

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204557 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 303/27 (2006.01) C08G 59/04 (2006.01)
C07D 301/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/012686

(22) 国際出願日: 2024年3月28日(28.03.2024)

(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 2023-058088 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: K H ネオケム株式会社(KH NEOCHEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030022 東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金田 純(KANADA, Jun); 〒5108502 三重県四日市市大協町二丁目3番地 KHネオケム株式会社内 Mie (JP). 安藤 祐樹(ANDO, Yuki); 〒5108502 三重県四日市市大協町二丁目3番地 KHネオケム株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

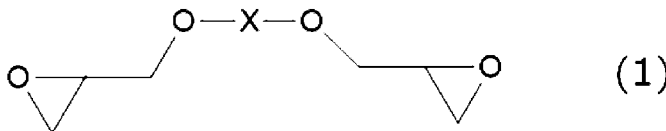
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION, REACTIVE DILUENT, CURABLE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 組成物、反応性希釈剤、硬化性組成物及び組成物の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a composition which contains a specific diglycidyl ether, has a reduced total amount of chlorine, and has excellent insulation reliability. The present invention pertains to a composition which contains a chlorine-containing compound and a diglycidyl ether represented by formula (1), wherein the total amount of chlorine is 900 ppm or less. In formula (1), X represents an alkylene group having 9 to 11 carbon atoms.

(57) 要約: 本発明は、特定のジグリシジルエーテルを含み、全塩素量が抑制され、絶縁信頼性に優れる組成物を提供する。本発明は、塩素含有化合物と、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルと、を含む組成物であって、全塩素量が900ppm以下である、組成物に関する。式(1)中、Xは炭素数9~11のアルキレン基を表す。

WO 2024/204557 A1

明 細 書

発明の名称：

組成物、反応性希釈剤、硬化性組成物及び組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、反応性希釈剤、硬化性組成物及び組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂を含む硬化性組成物は、電気絶縁性、耐熱性、耐湿性、寸法安定性などの諸物性に優れるため、さまざまな用途に使用され得る。

[0003] キャスティング成形などの液状成形においては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に代表される液状のエポキシ樹脂が、採用され得る。しかし、こうした液状エポキシ樹脂は、粘度が高い場合も多いことから、硬化性組成物に対する粘度の調整及び物性付与を目的として、エポキシ樹脂用の反応性希釈剤が使用される場合がある。

例えば、ジグリシジルエーテルは広く一般に使用される反応性希釈剤の1つである。

[0004] 例えば、特許文献1には、ジェミナル位にグリシジルオキシメチル基を有する短鎖脂肪族化合物が開示されている。

[0005] 特許文献2には、特定の一般式で表されるジグリシジルエーテルが開示されている。

[0006] 特許文献3には、アルコール類とエピクロルヒドリンを固型アルカリ金属水酸化物の存在下に反応させ、グリシジルエーテル類を製造する際に、反応混合物中で粉碎した固型アルカリ金属水酸化物の存在下に反応させることを特徴とする塩素含有量の少ない高純度脂肪酸グリシジルエーテル類の製造法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許004481348号
特許文献2：国際公開第98/39314号
特許文献3：特開平1-151567号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] エポキシ樹脂を含む硬化性組成物は、半導体封止材、LED封止材、プリント回路基板、ビルドアップ基板、レジストインキなどの電子部品、導電ペーストなどの導電性接着剤及びその他接着剤、アンダーフィルなどの液状封止材、液晶シール材、フレキシブル基板用カバーレイ、ビルドアップ用接着フィルム、ダイボンディングフィルム、ノンコンダクトフィルム、複合材料用マトリックス、塗料、光造形樹脂、フォトレジスト材料、顕色材料などで広く用いられている。これらの中でも、半導体及びプリント配線基板などの電子材料用途においては、これらの用途における技術革新に伴って封止材、基板材料などへの高性能化の要求が高まっている。

- [0009] エポキシ樹脂を電子材料用途に用いる場合は、不純物含有量の低減が求められる。例えば、電子材料用途に用いられるエポキシ樹脂の反応性希釈剤についても、不純物含有量の低減が求められる。不純物の含有量を低減することで、電子部品の電気の短絡、電子回路配線間のマイグレーションなどの不具合を回避できるため、絶縁信頼性に優れると考えられる。

また、電子材料用途に用いられる反応性希釈剤に含まれるジグリシジルエーテルについても、エポキシ樹脂の性能を損なわずにエポキシ樹脂を低粘度化させる観点から、好適なジグリシジルエーテルを用いることが求められる。

- [0010] 本発明が解決しようとする課題は、特定のジグリシジルエーテルを含み、全塩素量が抑制され、絶縁信頼性に優れる組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

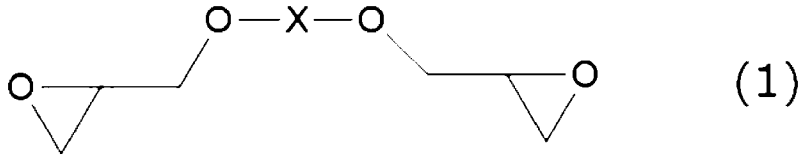
- [0011] 本発明は以下の態様を含む。

[1] 塩素含有化合物と、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルと

、を含む組成物であって、

全塩素量が900ppm以下である、組成物。

[0012] [化1]

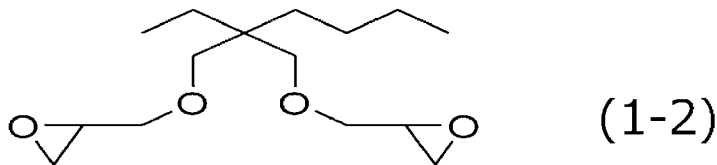
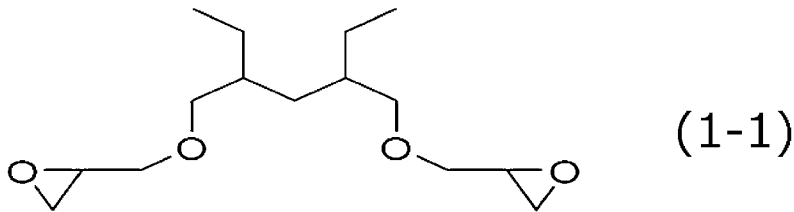


[0013] (式(1)中、Xは炭素数9~11のアルキレン基を表す。)

