

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



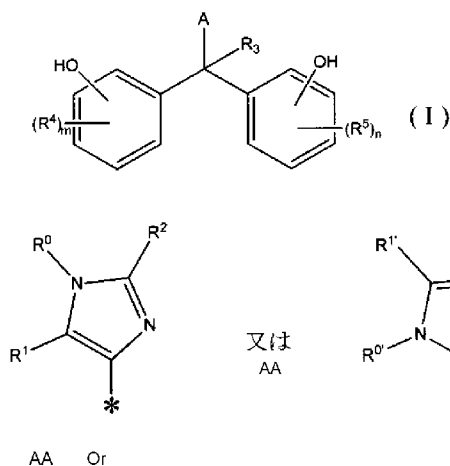
(10) 国際公開番号

WO 2018/181045 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/68 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/011852
- (22) 国際出願日: 2018年3月23日(23.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-063053 2017年3月28日(28.03.2017) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青山 和賢 (AOYAMA, Kazumasa); 〒2900045 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 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀 (HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目2番19号 アドレスビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: LATENT EPOXY CURING CATALYST OR CURING AGENT

(54) 発明の名称: 潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing an epoxy curing catalyst or curing agent having both curability in a relatively low temperature range of 100 °C or higher, and latency. This latent epoxy curing catalyst or curing agent comprises an imidazole compound represented by formula (I). In formula (1), A represents an imidazolyl group represented by the formula below (R^0 , R^1 , R^2 and R^3 each independently represents a hydrogen atom, a halogeno group, an unsubstituted or substituted C1-6 alkyl group, a hydroxyl group, an unsubstituted or substituted C1-6 alkoxy group, a nitro group, or a cyano group. * represents a binding position. R^3 represents a hydrogen atom or a C1-6 alkyl group that may have a substituent. R^4 and R^5 each independently represents a halogeno group, an unsubstituted or substituted C1-6 alkyl group, a hydroxyl group, an unsubstituted or substituted C1-6 alkoxy group, a nitro group, or a cyano group. m and n each independently represents an integer of 0 to 4).

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明の課題は、潜在性と100℃以上の比較的低温域での硬化性を両立させたエポキシ硬化触媒又は硬化剤を提供することにある。本発明の潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤は、下記の式（1）で表されるイミダゾール化合物からなる潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤である。式（1）中、Aは下記の式で表されるイミダゾリル基を表す（ただし、 R^0 、 $R^{0'}$ 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 及び $R^{2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン基、無置換若しくは置換基を有するC1～6アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC1～6アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。*は結合位置を表す）。 R^3 は、水素原子又は置換基を有していてもよいC1～6アルキル基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ハロゲン基、無置換若しくは置換基を有するC1～6アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC1～6アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。m及びnは、それぞれ独立に、0～4のいずれかの整数を表す。]

明 細 書

発明の名称： 潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤

技術分野

[0001] 本発明は、潜在性を有する一方で、従来の硬化触媒又は硬化剤の硬化温度域に比較すると低温の硬化温度域である100℃以上でエポキシ樹脂を硬化させることができるエポキシ硬化触媒又は硬化剤に関する。

本発明において、「硬化触媒」とはエポキシ樹脂に取り込まれないで硬化させる機能を有するタイプのものを意味し、「硬化剤」とはエポキシ樹脂に取り込まれて硬化させる機能を有するタイプのものを意味するものとする。本発明は、それらの少なくともいずれかの機能を有する化合物の発明に関する。

本願は、2017年3月28日に出願された日本国特許出願第2017-063053号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

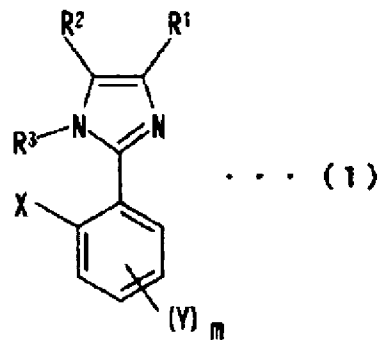
[0002] エポキシ樹脂は、優れた機械特性、熱特性を有するため様々な分野で広く用いられている。かかるエポキシ樹脂を硬化させるための硬化触媒として、アミン類やイミダゾールが用いられているが、エポキシ樹脂の使用用途の拡大とともに、従来よりも様々な温度領域で硬化させる特性も求められている。その中のひとつに有機EL素子の封止用途が挙げられる。

[0003] 特許文献1には、下記一般式(1)で示されるようなイミダゾール環2位に置換フェニル基を有するイミダゾール系化合物が、150℃付近の高温領域で選択的にエポキシ樹脂の硬化反応を行なうことができ、保存安定性にも優れるアニオン硬化性化合物用硬化剤として紹介されている。

ここで、式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基等である。 R^3 は水素原子等である。 X は、イミダゾール環1位の窒素原子上の水素原子、またはイミダゾール環3位の窒素原子と分子内水素結合することが可能な置換基であり、 Y は、ハロゲン原子等であ

り、 m は0～4の整数である。

[0004] [化1]



[0005] 上記の硬化剤はある面、高温硬化とすることで潜在性を担保した硬化剤であるといえるが、有機EL素子の封止用途を踏まえるとEL素子の熱による劣化を防ぐためには、より低温で硬化する硬化剤が求められることになる。

[0006] 一方、非特許文献1には、ビスフェノール構造を有するイミダゾール化合物として、2-((2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)(イミダゾール-4-イル)メチル)-4,6-ジメチルフェノールが、様々なアニオンのホスト分子として紹介されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2016-29152号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Crystal Growth & Design, Volume12, Issue3, ページ1671-1682

