

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 550**

51 Int. Cl.:  
**C07D 303/27** (2006.01)  
**C07D 305/06** (2006.01)  
**C07C 43/188** (2006.01)  
**C07C 41/16** (2006.01)  
**H01L 33/00** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04746428 .4**  
96 Fecha de presentación: **18.06.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1637526**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **COMPUESTOS POLICÍCLICOS CURABLES Y PROCESO PARA SU PRODUCCIÓN.**

30 Prioridad:  
20.06.2003 JP 2003175754  
17.09.2003 JP 2003324162  
17.09.2003 JP 2003324268  
17.10.2003 JP 2003358270  
20.10.2003 JP 2003359205

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.03.2012**

73 Titular/es:  
**TOKUYAMA CORPORATION**  
**1-1, MIKAGE-CHO**  
**TOKUYAMA-SHI, YAMAGUCHI-KEN 745-8648, JP**

72 Inventor/es:  
**TAKENAKA, Junji;**  
**YAMAMOTO, Hiromasa y**  
**TANAKA, Kenji**

74 Agente/Representante:  
**Tomas Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 376 550 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Compuestos policíclicos curables y proceso para su producción

## 5 Campo técnico

10 [0001] La presente invención se refiere a compuestos policíclicos curables nuevos útiles como materia prima para encapsulantes, adhesivos, etc.; un proceso para la producción de este; una composición curable preparada usando el compuesto; un encapsulante para diodo emisor de luz, comprendiendo la composición curable; y un diodo emisor de luz encapsulado con el encapsulante. Los compuestos policíclicos curables tienen grupo oxetanilo o grupo epoxi como grupo funcional capaz de dar lugar a una reacción de curado.

Nivel de la técnica

15 [0002] Los compuestos de hidrocarburos policíclicos no muestran aromaticidad, tienen una molécula rígida, tienen una única estructura y, por consiguiente, están llamando la atención en varios campos. Se conoce, por ejemplo, el dialil adamantanodicarboxilato (JP 1985-100537 A) y derivados de adamantanodi(met)acrilato (JP 1988-307844 A), cada uno como un monómero para lente plástica superior en propiedades ópticas y resistencia al calor.

20 [0003] También hay compuestos de adamantano particulares conocidos con grupo (met)acrilo (JP 2000-327950 A y JP 2000-327994 A), como monómero para el revestimiento de composición superior en adhesividad, resistencia a la luz, resistencia química y dureza o como monómero para revestimiento.

25 [0004] Mientras tanto, en los últimos años, ha habido un progreso destacable con respecto al diodo emisor de luz (de ahora en adelante, abreviado como LED) que es un dispositivo emisor de luz semiconductor producido con un compuesto semiconductor. Como material emisor de luz, por lo tanto, se desarrolló aluminio-indio-galio-fósforo (AlInGaP) para luz de color desde el rojo al naranja a larga y nitruro de galio (GaN) para la luz de color azul. También se desarrolló un LED ultravioleta de cerca de 400 nm o más corto (p. ej. 365 nm o 370 nm).

30 [0005] También se consiguió un LED blanco, por ejemplo, combinando un material fluorescente con un LED azul o un LED casi ultravioleta.

35 [0006] Los LED tienen varias ventajas, como una vida larga, termoestabilidad alta, fácil control de la luz, voltaje de operación bajo y similares. Debido a la alta evaluación del LED particularmente para una eficiencia de emisión de luz alta y una fiabilidad alta, la aplicación activa de LED está avanzando en los campos, como pantallas, paneles de visualización, iluminación de vehículos, lámparas de señalización, teléfonos móviles, videocámaras y similares. Como forma de embalaje de LED, se han desarrollado varias formas de embalaje adecuado para aplicaciones, como lámpara con forma de bala, tipo de montura de superficie y similares. Respecto al, en particular, LED blanco, su aplicación para iluminación está avanzando y hay una gran expectativa en cuanto a una fuente de luz alternativa a la lámpara incandescente convencional, lámpara halógena, lámpara fluorescente, etc. No obstante, para la amplia difusión de estos, se necesitan una alta luminancia y una eficiencia de fuente de luz mejorada.

45 [0007] Comúnmente, el LED se encapsula con un encapsulante transparente comprendiendo una resina epoxi, una resina de silicón o similar, para proteger el dispositivo semiconductor colocado dentro. De los materiales para encapsulante, la resina epoxi, en particular, tiene adhesividad alta y una manejabilidad alta, es poco costosa y es un material adecuado para su uso práctico; por lo tanto, es de uso amplio para la encapsulación de LED. Mientras tanto, se requiere que el encapsulante para LED tenga una resistencia alta a la luz en asociación con el movimiento del LED para una longitud de onda más corta mencionada anteriormente. Además, en asociación con el movimiento del LED para una luminancia más alta, es muy necesario que el encapsulante para LED tenga una resistencia alta al calor capaz de soportar el calor generado por el elemento LED.

55 [0008] Resinas epoxi convencionales como bisfenol tipo A glicidil éter y similares, usadas como un componente de encapsulante tienden a deteriorarse debido al movimiento para una longitud de onda más corta o para la generación de calor del dispositivo LED. Consecuentemente, es un problema que la resina da lugar al amarilleamiento, invitando a una reducción en la luminancia del LED y un cambio en el tono de color del LED.

60 [0009] Varias investigaciones se han llevado a cabo para conseguir las tareas anteriores. Por ejemplo, la resistencia a la luz de la resina aumentó ligeramente añadiendo un epoxi alicíclico a un bisfenol tipo A glicidil éter hidrogenado (JP 2003-73452 A). No obstante, la resina resultante no tiene suficiente resistencia a los agentes atmosféricos prácticamente y además tiene una resistencia al calor inferior, causando decoloración. También, se intentó añadir además, a la resina, un antioxidante a base de fósforo. En este caso, se vio un efecto de supresión de la decoloración provocado por calor, pero hubo una reducción en la resistencia a la luz.

65 [0010] Respecto a los compuestos epoxi policíclicos, hay un caso en el que un compuesto epoxi con solo un grupo epoxi, como 1-adamantilglicidil éter fue producido; no obstante, no hay ningún caso en el que un compuesto epoxi con dos o más grupos epoxi fueran producidos a un rendimiento elevado a una alta pureza.

[0011] Como proceso convencional para la producción de 1-adamantilglicidil éter, hay un proceso conocido que comprende reacción de 1-adamantanol con epiclorohidrina en presencia de una cantidad catalítica de tetracloruro de estaño y luego permitiendo al hidróxido de sodio actuar en el producto de la reacción para obtener 1-adamantilglicidil éter (*The Journal of Organic Chemistry* USSR, Vol. 27, No. 6, pp. 1089-1092, 1991).

[0012] El proceso da un rendimiento del 61%, que no es malo. En este proceso, no obstante, tetracloruro de estaño (que es un ácido de Lewis) se usa como el catalizador. Por razones de seguridad del catalizador, el solvente utilizable se limita a solventes de polaridad baja como haluros. Por lo tanto, en la producción de 1-adamantilglicidil éter, cuando la materia prima inicial se cambia de 1-adamantanol a un adamantanopoliol con dos o más grupos hidroxilo (que tiene solubilidad muy baja en solventes polares bajos), su reactividad no está determinada. Además, existe un miedo de que la epiclorohidrina se polimerice ella misma en presencia de un ácido como un ácido de Lewis y el polimerizado permanezca como una impureza. Como un proceso para la obtención de un glicidil éter a partir de un alcohol, se considera generalmente un proceso que comprende la reacción de un alcohol con un metal alcalino o similar para sintetizar un alcoholato y el contacto del alcoholato con epiclorohidrina o epibromohidrina. No obstante, no hay ningún caso en el que este proceso haya sido aplicado a ningún compuesto de hidroxipolicíclico que contenga dos o más grupos hidroxilo.

#### Descripción de la invención

[0013] Cada uno de los materiales curados obtenidos por curado de un compuesto de hidrocarburo policíclico contiene un esqueleto de hidrocarburo policíclico en la molécula tiene propiedades ópticas superiores y resistencia al calor. En los campos de aplicaciones de estos materiales curados donde las propiedades anteriores son requeridas, no obstante, allí se requieren también otras propiedades que son diferentes dependiendo de aplicaciones individuales. Para satisfacer estos requisitos diversificados, es esencial desarrollar un compuesto curable nuevo con un esqueleto de hidrocarburo policíclico.

[0014] En otras palabras, el método de curado de un compuesto curado que contiene un esqueleto de hidrocarburo policíclico, para obtener una resina, es tan prometedor como útil para obtener una resina superior en propiedades ópticas y de resistencia al calor; no obstante, estos compuestos curados conocidos actualmente son limitados y, por consiguiente, sus aplicaciones son limitadas también en esta etapa.

[0015] Para diversificar la técnica que es empleable, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un compuesto curable nuevo con un esqueleto de hidrocarburo policíclico en la molécula, que es útil industrialmente.

[0016] Los presentes inventores hicieron un estudio para conseguir el objetivo anterior. Como resultado, se descubrió que compuestos de hidrocarburo policíclicos curables nuevos obtenidos por introducción, en un compuesto de hidrocarburo policíclico, de grupo oxetanilo y/o grupo epoxi como grupo funcional polimerizable puede conseguir el objetivo anterior.

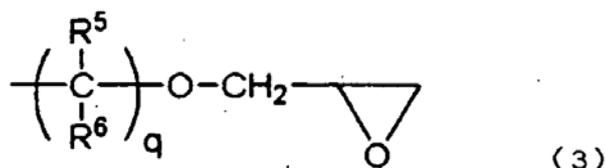
[0017] Estos compuestos, cuando se curan, dan un material curado alto en propiedades ópticas y resistencia a la luz. Además, se encontró que estos compuestos dan una pequeña contracción cuando se polimerizan y, por lo tanto, puede usarse adecuadamente como adhesivo o encapsulante para láser semiconductor, ambos requieren propiedades ópticas, resistencia al calor alta, etc.

[0018] La presente invención ha sido completada basada en estas conclusiones. Compuestos policíclicos curables son descritos a continuación:

[1] Un compuesto policíclico curable representado por la siguiente fórmula (1):







(donde  $R^5$  y  $R^6$  son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y  $q$  es un número entero de 0 a 4).

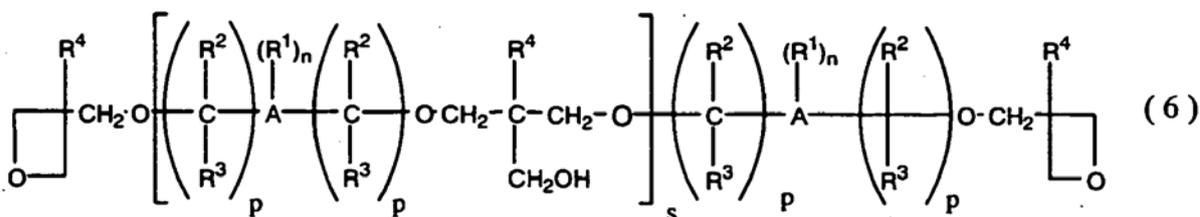
5

[3] Un compuesto policíclico curable según [2], donde, en la fórmula (4),  $a$ ,  $p$  y  $q$  son 0 (cero).

[4] Un compuesto policíclico curable según [1], donde el contenido de la molécula de halógeno o ión de halógeno contenidos como impureza es de 100 a 2,000 ppm.

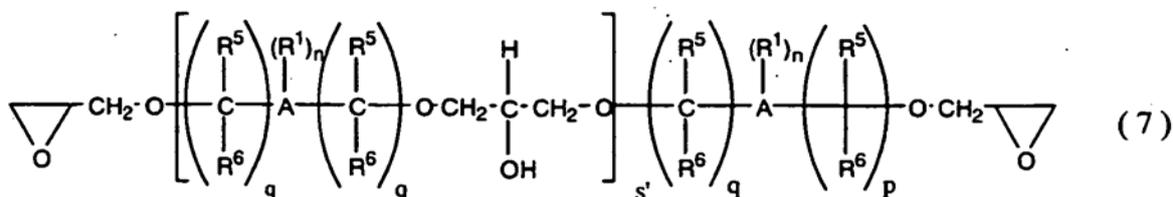
10

[5] Un compuesto policíclico curable representado por la fórmula general (6) o (7):



15

{donde  $A$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $n$  y  $p$  tienen las mismas definiciones como en la fórmula (1); y  $s$  es un número entero de 1 a 3}



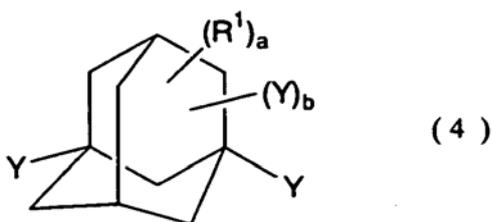
20

{donde  $A$ ,  $R^1$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $n$  y  $q$  tienen las mismas definiciones como en la fórmula (1); y  $s$  es un número entero de 1 a 3}.

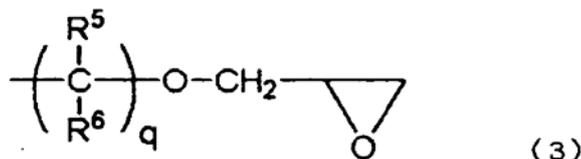
[6] Una composición curable caracterizada por el hecho de que comprende un compuesto policíclico durable expuesto en cualquiera de [1] a [3] y un agente de curado.

25

[7] Una composición curable según [6], donde el compuesto policíclico curable es un compuesto representado por la siguiente fórmula (4):



{donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de flúor; a es un número entero de 0 a 2; b es un número entero de 0 a 2; e Y es un grupo representado por la siguiente fórmula (3):



5 (donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y q es un número entero de 0 a 4).

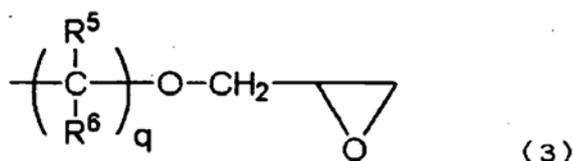
10 [8] Un encapsulante para diodo emisor de luz, comprendiendo una composición curable definida en [6] o [7].

[9] Un diodo emisor de luz encapsulado por un encapsulante definido en [8].

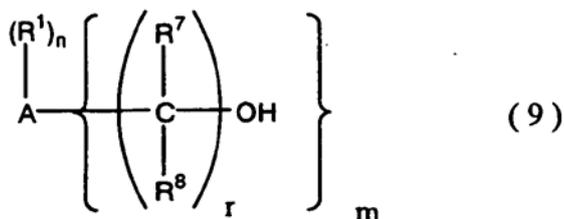
15 [10] Un proceso para la producción de un compuesto epoxi policíclico representado por la siguiente fórmula (8):



20 {donde A es un grupo de di- a hexa-valente derivado de un compuesto de hidrocarburo policíclico; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de flúor; n es un número entero de 0 a 2; m es un número entero de 2 a 4; y Z es un grupo representado por la fórmula anterior (3):

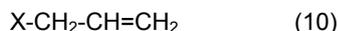


25 (donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y q es un número entero de 0 a 4), este proceso se caracteriza por el hecho de que comprende los pasos siguientes (a) a (c):  
un paso (a) de la reacción de un compuesto hidoxi policíclico representado por la siguiente fórmula (9):



30 {donde A, R<sup>1</sup>, n y m tienen las mismas definiciones que en la fórmula (8); R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

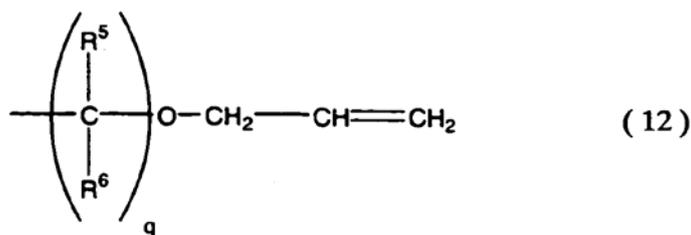
y r es un número entero de 0 a 4, con un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un compuesto de organometal que contiene tal metal para obtener un alcoholato, un paso (b) de reacción del alcoholato obtenido en el paso (a), con un compuesto que contiene grupo alilo representado por la siguiente fórmula (10):



(donde X es un átomo de halógeno o un grupo sulfoxilo) para obtener un compuesto de alilo policíclico representado por la siguiente fórmula (11):



[donde A, R<sup>1</sup>, n y m tienen las mismas definiciones como en la fórmula (8); y W es un grupo representado por la siguiente fórmula (12):

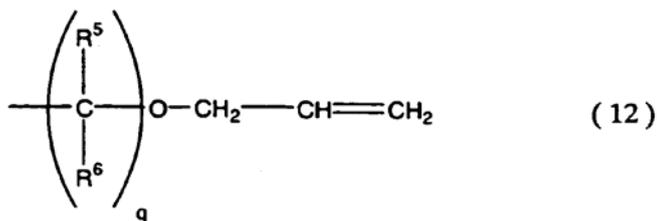


{donde R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y q tienen las mismas definiciones que en la fórmula (3)}, y un paso (c) de oxidación del compuesto de alilo policíclico obtenido en el paso (b).

[11] Un compuesto de alilo policíclico representado por la siguiente fórmula (11):



{donde A es grupo de di- a hexa-valente derivado de un compuesto de hidrocarburo policíclico; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de flúor; n es un número entero de 0 a 2; m es un número entero de 2 a 4; y W es un grupo representado por la siguiente fórmula (12):



(donde  $R^5$  y  $R^6$  son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y q es un número entero de 0 a 4)).

5 [0019] En cada uno de los compuestos representados por las fórmulas generales anteriores, cuando cada grupo de  $R^1$  a  $R^8$ , A, Y, X, Z y W se conecta en pluralidad en la molécula, pueden ser del mismo grupo o de grupos distintos.

10 [0020] Como materia prima para adhesivo o encapsulante, se han usado compuestos alifáticos curables que contienen grupo oxetanilo o grupo epoxi, como bisfenol tipo A hidrogenado y similares, y compuestos aromáticos curables que contienen grupo oxetanilo o grupo epoxi, como, bisfenol tipo A, tipo novolac y similares. Materiales curados obtenidos de compuestos anteriores tienen un problema de baja resistencia al calor. Materiales curados obtenidos de los últimos compuestos tienen un problema de baja resistencia a la luz. Los materiales curados obtenidos de los últimos compuestos son bajos en transparencia particularmente en una región de longitud de onda corta y, por consiguiente, cuando se irradian con una luz ultravioleta, provoca desarrollo de color con el transcurso del tiempo y muestran una reducción en propiedades mecánicas. Además, los materiales curados obtenidos de los últimos compuestos tienen un problema de índice de refracción bajo.

15 [0021] En cambio, los materiales curados obtenidos de los compuestos policíclicos curables de la presente invención son menos en estos problemas.

20 [0022] Los compuestos policíclicos curables de la presente invención se caracterizan por el hecho de que dan un material curado superior en propiedades ópticas, resistencia al calor y resistencia a la luz y contracción pequeña cuando se curan. Por lo tanto, los compuestos pueden usarse adecuadamente como materia prima para varios sustratos plásticos, materia prima para revestimiento, materia prima para adhesivo, materia prima para encapsulante, etc.

25 [0023] El material curado de la composición curable de la presente invención es superior en resistencia a la luz, resistencia al calor, etc. y tiene adhesividad alta a diodo emisor de luz. Por lo tanto, la composición curable de la presente invención se adecúa como un encapsulante para LED de longitud de onda corta (p. ej. LED casi ultravioleta o LED blanco), etc.

Mejor modo para la realización de la invención

35 [0024] Los compuestos policíclicos curables se representan por la fórmula mostrada anteriormente (1), donde grupo oxetanilo y/o grupo epoxi cada uno representado por grupo -Y se une a átomos de carbono de un esqueleto de hidrocarburo policíclico. Ya que el grupo -Y tiene una estructura química con un enlace éter, los compuestos se pueden producir fácilmente por una reacción química común.