[2] 前記式(1)の前記Xにおいて、前記アルキレン基は分岐鎖状のアルキレン基である、[1]に記載の組成物。

[3] 前記ジグリシジルエーテルが、下記式(1-1)及び下記式(1-2)で表されるジグリシジルエーテルの少なくとも一方である、[1]又は[2]に記載の組成物。

[0014] [化2]



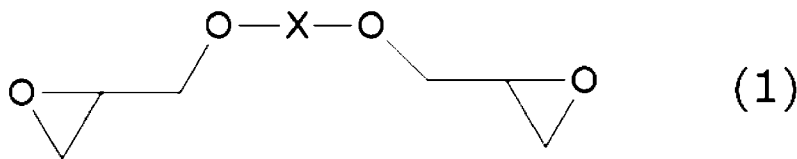
[0015] [4] [1] ~ [3] のいずれか1つに記載の組成物を含む、エポキシ樹脂の反応性希釈剤。

[5] [4] に記載の反応性希釈剤を含む、硬化性組成物。

[6] 塩素含有化合物と、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルと、を含む組成物の製造方法であって、

前記組成物の全塩素量が900ppm以下であり、
炭素数9～11のアルカンジオールとエピクロロヒドリンとを反応させて、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルを含む粗ジグリシジルエーテルを得る粗ジグリシジルエーテル生成工程と、
得られた粗ジグリシジルエーテルを精製する精製工程と、
を含み、
前記粗ジグリシジルエーテル生成工程において、固体の水酸化ナトリウムと水とを分割して添加することで、反応温度及び全塩素量を調整する、組成物の製造方法。

[0016] [化3]



[0017] (式(1)中、Xは炭素数9～11のアルキレン基を表す。)

発明の効果

[0018] 本発明により、特定のジグリシジルエーテルを含み、全塩素量が抑制され、絶縁信頼性に優れた組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明する。本発明は、以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

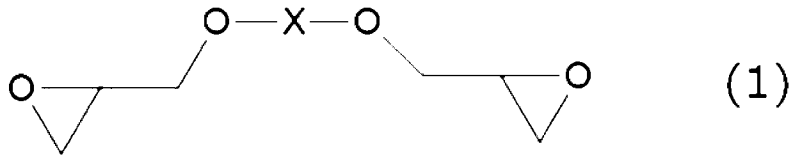
本明細書において、ppmは質量ppmを意味する。

[0020] <組成物>

本実施形態の組成物は、塩素含有化合物と、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルと、を含む組成物であって、全塩素量が900ppm以下である。

[0021]

[化4]



[0022] (式(1)中、Xは炭素数9～11のアルキレン基を表す。)

本実施形態の組成物は、上述の構成を含むことで、絶縁信頼性に優れる。

また、本実施形態の組成物は、誘電特性、熱線膨張係数及び耐熱性のバランスにも優れる傾向にある。上記の性質は、本実施形態の組成物を電子材料用途に用いる際に求められる。電子材料用途としては半導体封止材等の用途が挙げられる。

[0023] <全塩素量>

全塩素量は、組成物の全量に対する塩素分を指す。全塩素量は、燃烧式微量電量滴定法(JIS K 2170-2013 付属書A)により測定される。

本実施形態の組成物は、塩素含有化合物を含み、全塩素量が900ppm以下である。

全塩素量が900ppm以下であることで、絶縁信頼性に優れる。上記の観点から、全塩素量が600ppm以下であることが好ましく、500ppm以下であることがより好ましく、400ppm以下であることがさらに好ましい。

また、安定的かつ低コストで製造するために、全塩素量が0ppm超であってもよく、1ppm以上であってもよく、10ppm以上であってもよい。

[0024] 本実施形態の組成物が塩素含有化合物を含む理由として、以下のことが推定される。

ジグリシジルエーテルをアルカンジオールとエピクロロヒドリンとの縮合反応により製造する際に、分子内に炭素-塩素結合を含む末端基を有する化合物が副生する。特に、炭素数の多い分岐鎖状のアルキレン基を有するジグ

リシジルエーテルの場合、反応点周辺が立体的に嵩高くなる、あるいは電子供与性の影響により、直鎖状の化合物と比べて反応性及び選択性が低下し、炭素-塩素結合を含む末端基を有する化合物やエピクロロヒドリンの多量体縮合物などの副生物が生成しやすくなる傾向にある。塩素を含むこれらの副生物が本実施形態の組成物に混入するものと推定される。

[0025] (式(1)で表されるジグリシジルエーテル)

本実施形態の組成物は、式(1)で表されるジグリシジルエーテルを含む。

式(1)で表されるジグリシジルエーテルは、電子材料用途に用いられる反応性希釈剤に含まれる場合に、エポキシ樹脂の性能を損なわずにエポキシ樹脂を低粘度化させることができる。

[0026] 式(1)のXにおいて、アルキレン基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよいが、エポキシ樹脂の性能を損なわずに低粘度化する観点から、分岐鎖状のアルキレン基であることが好ましい。

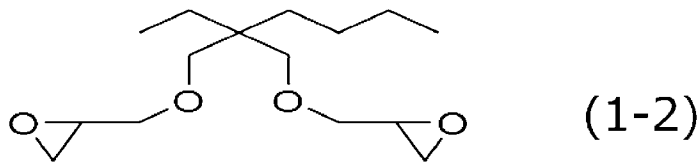
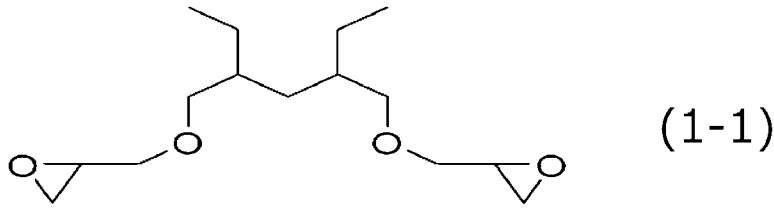
一般に、分岐鎖状のアルキレン基を有するポリエステルなどの熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が低い傾向にあるため、耐熱性に劣る。そのため、例えば、半導体封止材等の用途には分岐鎖状のアルキレン基を有する反応性希釈剤は使い難いと考えられてきた。これに対して、本実施形態において、Xが炭素数9~11の分岐鎖状のアルキレン基である式(1)で表されるジグリシジルエーテルは、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂においてT_gが高い。そのため、上記ジグリシジルエーテルは、耐熱性に優れており、例えば、電子基板への電子部品実装時のハンダ付けなどに耐える半導体封止材等の用途にも好適に用いることができる。

