

(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



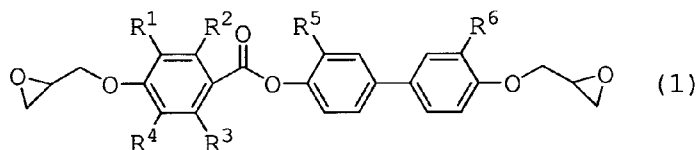
(43) 国際公開日
2011年9月29日(29.09.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/118368 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 303/27 (2006.01) C08G 59/02 (2006.01)
C07D 301/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055164
- (22) 国際出願日: 2011年2月28日(28.02.2011)
- (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 2010-065874 2010年3月23日(23.03.2010) 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27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
- (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, RS, 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, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND COMPOSITION CONTAINING SAID 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: Disclosed is a diepoxy compound represented by formula (1) (in which R¹, R², R³, R⁴, R⁵, and R⁶ each independently represent a hydrogen atom or a C₁₋₃ alkyl group).

(57) 要約: 式(1) (式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は独立して、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 2011/118368 A1

明 細 書

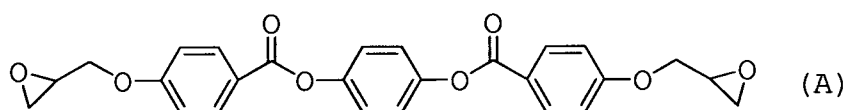
ジエポキシ化合物、その製造方法および該ジエポキシ化合物を含む組成物

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

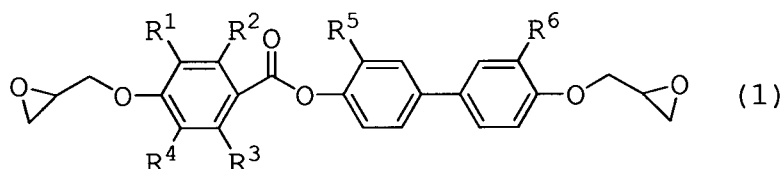


で示されるジエポキシ化合物（融点183℃）が記載されている。

発明の開示

15 本発明は、

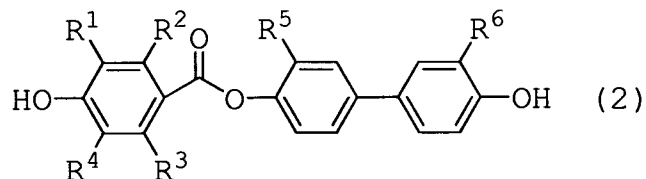
[1] 式(1)：



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

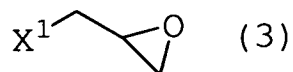
20 で示されるジエポキシ化合物；

[2] 無機塩基の存在下に、式(2)：



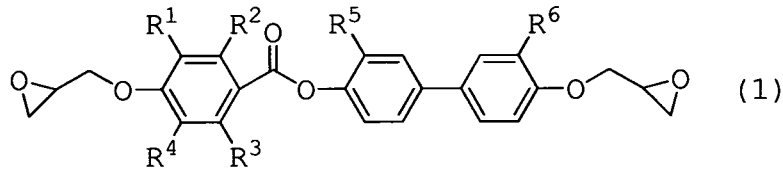
(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

25 で示されるジヒドロキシ化合物と式(3)：



(式中、X¹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反応させる工程を含む式 (1) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 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；

5 [3] 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の反応を、無機塩基と 4 級アンモニウム塩の存在下を実施する [2] に記載の製造方法；

[4] 脂肪族アルコールの共存下に反応を実施する [2] または [3] に記載の製造方法；

10 [5] 脂肪族アルコールが、脂肪族 2 級アルコールおよび脂肪族 3 級アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である [4] に記載の製造方法；

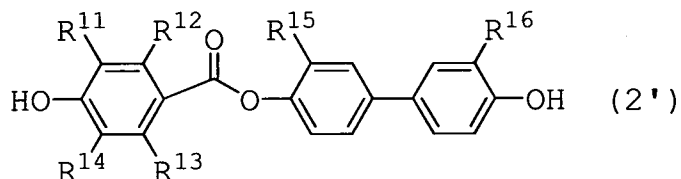
[6] 式 (2) で示されるジヒドロキシ化合物と式 (3) で示されるエピハロヒドリンとを反応させる工程が、下記工程 (i) および (i i) を含む [3] に記載の製造方法；

工程 (i) : 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 4 級アンモニウム塩とを混合する工程、

15 工程 (i i) : 工程 (i) で得られた混合物と無機塩基とを混合する工程；

[7] 無機塩基が、アルカリ金属水酸化物である [2] ~ [6] のいずれかに記載の製造方法；

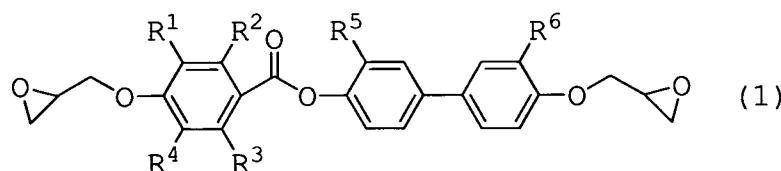
[8] 式 (2') :



20 (式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表わす。ただし、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} からなる群から選ばれる少なくとも一つは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。)

で示されるジヒドロキシ化合物；

[9] 式 (1) :



25

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は独立して、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] 硬化剤が、アミン硬化剤である[9]または[10]に記載の組成物；

5 [12] 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]または[11]に記載の組成物；

[13] さらに、アルミナを含む[9]～[12]のいずれかに記載の組成物；

10 [14] 式(1)で示されるジエポキシ化合物と硬化剤とアルミナとの合計100重量部に対して、アルミナ75重量部～95重量部を含む[13]に記載の組成物；

[15] アルミナが、D50(累積体積50%の粒子径)が2μm以上100μm以下であるアルミナAと、D50が1μm以上10μm以下であるアルミナBと、D50が0.01μm以上5μm以下であるアルミナCとの混合物であり、アルミナAとアルミナBとアルミナCとの合計100体積%に占める各アルミナの割合が、アルミナAが50～90体積%、アルミナBが5～40体積%、アルミナCが1～30体積%である[13]または「14」に記載の組成物；

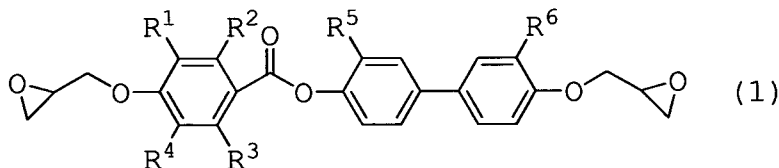
15 [16] [9]～[15]のいずれかに記載の組成物を硬化することにより得られる硬化物；

[17] [9]～[15]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；

20 [18] [13]～[15]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であって、該硬化物に含まれるアルミナの含有割合が、50～80体積%である硬化物；等を提供するものである。

25 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、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

30 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、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は独立して、水素原子またはメチル基であること

が好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 からなる群から選ばれる1つまたは2つが炭素数1～3のアルキル基であり、残りが水素原子であることが好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 からなる群から選ばれる1つまたは2つがメチル基であり、残りが水素原子であることがより好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 からなる群から選ばれる1つが炭素数1～3のアルキル基であり、残りの3つが水素原子であり、 R^5 および R^6 の一方が炭素数1～3のアルキル基であり、他方が水素原子であることも好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 からなる群から選ばれる1つがメチル基であり、残りの3つが水素原子であり、 R^5 および R^6 の一方がメチル基であり、他方が水素原子であることがより好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 からなる群から選ばれる1つが炭素数1～3のアルキル基であり、残りの3つが水素原子であり、 R^5 および R^6 が水素原子であることも好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 からなる群から選ばれる1つがメチル基であり、残りの3つが水素原子であり、 R^5 および R^6 が水素原子であることが好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が水素原子であり、 R^5 および R^6 の一方が炭素数1～3のアルキル基であり、他方が水素原子であることも好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が水素原子であり、 R^5 および R^6 の一方がメチル基であり、他方が水素原子であることがより好ましい。

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、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物(1)、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 からなる群から選ばれる一つが炭素数1～3のアルキル基であり、残りの3つが水素原子であり、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物(1)、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 からなる群から選ばれる一つがメチル基であり、残りの3つが水素原子であり、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物(1)、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 からなる群から選ばれる一つがエチル基であり、残りの3つが水素原子であり、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物(1)、

R^1 が炭素数1～3のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物(1)、

R^1 がメチル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物(1)、

R^1 がエチル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物(1)、

R^2 が炭素数1～3のアルキル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物(1)、

- R^2 がメチル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^2 がエチル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
- 5 R^1 および R^2 が炭素数1～3のアルキル基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^1 および R^2 がメチル基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^1 および R^2 がエチル基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ
- 10 化合物 (1)、
- R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が水素原子であり、 R^5 および R^6 が独立して、炭素数1～3のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が水素原子であり、 R^5 および R^6 がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- 15 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 が炭素数1～3のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 がエチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- 20 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^6 が水素原子であり、 R^5 が炭素数1～3のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^6 が水素原子であり、 R^5 がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- 25 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^6 が水素原子であり、 R^5 がエチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^2 が炭素数1～3のアルキル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 が炭素数1～3のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^2 がメチル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、および、
- 30 R^2 がエチル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 がエチル基であるジエポキシ化合物 (1) が挙げられる。
- なかでも、
- 35 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
- R^1 が炭素数1～3のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であ

- るジエポキシ化合物 (1)、
R¹ がメチル基であり、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶ が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
R² が炭素数 1～3 のアルキル基であり、R¹、R³、R⁴、R⁵およびR⁶ が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
5 R² がメチル基であり、R¹、R³、R⁴、R⁵およびR⁶ が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
R¹ およびR²が炭素数 1～3 のアルキル基であり、R³、R⁴、R⁵およびR⁶ が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
10 R¹ およびR²がメチル基であり、R³、R⁴、R⁵およびR⁶ が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
R¹、R²、R³およびR⁴が水素原子であり、R⁵およびR⁶ が独立して、炭素数 1～3 のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、
R¹、R²、R³およびR⁴が水素原子であり、R⁵およびR⁶ がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
15 R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁶ が炭素数 1～3 のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、
R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁶ がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
20 R¹、R²、R³、R⁴およびR⁶が水素原子であり、R⁵ が炭素数 1～3 のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、
R¹、R²、R³、R⁴およびR⁶が水素原子であり、R⁵ がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
R² が炭素数 1～3 のアルキル基であり、R¹、R³、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁶ が炭素数 1～3 のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、および、
25 R² がメチル基であり、R¹、R³、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁶ がメチル基であるジエポキシ化合物 (1) が好ましく、
R² が炭素数 1～3 のアルキル基であり、R¹、R³、R⁴、R⁵およびR⁶ が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
30 R² がメチル基であり、R¹、R³、R⁴、R⁵およびR⁶ が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁶ が炭素数 1～3 のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、
R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R⁶ がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、
35 R² が炭素数 1～3 のアルキル基であり、R¹、R³、R⁴およびR⁵が水素原子であり、R

⁶ が炭素数 1～3 のアルキル基であるジエポキシ化合物 (1)、および、
 R^2 がメチル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 がメチル基であるジエポキシ化合物 (1) がより好ましく、
 R^2 がメチル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジエポキシ化合物 (1)、
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 がメチル基であるジエポキシ化合物 (1)、および、
 R^2 がメチル基であり、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子であり、 R^6 がメチル基であるジエポキシ化合物 (1) が特に好ましい。

10

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) - 1, 1' - ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、

15 4 - (4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 2-メチルベンゾエート、

4 - (4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) = 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) - 1, 1' - ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 2-エチルベンゾエート、

20 4 - (4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) = 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) - 1, 1' - ビフェニル) = 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、

25 4 - (4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 3, 5-ジメチルベンゾエート、

4 - (3-メチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、

4 - (3-プロピル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、

30 4 - (3'-メチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、

4 - (3'-エチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、

4 - (3-メチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) =

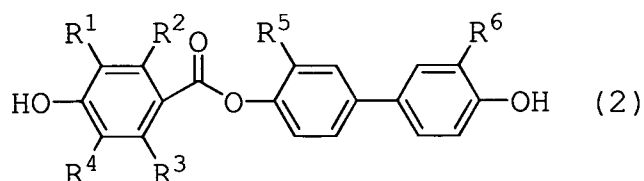
35 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 2-エチルベンゾエート、

4 - (3-メチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1' - ビフェニル) =

- 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 3-イソプロピルベンゾエート、
 4 - (3'-メチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-ビフェニル)
 = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 3-メチルベンゾエート、
 4 - (3'-メチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-ビフェニル)
 5 = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 2-エチルベンゾエート、
 4 - (3, 3'-ジメチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-ビフェ
 ニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、
 4 - (3, 3'-ジメチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-ビフェ
 ニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 3-メチルベンゾエート、
 10 4 - (3-メチル-3'-エチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-
 ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、および、
 4 - (3-エチル-3'-メチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-
 ビフェニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 3-プロピルベンゾエートが挙げ
 られ、
 15 4 - (4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-ビフェニル) = 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) - 1, 1'-ビフェニル) = 4 - (2, 3-
 エポキシプロポキシ) - 2-メチルベンゾエート、
 4 - (4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-ビフェニル) = 4 - (2, 3-
 20 エポキシプロポキシ) - 3-メチルベンゾエート、
 4 - (3'-メチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-ビフェニル)
 = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、および、
 4 - (3, 3'-ジメチル-4' - (2, 3-エポキシプロポキシ) - 1, 1'-ビフェ
 ニル) = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエートが好ましい。
- 25

