

明 細 書

発明の名称：

ジエポキシ化合物、硬化性組成物、硬化物及び光学部材

技術分野

[0001] 本発明は、ジエポキシ化合物、硬化性組成物、硬化物及び光学部材に関する。

背景技術

[0002] エポキシ化合物は幅広い用途で使用されている。

エポキシ化合物を重合して得られる硬化物は、接着性、耐熱性、機械特性、電気特性、耐光性に優れ、形成が容易である。エポキシ化合物のなかでもジエポキシ化合物は、電子部材、光学部材、光半導体封止材、光学部材用接着剤、光造形材料等の光電子分野への応用が期待される（例えば、特許文献1～4、非特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平11-343286号公報

特許文献2：特許第5000261号公報

特許文献3：特開2004-285125号公報

特許文献4：中国特許第106916414号明細書

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Chemical Research in Toxicology (2019), 32(1), 57-66

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1、2には、ジエポキシ化合物として、例えば、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシ

ル] プロパン等のシクロヘキサン骨格を有するジエポキシ化合物が開示されている。

しかし、特許文献1、2のジエポキシ化合物はエステル結合やエーテル結合を含むため、硬化物は高温高湿下で加水分解しやすい。また、吸水率が高いため、硬化物が膨潤によって変形しやすく、光学部品、電子部材等として求められる特性が低下することがある。

[0006] エステル結合やエーテル結合を含まないジエポキシ化合物も知られている。例えば、特許文献3には、2つの3, 4-エポキシシクロヘキシル基が $-CH_2-$ や $-C(CH_3)_2-$ 等で結合されたジエポキシ化合物が開示されている。非特許文献1には、4位の炭素原子にグリシジル基が結合した2つのシクロヘキシル基が、 $-C(CH_3)_2-$ で結合されているジエポキシ化合物が開示されている。特許文献4には、4位の炭素原子にエポキシ基が結合した2つのシクロヘキシル基が、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ で結合されているジエポキシ化合物が開示されている。

しかし、これらのジエポキシ化合物を用いた硬化物でも吸水率を十分に低下させることは難しい可能性がある。

[0007] 本発明の一態様は、吸水率が低い硬化物が得られるジエポキシ化合物、前記ジエポキシ化合物を用いた硬化性組成物、硬化物及び光学部材を提供する。

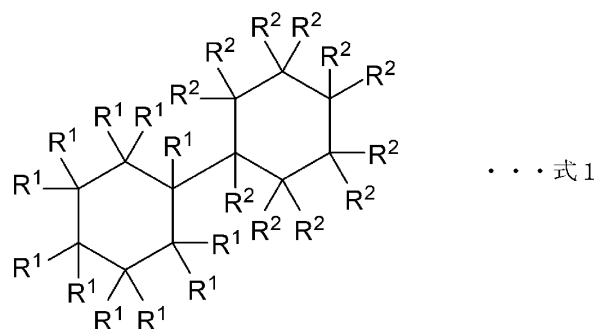
課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] 下式1で表されるジエポキシ化合物。

[0009]

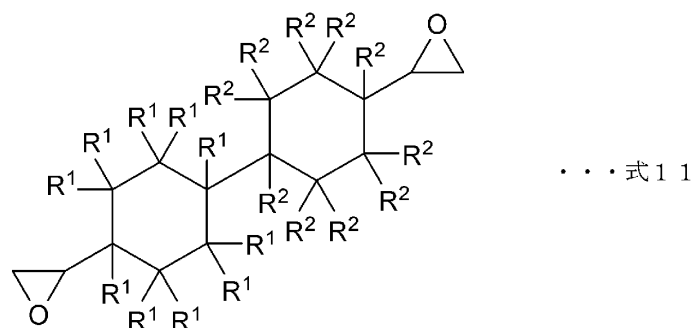
[化1]



[0010] 式1中、いずれか1つのR¹はエポキシ基であり、残りのR¹は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。いずれか1つのR²はエポキシ基であり、残りのR²は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

[2] 下式11で表される化合物である、[1]のジエポキシ化合物。

[0011] [化2]



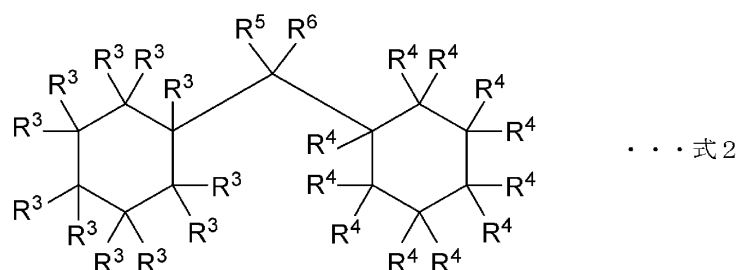
[0012] 式11中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

[3] エポキシ基でないR¹及びR²が、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である、[1]又は[2]のジエポキシ化合物。

