

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-99445
(P2004-99445A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07D 493/08	C O 7 D 493/08	4 C O 7 1
C07D 301/12	C O 7 D 301/12	4 J O 3 6
C08G 59/02	C O 8 G 59/02	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-259255 (P2002-259255)	(71) 出願人	000157603 丸善石油化学株式会社 東京都中央区八丁堀2丁目25番10号
(22) 出願日	平成14年9月4日(2002.9.4)	(74) 代理人	100091247 弁理士 小林 雅人
		(74) 代理人	100091258 弁理士 吉村 直樹
		(72) 発明者	大森 秀樹 千葉県市原市旭五所17-11
		(72) 発明者	入江 信 千葉県船橋市前原西5-10-15
		(72) 発明者	高谷 佳輝 千葉県市原市五井1645
		(72) 発明者	角田 聡 千葉県市原市辰巳台西1-4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリシクロペンタジエンジエポキシド

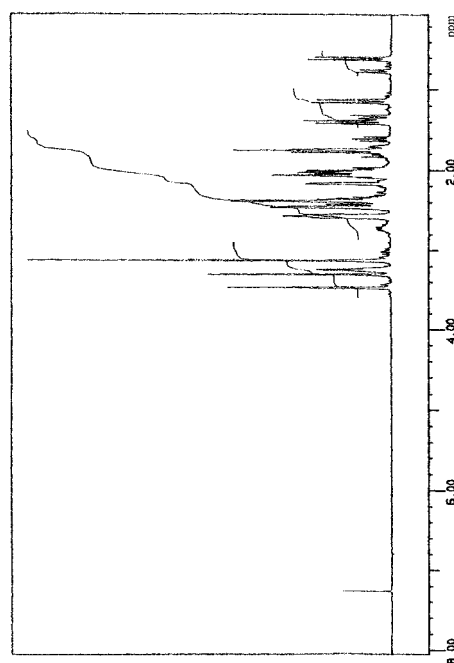
(57) 【要約】

【課題】従来の技術の問題点を解決して、従来のジシクロペンタジエン系エポキシドを用いたエポキシ樹脂では得られなかった、光学材料分野や電気・電子材料分野の改良特性が期待されるトリシクロペンタジエン系エポキシ樹脂の原料となる新規なトリシクロペンタジエンジエポキシドを提供する。

【解決手段】本発明は、新規なトリシクロペンタジエンジエポキシドを提供するものであり、このトリシクロペンタジエンジエポキシドは、例えば、トリシクロペンタジエンと過酸化水素をニトリル化合物の存在下に、ピロリン酸塩又は炭酸塩の水溶液中で反応させることにより製造方法される。