ジエポキシ化合物 (1) は、その融点が、前記式 (A) で示されるジエポキシ化合物の融点よりも低いため、ジエポキシ化合物 (1) と硬化剤とを、より低温で溶融混合して硬化させることが可能となり、低温での加工も可能となる。

- 30 ジエポキシ化合物 (1) は、無機塩基の存在下に、式 (2) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ上記と同一の意味を表わす。) 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、X¹ 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。) とを反応させる工程 (以下、工程 (I) と略記する。) を含む方法により、製造することができる。

- 5 化合物 (2) としては、4-(4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシベンゾエート、4-(4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-2-メチルベンゾエート、4-(4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾエート、4-(4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-2-エチルベンゾエート、4-(4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-3-エチルベンゾエート、4-(4'-ヒドロキシ-1, 1'-
- 10 -ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-2-イソプロピルベンゾエート、4-(4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンゾエート、4-(3-メチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシベンゾエート、4-(3-プロピル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ
- 15 ベンゾエート、4-(3-メチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-2-メチルベンゾエート、4-(3-メチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾエート、4-(3'-メチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシベンゾエート、4-(3'-エチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシベンゾエート、4-(3'-
- 20 -メチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾエート、4-(3'-エチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-2-イソプロピルベンゾエート、4-(3-エチル-3'-メチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシベンゾエート、4-(3-エチル-3'-
- 25 -メチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾエート、4-(3, 3'-ジメチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシベンゾエート、4-(3, 3'-ジメチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-2-エチルベンゾエート、および、4-(3, 3'-ジメチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル) = 4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンゾエートが挙げられる。

- 30 エピハロヒドリン (3) における X¹ 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romo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) を組み合わせて用いてもよい。

- 35 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。

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、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、および、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物が挙げられ、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組み合わせ用いてもよい。

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。

粒状物等の固体の形態の無機塩基を用いることができる。アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩等の水に対して安定な無機塩基を用いる場合は、1～60重量%程度の濃度の水溶液を用いることができる。

化合物(2)とエピハロヒドリン(3)との反応は、無機塩基に加えて、4級アンモニウム塩の存在下に実施することが好ましい。ここで、“4級アンモニウム塩”とは、窒素原子に4つの炭化水素基が結合したカチオンを含む塩を意味し、4級アンモニウム塩に含まれるアニオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオンが挙げられる。4級アンモニウム塩の存在下に反応を実施する場合の無機塩基としては、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ金属炭酸塩が好ましい。

4級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ド、テトラエチルアンモニウムヨード、テトラブチルアンモニウムヨード、ベンジルトリブチルアンモニウムヨード等の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4級アンモニウム塩を組み合わせ用いてもよい。

4級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。

化合物(2)とエピハロヒドリン(3)との反応は、脂肪族アルコールの共存下に実施することが好ましい。脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-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-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、4-メチル-3-ヘブ
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,
5 2-ジメチル-3-ペンタノール、2-メチル-2-ヘキサノールおよび3, 7-ジメチ
ル-3-オクタノールが挙げられ、炭素数3~12の脂肪族2級アルコールおよび炭素数
4~12の脂肪族3級アルコールが好ましく、炭素数4~10の脂肪族3級アルコールが
より好ましい。

二種以上の脂肪族アルコールを組み合わせ用いてもよい。

- 10 脂肪族アルコールの共存下に反応を実施する場合、脂肪族アルコールの使用量は、化合
物(2) 1重量部に対して、通常0.01~100重量部であり、好ましくは0.1~5
0重量部である。

- 15 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、お
よび、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジブプロモエタン等のハロゲン化炭化水素
20 溶媒が挙げられ、非プロトン性極性溶媒が好ましい。二種以上の溶媒を組み合わせ用い
てもよい。

溶媒の存在下に反応を実施する場合、溶媒の使用量は、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。

- 25 化合物(2)とエピハロヒドリン(3)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、または、減圧条件下で行ってもよい。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。

化合物(2)とエピハロヒドリン(3)との反応は、通常、化合物(2)、エピハロヒド
リン(3)、無機塩基、および、必要に応じて4級アンモニウム塩と脂肪族アルコールと溶
媒を混合することにより実施される。

- 30 反応温度は、通常-20℃~150℃、好ましくは-10℃~120℃である。

反応の進行は、液体クロマトグラフィ等の通常の分析手段によって、化合物(2)の減
少量またはジエポキシ化合物(1)の生成量を分析することにより、確認することができ、
ジエポキシ化合物(1)の生成量の増加が確認されなくなるまで反応を行うことが好まし
い。反応時間は、通常1~150時間である。

- 35 工程(I)は、下記工程(i)および(ii)を含むことが好ましい。

工程(i): 化合物(2)とエピハロヒドリン(3)と4級アンモニウム塩とを

混合する工程

工程 (i i) : 工程 (i) で得られた混合物と無機塩基とを混合する工程。

工程 (i) 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、または、減圧条件下で行ってもよい。窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で工程 (i) を実施してもよい。

工程 (i) の反応温度は、通常 -10°C ~ 150°C 、好ましくは 0°C ~ 120°C である。

工程 (i) の反応時間は、反応温度によって異なるが、通常 0.5 ~ 72 時間である。

工程 (i) で得られた反応混合物には、ジエポキシ化合物 (1) が含まれていてもよい。

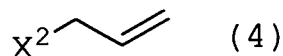
工程 (i i) は、常圧条件下で行ってもよいし、加圧条件下で行ってもよいし、または、減圧条件下で行ってもよい。窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で工程 (i i) を実施してもよい。

工程 (i i) の反応温度は、通常 -20°C ~ 120°C 、好ましくは -10°C ~ 80°C である。

工程 (i i) は、ジエポキシ化合物 (1) の生成量の増加が確認されなくなるまで行うことが好ましく、反応温度によって異なるが、反応時間は、通常 0.5 ~ 72 時間である。

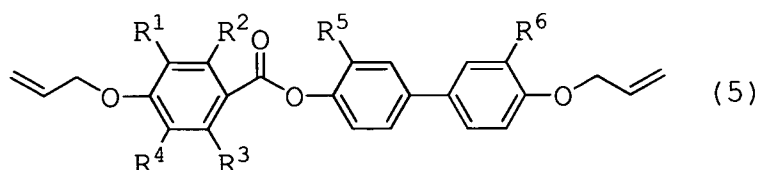
工程 (i i) の終了後、例えば、反応混合物と水、および、必要に応じて水に不溶の溶媒とを混合し、分液することにより、ジエポキシ化合物 (1) を含む有機層が得られる。得られた有機層を、例えば、水で洗浄した後、必要に応じて不溶分を濾過により除去し、濃縮することにより、ジエポキシ化合物 (1) を取り出すことができる。取り出したジエポキシ化合物 (1) は、再結晶等の通常の精製手段により、さらに精製することができる。水に不溶な溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶媒、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素溶媒および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が挙げられ、その使用量は、ジエポキシ化合物 (1) 1 重量部に対して、通常 1 ~ 300 重量部、好ましくは 10 ~ 200 重量部である。

ジエポキシ化合物 (1) は、塩基の存在下に、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。) とを反応させて、式 (5)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(5)と略記する。)を得、得られた化合物(5)を酸化剤で酸化する工程を含む方法によって、製造することもできる。

5 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)を組み合わせて用いてもよい。

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。

10 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。

15 二種以上の塩基を組み合わせて用いてもよい。

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

20 化合物(2)と化合物(4)との反応は、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。

25 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、反応を行ってもよい。反応温度は、通常-20℃~120℃であり、好ましくは-10℃~100℃である。反応の進行は、液体クロマトグラフィ等の通常の分析手段により確認することが

30 でき、化合物(5)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。得られた化合物(5)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(5)と酸化剤との反応が実施される。

35 酸化剤は、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(5)1モルに対して、通常2~20モルである。

化合物(5)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

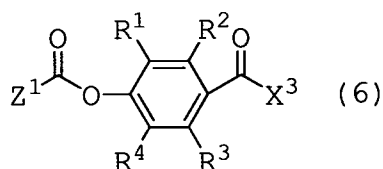
もよいし、あるいは、減圧条件下で行ってもよい。窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で、反応を行ってもよい。反応温度は、通常 -20°C ~ 120°C であり、好ましくは -10°C ~ 100°C である。反応の進行は、液体クロマトグラフィ等の通常の手段により確認することができ、ジエポキシ化合物(1)の生成量の増加が認められなくなるまで、反応を行うことが好ましい。反応時間は、通常0.5~72時間である。

5

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、濃縮を行ってもよい。取り出したジエポキシ化合物(1)は、再結晶等の通常の手段により、さらに精製することができる。

10

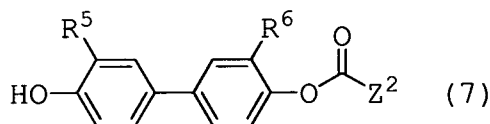
化合物(2)は、塩基の存在下、式(6)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は上記と同一の意味を表わし、 Z^1 は炭素数1~5のアルキル基を表わし、 X^3 はハロゲン原子を表わす。)

15

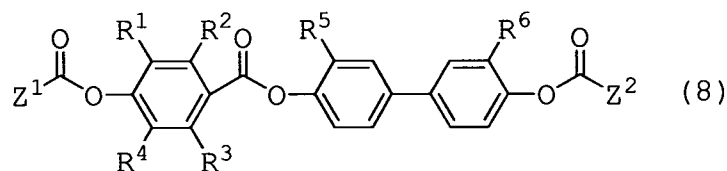
で示される酸ハライド(以下、酸ハライド(6)と略記する。)と式(7)：



(式中、 R^5 および R^6 は上記と同一の意味を表わし、 Z^2 は炭素数1~5のアルキル基を表わす。)

で示されるフェノール化合物(以下、フェノール化合物(7)と略記する。)とを反応させて、式(8)：

20



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Z^1 および Z^2 は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(8)と略記する。)を得、得られた化合物(8)と第一級アミンまたはアンモニアとを反応させることにより、製造することができる。

25

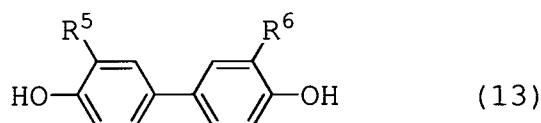
Z^1 および Z^2 で示される炭素数1~5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基が挙げられ、メチル基が好ましい。 X^3 で示されるハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

酸ハライド (6) としては、4-アセトキシ安息香酸クロリド、4-アセトキシ-2-メチル安息香酸クロリド、4-アセトキシ-3-メチル安息香酸クロリド、4-アセトキシ-2-エチル安息香酸クロリド、4-アセトキシ-3-エチル安息香酸クロリド、4-アセトキシ-3, 5-ジメチル安息香酸クロリド、4-アセトキシ安息香酸ブロミドおよび4-アセトキシ-2-メチル安息香酸ブロミドが挙げられる。

酸ハライド (6) は、J. Med. Chem. 2007, 50, 5685やEur. J. Med. Chem. 2009, 44, 772等に記載の方法に準じて製造することができる。具体的には、4-ヒドロキシ安息香酸等の目的とする酸ハライド (6) に対応する4-ヒドロキシ安息香酸化合物を無水酢酸等のアシル化剤でアシル化し、得られた4-アシルオキシ安息香酸化合物を、塩化チオニル、オキサリルクロリド、五塩化リン、三臭化リン等のハロゲン化剤でハロゲン化する方法により、酸ハライド (6) を製造することができる。

フェノール化合物 (7) としては、4-アセトキシ-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、4-アセトキシ-4'-ヒドロキシ-3-メチル-1, 1'-ビフェニル、4-アセトキシ-4'-ヒドロキシ-3-プロピル-1, 1'-ビフェニル、4-アセトキシ-4'-ヒドロキシ-3'-メチル-1, 1'-ビフェニル、4-アセトキシ-3'-エチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、4-アセトキシ-3'-エチル-4'-ヒドロキシ-3-メチル-1, 1'-ビフェニル、4-アセトキシ-4'-ヒドロキシ-3'-メチル-3-プロピル-1, 1'-ビフェニル、4-アセトキシ-4'-ヒドロキシ-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル、4-アセトキシ-3, 3'-ジエチル-4'-ヒドロキシ-1, 1'-ビフェニルおよび4-アセトキシ-4'-ヒドロキシ-3, 3'-ジプロピル-1, 1'-ビフェニルが挙げられる。

フェノール化合物 (7) は、式 (13) :