[4] エポキシ基でないR¹及びR²が、すべて水素原子である、[1]又は[2]のジエポキシ化合物。

〔５〕 下式２で表されるジエポキシ化合物。

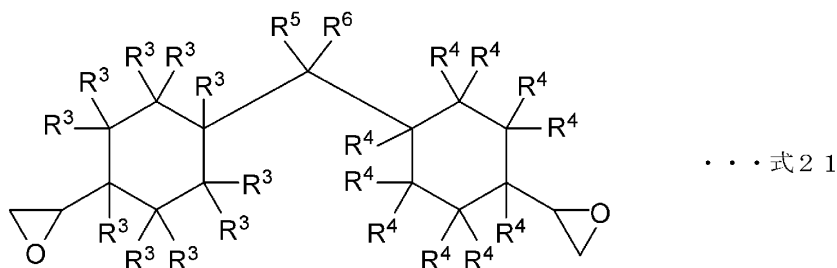
〔0013〕〔化３〕



〔0014〕 式２中、いずれか１つの R^3 はエポキシ基であり、残りの R^3 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。いずれか１つの R^4 はエポキシ基であり、残りの R^4 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。 R^5 及び R^6 は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

〔６〕 下式２１で表される化合物である、〔５〕のジエポキシ化合物。

〔0015〕〔化４〕



〔0016〕 式２１中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

〔７〕 エポキシ基でない R^3 及び R^4 が、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数１～６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり； R^5 及び R^6 が、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数１～６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である、〔５〕又は〔６〕のジエポキシ化合物。

〔８〕エポキシ基でない R^3 及び R^4 が、すべて水素原子である、〔５〕～〔７〕のいずれかのジエポキシ化合物。

〔９〕 R^5 及び R^6 が、メチル基である、〔８〕のジエポキシ化合物。

〔１０〕〔１〕～〔９〕のいずれかのジエポキシ化合物と、開始剤と、を含む硬化性組成物。

〔１１〕〔１０〕の硬化性組成物の硬化物。

〔１２〕 23°C の蒸留水に 24 時間曝したときの吸水率が、 0.45% 以下である、〔１１〕の硬化物。

〔１３〕〔１１〕又は〔１２〕の硬化物からなる光学部材。

発明の効果

〔００１７〕 本発明の一態様によれば、吸水率が低い硬化物が得られるジエポキシ化合物、前記ジエポキシ化合物を用いた硬化性組成物、硬化物及び光学部材が提供される。

発明を実施するための形態

〔００１８〕 吸水率は、実施例に記載の方法で測定される。

「～」で表される数値範囲は、～の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。

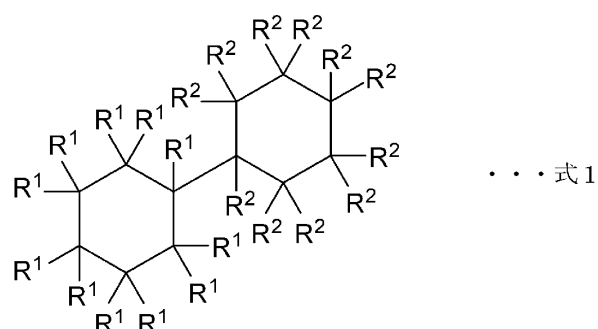
本明細書に開示の含有量、種々の物性値、性状値の数値範囲は、その下限値及び上限値を任意に組み合わせて新たな数値範囲とすることができる。

〔００１９〕 [ジエポキシ化合物]

本発明の第１の態様のジエポキシ化合物は、下式１で表される化合物（以下、「化合物Ａ」とも記す。）である。

〔００２０〕

[化5]



[0021] 式1中、いずれか1つの R^1 はエポキシ基であり、残りの R^1 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。また、いずれか1つの R^2 はエポキシ基であり、残りの R^2 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

[0022] R^1 のエポキシ基は、複数の R^1 が結合しているシクロヘキサン環におけるどの炭素原子と結合していてもよい。製造の簡便性から、 R^1 のエポキシ基は、複数の R^1 が結合しているシクロヘキサン環の4位の炭素原子に結合していることが好ましい。

[0023] エポキシ基でない複数の R^1 は、同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。エポキシ基でない R^1 としては、吸水率の点から、水素原子、又は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

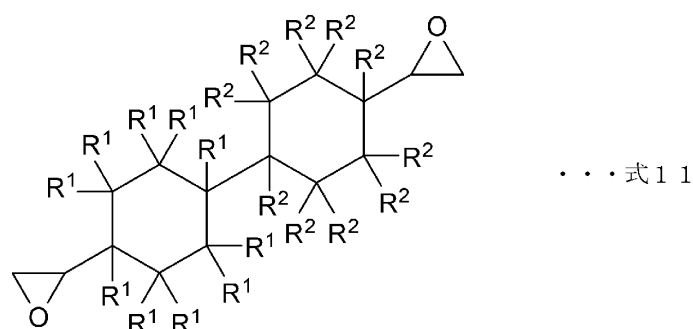
[0024] R^2 のエポキシ基は、複数の R^2 が結合しているシクロヘキサン環におけるどの炭素原子と結合していてもよい。製造の簡便性から、 R^2 のエポキシ基は、複数の R^2 が結合しているシクロヘキサン環の4位の炭素原子に結合していることが好ましい。

[0025] エポキシ基でない複数の R^2 は、同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。エポキシ基でない R^2 は、エポキシ基でない R^1 と同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。エポキシ基でない R^2 としては、吸水率の点から、水素原子、又は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が

好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0026] 吸水率の点から、化合物Aとしては、下式11で表される化合物（以下、「化合物A1」とも記す。）が好ましい。

[0027] [化6]