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、潜在性と100℃以上の比較的低温域での硬化性を両立させたエポキシ硬化触媒又は硬化剤を提供することにある。

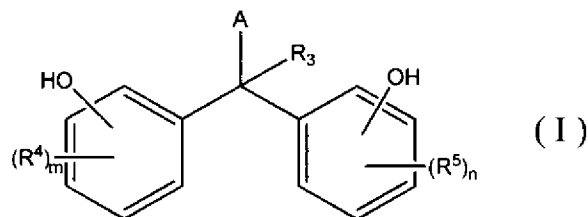
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ビスフェノール構造を有するイミダゾール化合物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

(1) 下記の式(1)で表されるイミダゾール化合物からなる潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤。

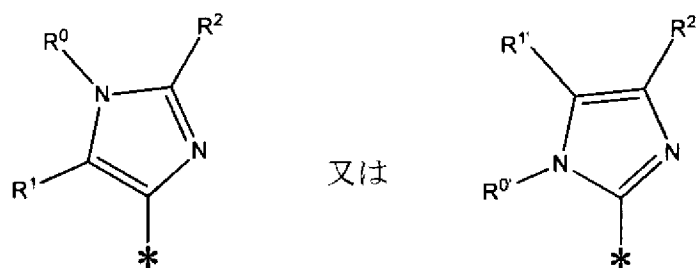
[化2]



〔式(1)中、

Aは次式

[化3]



(式中、 R^0 、 $R^{0'}$ 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 及び $R^{2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン基、無置換若しくは置換基を有するC1～6アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC1～6アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。*は結合位置を表す)で表される基を表す。

R^3 は、水素原子又は置換基を有していてもよいC1～6アルキル基を表す。

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ハロゲン基、無置換若しくは置換基を有

するC 1～6アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。

m及びnは、それぞれ独立に、0～4のいずれかの整数を表す。]

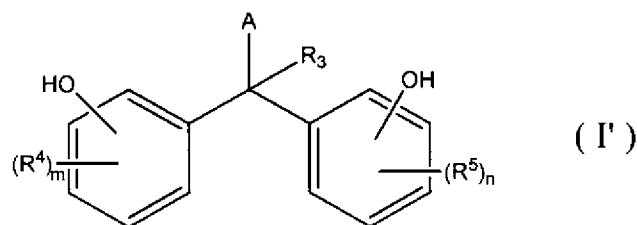
(2) (1)に記載の潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤と、エポキシ樹脂とを含有するエポキシ硬化樹脂形成用組成物。

(3) (2)に記載のエポキシ硬化樹脂形成用組成物を加熱処理することにより硬化して、エポキシ硬化樹脂を製造する方法。

(4) (2)に記載のエポキシ硬化樹脂形成用組成物を加熱処理することにより硬化して得られたエポキシ硬化樹脂。

(5) 式(1')で表される化合物。

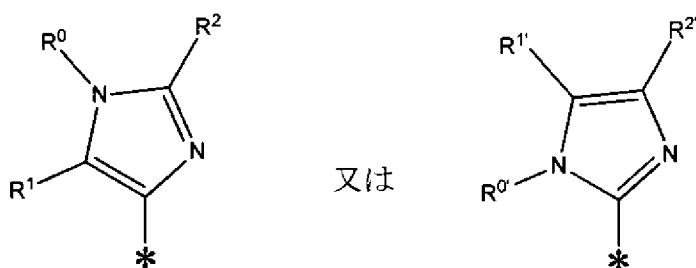
[化4]



〈式(1')中、

Aは次式

[化5]



(式中、R⁰、R^{0'}、R¹、R^{1'}、R²及びR^{2'}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。*は結合位置を表す)で表される基を表す。

R^3 は、水素原子又は置換基を有していてもよいC 1～6 アルキル基を表す。

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ハロゲノ基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6 アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6 アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。

m 及び n は、それぞれ独立に、0～4のいずれかの整数を表す。

ただし、6, 6' - [(1 H-イミダゾール-4-イル)メチレン]ビス(2, 4-ジメチルフェノール)及び4, 4' - [(5-メチル-1 H-イミダゾール-4-イル)メチレン]ビス(2, 6-ジメチルフェノール)を除く。

発明の効果

[0012] 本発明の潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤は、潜在性を有するとともに低温硬化性を併せ持つ硬化触媒又は硬化剤である。そのため、本発明の硬化触媒を含むエポキシ樹脂組成物は、80℃以下では硬化が進行せず安定に存在する一方で、100℃以上で速やかに硬化することができる。

発明を実施するための形態

[0013] [イミダゾール化合物]

式(1)で表されるイミダゾール化合物について説明する。まず、本発明において、「無置換」の用語は、母核となる基のみであることを意味する。

「置換基を有する」との記載がなく母核となる基の名称のみで記載しているときは、別段の断りがない限り「無置換」の意味である。

一方、「置換基を有する」の用語は、母核となる基のいずれかの水素原子が、母核と同一または異なる構造の基で置換されていることを意味する。従って、「置換基」は、母核となる基に結合した他の基である。置換基は1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。2つ以上の置換基は同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

「C 1～6」などの用語は、母核となる基の炭素原子数が1～6個などであることを表している。この炭素原子数は、置換基の中に在る炭素原子の数

を含まない。例えば、置換基としてエトキシ基を有するブチル基は、C 2 アルコキシC 4 アルキル基に分類する。

[0014] 「置換基」は化学的に許容され、本発明の効果を有する限りにおいて特に制限されない。以下に「置換基」となり得る基を例示する。

フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などのハロゲノ基；

メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などのC 1～6 アルキル基；

ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルー2-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基などのC 2～6 アルケニル基；

エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチルー2-プロピニル基などのC 2～6 アルキニル基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのC 3～8 シクロアルキル基；

フェニル基、ナフチル基などのC 6～10 アリール基；

ベンジル基、フェネチル基などのC 6～10 アリールC 1～6 アルキル基；

3～6 員ヘテロシクリル基；

3～6 員ヘテロシクリルC 1～6 アルキル基；

[0015] 水酸基；

メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのC 1～6 アルコキシ基；

ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペニルオキシ基、ブテニルオキシ基などのC 2～6 アルケニルオキシ基；

フェノキシ基、ナフトキシ基などのC 6～10 アリールオキシ基；

ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのC 6～10アリアルC 1～6アルコキシ基；

3～6員ヘテロシクリルオキシ基；

3～6員ヘテロシクリルC 1～6アルコキシ基；

クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1, 2-ジクロロ-n-プロピル基、1-フルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基などのC 1～6ハロアルキル基；

トリフルオロメトキシ基、2-クロロ-n-プロポキシ基、2, 3-ジクロロブトキシ基などのC 1～6ハロアルコキシ基；

[0016] アミノ基；

メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのC 1～6アルキルアミノ基；

アニリノ基、ナフチルアミノ基などのC 6～10アリアルアミノ基；

ベンジルアミノ基、フェネチルアミノ基などのC 6～10アリアルC 1～6アルキルアミノ基；

メルカプト基；

メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、s-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基などのC 1～6アルキルチオ基；

メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、t-ブチルスルホニル基などのC 1～6アルキルスルホニル基；

フェニルチオ基、ナフチルチオ基などのC 6～10アリアルチオ基；

3～6員ヘテロシクリルチオ基；

フェニルスルホニル基などのC 6～10アリアルスルホニル基；

3～6員ヘテロシクリルスルホニル基；

シアノ基；

ニトロ基。

また、これらの「置換基」は、当該置換基中のいずれかの水素原子が、異

なる構造の基で置換されていてもよい。その場合の「置換基」としては、ハロゲノ基、C 1～6 アルキル基、C 1～6 ハロアルキル基、C 1～6 アルコキシ基、C 1～6 ハロアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基などを挙げることができる。

[0017] また、上記の「3～6員ヘテロシクリル基」とは、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれる1～4個のヘテロ原子を環の構成原子として含む環状の基である。「3～6員ヘテロシクリル基」としては、3～6員飽和ヘテロシクリル基、5～6員ヘテロアリール基、5～6員部分不飽和ヘテロシクリル基などを挙げることができる。

[0018] 3～6員飽和ヘテロシクリル基としては、アジリジニル基、エポキシ基、ピロリジニル基、テトラヒドロフランニル基、チアゾリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ジオキサニル基、ジオキサニル基などを挙げることができる。

5員ヘテロアリール基としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基などを挙げることができる。

6員ヘテロアリール基としては、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などを挙げることができる。

5員部分不飽和ヘテロシクリル基としては、ピロリニル基、ジヒドロフランニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリニル基、オキサゾリニル基などを挙げることができる。

6員部分不飽和ヘテロシクリル基としては、イソオキサゾリニル基、ジヒドロピラニル基などを挙げることができる。

[0019] [R⁰、R^{0'}、R¹、R^{1'}、R²及びR^{2'}]

R⁰、R^{0'}、R¹、R^{1'}、R²及びR^{2'}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲノ基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6 アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6 アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ

基を表す。

[0020] R^0 、 $R^{0'}$ 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 及び $R^{2'}$ における、「ハロゲノ基」としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などを挙げることができる。

[0021] R^0 、 $R^{0'}$ 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 及び $R^{2'}$ における、「C 1～6 アルキル基」は、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。C 1～6 アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*i*-ヘキシル基などを挙げることができる。

「C 1～6 アルキル基」上の置換基としては、ハロゲノ基、水酸基、C 1～6 アルコキシ基、C 3～8 シクロアルキル基、C 6～10 アリール基、又はシアノ基が好ましい。

[0022] 「置換基を有するC 1～6 アルキル基」としては、具体的には、

フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基、4-フルオロブチル基、4-クロロブチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、パーフロロヘキシル基、パークロロヘキシル基、2,4,6-トリクロロヘキシル基などのC 1～6 ハロアルキル基；

ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基などのヒドロキシC 1～6 アルキル基；

メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシ-*n*-プロピル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシメチル基、*i*-プロポキシエチル基、*s*-ブトキシメチル基、*t*-ブトキシエチル基などのC 1～6 アルコキシC 1～6 アルキル基；

シクロプロピルメチル基、2-シクロプロピルエチル基、シクロペンチル

メチル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロオクチルエチル基などのC 3～8シクロアルキルC 1～6アルキル基；

ベンジル基、フェネチル基などのC 7～11アラルキル基；

シアノメチル基、シアノエチル基などのシアノC 1～6アルキル基；

などを挙げることができる。

[0023] R^0 、 $R^{0'}$ 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 及び $R^{2'}$ における、「C 1～6アルコキシ基」としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*i*-プロポキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*i*-ヘキシルオキシ基などを挙げることができる。

「C 1～6アルコキシ基」上の置換基としては、ハロゲノ基、C 1～6アルコキシ基、C 3～8シクロアルキル基、又はC 6～10アリール基が好ましい。

[0024] 「置換基を有するC 1～6アルコキシ基」としては、具体的には、クロロメトキシ基、ジクロロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、1-フルオロエトキシ基、1, 1-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基などのC 1～6ハロアルコキシ基などを挙げるすることができる。