(式中、R⁵ およびR⁶ は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるビフェノール化合物と、式 (13) で示されるビフェノール化合物のモル数とほぼ同じモル数のカルボン酸無水物 (例えば、無水酢酸等) とを、有機塩基 (例えば、ピリジン等) の存在下に反応させて、式 (13) で示されるビフェノール化合物をモノアシル化する方法等の公知の方法に準じて製造することができる。

フェノール化合物 (7) の使用量は、酸ハライド (6) 1モルに対して、通常1~10モルであり、好ましくは1~5モルである。

酸ハライド (6) とフェノール化合物 (7) との反応に用いられる塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が挙げられる。その使用量は、酸ハライド (6) 1モルに対して、通常1~50モルである。二種以上の塩基を組み合わせ用いてもよい。

酸ハライド(6)とフェノール化合物(7)との反応は、溶媒中で行うことが好ましい。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、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、ベンズニトリル、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、および、
5 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、エーテル溶媒が好ましい。溶媒の使用量は、酸ハライド(6)1重量部に対して、通常1~200重量部であり、好ましくは3~100重量部である。

酸ハライド(6)とフェノール化合物(7)との反応は、通常、酸ハライド(6)、フェ
10 ノール化合物(7)、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、常圧条件下でおこなってもよいし、加圧条件下でおこなってもよいし、あるいは減圧条件下でおこなってもよい。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おこなってもよい。

反応温度は、通常-30~150℃であり、好ましくは-30~100℃である。反応
15 の進行は、液体クロマトグラフィ等の通常の実験手段により確認することができ、化合物(8)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。

反応終了後、得られた化合物(8)を含む反応混合物から、化合物(8)を取り出して、第一級アミンまたはアンモニアと反応させてもよいし、得られた反応混合物を、そのまま、第一級アミンまたはアンモニアと混合し、反応を行ってもよい。また、得られた反応混合物を、水等で洗浄して、副生した塩を除去した後、第一級アミンまたはアンモニアと混合し、反応を行ってもよい。
20

第一級アミンとしては、炭素数1~20の第一級アミンが好ましく、具体的には、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、ネオペンチルアミン、sec-ペンチルアミン、ヘキシルアミン、tert-オクチルアミン、ウンデシルアミン、4-フェニルブチルアミン、シクロヘキシルアミンおよびベンジルアミンが挙げられる。
25

アンモニアとしては、アンモニアガスを用いてもよいし、1~60重量%程度の濃度に調製したアンモニア水やアンモニアのアルコール溶液を用いてもよい。

第一級アミンまたはアンモニアの使用量は、化合物(8)1モルに対して、通常1~50モルである。
30

化合物(8)と第一級アミンまたはアンモニア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、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-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-メチル-2-プロパ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
35

5 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、ベンズニトリル、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、および、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、エーテル溶媒が好ましい。二種以上の溶媒を組み合わせ用いてもよい。

溶媒を用いる場合、その使用量は、化合物(8) 1重量部に対して、通常0.01~100重量部であり、好ましくは0.1~50重量部である。

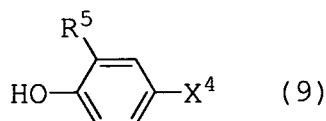
10 化合物(8)と第一級アミンまたはアンモニアとの反応における反応温度は、通常-50~150℃であり、好ましくは-30~100℃である。

反応時間は、反応温度等によっても異なるが、通常0.5~72時間である。

反応終了後、例えば、得られた反応混合物と水とを混合した後、濾過することにより、化合物(2)を取り出すことができる。取り出した化合物(2)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。

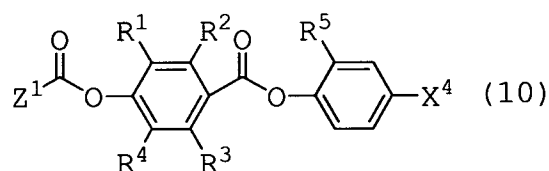
15

化合物(2)は、塩基の存在下に、酸ハライド(6)と式(9)：



(式中、R⁵は上記と同一の意味を表わし、X⁴はハロゲン原子を表わす。)

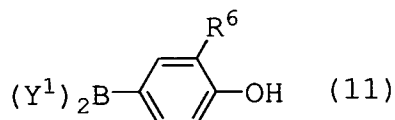
20 で示されるフェノール化合物(以下、フェノール化合物(9)と略記する。)とを反応させて、式(10)：



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、Z¹およびX⁴は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(10)と略記する。)を得る工程、

得られた化合物(10)と式(11)：

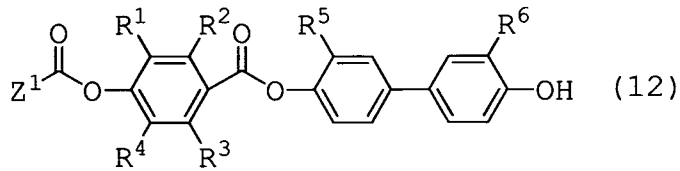


25

(式中、R⁶は上記と同一の意味を表わし、Y¹は、独立して、水酸基またはアルコキシ基を表わすか、または、2つのY¹が結合して、それらが結合しているホウ素原子とともに、含ホウ素環を形成する。)

で示される化合物(以下、化合物(11)と略記する。)とを、パラジウム触媒およびテト

ラルキルアンモニウムフルオリドの存在下に反応させ、式(12)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および Z^1 は上記と同一の意味を表わす。)で示される化合物(以下、化合物(12)と略記する。)を得る工程、および、

- 5 得られた化合物(12)と第一級アミンまたはアンモニアとを反応させる工程を含む方法によっても、製造することができる。

X^4 で示されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

- 10 フェノール化合物(9)としては、4-クロロフェノール、4-クロロ-2-メチルフェノール、4-クロロ-2-エチルフェノール、4-クロロ-2-プロピルフェノール、4-クロロ-2-イソプロピルフェノール、4-ブロモフェノール、4-ブロモ-2-メチルフェノール、4-ブロモ-2-エチルフェノール、4-ブロモ-2-プロピルフェノール、4-ヨードフェノール、4-ヨード-2-メチルフェノール、2-エチル-4-ヨードフェノール、4-ヨード-2-プロピルフェノールおよび4-ヨード-2-イソプロピルフェノールが挙げられる。

フェノール化合物(9)の使用量は、酸ハライド(6)1モルに対して、通常1~10モルであり、好ましくは1~5モルである。

酸ハライド(6)とフェノール化合物(9)との反応は、前記した酸ハライド(6)とフェノール化合物(7)との反応と同様の条件で行うことができる。

- 20 反応終了後、得られた反応混合物から、化合物(10)を取り出して、化合物(11)と反応させてもよいし、得られた反応混合物をそのまま、化合物(11)との反応に用いてもよい。また、反応混合物を、水等で洗浄して、副生した塩を除去した後、化合物(11)との反応に用いてもよい。

- 25 化合物(11)としては、4-ヒドロキシ-3-メチルフェニルボロン酸、3-エチル-4-ヒドロキシフェニルボロン酸、4-ヒドロキシ-3-プロピルフェニルボロン酸、4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニルボロン酸、4-(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-メチルフェノール、4-(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-エチルフェノール、4-(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-プロピルフェノール、2-メチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェノール、2-エチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェノール、2-プロピル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェノール

ル、2-イソプロピル-4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボ
 ロラン-2-イル)フェノール、2-メチル-4-(1, 3, 2-ジオキサボリナン-2
 -イル)フェノール、2-エチル-4-(1, 3, 2-ジオキサボリナン-2-イル)フ
 5 2-メチル-4-(5, 5-ジメチル-1, 3, 2-ジオキサボリナン-2-イル)フェ
 ノール、2-エチル-4-(5, 5-ジメチル-1, 3, 2-ジオキサボリナン-2-イ
 ル)フェノール、2-プロピル-4-(5, 5-ジメチル-1, 3, 2-ジオキサボリナ
 ン-2-イル)フェノール、2-メチル-4-(4, 4, 6-トリメチル-1, 3, 2-
 ジオキサボリナン-2-イル)フェノール、2-エチル-4-(4, 4, 6-トリメチル
 10 -1, 3, 2-ジオキサボリナン-2-イル)フェノール、2-プロピル-4-(4, 4,
 6-トリメチル-1, 3, 2-ジオキサボリナン-2-イル)フェノール、2-メチル-
 4-(4, 4, 6, 6-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボリナン-2-イル)フェ
 ノール、2-エチル-4-(4, 4, 6, 6-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボリ
 ナン-2-イル)フェノールおよび2-プロピル-4-(4, 4, 6, 6-テトラメチル
 15 -1, 3, 2-ジオキサボリナン-2-イル)フェノールが挙げられる。

化合物(11)の使用量は、化合物(10)1モルに対して、通常1~5モルであり、
 好ましくは1~2モルである。

パラジウム触媒としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、トリス
 (ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジ
 20 ウムクロロホルム付加体、ビス(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノエタン))パラジウ
 ム、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、ビス(トリ-tert-ブチル
 ホスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、塩化パラジウ
 ム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、パラジウムシアニド、アリルパラジウムクロラ
 イドダイマー、クロチルパラジウムクロライドダイマー、2-メチルアリルパラジウムク
 25 ロライドダイマー、パラジウムアセチルアセトナート、ジクロロ(1, 5-シクロオクタ
 ジエン)パラジウム、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム、ジクロロビス(ベン
 ズニトリル)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロ
 ロビス(トリス-ortho-トリルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリシクロヘキシ
 ルホスフィン)パラジウムおよびジクロロ(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタ
 30 ン)パラジウムが挙げられ、酢酸パラジウムが好ましい。

パラジウム触媒の使用量は、化合物(10)1モルに対して、パラジウム金属換算で、
 通常0.0005~0.5モルである。

化合物(10)と化合物(11)との反応は、パラジウム原子に配位し得る化合物(以
 下、配位子と略記する。)の存在下に行ってもよい。配位子としては、リン原子を含む配位
 35 子が好ましい。リン原子を含む配位子としては、トリフェニルホスフィン、トリス(2-
 メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-

メチルフェニル) ホスフィン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホスフィン、トリス (4-フルオロフェニル) ホスフィン、トリス (2-メトキシフェニル) ホスフィン、トリス (3-メトキシフェニル) ホスフィン、トリス (4-メトキシフェニル) ホスフィン、トリス (2, 4, 6-トリメトキシフェニル) ホスフィン、トリス (3-クロロフェニル) ホスフィン、トリス (4-クロロフェニル) ホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1, 2-ジフェニルホスフィノエタン、1, 3-ジフェニルホスフィノプロパン、1, 4-ジフェニルホスフィノブタン、1, 2-ジシクロヘキシルホスフィノエタン、1, 3-ジシクロヘキシルホスフィノプロパン、1, 4-ジシクロヘキシルホスフィノブタン、1, 2-ジメチルホスフィノエタン、1, 3-ジメチルホスフィノプロパン、1, 4-ジメチルホスフィノブタン、1, 2-ジエチルホスフィノエタン、1, 3-ジエチルホスフィノプロパン、1, 4-ジエチルホスフィノブタン、1, 2-ジイソプロピルホスフィノエタン、1, 3-ジイソプロピルホスフィノプロパン、1, 4-ジイソプロピルホスフィノブタン、トリ-2-フリルホスフィン、2- (ジシクロヘキシルホスフィノ) ビフェニル、2- (ジ-tert-ブチルホスフィノ) ビフェニル、2- (ジ-tert-ブチルホスフィノ-2'-メチルビフェニル、2- (ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシ-1, 1'-ビフェニル、2- (ジシクロヘキシルホスフィノ) -2'- (N, N-ジメチルアミノ) ビフェニル、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2'-メチル-ビフェニル、2- (ジシクロヘキシルホスフィノ) -2', 4', 6'-トリイソプロピル-1, 1'-ビフェニル、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンおよび1, 1'-ビス (ジイソプロピルホスフィノ) フェロセンが挙げられる。

配位子の使用量は、パラジウム原子1モルに対して、通常1~10モルであり、好ましくは1~5モルである。

テトラアルキルアンモニウムフルオリドとしては、テトラメチルアンモニウムフルオリド、25 テトラエチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムフルオリドおよびテトラ-tert-ブチルアンモニウムフルオリドが挙げられ、テトラブチルアンモニウムフルオリドが好ましい。

テトラアルキルアンモニウムフルオリドの使用量は、化合物 (11) 1モルに対して、通常1~5モルであり、好ましくは1~3モルである。

30 化合物 (10) と化合物 (11) との反応は、好ましくは、溶媒中で行われる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、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、および、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、35 アニソール等のエーテル溶媒が挙げられ、非プロトン性極性溶媒が好ましい。

溶媒の使用量は、化合物(10) 1重量部に対して、通常1~200重量部であり、好ましくは3~100重量部である。

化合物(10)と化合物(11)との反応は、通常、化合物(10)、化合物(11)、パラジウム触媒、テトラアルキルアンモニウムフルオリド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、その混合順序は限定されない。反応は、常圧条件下でおこなってもよいし、加圧条件下でおこなってもよいし、あるいは減圧条件下でおこなってもよい。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おこなってもよい。

