

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6251407号
(P6251407)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int.Cl.		F I		
C07D 233/64	(2006.01)	C07D	233/64	103
C08G 59/40	(2006.01)	C08G	59/40	
C08G 59/62	(2006.01)	C08G	59/62	
C07C 39/15	(2006.01)	C07C	39/15	
C07C 37/84	(2006.01)	C07C	37/84	

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-547675 (P2016-547675)	(73) 特許権者	000004307
(86) (22) 出願日	平成27年8月27日 (2015.8.27)		日本曹達株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/004313		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(87) 国際公開番号	W02016/038827	(74) 代理人	100107984
(87) 国際公開日	平成28年3月17日 (2016.3.17)		弁理士 廣田 雅紀
審査請求日	平成29年2月15日 (2017.2.15)	(74) 代理人	100102255
(31) 優先権主張番号	特願2014-181844 (P2014-181844)		弁理士 小澤 誠次
(32) 優先日	平成26年9月8日 (2014.9.8)	(74) 代理人	100096482
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 東海 裕作
(31) 優先権主張番号	特願2015-3573 (P2015-3573)	(74) 代理人	100188352
(32) 優先日	平成27年1月9日 (2015.1.9)		弁理士 松田 一弘
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100131093
			弁理士 堀内 真
		(74) 代理人	100150902
			弁理士 山内 正子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包接化合物の結晶、その製造方法及び硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンと、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールとからなる包接化合物(モル比1 : 2)の結晶であって、CuK 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、11.20°、13.36°、14.36°、18.16°、19.20°、19.68°、20.84°、21.48°、22.56°、23.76°及び24.08°の回折角(2θ)に回折ピークを有する結晶。

【請求項2】

CuK 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、8.12°、10.12°、12.72°、13.68°、14.60°及び20.24°の回折角(2θ)に回折ピークを有する、1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンと、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールとからなる包接化合物の結晶を、再結晶する工程を含む請求項1に記載の結晶の製造方法。

【請求項3】

1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンと、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールを含むアルコール溶液又は懸濁液から、1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンと、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールとからなる包接化合物を晶析させる工程を含む、請求項1に記載の結晶の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の結晶を含有するエポキシ樹脂用硬化剤又はエポキシ樹脂用硬化促進剤

【請求項 5】

エポキシ樹脂と請求項 4 に記載のエポキシ樹脂用硬化剤又はエポキシ樹脂用硬化促進剤とを含有する硬化性樹脂組成物又はその硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(以下、TEPと略すことがある。)と2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール(以下、2PMHZと略すことがある。)とからなる包接化合物の新規な結晶とその製造方法、及び硬化性樹脂組成物に関する。本願は、2014年9月8日に出願された日本国特許出願第2014-181844号及び2015年1月9日に出願された日本国特許出願第2015-003573号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する

10

【背景技術】

【0002】

テトラキスフェノール類とイミダゾールが包接化合物を形成することは従来から知られており、それが、エポキシ樹脂の硬化剤又は硬化促進剤として優れた潜在性を発揮することも知られている。

20

【0003】

例えば、特許文献1には、テトラキスフェノール系化合物と、エポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物との包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤が記載されている。テトラキスフェノール系化合物としてTEPが、エポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物として2PMHZが、それぞれ例示されている。

【0004】

特許文献2には、TEPと、2PMHZを酢酸エチル中に懸濁させ3時間加熱還流した後、室温まで冷却すると包接化合物の結晶が得られることが記載されている。

【0005】

さらに特許文献3には、平均粒径を1.6µm以下にあらかじめ粉碎した固体ホスト化合物と、固体又は液体ゲスト化合物とを、固体ホスト化合物及び固体又は液体ゲスト化合物の貧溶媒中に分散させ、50以上で且つゲスト化合物の放出温度以下の温度に保持して調製する包接化合物の製造方法が記載されており、貧溶媒として水が例示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-071449号公報