[0025] [R^3]

R^3 は、水素原子又は無置換若しくは置換基を有するC 1～6アルキル基を表す。

R^3 における、「C 1～6アルキル基」及び「置換基」としては、上記の R^0 等に挙げたものと同様の基を挙げるすることができる。

[0026] [R^4 、 R^5 、*m*、*n*]

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ハロゲノ基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC 1～6アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。

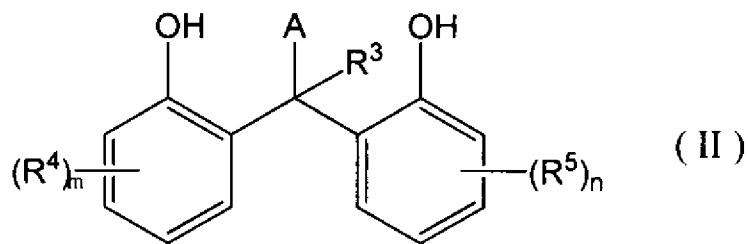
*m*及び*n*は、それぞれ独立に、0～4のいずれかの整数を表す。

R⁴及びR⁵における、「ハロゲン基」、「C 1～6 アルキル基」、「C 1～6 アルコキシ基」、及び「置換基」としては、上記のR⁰等に挙げたものと同様の基を挙げることができる。

[0027] 式(Ⅰ)で表されるイミダゾール化合物は、以下の式(ⅠⅠ)で表わされるイミダゾール化合物であることが好ましい。

ここで、式(ⅠⅠ)中、R⁰～R⁵、m、n及び*は、式(Ⅰ)中のそれらと同様の意味を示す。

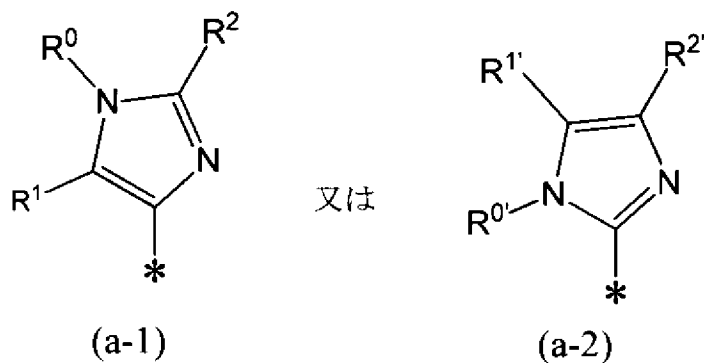
[0028] [化6]



[式(ⅠⅠ)中、

Aは次式

[化7]



で表される基である。

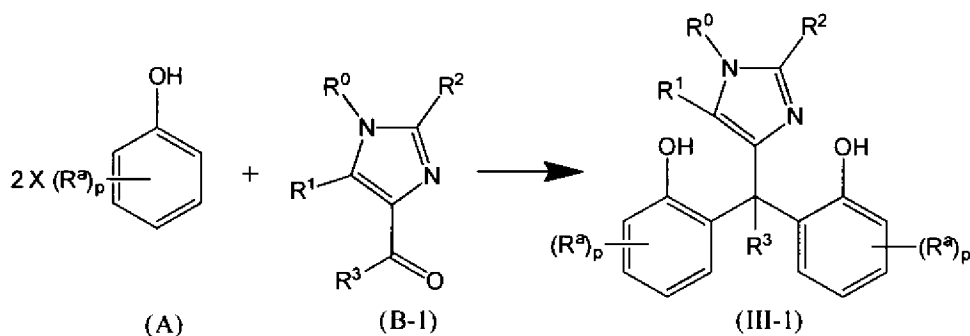
このうち、Aは式(a-1)で表されるイミダゾリル基が好ましい。

[0029] [合成方法]

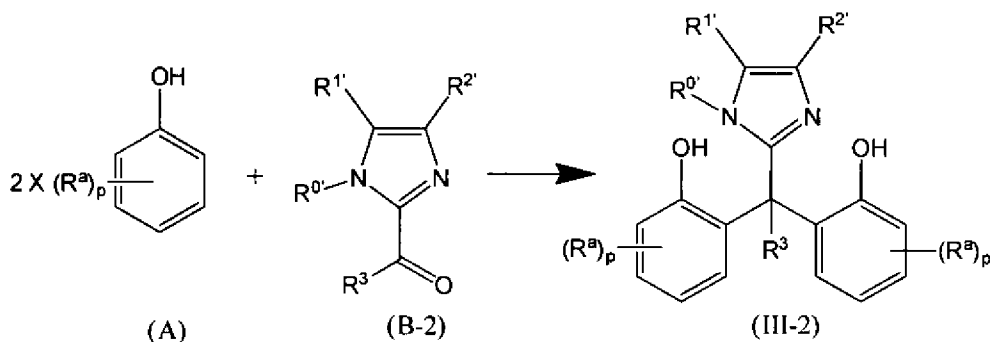
本発明の式(Ⅰ)及び式(ⅠⅠ)で表されるイミダゾール化合物は、従来公知の方法を参照して合成することができる。ここで、好ましい合成スキーマ

ムを、式(11)で表わされるイミダゾール化合物のうち、 R^4 と R^5 が同一である化合物(「式(111-1)又は式(111-2)で表されるイミダゾール化合物」と言うことがある。)を例にとり以下に図示する。なお、式(111-1)又は式(111-2)中のフェノール基中のOH基の結合位置がパラ位の化合物についても、同様の方法で合成することができる。

[0030] [化8]



[化9]