反応温度は、通常-30~200℃であり、好ましくは-30~180℃である。反応の進行は、液体クロマトグラフィ等の通常の実験手段により確認することができ、化合物(12)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。

反応終了後、得られた化合物(12)を含む反応混合物から、化合物(12)を取り出して、第一級アミンまたはアンモニアと反応させてもよいし、得られた反応混合物を、そのまま、第一級アミンまたはアンモニアと混合し、反応を行ってもよい。また、得られた反応混合物を、水等で洗浄して、副生した塩を除去した後、第一級アミンまたはアンモニアと混合し、反応を行ってもよい。

化合物(12)と第一級アミンまたはアンモニアとの反応は、前記した化合物(8)と第一級アミンまたはアンモニアとの反応と同様に行うことができる。

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。

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、N,N-ジメチルホルムアミド、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、ケトン溶媒および非プロトン性極性溶媒が好ましい。

本発明のジエポキシ化合物(1)と硬化剤とを溶媒に溶解させることにより得られる溶液から、当該溶媒を除去しても、均一な混合物が得られる傾向がある。また、ジエポキシ化合物(1)と硬化剤と後述するアルミナと溶媒とを混合することにより得られる混合物から、当該溶媒を除去しても、均一な混合物が得られる傾向がある。

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く、アミン硬化剤がより好ましい。

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、トリエチレンテ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)、ナフトールアラルキル樹脂およびポリオキシシ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。ポリオキシシチレン樹脂としては、ポリ(p-オキシシチレン)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モルとなる量の硬化剤が用いられる。

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(例えば、溶解性、耐熱性、熱伝導性など)の

低下を招かない限り、他のエポキシ基を有する化合物を含むことができる。

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。

また、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、各種添加剤を含むことができる。

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；シリコンオイル、シリコ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。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所望の性能(例えば、融点など)の低下を招かない量の添加剤を含むことができる。

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は上記した溶媒をさらに含有することが好ましい。

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)と硬化剤とアルミナとの合計100重量部に対して、通常75重量部~95重量部であり、好ましくは83重量部~90重量部である。ジエポキシ化合物(1)と硬化剤とアルミナとの合計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、該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。

アルミナとして、粒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(レーザー回折法により測定される平均粒子径)をD50としたとき、D50が2 μ m以上100 μ m以下であるアルミナAと、D50が1 μ m以上10 μ m以下であるアルミナBと、D50が0.01 μ m以上5 μ m以下であるアルミナCとの混合物であるアルミナがより好ましい。また、アルミナAとアルミナBとアルミナCとの合計100体積%に占める各アルミナの割合が、アルミナAが50~90体積%、アルミナBが5~40体積%、アルミナCが1~30体積%であることが好ましい。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く、60～74体積%であることがより好ましい。

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砕し、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。

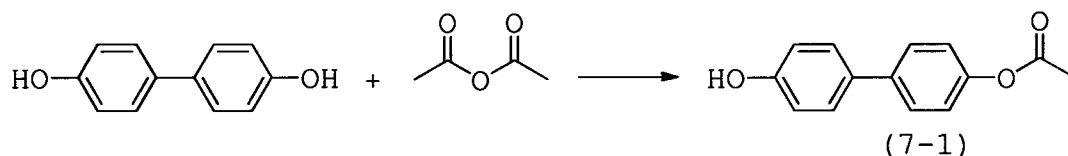
プリプレグに用いられる基材としては、ガラス繊維、炭素繊維等の無機質繊維の織布もしくは不織布、および、ポリエステル等の有機質繊維の織布もしくは不織布が挙げられる。

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。

20 実施例

以下、実施例により、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。

[参考例1-1]



25

冷却装置を取り付けた反応容器に、4,4'-ビフェノール100.0g、ピリジン4.25gおよびテトラヒドロフラン888gを加え、室温(約25℃)で混合した。得られた混合物を80℃に昇温した後、同温度で攪拌しながら、無水酢酸54.83gを5分かけて滴下した。得られた混合物を、さらに、80℃で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応混合物に、飽和塩化ナトリウム水溶液および酢酸エチルを加えて混合した後、分液した。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。洗浄後の有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過した。得られた濾液を濃縮して、粗生成物を得た。

30

得られた粗生成物とクロロホルム約5 Lとを、室温で1時間混合し、不溶物を除去した後、濃縮し、固形分を得た。得られた固形分、トルエン約3.5 Lおよびエタノール55 mLを混合し、得られた混合物を75°Cで1時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却し、析出物を取り出した。取り出した析出物、トルエン1.4 Lおよびエタノール60 mLを混合し、得られた混合物を75°Cで1時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却し、析出した固体を濾過により取り出した。取り出した固体を乾燥し、上記式(7-1)で示されるフェノール化合物(以下、フェノール(7-1)と略記する。)を含む白色結晶22.57 gを得た。

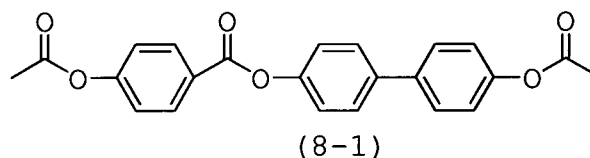
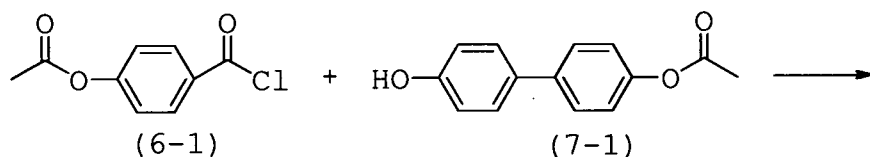
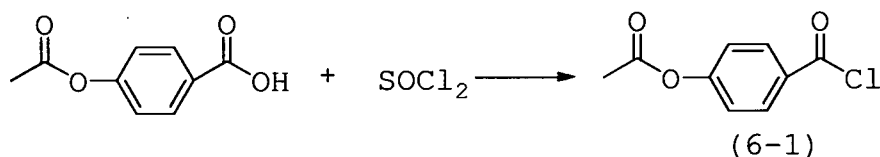
該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフのフェノール(7-1)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、97.1%であった。該結晶中のフェノール(7-1)の含有量を97.1重量%と仮定すると、4,4'-ビフェノールを基準とするフェノール(7-1)の収率は、18%であった。

¹H-NMRスペクトルデータ(δ: ppm, ジメチルスルホキシド-d₆)

9.56 (s, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.16 (d, 2H), 6.85 (d, 2H), 2.28 (s, 3H)

なお、以下の参考例において用いられるフェノール(7-1)の含有量(重量%)は、該フェノール(7-1)を含む結晶を液体クロマトグラフィによって分析することにより得られたクロマトグラフのフェノール(7-1)に相当するピークの面積百分率値である。

[参考例1-2]



冷却装置を取り付けた反応容器に、4-アセトキシ安息香酸14.30 g(東京化成工業株式会社製)、N,N-ジメチルホルムアミド0.16 gおよびトルエン37 gを加え、室温(約25°C)で混合した。得られた混合物を50°Cまで昇温した後、塩化チオニル1

1. 33 gを同温度で、1時間30分かけて滴下した。得られた混合物を50℃で3時間
 攪拌した後、室温まで冷却した。減圧条件下で冷却後の混合物から溶媒を留去し、白色固
 体を得た。得られた白色固体をテトラヒドロフラン107 gに溶解させて、式(6-1)
 で示される酸ハライド(以下、酸ハライド(6-1)と略記する。)のテトラヒドロフラン
 5 溶液を得た。

冷却装置を取り付けた反応容器に、前記[参考例1-1]で得られたフェノール(7-
 1) 22.38 g、ピリジン24.57 gおよびテトラヒドロフラン107 gを加え、室
 温(約25℃)で混合した。得られた混合物を0℃まで冷却した後、同温度を維持しなが
 ら、酸ハライド(6-1)のテトラヒドロフラン溶液を41分かけて滴下した。得られた
 10 混合物を室温まで昇温した後、室温で27時間攪拌し、その後、再び0℃まで冷却した。

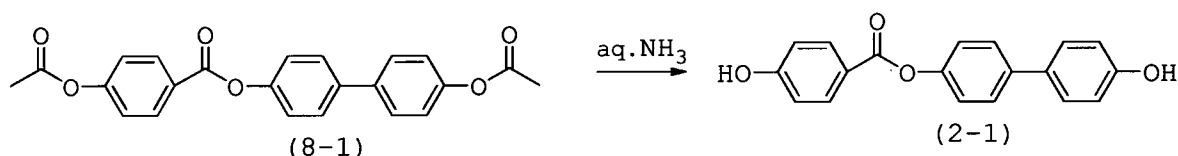
得られた混合物に、イオン交換水240 mLを加えた後、析出物を取り出した。取り出
 した析出物をメタノールで洗浄した後、乾燥させて、式(8-1)で示される化合物(以
 下、化合物(8-1)と略記する。)を含む白色結晶27.53 gを得た。

該白色結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物
 15 (8-1)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、97.8%であった。該結
 晶中の化合物(8-1)の含有量を97.8重量%と仮定すると、4-アセトキシ安息香
 酸を基準とする化合物(8-1)の収率は、87%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)

8.22 (d, 2H), 7.65-7.85 (c, 4H), 7.37-7.49 (c, 4H),
 20 7.24 (d, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)

[参考例1-3]



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記[参考例1-2]で得た化合物(8-1) 27.
 25 0 gおよび1,4-ジオキサン179 gを加え、室温で混合した。得られた混合物に、2
 8重量%アンモニア水溶液25.3 gを加えた。得られた混合物を3時間攪拌した後、2
 8重量%アンモニア水溶液12.6 gを加えた。得られた混合物を5時間攪拌した後、イ
 オン交換水450 mLを加え、析出物を濾過により取り出した。取り出した析出物をメタ
 ノールで洗浄した後、乾燥させて、式(2-1)で示される化合物(以下、化合物(2-
 30 1)と略記する。)を含む白色結晶16.4 gを得た。

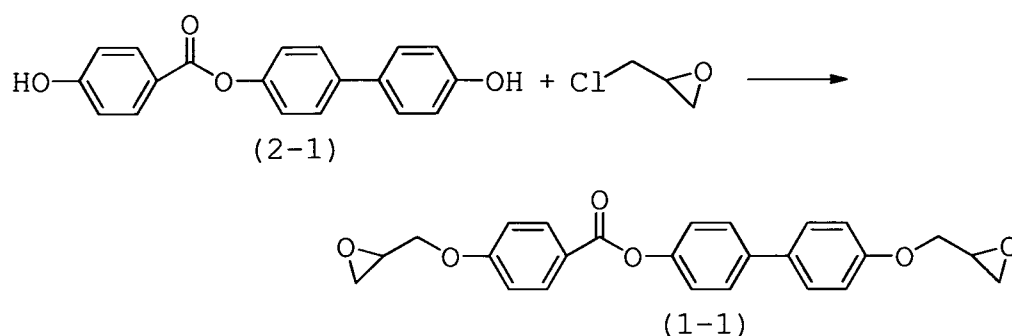
該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物(2-
 1)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、98.4%であった。該結晶中
 の化合物(2-1)の含有量を98.4重量%と仮定すると、化合物(8-1)を基準と

する化合物(2-1)の収率は、78%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)
 9.80 (br, 2H), 8.00 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.51 (d, 2H),
 7.27 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 6.86 (d, 2H),

5

実施例1



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記[参考例1-3]で得た化合物(2-1) 16.4 g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.86 g、エピクロロヒドリン198 gおよび2-メチル-2-プロパノール131 gを加え、室温で混合した。得られた混合物を70℃で14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42.83 gを徐々に加えた。得られた混合物を18℃でさらに3時間攪拌した後、0℃まで冷却した。

得られた反応混合物に、イオン交換水およびクロロホルムを加え、分液した。得られ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て粗生成物を得た。

冷却装置を取り付けた反応容器に、得られた粗生成物、テトラブチルアンモニウムブロミド5.18 g、エピクロロヒドリン198 gおよび2-メチル-2-プロパノール131 gを加え、室温で混合した。得られた混合物を18℃まで冷却した後、15重量%水酸化ナトリウム水溶液42.83 gを徐々に加えた。得られた混合物を18℃で3時間攪拌した後、0℃まで冷却した。

得られた混合物に、イオン交換水0.55 Lおよびクロロホルム1.6 Lを加えて、混合した後、分液した。得られ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て粗生成物[1]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[1]、トルエン450 mLおよび2-プロパノール200 mLを加え、得られた混合物を70℃まで昇温し、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て粗生成物[2]を得た。

粗生成物[2]とトルエンと2-プロパノールとを混合し、前記粗生成物[1]から粗

25

生成物〔2〕を得る操作と同様の操作を行い、粗生成物〔3〕を得た。粗生成物〔3〕とトルエンと2-プロパノールとを混合し、前記粗生成物〔1〕から粗生成物〔2〕を得る操作と同様の操作を行い、粗生成物〔4〕を得た。