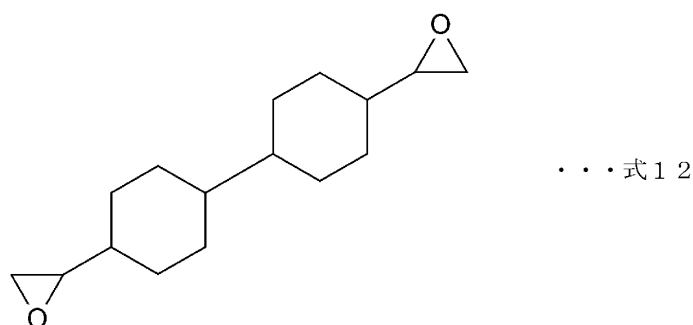


[0028] 式11中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

[0029] 前記式11中のR¹及びR²の好ましい態様は、前記式1中のエポキシ基でないR¹及びR²の好ましい態様と同じである。

製造の簡便性から、化合物A1としては、前記式11中のR¹及びR²がすべて水素原子である化合物、すなわち下式12で表される化合物（以下、「化合物A1-1」とも記す。）が特に好ましい。

[0030] [化7]



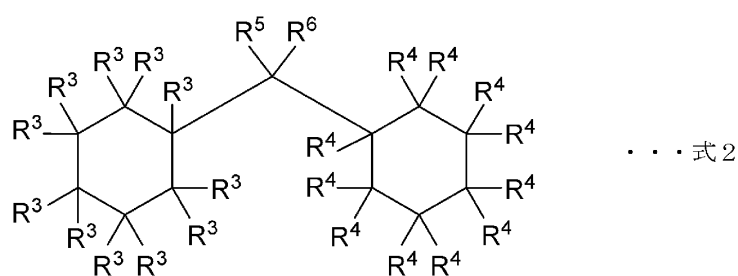
[0031] 化合物Aの合成方法は、特に限定されない。化合物Aは、種々の反応を適宜組み合わせて合成できる。例えば、化合物A中の2つのエポキシ基がヒドロキシ基に置換されている化合物を出発物質とする場合、当該出発物質をシ

リル化剤（*tert*-ブチルジメチルクロロシラン等）と反応させて2つのヒドロキシ基をシリル基に置換してジシリル体とする。次いで、ジシリル体をハロゲン化物（三臭化ホウ素等）と反応させ、脱シリル化及びハロゲン化によって2つのシリル基をハロゲン原子に置換してジハロゲン体とする。次いで、銅触媒（ CuCl_2 等）の存在下、ジハロゲン体とビニルマグネシウムブロミドとをクロスカップリング反応させた後、過酸化物（メタクロロ過安息香酸等）と反応させてビニル基をエポキシ化することにより、化合物Aが得られる。

[0032] 化合物Aの合成に用いる溶媒は、各反応に悪影響を及ぼさない範囲で適宜選択すればよい。例えば、ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン等）、エーテル（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン等）、脂肪族炭化水素（ヘキサン、ペンタン等）、アミド系溶媒（N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等）を例示できる。

[0033] 本発明の第2の態様のジエポキシ化合物は、下式2で表される化合物（以下、「化合物B」とも記す。）である。

[0034] [化8]



[0035] 式2中、いずれか1つの R^3 はエポキシ基であり、残りの R^3 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。また、いずれか1つの R^4 はエポキシ基であり、残りの R^4 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状

又は分岐鎖状のアルキル基である。R⁵及びR⁶は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

[0036] R³のエポキシ基は、複数のR³が結合しているシクロヘキサン環におけるどの炭素原子と結合していてもよい。製造の簡便性から、R³のエポキシ基は、複数のR³が結合しているシクロヘキサン環の4位の炭素原子に結合していることが好ましい。

[0037] エポキシ基でない複数のR³は、同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。エポキシ基でないR³としては、吸水率の点から、水素原子、又は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0038] R⁴のエポキシ基は、複数のR⁴が結合しているシクロヘキサン環におけるどの炭素原子と結合していてもよい。製造の簡便性から、R⁴のエポキシ基は、複数のR⁴が結合しているシクロヘキサン環の4位の炭素原子に結合していることが好ましい。

[0039] エポキシ基でない複数のR⁴は、同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。エポキシ基でないR⁴は、エポキシ基でないR³と同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。エポキシ基でないR⁴としては、吸水率の点から、水素原子、又は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

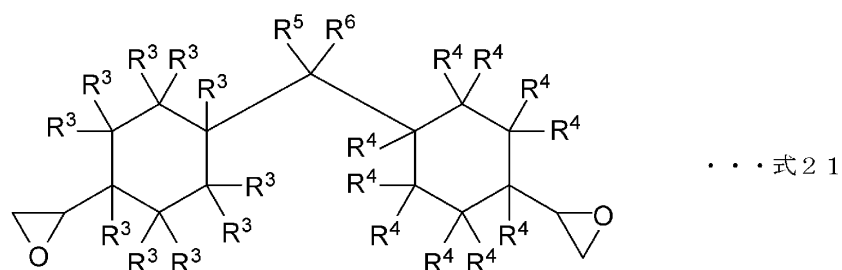
[0040] R⁵及びR⁶は、同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。R⁵及びR⁶が環構造を形成する場合、シクロアルキル基である。R⁵及びR⁶が環構造を形成する場合、炭素数5～12のシクロアルキル基が好ましく、炭素数6以下のシクロアルキル基がより好ましい。R⁵及びR⁶が形成する環構造は、単環構造であってもよく、多環構造であってもよい。