【選択図】

図 1



【特許請求の範囲】

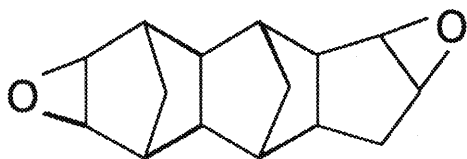
【請求項 1】

トリシクロペンタジエンジエポキシド。

【請求項 2】

式

【化 1】



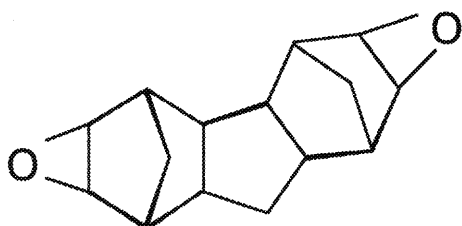
10

で表される請求項 1 に記載のトリシクロペンタジエンジエポキシド。

【請求項 3】

式

【化 2】



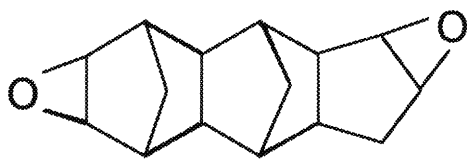
20

で表される請求項 1 に記載のトリシクロペンタジエンジエポキシド。

【請求項 4】

式

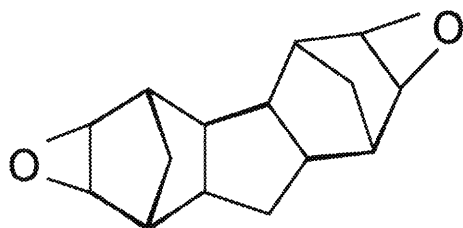
【化 3】



30

で表されるトリシクロペンタジエンジエポキシドと、式

【化 4】



40

で表されるトリシクロペンタジエンジエポキシドとの混合物である請求項 1 に記載のトリシクロペンタジエンジエポキシド。

【請求項 5】

トリシクロペンタジエンと過酸化水素を、ニトリル化合物の存在下に、無機酸塩水溶液中で反応させることにより得られる請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトリシクロペンタジエンジエポキシド。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なトリシクロペンタジエンジエポキシドに関し、更に詳しくは、光学、電気・電子材料用の樹脂原料等に使用される、有用で新規なトリシクロペンタジエンジエポキシドに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ジシクロペンタジエン(DCPD)系のジエポキシドは、光学材料分野においては、接着剤、コーティング、光導波路用樹脂等の原料として、又、電気・電子材料分野

10

【0003】

しかしながら、従来からのジシクロペンタジエン系ジエポキシドを用いたエポキシ樹脂は、近年、光学材料分野においては使用波長の変遷や透明性に関する要求に、又、電気・電子材料分野においては高速化や高密度化に関する要求に対応できなくなっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従って、上記のような従来の技術の問題点を解決して、従来のジシクロペンタジエン系エポキシドを用いたエポキシ樹脂では得られなかった、光学材料分野や電気・電子材料分野の改良特性が期待されるトリシクロペンタジエン系エポキシ樹脂の原料

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、トリシクロペンタジエンと過酸化水素とを、所定の成分を含有する水溶液中で反応させることにより、上記のような各分野の特性向上に好適に使用することができる、新規なトリシクロペンタジエンジエポキシドを得ることを見出し、更に研究を続けて本発明を完成させた。

【0006】

即ち、本発明は、新規なトリシクロペンタジエンジエポキシドを提供するものであり、このトリシクロペンタジエンジエポキシドは、例えば、トリシクロペンタジエンと過酸化水素をニトリル化合物の存在下に、ピロリン酸塩又は炭酸塩の水溶液中で反応させることにより製造される。

30

【0007】

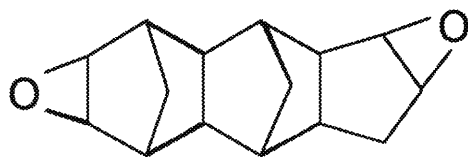
【発明の実施の形態】

本発明の新規なトリシクロペンタジエンジエポキシドについて、以下、更に詳細に説明する。

【0008】

本発明のトリシクロペンタジエンジエポキシドは、式

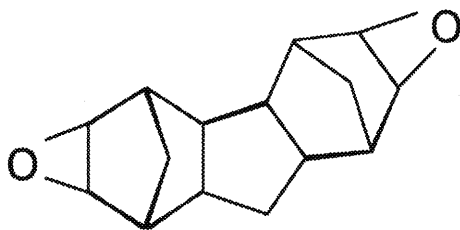
【化5】



で表される化合物、及び、式

【化6】

40



で表される化合物を包含する。

【0009】

又、本発明のトリシクロペンタジエンジエポキシドは、上記式で表されるトリシクロペンタジエンジエポキシドの異性体の混合物であっても差し支えない。

10

【0010】

尚、本発明のトリシクロペンタジエンジエポキシドを製造する際の原料であるトリシクロペンタジエンが、上記2種類の式で表される異性体に対応するオレフィン化合物の混合物である場合、得られる本発明のトリシクロペンタジエンジエポキシドも、上記2種類の式で表される異性体の混合物となり、それらの割合には、上記オレフィン化合物の混合割合（例えば85：15）が反映されるものと推定される。

【0011】

又、本発明のトリシクロペンタジエンジエポキシドを製造する際の原料であるトリシクロペンタジエンから、上記2種類の式で表される異性体に対応するそれぞれのオレフィン化合物を分離すれば、得られる本発明のトリシクロペンタジエンジエポキシドは、上記2種類の式で表される異性体の内の一方となる。

20

【0012】

上記のような構造を有する本発明のトリシクロペンタジエンジエポキシドは、例えば、以下のような製造方法により製造することができる。

【0013】

即ち、トリシクロペンタジエンと過酸化水素をニトリル化合物の存在下に、ピロリン酸塩又は炭酸塩の水溶液中で反応させるのであるが、この方法においてトリシクロペンタジエンとの反応に供される過酸化水素は、通常、市販されている20～70%水溶液を用いることができる。