40 [0025] En la fórmula (1), A es un grupo de di- a hexa-valente derivado de un compuesto de hidrocarburo policíclico. Como grupo A, pueden mencionarse grupos de di- a hexa-valentes derivados de adamantano, norbornano, biciclooctano, biciclononano, tetrahidrodiciclopentadieno, 1-etiladamantano, 1-etilnorbornano, 1-etilbiciclooctano, 1-etilbiciclononano, 1-etiltetrahidrodiciclopentadieno, 5,7-dimetiladamantano, 1,4-dimetilnorbornano, 1,5-dimetilbiciclooctano, 1,5-dimetilbiciclononano, 1,5-dimetiltetrahidrodiciclopentadieno, 1-fluoroadamantano, 1-fluoronorbornano, 1-fluorobiciclooctano, 1-fluorobiciclononano, 1-fluorotetrahidrodiciclopentadieno, 1-trifluorometiladamantano, 1-trifluorometilnorbornano, 1-trifluorometilbiciclooctano, 1-trifluorometilbiciclononano, 1-trifluorometiltetrahidrodiciclopentadieno, 1,3-difluoroadamantano, 1,4-difluoronorbornano, 1,5-difluorobiciclooctano, 1,5-difluorobiciclononano, 1,5-difluorotetrahidrodiciclopentadieno, etc.

50 [0026] Particularmente preferidos son grupos de di- a hexa-valentes derivados de adamantano con un esqueleto rígido. Aquí, el grupo de di- a hexa-valente derivado de compuesto de hidrocarburo policíclico significa un grupo que ha sido formado por eliminación de 2 a 6 átomos de hidrógeno del esqueleto de hidrocarburo policíclico de un compuesto de hidrocarburo policíclico y donde los sitios eliminados de hidrógeno del esqueleto de hidrocarburo policíclico se han convertido en enlaces (sin valencias). No hay restricción particular en cuanto a los sitios de los enlaces en el esqueleto.

55 [0027] En la fórmula (1),  $R^1$  significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de flúor. Como grupo alquilo, pueden mencionarse grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo butilo, etc. como el grupo perfluoroalquilo, pueden mencionarse grupo perfluorometilo, grupo perfluoroetilo, grupo perfluorobutilo, etc. De estos grupos, grupo metilo es preferido como  $R^1$  por la síntesis fácil del compuesto de la fórmula (1). n, que indica el número de  $R^1$  presente en la molécula del compuesto de la fórmula (1), es un número entero de 0 a 2. n es preferiblemente 2 por la síntesis fácil del compuesto de la fórmula (1) y la alta resistencia al calor de un material curado obtenido por curado del compuesto de la fórmula (1).

65 [0028] Cuando n es 2, dos  $R^1$  pueden ser iguales o distintos entre sí. Los dos  $R^1$  son preferiblemente iguales para la síntesis fácil del compuesto de la fórmula (1).

[0029] Cuando n es 1 o 2, no hay restricción particular en cuanto al sitio(s) en lo que R<sup>1</sup>(s) se une (se unen), puesto que sitio(s) es (son) diferente de los sitios a los que grupo oxetaniilo o grupo epoxi se unen.

5 [0030] En la fórmula (1), Y indica un grupo representado por la fórmula (2) o (3). Ocasionalmente, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> de la fórmula (2) o R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> de la fórmula (3) es cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono tiene el mismo significado como grupo sustituyente de 1 a 4 átomos de carbono, de R<sup>1</sup>. R<sup>4</sup> es un grupo metilo o un grupo etilo.

10 [0031] p y q son cada un número entero de 0 a 4. p y q son preferiblemente un número entero de 0 o 1, más preferiblemente un número entero de 0, por la síntesis fácil del compuesto de la fórmula (1) y la buena resistencia al calor del compuesto. m, que indica el número del grupo de unión -Y que se une a A, es un número entero de 2 a 4. m es preferiblemente 2 o 3, más preferiblemente 2 por la alta resistencia al calor y flexibilidad alta del material curado obtenido. En cuanto a los sitios de unión del grupo -Y, se prefiere que al menos dos grupos -Y se unan a carbonos de la cabeza del puente; cuando m es 3 o 4, no hay restricción particular en cuanto al sitio(s) de unión de grupo(s) restante -Y.

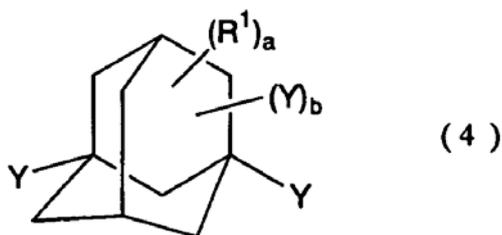
[0032] En la fórmula (2), R<sup>4</sup> es un grupo metilo o un grupo etilo.

20 [0033] Como ejemplos preferidos específicos del compuesto policíclico curable representado por la fórmula (1), pueden mencionarse compuestos de hidrocarburo policíclicos con grupo oxetaniilo, como 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano, 2,5-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano, 2,6-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclooctano, 2,7-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclononano, 2,7-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]tetrahidrodiciclopentadieno, 5,7-dimetil-1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano, 1,4-dimetil-2,5-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano, 1,5-dimetil-2,6-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclooctano, 1,5-dimetil-2,6-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclononano, 1,5-dimetil-2,7-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]tetrahidrodiciclopentadieno, 1,3,5-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano, 2,3,5-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano, 2,4,6-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclooctano, 2,4,7-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclononano, 2,5,7-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]tetrahidrodiciclopentadieno, 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclooctano, 2,6-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclononano, 2,7-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclooctano, 2,7-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclononano, 2,7-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]tetrahidrodiciclopentadieno, 1,3,5-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoximetil]adamantano, 2,3,5-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoximetil]norbornano, 2,4,6-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoximetil]bicyclooctano, 2,4,7-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoximetil]bicyclononano, 2,5,7-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoximetil]tetrahidrodiciclopentadieno y similares.

35 [0034] Pueden mencionarse también compuestos de hidrocarburo policíclicos con grupo epoxi, como 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano, 2,5-bis(glicidiloxi)norbornano, 2,6-bis(glicidiloxi)bicyclooctano, 2,7-bis(glicidiloxi)bicyclononano, 2,7-bis(glicidiloxi)tetrahidrodiciclopentadieno, 5,7-dimetil-1,3-bis(glicidiloxi)adamantano, 1,4-dimetil-2,5-bis(glicidiloxi)norbornano, 1,5-dimetil-2,6-bis(glicidiloxi)bicyclooctano, 1,5-dimetil-2,7-bis(glicidiloxi)bicyclononano, 1,5-dimetil-2,7-bis(glicidiloxi)tetrahidrodiciclopentadieno, 1,3,5-tris(glicidiloxi)adamantano, 2,3,5-tris(glicidiloxi)norbornano, 2,4,6-tris(glicidiloxi)bicyclooctano, 2,4,7-tris(glicidiloxi)bicyclononano, 2,5,7-tris(glicidiloxi)tetrahidrodiciclopentadieno, 1,3-bis(glicidiloximetil)adamantano, 2,5-bis(glicidiloximetil)norbornano, 2,6-bis(glicidiloximetil)bicyclooctano, 2,7-bis(glicidiloximetil)bicyclononano, 2,7-bis(glicidiloximetil)tetrahidrodiciclopentadieno, 1,3,5-tris(glicidiloximetil)adamantano, 2,3,5-tris(glicidiloximetil)norbornano, 2,4,6-tris(glicidiloximetil)bicyclooctano, 2,4,7-tris(glicidiloximetil)bicyclononano, 2,5,7-tris(glicidiloximetil)tetrahidrodiciclopentadieno y similares.

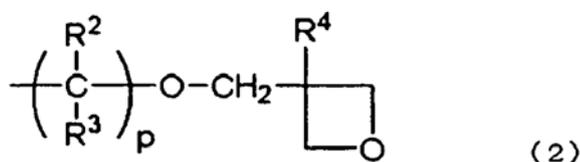
[0035] De estos compuestos, particularmente preferidos, por la producción fácil y por la capacidad de dar un material curado de alta resistencia al calor, son compuestos de hidrocarburo policíclico con grupo oxetaniilo, como 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano, 2,5-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano, 2,6-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclooctano, 2,7-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclononano, 2,7-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]tetrahidrodiciclopentadieno, 1,3,5-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxy]adamantano, 2,3,5-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano, 2,4,6-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclooctano, 2,4,7-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]bicyclononano, 2,5,7-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]tetrahidrodiciclopentadieno y similares; y compuestos de hidrocarburo policíclicos con grupo epoxi, como 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano, 2,5-bis(glicidiloxi)norbornano, 2,6-bis(glicidiloxi)bicyclooctano, 2,7-bis(glicidiloxi)bicyclononano, 2,7-bis(glicidiloxi)tetrahidrodiciclopentadieno, 1,3,5-tris(glicidiloxi)adamantano, 2,3,5-tris(glicidiloxi)norbornano, 2,4,6-tris(glicidiloxi)bicyclooctano, 2,4,7-tris(glicidiloxi)bicyclononano, 2,5,7-tris(glicidiloxi)tetrahidrodiciclopentadieno y similares.

60 [0036] Delos presentes compuestos policíclicos curables representados por la fórmula (1), particularmente preferidos son compuestos representados por la siguiente fórmula (4), que tienen un esqueleto de adamantano y también tienen grupo oxetaniilo o grupo epoxi, por la síntesis fácil y propiedades buenas, etc.

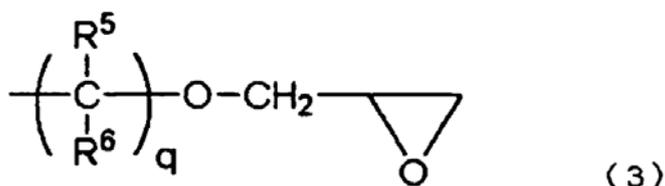


[0037] En la fórmula anterior, R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de flúor; a es un número entero de 0 a 2 y b es un número entero de 0 a 2.

5 [0038] Y es un grupo representado por la siguiente fórmula (2):



10 o un grupo representado por la siguiente fórmula (3):



15 En las fórmulas anteriores, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. R<sup>4</sup> es un grupo metilo o un grupo etilo. p y q son cada uno un número entero de 0 a 4.

20 [0039] De los compuestos de adamantano curables representados por la fórmula (4), son preferidos aquellos compuestos de adamantano curables donde ambos p y q son 0 (cero), por buenas propiedades físicas, etc. Como ejemplos preferidos específicos de los compuestos, se pueden mencionar compuestos de adamantano con grupo oxetanilo, como 1,3-bis[(3- etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano, 5,7-dimetil-1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano, 1,3,5-tris[(3- etiloxetan-3-il)metoxy]adamantano y similares; y compuestos de adamantano con grupo epoxi, como 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano, 5,7-dimetil-1,3-bis(glicidiloxi)adamantano, 1,3,5-tris(glicidiloxi)adamantano y similares.

25 [0040] De estos compuestos, son particularmente preferidos compuestos de adamantano con grupo oxetanilo, como 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano, 1,3,5-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano y similares, y compuestos de adamantano con grupo epoxi, como 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano, 1,3,5-tris(glicidiloximetil)adamantano y similares, por la producción fácil y la alta resistencia al calor del material curado obtenido.

30 [0041] Los compuestos policíclicos curables de la presente invención se representan por la fórmula (4) según la reivindicación 1.

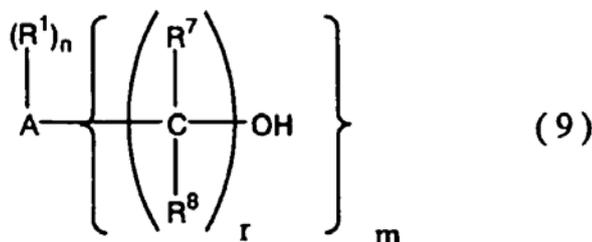
[0042] En cuanto al proceso para la producción de cada compuesto policíclico curable de la presente invención, no hay restricción particular.

35 No obstante, este se puede producir preferiblemente por los siguientes procesos.

(Primer proceso de producción)

[0043]

- 5 (a) En el primer proceso de producción, un compuesto hidroxilo policíclico con al menos dos grupos hidroxilo, representados por la siguiente fórmula (9):



- 10 [donde A, R<sup>1</sup>, n y m tienen las mismas definiciones como las dadas en la fórmula (8); R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y r es un número entero de 0 a 4] se convierte en un alcoholato metálico; luego, el alcoholato metálico reacciona con un compuesto de oxetano o un compuesto epoxi cada uno con un grupo eliminable; así, un compuesto policíclico curable de la presente invención puede ser obtenido.

- 15 [0044] Con respecto al grupo eliminable, no hay restricción particular cuando es un grupo que reacciona con un reactivo nucleofílico (particularmente un anión alcoholato en la presente invención) y se elimina como anión. Como grupo eliminable, pueden usarse generalmente un átomo de halógeno como átomo de clorina, átomo de bromo, átomo de yodo o similar; o, un grupo sulfonyloxi como grupo bencenesulfonyloxi, grupo p-toluenesulfonyloxi, grupo bencenesulfonyloxi p-brominado, grupo metanosulfonyloxi, grupo trifluorometanesulfonyloxi o similar.

- 20 [0045] Como ejemplos específicos del compuesto de materia prima representado por la fórmula (9), puede mencionarse 1, 3-adamantanodiol, 2, 5-norbornanodiol, 2, 6-biciclooctanodiol, 2, 7-biciclononanodiol, 2, 7-tetrahidrodiciclopentadienodiol, 5-etil-1,3-adamantanodiol, 1-etil-2,5-norbornanodiol, 1-etil-2,6-biciclooctanodiol, 1-etil-2,7-biciclononanodiol, 1-etil-2,7-tetrahidrodiciclopentadienodiol, 5, 7-dimetil-1,3-adamantanodiol, 1, 2, 5-norbornanodiol, 1, 5-dimetil-2,6-biciclooctanodiol, 1, 5-dimetil-2,7-biciclononanodiol, 1, 5-dimetil-2,7-tetrahidrodiciclopentadienodiol, 1,3,5-adamantanotriol, 1,3,6-adamantanotriol, 2, 3,5-norbornanotriol, 2,4,6-biciclooctanotriol, 2, 4,7-biciclononanotriol, 2, 5,7-tetrahidrodiciclopentadienotriol, 7-etil-1,3,5-adamantanotriol, 1-etil-2,3,5-norbornanotriol, 1-etil-2,4,6-biciclooctanotriol, 1-etil-2,4,7-biciclononanotriol, 1-etil-2,5,7-tetrahidrodiciclopentadienotriol, 1,3,5,7-adamantanotetraol, 1,2,3,5-norbornanotetraol, 1,2,4,6-biciclooctanotetraol, 1,2,4,7-biciclononanotetraol, 1,2,5,7-tetrahidrodiciclopentadienotetraol, 1,3-bis(hidroxiometil)adamantano, 2,5-bis(hidroxiometil)norbornano, 2,6-bis(hidroxiometil)biciclooctano, 2, 7-bis(hidroxiometil)biciclononano, 2,7-bis(hidroxiometil)tetrahidrodiciclopentadieno, 1, 3,5-tris(hidroxiometil)adamantano, 1, 3-bis(hidroxi-perfluorometil)adamantano, 2, 5-bis(hidroxi-perfluorometil)norbornano, 2, 6-bis(hidroxi-perfluorometil)biciclooctano, 2, 7-bis(hidroxi-perfluorometil)biciclononano, y 2,7-bis(hidroxi-perfluorometil)tetrahidrodiciclopentadieno.

- 35 [0046] El compuesto hidroxilo policíclico representado por la fórmula (9), cuando la A de la fórmula (9) es un grupo derivado de una forma de adamantano, se puede producir fácilmente por un método de oxidación de adamantano o un alquiladamantano.

[0047] O, el compuesto de la fórmula (9) se puede obtener fácilmente hidrolizando un adamantano halogenado.

- 45 [0048] Como método mencionado arriba para oxidación, puede ser empleado, por ejemplo, un ácido crómico usando un método oxidante, descrito en los documentos JP 1967-16621 A y JP 1990-104553 A; un método oxidante usando un compuesto de rutenio y un hipoclorito, descrito en los documentos JP 2000-219646 A y JP 2001-26563 A; y un método de oxidación usando hidroxiformaldehído como catalizador, descrito en el documento JP 1996-38909 A o en los documentos JP 1997-327626 A y JP 1998-286467 A.

- 50 [0049] Como método mencionado arriba para hidrólisis, puede ser empleado, por ejemplo, un método para hidrólisis de adamantano brominado, descrito en los documentos JP 1990-196744 A y JP 1991-118342 A.

- 55 [0050] Cuando la A de la fórmula (9) es un grupo derivado de norbornano, biciclooctano, biciclononano o tetrahidrodiciclopentadieno, un compuesto alcohólico puede ser sintetizado usando, como materia prima, norborneno, bicicloocteno, biciclononeno o dicitopentadieno y sometiendo a este a adición catalizada por ácido de agua, como se describe en *Stand und Entwicklungstendenzen in der Chemie der Epoxydharze, Kunststoffe*, Nos. 3 & 4, 1967. Cuando p es de 1 a 4, hay un método que comprende la reacción de un compuesto de hidrocarburo

policíclico como adamantano con un complejo de trifluoruro-éter de boro y ácido sulfúrico fumante en 95% de ácido sulfúrico concentrado para dar lugar a dicarboxilación y luego reducción del producto de dicarboxilación con un agente reductor como hidruro de aluminio y litio, como se describe en *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 18, No. 7 (1975).

[0051] O, el compuesto alcoholico puede obtenerse fácilmente por la reacción de un compuesto de hidrocarburo policíclico (p. ej. adamantano) con cloruro de vinilo, anhídrido sulfúrico y ácido nítrico concentrado en ácido sulfúrico concentrado para dar lugar a dicarboxilación y luego reducción del producto de dicarboxilación con un agente reductor (p. ej. hidruro de aluminio y litio), como se describe en *Izvestia Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya*, No. 7, págs. 1612 a 1615 (1992).

[0052] Como compuesto de oxetano con grupo eliminable, que reacciona con el alcoholato metálico del compuesto de hidroxilo policíclico de la fórmula (9), puede mencionarse, por ejemplo, éster ácido p-toluensulfónico de 3- alquil-3-hidroximetiloxetano. El método de síntesis de este compuesto de oxetano se describe en la patente española nº 2073995. Específicamente explica, el compuesto de oxetano puede ser fácilmente sintetizado al reaccionar un 3- alquil-3- hidroximetiloxetano con un compuesto sulfonyl cloruro representado por  $RSO_2Cl$  (donde R es, por ejemplo, un grupo p-tolilo) en presencia de un compuesto básico apropiado (p. ej. piridina) en un solvente orgánico a 0°C a temperatura ambiente (25°C).

[0053] Como compuesto epoxi con grupo eliminable, puede mencionarse, por ejemplo, epiclorohidrina y epibromohidrina.

[0054] El alcoholato del compuesto de hidroxilo policíclico representado por la fórmula (9) se puede producir al reaccionar el compuesto con un compuesto básico en un solvente. Como compuesto básico, comúnmente se usa un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un compuesto de organometal con tal metal (tal metal o compuesto es de ahora en adelante referido como metal alcalino o similar). Como metal alcalino o similar, pueden mencionarse metales alcalinos como sodio y similares; hidruros de metal alcalino como hidruro sódico y similares; hidróxidos de metal alcalino como hidróxido sódico, hidróxido potásico y similares; metales alcalinotérreos como magnesio, calcio y similares; compuestos de organometal como metilítio, butilítio y similares; etcétera.

[0055] La cantidad de uso del compuesto básico es apropiadamente determinada dependiendo del número de m de la fórmula (9). Comúnmente, la cantidad de uso es preferiblemente de 0,5 a 5,0 moles, particularmente preferiblemente de 1,0 a 1,5 moles en relación a 1 mol del grupo hidroxilo contenido en el compuesto de hidroxilo policíclico representado por la fórmula (9).

[0056] Como solvente usado en la reacción anterior, pueden mencionarse, por ejemplo, solventes de hidrocarburo aromáticos como tolueno, xileno y similares; y solventes apróticos polares como tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, triamida hexametilfosfórica, N-metilpirrolidona y similares.

[0057] En cuanto a la cantidad de uso del solvente, no hay restricción particular. No obstante, una cantidad demasiado pequeña produce reactividad reducida y una cantidad demasiado grande no se prefiere por economía; por lo tanto, el solvente se usa en una cantidad de 1 a 500 moles, preferiblemente de 2 a 300 moles en relación a 1 mol de grupo hidroxilo del compuesto de hidroxilo policíclico.