[0041] R⁵及びR⁶は、製造の簡便性から、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0042] 吸水率の点から、化合物Bとしては、下式21で表される化合物（以下、

「化合物 B 1」とも記す。) が好ましい。

[0043] [化9]



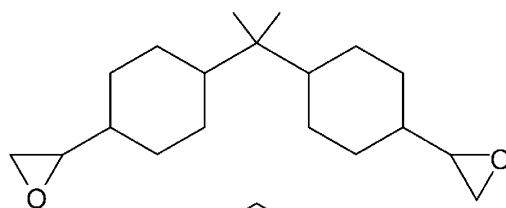
[0044] 式 2 1 中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。 R^5 及び R^6 は、前記式 2 と同じである。

[0045] 前記式 2 1 中の $R^3 \sim R^6$ の好ましい態様は、前記式 2 中のエポキシ基でない R^3 及び R^4 、 R^5 、 R^6 の好ましい態様と同じである。

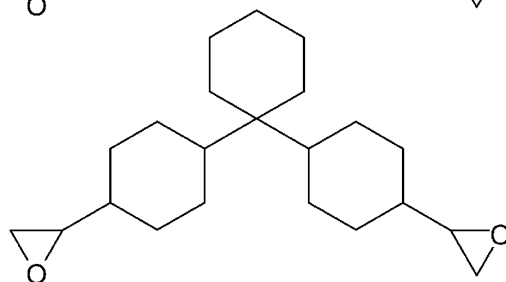
化合物 B 1 としては、例えば、下式 2 2 で表される化合物（以下、「化合物 B 1 - 1」とも記す。）を例示できる。 R^5 及び R^6 が環構造を形成している化合物 B 1 としては、例えば、下式 2 3 で表される化合物、下式 2 4 で表される化合物を例示できる。

[0046]

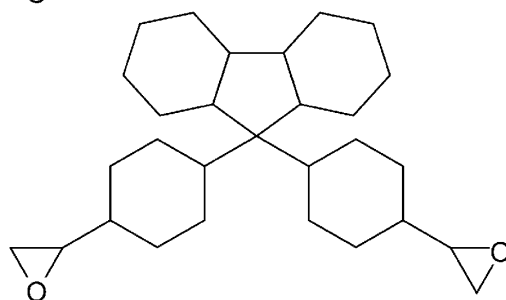
[化10]



・・・式22



・・・式23



・・・式24

[0047] 製造の簡便性から、化合物B1としては、化合物B1-1、すなわち前記式21中の R^3 及び R^4 がすべて水素原子であり、 R^5 及び R^6 がメチル基である化合物が特に好ましい。

[0048] 化合物Bの合成方法は特に限定されない。化合物Bは、種々の反応を適宜組み合わせて合成できる。例えば、化合物B中の2つのエポキシ基がヒドロキシ基に置換されている化合物を出発物質とする以外は、化合物Aの合成方法として例示した方法を同じ方法で化合物Bを合成できる。

[0049] [硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、本発明のジエポキシ化合物と、開始剤とを含む。開始剤の種類に応じて、本発明の硬化性組成物に対して光照射、加熱等を行って硬化させることで硬化物が得られる。

[0050] 本発明の硬化性組成物は、ジエポキシ化合物として、化合物A及び化合物Bのいずれか一方のみを含んでもよく、両方を含んでもよい。硬化性組成物

に含まれる化合物Aは、1種でもよく、2種以上でもよい。硬化性組成物に含まれる化合物Bは、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0051] 本発明の硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、樹脂成分として、化合物A及び化合物B以外の他のエポキシ化合物、オキセタン化合物等を含んでもよい。

オキセタン化合物としては、種々の単官能オキセタン化合物、多官能オキセタン化合物を例示できる。単官能オキセタン化合物としては、例えば、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタンを例示できる。多官能オキセタン化合物としては、例えば、3-エチル-3-{[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキセタンを例示できる。

他のエポキシ化合物としては、例えば、2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]プロパンを例示できる。

硬化性組成物に含まれる化合物A及び化合物B以外の他の樹脂成分は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0052] 本発明の硬化性組成物の硬化を開始させる開始剤としては、特に限定されない。例えば、光照射又は加熱によってカチオン種を発生させる開始剤を例示できる。硬化性組成物に含まれる開始剤は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0053] 光照射によってカチオン種を発生させる開始剤は、特に限定されない。例えば、紫外線の照射によってカチオン重合可能な酸を発生する紫外線カチオン重合開始剤を例示できる。

[0054] 紫外線カチオン重合開始剤は、紫外線の照射によってカチオン重合可能な酸を発生する。例えば、ジアゾニウム塩系化合物、ヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物、ホスホニウム塩系化合物、セレニウム塩系化合物、オキソニウム塩系化合物、アンモニウム塩系化合物、臭素塩系化合物等を例示できる。

[0055] 紫外線カチオン重合開始剤のアニオン成分としては、例えば、 SbF_6^- 、

PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を例示できる。硬化性の点から、アニオン成分として $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 PF_6^- 又は SbF_6^- を含む芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩が好ましく、アニオン成分として $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を含む芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩がより好ましい。硬化性樹脂組成物に含まれる紫外線カチオン重合開始剤は1種でもよく、2種以上でもよい。