30

【0014】

上記過酸化水素の使用量は、トリシクロペンタジエンに対して、例えば0.05～10倍モルであることが、過酸化水素の効率的使用の面から好ましい。

【0015】

本製造方法においては、トリシクロペンタジエンと過酸化水素はニトリル化合物の存在下に反応するものであり、このようなニトリル化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が用いられ、特にアセトニトリルが入手容易であることから好ましい。尚、ニトリル化合物の使用量は限定されないが、トリシクロペンタジエンに対して、例えば0.05～500倍モル、特に0.05～100倍モル（過酸化水素に対して、例えば1～50倍モル、特に1～10倍モル）であることが好ましく、この範囲を大きく外れると、反応速度が低下するおそれがある。

40

【0016】

上記反応溶媒としては、ニトリル化合物が溶媒を兼ねることができるので、別途使用することは必須ではないが、必要に応じてアルコール類、芳香族炭化水素類、塩素化炭化水素類等を用いることができる。

【0017】

上記溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、t-アミルアルコール、シクロヘキサノール等の炭素数1～6の直鎖、分岐、環状アルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族

50

炭化水素類；又は、塩化メチレン、1,2-ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素化炭化水素類を挙げることができる。

【0018】

これらの溶媒を使用する場合、その使用量はトリシクロペンタジエンに対して、例えば0.1~50倍モルであり、好ましくは0.5~10倍モルであることが好ましい。

【0019】

本製造方法は、トリシクロペンタジエンと過酸化水素を、ニトリル化合物の存在下に反応させるに際し、この反応を無機酸塩の水溶液中で行うことを特徴とする。

【0020】

本発明で使用する無機酸塩としては、例えば、(1)ピロリン酸塩、具体的にはピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム等のピロリン酸アルカリ金属塩やピロリン酸アンモニウム塩、(2)炭酸塩、具体的には炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩を挙げることができ、特にピロリン酸カリウムが好ましい。

10

【0021】

上記無機酸塩の水溶液の使用量は、トリシクロペンタジエンに対して、例えば0.1~100倍モル(特に0.1~10倍モル)であることが好ましい。

【0022】

上記反応においては、反応系のpHによりトリシクロペンタジエンジエポキシドの収率と選択率が影響され、中でも収率は、反応系のpHが7.5~10.5、特に8.0~9.5であることが好ましい。pHが7.5未満では、エポキシドが加水分解してアルコールを生じ、逆にpHが10.5を超えると反応自体が進みにくく、いずれもジエポキシドの収率が悪くなり、選択率も下がって生産性が悪くなる。

20

【0023】

尚、反応系のpHは、無機酸塩と、併用する無機酸(例えば、ピロリン酸塩の場合は併用するピロリン酸)との配合比率によって、調製することができ、その他、反応速度を高めるためにアルキルスルホン酸アルカリ金属塩等の界面活性剤を使用しても良い。

【0024】

本製造方法では、上記の各原料を反応器に同時に投入しても良いし、任意の順序で投入しても良い。特に、過酸化水素は一度に加えても、反応の進行と平行して断続的に又は継続的に加えても良い。

30

【0025】

又、上記トリシクロペンタジエンジエポキシドを得るための反応は、液相中、大気圧下で行うことができる。尚、反応温度は0~90、特に20~70であることが好ましく、反応時間は1~100時間、特に6~50時間であることが好ましい。

【0026】

反応終了後は、有機相を回収し、目的のトリシクロペンタジエンジエポキシドを公知の方法で精製することができるが、本製造方法では、反応後にニトリル化合物から生成するアミド量が少ないために、この後、新たに過酸化水素とトリシクロペンタジエンを追加するだけで、水相はそのまま再使用することが可能である。

【0027】

このように、上記トリシクロペンタジエンジエポキシドの製造方法は、トリシクロペンタジエンと過酸化水素を、ニトリル化合物の存在下に、無機酸塩の水溶液中で反応させることにより実施されるものであり、本製造方法によれば、典型的なトリシクロペンタジエンジエポキシドをトリシクロペンタジエン基準で収率80%~95%で製造することができる。