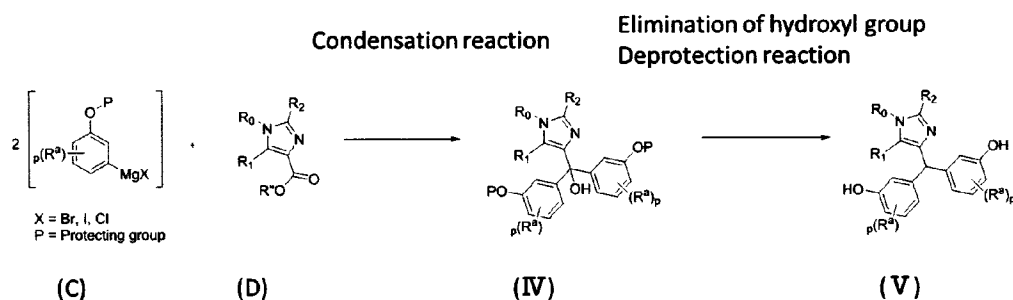
[0031] 好ましくは2当量の式(A)で表される化合物、及び1当量の式(B-1)又は(B-2)で表される化合物を、無溶媒若しくは適当な有機溶媒で溶解又は懸濁させ、酸を加えて、好ましくは -20°C ～ 100°C の温度下で0.5～60時間反応させることにより好収率で目的とする式(111-1)又は式(111-2)で表される化合物を得ることができる。

ここで、式(A)、式(111-1)及びは式(111-2)中の R^a は、式(11)中の R^4 又は R^5 と同様の意味を表す。 p は、0～4のいずれかの整数を表す。式(B-1)、式(B-2)、式(111-1)及び式(111-2)中の R^0 ～ R^3 は、式(11)中のそれらと同様の意味を表す。

[0032] 用いる有機溶媒としては、炭化水素系有機溶媒が好ましく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム等が挙げられる。用いる酸が液状の酸である場合、無溶媒であってもよい。用いる酸としては、無機酸、有機酸のいずれも使用することができるが、濃塩酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、及び磷酸が好ましく用いられる。反応温度として0℃～60℃が好ましく、反応時間としては、1～20時間が好ましい。

[0033] また、フェノール水酸基の位置がメタ位に位置する化合物についても従来公知の方法を参照・組み合わせることで合成することができる。式(11)で表わされるイミダゾール化合物のうち、 R^4 と R^5 が同一であり、フェノール水酸基がメタ位に位置し、かつ、イミダゾリル基が上記式(a-1)で表される基である化合物(「式(V)で表されるイミダゾール化合物」と言うことがある。)を例にとり以下に図示する。イミダゾリル基が上記式(a-2)で表される基である化合物についても、下記の反応式中の(D)の化合物を式(a-2)で表される基を有する化合物に代える以外は、同様の方法で合成することができる。

[化10]



[0034] 好ましくは2当量の式(C)で表される化合物、及び1当量の式(D)で表される化合物を原料として用い、適当な有機溶媒で溶解又は懸濁させ、好ましくは-78℃～100℃の温度下で0.5～60時間反応させることにより、縮合物(IV)へと導くことができる。その後、例えば酸性条件下に付すことで3級水酸基の脱離反応とフェノール保護基の脱保護反応を行うこ

とにより、好収率で目的とする式(V)で表される化合物を得ることができる。

[0035] ここで、式(C)、式(IV)及び式(V)中の R^a は、式(II)中の R^4 又は R^5 と同様の意味を表す。 p は、0～4のいずれかの整数を表す。式(D)、式(IV)及び式(V)中の $R^0 \sim R^2$ は、式(II)中のそれらと同様の意味を表す。式(C)中の P はフェノール水酸基の保護基を意味する。式(D)中の R'' は低級アルキル基を表す。保護基の種類は特に制限されるものではないが、式(IV)を得る反応に耐え、容易に脱保護が可能であるものが望ましく、tert-ブチルジメチルシリル基やトリメチルシリル基などのシリルエーテル系や、メトキシメチル基などのエーテル系の保護基が好ましい。式(C)中の X はハロゲン基を意味しており、塩素、臭素、ヨウ素から一つが選択される。

[0036] 縮合反応にて用いる有機溶媒としては特に制限されるものではないが、エーテル系溶媒や芳香族溶媒が好ましく、具体的にはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トルエンなどが挙げられる。

水酸基の脱離反応で用いる有機溶媒は特に制限されるものではなく、具体的には酢酸エチル、メタノール、トルエン等が用いられる。用いる酸が液状の酸である場合、無溶媒であってもよい。用いる酸としては、無機酸、有機酸のいずれも使用することができるが、ヨウ化水素、塩酸、三臭化リン、三塩化アルミニウム、p-トルエンスルホン酸、酢酸などが好ましく用いられる。また、場合によっては還元剤も使用することができ、トリエチルシランやトリフェニルシランなどのシラン化合物や水素化ホウ素ナトリウムなどが用いられる。反応温度として $-10^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、反応時間としては、1～20時間が好ましい。

また、フェノール水酸基の脱保護は、保護基の性質に合わせて適当な条件で実施するものであり、水酸基の脱離反応と同時に行っても良い。

[0037] [潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤]

本発明の潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤は、潜在性に優れたエポキシ

樹脂硬化触媒又は硬化剤である。そのため、本発明の潜在性エポキシ硬化触媒を含有するエポキシ硬化樹脂形成用組成物は、一液安定性に優れたものとなる。一方で、硬化開始温度まで加熱すれば、速やかに硬化し、その硬化開始温度は、従来の硬化触媒又は硬化剤に比べて低温域にある。具体的には、80℃以下では硬化が進行せず安定に存在する一方で、100℃以上で速やかに硬化することができる。