[0058] En cuanto a la temperatura de reacción, no hay restricción particular. No obstante, cuando se usa un metal alcalino o un hidruro de metal alcalino como el compuesto básico, la temperatura es preferiblemente de 0 a 80°C y, cuando se usa un hidróxido de metal alcalino, la temperatura es preferiblemente de 30 a 130°C. El tiempo de reacción difiere dependiendo de la temperatura de reacción usada, pero es comúnmente de sobre 1 a 10 horas.

[0059] Después de que el compuesto de hidroxilo policíclico ha sido convertido en un alcoholato, se le añade un compuesto de oxetano con grupo eliminable o un compuesto epóxico con grupo eliminable, por el que un compuesto policíclico curable de la presente invención puede ser obtenido. En este caso, la cantidad de uso del compuesto de oxetano con grupo eliminable o el compuesto epóxico con grupo eliminable puede ser apropiadamente determinado dependiendo del número de m del compuesto de hidroxilo policíclico representado por la fórmula (9) para ser producido. Comúnmente, la cantidad de uso se prefiere que sea de 0,5 a 5,0 moles, particularmente de 1,0 a 1,5 moles en relación a 1 mol del grupo hidroxilo contenido en el compuesto policíclico representado por la fórmula (9).

[0060] La temperatura de la reacción anterior no está particularmente restringida, pero se prefiere que sea de 0 a 130°C. La reacción se puede llevar a cabo usando un aparato de presión (p. ej. una autoclave), si es necesario. El tiempo de reacción difiere dependiendo de la temperatura de reacción usada, pero es comúnmente de sobre 1 a 48 horas. Un aditivo, como yoduro potásico o similar, se puede utilizar para una velocidad de reacción aumentada.

[0061] Después de la reacción anterior, la mezcla reactiva se neutraliza con un ácido, como ácido clorhídrico o similar, y luego un tratamiento de purificación se lleva a cabo si es necesario, por el cual un compuesto policíclico curable (1) puede ser obtenido.

(segundo proceso de producción)

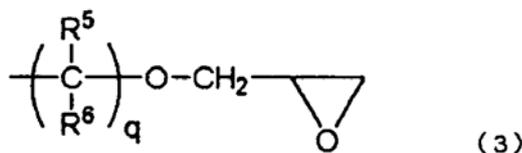
5 [0062] Un compuesto epóxico policíclico, que es un compuesto policíclico curable de la fórmula general (1) donde Y es un grupo representado por la fórmula (3), se puede obtener por conversión de un compuesto de hidroxilo policíclico representado por la fórmula general (9) en un alcoholato, reaccionando el alcoholato con un compuesto de alilo con grupo eliminable y permitiendo a un agente oxidante actuar en el producto de la reacción.

10 [0063] Este segundo proceso de producción se describe con más detalle. En este proceso, se produce un compuesto epóxico policíclico representado por la siguiente fórmula (8).



15 [0064] En la fórmula (8), A, R<sup>1</sup>, n y m tienen las mismas definiciones como en la fórmula general (1).

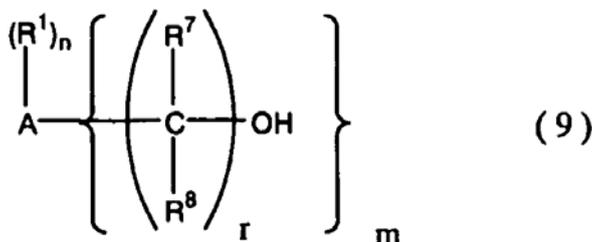
[0065] En la fórmula (8), Z es el siguiente grupo representado por la fórmula mostrada anteriormente (3).



20 [0066] El proceso para la producción del compuesto de la fórmula (8) comprende los siguientes pasos de (a) a (c). En este proceso, un compuesto de alilo policíclico no evolucionado en los pasos (a) y (b) se usa como un intermediario, por la cual un producto destinado (8) se puede obtener fácilmente a un rendimiento elevado a una alta pureza. Los pasos de (a) a (c) se explican en detalle más adelante.

25 [0067] En el proceso de producción de la presente invención, primero en el paso (a), un compuesto de hidroxilo policíclico representado por la siguiente fórmula (9) reacciona con un compuesto básico, preferiblemente un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un compuesto de organometal que contiene tal metal, para obtener un alcoholato.

30 [0068] Este paso se lleva a cabo de la misma manera que en el primer proceso de producción.

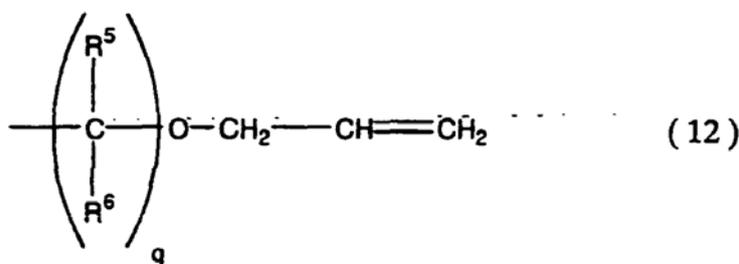


35 [0069] En la fórmula (9), un, R<sup>1</sup>, n y m tienen las mismas definiciones como en la fórmula (8); R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y r es un número entero de 0 a 4.

[0070] En el presente proceso, en el paso (b), el alcoholato de un compuesto de hidroxilo policíclico, obtenido en el paso (a) reacciona con un compuesto con grupo de alilo representado por la siguiente fórmula (10) para obtener un compuesto de alilo policíclico representado por la siguiente fórmula (11).



10 [0071] En la fórmula (10), X es un átomo de halógeno o un grupo sulfonilo. En la fórmula (11),  $n$ ,  $R^1$ ,  $n$  y  $m$  tienen las mismas definiciones que en la fórmula (8); y W es un grupo representado por la siguiente fórmula (12).



15 {donde  $R^5$ ,  $R^6$  y  $q$  tienen las mismas definiciones que en la fórmula (3)}.

20 [0072] Como compuesto con grupo de alilo representado por la fórmula (10), se puede usar un reactivo o una materia prima industrial fácilmente obtenible sin restricción. Como ejemplos específicos de estos, pueden mencionarse cloruro de alilo, bromuro de alilo, yoduro de alilo, benzenosulfonato de alilo, trifluorometanosulfonato de alilo, toluenosulfonato de alilo, benzenosulfonato brominado de alilo, metanosulfonato de alilo. Cloruro de alilo, bromuro de alilo y yoduro de alilo se usan preferiblemente en vista de la disponibilidad, operatividad, reactividad, etc. La cantidad de uso del compuesto con grupo de alilo es 1 mol en relación a 1 mol del grupo hidroxilo contenido en el compuesto de hidroxilo policíclico (9) que es una materia prima para alcoholato; no obstante, visto el obstáculo por el compuesto restante básico, etc., la cantidad es preferiblemente de 1,0 a 5,0 moles, más preferiblemente de 1,05 a 3,0 moles. Como método para el contacto del alcoholato del compuesto de hidroxilo policíclico (9) con el compuesto con grupo de alilo (10), se prefiere, visto el calor generado, etc., un método de goteo del compuesto con grupo de alilo en el alcoholato del compuesto de hidroxilo policíclico, o un método de goteo del alcoholato del compuesto de hidroxilo policíclico (9) en el compuesto con grupo de alilo (10). Que es, hay un método de goteo preferido o bien una materia prima a la otra materia prima. No hay restricción particular en cuanto a la temperatura durante goteo. No obstante, temperatura de goteo demasiado alta produce una gran cantidad de impureza y una temperatura de goteo demasiado baja produce una velocidad de reacción reducida. La temperatura de goteo es comúnmente de -40 a 100°C, preferiblemente de -30 a 90°C. El tiempo de la reacción difiere dependiendo de la temperatura de reacción empleada, pero es comúnmente de sobre 0,5 a 10 horas de la finalización del goteo.

35 [0073] El compuesto de alilo policíclico obtenido anteriormente se lava con agua, luego se somete a una operación tal como eliminación de solvente por destilación y se recupera como un compuesto de alilo policíclico crudo de un estado líquido. Este compuesto bruto puede ser utilizado per se, pero se prefiere que se purifique por destilación, cromatografía en columna de gel de sílice o similar.

40 [0074] El compuesto de alilo policíclico obtenido es un compuesto (un intermediario) que es una materia prima directa para compuesto epóxico policíclico deseado. La diferencia entre el intermediario y el compuesto deseado es simplemente que el grupo -Z en la fórmula (8) ha sido cambiado a un grupo -W (explicación específica, grupo epoxi (como el grupo Z) ha sido cambiado a grupo vinilo). Por lo tanto, A,  $R^1$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $m$ ,  $n$  y  $q$  en el compuesto de alilo policíclico son los mismos que en la fórmula (8).

[0075] Como ejemplos específicos preferidos del compuesto de alilo policíclico representado por la fórmula (11), pueden mencionarse 1,3-bis(2-propenilo)adamantano, 2,5-bis(2-propenilo)norbornano, 2,6-bis(2-propenilo)biciclooctano, 2,7-bis(2-propenilo)biciclononano, 2,7-bis(2-propenilo)tetrahidrociclopentadieno, 5,7-dimetil-1,3-bis(2-propenilo)adamantano, 1,4-dimetil-2,5-bis(2-propenilo)norbornano, 1,5-dimetil-2,6-bis(2-propenilo)biciclooctano, 1,5-dimetil-2,7-bis(2-propenilo)biciclononano, 1,5-dimetil-2,7-bis(2-propenilo)tetrahidrociclopentadieno, 1,3,5-tris(2-propenilo)adamantano, 2,3,5-tris(2-propenilo)norbornano, 2,4,6-tris(2-propenilo)biciclooctano, 2,4,7-tris(2-propenilo)biciclononano, 2,5,7-tris(2-propenilo)tetrahidrociclopentadieno, 1,3-bis(2-propeneiloximetil)adamantano, 2,5-bis(2-propeneiloximetil)norbornano, 2,6-bis(2-propeneiloximetil)biciclooctano, 2,7-bis(2-propeneiloximetil)biciclononano, 2,7-bis(2-propeneiloximetil)tetrahidrociclopentadieno, 1,3,5-tris(2-propeneiloximetil)adamantano, 2,3,5-tris(2-propeneiloximetil)norbornano, 2,4,6-tris(2-propeneiloximetil)biciclooctano, 2,4,7-tris(2-propeneiloximetil)biciclononano, y 2,5,7-tris(2-propeneiloximetil)tetrahidrociclopentadieno.

[0076] En el presente proceso, en el paso (c), el compuesto de alilo policíclico se oxida para convertir el grupo vinilo (el grupo -W) en el grupo epoxi (grupo -Z), por lo que un compuesto epóxico policíclico deseado se obtiene.

[0077] La oxidación incluye oxidación por peróxido orgánico (p.ej. perácido como ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido cloroperbenzoico de modo similar, o peróxido como dimetildioxirano o similar) en el solvente, oxidación por oxígeno y oxidación por ácido crómico. La oxidación por peróxido orgánico es simple en vista de la conversión y el no uso de catalizador. De los peróxidos orgánicos anteriores, ácido m-cloroperbenzoico es particularmente preferible en vista a la disponibilidad y seguridad. La cantidad de uso del peróxido orgánico es 1 mol en relación a 1 mol del grupo de alilo contenido en el compuesto de alilo policíclico, pero es comúnmente de 1 a 5 moles, preferiblemente de 1,05 a 3,0 moles. Como el solvente usado en la reacción anterior, se mencionan solventes halogenados como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono y similares; solventes de hidrocarburo alifáticos como hexano, heptano, ciclohexano y similares; solventes de hidrocarburo aromáticos como tolueno, xileno y similares; etcétera. No hay restricción particular en cuanto a la cantidad de uso del solvente. No obstante, una cantidad demasiado pequeña produce reactividad reducida y una cantidad demasiado grande es antieconómica; por lo tanto, el solvente se usa en una cantidad de 1 a 500 veces, preferiblemente 2 a 300 veces la masa del compuesto de alilo policíclico usado. La temperatura de la reacción no está restringida particularmente. No obstante, una temperatura demasiado alta produce una cantidad aumentada de impureza y una temperatura demasiado baja produce una velocidad de reacción reducida. Por lo tanto, la temperatura es comúnmente de -10 a 100°C, preferiblemente de 0 a 60°C. El tiempo de reacción difiere dependiendo de la temperatura de reacción empleada y la cantidad de uso de peróxido orgánico, pero es comúnmente sobre de 5 a 100 horas.

[0078] El compuesto epóxico policíclico obtenido anteriormente (8) está sujeto a lavado con agua y destilación para eliminación de solvente. El compuesto epóxico policíclico crudo resultante tiene una alta pureza per se, pero está sujeto a purificación por destilación, cromatografía en columna de gel de sílice o similar para obtener un compuesto epóxico policíclico de pureza mayor.

[0079] El compuesto policíclico curable (4) de la presente invención tiene un esqueleto de hidrocarburo policíclico y, por consiguiente, da un material curado con propiedades ópticas superiores y resistencia al calor. Además, el compuesto policíclico curable (4) de la presente invención contiene grupo epoxi introducido en el esqueleto de hidrocarburo policíclico y, por consiguiente, tiene una característica de mostrar una pequeña contracción durante la polimerización. Por lo tanto, el compuesto policíclico curable (4) de la presente invención se usa adecuadamente de manera particular en el encapsulante para diodo emisor de luz.

[0080] En el documento JP 2003-73452 A, se describe que, cuando el bisfenol A o bisfenol A hidrogenado reacciona con epiclohidrina para producir una resina epoxi bisfenol tipo A o una resina epoxi bisfenol tipo A hidrogenada, la cantidad de clorina restante en la resina producida alcanza 50,000 ppm.

[0081] Cuando un compuesto policíclico curable contiene una gran cantidad de molécula de halógeno o ión de halógeno, la resina obtenida por polimerización del compuesto es extremadamente baja en resistencia al calor y resistencia a la luz.

[0082] Por consiguiente, cuando un compuesto policíclico curable con una gran cantidad de molécula de halógeno o ión de halógeno se usa en aplicaciones como encapsulante y similares, la resina formada causa deterioro y no puede ser usada de forma estable.

[0083] En el compuesto policíclico curable de la presente invención, la molécula de halógeno o ión de halógeno contenido en este como una impureza se puede reducir a un nivel bajo de 100 a 2,000 ppm, preferiblemente de 200 a 2,000 ppm seleccionando de las condiciones de producción y llevando a cabo la purificación. Por lo tanto, el compuesto policíclico curable de la presente invención se adecúa para aplicaciones que requieren resistencia al calor y resistencia a los agentes atmosféricos, como encapsulante y similares.

[0084] Para analizar la molécula de halógeno o ión de halógeno contenido como una impureza en el compuesto policíclico curable de la presente invención, un método conocido puede ser empleado. Como método, puede mencionarse, por ejemplo, un método de análisis cuantitativo de clorina orgánica (un método de análisis cuantitativo

de clorina saponificable por ISO 4583) y un método de análisis cuantitativo de clorina inorgánica (un método por ISO 4573).

5 [0085] El compuesto policíclico curable de la presente invención se puede usar adecuadamente, por ejemplo, como materia prima para varios sustratos plásticos, materia prima para revestimiento, materia prima para adhesivo y materia prima para encapsulante. El compuesto policíclico curable, cuando se somete a homopolimerización, da un material curado donde las propiedades mencionadas anteriormente del compuesto son utilizadas.

10 [0086] Es posible que el compuesto policíclico curable de la presente invención se mezcle con otro compuesto reactivo curable con lo que (de ahora en adelante, referido como agente co-reaccionante) y la mezcla resultante curable está sujeta a copolimerización para obtener un material curado.

15 [0087] No hay restricción particular en cuanto al agente co-reaccionante mientras sea reactivo con el compuesto policíclico curable de la presente invención. Como agente co-reaccionante, puede seleccionarse apropiadamente un agente co-reaccionante que puede permitir a un material curable obtenido tener propiedades requeridas en una aplicación deseada. Como tal agente co-reaccionante, puede mencionarse compuestos de oxetano, compuestos epóxicos y monómeros catión-polimerizables. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse compuestos de oxetano como xilenedioxetano, 3-etil-3-hidroxi metiloxetano, 3-etil-3-fenoximetiloxetano y similares; compuestos epoxi bisfenol tipo A como bisfenol A diglicidil éter y similares; compuestos epoxi bisfenol tipo F como bisfenol F diglicidil éter y similares; compuestos epoxi bisfenol tipo A hidrogenados como bisfenol A hidrogenado diglicidil éter y similares; compuestos epoxi como compuesto epoxi de tipo novolac fenólico, compuesto epoxi de tipo glicidilamino, compuesto epoxi de tipo naftaleno, compuesto hipoxi de tipo silicio y similares; y monómeros catión-polimerizables como isobutil vinil éter, n-vinilcarbazol, p-metoxiestireno, isobuteno y similares. Estos agentes co-reaccionantes se pueden usar individualmente o en mezcla de dos o más tipos.

25 [0088] La composición de la mezcla curable se puede determinar apropiadamente dependiendo del propósito de la aplicación. Cuando el compuesto policíclico curable se usa para mejora de propiedad, el compuesto policíclico curable se usa en una cantidad de preferiblemente de 10 a 98% por masa, particularmente preferiblemente de 20 a 95% por masa (el resto es el agente co-reaccionante) basado en la masa total de la mezcla curable obtenida.

30 (Agente de curado)

35 [0089] No hay restricción particular en cuanto al método para el curado del compuesto policíclico curable o la mezcla curable entre el compuesto y el agente co-reaccionante para obtener un material curado. Ahí se puede emplear un método conocido.

40 [0090] El compuesto policíclico curable o la mezcla curable es mezclada, si es necesario, con varios aditivos y estabilizadores como carga, agente de acoplamiento, retardante de llamas, absorbedor ultravioleta, absorbedor infrarrojo, estabilizador ultravioleta, antioxidante, inhibidor de corrosión, agente antiestático, tintopigmento, perfume y similares, y luego puede ser hecho en un material curado. La cantidad de adición de tales aditivos y estabilizadores se determina por un método común.

45 [0091] El compuesto policíclico curable con grupo oxetanilo se puede curar por polimerización catiónica, usando un agente de curado si es necesario.

50 [0092] El compuesto policíclico curable con grupo epoxi se puede curar por polimerización catiónica, polimerización aniónica o similar, usando un agente de curado si necesario. Aquí, agente de curado significa un compuesto que tiene un grupo funcional que reacciona con grupo funcional que químicamente reacciona con grupo oxetanilo o grupo epoxi y que reacciona con un compuesto con grupo de grupo epoxi para formar un material curado.

55 [0093] Como el agente de curado, se puede usar, sin restricción, compuestos comúnmente usados en curado de compuesto de oxetanilo o compuesto epoxi. Pueden mencionarse, por ejemplo, derivados de fenol como bisfenol A, bisfenol F, resina novolac y similares; anhídridos ácidos como anhídrido ftálico, anhídrido maléico, anhídrido tetrahidrofáltico, anhídrido piromelítico, anhídrido 3-metil tetrahidrofáltico y similares; compuestos de amina como m-fenilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, xilenediamina, diaminodifenilmetano y similares; y poliamidas. De estos compuestos, anhídridos ácidos son particularmente preferibles.

60 [0094] La cantidad de uso preferida del agente de curado es tal cantidad que cuando el grupo funcional del agente de curado reacciona con el grupo oxetanilo o grupo epoxi de compuesto policíclico curable se convierte de 0,6 a 1,5 moles, preferiblemente de 0,8 a 1,2 moles por 1 mol del grupo oxetanilo o grupo epoxi. Cuando la proporción del grupo funcional de agente de curado al grupo oxetanilo o grupo epoxi es inferior a 0,6 o más que 1,4, el material curado obtenido tiende a ser bajo en fuerza y en resistencia al agua.

65 [0095] Como iniciador de curado catiónico, se puede usar, sin restricción, aquellos comúnmente usados en curado de un compuesto con grupo oxetanilo o grupo epoxi. Pueden mencionarse, por ejemplo, ácidos protónicos como

ácido trifluoroacético, ácido trifluorometanosulfónico, ácido clorosulfónico y similares; iniciadores seleccionados de combinaciones de ácido de Lewis (p. ej. trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño, cloruro de hierro, pentafluoruro de fósforo, pentafluoruro arsénico o pentafluoruro de antimonio) y fuente de catión (p. ej. ácido protónico, agua o alcohol); sustancias formadoras de cationes como yodo y similares; y fotoiniciadores catiónicos como sal de diaril yodonio (p. ej. hexafluorofosfato de difenil yodonio), sal de triaril sulfonio (p. ej. hexafluorofosfato de trifenil sulfonio) y similares. La cantidad de uso del iniciador catiónico es preferiblemente de 0,01 a 10 moles, más preferiblemente de 0,2 a 5 moles por 1 mol del grupo oxetanilo o grupo epoxi del compuesto policíclico curable.