40

【0028】

本製造方法により得られる新規なトリシクロペンタジエンジエポキシドは、実施例に詳述するように、その構造は機器分析により確認された。

【0029】

以下に本発明を実施例によって、詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定される

50

ものではない。

【0030】

実施例 1

反応容器に50%ピロリン酸カリウム水溶液396g、30%過酸化水素水溶液681g、20%水酸化カリウム水溶液14.5gを入れ、室温で30分間攪拌した。その後、反応器にアセトニトリル600g、ベンゼン600g、トリシクロペンタジエン198g、ドデシルスルホン酸ナトリウム5.0gを入れ、60℃で48時間攪拌した。次に30%過酸化水素水溶液681g(20%水酸化カリウム水溶液にてpH=8.3に調整したもの)を入れ、60℃で更に48時間攪拌した。

【0031】

反応終了後、有機相を回収し、室温まで放冷すると結晶が析出した。結晶を濾過回収した後、熱ヘキサン-メチル-t-ブチルエーテルで再結晶して、189gの無色針状結晶を得た。

【0032】

得られたトリシクロペンタジエンジエポキシドの融点は157℃であり、トリシクロペンタジエン基準収率は82%であった。

【0033】

目的物であるトリシクロペンタジエンジエポキシドの構造は、 ^1H 及び ^{13}C のNMR、IR、GC-MSの各スペクトル及び元素分析により決定した。

【0034】

図1に示す ^1H -NMRスペクトルから、原料由来の二重結合部分が完全に消費されていることが明らかである。又、1.4~1.6ppmに見られる橋頭部メチレン基由来のピークのカップリングパターンから、ノルボルネン環側に形成されたエポキシドはexo体であることが示唆される。

【0035】

図2に示す ^{13}C -NMRスペクトルから、エポキシ基が結合する炭素に由来するピークは51.18、51.36、59.56、61.36ppmに観測された。各々のピークにおける結合定数($J_{\text{C-H}}$)を測定したところ、各々188.8Hz、186.5Hz、179.6Hz、181.9Hzとなり、エポキシ基が結合していることを強く支持している。

【0036】

図3に示すFT-IRスペクトルでは、3040~2995 cm^{-1} にエポキシド構造のC-H伸縮に由来するピーク、850~835 cm^{-1} にエポキシド構造のC-O伸縮に由来するピークが観測され、トリシクロペンタジエンジエポキシドの生成が支持される。

【0037】

GC-MSスペクトルでも分子量230のピークが観測され、トリシクロペンタジエンジエポキシドの生成が支持され、元素分析における実測値はC:77.95%、H:8.02%、O:14.03%であり、理論値C:78.23%、H:7.88%、O:13.89%(calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$)と良い一致を示し、以上の分析結果から、本目的物がトリシクロペンタジエンジエポキシドであることが確認された。

【0038】

又、上記スペクトルデータ及び図2に示す ^{13}C -NMRスペクトルの更なる解析から、得られたトリシクロペンタジエンジエポキシドは、式

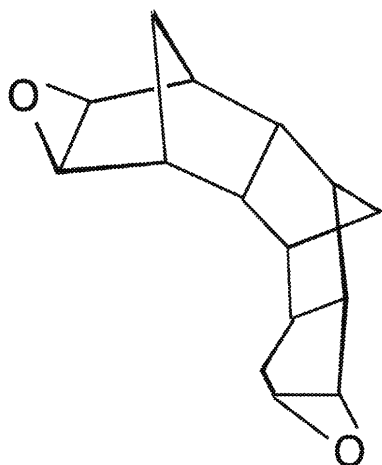
【化7】

10

20

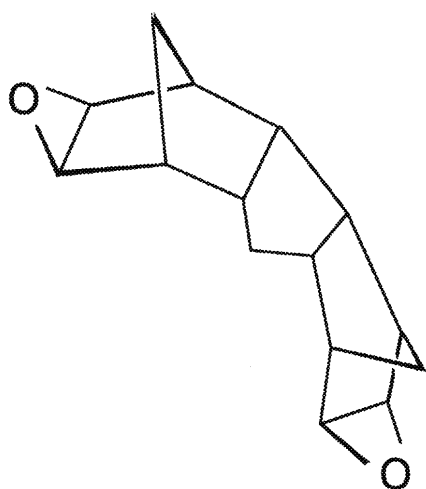
30

40



10

及び、式
【化 8】



20

30

で表される化合物の混合物であることが判明した。両化合物の比は、およそ 8 5 (前者) : 1 5 (後者) であると考えられる。

【 0 0 3 9 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明方法により得られる新規なシクロペンタジエンジエポキシドは、光学分野、電気・電子分野に使用されるエポキシ樹脂の原料として用いることができ、加えて反応後の無機酸塩水溶液はそのまま再利用が可能である。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