なお、潜在性は固体状態を採る硬化触媒又は硬化剤が、樹脂中へ溶融または溶解することで示される。

[0038] [エポキシ硬化樹脂形成用組成物]

また、本発明のエポキシ硬化樹脂形成用組成物としては、エポキシ樹脂と、本発明の潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤とを含有するものあれば特に制限されるものではない。

[0039] [エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂としては、従来公知の各種ポリエポキシ化合物が使用でき、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルエーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパンジグリシジルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンジグリシジルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールCジグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロプロパンジグリシジルエーテル、1,3-ビス[1-(2,3-エポキシプロポキシ)-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-(2,3-エポキシプロポキシ)-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロメチル]ベンゼン、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)オクタフルオロビフェニル、フェノールノボラック型ビスエポキシ化合物

などの芳香族系グリシジルエーテル化合物；アリサイクリックジエポキシ アセタール、アリサイクリックジエポキシ アジペート、アリサイクリックジエポキシ カルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどの脂環式ポリエポキシ化合物；ジグリシジルフタレート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジメチルグリシジルフタレート、ジメチルグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルー p - オキシベンゾエート、ジグリシジルシクロペンタン-1, 3-ジカルボキシレート、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル化合物；ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルトリブromoアニリンなどのグリシジルアミン化合物；ジグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアシルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ化合物などを挙げることができる。

[0040] 本発明のエポキシ硬化樹脂形成用組成物におけるエポキシ樹脂及び潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤の割合は、エポキシ樹脂のエポキシ環 1 モルに対して、潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤を 0.001～1.0 モル含有することが好ましい。

[0041] また、本発明のエポキシ硬化樹脂形成用組成物は、エポキシ樹脂及び潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤を混合することにより製造することができるが、十分な混合状態が形成されるよう、通常、室温～100℃程度に加熱して混合する。エポキシ硬化樹脂の製造においては、このときの温度での一液安定性が重要となる。

[0042] 本発明の組成物には、上記の成分以外にも所望の特性を付与する目的で以下の成分を追加することができる。

(1) エポキシ樹脂用硬化触媒（硬化剤としての機能を有する場合もある）

本発明の組成物には、上記の硬化触媒以外に、公知の硬化触媒を併用できる。

例えば、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン、1, 8

ージアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン等の環状アミジン化合物；無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸等の酸無水物；1, 4-ベンゾキノ、2, 5-トルキノ、1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルベンゾキノ、2, 6-ジメチルベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノ、フェニル-1, 4-ベンゾキノ等のキノ化合物；トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の第三級アミン化合物；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、m-キシレンジアミン等の芳香族アミン化合物；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（p-トリル）ホスフィン等の有機ホスフィン化合物；等が挙げられる。

[0043] （2）硬化剤

さらにエポキシ樹脂を硬化させるための公知の硬化剤を使用できる。例えば、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1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する化合物；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等の多価フェノール樹脂；等が挙げられる。

[0044] （3）フィラー

また、粘度や硬化物の物性を制御するためにフィラーを配合してもよい。

フィラーとしては、絶縁性無機フィラーやウイスキー、樹脂フィラーを使用できる。絶縁性無機フィラーとしては、例えば、ガラス、シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック、マイカ、窒化ホウ素等が挙げられる。ウイスキーとしてはホウ酸アルミニウム、チタン酸アルミニウム、酸化亜鉛、珪酸カルシウム、硫酸マグネシウム、窒化ホウ素等が挙げられる。樹脂フィラーとしては、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。

その他にも、金、銀、銅、ニッケル、ハンダ等の金属粒子、及びカーボン等の導電フィラーも電子部品の接合用接着剤を構成する場合に使用できる。

[0045] (4) その他の添加剤

また、本発明の目的とする所望の特性を阻害しない範囲で、離型剤、レベリング剤、シランカップリング剤、難燃剤、酸化防止剤、着色剤、シリコーン系可撓剤、イオントラップ剤等の公知の添加剤を配合できる。

[0046] [エポキシ硬化樹脂]

本発明のエポキシ硬化樹脂の製造方法としては、上記エポキシ硬化樹脂形成用組成物を加熱処理して硬化させる方法であれば特に制限されるものではなく、加熱処理の加熱温度及び昇温速度は、適宜選択することができる。

[0047] [使用用途]

本発明の潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤は、潜在性に優れたエポキシ樹脂硬化触媒又は硬化剤である。これを含有するエポキシ硬化樹脂形成用組成物は、一液安定性に優れるため、室温近辺で保管した場合は長期安定であり、硬化に際しては100℃以上で加熱することで速やかに硬化させることができる。

本発明のエポキシ硬化樹脂形成用組成物の使用用途としては、特に制限されるものではなく、例えば、アンダーフィル、熱硬化性プリプレグ、注型材料、構造用接着剤、粉体塗料等を挙げることができる。特に、電材関連について、プリント基板用プリプレグ、半導体・電子部品用封止材、電子部品用接着剤、導電性接着剤、レジストインク、絶縁材料、繊維強化複合材料等

を挙げることができる。

実施例

[0048] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

[0049] 実施例で用いた各種試薬は、特に記載のない限り市販品を使用した。

^1H -NMR測定はJNM-AL400 (400MHz) またはJNM-EC500 (500MHz) (日本電子社製) を使用し、テトラメチルシランを標準物質として測定した。

略号の意味を以下に示す。

s : シングレット

t : トリプレット

q u i n : クインテット

s e p : セプテット

m : マルチプレット

b r : ブロード

DMSO-d6 : 重ジメチルスルホキシド

CD3OD : 重メタノール

[0050] 1 イミダゾール化合物の合成

[実施例1]