【特許文献2】特開2007-191450号公報

【特許文献3】特開2002-316953号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記方法で得られるいずれの包接化合物の結晶も、粉末X線回折パターンにおいて8.12°、10.12°、12.72°、13.68°、14.60°及び20.24°の回折角(2θ)に特徴的な回折ピークを有する結晶(以下、結晶Aと略すことがある)であり、他の結晶は知られていなかった。また、従来得られた結晶Aは、用いるエポキシ樹脂の種類によっては、包接化合物として期待される効果を十分に発揮できていない場合があった。

本発明は、エポキシ樹脂の種類によらず、安定的に包接化合物としての効果を発揮でき

50

る新たな結晶を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、前記結晶Aを再結晶化するか、又は、TEP及び2P4MHZを溶媒に溶解させた後、晶析させることで、新規の結晶が得られ、その結晶がエポキシ樹脂の種類によらず、安定的に包接化合物としての効果を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち本発明は、

(1) 1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールとからなる包接化合物(モル比1 : 2)の結晶であって、CuK 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、11.20°、13.36°、14.36°、18.16°、19.20°、19.68°、20.84°、21.48°、22.56°、23.76°及び24.08°の回折角(2θ)に回折ピークを有する結晶に関する。

10

また、本発明は、

(2) CuK 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、8.12°、10.12°、12.72°、13.68°、14.60°及び20.24°の回折角(2θ)に回折ピークを有する、1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンと、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールとからなる包接化合物の結晶を、再結晶する工程を含む(1)に記載の結晶の製造方法、及び、

20

(3) 1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンと、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールを含むアルコール溶液又は懸濁液から、1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンと、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールとからなる包接化合物を晶析させる工程を含む、(1)に記載の結晶の製造方法に関する。

さらに、本発明は、

(4) (1)に記載の結晶を含有するエポキシ樹脂用硬化剤又はエポキシ樹脂用硬化促進剤、及び

(5) エポキシ樹脂と(4)に記載のエポキシ樹脂用硬化剤又はエポキシ樹脂用硬化促進剤とを含有する硬化性樹脂組成物又はその硬化物に関する。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明のTEPと2P4MHZとからなる包接化合物の結晶は、新規な結晶であり、エポキシ樹脂と混合すると、従来知られている結晶Aよりも組成物としての保存安定性がよく、エポキシ樹脂用硬化剤又は硬化促進剤として優れた硬化特性を示し、また、エポキシ樹脂の種類によらず安定して包接化合物としての特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】比較例1で得られた結晶(結晶A)の粉末X線回折図(XRD)である。

40

【図2】比較例1で得られた結晶(結晶A)の熱重量測定(TG-DSC)チャートを示す図である。

【図3】比較例1で得られた結晶(結晶A)のX線回折によって求められた単結晶の立体配置図である。

【図4】実施例1で得られた結晶(結晶B)の粉末X線回折図(XRD)である。

【図5】実施例1で得られた結晶(結晶B)の熱重量測定(TG-DSC)チャートを示す図である。

【図6】実施例1で得られた結晶(結晶B)のX線回折によって求められた単結晶の立体配置図である。

【図7】実施例3、比較例2~3で得られたエポキシ樹脂組成物の示差走査熱量測定(D

50

SC)チャートを示す図である。

【図8】実施例4、比較例4～5で得られたエポキシ樹脂組成物の示差走査熱量測定(DSC)チャートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のTEPと2P4MHZとからなる包接化合物(TEP:2P4MHZがモル比で1:2)の結晶(以下、結晶Bと略することがある。)は、粉末X線回折において回折角(2 θ)11.20°、13.36°、14.36°、18.16°、19.20°、19.68°、20.84°、21.48°、22.56°、23.76°及び24.08°にピークを有することを特徴とする。