[0027] 式(1)中、Xは炭素数9~11のアルキレン基を表し、好ましくは炭素数9~10のアルキレン基を表し、より好ましくは炭素数9のアルキレン基を表す。

[0028] ジグリシジルエーテルが、エポキシ樹脂の性能を損なわずにエポキシ樹脂を低粘度化させる観点から、下記式(1-1)及び下記式(1-2)で表さ

れるジグリシジルエーテルの少なくとも一方であることが好ましい。

[0029] [化5]



[0030] 本実施形態の組成物は、下記のガスクロマトグラフ分析条件で測定される値を用い、下記の算出方法にて算出される式（A）で表されるジグリシジルエーテルの濃度が、好ましくは94.5%以上であり、より好ましくは95.0%以上である。

本実施形態の組成物は、下記のガスクロマトグラフ分析条件で測定される値を用い、下記の算出方法にて算出される式（A）で表されるジグリシジルエーテルの濃度が、100.0%未満であってもよい。

[0031] [ガスクロマトグラフ分析条件]

分析装置：Agilent Technologies社製 7890A
ガスクロマトグラフィーSystem

分析カラム：Agilent Technologies社製 HP-5
（長さ30m×内径0.32mm×膜厚0.25μm、充填物：（5%フェニル）-メチルポリシロキサン）

昇温条件：50℃で5分間保持した後、10℃/分で50℃から320℃まで昇温し、320℃で28分間保持

試料導入温度：320℃

キャリアガス：窒素

カラムのガス流量：0.5 mL/分

検出器及び検出温度：水素炎イオン化検出器（FID）、320℃

コントロールモード：コンスタントフロー

スプリット比：50

試料注入条件：1.0 μL

[0032] [ジグリシジルエーテル濃度（DGE濃度）の算出方法]

ジグリシジルエーテル濃度（DGE濃度）は、上記測定条件で保持時間25.5～26.9分に検出される、ジグリシジルエーテルのピークの合計面積値（DGE検出ピーク面積値）と保持時間0.0～60.0分に検出される全ピークの合計面積値（全検出ピーク面積値）より下記式（A）を用いて算出した。

$$\text{DGE濃度（\%）} = (\text{DGE検出ピーク面積値} / \text{全検出ピーク面積値}) \times 100 \quad (\text{A})$$

[0033] <エポキシ樹脂の反応性希釈剤>

本実施形態のエポキシ樹脂の反応性希釈剤は、本実施形態の組成物を含む。

本実施形態の組成物は、エポキシ樹脂の反応性希釈剤として好適に用いることができる。本実施形態の組成物を、エポキシ樹脂の反応性希釈剤として用いることで、電子部品等に好適な、絶縁信頼性に優れる樹脂が得られる。本実施形態の組成物に含まれるジグリシジルエーテルは、エポキシ樹脂の性能を損なわずにエポキシ樹脂を低粘度化させることができる。また、本実施形態の組成物を、エポキシ樹脂の反応性希釈剤として用いることで、得られる樹脂は、誘電特性、熱線膨張係数、耐熱性などに優れる。

本実施形態のエポキシ樹脂の反応性希釈剤は、本実施形態の組成物以外に、公知の反応性希釈剤を含んでいてもよい。

[0034] <硬化性組成物>

本実施形態の硬化性組成物は、本実施形態のエポキシ樹脂の反応性希釈剤

を含む。

本実施形態の硬化性組成物は、例えば、エポキシ樹脂及び本実施形態のエポキシ樹脂の反応性希釈剤を含むエポキシ樹脂組成物に硬化剤、硬化促進剤等を混合して調製することができる。

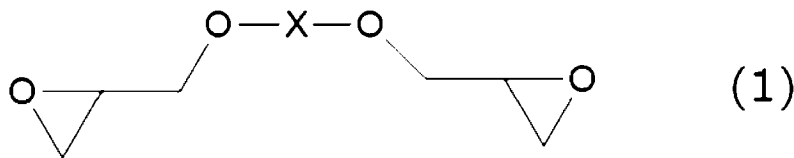
本実施形態の硬化性組成物は、本実施形態の組成物を含むエポキシ樹脂の反応性希釈剤を含むことで、電子部品等に好適な、絶縁信頼性、誘電特性、熱線膨張係数、耐熱性に優れる樹脂が得られる。

[0035] <組成物の製造方法>

本実施形態の組成物の製造方法は、本実施形態の組成物を製造する方法である。

本実施形態の組成物の製造方法は、塩素含有化合物と、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルと、を含む組成物の製造方法であって、上記組成物の全塩素量が900ppm以下であり、炭素数9~11のアルカンジオールとエピクロロヒドリンとを反応させて、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルを含む粗ジグリシジルエーテルを得る粗ジグリシジルエーテル生成工程と、得られた粗ジグリシジルエーテルを精製する精製工程と、を含み、粗ジグリシジルエーテル生成工程において、固体の水酸化ナトリウムと水とを分割して添加することで、反応温度及び全塩素量を調整する。

[0036] [化6]



[0037] (式(1)中、Xは炭素数9~11のアルキレン基を表す。)

式(1)のXにおいて、アルキレン基は分岐鎖状のアルキレン基であることが好ましい。

[0038] (粗ジグリシジルエーテル生成工程)

粗ジグリシジルエーテル生成工程は、炭素数9~11のアルカンジオールとエピクロロヒドリンとを反応させて、式(1)で表されるジグリシジルエ

ーテルを含む粗ジグリシジルエーテルを得る工程である。

また、粗ジグリシジルエーテル生成工程において、固体の水酸化ナトリウムと水とを分割して添加することで、反応温度及び全塩素量を調整する。

[0039] 粗ジグリシジルエーテル生成工程において、炭素数9～11のアルカンジオールとエピクロロヒドリンとを、固体の水酸化ナトリウム、水、及び相間移動触媒の存在下で反応させて、式(1)で表されるジグリシジルエーテルを含む粗ジグリシジルエーテルを得てもよい。

[0040] 相間移動触媒としては、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩等が挙げられる。例えば、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、硫酸テトラブチルアンモニウム塩、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド等が挙げられ、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドが好ましい。

相間移動触媒の使用量は、エピクロロヒドリン1.0molに対して、好ましくは0.5mmol～10.0mmolであり、より好ましくは3.0mmol～7.0mmolである。