[0096] Como iniciador de curado aniónico, se puede usar, sin restricción, aquellos comúnmente usados en curado de un compuesto epóxico. Pueden mencionarse, por ejemplo, aminas terciarias como di-butilmetilamina, diundecilmetilamina y similares. La cantidad de uso del iniciador de curado aniónico es aquella que cuando el grupo funcional del iniciador de curado reacciona con el grupo epoxi del compuesto policíclico curable de la presente invención se convierte de 0,01 a 10 moles, más preferiblemente de 0,2 a 5 moles por 1 mol del grupo epoxi.

[0097] El agente de curado puede contener otros componentes otros que los mencionados anteriormente. El agente de curado se prefiere que contenga un acelerador de curado desde el punto de vista de, en particular, formación rápida de material curado. El acelerador de curado es particularmente eficaz cuando se usa en combinación con el agente de curado. Como acelerador de curado, pueden mencionarse, por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, piridina, bencildimetilamina, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undecene-7 y similares; sales derivadas de ácido orgánico; imidazoles como 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol y similares; sales derivadas de ácido orgánico; sales metálicas de ácidos orgánicos, como octilato de estaño y similares; sal de amina de trifluoruro de boro; y sales de ácido fosfórico cuaternarias. De estos, preferiblemente usados desde punto de vista de resistencia a la luz son sales de ácido fosfórico cuaternario como tetrabutilfosfonio dimetilfosforoditioato y similares. La cantidad de uso preferida del acelerador de curado es de 0,1 a 5 partes por masa por 100 partes por masa del compuesto policíclico curable.

[0098] En la presente invención se dirige a una composición que contiene, como compuesto policíclico curable, un compuesto representado por la fórmula mencionada anteriormente (4) donde Y es un grupo representado por la fórmula (3), que es, un compuesto de adamantano que contiene un grupo epoxi y donde  $2=0$ .

[0099] La descripción se hace a continuación en la forma específica de un uso de composición curable usando tal compuesto de adamantano que contiene un grupo epoxi.

[0100] La composición curable puede contener un compuesto epóxico otro que el compuesto de adamantano que contiene grupo epoxi (de ahora en adelante, referido como otro compuesto epóxico), para mejora en la adhesividad, propiedades eléctricas, maleabilidad para la producción, etc. Como el otro compuesto epóxico, se puede usar un compuesto epóxico conocido sin restricción. Como ejemplos de otro compuesto epóxico preferiblemente utilizable, pueden ser glicidil éteres tipo de fenol mencionados como bisfenol A glicidil éter, bisfenol A brominado glicidil éter, bisfenol C glicidil éter, tetraglicidil benzofenona, bisfenol F diglicidil, triglicidil-p-aminofenol, epoxi tipo novolac y similares; glicidil éteres alicíclicos como diglicidil ciclohexano-1,3-dicarboxilato, bisfenol A glicidil éter hidrogenado, bisfenol A glicidil éter hidrogenado y similares; epoxi alicíclicos como dióxido de vinilciclohexeno, 7-oxabicyclo[4,1,0]hept-3-ilmetil-7-oxabicyclo[4,1,0]heptano-3-carboxilato y similares; y glicidil ésteres como diglicidil ftalato, diglicidil tetrahidrotalato, diglicidil hexahidrotalato, glicidil dimerato, diglicidil hexahidrotalato, diglicidil p-oxibenzoato y similares.

[0101] De estos otros compuestos epóxicos, preferidos son compuestos epóxicos alicíclicos por la buena resistencia a la luz. Como ejemplos de tales compuestos epóxicos alicíclicos, pueden mencionarse glicidil éteres alicíclicos como bisfenol A glicidil éter hidrogenado, bisfenol A glicidil éter hidrogenado y similares; y epoxi alicíclico como dióxido de vinilciclohexeno, 7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxilato y similares. Particularmente preferido son los epoxi alicíclicos que tienen grupo 3,4-epoxiciclohexilo. Como un ejemplo de esto, puede mencionarse 7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxilato.

[0102] En cuanto al contenido del otro compuesto epóxico, no hay restricción particular. No obstante, la cantidad de uso es preferiblemente de 1 a 1.000 partes por masa en relación a 100 partes por masa del compuesto de adamantano que contiene grupo epoxi del punto de vista de buena resistencia a la luz y resistencia al calor.

[0103] La composición curable puede además contener, si es necesario, un compuesto desilicona (p. ej. polidimetilsiloxano o polifenilmetilsiloxano), una carga (p. ej. carbonato cálcico o óxido de magnesio), un surfactante, un agente nivelador, un agente antiestático, un estabilizador de luz o de color (p. ej. absorbedor ultravioleta, antioxidante, amina impedida o fenol impedido), etc. por propiedades mejoradas de material curado. La cantidad de uso de estos aditivos no está restringida particularmente, pero es preferiblemente de 1 a 1.000 partes por masa, particularmente preferiblemente de 20 a 500 partes por masa en relación a 100 partes por masa de la cantidad total del compuesto de adamantano que contiene grupo epoxi y el otro compuesto epóxico.

(Composición curable)

5 [0104] La descripción se hace más adelante en una composición durable superior particularmente como encapsulante para dispositivo LED.

10 [0105] Esta composición curable se obtiene por la mezcla de un compuesto policíclico curable (incluyendo un oligómero descrito más adelante) de la presente invención, preferiblemente un compuesto de adamantano que contiene grupo epoxi, un agente de curado y, si es necesario, varios componentes opcionales mencionados arriba. Con respecto al método mezclador, por lo tanto, cuando el compuesto policíclico curable es un compuesto de adamantano que contiene grupo epoxi, es generalmente preferido que el compuesto de adamantano que contiene grupo epoxi, un agente de curado y componentes opcionales que no sea iniciador de polimerización catiónica se mezcle uniformemente y finalmente que un iniciador de polimerización catiónica se añada, seguido de mezcla constante.

15 [0106] La composición obtenida es mantenida bajo presión reducida para dar lugar a antiespumación, para permitir al material curado obtenido tener transparencia mayor.

20 [0107] La composición curable tiene una característica de ser superior en resistencia a la luz, resistencia al calor, etc. y es, por consiguiente, utilizable preferiblemente como encapsulante para dispositivo LED.

No hay restricción particular en cuanto al método para usar la composición curable en encapsulación de dispositivo LED.

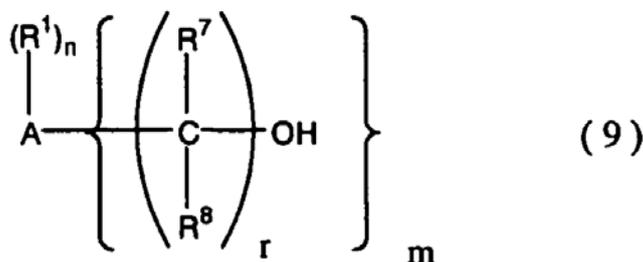
25 En general, se menciona un método que comprende unión de un dispositivo LED a un embalaje por unión de cuño, insertando un par de hilos conductores que se extienden desde el embalaje, en el dispositivo LED para fijar el dispositivo LED al embalaje hecho de plástico, vertiendo una composición curable de la presente invención en el embalaje, luego curando la composición por calor o luz, para llevar a cabo la encapsulación.

30 [0108] Para el curado de la composición por calor, hay, por ejemplo, un método que permite a la composición estar en un horno de calefacción por un tiempo dado y un método de montaje de la composición en una cinta transportadora o similar y pasar esta a través de una zona de calefacción (p. ej. en un calefactor de placa). Cuando la composición se usa como encapsulante para dispositivo LED y se cura, la temperatura de calefacción no está restringida particularmente, puesto que el dispositivo LED no se daña a la temperatura; no obstante, la temperatura es preferiblemente de 20 a 250°C, más preferiblemente de 80 a 200°C. El tiempo de calefacción es preferiblemente de 5 minutos a 48 horas. Cuando la composición se cura por luz, se puede usar una fuente luminosa conocida, como lámpara de mercurio de alta presión, lámpara de mercurio de baja presión, lámpara de haluro metálico, lámpara halógena o similar. En este caso, la fuente luminosa, la dosis de irradiación y el tiempo de irradiación puede seleccionarse apropiadamente dependiendo de la composición de la composición curable usada.

40 (Oligómero)

45 [0109] Un material curado de alta calidad puede ser formado no solo por el compuesto policíclico curable de la presente invención, sino también por un compuesto con una estructura en la que de dos a cuatro moléculas (estas moléculas pueden ser iguales o diferentes) del compuesto policíclico curable de la presente invención son polimerizadas o condensadas como se describe a continuación (como este compuesto puede ser visto como un dímero o tetrámero, es de ahora en adelante referido también como oligómero). El oligómero puede ser preferiblemente usado como materia prima para varios sustratos plásticos, materia prima para revestimiento, materia prima para adhesivo, materia prima para encapsulante, etc.

50 [0110] El oligómero puede producirse de manera fácil generalmente por un método de fusión, un método avanzado, un método que se llama un método de reacción en dos etapas, o el método siguiente donde un monómero (una materia prima inicial) y un alcohol se someten a polimerización por adición. Que es, el oligómero se puede obtener al reaccionar un compuesto de hidroxilo policíclico con al menos dos grupos hidroxilo, representados por la siguiente fórmula (9):



5 {donde A, R<sup>1</sup>, n y m tienen las mismas definiciones como en la fórmula (8); R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y r es un número entero de 0 a 4} con un compuesto básico y un compuesto de oxetano o un compuesto epóxico cada uno con un grupo eliminable, simultáneamente.

10 [0111] Como compuesto básico, pueden mencionarse, por ejemplo, metales alcalinos como sodio y similares; hidruros de metal de alcali como hidruro sódico y similares; e hidróxidos de metal alcalino como hidróxido sódico, hidróxido potásico y similares. La cantidad de uso del compuesto básico no está particularmente restringida; no obstante, es preferiblemente de 1,0 a 5,0 moles, particularmente preferiblemente de 1,5 a 3,0 moles por 1 mol del grupo hidroxilo contenidos en el compuesto de hidrocarburo policíclico representado por la fórmula (9).

15 [0112] El compuesto de oxetano con grupo eliminable se puede ejemplificar por 3-alkil-3-hidroximetiloxetano p-toluenosulfonato. El método de síntesis para el compuesto es descrito en la patente española n.º. 2073995.

20 [0113] Explicación específica, el compuesto se puede sintetizar fácilmente al reaccionar un 3-alkil-3-hidroximetiloxetano con un compuesto sulfonil cloruro representado por RSO<sub>2</sub>Cl (R es grupo de p-tolilo o similar) en presencia de un compuesto básico apropiado (p. ej. piridina) en un solvente orgánico a 0°C a temperatura ambiente (25°C).

25 [0114] Como compuesto epóxico con grupo eliminable, pueden mencionarse, por ejemplo, epíclorohidrina y epibromohidrina.

[0115] Como solvente usado en la reacción anterior, pueden mencionarse, por ejemplo, solventes de hidrocarburo aromáticos como tolueno, xileno y similares; y solventes apróticos polares como tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, hexametiltriuramida fosfórica, N-metilpirrolidona y similares.

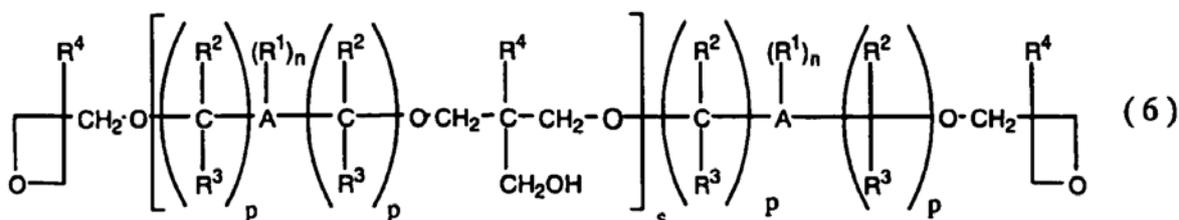
30 [0116] En la reacción anterior, se añade simultáneamente el compuesto de la fórmula (9), el compuesto básico, el compuesto de oxetano o el compuesto epóxico cada uno con grupo eliminable y el solvente.

[0117] La temperatura de reacción no está restringida particularmente, pero es preferiblemente de 0 a 130°C. La reacción puede ser llevada a cabo usando, si es necesario, un aparato de presión (p. ej. una autoclave).

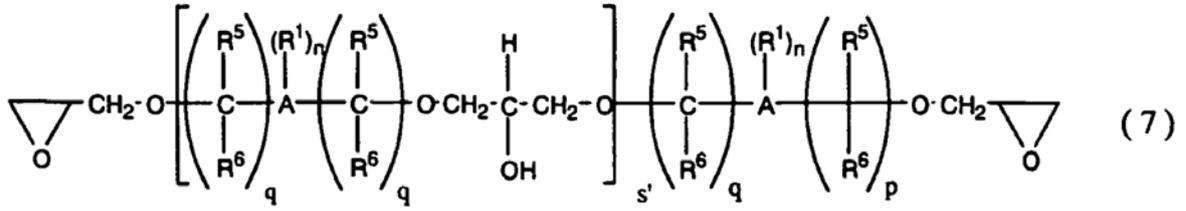
35 [0118] El tiempo de reacción difiere dependiendo de la temperatura de reacción usada, pero se prefiere comúnmente que sea de sobre 1 a 48 horas. Un aditivo como yoduro potásico o similar se puede añadir para la velocidad de reacción aumentada.

40 [0119] Después de la finalización de la reacción, la mezcla reactiva se neutraliza con ácido clorhídrico o similar y se somete a un tratamiento de purificación, por el cual el oligómero mencionado anteriormente puede obtenerse.

[0120] Ejemplos de la fórmula general del oligómero se muestran por la siguiente fórmula (6) y (7).



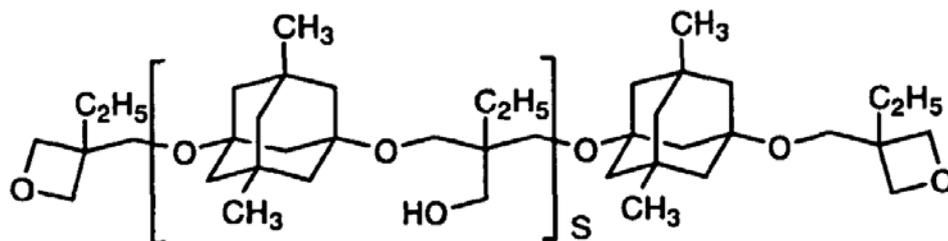
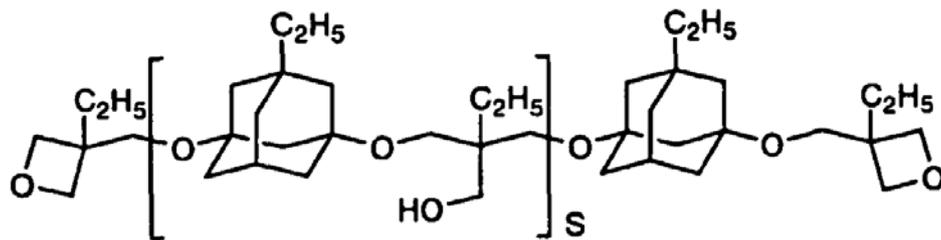
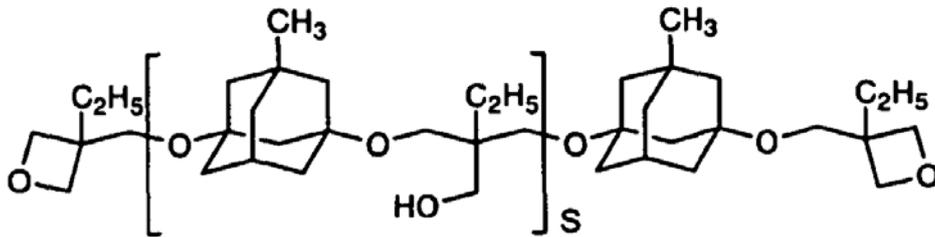
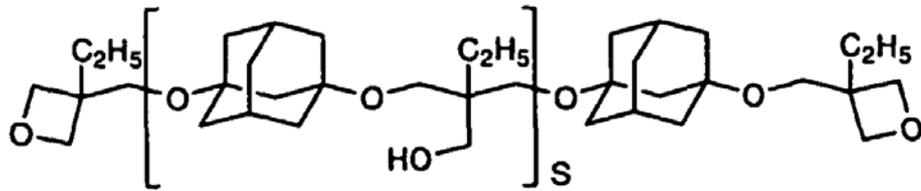
{donde A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, n y p tienen las mismas definiciones que en la fórmula (1); y s es un número entero de 1 a 3.}

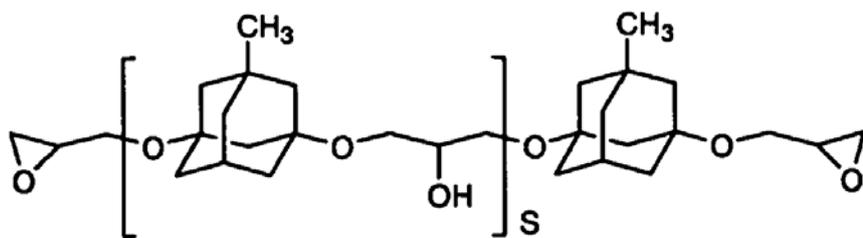
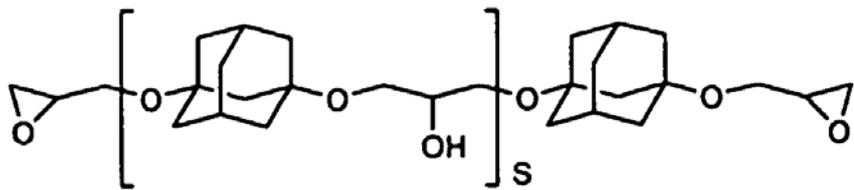
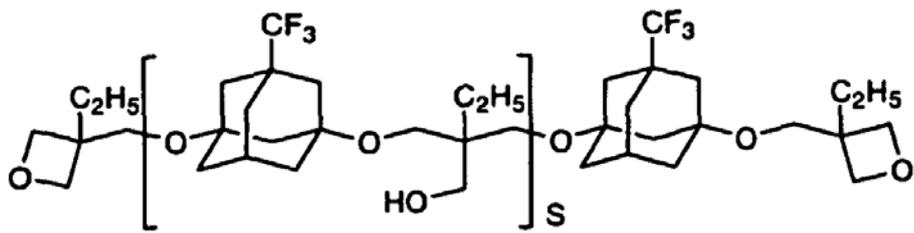
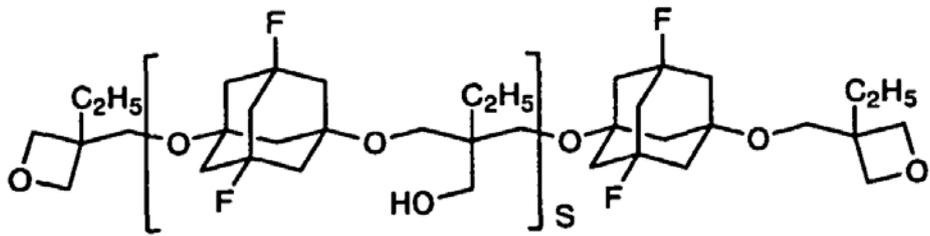
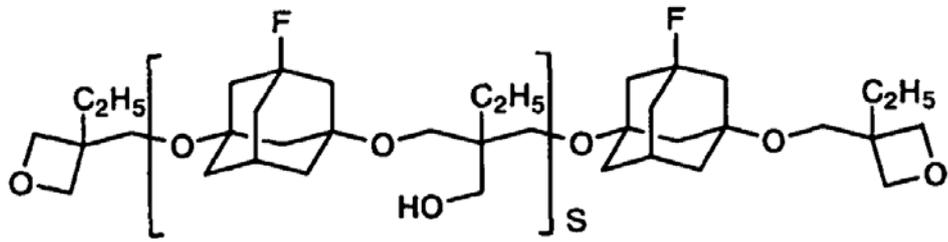