10

上記各回折角(2 θ)が $\pm 0.2^\circ$ の範囲内のものは、本発明の結晶と同一結晶である。

本発明において、「包接化合物」とは、ホスト(TEP)間で水素結合等の弱い結合でつながった構造物を形成し、その構造物の空間にゲスト化合物(2P4MHZ)が取り込まれた構造のものということができる。また本発明における包接化合物とは塩を包含する化合物を意味する。

【0013】

本発明の結晶は、例えば、特許文献2等に記載の方法で得られた結晶Aを、溶媒に溶解させ、再結晶することで得ることができる。結晶Aを、溶媒に完全に溶解させてもよいし、一部溶解させた後、ろ過した溶液を用いてもよい。再結晶に用いる溶媒として、好ましくは炭素数1～4のアルコールを例示することができ、そのようなアルコールとして具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノールを例示することができ、中でもメタノールを好ましく例示することができる。結晶Aを溶解させる温度は、特に制限がなく、室温から溶媒の沸点の範囲であれば、どのような温度であってもかまわない。再結晶化する方法は、特に制限されないが、具体的には、加熱して溶解しその後冷却する方法、溶媒に溶解させ徐々に溶媒を留去させて結晶を析出させる方法、溶液に対して結晶の貧溶媒を添加する方法、又はこれらの組み合わせた方法等を例示することができ、中でも結晶を溶解後、徐々に溶媒を飽和濃度以下に留去して結晶を析出させる方法が好ましい。

20

【0014】

また、約1モルのTEPと約2モルの2P4MHZを溶媒に溶解又は懸濁させた後、晶析することで、結晶Bを得ることができる。そのような溶媒として、炭素数1～4のアルコールを例示することができ、そのようなアルコールとして具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノールを例示することができ、中でもメタノールを好ましく例示することができる。TEP及び2P4MHZを完全に溶解させた後に、晶析してもよく、また、TEP及び2P4MHZを一部溶解させ、ろ過した後、晶析してもよい。TEP及び2P4MHZを溶解させる温度は、特に制限がなく、室温から溶媒の沸点の範囲であれば、どのような温度であってもかまわない。晶析方法は、特に制限されないが、具体的には、加熱して溶解しその後冷却する方法、溶媒に溶解させ徐々に溶媒を留去させて結晶を析出させる方法、溶液に対して結晶の貧溶媒を添加する方法、又はこれらの組み合わせた方法等を例示することができ、中でも結晶を溶解後、徐々に溶媒を飽和濃度以下に留去して結晶を析出させる方法が好ましい。

30

40

【0015】

本発明の硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤又は硬化促進剤としての結晶Bを含む組成物である。

エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(以下、「多官能エポキシ樹脂」ともいう)を用いることが好ましい。ここでエポキシ樹脂とは、硬化前のプレポリマーを意味し、モノマー及びオリゴマーを含む。具体的には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめと

50

する、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール化合物及び - ナフトール、 - ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のフェノール性化合物と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂；上記フェノール性化合物と、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるトリフェニルメタン型フェノール樹脂をエポキシ化したトリフェニルメタン型エポキシ樹脂；上記フェノール化合物及びナフトール化合物と、アルデヒド化合物とを酸性触媒下で共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化した共重合型エポキシ樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のジグリシジルエーテルであるジフェニルメタン型エポキシ樹脂；アルキル置換又は非置換のピフェノールのジグリシジルエーテルであるピフェニル型エポキシ樹脂；スチルベン系フェノール化合物のジグリシジルエーテルであるスチルベン型エポキシ樹脂；ビスフェノールS等のジグリシジルエーテルである硫黄原子含有エポキシ樹脂；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の多価カルボン酸化合物のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；アニリン、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したグリシジリアミン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンとフェノール化合物の共縮合樹脂をエポキシ化したジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキサジエンエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサニルボキシレート、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキシル-5,5-スピロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサニル-m-ジオキサニル等の脂環型エポキシ樹脂；パラキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；メタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるナフタレン型エポキシ樹脂；ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂；ハイドロキノン型エポキシ樹脂；トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂；ジフェニルメタン型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物であるアラルキル型エポキシ樹脂；などが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】