[0041] 固体の水酸化ナトリウムの使用量は、特に限定されないが、炭素数9～11のアルカンジオール1.0molに対して、合計で、好ましくは1.0mol～12.0molであり、より好ましくは1.5mol～10.0molであり、さらに好ましくは2.0mol～8.0molであり、特に好ましくは3.0mol～6.0molである。

[0042] 水の使用量は、特に限定されないが、炭素数9～11のアルカンジオール1.0molに対して、合計で、好ましくは0.5mol～1.0molであり、より好ましくは0.6mol～0.95molであり、さらに好ましくは0.7mol～0.90molである。

[0043] 粗ジグリシジルエーテル生成工程において、固体の水酸化ナトリウムと水とを分割して添加することで、反応温度、反応液中の水酸化物イオン濃度、及び全塩素量を調整する。

これによって、得られる組成物における全塩素量を良好に抑制することが

できる。

そのため、得られる組成物における全塩素量を900ppm以下とすることが容易となる。

固体の水酸化ナトリウムと水とに代えて、水酸化ナトリウム水溶液を添加した場合、反応温度、反応液中の水酸化物イオン濃度、及び全塩素量を調整することが難しい傾向にある。

[0044] 分割添加の回数としては、固体の水酸化ナトリウムを添加する回数と水を添加する回数のそれぞれで、3回～10回が好ましく、4回～8回がより好ましい。全ての分割添加が完了するまでの時間（以下、「分割添加の時間」という）としては、1時間～5時間が好ましく、2時間～4時間がより好ましい。

固体の水酸化ナトリウムを添加する回数と水を添加する回数のそれぞれが、3回以上であることで、反応液中の水酸化物イオン濃度を適度に抑制し副反応の進行を抑制することができる。

固体の水酸化ナトリウムを添加する回数と水を添加する回数のそれぞれが、10回以下であることで、過剰な添加作業を防止することができる。

分割添加の時間が1時間以上であることで、反応液中の水酸化物イオン濃度を適度に抑制し副反応の進行を抑制することができる。

分割添加の時間が5時間以下であることで、過剰な添加作業を防止することができる。

粗ジグリシジルエーテル生成工程において、固体の水酸化ナトリウムと水とを、例えば、上述の好ましい範囲の使用量で、複数回に分割して添加することが好ましい。

分割添加において、固体の水酸化ナトリウム及び水を、同時に添加してもよく、別々に添加してもよい。好ましくは、別々に添加することである。

分割添加において、固体の水酸化ナトリウム及び水を別々に添加する場合の順序として、固体の水酸化ナトリウムを添加した後に、水を添加してもよく、その逆の順序でもよい。反応温度、反応液中の水酸化物イオン濃度、及

び全塩素量を調整する観点から、固体の水酸化ナトリウムを添加した後に、水を添加する順序が好ましい。さらに好ましくは固体の水酸化ナトリウムを添加した後に水を添加する分割添加を1サイクルとし、このサイクルを繰り返すことである。そのサイクルを繰り返す場合、3回～10回繰り返すことが好ましく、4回～8回繰り返すことがより好ましい。

[0045] 反応温度としては、好ましくは35℃～49℃である。

反応温度が35℃以上であることで、炭素数の多い分岐鎖状のアルキレン基を有するアルカンジオールでも選択性良く反応を促進できる。反応温度が49℃以下であることで、副反応の進行を抑制することができる。

上記の観点から、反応温度としては、より好ましくは38℃～48℃であり、さらに好ましくは40℃～47℃である。

反応温度を上記範囲に保つことで、得られる組成物における全塩素量を良好に抑制することができる。また、分割添加を行うことは、反応温度を上記範囲に保つことを容易にする。

[0046] 固体の水酸化ナトリウムと水とを分割して添加することで、反応液中の水酸化物イオン濃度の超過を抑制でき、結果として反応温度を一定以下に制御することができるかと推定される。

[0047] 固体の水酸化ナトリウムと水との分割添加後に反応液をさらに攪拌することが好ましい。これにより、反応をさらに進行させることができる。

攪拌する時間としては、好ましくは1時間～12時間であり、より好ましくは2時間～10時間であり、さらに好ましくは4時間～8時間である。

攪拌中の反応液の好ましい温度、より好ましい温度、及びさらに好ましい温度は、上述の反応温度と同じである。

[0048] 原料である炭素数9～11のアルカンジオールにおいて、アルカンは分岐鎖状のアルカンであることが好ましい。

炭素数9～11のアルカンジオールとしては、例えば、2,4-ジアルキル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。

2, 4-ジアルキル-1, 5-ペンタンジオールとしては、例えば、2-メチル-4-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2-イソプロピル-4-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-4-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-4-イソプロピル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジプロピル-1, 5-ペンタンジオール、2-イソプロピル-4-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジイソプロピル-1, 5-ペンタンジオール等が挙げられる。上記の中でも、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールが好ましい。

[0049] 2, 2-ジアルキル-1, 3-プロパンジオールとしては、例えば、2-メチル-2-ペンチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-(2-メチルプロピル)-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ペンチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-(3-メチルブチル)-1, 3-プロパンジオール、2-プロピル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ヘプチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、2-プロピル-2-ペンチル-1, 3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-(3-メチルブチル)-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジブチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。上記の中でも2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールが好ましい。

[0050] 炭素数9~11のアルカンジオールは市販品を用いてもよく、公知の方法に従って製造してもよい。

市販品としては、例えば、キョーワジオールPD-9 (KHネオケム株式会社製)、ブチルエチルプロパンジオール (KHネオケム株式会社製) 等が挙げられる。

公知の方法としては、例えば、国際公開第98/39314号に記載の方法が挙げられる。

[0051] エピクロロヒドリンの使用量は、炭素数9～11のアルカンジオール1.0molに対して、好ましくは1.0mol～12.0molであり、より好ましくは1.5mol～10.0molであり、さらに好ましくは2.0mol～8.0molであり、特に好ましくは3.0mol～6.0molである。

[0052] 粗グリシジルエーテル生成工程の一実施態様として、下記(1)～(5)を示す。

(1) アルカンジオール、アルカンジオール1.0molに対して1.0mol～12.0molのエピクロロヒドリン、およびエピクロロヒドリン1.0molに対して0.5mmol～10.0mmolの相間移動触媒を反応器に仕込む。