[0056] 本発明の硬化性組成物は、必要に応じて添加剤をさらに含んでもよい。添加剤としては、例えば、カップリング剤（シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等）、可撓性付与剤（合成ゴム、ポリオルガノシロキサン等）、酸化防止剤、消泡剤、炭化水素系ワックス、無機質充填剤等を例示できる。

[0057] 本発明の硬化性組成物中の化合物A及び化合物Bの合計含有量は、硬化性組成物中の樹脂成分の総質量に対して、50～100質量％が好ましく、60～100質量％がより好ましい。化合物A及び化合物Bの合計含有量が前記範囲の下限值以上であれば、硬化物の吸水率が低くなり、高温高湿環境下でも膨潤によって変形しにくい。

[0058] 本発明の硬化性組成物中の開始剤の含有量は、硬化性組成物中の樹脂成分100質量部に対して、0.1～2.0質量部が好ましく、0.2～1.0質量部がより好ましい。開始剤の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、硬化性に優れる。開始剤の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、硬化物の着色を抑制しやすい。

[0059] [硬化物]

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物の硬化物である。硬化物の形状及び寸法は、特に限定されず、用途に応じて適宜設定できる。

本発明の硬化物の用途は、特に限定されない。例えば、電子部材、光学部材、光半導体封止材、光学部材用接着剤、光造形材料を例示できる。なかでも、本発明の硬化物は、吸水率が低く変形しにくい点から、光学部材として有用である。

[0060] 本発明の硬化物を23℃の蒸留水に24時間曝したときの吸水率は、0.45%以下が好ましく、0.40%以下がより好ましく、0.35%以下がさらに好ましい。吸水率が前記上限値以下であれば、高温高湿環境下でも膨潤によって変形しにくく、光学部品、電子部品等で要求される特性が低下することが抑制される。硬化物の吸水率は、低いほど良く、実質的な下限は0.10%程度である。

[0061] 以上説明したように、本発明では、ジエポキシ化合物である化合物A及び化合物Bを用いることで、吸水率が低い硬化物が得られる。そのため、硬化物は膨潤によって変形しにくく、光学部品、電子部材等として求められる特性が低下しにくい。また、化合物A及び化合物Bはエステル結合やエーテル結合を含まないため、高温高湿下でも加水分解が生じず、耐久性に優れている。

実施例

[0062] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。例1、2は実施例である。例3～6は比較例である。

[0063] [合成例1]

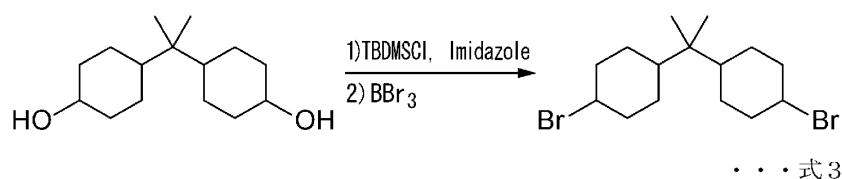
化合物B1-1を以下の手順で合成した。

下式3で表される反応を実施した。2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(30g、128.9mmol)をジメチルホルムアミド(DMF、500mL)に溶解させ、さらに0℃でイミダゾール(38.3g、562mmol)とtert-ブチルジメチルクロロシラン(TBDMSCl、84.7g、562mmol)を添加し、窒素雰囲気下で室温にて終夜攪拌した。反応終了後、酢酸エチル/ヘキサン=1/4の混合溶媒と水を添加して反応物を抽出した。次いで、水で二回洗浄し、溶媒を除去して白色固体のジシリル体(58.3g)を得た。

ジシリル体(42.4g)をジクロロメタン(480mL)に溶解させ、0℃にて三臭化ホウ素の1Mジクロロメタン溶液(275mL)を滴下し、

滴下終了後、室温にて終夜反応させた。反応終了後、反応溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に添加し、10分間撹拌した後、抽出した。次いで、水で二回洗浄し、溶媒を除去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー（5%酢酸エチル／ヘキサン溶液）にて透明油状のジブロモ体（30.0g、82.4mmol）を単離した。式3の反応の総収率は88.3%であった。

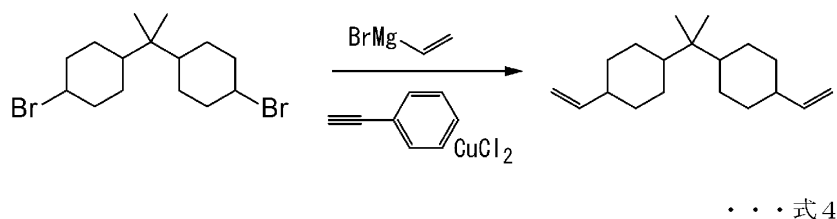
[0064] [化11]



[0065] 次いで、下式4で表される反応を実施した。

ジブロモ体（30g、82.4mmol）をテトラヒドロフラン（THF、180mL）に溶解させ、0℃でエチニルベンゼン（0.93g、8.2mmol）とCuCl₂（2.2g、16.4mmol）を添加し、窒素雰囲気下、0℃でビニルマグネシウムブロミドの1MTHF溶液（300mL）を滴下した。滴下終了後、室温にて終夜撹拌した後、10%塩酸溶液を添加して反応を終了させ、酢酸エチルで反応物を抽出した。次いで、水で二回洗浄し、溶媒を除去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー（5%酢酸エチル／ヘキサン溶液）にて透明油状のジエン（15.1g、58.0mmol、70.4%）を単離した。