本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる結晶Bの配合割合は、結晶に含まれる2P4MHZに換算して、2P4MHZがエポキシ樹脂組成物中に通常含まれる量と同じ量が含まれていればよく、具体的には、組成物中に含まれるエポキシ樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲が好ましく、さらに1~5重量部の範囲が好ましい。

【0017】

本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて他の硬化剤、他の硬化促進剤可塑剤、有機溶剤、反応性希釈剤、増量剤、充填剤、補強剤、顔料、難燃化剤、増粘剤及び離型剤など種々の添加剤を配合することができる。

【0018】

本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば、接着剤、半導体封止材、プリント配線板用積層板、ワニス、粉体塗料、注型材料、インク、繊維強化複合材料等の用途に好適に使用することができる。

【0019】

本発明の硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂と結晶Bと必要に応じて配合される添加剤

10

20

30

40

50

とを、直接混合するか、あるいは溶媒中で混合することにより得ることができる。十分な混合状態が形成されるよう、60～100程度に加熱して混合を行ってもよい。混合手段は特に限定されないが、例えば、遊星式攪拌装置、押出機、ホモジナイザー、メカノケミカル攪拌機、2本ロール、パンバリーミキサー等が好適に用いられる。

【0020】

硬化物は、硬化性樹脂組成物を加熱処理することによって得ることができ、例えば、前記組成物を基材に塗装やコーティングすることにより得られる硬化膜等が挙げられる。加熱処理は、50～250で15分間～50時間、好ましくは60～200で2時間～24時間で行うことができる。前記組成物の塗装又はコーティングは公知の方法により行うことができる。

10

【実施例】

【0021】

以下、実施例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。

【0022】

[分析方法]

<粉末X線回折(XRD)>

結晶をガラス試験板の試料充填部に充填し、粉末X線回折装置(Ultima IV、株式会社リガク製)を用いて、以下の条件で測定を行った。

X線源 : Cu、40kV - 40mA

20

測定方法 : 集中法

フィルター : K フィルター

スキャン速度 : 5°/分

<単結晶構造のX線回折>

(結晶A)単結晶のX線回折強度は、イメージングプレート単結晶X線構造解析装置(RAXIS RAPID 2、株式会社リガク製)を用いて、X線源CuK α ($\lambda = 1.541865$ Å)、 $2\theta = 180$ にて測定を行った。

(結晶B)単結晶のX線回折強度は、CCD型単結晶X線回折装置を(CCD Mercury 2、株式会社リガク製)を用いて、X線源スプリングー8シンクロトロン放射光($\lambda = 0.699900$ Å)、 $2\theta = 188$ にて測定を行った。

30

【0023】

<熱重量測定(TG-DSC)>

熱重量測定装置(製品名: TGA-DSC 1、メトラー・トレード社製)を用いて、アルミ容器内に約3mgの結晶を設置し、窒素パージ下(窒素の流速50mL/分)昇温速度20°/分、室温～500の測定温度範囲で測定した。

【0024】

<示差走査熱量測定(DSC)>

示差走査熱量測定装置(製品名: DSC 1、メトラー・トレード社製)を用いて、アルミ容器内に約8mgの結晶を設置し、窒素パージ下(窒素の流速50mL/分)昇温速度10°/分、30～350の測定温度範囲で測定した。

40

【0025】

[比較例1]

特許文献2に記載の方法に準じてTEPと2P4MHZの包接化合物を製造し、包接化合物の結晶(結晶A)を得た。得られた結晶の粉末X線回折測定(XRD)及び熱重量測定(TG-DSC)を行った結果を、図1及び図2に示す。図1のXRDの結果より、前記結晶は、回折角(2θ): 8.12°、10.12°、12.72°、13.68°、14.60°及び20.24°に特徴的な回折ピークを有する結晶(結晶A)であった。また、図2のTG-DSCの結果より222付近に吸熱ピークが確認された。