(2) アルカンジオール1.0molに対して1.0mol～12.0molの固体の水酸化ナトリウムを1時間～5時間かけて3回～10回に等しく分割して、反応器に添加する。それと同時に、又は別々に

(3) アルカンジオール1molに対して0.5mol～1.0molの水を1時間～5時間かけて3回～10回に等しく分割して反応器に添加する。

(4) 水酸化ナトリウムと水の分割添加が終了した後、さらに反応液を1時間～12時間攪拌する。

(5) 上記(2)～(4)の間、反応液の温度を35℃～49℃に保つ。

上記(2)と(3)の分割添加のそれぞれを一つの工程とした場合、それらの工程の順序は、反応温度、反応液中の水酸化物イオン濃度、及び全塩素量を調整する観点から、(2)の分割添加の工程の後が(3)の分割添加の工程であることが好ましい。(2)の分割添加の工程と(3)の分割添加の工程との順序は、これらの工程を繰り返す場合にも、この順序であることが好ましい。

[0053] (精製工程)

精製工程は、得られた粗ジグリシジルエーテルを精製する工程である。

粗ジグリシジルエーテルの精製は、得られた粗ジグリシジルエーテルを抽出した後、蒸留することにより行われてもよい。

抽出は、例えば、粗ジグリシジルエーテルをろ過した後、ろ液にクロロホルムを加えることで行ってもよい。

蒸留は、例えば、減圧蒸留にて行ってもよい。蒸留の条件は適宜調整できる。

実施例

[0054] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下のとおりである。

[0055] [GC (ガスクロマトグラフ分析)]

分析装置：Agilent Technologies社製 7890A
ガスクロマトグラフィーSystem

分析カラム：Agilent Technologies社製 HP-5
(長さ30m×内径0.32mm×膜厚0.25 μ m、充填物：(5%-フェニル)-メチルポリシロキサン)

昇温条件：50 $^{\circ}$ Cで5分間保持した後、10 $^{\circ}$ C/分で50 $^{\circ}$ Cから320 $^{\circ}$ Cまで昇温し、320 $^{\circ}$ Cで28分間保持

試料導入温度：320 $^{\circ}$ C

キャリアガス：窒素

カラムのガス流量：0.5mL/分

検出器及び検出温度：水素炎イオン化検出器(FID)、320 $^{\circ}$ C

コントロールモード：コンスタントフロー

スプリット比：50

試料注入条件：1.0 μ L

[0056] [ジグリシジルエーテル濃度(DGE濃度)の算出]

上記測定条件で保持時間25.5～26.9分に検出される、BEPG-DGE（式（1-2）で表されるDGE）、BEPG-DGEの異性体、PD9-DGE（式（1-1）で表されるDGE）などのジグリシジルエーテルのピークの合計面積値（DGE検出ピーク面積値）と保持時間0.0～60.0分に検出される全ピークの合計面積値（全検出ピーク面積値）より下記式（A）を用いて算出した。

$$\text{DGE濃度（\%）} = (\text{DGE検出ピーク面積値} / \text{全検出ピーク面積値}) \times 100 \quad (\text{A})$$

[0057] [GC-MS（ガスクロマトグラフ質量分析）]

GC分析装置：Agilent Technologies社製 6890N

MS分析装置：株式会社JEOL社製 Jms-K9 ultraQuad GC/MS

GC分析カラム：Agilent Technologies社製 HP-5（長さ30m×内径0.32mm×膜厚0.25μm、充填物：（5%-フェニル）-メチルポリシロキサン）

昇温条件：50℃で5分間保持した後、10℃/分で50℃から320℃まで昇温し、320℃で28分間保持

試料導入温度：320℃

キャリアガス：ヘリウム

カラムのガス流量：0.5mL/分

コントロールモード：コンスタントフロー

スプリット比：50

試料注入条件：1.0μL

MS測定モード：CI

インターフェース温度：250℃

イオン源温度：150℃

イオン化ガス：イソブタン

上記測定条件で保持時間22.0~24.0分に検出される、BEPG-DGE及びPD9-DGEのピークのマスペクトルを確認した。

[0058] [^1H NMRスペクトル (500MHz)]

装置：株式会社JEOL社製 JNM-ECA500

基準：テトラメチルシラン (0.00ppm)

[0059] [^{13}C NMRスペクトル (126MHz)]

装置：株式会社JEOL社製 JNM-ECA500

基準：テトラメチルシラン (0.00ppm)

[0060] [全塩素量の測定]

装置：三菱化学アナリティック社製 NSX-2100

アルゴンガス流量：100ml/分

酸素ガス流量：300ml/分

ヒーター温度 入口：900℃

ヒーター温度 出口：1000℃

塩素測定-電位差滴定 終点：290~315mV

[0061] [エポキシ当量、架橋密度]

試験方法：ISO3001 (テトラエチルアンモニウムブロマイド-過塩素酸法)

架橋密度 (計算値)：上記方法で測定したエポキシ当量 [g/eq] の逆数を架橋密度 [eq/g] とした。

[0062] [誘電正接、比誘電率]

装置：Agilent Technologies社製 プレジションLCRメータ E4980A

試験方法：IEC62631-2-1準拠

試験寸法：60×60×t3 (mm)

周波数：1MHz

試験温度：23℃

[0063] [ガラス転移点、熱線膨張係数]

装置：リガク社製 TMA8311

試験方法：JIS K 7197

試験寸法：10×5×t3 (mm)

昇温速度：5℃/分

測定温度範囲：室温～300℃

測定モード：圧縮（荷重 49mN）

雰囲気：窒素気流中（100mL/分）

[0064] [オープン]

装置：ヤマト科学株式会社製 送風定温恒温器DKM600

[0065] また、略記号は以下の意味を表す。

PD-9：2，4-ジエチル-1，5-ペンタンジオール

BEPG：2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール

PD9-DGE：2，4-ジエチル-1，5-ペンタンジオール ジグリシジルエーテル

BEPG-DGE：2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール
ジグリシジルエーテル

16HD-DGE：1，6-ヘキサジオール ジグリシジルエーテル [四日市合成株式会社製 エポゴーサー（登録商標）HD（D）、電子材料グレード]

BPA：ビスフェノールA型エポキシ樹脂 [三菱ケミカル株式会社製 jER（登録商標）828]

MH700：4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸/ヘキサヒドロ無水フタル酸混合物（モル比70：30） [新日本理化株式会社製 リカシッド（登録商標）MH-700]