6, 6' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene)bis(2, 4-dimethylphenol) の合成

ナスフラスコに1H-imidazole-4-carbaldehyde (0.96g, 10.0mmol) と2, 4-dimethylphenol (2.44g, 20.0mmol) を加えた後、酢酸 (15ml) を加え室温で15分間攪拌した。その後、反応容器を冷却し、硫酸/酢酸混合液 (10ml, v/v = 1/3) を滴下しながら加えた後、室温で4時間の攪拌を行った。反応終了後、反応容器を0℃まで冷却し、水を加え反応液を希釈し、10M NaOH水溶液にてpH=7まで中和した。その後、酢酸エ

チルで抽出を行い、抽出した有機層を $\text{sat. NaHCO}_3 \text{ aq.}$ 及び brine で洗浄し、続いて MgSO_4 を用いて脱水することで疎生成物を得た。その後、晶析により粗成生物を精製し、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールA」と言うことがある。）を収率64%（2.07g）で得た。生成物の $^1\text{H-NMR}$ 測定を以下に示した。

（ $^1\text{H-NMR}$ 測定）

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 2.09 (s, 6H), 2.11 (s, 6H), 5.69 (s, 1H), 6.68-6.88 (m, 5H), 7.74 (s, 1H)

[0051] [実施例2]

4, 4' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(2, 6-dimethylphenol) の合成

実施例1について、使用する原料を2, 4-dimethylphenol から2, 6-dimethylphenol (2.44g, 20.0mmol) へと変更した以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールB」と言うことがある。）を収率31%（1.01g）で得た。生成物の $^1\text{H-NMR}$ 測定を以下に示した。

（ $^1\text{H-NMR}$ 測定）

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ 2.14 (s, 12H), 5.11 (s, 1H), 6.41 (s, 1H), 6.67 (s, 4H), 7.56 (s, 1H)

[0052] [実施例3]

6, 6' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(2, 4-di-tert-butylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールC」と言うことがある。）を収率88%（8.64g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeの使用量を（1.92g, 20.0mmol）へと変更した。2, 4-dimethylphenol から2, 4-di-tert-butylphenol (8.

25 g, 40.0 mmol) へと変更した。酢酸の使用量を30 ml へと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20 ml へと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 1.18 (s, 18H), 1.37 (s, 18H), 5.86 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 7.06 (s, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.80 (s, 1H), 10.17 (s, 2H), 12.18 (s, 1H)

[0053] [実施例4]

6, 6' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(2-(tert-butyl)-4-methylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールD」と言うことがある。）を収率69%（5.69 g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeの使用量を（1.92 g, 20.0 mmol）へと変更した。2, 4-dimethylphenol から2-(tert-butyl)-4-methylphenol（6.57 g, 40.0 mmol）へと変更した。酢酸の使用量を30 ml へと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20 ml へと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 1.31 (s, 18H), 2.12 (s, 6H), 5.73 (s, 1H), 6.84 (s, 2H), 6.98 (s, 3H), 7.78 (s, 1H), 9.76 (s, 2H), 12.15 (s, 1H)

[0054] [実施例5]

6, 6' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(4-(tert-butyl)-2-methylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールE」と言うことがある。）を収率88%（7.16g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeの使用量を（1.92g, 20.0mmol）へと変更した。2,4-dimethylphenolから4-(tert-butyl)-2-methylphenol（6.57g, 40.0mmol）へと変更した。酢酸の使用量を30mlへと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20mlへと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 1.17 (s, 18H), 2.13 (s, 6H), 5.78 (s, 1H), 6.88-6.91 (brs, 3H), 7.25 (s, 2H), 7.80 (s, 1H), 9.97 (s, 2H), 12.11 (s, 1H)

[0055] [実施例6]

6,6' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(2-chloro-4-methylphenol) の合成

アセトニトリル（10ml）を加えたナスフラスコに1H-imidazole-4-carbaldehyde（0.96g, 10.0mmol）、2-chloro-4-methylphenol（2.85g, 20.0mmol）を添加し、内温を冷却した。その後トリフルオロメタンスルホン酸（8.8ml）を滴下し、室温で4時間の攪拌を行った。反応終了後、内温を0℃に冷却し、水を加え反応液を希釈し、10M NaOH水溶液にてpH=7まで中和した。その後、酢酸エチルで抽出を行い、抽出した有機層を水及び飽和食塩水で洗浄し、MgSO₄を用いて脱水することで粗生成物を得た。得られた粗生成物は晶析にて精製し、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールF」と言うことがある。）を収率55%（1.96g）で得た。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(^1H -NMR測定)

^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ 2.15 (s, 6H), 6.10 (s, 1H), 6.53 (s, 1H), 6.61 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 7.82 (s, 1H)

[0056] [実施例7]

6, 6' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(4-chloro-2-methylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールG」と言うことがある。）を収率67%（4.87g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeの使用量を（1.92g, 20.0mmol）へと変更した。2, 4-dimethylphenolから4-chloro-2-methylphenol（5.70g, 40.0mmol）へと変更した。酢酸の使用量を30mlへと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20mlへと変更した。

生成物の ^1H -NMR測定を以下に示した。

(^1H -NMR測定)

^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 2.12 (s, 6H), 5.73 (s, 1H), 6.93-7.25 (br s, 5H), 7.82 (s, 1H), 10.18 (s, 2H), 12.24(s, 1H)

[0057] [実施例8]