表1に、比較例1で得られた単結晶のX線回折による結晶データを示し、図3に、比較例1で得られた単結晶の立体配置図を示す。

50

【 0 0 2 6 】

【表 1】

表 1

識別コード	shelx	
実験式	$C_{48} H_{46} N_4 O_6$	
式量	774.89	
温度	93(2) K	
波長	1.54186 Å	
結晶系	単斜晶系	10
空間群	P21/c	
単位格子寸法	$a = 8.39300(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.4082(3) \text{ \AA}$ $\beta = 103.1613(8)^\circ$ $c = 14.1948(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$	
体積	2019.48(6) Å ³	
Z値	2	
密度 (計算値)	1.274 Mg/m ³	
吸収係数	0.680 mm ⁻¹	
F(000)	820	20
結晶サイズ	0.160 x 0.156 x 0.100 mm ³	
データ収集のための θ 範囲	4.084から68.246°	
指数範囲	$-10 \leq h \leq 9, -20 \leq k \leq 20, -17 \leq l \leq 16$	
収集された反射数	23062	
独立反射数	3693 [$R(\text{int}) = 0.0433$]	
$\theta = 67.686^\circ$ に対する完全性	100.0 %	
吸収補正	等価物から半経験的	
最大及び最小透過率	0.935及び0.764	
精密化法	F ² の完全行列最小二乗法	30
データ/束縛/パラメータ	3693 / 4 / 295	
F ² の適合度	1.098	
最終R指数 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0594, wR_2 = 0.1736$	
R指数 (全データ)	$R_1 = 0.0753, wR_2 = 0.1854$	
減衰係数	n/a	
最大回折ピーク及びホール	0.402 及び -0.234 e.Å ⁻³	

【 0 0 2 7 】

[実施例 1]

三口フラスコに、比較例 1 で得られた包接化合物の結晶とメタノールを加えて完全に結晶を溶解させた。そのまま室温で開放下静置し、メタノールをゆっくりと蒸発させ、結晶を析出させ、ろ過することで、包接比 (TEP : 2P4MHZ) = 1 : 2 の包接化合物の結晶 (結晶 B) を得た。

【 0 0 2 8 】

得られた結晶の粉末 X 線回折測定 (XRD) 及び熱重量測定 (TG-DSC) を行った結果を、図 4 及び図 5 に示す。図 4 の XRD の結果より、前記結晶は、回折角 (2 θ) : 11.20°、13.36°、14.36°、18.16°、19.20°、19.68°、20.84°、21.48°、22.56°、23.76° 及び 24.08° に特徴的な回折ピークを有する、比較例 1 の結晶とは異なる結晶であることがわかった。また、

10

20

30

40

50

図5のTG-DSCの結果より230 付近に吸熱ピークが確認された。

上記得られた単結晶につき、X線回折を測定し、その立体構造を特定した。得られた結晶データを表2に、得られた結晶データをもとに作図した結晶の立体配置図を図6に示す。

【0029】

【表2】

表2

識別コード	shelx	
実験式	$C_{48}H_{46}N_4O_6$	10
式量	774.89	
温度	85(2) K	
波長	0.6999 Å	
結晶系	単斜晶系	
空間群	P21/c	
単位格子寸法	a= 8.285(2) Å $\alpha=90^\circ$ b=16.280(4) Å $\beta=110.243(12)^\circ$ c=15.134(4) Å $\gamma=90^\circ$	
体積	1915.2(8) Å ³	20
Z値	2	
密度 (計算値)	1.344 Mg/m ³	
吸収係数	0.086 mm ⁻¹	
F(000)	820	
結晶サイズ	0.054 x 0.045 x 0.009 mm ³	
データ収集のための θ 範囲	1.874から24.935°	
指数範囲	-9<h<=9, -19<k<=19, -18<l<=18	
収集された反射数	15705	
独立反射数	3495 [$R(\text{int}) = 0.1201$]	30
$\theta = 67.686^\circ$ に対する完全性	100.0%	
吸収補正	等価物から半経験的	
最大及び最小透過率	0.999及び0.369	
精密化法	F ² の完全行列最小二乗法	
データ/束縛/パラメータ	3495 / 3 / 275	
F ² の適合度	0.974	
最終R指数 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0526, wR_2 = 0.1107$	
R指数(全データ)	$R_1 = 0.0907, wR_2 = 0.1283$	
減衰係数	n/a	40
最大回折ピーク及びホール	0.224 及び -0.261 e.Å ⁻³	

