を、120°C×3時間の予備硬化の後150°C×1時間で硬化させ、厚さ1mmの透過率用試験片を得た。分光光度計によりその透過率を比較した。（測定波長：400nm）

[0109] (LED点灯試験)

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を真空脱泡20分間実施後、シリンジに充填し精密吐出装置を使用して、発光波長465nmを持つ発光素子を搭載した外径5mm角表面実装型LEDパッケージ（内径4.4mm、外壁高さ1.25mm）に注型した。その後、所定の硬化条件で硬化させることで、点灯試験用LEDを得る。点灯試験は、規定電流である30mAでの点灯試験を行った。詳細な条件は下記に示した。測定項目としては、200時間点灯前後の照度を積分球を使用して測定し、試験用LEDの照度の保持率を算出した。

点灯詳細条件

発光波長：465nm

駆動方式：定電流方式、30mA（発光素子規定電流は30mA）

駆動環境：85℃、85%

評価：照度保持率

[0110] [表2]

	項目	実施例6	比較例2
組成	EP-2	6.9	
	EP-5		7.0
	硬化剤(H1)	6.7	6.7
	硬化触媒(C1)	0.04	0.04
	透過率	90.3%	88.4%
	点灯試験 保持率	65.9%	56.5%

[0111] 以上の結果より、本発明のエポキシ樹脂は良好な硬化性を有するとともに、透過性（透明性）に優れた硬化物を与えることがわかった。また、照度保持率の結果からは、本発明のエポキシ樹脂による硬化物が耐熱劣化性や耐劣化性にも優れ、LED用途に優れた適性を有することがわかる。

[0112] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

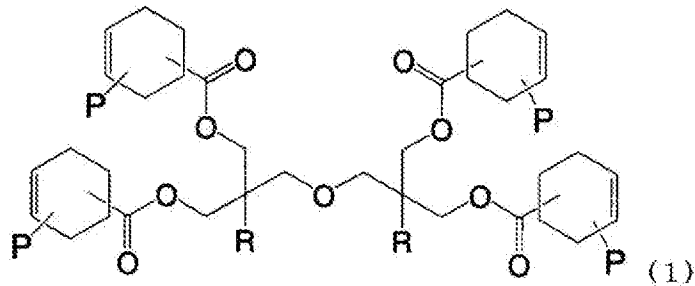
なお、本出願は、2009年4月17日付で出願された日本特許出願（特

願2009-100638)に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）

[化1]



（式中、複数存在するR、Pはそれぞれ独立して存在し、水素原子、もしくは炭素数1～15のアルキル基を表す。）

で表されることを特徴とするオレフィン樹脂。

[請求項2] 請求項1に記載のオレフィン樹脂を酸化することにより得られることを特徴とするエポキシ樹脂。

[請求項3] 過酸化水素または過酸を用いてエポキシ化されたことを特徴とする請求項2に記載のエポキシ樹脂。

[請求項4] 請求項2または3に記載のエポキシ樹脂と、硬化剤および／または硬化触媒とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項4に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C69/75(2006.01)i, C07D301/12(2006.01)i, C07D303/44(2006.01)i,
C08G59/34(2006.01)i, C08L63/00(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)

C07C69/75, C07D301/12, C07D303/44, C08G59/34, C08L63/00

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.
X Y	JP 2003-531223 A (Sun Chemical Corp.), 21 October 2003 (21.10.2003), paragraphs [0081] to [0084] & US 2002/0068772 A1 & EP 1133533 A & WO 2000/031189 A1	2-5 1
Y A	JP 2006-52187 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 23 February 2006 (23.02.2006), paragraph [0009] (Family: none)	1 2-5
Y A	WO 98/45349 A2 (SARTOMER CO., INC.), 15 October 1998 (15.10.1998), page 2, line 11 to page 3, line 7 & US 5767150 A & EP 973759 A	1 2-5



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
09 June, 2010 (09.06.10)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 5-213919 A (Tosoh Corp.), 24 August 1993 (24.08.1993), paragraph [0035] (Family: none)	1 2-5
X A	JP 5-170753 A (Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc.), 09 July 1993 (09.07.1993), paragraphs [0032], [0046], [0049] & EP 479166 A1	2-5 1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C69/75(2006.01)i, C07D301/12(2006.01)i, C07D303/44(2006.01)i, C08G59/34(2006.01)i, C08L63/00(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. C07C69/75, C07D301/12, C07D303/44, C08G59/34, C08L63/00

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)

CAplus (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
X Y	JP 2003-531223 A (サン ケミカル コーポレーション) 2003.10.21, 【0081】～【0084】段落 & US 2002/0068772 A1 & EP 1133533 A & WO 2000/031189 A1	2-5 1
Y A	JP 2006-52187 A (ダイセル化学工業株式会社) 2006.02.23, 【00 09】段落 (ファミリーなし)	1 2-5
Y A	WO 98/45349 A2 (SARTOMER COMPANY, INC.) 1998.10.15, 第2頁第 1 1 行目～第3頁第7行目 & US 5767150 A & EP 973759 A	1 2-5

☒ 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

0 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 6 . 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)

上村 直子

4 H

4 5 0 8

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

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
Y A	JP 5-213919 A (東ソー株式会社) 1993. 08. 24, 【0 0 3 5】段落 (ファミリーなし)	1 2-5
X A	JP 5-170753 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・カンパニー・インコーポレイテッド) 1993. 07. 09, 【0 0 3 2】、【0 0 4 6】、【0 0 4 9】段落 & EP 479166 A1	2-5 1