[0066] [化12]



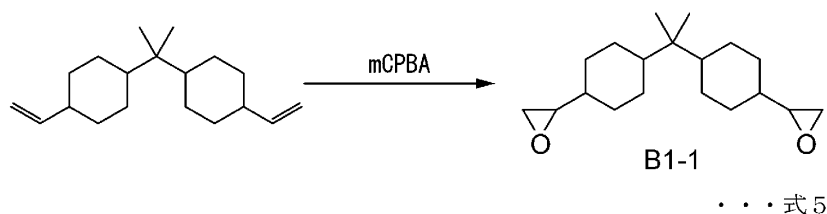
[0067] 下式5で表される反応を実施した。ジエン（15.1g、58.0mmol）をジクロロメタン（330mL）に溶解させ、0℃でメタクロロ過安息香酸（61.6g、232.0mmol）を添加し、室温にて終夜撹拌した。

。反応溶液を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液に添加して反応を終了させ、反応物を抽出した。次いで、水で洗浄し、溶媒を除去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／6溶液）にて透明油状の化合物（B1-1）（4.5 g、15.4 mmol、26.6%）を単離した。

[0068] 化合物（B1-1）のNMRスペクトルを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：テトラメチルシラン（TMS）） δ （ppm）：3.11–2.50（m, 6H），1.99–1.96（m, 2H），1.76–1.73（m, 5H），1.58–1.55（m, 2H），1.34–1.00（m, 11H），0.76–0.71（m, 6H）

[0069] [化13]



[0070] [合成例2]

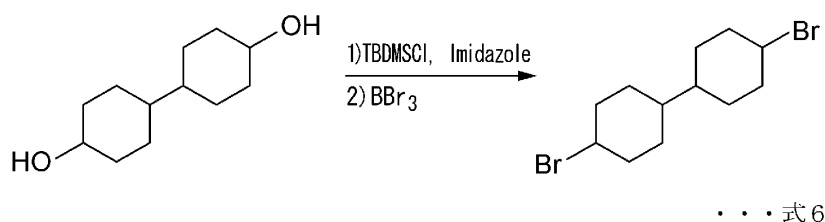
化合物A1-1を以下の手順で合成した。

下式6で表される反応を実施した。4,4'-ビスクロヘキサノール（50 g、252.1 mmol）をDMF（500 mL）に溶解させ、さらに0℃でイミダゾール（41.0 g、602.2 mmol）とTBDMSCl（92.0 g、610.4 mmol）を添加し、窒素雰囲気下、室温で終夜撹拌した。反応終了後、酢酸エチル／ヘキサン＝1／4の混合溶媒と水を添加し、反応物を抽出した。次いで、水で二回洗浄し、溶媒を除去し、白色固体のジシリル体（70.34 g）を得た。

ジシリル体（70.34 g）をジクロロメタン（600 mL）に溶解させ、0℃にて三臭化ホウ素の1 Mジクロロメタン溶液（400 mL）を滴下し、滴下終了後、室温にて終夜反応させた。反応終了後、反応溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に添加し、10分間撹拌した後、反応物を抽出した。

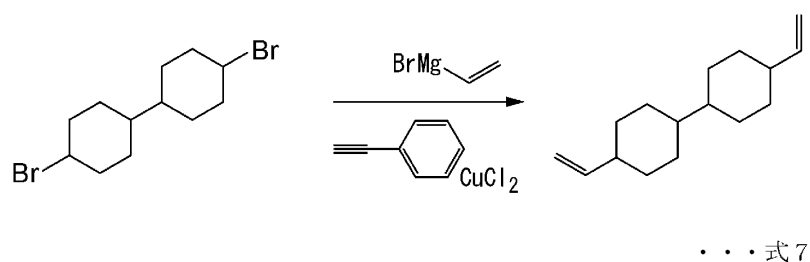
次いで、水で二回洗浄し、溶媒を除去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー（５％酢酸エチル／ヘキサン溶液）にて透明油状のジブロモ体（５７．０ｇ、１７７．１ｍｍｏｌ）を単離した。式６の反応の総収率は７０．２％であった。

[0071] [化14]



[0072] 式７で表される反応を実施した。ジブロモ体（２９．１ｇ、９０．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ（１８０ｍＬ）に溶解させ、０℃でエチルベンゼン（１．１ｇ、９．０ｍｍｏｌ）とＣｕＣｌ_２（２．４ｇ、１８．１ｍｍｏｌ）を添加し、窒素雰囲気下、０℃でビニルマグネシウムブロミドの１ＭＴＨＦ溶液（２７０ｍＬ）を滴下した。滴下終了後、室温にて終夜撹拌した後、１０％塩酸溶液を添加して反応を終了させ、酢酸エチルで反応物を抽出した。次いで、水で二回洗浄し、溶媒を除去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー（５％酢酸エチル／ヘキサン溶液）にて透明油状のジエン（１１．０ｇ、５０．６ｍｍｏｌ、５６．０％）を単離した。

[0073] [化15]