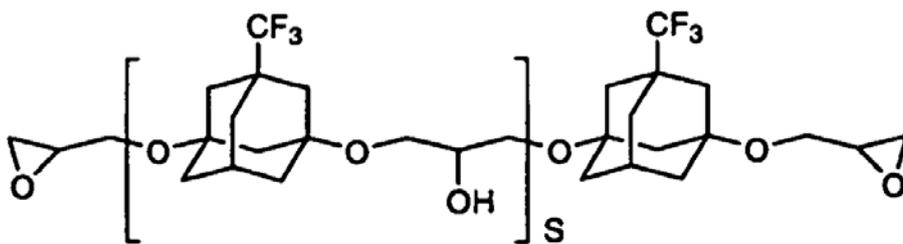
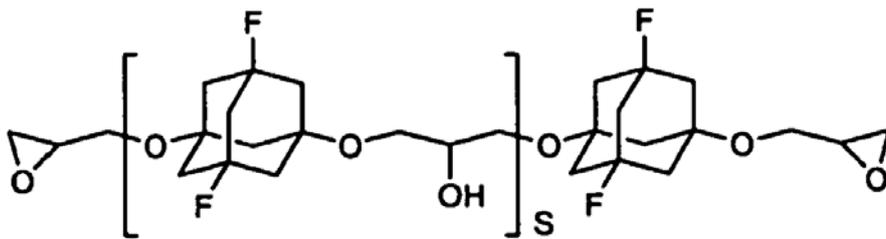
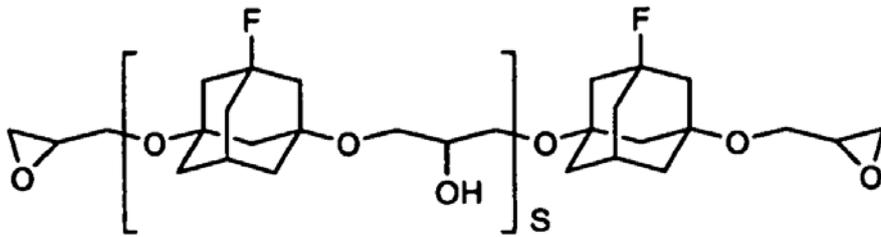
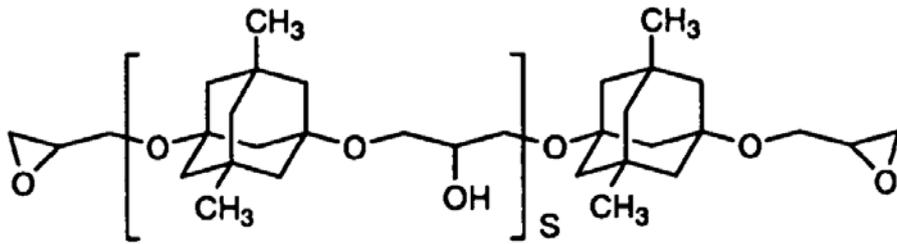
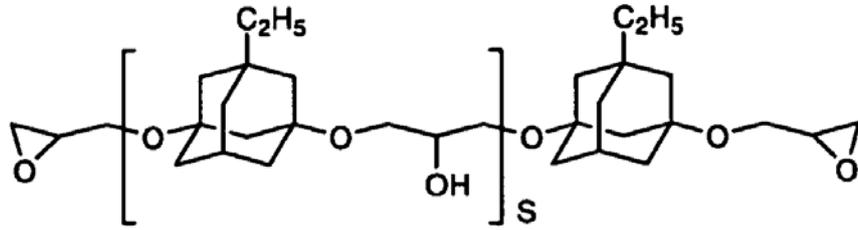
5

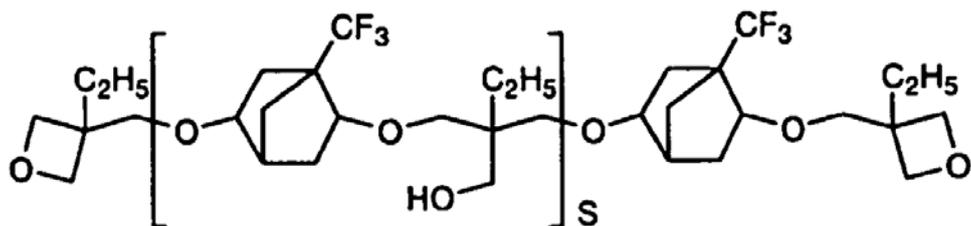
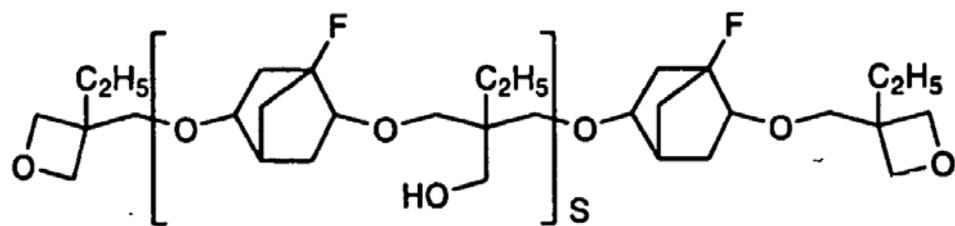
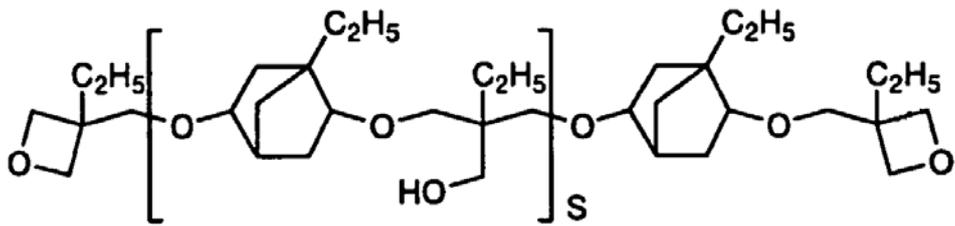
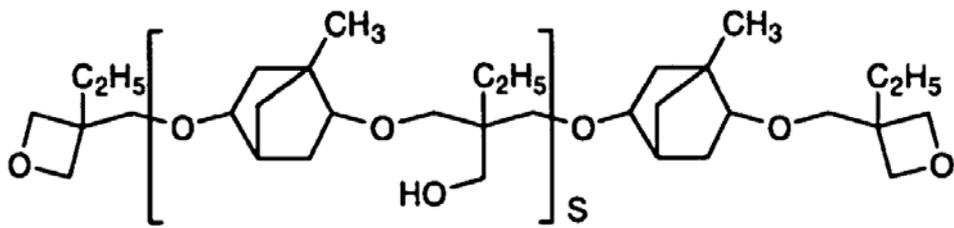
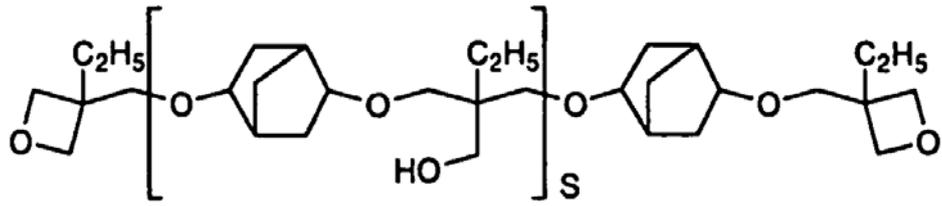
{donde A, R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, n y q tienen las mismas definiciones que en la fórmula (1); y s es un número entero de 1 a 3.}

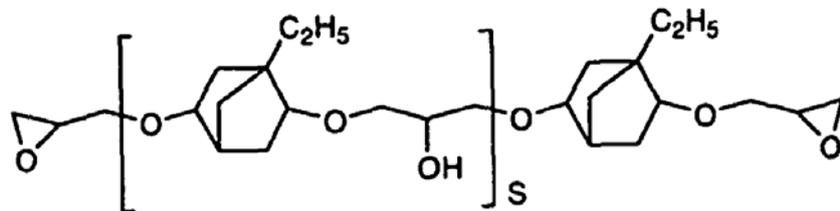
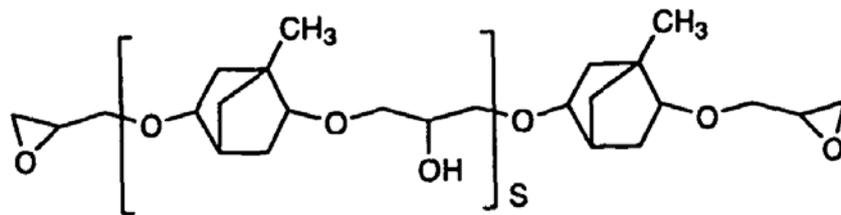
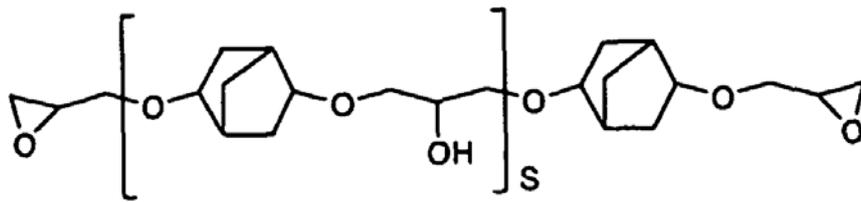
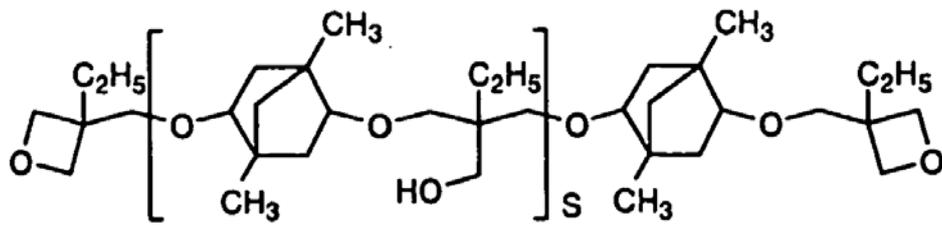
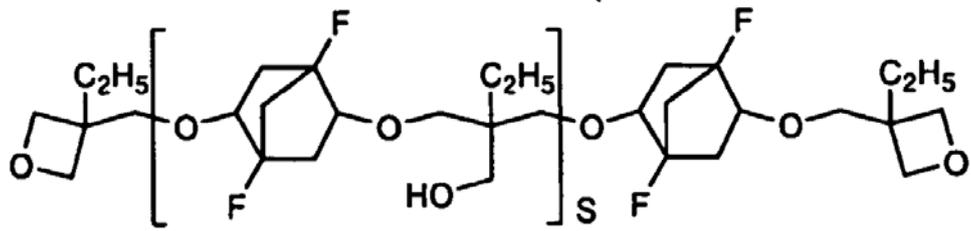
[0121] Como ejemplos preferibles del oligómero, se pueden mencionar los siguientes.

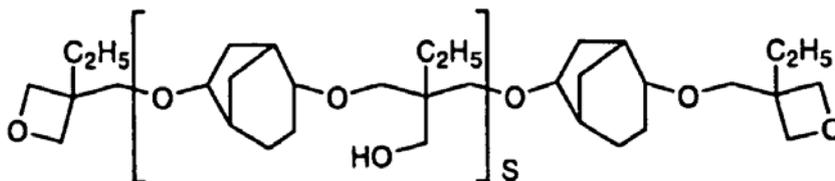
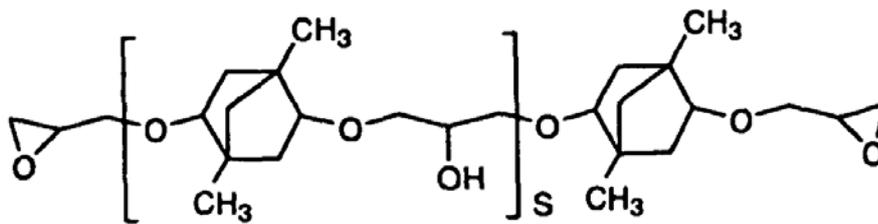
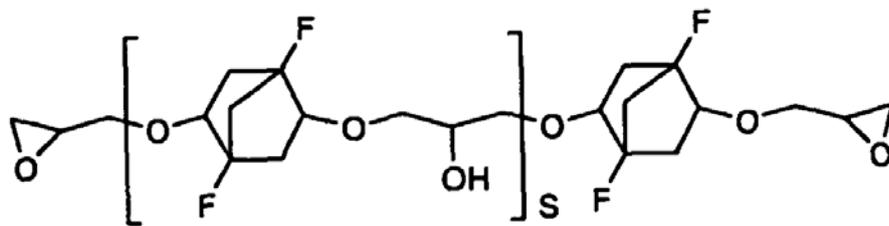
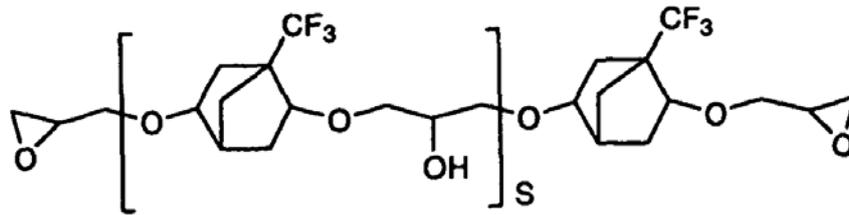
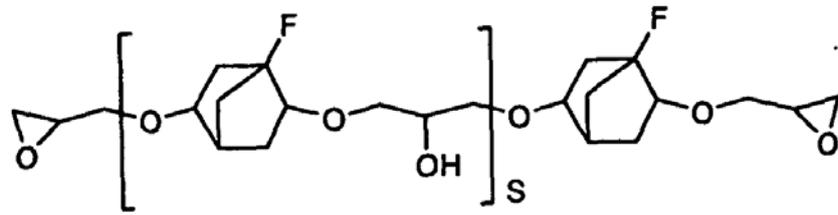


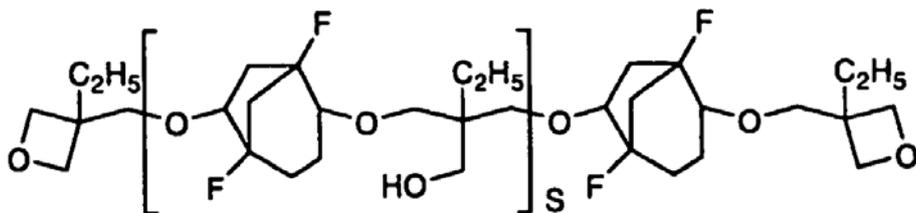
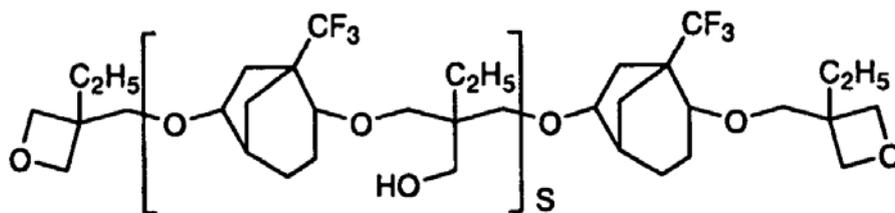
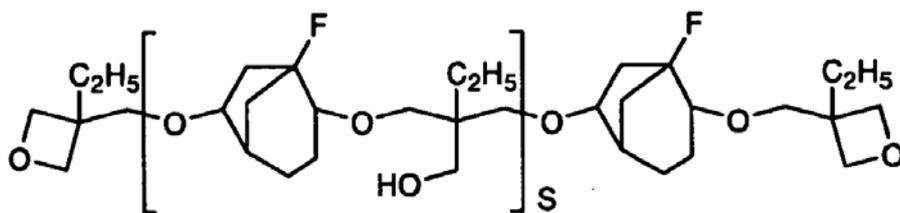
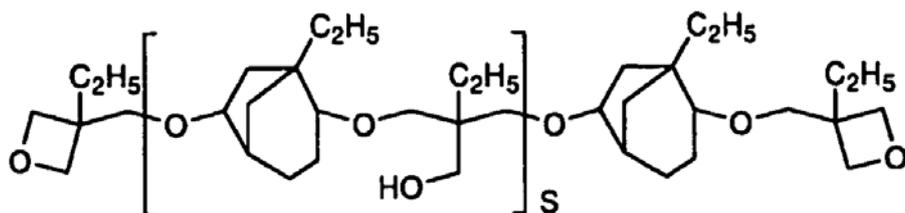
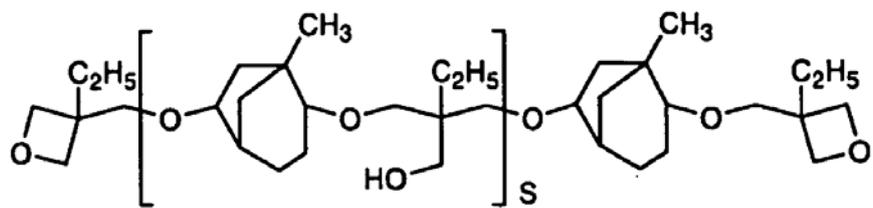


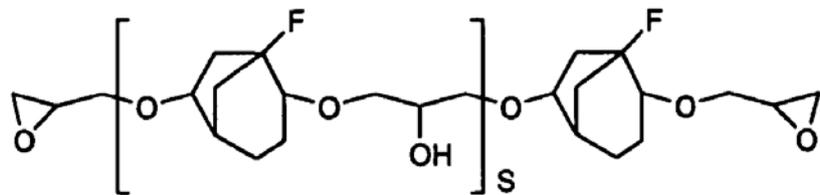
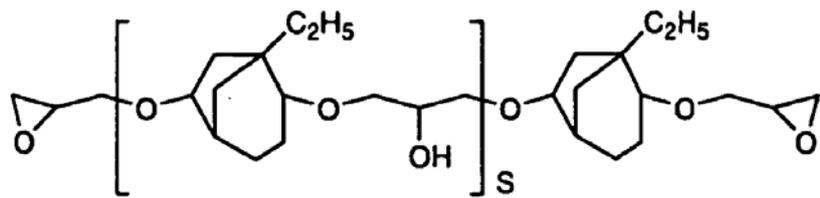
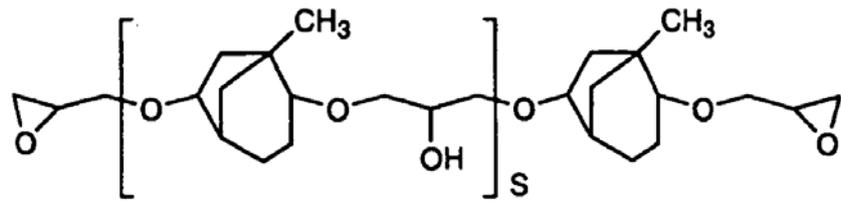
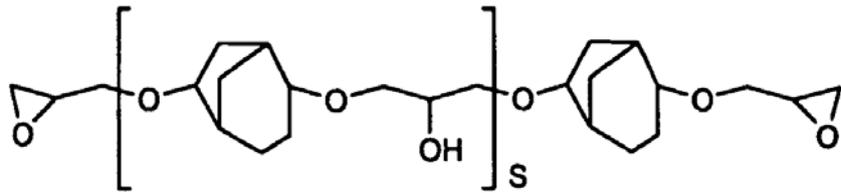
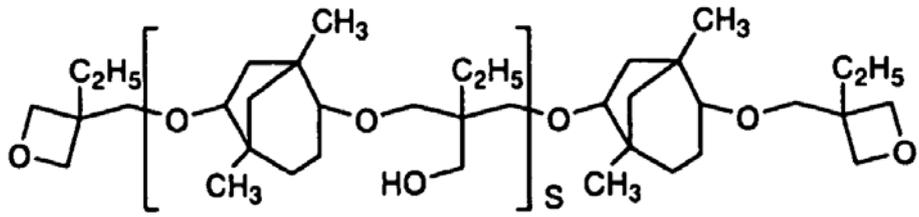