【0030】

[実施例2]

フラスコに、2.94 g (73.7 mmol)のTEP、2.78 g (147.5 mmol)の2P4MHZ、及びメタノールを加えて、溶媒にTEPと2P4MHZを完全に溶解させた。そのまま室温で開放下静置し、メタノールをゆっくりと蒸発させ、結晶を析出させ、ろ過することで、包接比(TEP:2P4MHZ)=1:2の包接化合物の結晶(結晶B)を得た。

得られた結晶の粉末X線回折測定(XRD)及び熱重量測定(TG-DSC)を行った

結果は、実施例 1 と同じであった。

【0031】

[実施例 3] ~ [実施例 4] 及び [比較例 2] ~ [比較例 5]

表 3 に示す配合割合で、エポキシ樹脂に硬化剤を 2 P 4 M H Z 換算でエポキシ樹脂に対して 4 p h r になるように混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これらの組成物を 40 で保存し、目視で固化を確認するまでの日数を測定することにより、保存安定性の評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0032】

【表 3】

表 3

組成		実施例 3	比較例 2	比較例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5
エポキシ樹脂 A (*1) (g)		2.5	2.5	2.5			
エポキシ樹脂 B (*2) (g)					2.5	2.5	2.5
硬化剤	2P4MHZ (g)		0.1			0.1	
	結晶 A (g)			0.2			0.2
	結晶 B (g)	0.2			0.2		

*1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (製品名 : エポトート YD-1 28、新日鉄住金化学 (株) 製、エポキシ当量 184-194 g / e q)

*2 : N, N, N', N' -テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM)

【0033】

さらに、前記組成物の示差走査熱量測定 (DSC) を行った。その結果、得られた硬化開始温度と反応熱のピーク温度を表 4 に、実施例 DSC チャートを図 7、図 8 にそれぞれ示す。

【0034】

【表 4】

表 4

		実施例 3	比較例 2	比較例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5
固化するまでの日数		37日 で 固化 なし	6~9日 の 間に 固化	3~5日 の 間に 固化	46日 で 固化 なし	11~15 日 の 間に 固化	15~21 日 の 間に 固化
D S C	硬化開始温度 (°C)	161.8	153.58	159.3	163.8	160.5	159.3
	反応熱のピーク温度 (°C)	167.8	157.06	163.3	168.8	163.6	163.3

【0035】

表 4 の結果から、結晶 B の包接化合物を用いると、結晶 A の包接化合物や 2 P 4 M H Z を用いる場合と比較して、そのエポキシ樹脂組成物の保存安定性が著しく向上することが明らかとなった。また、エポキシ樹脂によらず、包接化合物としての機能を安定的に発揮することがわかった。

また、表 4 の D S C の結果から、結晶 B の包接化合物を硬化剤として用いると、そのエポキシ樹脂の硬化開始温度及び反応熱のピーク温度が、結晶 A の包接化合物や 2 P 4 M H Z を硬化剤として用いる場合と比較して、高温側にシフトしていることがわかった。