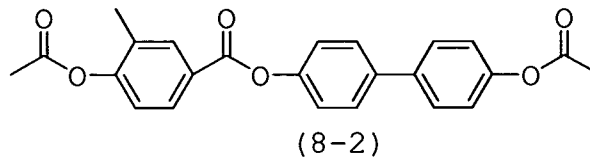
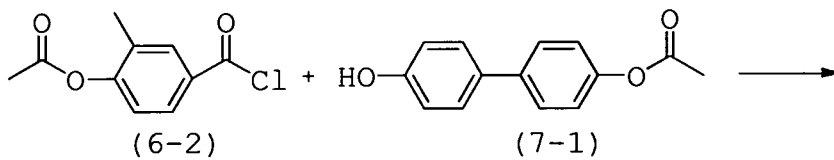
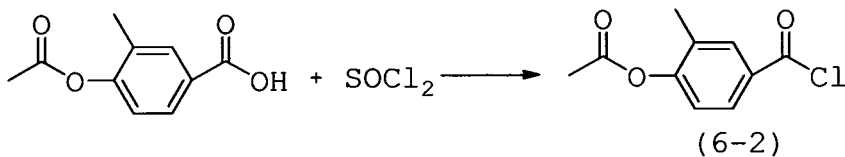
粗生成物〔4〕とトルエン900mLとクロロホルム400mLとを混合し、前記粗生成物〔1〕から粗生成物〔2〕を得る操作と同様の操作を行った。得られた固体を乾燥して、式(1-1)で示されるジエポキシ化合物(以下、ジエポキシ化合物(1-1)と略記する。)を含む白色結晶13.70gを得た。

該白色結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフのジエポキシ化合物(1-1)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、90.4%であった。該結晶中のジエポキシ化合物(1-1)の含有量を90.4重量%とすると、化合物(2-1)を基準とするジエポキシ化合物(1-1)の収率は、56%であった。融点：160℃。

¹H-NMRスペクトルデータ(δ:ppm, CDCl₃)

8.18(d, 2H), 7.46-7.70(c, 4H), 7.25(d, 2H), 6.90-7.10(c, 4H), 4.35(dd, 1H), 4.28(dd, 1H), 3.95-4.08(c, 2H), 3.34-3.46(c, 2H), 2.88-3.00(c, 2H), 2.76-2.86(c, 2H)

[参考例2-1]



20

冷却装置を取り付けた反応容器に、4-アセトキシ-3-メチル安息香酸8.00g、N,N-ジメチルホルムアミド0.080gおよびトルエン21gを加え、得られた混合物を50℃まで昇温した。得られた混合物に、50℃で、塩化チオニル7.35gを54分かけて滴下した。得られた混合物を50℃で3時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応混合物を、減圧条件下で濃縮し、黄白色固体を得た。該固体をテトラヒドロフ

25

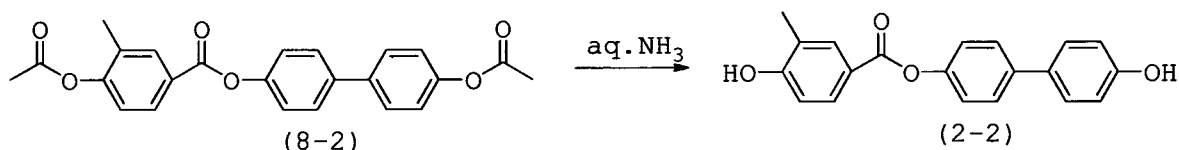
ラン49gに溶解させて、式(6-2)で示される4-アセトキシ-3-メチル安息香酸クロリドのテトラヒドロフラン溶液を得た。

- 5 冷却装置を取り付けた反応容器に、フェノール(7-1)11.92g(含有量:94.7重量%)、ピリジン10.81gおよびテトラヒドロフラン49gを、室温(約25℃)で加え、混合した。得られた混合物を0℃まで冷却した後、0℃で、先に調製した4-アセトキシ-3-メチル安息香酸クロリドのテトラヒドロフラン溶液を30分かけて滴下した。得られた混合物を室温で24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110mLを加え、析出物を取り出した。取り出した析出物をメタノールで洗浄した後、乾燥させて、式(8-2)で示される化合物(以下、化合物(8-2))と略記する。)を含む白色結晶13.38gを得た。

10 該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物(8-2)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、99.2%であった。該結晶中の化合物(8-2)の含有量を99.2重量%と仮定すると、4-アセトキシ-3-メチル安息香酸を基準とする化合物(8-2)の収率は、80%であった。

- 15 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータ(δ :ppm, ジメチルスルホキシド- d_6)
8.11(s, 1H), 8.04(d, 1H), 7.68-7.85(c, 4H), 7.18-7.48(c, 5H), 2.36(s, 3H), 2.30(s, 3H), 2.24(s, 3H)

20 [参考例2-2]



- 25 冷却装置を取り付けた反応容器に、前記[参考例2-1]で得られた化合物(8-2)7.00gおよび1,4-ジオキサン45gを加え、溶液を得た。得られた溶液に、28重量%アンモニア水溶液6.32gを加えた。得られた混合物を室温で3時間攪拌した。さらに、28重量%アンモニア水溶液6.32gを加え、得られた混合物を室温で4時間攪拌した。

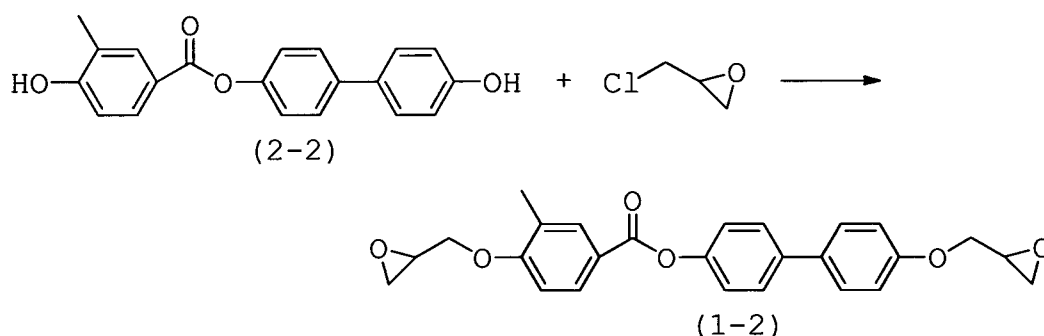
得られた反応混合物に、イオン交換水100mLを加えた。析出物を濾過により取り出し、メタノールで洗浄した後、乾燥させ、式(2-2)で示される化合物(以下、化合物(2-2))と略記する。)を含む白色結晶4.24gを得た。

- 30 該白色結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物(2-2)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、99.0%であった。該結晶中の化合物(2-2)の含有量を99.0重量%と仮定すると、化合物(8-2)を基準とする化合物(2-2)の収率は、78%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)
 9.94 (c, 2H), 7.76-7.92 (c, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.51
 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 6.75-6.96 (c, 3H), 2.20 (s, 3
 H)

5

[実施例2]



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記 [参考例2-2] で得た化合物 (2-2) 1.
 50 g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.075 g、エピクロロヒドリン17 gお
 10 よび2-メチルー2-プロパノール11 gを室温に加え、混合物を得た。該混合物を70℃
 まで昇温し、同温度で13時間攪拌した後、18℃まで冷却した。得られた混合物に、1
 8℃で、15重量%水酸化ナトリウム水溶液3.73 gを徐々に加えた。得られた混合物
 を同温度で3時間攪拌した後、0℃までさらに冷却し、反応混合物を得た。

15 該反応混合物に、イオン交換水50 mLおよびクロロホルム100 mLを加え、分液し
 た。得られたクロロホルム層をイオン交換水で3回洗浄した。洗浄後のクロロホルム層に
 含まれる不溶分を濾過により除去した後、得られた濾液を濃縮して粗生成物を得た。

20 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33 mLおよび2-ブ
 ロパノール25 mLを加えた。得られた混合物を70℃で1時間攪拌した後、室温まで冷
 却した。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
 浄して、粗生成物を得た。

25 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34 mLおよびエタノ
 ール15 mLを加えた。得られた混合物を70℃で1時間攪拌した後、室温まで冷却した。
 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、式 (1-2) で示されるジエポキシ化合物 (以下、ジエポキシ化合物 (1-2)
 と略記する。) を含む白色結晶0.95 gを得た。

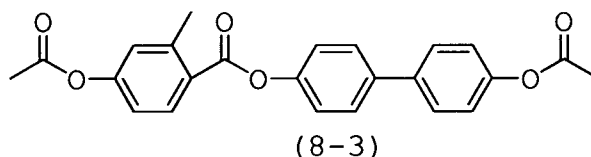
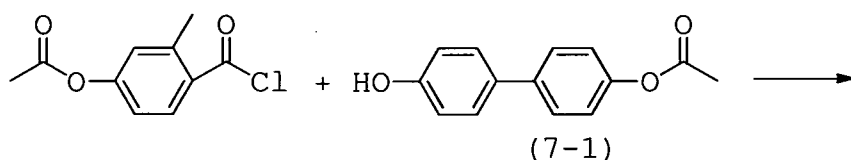
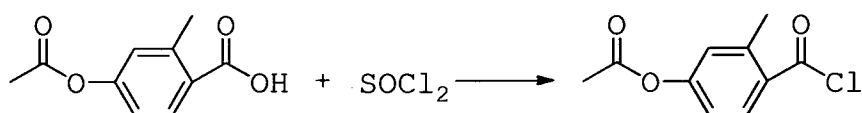
該白色結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフのジエポ
 キシ化合物 (1-2) に相当するピークの面積百分率を算出したところ、92.7%であ
 った。該結晶中のジエポキシ化合物 (1-2) の含有量を92.7重量%と仮定すると、
 化合物 (2-2) を基準とするジエポキシ化合物 (1-2) の収率は、44%であった。

融点：165℃。

¹H-NMRスペクトルデータ (δ : ppm, CDCl₃)

7.97-8.12 (c, 2H), 7.47-7.65 (c, 4H), 7.24 (dd, 2H), 7.00 (dd, 2H), 6.90 (d, 1H), 4.37 (dd, 1H), 4.27
 5 (dd, 1H), 3.97-4.12 (c, 2H), 3.37-3.46 (c, 2H), 2.88-3.00 (c, 2H), 2.76-2.86 (c, 2H), 2.32 (s, 3H)

[参考例3-1]



10 冷却装置を取り付けた反応容器に、4-アセトキシ-2-メチル安息香酸4.00g、
 N, N-ジメチルホルムアミド0.040gおよびトルエン10gを加えた。得られた混
 合物を50℃まで昇温し、50℃で、塩化チオニル3.68gを10分かけて滴下した。
 得られた混合物を50℃で3時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応混合物を
 減圧条件下で濃縮し、黄色固体を得た。該固体をテトラヒドロフラン22gに溶解させて、
 15 4-アセトキシ-2-メチル安息香酸クロリドのテトラヒドロフラン溶液を得た。

冷却装置を取り付けた反応容器に、フェノール(7-1)5.96g(含有量94.7
 重量%)、ピリジン5.90gおよびテトラヒドロフラン22gを加えた。得られた混合物
 を0℃まで冷却した後、先に調製した4-アセトキシ-2-メチル安息香酸クロリドのテ
 トラヒドロフラン溶液を45分かけて滴下した。得られた混合物を室温で25時間攪拌し
 20 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90mLを加えた。析出し
 た固体を濾過によって取り出し、メタノールで洗浄した後、乾燥させて、式(8-3)で
 示される化合物(以下、化合物(8-3)と略記する。)を含む白色結晶6.06gを得た。

該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物(8
 -3)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、97.7%であった。該結晶中
 25 の化合物(8-3)の含有量を97.7重量%と仮定すると、4-アセトキシ-2-メチ

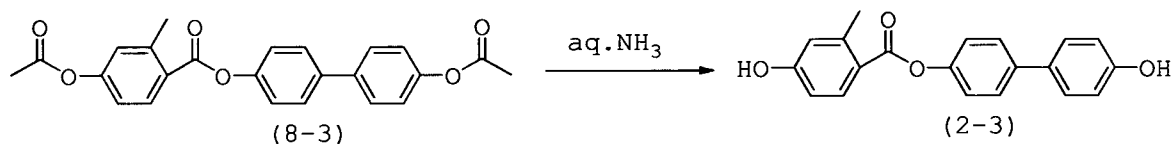
ル安息香酸を基準とする化合物(8-3)の収率は、71%であった。

¹H-NMRスペクトルデータ(δ: ppm, ジメチルスルホキシド-d₆)

8.18 (d, 1H), 7.65-7.86 (c, 4H), 7.40 (d, 2H), 7.13-7.34 (c, 4H), 2.61 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)

5

[参考例3-2]