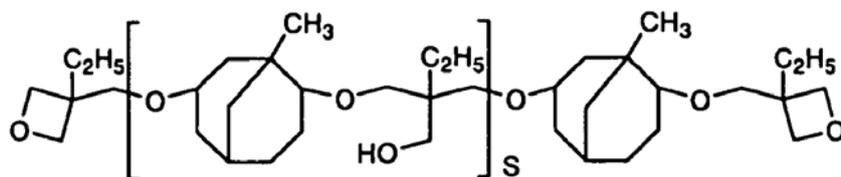
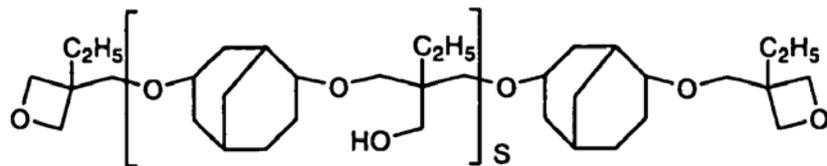
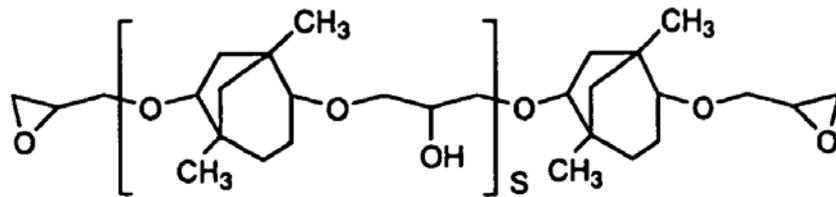
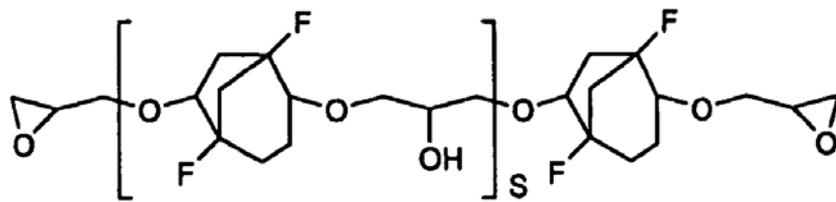
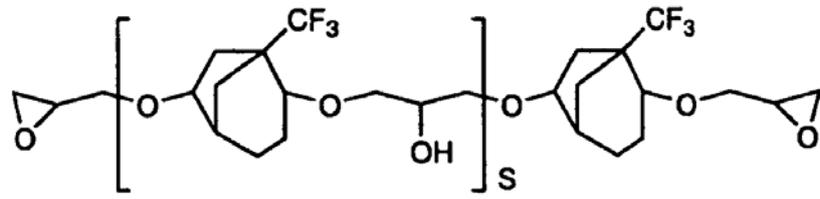


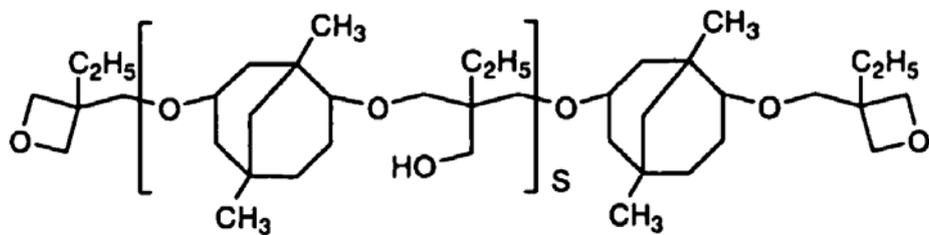
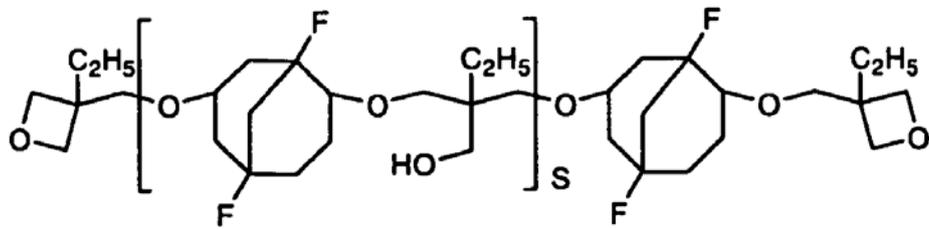
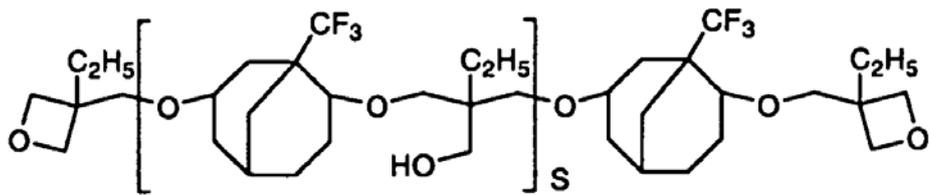
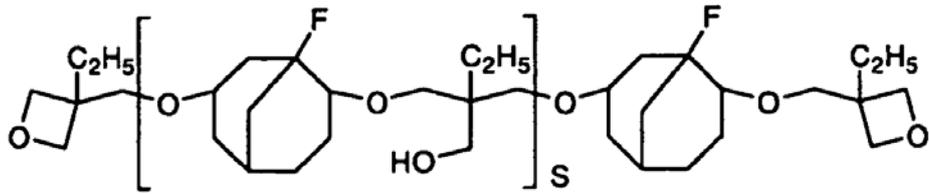
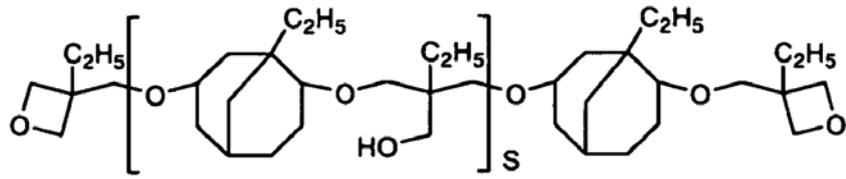


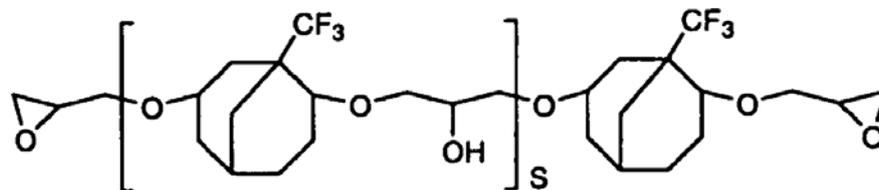
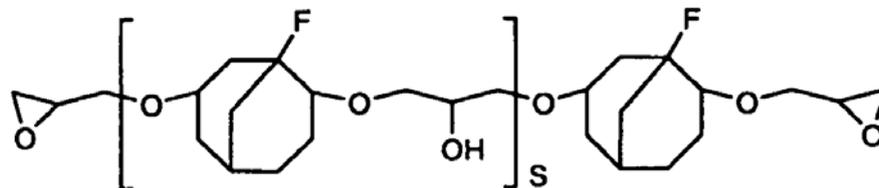
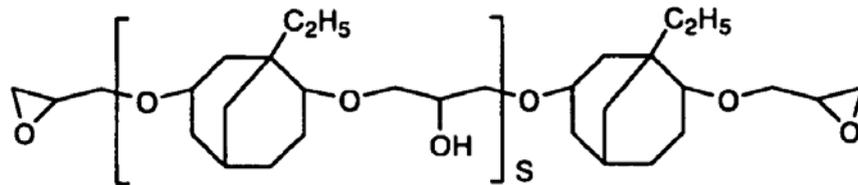
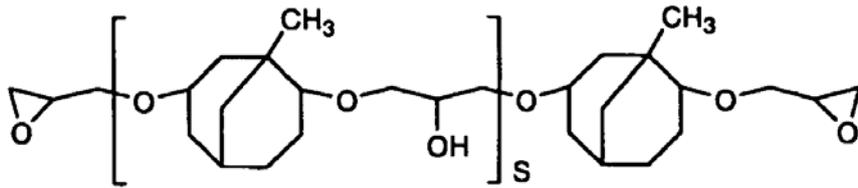
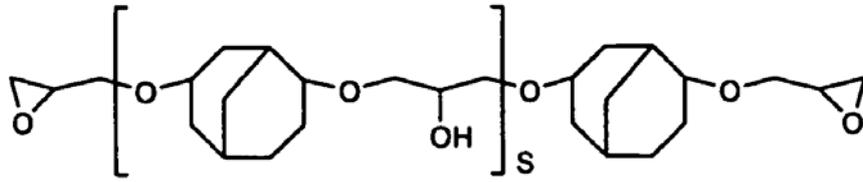


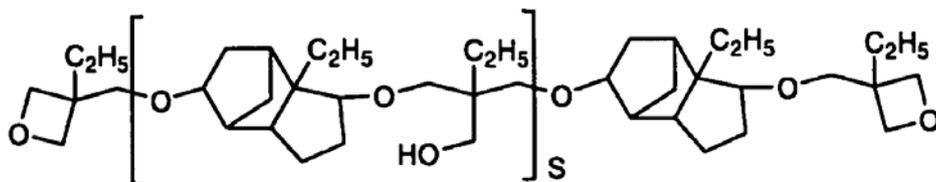
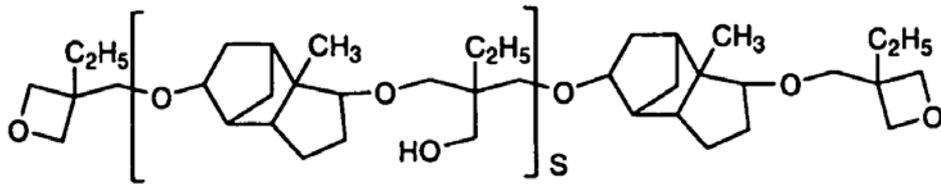
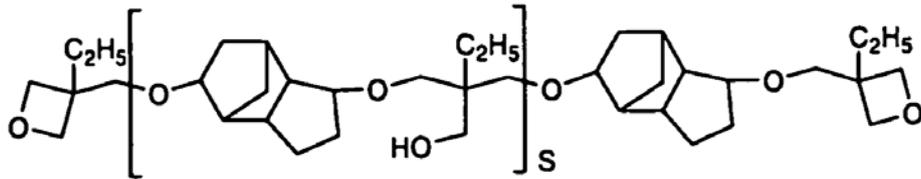
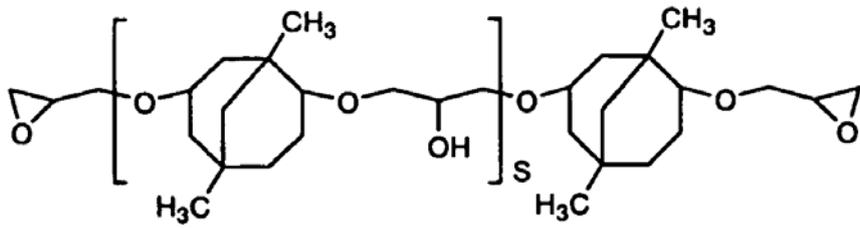
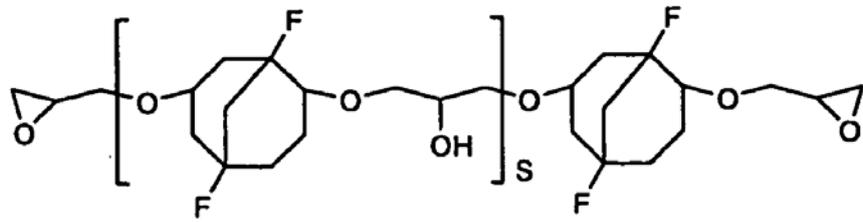


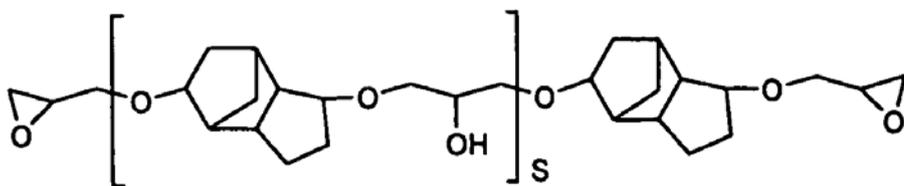
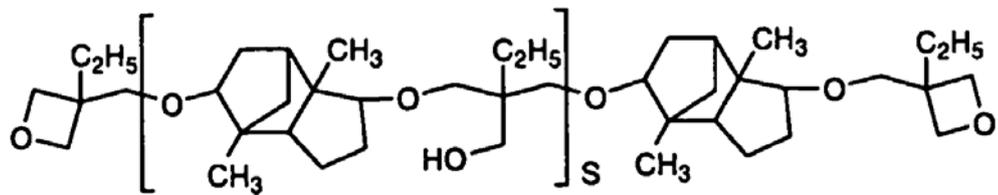
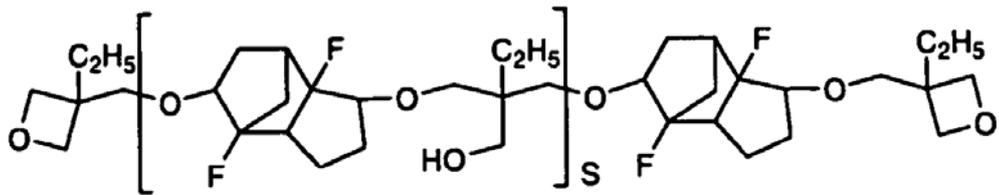
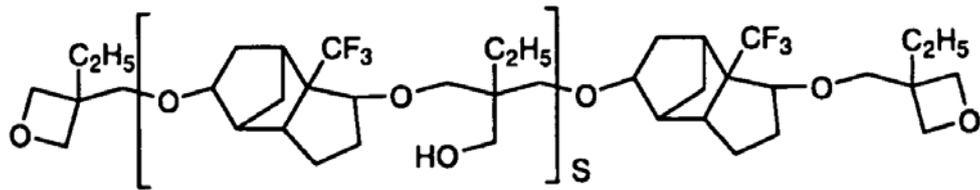
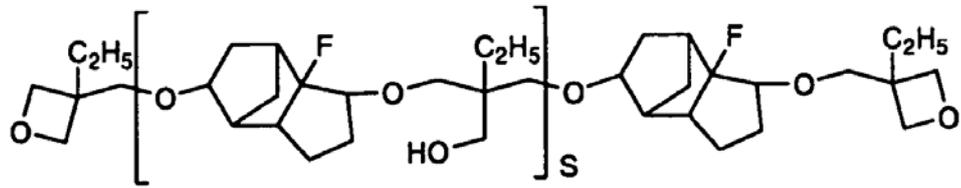


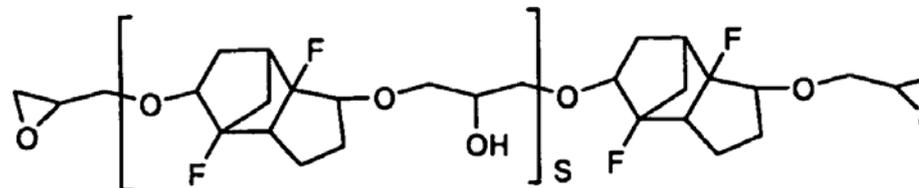
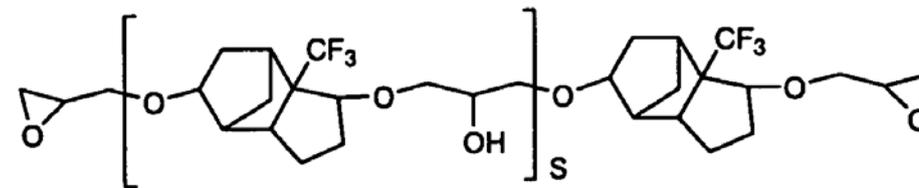
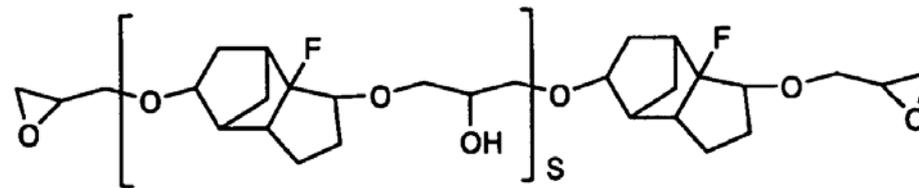
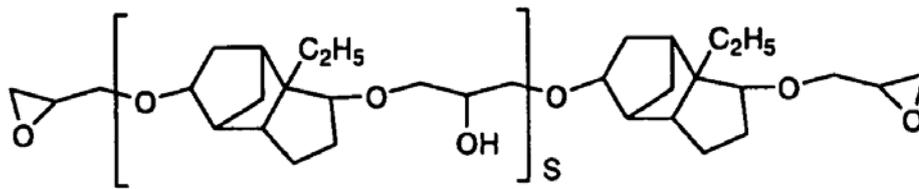
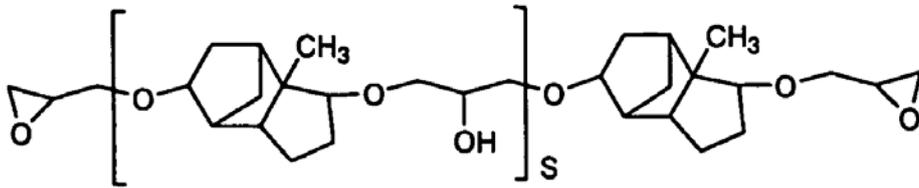


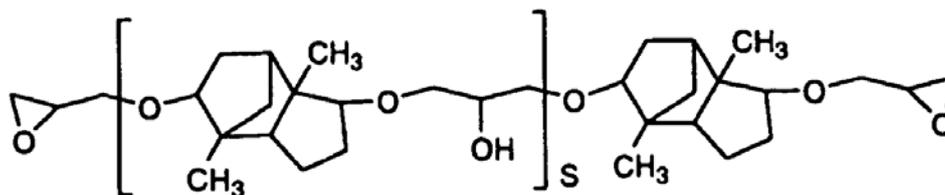












(en las fórmulas anteriores, s es un número entero de 1 a 3.)

## 5 Ejemplos

[0122] La presente invención se describe específicamente más adelante a modo de ejemplos. No obstante, la presente invención no está restringida de ninguna manera a estos ejemplos. Todos los ejemplos que no entran dentro del campo de las reivindicaciones son ejemplos de referencia, los otros representan formas de realización de la invención.

### Ejemplo 1

#### Síntesis de 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano

[0123] 300 ml de tetrahidrofurano deshidratado con 16,8 g (0,1 mol) de 1,3-adamantanediol y 5,3 g (0,22 mol) de hidruro sódico fue agitado en una atmósfera de nitrógeno a la temperatura de reflujo durante 2 horas. A esto se le añadió gota a gota 56,4 g (0,22 mol) de 3-etil-3-p-toluenosulfoniloximetiloxetano. 36,5 g (0,22 mol) de yoduro potásico fue añadido. La mezcla resultante fue agitada a la temperatura de reflujo durante 12 horas. A la mezcla reactiva se le añadió 200 ml de cloroformo. La mezcla fue lavada con agua y el estrato de cloroformo fue secado con sulfato de magnesio.

[0124] El estrato de cloroformo seco fue sometido a destilación bajo presión reducida para eliminación de solvente, por lo cual se obtuvo un sólido blanco y materia aceitosa. Este fue purificado por cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 2,39 g (rendimiento: 7,1%) de un sólido blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría  $^1\text{H-NMR}$  y análisis elemental. De los resultados de los análisis, el compuesto se confirmó que fue el 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano desesado. Los resultados del análisis se muestran abajo.

Masa (EI): peso molecular 336 ( $M^+$ )  
 $^1\text{H-NMR}$  (Tms estándar): d  
 1,1-2,0 (m; 20H), 2,6-4,1 (m, 12H)  
 Análisis elemental: como  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$   
 Calculado: C 71,39, H 9,59  
 Medido: C 71,76, H 9,63

[0125] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 210 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 10 ppm y el contenido de clorina total fue 220 ppm.