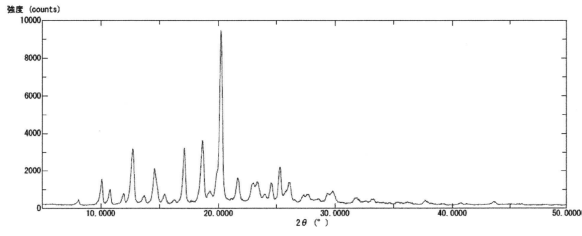
10

20

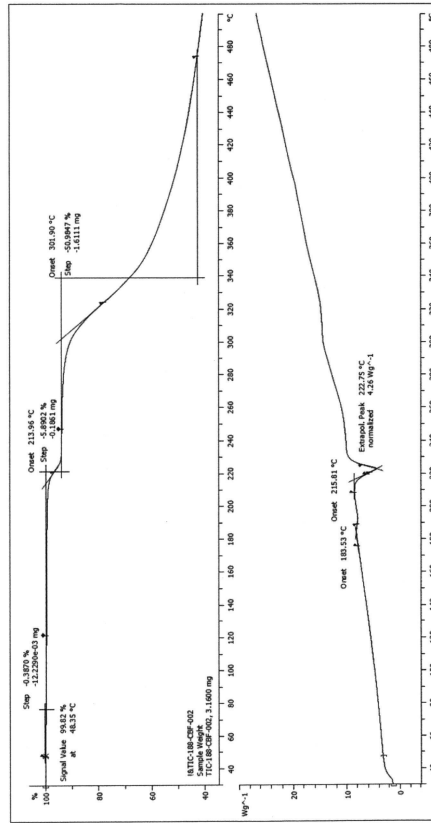
30

40

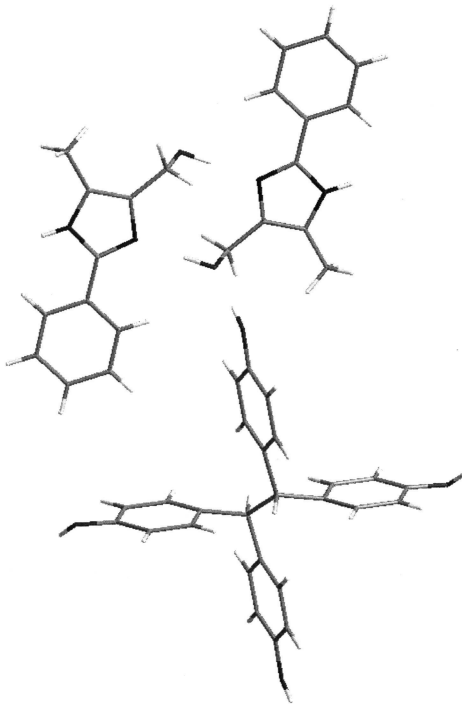
【 図 1 】



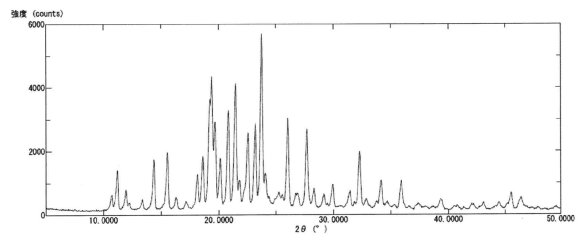
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100141391
弁理士 園元 修一
- (74)代理人 100198074
弁理士 山村 昭裕
- (74)代理人 100145920
弁理士 森川 聡
- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (72)発明者 小野 和男
千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内

審査官 谷尾 忍

- (56)参考文献 特開2007-191450(JP,A)
特開2002-316953(JP,A)
特開平11-071449(JP,A)
国際公開第2008/075427(WO,A1)
特開2002-179597(JP,A)
国際公開第2011/145317(WO,A1)
国際公開第2011/045941(WO,A1)
Natsuki AMANOKURA et al., Curing Behavior of Epoxy Resin Initiated by Amine-Containing Inclusion Complexes, Polymer Journal, 2007年 7月 3日, vol.39, no.8, p.845-852

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C07D 233/64
 - C07C 37/84
 - C07C 39/15
 - C08G 59/40
 - C08G 59/62
 - CAplus/REGISTRY(STN)