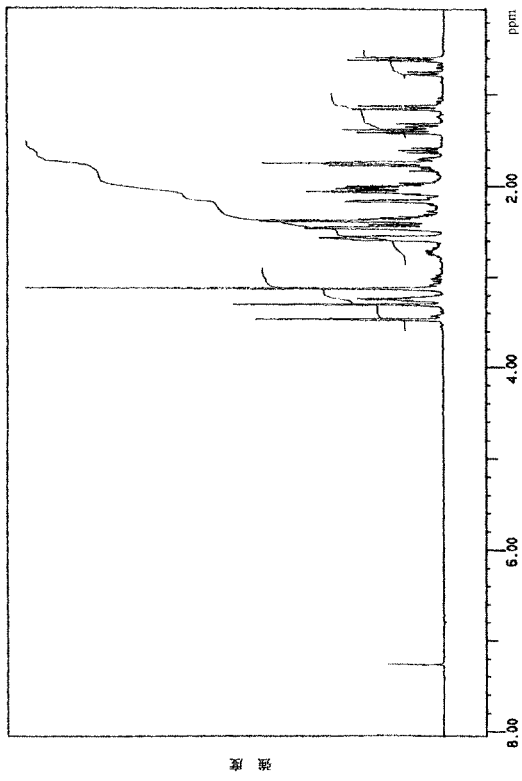
【 図 1 】 実施例 1 で得られたトリシクロペンタジエンジエポキシドの ^1H NMR スペクトルである。

40

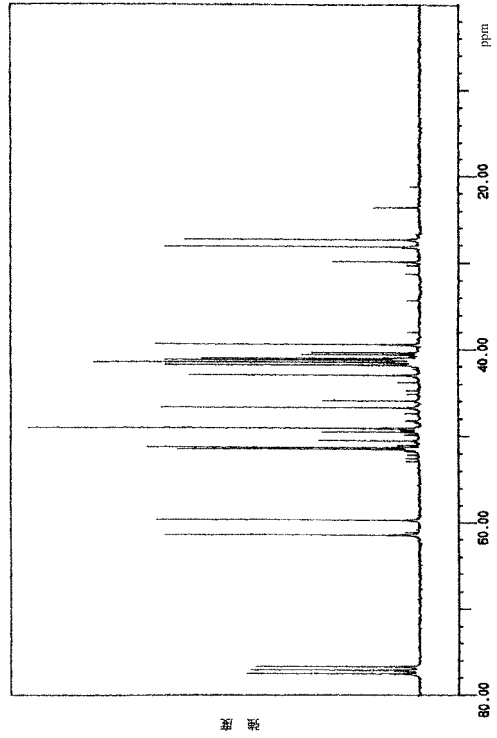
【 図 2 】 実施例 1 で得られたトリシクロペンタジエンジエポキシドの ^{13}H NMR スペクトルである。

【 図 3 】 実施例 1 で得られたトリシクロペンタジエンジエポキシドの FT IR スペクトルである。

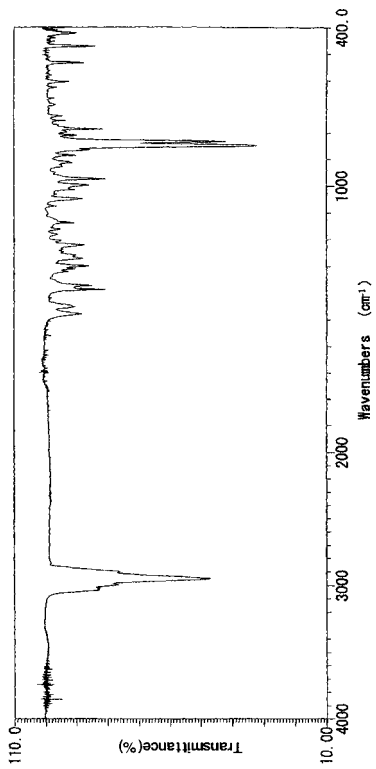
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C071 AA03 AA08 BB01 CC12 EE02 FF12 KK02 LL03 LL05
4J036 AB07 JA01 JA05 JA06 JA07