### Ejemplo 2

#### Síntesis de 2,5-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano

[0126] 300 ml de tetrahidrofurano deshidratado con 12,8 g (0,1 mol) de 2,5-norbornanediol y 5,3 g (0,22 mol) de hidruro sódico fueron agitados en una atmósfera de nitrógeno a la temperatura de reflujo durante 2 horas. A esto se le añadió gota a gota 56,4 g (0,22 mol) de 3-etil-3-p-toluenosulfoniloximetiloxetano. 36,5 g (0,22 mol) de yoduro potásico se añadieron. La mezcla resultante fue agitada a la temperatura de reflujo durante 12 horas. A la mezcla reactiva se le añadió 200 ml de cloroformo. El estrato de cloroformo fue lavado con agua y luego secado con sulfato de magnesio. El estrato de cloroformo seco fue sometido a destilación bajo presión reducida para eliminación de solvente, por la cual se obtuvo un sólido blanco y materia oleosa. Este fue purificado por cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 1,39 g (rendimiento: 4,71%) de un sólido blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría  $^1\text{H-NMR}$  y análisis elemental. De los resultados de los análisis, el compuesto se confirmó que fue el 2,5-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano deseado. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 296 ( $M^+$ )

<sup>1</sup>H-NMR (Tms estándar): d  
 1,1-2,0 (m, 16H), 2,6-4,1 (m, 12H)  
 Análisis elemental: como C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>  
 Calculado: C 68,89, H 9,52  
 Medido: C 68,81, H 9,62

[0127] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573.

El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 230 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 19 ppm y el contenido de clorina total fue 249 ppm.

### Ejemplo 3

#### Síntesis de 5,7-dimetil-1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano

[0128] Una operación fue llevado a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que 16,8 g (0,10 mol) de 1,3- adamantanodiol fueron sustituidos por 19,6 g (0,10 mol) de 5, 7-dimetil-1,3-adamantanediol, por lo cual fue obtenido 2,70 g (rendimiento: 7,4%) de un compuesto blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría <sup>1</sup>H-NMR y análisis elemental. De los resultados de los análisis, el compuesto se confirmó que fue el 5,7- dimetil-1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano deseado. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 364 (M<sup>+</sup>)  
<sup>1</sup>H-NMR: d  
 1,1-2,0 (m, 24H), 2,6-4,1 (m, 12H)  
 Análisis elemental: como C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>  
 Calculado: C 72,49, H 9,95  
 Medido: C 72,87, H 9,88

[0129] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 410 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 28 ppm y el contenido de clorina total fue 438 ppm.

### Ejemplo 4

#### Síntesis de 1,3,5-tris[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano

[0130] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que 16,8 g (0,10 mol) de 1,3- adamantanodiol fueron sustituidos por 18,4 g (0,10 mol) de 1, 3,5-adamantanetriol, la cantidad de hidruro de sodio fue cambiada a 7,9 g (0,33 mol) y la cantidad de 3-etil-3-p-toluenosulfoniloximetiloxetano fue cambiada a 84,6 g (0,33 mol), por lo cual se obtuvo 1,92 g (rendimiento: 4,4%) de un compuesto blanco y materia oleosa.

[0131] Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría <sup>1</sup>H-NMR y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue el 1,3,5-tri[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano deseado.

[0132] Los resultados del análisis se muestran a continuación.

Masa (EI): peso molecular 436 (M<sup>+</sup>)  
<sup>1</sup>H-NMR: d  
 1,1-2,0 (m, 32H), 2,6-4,1 (m, 18H)  
 Análisis elemental: como C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>  
 Calculado: C 68,78, H 9,23  
 Medido: C 68,56, H 9,54

[0133] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 360 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 40 ppm y el contenido de clorina total fue 400 ppm.

**Ejemplo 5****Síntesis de 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano**

5 [0134] 300 ml de tetrahidrofurano deshidratado con 16,8 g (0,1 mol) de 1,3-adamantanediol y 5,3 g (0,22 mol) de hidruro sódico fueron agitados en una atmósfera de nitrógeno a la temperatura de reflujo durante 2 horas. A esto se añadieron gota a gota 20,4 g (0,22 mol) de epiclorohidrina, seguido de agitación a la temperatura de reflujo durante 12 horas. A la mezcla reactiva se le añadieron 200 ml de cloroformo. El estrato de cloroformo fue lavado con agua y secado con sulfato de magnesio. El estrato de cloroformo seco fue sometido a destilación bajo presión reducida para  
10 eliminación de solvente, para obtener materia oleosa. Fue purificado por cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 1,79 g (rendimiento: 6,4%) de materia oleosa.

[0135] Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría <sup>1</sup>H-NMR y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue el 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano deseado. Los resultados del  
15 análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 280 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: d

1,1-2,5 (m, 14H), 2,5-4,1 (m, 10H)

Análisis elemental: como C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>

20 Calculado: C 68,54, H 8,63

Medido: C 68,22, H 8,85

[0136] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina  
25 orgánica fue 600 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 10 ppm y el contenido de clorina total fue 610 ppm.

**Ejemplo 6****Síntesis de 2,5-bis(glicidiloxi)norbornano**

30 [0137] 300 ml de tetrahidrofurano deshidratado con 12,8 g (0,1 mol) de 2,5-norbornanediol y 5,3 g (0,22 mol) de hidruro sódico fue agitado en una atmósfera de nitrógeno a la temperatura de reflujo durante 2 horas. A esto se le añadió gota a gota 20,4 g (0,22 mol) de epiclorohidrina, seguido de agitación a la temperatura de reflujo durante 12 horas. A la mezcla reactiva se le añadió 200 ml de cloroformo. El estrato de cloroformo fue lavado con agua y  
35 secado con sulfato de magnesio. El estrato de cloroformo seco fue sometido a destilación bajo presión reducida para eliminación de solvente, por lo cual se obtuvo un sólido blanco y materia oleosa. Este fue purificado por cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 1,20 g (rendimiento: 5,0%) de un sólido blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría <sup>1</sup>H-NMR y análisis elemental. De los resultados de los análisis, el compuesto se confirmó que fue el 2,5-bis(glicidiloxi)norbornano deseado. Los  
40 resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 240 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: d

1,1-2,0 (m, 10H), 2,7-4,1 (m, 10H)

Análisis elemental: como C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>

45 Calculado: C 64,98, H 8,39

Medido: C 64,92, H 8,40

[0138] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina  
50 orgánica fue 530 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 27 ppm y el contenido de clorina total fue 557 ppm.

**Ejemplo 7****Síntesis de 5,7-dimetil-1,3-bis(glicidiloxi)adamantano**

55 [0139] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que 16,8 g (0,10 mol) de 1,3-adamantanediol fueron sustituidos por 19,6 g (0,10 mol) de 5,7-dimetil-1,3-adamantanediol, por lo cual se obtuvieron 2,13 g (rendimiento: 6,9%) de un compuesto blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría <sup>1</sup>H-NMR y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue el 5,7-dimetil-1,3-bis(glicidiloxi)adamantano deseado. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 308 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: d

1,1-2,0 (m, 18H), 2,7-4,1 (m, 10H)

Análisis elemental: como C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>

65 Calculado: C 70,10, H 9,15

Medido: C 70,35, H 9,03

[0140] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 710 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 12 ppm y el contenido de clorina total fue 722 ppm.

### Ejemplo 8

#### 10 Síntesis de 1,3,5-tris(glicidiloxi)adamantano

[0141] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que, en el ejemplo 5, 16,8 g (0,10 mol) de 1,3-adamantanediol fueron sustituidos por 18,4 g (0,10 mol) de 1,3,5-adamantanetriol, la cantidad de hidruro de sodio fue cambiada a 7,9 g (0,33 mol), y la cantidad de epiclorohidrina fue cambiada a 30,5 g (0,33 mol), para obtener 1,5 g (rendimiento: 4,2%) de un sólido blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría <sup>1</sup>H-NMR y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue el 1,3,5-tris(glicidiloxi)adamantano deseado. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 352 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: d

1,1-2,0 (m, 13H), 2,7-4,1 (m, 15H)

Análisis elemental: como C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>

Calculado: C 64,75, H 8,01

Medido: C 65,11, H 8,23

[0142] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 550 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 23 ppm y el contenido de clorina total fue 573 ppm.

### 30 Ejemplo 9

#### Síntesis de 2,3,5-tri(glicidiloxi)norbornano

[0143] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, en el ejemplo 6, 12,8 g (0,10 mol) de 2,5-norbornanediol fueron sustituidos por 14,4 g (0,10 mol) de 2,3,5-norbornanetriol, la cantidad de hidruro de sodio fue cambiada a 7,9 g (0,33 mol), y la cantidad de epiclorohidrina fue cambiada a 30,5 g (0,33 mol), para obtener 1,6 g (rendimiento: 5,0%) de un sólido blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría <sup>1</sup>H-NMR y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue el 2,3,5-tris(glicidiloxi)norbornano deseado. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 312 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: d

1,1-2,0 (m, 9H), 2,7-4,1 (m, 15H)

Análisis elemental: como C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>

Calculado: C 61,52, H 7,74

Medido: C 61,50, H 7,69

[0144] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 670 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 34 ppm y el contenido de clorina total fue 704 ppm.

### 50 Ejemplo 10

#### Síntesis de 1,3-bis(glicidiloximetil)adamantano

[0145] 300 ml de tetrahidrofurano deshidratado con 19,6 g (0,1 mol) de 1,3-bis(hidroximetil)adamantano y 5,3 g (0,22 mol) de hidruro sódico fueron agitados en una atmósfera de nitrógeno a la temperatura de reflujo durante 2 horas. A esto se le añadió gota a gota 20,4 g (0,22 mol) de epiclorohidrina, seguido de agitación a la temperatura de reflujo durante 12 horas. A la mezcla reactiva se le añadió 200 ml de cloroformo, seguido de lavado con agua. El estrato de cloroformo fue secado con sulfato de magnesio. El estrato de cloroformo seco fue sometido a destilación bajo presión reducida para la eliminación de solvente, por la cual se obtuvo un sólido blanco y materia oleaginosa.

[0146] Este fue purificado por cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 1,9 g (rendimiento: 6,7%) de un sólido blanco y materia oleosa.

[0147] Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría <sup>1</sup>H-NMR y análisis elemental.

Como resultado, el compuesto se confirmó que fue el 1,3-bis(glicidiloximetil)adamantano deseado. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 308 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: d

5 1,1-2,0 (m, 14H), 2,5-4,1 (m, 14H)

Análisis elemental: como C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>

Calculado: C 70,10, H 9,15

Medido: C 70,36, H 9,32

10 [0148] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 800 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 20 ppm y el contenido de clorina total fue 820 ppm.

### 15 Ejemplo 11

#### Síntesis de oligómero de 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano

[0149] 56,4 g (0,22 mol) de 3-etil-3-p-toluenosulfoniloximetiloxetano se añadieron a 300 ml de tetrahidrofurano deshidratado con 16,8 g (0,1 mol) de 1,3-adamantanediol y 5,3 g (0,22 mol) de hidruro sódico, en una atmósfera de nitrógeno, seguido de agitación a la temperatura de reflujo durante 2 horas. A esto se le añadió 36,5 g (0,22 mol) de yoduro potásico, seguido de agitación a la temperatura de reflujo durante 12 horas. A la mezcla reactiva se le añadió 200 ml de cloroformo. El estrato de cloroformo fue lavado con agua y luego secado con sulfato de magnesio. El estrato de cloroformo seco fue sometido a destilación bajo presión reducida para eliminación de solvente, para obtener un sólido blanco y materia oleosa.

25 [0150] Este fue purificado por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 5,39 g de un sólido blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a cromatografía de permeación en gel (de ahora en adelante, referido como cromatografía GPC), que indicó un valor máximo de alrededor de 660 a 680 (peso molecular) (PM/Mn = 1,11). De este resultado, el compuesto se confirmó que fue un dímero de 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano.

30 [0151] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 220 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 20 ppm y el contenido de clorina total fue 240 ppm.

### 35 Ejemplo 12

#### Síntesis de oligómero de 2,5-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano

40 [0152] 56,4 g (0,22 mol) de 3-etil-3-p-toluenosulfoniloximetiloxetano se añadieron a 300 ml de tetrahidrofurano deshidratado con 12,8 g (0,1 mol) de 2,5-norbornanediol y 5,3 g (0,22 mol) de hidruro sódico, en una atmósfera de nitrógeno, seguido de agitación a la temperatura de reflujo durante 2 horas. A esto se le añadió 36,5 g (0,22 mol) de yoduro potásico, seguido de agitación a la temperatura de reflujo durante 12 horas. A la mezcla reactiva se le añadió 200 ml de cloroformo. El estrato de cloroformo fue lavado con agua y luego secado con sulfato de magnesio. El estrato de cloroformo seco fue sometido a destilación bajo presión reducida para eliminación de solvente, para obtener un sólido blanco y materia oleosa.

50 [0153] Este fue purificado por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 6,01 g de un sólido blanco y materia oleosa. Este compuesto fue sometido a cromatografía GPC, que indicó un valor máximo de alrededor de 580 a 600 (peso molecular) (PM/Mn = 1,12). De este resultado, el compuesto se confirmó que fue un dímero de 2,5-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano.

55 [0154] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 300 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 25 ppm y el contenido de clorina total fue 325 ppm.

### Ejemplo 13

#### 60 Síntesis de 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano

[0155] 400 ml de dimetilformamida con 70 g (0,42 mol) de 1,3-adamantanediol y 30 g (1,25 moles) de hidruro sódico fueron agitados en una atmósfera de nitrógeno a 70°C durante 2 horas. La mezcla resultante fue enfriada a temperatura ambiente. A esto se le añadió gota a gota 151 g (1,25 moles) de bromuro de alilo en 4 horas, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. 200 ml de agua fueron añadidos y extracción fue hecha usando 500 ml de cloruro de metileno. El estrato orgánico fue lavado con agua y luego sometido a destilación para

eliminación de cloruro de metileno. Destilación fue conducida bajo presión reducida para eliminación de solvente y esta se continuó para obtener 69 g (0,28 mol, pureza: 67%) de 1,3- bis(aliloxi)adamantano.

[0156] Este fue disuelto en 400 ml de cloruro de metileno. A esto se le añadió 11,1 g (0,64 mol) de ácido m-perclorobenzoico, seguido de agitación a temperatura ambiente durante toda la noche. Una solución de sulfito de sodio acuoso fue añadida para descomposición del exceso de perácido. El ácido m-clorobenzoico separado fue quitado por filtración. El estrato orgánico fue lavado con una solución de hidróxido sódico acuosa y agua en ese orden. Cloruro de metileno fue quitado por destilación, esta destilación bajo presión reducida fue llevada a cabo para obtener 35 g (0,125 mol, rendimiento: 45%) de 1,3- bis(glicidiloxi)adamantano.

[0157] Este compuesto fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría  $^1\text{H-NMR}$  y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue el 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano deseado. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 280 ( $M^+$ )

$^1\text{H-NMR}$ :

1,47 (s. 2H), 1,65 (s. 8H), 1,73 (s. 2H),  
2,30 (s. 2H), 2,57 (dd 2H), 2,76 (dd. 2H),  
3,06 (m. 2H), 3,41 (dd. 2H), 3,58 (dd. 2H)

[0158] El compuesto fue medido para el contenido de clorina inorgánica por el método para determinación de clorina saponificable, descrito en ISO 4583 y el método descrito en ISO 4573. El resultado fue que el contenido de clorina orgánica fue 130 ppm, el contenido de clorina inorgánica fue 13 ppm y el contenido de clorina total fue 143 ppm.

#### Ejemplo 14

##### Síntesis de 5,7-difluoro-1,3-bis(glicidiloxi)adamantano

[0159] Usando 5 g (24 mmol) de 5,7-difluoro-1,3-adamantanediol, 1,8 g (75 mmol) de hidruro sódico, 25 ml de dimetilformamida y 9 g (75 mmol) de bromuro de alilo, una reacción fue llevada a cabo en una atmósfera de nitrógeno de la misma manera que en el ejemplo 13, para obtener 5,1 g (18 mmol) de 5,7-difluoro-1,3-bis(aliloxi)adamantano.

[0160] Este fue disuelto en 50 ml de cloruro de metileno. A esto se le añadió 7 g (41 mmol) de ácido m-perclorobenzoico, y una reacción fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 13.

[0161] El producto de la reacción fue purificado por cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 4,7 g (15 mmol, rendimiento: 63%) de 5,7-difluoro-1,3-bis(glicidiloxi)adamantano.

Masa (EI): peso molecular 316 ( $M^+$ )

$^1\text{H-NMR}$ :

1,0-2,5 (m. 12H), 2,5-4,1 (m. 10H)

#### Ejemplo 15

##### Síntesis de 5-butil-1,3-bis(glicidiloxi)adamantano

[0162] Usando 5 g (22 mmol) de 5-butil-1,3-adamantanediol, 1,5 g (62 mmol) de hidruro sódico, 25 ml de dimetilformamida y 7 g (58 mmol) de bromuro de alilo, una reacción fue llevada a cabo en una atmósfera de nitrógeno de la misma manera que en el ejemplo 13, para obtener 5,3 g (17 mmol) de 5-butil-1,3-bis(aliloxi)adamantano.

[0163] Este fue disuelto en 50 ml de cloruro de metileno. A esto se le añadieron 7 g (41 mmol) de ácido m-cloroperbenzoico, y una reacción fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 13.

[0164] El producto de la reacción fue purificado por cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 4,7 g (14 mmol, rendimiento: 64%) de 5-butil-1,3-bis(glicidiloxi)adamantano.

Masa (EI): peso molecular 336 ( $M^+$ )

$^1\text{H-NMR}$ :

0,7-2,5 (m. 22H), 2,5-4,1 (m. 10H)

[0165] Después, los compuestos policíclicos curables obtenidos en los presentes ejemplos y ejemplos comparativos fueron curados y los materiales curados fueron medidos para las siguientes propiedades según los siguientes métodos de evaluación.

## (1) Resistencia a la luz

[0166] Una luz que contiene una luz ultravioleta fue aplicada a una pieza de prueba (fase inicial: transparente y casi incolora) durante 500 horas, usando un climatómetro de xenón (X 25, un producto de Sugai Shikenki).

5 Después de la aplicación de luz, la decoloración de la pieza de prueba fue examinada visualmente y estimada en dos niveles.

(A) Amarilleamiento ligero

10 (B) Amarilleamiento severo

## (2) Resistencia al calor

15 [0167] A una pieza de prueba (fase inicial: transparente y casi incolora) se le permitió estar en un horno de 150°C durante 100 horas. Luego, la decoloración de la pieza de prueba fue examinada visualmente y estimada en dos niveles.

(A) Amarilleamiento ligero

20 (B) Amarilleamiento severo

**Ejemplo 16**

25 [0168] 36 g (0,1 mol) del 1, 3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano y 16 g (95 mmol) de 3- anhídrido metilhexahidroftálico como agente de curado fueron mezclados y agitados hasta que se volvieron uniformes. A esto se le añadieron 0,16 g de dimetilfosforoditioato de tetrabutilfosfonio como catalizador de curado, seguido de mezcla. La mezcla fue vertida entre dos placas de vidrio y curada a 120°C durante 3 horas. El espacio entre las dos placas de vidrio fue de 5 mm. Una placa plana casi transparente (pieza de prueba 1) de 5 mm en el espesor se obtuvo.

30 [0169] Esta pieza de prueba 1 fue evaluada para resistencia a la luz y resistencia al calor según los métodos de prueba anteriores. Los resultados se muestran en la tabla 1.

**Ejemplos 17 a 31**

35 [0170] Las piezas de prueba de 2 a 15 fueron producidas de la misma manera que en el ejemplo 16, usando los compuestos policíclicos curables obtenidos en los ejemplos de 2 a 15. Estas piezas de prueba de 2 a 15 fueron evaluadas para resistencia a la luz y resistencia al calor según los métodos de prueba anteriores. Los resultados se muestran en la tabla 1.

**Ejemplo 31**

[0171] Una pieza de prueba 16 fue producida de la misma manera que en el ejemplo 16, excepto que se usó, como compuesto policíclico curable, el 2,5-bis(glicidilo)norbornano obtenido en el ejemplo 6, en la misma cantidad (mol) como en el ejemplo 16 y, como agente de curado, anhídrido hexahidroftálico.