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記[参考例3-1]で得た化合物(8-3) 6.06 g、1,4-ジオキサン39 gおよび28重量%アンモニア水溶液5.47 gを加えた。得られた混合物を室温で3時間攪拌した後、28重量%アンモニア水溶液5.47 gを加えた。得られた混合物を3時間攪拌した後、28重量%アンモニア水溶液5.47 gを加えた。得られた混合物を4時間攪拌した後、28重量%アンモニア水溶液2.74 gを加えた。得られた混合物を2時間攪拌した後、28重量%アンモニア水溶液5.47 gを加えた。得られた混合物を2時間攪拌した後、28重量%アンモニア水溶液2.74 gを加えた。得られた混合物を1時間攪拌した。得られた反応混合物に、イオン交換水130 mLを加えた。析出した固体を濾過により取り出し、メタノールで洗浄した後、乾燥させて、式(2-3)で示される化合物(以下、化合物(2-3)と略記する。)を含む白色結晶2.45 gを得た。

10

15

20

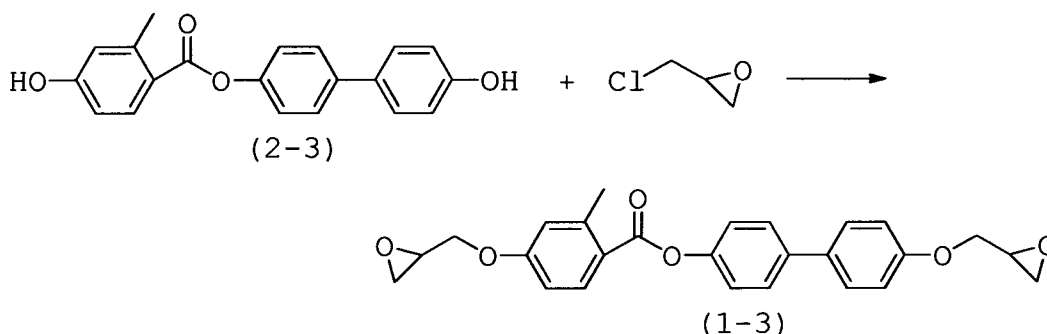
該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物(2-3)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、99.3%であった。該結晶中の化合物(2-3)の含有量を99.3重量%と仮定すると、化合物(8-3)を基準とする化合物(2-3)の収率は、52%であった。

¹H-NMRスペクトルデータ(δ: ppm, ジメチルスルホキシド-d₆)

10.33 (br, 1H), 9.56 (br, 1H), 8.02 (t, 1H), 7.63 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 6.86 (d, 2H), 6.68-6.81 (c, 2H), 2.53 (s, 3H)

25

[実施例3]



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記 [参考例 3-2] で得た化合物 (2-3) 2.00 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.10 g、エピクロロヒドリン 23 g および 2-メチルー 2-プロパノール 15 g を室温で加えた。得られた混合物を 70℃ まで昇温し、同温度で 11 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 5.00 g を徐々に加えた。得られた混合物を 18℃ に調整し 4 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 および クロロホルム 100 mL を加え、分液して、クロロホルム層を得た。該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て粗生成物を得た。

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 5 mL および 2-プロパノール 15 mL を加えた。得られた混合物を 70℃ まで昇温し、同温度で 1 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却し、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て粗生成物を得た。

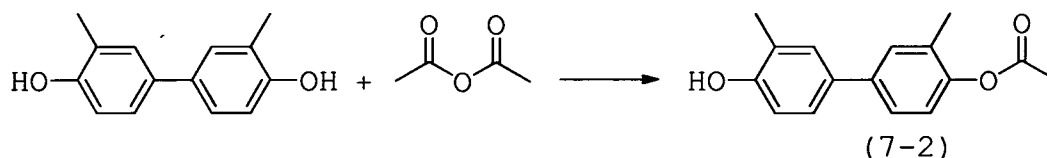
得られた粗生成物とトルエン 13 mL と 2-プロパノール 10 mL と混合し、前記と同様の攪拌、濾過および洗浄操作を行い、式 (1-3) で示されるジエポキシ化合物 (以下、ジエポキシ化合物 (1-3) と略記する。) を含む白色結晶 2.03 g を得た。

該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフのジエポキシ化合物 (1-3) に相当するピークの面積百分率を算出したところ、90.9% であった。該結晶中のジエポキシ化合物 (1-3) の含有量を 90.9 重量% と仮定すると、化合物 (2-3) を基準とするジエポキシ化合物 (1-3) の収率は、69% であった。融点: 122℃。

¹H-NMR スペクトルデータ (δ: ppm, CDCl₃)

8.19 (d, 1H), 7.40-7.71 (c, 4H), 7.24 (d, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.76-7.92 (c, 2H), 4.18-4.42 (c, 2H), 3.92-4.10 (c, 2H), 3.35-3.46 (c, 2H), 2.89-3.00 (c, 2H), 2.74-2.88 (c, 2H), 2.67 (s, 3H)

[参考例 4-1]



冷却装置を取り付けた反応容器に、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェノール40.0 g、ピリジン1.48 gおよびテトラヒドロフラン355 gを加えた。得られた混合物を80℃まで昇温した後、無水酢酸19.1 gを5分かけて滴下した。得られた混合物を同温度で7時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応混合物と、飽和塩化ナトリウム水溶液1.6 Lと、酢酸エチル2.56 Lとを混合した後、分液した。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過した。得られた濾液を濃縮して粗生成物を得た。

反応容器に、粗生成物、イオン交換水570 mLおよびエタノール570 mLを加えた。得られた混合物を室温で1時間攪拌し、析出物 [1] を濾過により取り出した。

析出物 [1]、ヘキサン1.69 Lおよびクロロホルム0.85 Lを混合し、前記粗生成物から析出物 [1] を得る操作と同様の操作を行い、析出物 [2] を得た。析出物 [2]、エタノール26 mLおよびトルエン35 mLを混合し、前記粗生成物から析出物 [1] を得る操作と同様の操作を行い、析出物 [3] を得た。析出物 [3] をヘキサンで洗浄した後、乾燥し、式 (7-2) で示されるフェノール化合物 (以下、フェノール (7-2) と略記する。) を含む白色結晶12.06 gを得た。

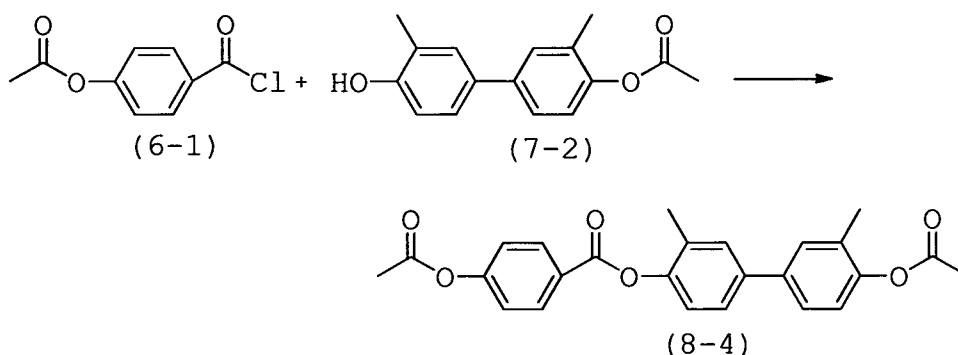
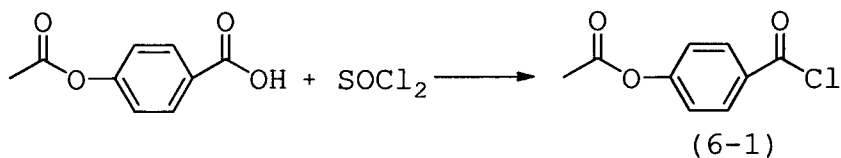
該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフのフェノール (7-2) に相当するピークの面積百分率を算出したところ、95.4%であった。該結晶中のフェノール (7-2) の含有量を95.4重量%と仮定すると、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェノールを基準とするフェノール (7-2) の収率は、24%であった。

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

9.42 (s, 1H), 7.22-7.53 (c, 4H), 7.06 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.15 (s, 3H)

25

[参考例4-2]



冷却装置を取り付けた反応容器に、4-アセトキシ安息香酸2.50g（東京化成工業株式会社製）、N,N-ジメチルホルムアミド0.030gおよびトルエン7gを加えた。得られた混合物を50℃まで昇温した後、塩化チオニル2.48gを10分かけて滴下した。得られた今後物を50℃で3時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応混合物を減圧条件下で濃縮し、白色固体を得た。該固体をテトラヒドロフラン27gに溶解させて、式（6-1）で示される酸ハライド（以下、酸ハライド（6-1）と略記する。）のテトラヒドロフラン溶液を得た。

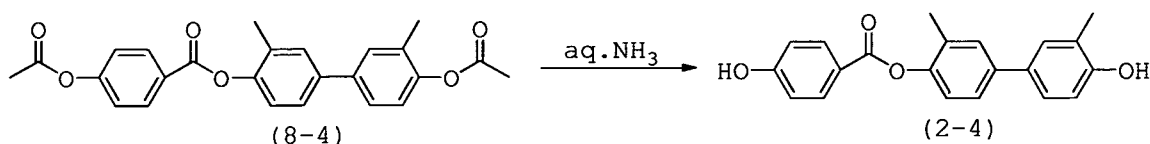
冷却装置を取り付けた反応容器に、前記〔参考例4-1〕で得たフェノール（7-2）4.48g、ピリジン5.89gおよびテトラヒドロフラン27gを、室温（約25℃）で加えた。得られた混合物を0℃まで冷却した後、0℃で、先に調製した酸ハライド（6-1）のテトラヒドロフラン溶液を31分かけて滴下した。得られた混合物を室温で29時間攪拌した後、0℃まで冷却した。得られた反応混合物に、イオン交換水60mLを加えた。析出した固体を濾過により取り出し、メタノールで洗浄した後、乾燥させて、式（8-4）で示される化合物（以下、化合物（8-4）と略記する。）を含む白色結晶3.85gを得た。

該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物（8-4）に相当するピークの面積百分率を算出したところ、97.1%であった。該結晶中の化合物（8-4）の含有量を97.1重量%と仮定すると、4-アセトキシ安息香酸を基準とする化合物（8-4）の収率は、64%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）

8.24 (d, 2H), 7.48-7.75 (c, 4H), 7.41 (d, 2H), 7.31 (d, 1H), 7.16 (d, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.20 (s, 3H)

[参考例 4-3]

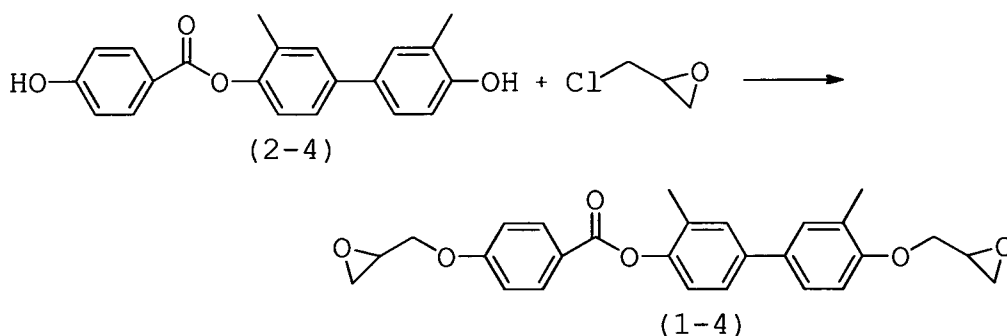


冷却装置を取り付けた反応容器に、前記 [参考例 4-2] で得た化合物 (8-4) 3.85 g および 1, 4-ジオキサン 24 g を室温で加えた。得られた溶液に、28 重量%アンモニア水溶液 3.36 g を加えた後、3 時間攪拌した。得られた混合物に、28 重量%アンモニア水溶液 3.36 g を加えた後、2 時間攪拌した。得られた混合物に、28 重量%アンモニア水溶液 3.36 g を加えた後、5 時間攪拌した。得られた反応混合物に、イオン交換水 100 mL を加えた。析出した固体を濾過により取り出し、メタノールで洗浄した後、乾燥させて、式 (2-4) で示される化合物 (以下、化合物 (2-4) と略記する。) を含む白色結晶 1.56 g を得た。

該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物 (2-4) に相当するピークの面積百分率を算出したところ、98.7% であった。該結晶中の化合物 (2-4) の含有量を 98.7 重量% と仮定すると、化合物 (8-4) を基準とする化合物 (2-4) の収率は、52% 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)
 10.53 (br, 1H), 9.42 (br, 1H), 8.02 (d, 2H), 7.22-7.60 (c, 4H), 7.17 (d, 1H), 6.95 (d, 2H), 6.86 (d, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.18 (s, 3H)

20 [実施例 4]



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記 [参考例 4-3] で得た化合物 (2-4) 1.00 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.048 g、エピクロロヒドリン 11 g および 2-メチル-2-プロパノール 7 g を室温で加えた。得られた混合物を 70°C で 23 時間攪拌した後、18°C 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 2.40 g を徐々に加えた。得られた混合物を 18°C で 3 時間攪拌した後、0°C 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、さらに、クロロホル

ム100 mLを加えた後、分液した。得られ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て粗生成物を得た。