TBP-DEPS：テトラブチルホスホニウムO，O-ジエチルホスホロジチオエート [富士フィルム和光純薬株式会社製]

EPH：エピクロロヒドリン [富士フィルム和光純薬株式会社製、純度99%]

TBNB：テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド [富士フィルム和光純薬株式会社製]

NaOH：水酸化ナトリウム [富士フィルム和光純薬株式会社製、純度97%、粒状の固体]

CDCl₃：重クロロホルム [富士フィルム和光純薬株式会社製、0.03% テトラメチルシラン入り]

[0066] [実施例1]

<PD9-DGEを含む組成物の製造（組成物A）>

アルカンジオールとして、KHネオケム株式会社製キョーワジオールPD-9（PD-9とBEPGの混合物であって、GCの面積値の比でPD-9/BEPGが95/5である。）を使用した。

反応フラスコに、アルカンジオール305g（1.90mol）、EPH705g（7.62mol）、及びTBNB 8.60g（26.7mmol）を仕込んだ。次いで、攪拌翼付きメカニカルスターラーにより回転数250rpmで、上記仕込み液をかき混ぜながら、ウォーターバスにより反応フラスコ内液温を45±1℃に保持し、NaOH 50.8g（1.25mol）を加えた。その後、水 5.08g（0.282mol）を加え、白濁した不均一混合液を得た。このとき、反応フラスコ内液温の上昇は見られなかった。上記不均一混合液を45±1℃に保持しながら、30分間、250rpmで攪拌し、再度、NaOH 50.8g（1.27mol）を加えた。その後、水 5.08g（0.282mol）を加えた。同じ操作を合計6回繰り返し、反応フラスコに、3時間かけて合計でNaOH 305g（7.63mol）及び水 30.5g（1.69mol）を加えた。これを、45±1℃に保持したまま250rpmで更に6時間攪拌し、不均一反応液を得た。これをろ過し、不溶物を除去した。このろ液にクロロホルム100gを加え生成物を抽出し、水1000gで洗浄した。次いで、水洗浄後の生成物を減圧蒸留にて精製し、組成物Aを得た。組成物Aの沸点は145～150℃/0.9kPaであり、単離収率は49%（アルカンジオール

基準)であった。

得られた組成物AのDGE濃度、全塩素量、エポキシ当量、及び架橋密度を表1に示す。

[0067] 次いで、GC-MS (CI)、¹H-NMR、及び¹³C-NMRの分析を行った。分析結果を下記に示す。

GC-MS (CI) m/z: 273 (GC-MS保持時間; 22.5~22.7分, BEPG-DGE, MH⁺), 273 (GC-MS保持時間; 23.0~23.5分, PD9-DGE, MH⁺) .

¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) δ 3.68 (m, 2H, glycidyl group), 3.40 (m, 2H, glycidyl group), 3.36 (m, 4H, CH₂CHC H₂O), 3.12 (m, 2H, glycidyl group), 2.78 (m, 2H, glycidyl group), 2.60 (m, 2H, glycidyl group), 1.60 (m, 2H, CH₂CHCH₂O), 1.46-1.28 (m, 4H, CH₃CH₂), 1.25 (m, 2H, CH₂CHCH₂O), 0.88 (t, 6H, CH₃CH₂) .

¹³C NMR (CDCl₃, 126MHz) δ 74.6, 71.6, 51.0, 44.2, 37.4, 32.8, 24.3, 10.9.

[0068] [実施例2]

<BEPG-DGEを含む組成物の製造(組成物B)>

アルカンジオールをKHネオケム株式会社製BEPGに変更したこと以外は、実施例1と同様に行い、組成物Bを得た。

組成物Bの沸点は146~152℃/0.8kPaであり、単離収率は29%(アルカンジオール基準)であった。

得られた組成物BのDGE濃度、全塩素量、エポキシ当量、及び架橋密度を表1に示す。

[0069] 次いで、GC-MS (CI)、¹H-NMR、及び¹³C-NMRの分析を行った。分析結果を下記に示す。

GC-MS (CI) m/z: 273 (GC-MS保持時間; 22.5~22.7分, BEPG-DGE, MH⁺), 273 (GC-MS保持時間; 23.0~23.5分, BEPG-DGEの異性体MH⁺) .

¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) δ 3.68 (m, 2H, glycidyl group), 3.40 (m, 2H, glycidyl group), 3.36 (m, 4H, CH₂CHC H₂O), 3.12 (m, 2H, glycidyl group), 2.78 (m, 2H, glycidyl group), 2.60 (m, 2H, glycidyl group), 1.60 (m, 2H, CH₂CHCH₂O), 1.46-1.28 (m, 4H, CH₃CH₂), 1.25 (m, 2H, CH₂CHCH₂O), 0.88 (t, 6H, CH₃CH₂) .

¹³C NMR (CDCl₃, 126MHz) δ 74.6, 71.6, 51.0, 44.2, 37.4, 32.8, 24.3, 10.9.

[0070] [比較例1]

<PD9-DGEを含む組成物の製造(組成物C)>

実施例1と同じアルカンジオールを使用した。

反応フラスコに、アルカンジオール305g (1.90mol)、EPH 705g (7.62mol)、及びTBNB 8.60g (26.7mmol)を仕込んだ。次いで、攪拌翼付きメカニカルスターラーにより回転数250rpmで、上記仕込み液をかき混ぜながら、ウォーターバスにより反応フラスコ内液温を45℃に保持し、NaOH 305g (7.63mol)と水 5.08g (1.69mol)を同時に加えると、反応フラスコ内液温が急速に50℃まで上昇した。ウォーターバスにより1時間15分冷却することで、反応フラスコ内液温が45℃の白濁した不均一混合液を得た。上

記不均一混合液を $45 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持したまま 250rpm で6時間攪拌し、不均一反応液を得た。これをろ過し、不溶物を除去した。このろ液にクロロホルム 100g を加え生成物を抽出し、水 1000g で洗浄した。次いで、水洗浄後の生成物を減圧蒸留にて精製し、組成物Cを得た。組成物Cの沸点は $145 \sim 150^\circ\text{C}/0.9\text{kPa}$ であり、単離収率は49%（アルカンジオール基準）であった。

得られた組成物CのDGE濃度、全塩素量、エポキシ当量、及び架橋密度を表1に示す。

[0071] [比較例2]