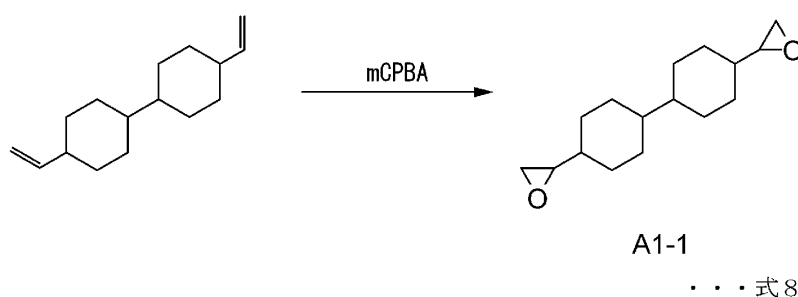
[0074] 式８で表される反応を実施した。ジエン（２１．６ｇ、９８．９ｍｍｏｌ）をジクロロメタン（４００ｍＬ）に溶解させ、０℃でメタクロロ過安息香酸（１０５．０ｇ、３９５．６ｍｍｏｌ）を添加し、室温にて終夜撹拌した。

。反応溶液を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液に添加して反応を終了させ、反応物を抽出した。次いで、水で洗浄し、溶媒を除去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／6溶液）にて透明油状の化合物A1-1（5.5g、21.8mmol、22.0%）を単離した。

[0075] 化合物（A1-1）のNMRスペクトルを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS） δ （ppm）：2.96－2.46（m, 6H），1.94－0.88（m, 20H）

[0076] [化16]



[0077] [例1]

合成例1で得た化合物B1-1の100質量部に対し、紫外線カチオン重合開始剤（Irgacure 290、BASF社製）を0.5質量部添加して硬化性組成物を調製した。

円板状の離型処理済みのガラス基板を2枚準備した。一方のガラス基板上に、他方のガラス基板を、ガラス基板間の間隔が1.0mmとなるように平行に設置した。2枚のガラス基板の間に硬化性組成物を気泡が含まれないように流し込んだ。次いで、2枚のガラス基板で挟み込んだ状態の硬化性組成物に、紫外線（波長365nmのLEDランプを使用）を露光量4500mJ/cm²で照射した後、室温で15分間静置した。2枚のガラス基板から厚さ1.0mm、約0.5gの円板状の硬化物を離型し、離型した硬化物を窒素雰囲気下で180℃、3時間の条件で加熱処理して評価用サンプルとした。

[0078] [例2]

化合物B 1-1の代わりに、合成例2で得た化合物A 1-1を使用した以外は、例1と同様にして評価用サンプルを得た。具体的には、化合物A 1-1を使用して硬化性組成物を調製し、その後は例1と同じ条件で硬化物を作製して評価用サンプルとした。

[0079] [例3]

化合物B 1-1の代わりに、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (CEL-2021P、ダイセル社製)を使用した以外は、例1と同様にして硬化性組成物を調製した。前記硬化性組成物を使用し、また、波長365nmのLEDランプを使用して紫外線を露光量9000mJ/cm²で照射した後、室温静置でなく60℃で5分間加熱し、80℃で5分間加熱する硬化条件に変更した以外は、例1と同じ条件で硬化物を作製して評価用サンプルとした。

[0080] [例4]

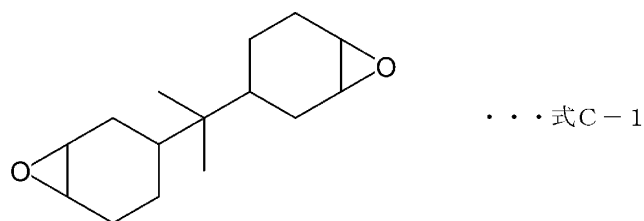
化合物B 1-1の代わりに、2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]プロパン (YX-8000、三菱ケミカル社製)を使用した以外は、例1と同様にして硬化性組成物を調製した。前記硬化性組成物を使用し、紫外線照射後に室温で静置しない以外は、例1と同じ条件で硬化物を作製して評価用サンプルとした。

[0081] [例5]

化合物B 1-1の代わりに、下式C-1で表される化合物C-1を使用した以外は、例4と同様にして評価用サンプルを得た。具体的には、化合物C-1を使用して硬化性組成物を調製し、その後は例4と同じ条件で硬化物を作製して評価用サンプルとした。

[0082]

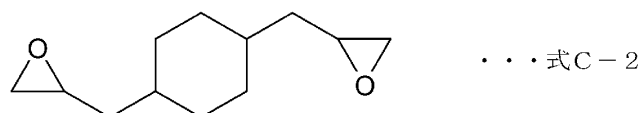
[化17]



[0083] [例6]

化合物B 1-1の代わりに、下式C-2で表される化合物C-2を使用した以外は、例4と同様にして評価用サンプルを得た。具体的には化合物C-2を使用して硬化性組成物を調製し、その後は例4と同じ条件で硬化物を作製して評価用サンプルとした。

[0084] [化18]



[0085] [吸水率]

各例の評価用サンプルを減圧乾燥させ、減圧乾燥後の評価用サンプルを秤量し、その秤量値を W_A とした。また、評価用サンプルを23℃の蒸留水に24時間曝した後、再び評価用サンプルを秤量し、その秤量値を W_B とした。それら秤量値を用いて下式から吸水率を算出した。同条件で3～5個の評価用サンプルについて吸水率を測定し、それらの平均値を各例の硬化物の吸水率とした。各例の評価結果を表1に示す。

$$\text{吸水率 (\%)} = ((W_B - W_A) / W_A) \times 100$$

[0086] [表1]