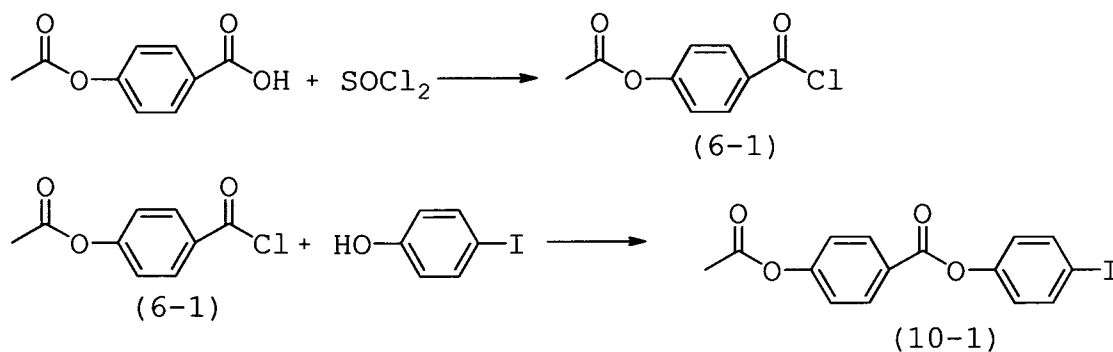
冷却装置を取り付けた反応容器に、得られた粗生成物、トルエン15 mLおよび2-プロパノール12 mLを加えた。得られた混合物を70°Cで1時間攪拌した後、室温まで冷却した。析出した固体を濾過により取り出した。取り出した固体を2-プロパノールで洗
5 浄した後、乾燥し、式(1-4)で示されるジエポキシ化合物(以下、ジエポキシ化合物(1-4)と略記する。)を含む白色結晶0.86 gを得た。

該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフのジエポキシ化合物(1-4)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、93.3%であった。
10 該結晶中のジエポキシ化合物(1-4)の含有量を93.3重量%とすると、化合物(2-4)を基準とするジエポキシ化合物(1-4)の収率は、60%であった。融点:160°C。

¹H-NMRスペクトルデータ(δ: ppm, CDCl₃)

8.19 (d, 2H), 7.30-7.50 (c, 4H), 7.16 (d, 1H), 7.03
15 (d, 2H), 6.87 (d, 1H), 4.20-4.42 (c, 2H), 3.96-4.11 (c, 2H), 3.37-3.48 (c, 2H), 2.88-3.00 (c, 2H), 2.77-2.87 (c, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.27 (s, 3H)

[参考例5-1]



20

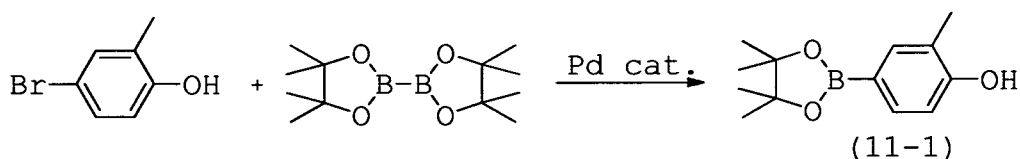
前記[参考例4-2]において、4-アセトキシ安息香酸の使用量を10.60 gとし、N,N-ジメチルホルムアミドの使用量を0.12 gとし、塩化チオニルの使用量を8.40 gとした以外は[参考例4-2]と同様に実施して、酸ハライド(6-1)を含むテトラヒドロフラン溶液を調製した。

冷却装置を取り付けた反応容器に、4-ヨードフェノール7.75 g、ピリジン9.80 gおよびテトラヒドロフラン45 gを加えた。得られた溶液を0°Cまで冷却した後、同温度で、先に調製した酸ハライド(6-1)のテトラヒドロフラン溶液を50分かけて滴下した。得られた混合物を室温に調整した後、3時間攪拌し、再び、0°Cまで冷却した。
25 得られた反応混合物に、イオン交換水100 mLを加え、室温で、クロロホルム200 mL

Lおよび飽和塩化ナトリウム水100 mLをさらに加え、分液した。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水で3回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過した。得られた濾液を濃縮して粗生成物を得た。

5 反応容器に、得られた粗生成物、ヘキサン150 mLおよびジエチルエーテル25 mLを加えた。得られた混合物を室温で2時間攪拌した。析出した固体を濾過により取り出した後、ヘキサンで洗浄、乾燥し、式(10-1)で示される化合物(以下、化合物(10-1))と略記する。)を含む白色固体14.25 gを得た。

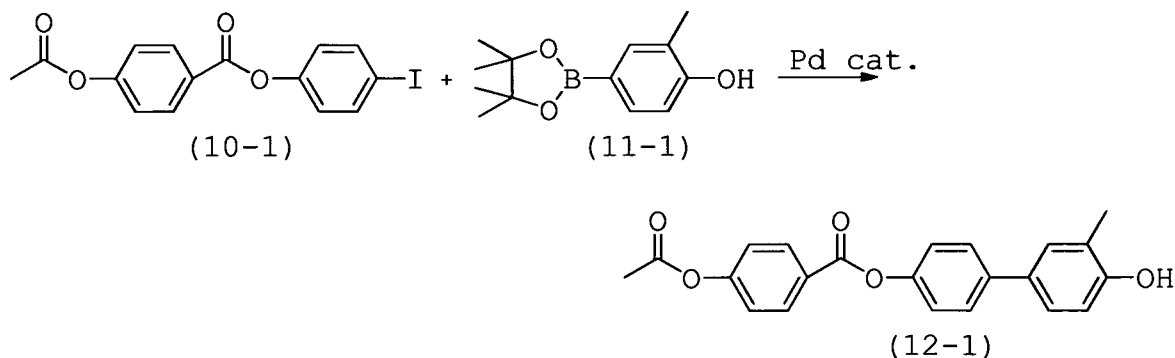
[参考例5-2]



15 冷却装置を取り付けた反応容器に、酢酸パラジウム0.54 g、4-ブロモ-2-メチルフェノール9.00 g、ビス(ピナコラート)ジボロン15.89 g、酢酸カリウム7.08 g、トリシクロヘキシルホスフィン1.35 gおよび1,2-ジメトキシエタン20.9 gを、室温に加えた。得られた混合物を90°Cまで昇温し、同温度で20時間攪拌した後、0°Cまで冷却した。得られた反応混合物にイオン交換水150 mLを加えた後、室温で、酢酸エチル500 mLおよびイオン交換水91 mLを加え、分液し、有機層と水層とを得た。得られた水層を酢酸エチル500 mLで抽出し、酢酸エチル層を得た。酢酸エチル層と先に得た有機層とを混合した後、飽和塩化ナトリウム水で洗浄した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過した。得られた濾液を濃縮して、式(11-1)で示される化合物(以下、化合物(11-1))と略記する。)を含むオイル状の液体19.42 gを得た。

20

[参考例5-3]



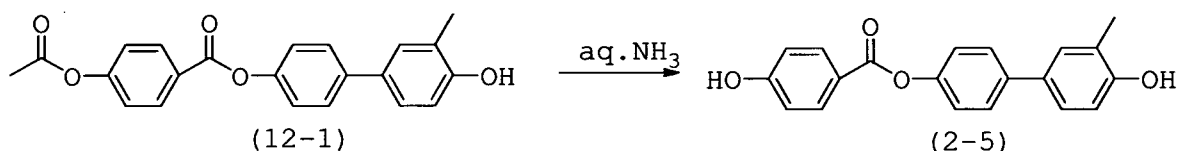
25 冷却装置を取り付けた反応容器に、酢酸パラジウム0.26 g、前記[参考例5-1]で得た化合物(10-1)9.00 g、前記[参考例5-2]で得た化合物(11-1)

7. 17 g、テトラブチルアンモニウムフルオリド三水和物 11.15 g、トリフェニルホスフィン 0.62 g および N, N-ジメチルアセトアミド 132 g を、室温で加えた。得られた混合物を 90 °C まで昇温し、同温度で 1 時間 30 分攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応混合物に、クロロホルム 200 mL を加え、濾過した。得られた濾液に

5 クロロホルム 200 mL およびイオン交換水 400 mL を加え、分液した。得られたクロロホルム層を飽和塩化ナトリウム水で 3 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過した。得られた濾液を濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィで精製し、式 (12-1) で示される化合物 (以下、化合物 (12-1) と略記する。) を含む固体 1.41 g を得た。

10

[参考例 5-4]



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記 [参考例 5-3] で得た化合物 (12-1) を含む固体 1.41 g および 1, 4-ジオキサン 9 g を、室温で加えた。得られた混合物に、

15 28 重量%アンモニア水溶液 0.64 g を加えた。得られた混合物を 2 時間攪拌した後、28 重量%アンモニア水溶液 0.64 g を加えた。得られた混合物を 3 時間攪拌した後、28 重量%アンモニア水溶液 0.64 g を加えた。得られた混合物を 5 時間攪拌した。得られた反応混合物に、イオン交換水 30 mL を加えた。析出した固体を濾過により取り出し、メタノールで洗浄した後、乾燥させて、式 (2-5) で示される化合物 (以下、化合物 (2-5) と略記する。) を含む白色結晶 0.84 g を得た。

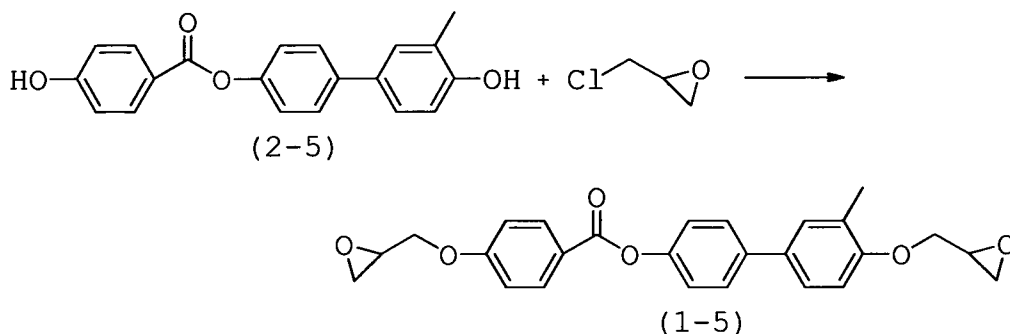
20

該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフの化合物 (2-5) に相当するピークの面積百分率を算出したところ、94.8%であった。該結晶中の化合物 (2-5) の含有量を 94.8 重量%と仮定した。

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

25 9.54 (br, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.18-7.48 (c, 4H), 6.80-7.08 (c, 3H), 2.18 (s, 3H)

[実施例 5]



冷却装置を取り付けた反応容器に、前記〔参考例5-4〕で得た化合物(2-5) 0.80 g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.040 g、エピクロロヒドリン9 gおよび2-メチル-2-プロパノール6 gを、室温で加えた。得られた混合物を70℃まで昇温し、同温度で19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2.00 gを徐々に加えた。得られた混合物を18℃で4時間30分攪拌した後、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およびクロロホルム100 mLを加え、分液した。得られ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て粗生成物〔1〕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〔1〕、トルエン9 mLおよび2-プロパノール8 mLを加えた。得られた混合物を70℃まで昇温し、同温度で1時間攪拌した後、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〔2〕を得た。

粗生成物〔2〕、トルエン7 mLおよび2-プロパノール6 mLを混合し、前記粗生成物〔1〕から粗生成物〔2〕を得る操作と同様の操作を行った。取り出した固体を2-プロパノールで洗浄した後、乾燥し、式(1-5)で示されるジエポキシ化合物(以下、ジエポキシ化合物(1-5)と略記する。)を含む白色結晶0.35 gを得た。

該結晶を液体クロマトグラフィによって分析し、得られたクロマトグラフのジエポキシ化合物(1-5)に相当するピークの面積百分率を算出したところ、93.4%であった。該結晶中のジエポキシ化合物(1-5)の含有量を93.4重量%とすると、化合物(2-5)を基準とするジエポキシ化合物(1-5)の収率は、32%であった。融点：120℃。

¹H-NMRスペクトルデータ(δ: ppm, CDCl₃)

8.18 (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.32-7.43 (c, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.02 (d, 2H), 6.88 (d, 1H), 4.21-4.42 (c, 2H), 3.96-4.12 (c, 2H), 3.32-3.48 (c, 2H), 2.88-3.00 (c, 2H), 2.73-2.87 (c, 2H), 2.32 (s, 3H)

〔実施例6〕

ジエポキシ化合物（1-1）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）24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、均一な粉末状の組成物を得た。

- 5 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）で加熱し、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。

- 10 140℃に加熱した時点で、ジエポキシ化合物（1-1）と硬化剤との硬化反応が起こったことを示す発熱が観測された。

示差走査熱量測定装置（昇温速度：20℃/分、測定温度範囲：室温～200℃）で、硬化物のガラス転移点を測定したところ、176℃であった。

[実施例7]

- 15 実施例6において、4,4'-ジアミノジフェニルメタン24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6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、均一な粉末状の組成物を得た。

- 20 得られた粉末状の組成物を実施例6と同様に加熱し、硬化物を得た。140℃に加熱した時点で、ジエポキシ化合物（1-1）と硬化剤との硬化反応が起こったことを示す発熱が観測された。硬化物のガラス転移点を実施例6と同様に測定したところ、ガラス転移点は141℃であった。