<16HD-DGEを含む組成物の分析（組成物D）>

組成物Dである四日市合成株式会社製 エポゴーサー（登録商標）HD（D）について、分析した。

組成物DのDGE濃度、全塩素量、エポキシ当量、及び架橋密度を表1に示す。

[0072] [実施例3～4、比較例3～4]

<硬化性組成物1～4の調製と評価>

表2に記載のエポキシ樹脂組成物 100 質量部に、硬化剤であるMH700をエポキシ樹脂組成物中のエポキシ基と等モル量で、硬化促進剤であるTBPDPSを 1 質量部で、それぞれ加えて混合物を得た。この混合物を、減圧下、室温（およそ 25°C ）で 30 分間攪拌することで脱泡し、硬化性組成物1～4を調製した。

各硬化性組成物を、厚さ 3mm のコの字型のシリコーンゴム製スペーサーとともに、予めファイン耐熱TFEコート〔ファインケミカルジャパン株式会社製〕で離型処理したガラス基板 2 枚で挟み込んだ。その後、ガラス基板 2 枚で挟み込んだ各硬化性組成物を 100°C のオーブンで 2 時間加熱（予備硬化）し、その後 150°C まで昇温して 5 時間加熱（本硬化）した。徐冷した後、ガラス基板を取り去り、厚さ 3mm の各硬化物を得た。

得られた硬化物について、比誘電率、誘電正接、ガラス転移点（ T_g ）、

及び熱線膨張係数（CTE）を評価した。なお、各物性値は以下の手順で測定した。結果を表2に示す。

[0073] [比誘電率、誘電正接]

ホルダーの電極間に挟み込んだ試験片に、1 V、1 MHzの電圧を印加した際の誘電正接 $\tan \delta$ 、および静電容量 C_p を測定し、同条件で測定した空気の静電容量 C_0 で除して、比誘電率 ϵ_r を算出した。

誘電正接 $\tan \delta$ 、あるいは比誘電率 ϵ_r が低いほど、誘電特性に優れる。

[0074] [ガラス転移点（Tg）]

試験片の熱物性を熱機械分析（TMA）で測定し、得られたTMA曲線の前後の曲線に接線を引き、この接線の交点からTgを求めた。

Tgが高い場合には、電子基板のハンダ付け時の高温においてもガラス状態を保持でき、耐熱性に優れるため、例えば半導体封止材用途に好適である。

[0075] [熱線膨張係数（CTE）]

試験片の熱機械分析（TMA）を測定し、得られたTMA曲線の50℃から100℃の区間の傾きから、CTEを求めた。

CTEが低いほど、寸法安定性に優れる。

[0076] [表1]

	組成物	DGE濃度 [%]	エポキシ当量 [g/eq]	架橋密度 [eq/g]	全塩素量 [ppm]
実施例1	組成物A	95.3	136	7.35×10^{-3}	390
実施例2	組成物B	95.2	136	7.35×10^{-3}	330
比較例1	組成物C	94.2	136	7.35×10^{-3}	1450
比較例2	組成物D	97.6	117	8.54×10^{-3}	590

[0077] 表1に示すように、塩素含有化合物と、式（1）で表されるジグリシジルエーテルと、を含む組成物であって、全塩素量が900 ppm以下である、組成物Aおよび組成物Bは、全塩素量が電子材料分野で望まれるハロゲンフリーグレードの閾値（900 ppm以下）よりも十分に低く、絶縁信頼性に優れることがわかった。

一方、従来公知の製造方法（WO 98 / 3 9 3 1 4）によって作製され、全塩素量が900 ppm以下でない比較例1の組成物Cは、全塩素量が当該閾値（900 ppm以下）より高く、絶縁信頼性が著しく低いと考えられる。そのため、例えば半導体封止剤用途には使用し難いと考えられる。

[0078] [表2]

	硬化性組成物	エポキシ樹脂組成物				硬化剤	硬化促進剤	比誘電率 [1 MHz]	誘電正接 [1 MHz]	熱機械分析	
		BPA	反応性希釈剤		MH700	TBP-DEPS	Tg [°C]			CTE [ppm/K]	
		質量 [部]	DGE	全塩素量 [ppm]	質量 [部]	質量 [部]		質量 [部]	ε _r		tanδ
実施例3	硬化性組成物1	70	組成物A [実施例1]	390	30	98	1	2.97	0.017	117	70
実施例4	硬化性組成物2	70	組成物B [実施例2]	330	30	98	1	2.99	0.015	125	63
比較例3	硬化性組成物3	70	組成物C [比較例1]	1450	30	98	1	3.02	0.017	117	71
比較例4	硬化性組成物4	70	組成物D [比較例2]	590	30	104	1	3.2	0.019	119	73

[0079] 表2に示すように、実施例1で得た組成物Aを反応希釈剤として添加した硬化性組成物1（実施例3）は、従来公知の製造方法（WO 98 / 3 9 3 1 4）によって作られた比較例1で得た組成物Cを反応性希釈剤として添加した硬化性組成物3（比較例3）よりも、比誘電率及びCTEが低かった。

[0080] 表2に示すように、実施例1で得た組成物Aを反応希釈剤として添加した硬化性組成物1（実施例3）は、従来公知の比較例2の組成物Dを反応性希釈剤として添加した硬化性組成物4（比較例4）よりも、比誘電率、誘電正接及びCTEが低かった。

[0081] 表2に示すように、実施例2で得た組成物Bを反応希釈剤として添加した硬化性組成物2（実施例4）は、従来公知の比較例2の組成物Dを反応性希釈剤として添加した硬化性組成物4（比較例4）よりも、比誘電率、誘電正接及びCTEが低かった。

[0082] また、表1に示すように、従来公知の反応性希釈剤（比較例2：組成物D）の架橋密度に対する反応性希釈剤（実施例1：組成物A）の架橋密度は0.86倍であり、実施例1は架橋密度が小さかった。これに対し、表2に示

すように従来公知の反応性希釈剤（比較例 2：組成物 D）を添加した硬化性組成物 4（比較例 4）の T_g と反応性希釈剤（実施例 1：組成物 A）を添加した硬化性組成物 1（実施例 3）の T_g との差は 2℃であり、同等であった。