45 Los resultados de la evaluación se muestran por lo tanto en la tabla 1.

**Ejemplo 32**

[0172] Una pieza de prueba 17 fue producida de la misma manera que en el ejemplo 16, excepto que se usó, como catalizador de curado, 0,15 g de hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

50 Los resultados de la evaluación se muestran por lo tanto en la tabla 1.

**Ejemplo 33**

55 [0173] Una pieza de prueba 18 fue producida de la misma manera que en el ejemplo 16 excepto que se usó, como compuesto policíclico curable, el dímero de 1,3-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]adamantano obtenido en el ejemplo 11, en la misma cantidad (mol) que en el ejemplo 16 y, como agente de curado, 16 g de anhídrido 3- metilhexahidroftálico. Los resultados de la evaluación se muestran, por lo tanto, en la tabla 1.

**Ejemplo 34**

[0174] Una pieza de prueba 19 fue producida de la misma manera que en el ejemplo 16 excepto que se usó, como compuesto policíclico curable, el dímero de 2,5-bis[(3-etiloxetan-3-il)metoxi]norbornano obtenido en el ejemplo 12, en la misma cantidad (mol) que en el ejemplo 16 y, como agente de curado, 16 g de anhídrido 3- metilhexahidroftálico. Los resultados de la evaluación se muestran por lo tanto en la tabla 1.

65

**Ejemplo comparativo 1**

- 5 [0175] Una placa plana casi transparente (pieza de prueba 20) de 5 mm en espesor se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 16 excepto que se usó, como compuesto curable, 34 g de bisfenol A glicidil éter. Los resultados por lo tanto se muestran en la tabla 1.

**Ejemplo comparativo 2**

- 10 [0176] Una placa plana casi transparente (pieza de prueba 21) de 5 mm en espesor se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 16 excepto que se usó, como compuesto curable, 35,2 g de bisfenol A glicidil éter hidrogenado. Los resultados por lo tanto se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

	Nº de pieza de prueba	Resistencia a la luz	Resistencia al calor
Ejemplo 16	1	A	A
Ejemplo 17	2	A	A
Ejemplo 18	3	A	A
Ejemplo 19	4	A	A
Ejemplo 20	5	A	A
Ejemplo 21	6	A	A
Ejemplo 22	7	A	A
Ejemplo 23	8	A	A
Ejemplo 24	9	A	A
Ejemplo 25	10	A	A
Ejemplo 26	11	A	A
Ejemplo 27	12	A	A
Ejemplo 28	13	A	A
Ejemplo 29	14	A	A
Ejemplo 30	15	A	A
Ejemplo 31	16	A	A
Ejemplo 32	17	A	A
Ejemplo 33	18	A	A
Ejemplo 34	19	A	A
Ejemplo comparativo 1	23	B	A
Ejemplo comparativo 2	24	A	B

15

**Ejemplo 35****Síntesis de 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano**

- 20 [0177] En un matraz de tres bocas de 200 ml fueron colocados 5,04 g (0,03 mol) de 1,3-adamantanediol y 25 ml de N,N- dimetilformamida. 3,6 g (0,09 mol) de hidruro de sodio (60% por masa)/parafina líquida fue lavada con hexano 5 veces y se añadió al contenido del matraz con agitación bajo refrigeración por agua. La mezcla fue calentada a 70°C y agitada durante 3 horas. Luego, el contenido del matraz fue enfriado a 5°C. A esto se le añadió gota a gota 25 10,9 g (0,09 mol) de bromuro de a lilo lentamente. Después de la adición gota a gota, la mezcla fue agitada a 5°C durante 2 horas. Luego, 10 ml de agua se añadieron para completar una reacción.

- 30 [0178] A la mezcla reactiva se le añadieron 100 ml de tetrahidrofurano para llevar a cabo extracción. El estrato orgánico fue lavado con agua 3 veces. El estrato orgánico fue sometido a destilación bajo presión reducida usando un evaporador giratorio para eliminar tetrahidrofurano y N,N-dimetilformamida en la medida de lo posible. El líquido resultante fue sometido a destilación a 0,1 mmHg a 105°C, para obtener un líquido transparente incoloro.

[0179] El líquido fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría  $^1\text{H-NMR}$  y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue 1,3-bis(2-propeniloxi)adamantano. Los resultados del análisis se muestran debajo.

5 Masa (EI): peso molecular 248 ( $M^+$ )

$^1\text{H-NMR}$  (Tms estándar): d  
1,1-2,0 (m, 14H), 4,0-4,3 (m, 4H),  
5,2-5,9 (m, 6H)

Análisis elemental: como  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$

10 Calculado: C 77,38, H 9,74

Medido: C 77,76, H 9,63

[0180] El 1,3-bis(2-propeniloxi)adamantano obtenido {5,96 g, rendimiento: 80,1%, pureza por cromatografía de gases: 96,0%, pureza por cromatografía de permeación en gel (de ahora en adelante referida como cromatografía GPC): 99,5%} se disolvió en 30 ml de diclorometano. A esto se le añadieron 14,3 g (0,058 mol) de 70% ácido m-cloroperbenzoico, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. Luego, la mezcla reactiva fue lavada con 30 ml de una solución de sulfito de sodio 25% acuoso y además con agua dos veces. La mezcla reactiva fue sometida a destilación para eliminar diclorometano, por la cual se obtuvo 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano crudo {6,70 g, rendimiento: 79,8% (de adamantanodiol), pureza por cromatografía de gases: 96,1%, pureza de cromatografía GPC: 99,7%, líquido incoloro}. El líquido fue sometido a destilación a 0,1 mmHg a  $140^\circ\text{C}$  para obtener, como un líquido transparente incoloro, 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano {5,36 g, rendimiento: 63,8% (de adamantanodiol), pureza por cromatografía de gases: 98,3%, pureza de cromatografía GPC: 99,8%}.

### Ejemplo 36

25 [0181] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 35, excepto que el bromuro de alilo usado en el ejemplo 35 fue sustituido por 6,89 g (0,09 mol) de cloruro de alilo y, después de la adición gota a gota de cloruro de alilo, agitación fue llevada a cabo a  $5^\circ\text{C}$  durante 5 horas. Como resultado, después purificación por destilación, se obtuvo, como un líquido transparente incoloro, 1,3-bis(2-propeniloxi)adamantano {5,36 g, rendimiento: 72,0%, pureza por cromatografía de gases: 95,9%, pureza de cromatografía GPC: 99,4%}. La cantidad de 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano crudo antes de purificación por destilación fue 5,99 g {rendimiento: 71,3% (basado en adamantanodiol), pureza por cromatografía de gases: 96,1%, pureza de cromatografía GPC: 99,4%, líquido incoloro}. La cantidad de líquido transparente incoloro 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano después de purificación por destilación fue 4,67 g {rendimiento: 55,6% (basado en adamantanodiol), pureza por cromatografía de gases: 98,5%, pureza de cromatografía GPC: 99,8%}.

### Ejemplo 37

40 [0182] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera como en el ejemplo 35, excepto que el 70% ácido m-cloroperbenzoico usado en el ejemplo 35 fue sustituido por 76,1 g (0,09 mol) de ácido peracético 9% y agitación fue llevada a cabo a temperatura ambiente durante 20 horas.

45 [0183] Como resultado, después de purificación por destilación, se obtuvo, como un líquido transparente incoloro, 1,3-bis(2-propeniloxi)adamantano {6,03 g, rendimiento: 81,0%, pureza por cromatografía de gases: 95,7%, pureza de cromatografía GPC: 99,5%}. La cantidad de 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano crudo antes de purificación por destilación fue 6,04 g {rendimiento: 71,9% (de adamantanodiol), pureza por cromatografía de gases: 96,5%, pureza de cromatografía GPC: 99,4%, líquido incoloro}. La cantidad de líquido transparente incoloro de 1,3-bis(glicidiloxi)adamantano después de purificación por destilación fue 4,84 g {rendimiento: 57,5% (de adamantanodiol), pureza por cromatografía de gases: 98,6%, pureza de cromatografía GPC: 99,7%}.

### Ejemplo 38

#### Síntesis de 2,5-bis(glicidiloxi)norbornano

55 [0184] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 35, excepto que el 1,3-adamantanediol usado en el ejemplo 35 fue sustituido por 3,84 g (0,03 mol) de 2,5-norbornanediol. El compuesto después de purificación fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría  $^1\text{H-NMR}$  y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue 2,5-bis(2-propeniloxi)norbornano. Los resultados del análisis se muestran debajo.

60 Masa (EI): peso molecular 208 ( $M^+$ )

$^1\text{H-NMR}$  (Tms estándar): d  
1,1-2,0 (m, 10H), 4,0-4,3 (m, 4H),  
5,2-5,9 (m, 6H)

Análisis elemental: como  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$

65 Calculado: C 74,96, H 9,68

Medido: C 74,81, H 9,62

[0185] El 2,5-bis(2-propeniloxi)norborno obtenido (5,06 g, rendimiento: 81,1%, pureza por cromatografía de gases: 96,1%, pureza de cromatografía GPC: 99,4%) fue sometido a la misma operación que en el ejemplo 35, para oxidación. Como resultado, la cantidad de 2,5-bis(glicidiloxi)norborno crudo antes de purificación fue 5,74 g {rendimiento: 79,7% (basado en norbornanodiol), pureza por cromatografía de gases: 96,2%, pureza de cromatografía GPC: 99,6%}. La cantidad de 2,5-bis(glicidiloxi)norborno después de purificación fue 4,69 g {rendimiento: 65,1% (basado en norbornanodiol), pureza por cromatografía de gases: 98,2%, pureza de cromatografía GPC: 99,7%}.

## 10 Ejemplo 39

### Síntesis de 1,3,5-tris(glicidiloxi)adamantano

[0186] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 35, excepto que el 1,3-adamantanediol usada en el ejemplo 35 fue sustituido por 5,52 g (0,03 mol) de 1,3,5-adamantanetriol. El compuesto después de purificación fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría  $^1\text{H-NMR}$  y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue 1,3,5-tris(2-propeniloxi)adamantano. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 304 ( $M^+$ )

$^1\text{H-NMR}$ : d

1,1-2,0 (m, 13H), 4,0-4,3 (m, 6H),

5,2-5,9 (m, 9H)

Análisis elemental: como  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$

Calculado: C 74,96, H 9,27

Medido: C 74,56, H 9,54

[0187] El 1,3,5-tris(2-propeniloxi)adamantano obtenido (6,39 g, rendimiento: 70,1%, pureza por cromatografía de gases: 96,2%, pureza de cromatografía GPC: 99,5%) fue sometido a la misma operación que en el ejemplo 35, para oxidación. Como resultado, la cantidad de 1,3,5-tris(glicidiloxi)adamantano crudo antes de purificación fue 7,09 g {rendimiento: 67,2% (de adamantanetriol), pureza por cromatografía de gases: 96,5%, pureza de cromatografía GPC: 99,5%}. La cantidad de 1,3,5-tris(glicidiloxi)adamantano después de purificación fue 5,29 g {rendimiento: 50,1% (de adamantanetriol), pureza por cromatografía de gases: 98,5%, pureza de cromatografía GPC: 99,8%}.

## 35 Ejemplo 40

### Síntesis de 2,3,5-tris(glicidiloxi)norborno

[0188] Una operación fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 35, excepto que el 1,3-adamantanediol usado en el ejemplo 35 fue sustituido por 4,32 g (0,03 mol) de 2,3,5-norbornoetriol. El compuesto después de purificación fue sometido a espectrometría de masas, espectrometría  $^1\text{H-NMR}$  y análisis elemental. Como resultado, el compuesto se confirmó que fue 2,3,5-tris(glicidiloxi)norborno. Los resultados del análisis se muestran debajo.

Masa (EI): peso molecular 264 ( $M^+$ )

$^1\text{H-NMR}$ : d

1,1-2,0 (m, 9H), 4,0-4,3 (m, 6H),

5,2-5,9 (m; 9H)

Análisis elemental: como  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$

Calculado: C 72,69, H 9,15

Medido: C 72,50, H 9,39

[0189] El 2,3,5-tris(2-propeniloxi)norborno obtenido (5,33 g, rendimiento: 67,3%, pureza por cromatografía de gases: 96,4%, pureza de cromatografía GPC: 99,5%) fue sometido a la misma operación que en el ejemplo 35, para oxidación. Como resultado, la cantidad de 2,3,5-tris(glicidiloxi)norborno crudo antes de purificación fue 5,63 g {rendimiento: 60,2% (basado en norbornanetriol), pureza por cromatografía de gases: 96,5%, pureza de cromatografía GPC: 99,6%}. La cantidad de 2,3,5-tris(glicidiloxi)norborno después de purificación fue 4,35 g {rendimiento: 46,5% (basado en norbornanetriol), pureza por cromatografía de gases: 98,5%, pureza de cromatografía GPC: 99,7%}.

## 60 Ejemplo comparativo 3

[0190] En un matraz de tres bocas de 200 ml fueron colocados 5,04 g (0,03 mol) de 1,3-adamantanediol, 0,2 ml de tetracloruro de estaño anhidro y 30 ml de tetracloruro de carbono. La mezcla fue agitada a  $5^\circ\text{C}$ . A esta se le añadió gota a gota 6,64 g de epiclorohidrina. Después de la adición gota a gota, agitación fue llevada a cabo bajo reflujo durante 5 horas. A la mezcla reactiva se la dejó enfriar y luego 40 ml de una solución de hidróxido sódico acuosa 5% se añadieron para completar una reacción. La mezcla reactiva fue lavada con agua 3 veces, después de que el solvente fue quitado por destilación para obtener 16,2 g de un líquido viscoso amarillo. Este líquido viscoso amarillo

## ES 2 376 550 T3

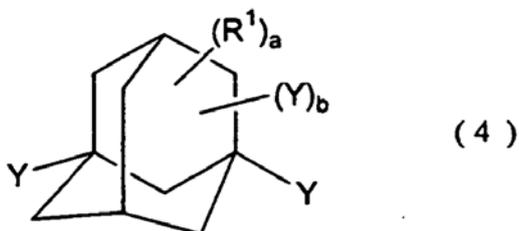
5 fue disuelto en 20 ml de 2-propanol. A este se la añadió gota a gota una solución de hidróxido de sodio acuoso (3 g de hidróxido sódico disuelto en 3 g de agua) a temperatura ambiente, seguido de agitación durante 3 horas. Luego, 50 ml de agua y 50 ml de acetato de etilo fueron añadidos para llevar a cabo extracción. El estrato orgánico fue lavado con agua 2 veces y el solvente fue quitado por destilación para obtener 10,8 g de un líquido amarillo. Este 1,3-bis(glicidilo)adamantano crudo tuvo una pureza de cromatografía de gases de 54,4% y una pureza de cromatografía GPC de 30,2% y contuvo una gran cantidad de un compuesto de alto peso molecular.

10 [0191] El producto bruto fue sometido a destilación bajo presión reducida (0,1 mmHg, temperatura de baño de aceite: 175°C). No obstante, 1,3-bis(glicidilo)adamantano no se pudo obtener y el contenido del matraz se curó y se volvió tipo gel.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto policíclico curable representado por la siguiente fórmula (4):

5



donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de flúor; a es un número entero de 0 a 2; b es un número entero de 0 a 2; e Y es un grupo representado por la siguiente fórmula (3.1):

10



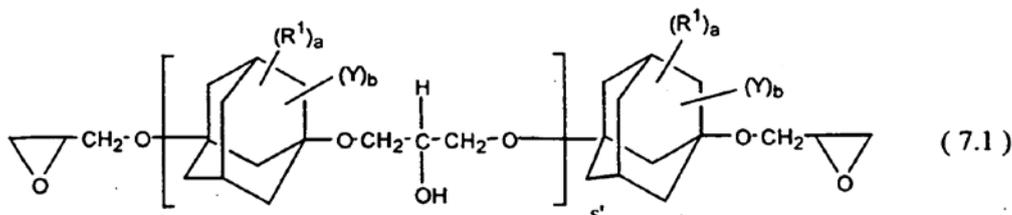
2. Compuesto policíclico curable según la reivindicación 1, donde, en la fórmula (4), a es 0 (cero).

15

3. Compuesto policíclico curable según la reivindicación 1, donde el contenido de la molécula de halógeno o ión de halógeno contenido como una impureza es de 100 a 2000 ppm.

4. Compuesto policíclico curable representado por la fórmula general (7.1):

20



donde R<sup>1</sup>, Y, a y b tienen las mismas definiciones que en la fórmula (4); y s' es un número entero de 1 a 3.

5. Composición curable **caracterizada por el hecho de que** comprende un compuesto policíclico curable definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un agente de curado.

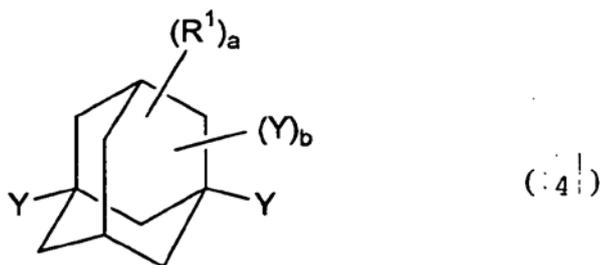
25

6. Encapsulante para diodo emisor de luz, comprendiendo una composición curable definida en la reivindicación 5.

7. Diodo emisor de luz encapsulado por un encapsulante definido en la reivindicación 6.

30

8. (modificada) Proceso para la producción de un compuesto epoxi policíclico representado por la siguiente fórmula (4):

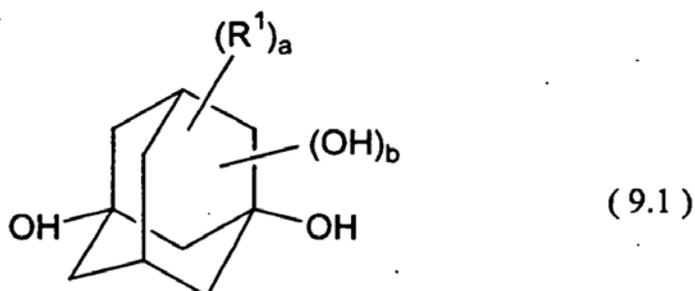


5 donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de flúor; a es un número entero de 0 a 2; b es un número entero de 0 a 2; e Y es un grupo representado por la siguiente fórmula (3.1):



10 dicho proceso **se caracteriza por el hecho de que** comprende los pasos siguientes (a) a (c):

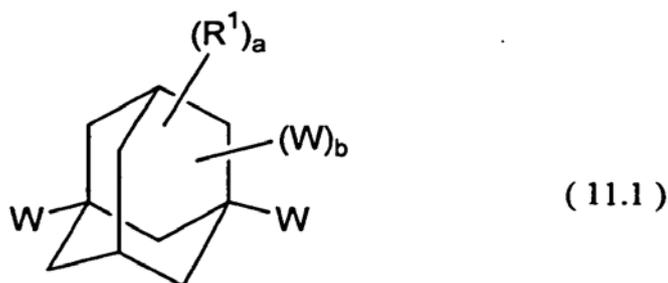
un paso (a) de reacción de un compuesto hidroxilado policíclico representado por la siguiente fórmula (9.1):



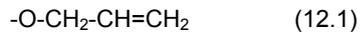
15 donde R<sup>1</sup>, a y b tienen las mismas definiciones que en la fórmula (4), con un metal alcalino o un hidruro de metal alcalino para obtener un alcoholato,  
un paso (b) de reacción del alcoholato obtenido en el paso (a), con un compuesto con grupo alilo representado por la siguiente fórmula (10):



donde X es un átomo de halógeno o un grupo sulfonilo para obtener un compuesto de alilo policíclico representado por la siguiente fórmula (11.1):



donde  $R^1$ , a y b tienen las mismas definiciones que en la fórmula (4); y W es un grupo representado por la siguiente fórmula (12.1):



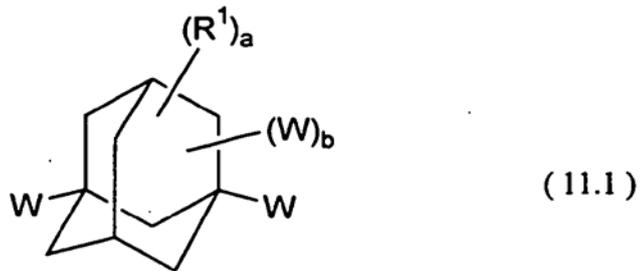
5

y

un paso (c) de oxidación del compuesto de alilo policíclico obtenido en el paso (b).

10

9. Compuesto de alilo policíclico representado por la siguiente fórmula (11.1):



15

donde  $R^1$  es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de flúor; a es un número entero de 0 a 2; b es un número entero de 0 a 2 y W es un grupo representado por la siguiente fórmula (12.1):