[実施例8]

- 25 実施例6において、4,4'-ジアミノジフェニルメタン24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重量部をさらに用いた以外は実施例6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、均一な粉末状の組成物を得た。

- 30 得られた粉末状の組成物を実施例6と同様に加熱し、硬化物を得た。140℃に加熱した時点で、ジエポキシ化合物（1-1）と硬化剤との硬化反応が起こったことを示す発熱が観測された。硬化物のガラス転移点は、120℃であった。

[実施例9]

- 35 実施例6において、4,4'-ジアミノジフェニルメタン24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重量部をさらに用いた以外は実施例6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、均一な粉末状の組成物を得た。

- 5 得られた粉末状の組成物を実施例6と同様に加熱し、硬化物を得た。140℃に加熱した時点で、ジエポキシ化合物（1-1）と硬化剤との硬化反応が起こったことを示す発熱が観測された。硬化物のガラス転移点は、188℃であった。

[実施例10]

- 10 実施例6において、4,4'-ジアミノジフェニルメタン24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）99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重量部をさらに用いた以外は実施例6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、均一な粉末状の組成物を得た。

- 15 得られた粉末状の組成物を実施例6と同様に加熱し、硬化物を得た。140℃に加熱した時点で、ジエポキシ化合物（1-1）と硬化剤との硬化反応が起こったことを示す発熱が観測された。硬化物のガラス転移点は、109℃であった。

[実施例11]

- 20 実施例6において、4,4'-ジアミノジフェニルメタン24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重量部をさらに用いた以外は実施例6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、均一な粉末状の組成物を得た。

- 25 得られた粉末状の組成物を実施例6と同様に加熱し、硬化物を得た。140℃に加熱した時点で、ジエポキシ化合物（1-1）と硬化剤との硬化反応が起こったことを示す発熱が観測された。硬化物のガラス転移点は、183℃であった。

[実施例12]

- 30 ジエポキシ化合物（1-1）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1097重量部（住友化学株式会社製 α -アルミナ粉末；レーザー回折法によって測定された平均粒子径（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）=812/154/132、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
- 35

合することにより調製)と、溶媒としてメチルイソブチルケトン530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、組成物を調製した。

5 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、室温で1時間乾燥し、さらに140 $^{\circ}$ Cで3分乾燥した後、PETフィルムを剥がし、シートを得た。

10 得られたシートを厚さ40 μ mのアルミ箔で挟み、真空プレス成形(プレス条件:真空度1kPa、プレス圧6MPa、プレス温度150 $^{\circ}$ C、時間20分)を行った。さらに、プレス温度を、180 $^{\circ}$ Cまで40分かけて昇温し、真空プレス成形を行った。アルミ箔を剥がし、210 μ m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、10.2W/(m \cdot K)であった。

15 ジエポキシ化合物(1-1)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3.97g/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13]

20 ジエポキシ化合物(1-1)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、溶媒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重量部とを混合することにより、溶液状の組成物を調製することができる。得られる組成物を、厚さ0.2mmのガラス繊維織布に含浸させた後、加熱することにより、プリプレグを得ることができる。得られるプリプレグを4枚重ね、175 $^{\circ}$ C、4MPa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14]

30 ジエポキシ化合物(1-3)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1091重量部(住友化学株式会社製 α -アルミナ粉末;レーザー回折法によって測定された平均粒子径(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)=807/153/131、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、溶媒としてメチルイソブチルケトン370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、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 $350\mu\text{m}$ 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、室温で1時間乾燥し、さらに 140°C で3分乾燥した後、PETフィルムを剥がし、シートを得た。

- 5 得られたシートを厚さ $40\mu\text{m}$ のアルミ箔で挟み、真空プレス成形（プレス条件：真空度 1kPa 、プレス圧 6MPa 、プレス温度 140°C 、時間20分）を行った。さらに、プレス温度を、 180°C まで40分かけて昇温し、真空プレス成形を行った。アルミ箔を剥がし、 $313\mu\text{m}$ の厚みを有するシート状の硬化物を得た。前記実施例12と同様に、該硬化物の熱伝導率を測定したところ、 $10.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった。

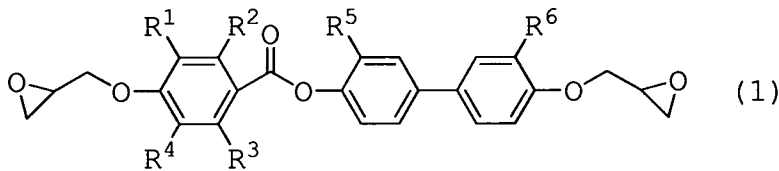
- 10 ジエポキシ化合物（1-3）と1,5-ジアミノナフタレンとを含み、アルミナ粉末を含まない組成物を硬化させることにより得られる硬化物の密度を $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、アルミナ粉末の密度を $3.97\text{g}/\text{cm}^3$ として、得られた硬化物中のアルミナ粉末の含有割合を算出したところ、該硬化物中のアルミナ粉末の含有割合は、74体積%であった。

15 産業上の利用可能性

本発明のジエポキシ化合物は、融点が低いため、その取り扱いが容易であり、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)

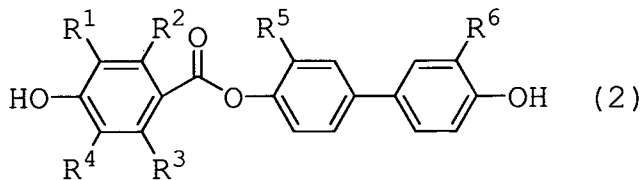


5

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は独立して、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。

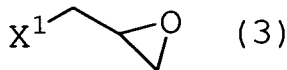
2. 無機塩基の存在下に、式(2)



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

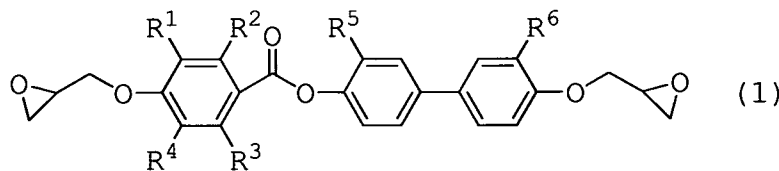
で示されるジヒドロキシ化合物と式(3)



15

(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反応させる工程を含む式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 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。

20

3. 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の反応を、無機塩基と4級アンモニウム塩の存在下に実施する請求項2に記載の製造方法。

4. 脂肪族アルコールの共存下に反応を実施する請求項2または請求項3に記載の製造方法。

25

5. 脂肪族アルコールが、脂肪族2級アルコールおよび脂肪族3級アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の製造方法。

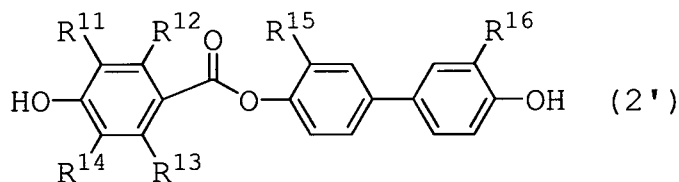
6. 式(2)で示されるジヒドロキシ化合物と式(3)で示されるエピハロヒドリンとを反応させる工程が、下記工程(i)および(ii)を含む請求項3に記載の製造方法:

5 工程(i):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4級アンモニウム塩とを混合する工程、

工程(ii):工程(i)で得られた混合物と無機塩基とを混合する工程。

7. 無機塩基が、アルカリ金属水酸化物である請求項2に記載の製造方法。

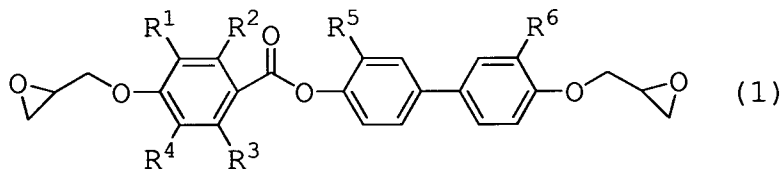
8. 式(2')



10 (式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は独立して、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表わす。ただし、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} からなる群から選ばれる少なくとも一つは炭素数1~3のアルキル基である。)

で示されるジヒドロキシ化合物。

9. 式(1)



15 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は独立して、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。

20 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. 硬化剤が、アミン硬化剤である請求項10に記載の組成物。

12. 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11に記載の組成物。

25 13. さらに、アルミナを含む請求項9に記載の組成物。

14. 式(1)で示されるジエポキシ化合物と硬化剤とアルミナとの合計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13に記載の組成物。

30 15. アルミナが、D50(累積体積50%の粒子径)が $2\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であるアルミナAと、D50が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であるアルミナBと、D50が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であるアルミナCとの混合物であり、アルミナAとアル

ミナBとアルミナCとの合計100体積%に占める各アルミナの割合が、アルミナAが50～90体積%、アルミナBが5～40体積%、アルミナCが1～30体積%である請求項13に記載の組成物。

5 16. 請求項9～15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。

17. 請求項9～15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。

10 18. 請求項13～15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であって、該硬化物に含まれるアルミナの含有割合が、50～80体積%である硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D303/27(2006.01)i, C07D301/28(2006.01)i, C08G59/02(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, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	GIAMBERINI, M. et al, Lightly crosslinked liquid-crystalline epoxy resins. The effect of rigid-rod length and applied stress on the state of order of the cured thermoset, Macromolecular Chemistry and Physics, 1997, Vol.198, No.10, p.3185-3196	1-18
Y	JP 2-240128 A (The Dow Chemical Co.), 25 September 1990 (25.09.1990), claims 1 to 18; page 38, lower right column, line 16 to page 39, upper left column, line 19 & EP 379058 A2 & US 4962163 A & US 5066750 A & US 5164464 A	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
18 March, 2011 (18.03.11)Date of mailing of the international search report
05 April, 2011 (05.04.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-84432 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 March 1990 (26.03.1990), claims 1 to 2; examples 1 to 12 & EP 348873 A2 & US 4954600 A	1-18
Y A	GIAMBERINI, M. et al, Liquid crystalline epoxy thermosets, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1995, Vol.266, p.9-22	2-8 1,9-18
Y A	JP 2002-37851 A (Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), claims 1 to 3; examples 1 to 3 (Family: none)	4-5 1-3,6-18
Y A	JP 8-41164 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 13 February 1996 (13.02.1996), claims 1 to 11; examples 1 to 27 (Family: none)	4-5 1-3,6-18
Y A	Three Bond Technical News, 1990, vol.32	12 1-11,13-18
Y A	Sosetsu Epoxy Jushi Oyo Hen I, 1st edition, The Japan Society of Epoxy Resin Technology, 2003, pages 134 to 135, 211 to 212	13-15,18 1-12,16-17
Y A	Sosetsu Epoxy Jushi Kiso Hen II, 1st edition, The Japan Society of Epoxy Resin Technology, 2003, page 218	12-15,17-18 1-11,16
Y A	Sosetsu Epoxy Jushi Kiso Hen I, 1st edition, The Japan Society of Epoxy Resin Technology, 2003, pages 307 to 310	12-15,17-18 1-11,16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D303/27(2006.01)i, C07D301/28(2006.01)i, C08G59/02(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 (IPC))
 Int.Cl. C07D301/00-303/48, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)
 CPlus(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
Y	GIAMBERINI, M. et al, Lightly crosslinked liquid-crystalline epoxy resins. The effect of rigid-rod length and applied stress on the state of order of the cured thermoset, Macromolecular Chemistry and Physics, 1997, Vol.198, No.10, p.3185-3196	1-18
Y	JP 2-240128 A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 1990.09.25, 請求項 1-18, 第 38 頁右下欄第 16 行-第 39 頁左上欄第 19 行 & EP 379058 A2 & US 4962163 A & US 5066750 A & US 5164464 A	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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 18.03.2011	国際調査報告の発送日 05.04.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 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 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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 2-84432 A (出光興産株式会社) 1990. 03. 26, 請求項 1-2, 実施例 1-12 & EP 348873 A2 & US 4954600 A	1-18
Y A	GIAMBERINI, M. et al, Liquid crystalline epoxy thermosets, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1995, Vol. 266, p. 9-22	2-8 1, 9-18
Y A	JP 2002-37851 A (阪本薬品工業株式会社) 2002. 02. 06, 請求項 1-3, 実施例 1-3 (ファミリーなし)	4-5 1-3, 6-18
Y A	JP 8-41164 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996. 02. 13, 請求項 1-11, 実施例 1-27 (ファミリーなし)	4-5 1-3, 6-18
Y A	スリーボンド・テクニカルニュース, 1990, Vol. 32	12 1-11, 13-18
Y A	総説 エポキシ樹脂 応用編 I, 初版, エポキシ樹脂技術協会, 2003, 第 134-135, 211-212 頁	13-15, 18 1-12, 16-17
Y A	総説 エポキシ樹脂 基礎編 I I, 初版, エポキシ樹脂技術協会, 2003, 第 218 頁	12-15, 17-18 1-11, 16
Y A	総説 エポキシ樹脂 基礎編 I, 初版, エポキシ樹脂技術協会, 2003, 第 307-310 頁	12-15, 17-18 1-11, 16