また、表 1 に示すように、従来公知の反応性希釈剤（比較例 2：組成物 D）の架橋密度に対する反応性希釈剤（実施例 2：組成物 B）の架橋密度は 0.86 倍であり、実施例 2 は架橋密度が小さかった。これに対し、表 2 に示すように従来公知の反応性希釈剤（比較例 2：組成物 D）を添加した硬化性組成物 4（比較例 4）の T_g に対して、反応性希釈剤（実施例 2：組成物 B）を添加した硬化性組成物 2（実施例 4）の T_g は 6℃向上した。

[0083] 本出願は、2023年3月31日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2023-058088）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

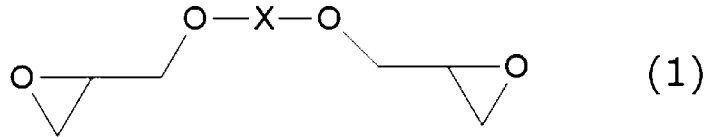
[0084] 本発明の組成物は、エポキシ樹脂の反応性希釈剤、硬化性組成物、組成物の製造方法等として産業上利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] 塩素含有化合物と、下記式（1）で表されるジグリシジルエーテルと、を含む組成物であって、

全塩素量が900ppm以下である、組成物。

[化1]

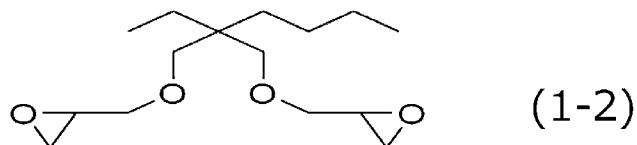
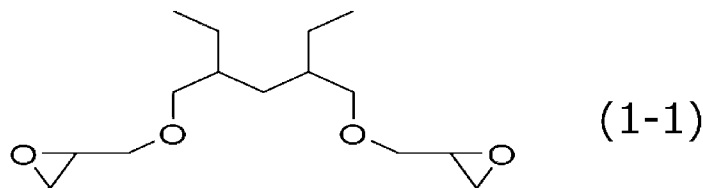


（式（1）中、Xは炭素数9～11のアルキレン基を表す。）

[請求項2] 前記式（1）の前記Xにおいて、前記アルキレン基は分岐鎖状のアルキレン基である、請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記ジグリシジルエーテルが、下記式（1-1）及び下記式（1-2）で表されるジグリシジルエーテルの少なくとも一方である、請求項1に記載の組成物。

[化2]



[請求項4] 請求項1に記載の組成物を含む、エポキシ樹脂の反応性希釈剤。

[請求項5] 請求項4に記載の反応性希釈剤を含む、硬化性組成物。

[請求項6] 塩素含有化合物と、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルと、を含む組成物の製造方法であって、

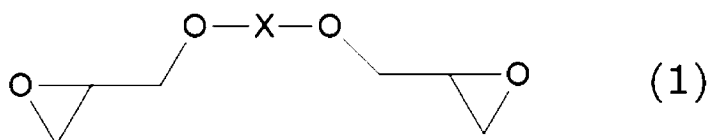
前記組成物の全塩素量が900ppm以下であり、

炭素数9～11のアルカンジオールとエピクロロヒドリンとを反応させて、下記式(1)で表されるジグリシジルエーテルを含む粗ジグリシジルエーテルを得る粗ジグリシジルエーテル生成工程と、

得られた粗ジグリシジルエーテルを精製する精製工程と、
を含み、

前記粗ジグリシジルエーテル生成工程において、固体の水酸化ナトリウムと水とを分割して添加することで、反応温度及び全塩素量を調整する、組成物の製造方法。

[化3]



(式(1)中、Xは炭素数9～11のアルキレン基を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07D 303/27</i> (2006.01)i; <i>C07D 301/28</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/04</i> (2006.01)i FI: C07D303/27; C08G59/04; C07D301/28		
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) C07D303/27; C07D301/28; C08G59/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/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	WO 98/39314 A1 (KYOWA YUKA KK) 11 September 1998 (1998-09-11) abstract, claims, p. 6, lines 15-24, example 1	1-6
X	US 4481348 A (HENKEL CORPORATION) 06 November 1984 (1984-11-06) column 3, lines 27-37, examples, claims 1, 2	1-5
Y		1-5
Y	JP 2016-193874 A (NIPPON NYUKAZAI CO., LTD.) 17 November 2016 (2016-11-17) claims, paragraphs [0002], [0010]-[0011]	1-6
Y	JP 2005-29487 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 03 February 2005 (2005-02-03) paragraphs [0011], [0017], examples 1, 2	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 06 June 2024		Date of mailing of the international search report 18 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/012686

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 98/39314 A1	11 September 1998	US 6048956 A abstract, claims, column 3, lines 46-57, example 1 EP 911326 A1 AU 6119098 A CA 2253432 A KR 10-2000-0065156 A TW 473475 B	
US 4481348 A	06 November 1984	(Family: none)	
JP 2016-193874 A	17 November 2016	(Family: none)	
JP 2005-29487 A	03 February 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 303/27(2006.01)i; C07D 301/28(2006.01)i; C08G 59/04(2006.01)i FI: C07D303/27; C08G59/04; C07D301/28		
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）） C07D303/27; C07D301/28; C08G59/04 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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/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	WO 98/39314 A1 (協和油化株式会社) 11.09.1998 (1998 - 09 - 11) 要約、請求の範囲、6頁15~24行、実施例1	1-6
X	US 4481348 A (HENKEL CORPORATION) 06.11.1984 (1984 - 11 - 06) 3欄27~37行、実施例、請求項1、2	1-5
Y		1-5
Y	JP 2016-193874 A (日本乳化剤株式会社) 17.11.2016 (2016 - 11 - 17) 特許請求の範囲、段落0002、0010~0011	1-6
Y	JP 2005-29487 A (三洋化成工業株式会社) 03.02.2005 (2005 - 02 - 03) 段落0011、0017、実施例1、2	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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	06.06.2024	国際調査報告の発送日 18.06.2024
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 土橋 敬介 4P 3839 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/012686

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	98/39314	A1	11.09.1998	US 6048956 A 要約、特許請求の範囲、3欄 46~57行、実施例1	
				EP 911326 A1	
				AU 6119098 A	
				CA 2253432 A	
				KR 10-2000-0065156 A	
				TW 473475 B	
US	4481348	A	06.11.1984	(ファミリーなし)	
JP	2016-193874	A	17.11.2016	(ファミリーなし)	
JP	2005-29487	A	03.02.2005	(ファミリーなし)	