	ジエポキシ化合物	吸水率[%]
例1	B1-1	0.15
例2	A1-1	0.27
例3	CEL-2021P	1.45
例4	YX-8000	0.52
例5	C-1	0.51
例6	C-2	0.53

[0087] 表 1 に示すように、例 1、2 の硬化物は例 3 ～ 6 の硬化物に比べて吸水率が低かった。

産業上の利用可能性

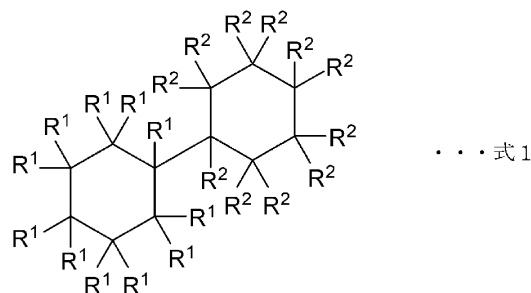
[0088] 本発明の一態様によれば、吸水率が低い硬化物が得られるジエポキシ化合物、前記ジエポキシ化合物を用いた硬化性組成物、硬化物及び光学部材が提供される。

[0089] また、本願は 2020 年 12 月 18 日に出願した日本国特許出願 2020-210133 号に基づく優先権を主張するものであり、同日本国出願の全内容を本願に参照により援用する。

請求の範囲

[請求項1] 下式 1 で表されるジエポキシ化合物。

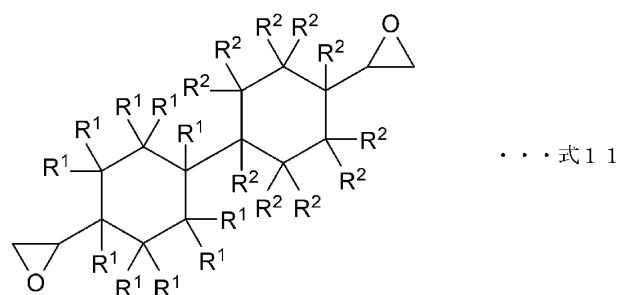
[化1]



式 1 中、いずれか 1 つの R^1 はエポキシ基であり、残りの R^1 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。いずれか 1 つの R^2 はエポキシ基であり、残りの R^2 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

[請求項2] 下式 1 1 で表される化合物である、請求項 1 に記載のジエポキシ化合物。

[化2]



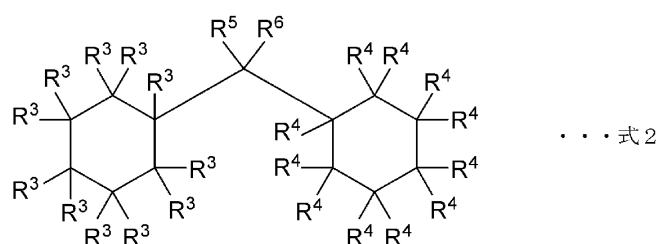
式 1 1 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

[請求項3] エポキシ基でない R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である、請求項 1 又は 2 に記載のジエポキシ化合物。

[請求項4] エポキシ基でない R^1 及び R^2 が、すべて水素原子である、請求項1又は2に記載のジエポキシ化合物。

[請求項5] 下式2で表されるジエポキシ化合物。

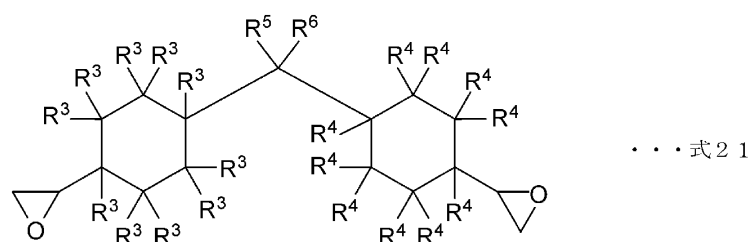
[化3]



式2中、いずれか1つの R^3 はエポキシ基であり、残りの R^3 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。いずれか1つの R^4 はエポキシ基であり、残りの R^4 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。 R^5 及び R^6 は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

[請求項6] 下式21で表される化合物である、請求項5に記載のジエポキシ化合物。

[化4]



式21中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

[請求項7] エポキシ基でない R^3 及び R^4 が、それぞれ独立に水素原子、又は

、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、

R⁵ 及び R⁶ が、それぞれ独立に水素原子、又は、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である、請求項 5 又は 6 に記載のジエポキシ化合物。

[請求項8] エポキシ基でない R³ 及び R⁴ が、すべて水素原子である、請求項 5 ～ 7 のいずれか一項に記載のジエポキシ化合物。

[請求項9] R⁵ 及び R⁶ が、メチル基である、請求項 8 に記載のジエポキシ化合物。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のジエポキシ化合物と、開始剤と、を含む硬化性組成物。

[請求項11] 請求項 10 に記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項12] 23℃の蒸留水に24時間曝したときの吸水率が、0.45%以下である、請求項 11 に記載の硬化物。

[請求項13] 請求項 11 又は 12 に記載の硬化物からなる光学部材。