6, 6' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(2, 4-diisopropylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールH」と言うことがある。）を収率56%（1.22g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeの使用量を（0.48g, 5.0mmol）へと変更した。2, 4-dimethylphenolから2, 4-diisopropylphenol（1.87g, 10.0mmol）へと変更した。酢酸の使用量を7.5mlへと変更し

た。硫酸／酢酸混合液の使用量を 5 ml へと変更した。

生成物の $^1\text{H-NMR}$ 測定を以下に示した。

($^1\text{H-NMR}$ 測定)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ 1.09-1.40 (m, 24H), 2.70 (sep, 2H), 3.27 (sep, 2H), 5.77 (s, 1H), 6.83 (s, 2H), 6.96 (s, 1H), 7.11 (s, 2H), 7.80 (s, 1H), 10.11 (s, 2H), 12.17 (s, 1H)

[0058] [実施例 9]

4, 4' - ((1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(2, 6-di-tert-butylphenol) の合成

実施例 1 について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾール I」と言うことがある。）を収率 77% (7.61 g) で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehyde の使用量を (1.92 g, 20.0 mmol) へと変更した。2, 4-dimethylphenol から 2, 6-di-tert-butylphenol (8.25 g, 40.0 mmol) へと変更した。酢酸の使用量を 30 ml へと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を 20 ml へと変更した。

生成物の $^1\text{H-NMR}$ 測定を以下に示した。

($^1\text{H-NMR}$ 測定)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD $_3$ OD) δ 1.36 (s, 36H), 5.19 (s, 1H), 6.36 (s, 1H), 6.97 (s, 4H), 7.55 (s, 1H)

[0059] [実施例 10]

6, 6' - ((2-butyl-1H-imidazol-4-yl)methylene) bis(2, 4-di-tert-butylphenol) の合成

実施例 1 について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾール J」と言うことがある。）を収率 83% (9.08 g) で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeから2-butyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde (3.04 g, 20.0 mmol) へと変更した。2,4-dimethylphenolから2,4-di-tert-butylphenol (8.25 g, 40.0 mmol) へと変更した。酢酸の使用量を30 ml へと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20 ml へと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 0.87 (t, 3H), 1.18 (s, 18H), 1.29-1.39 (brs, 20H), 1.62 (quin, 2H), 2.61 (t, 2H), 5.76 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 7.06 (s, 2H), 7.31 (s, 2H), 10.32 (s, 2H), 11.82 (s, 1H)

[0060] [実施例11]

6,6' - ((2-butyl-1H-imidazol-4-yl) methylene) bis (2,4-dimethylphenol) の合成
実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールK」と言うことがある。）を収率67% (5.07 g) で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeから2-butyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde (3.04 g, 20.0 mmol) へと変更した。2,4-dimethylphenolの使用量を(4.89 g, 40.0 mmol) へと変更した。酢酸の使用量を30 ml へと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20 ml へと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 0.90 (t, 3H), 1.33 (m, 2H), 1.63 (m, 3H), 2.09 (s, 12H), 2.63 (t, 2H), 5.54 (s, 1H), 6.69 (s, 2H), 6.79 (s, 1H), 6.97 (s, 2H), 10.11 (s, 2H), 11.80 (s, 1H)

[0061] [実施例 1 2]

4, 4' - ((5-methyl-1H-imidazol-4-yl) methylene) bis (2, 6-dimethylphenol) の合成

実施例 1 について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾール L」と言うことがある。）を収率 80% (5.36 g) で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehyde から 5-methyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde (2.20 g, 20.0 mmol) へと変更した。2, 4-dimethylphenol から 2, 6-dimethylphenol (4.89 g, 40.0 mmol) へと変更した。酢酸の使用量を 30 ml へと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を 20 ml へと変更した。

生成物の $^1\text{H-NMR}$ 測定を以下に示した。

($^1\text{H-NMR}$ 測定)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ 2.00 (s, 3H), 2.07 (s, 12H), 5.04 (s, 1H), 6.73 (s, 4H), 7.38 (s, 1H), 7.95 (s, 2H), 11.52 (s, 2H)

[0062] [実施例 1 3]

6, 6' - ((5-methyl-1H-imidazol-4-yl) methylene) bis (2, 4-dimethylphenol) の合成

実施例 1 について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾール M」と言うことがある。）を収率 80% (5.36 g) で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehyde から 5-methyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde (2.20 g, 20.0 mmol) へと変更した。2, 4-dimethylphenol の使用量を (4.89 g, 40.0 mmol) へと変更した。酢

酸の使用量を30mlへと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20mlへと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 2.08 (s, 12H), 2.20 (s, 3H), 5.52 (s, 1H), 6.69 (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 7.67 (s, 1H), 10.25 (s, 2H), 12.06 (s, 1H)

[0063] [実施例14]

4, 4' - ((5-methyl-1H-imidazol-4-yl) methylene) bis (2, 6-di-tert-butylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールN」と言うことがある。）を収率44%（4.44g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeから5-methyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde（2.20g, 20.0mmol）へと変更した。2, 4-dimethylphenolから2, 6-di-tert-butylphenol（8.25g, 40.0mmol）へと変更した。酢酸の使用量を30mlへと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20mlへと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 1.31 (s, 36H), 1.99 (s, 3H), 5.11 (s, 1H), 6.70 (s, 2H), 6.96-7.20 (brs, 4H), 7.38 (s, 1H), 11.52 (s, 1H)

[0064] [実施例15]

6, 6' - ((5-methyl-1H-imidazol-4-yl) methylene) bis (2, 4-di-tert-butylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールO」と言うことがある。）を収率83%（8.38g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeから5-methyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde（2.20g, 20.0mmol）へと変更した。2,4-dimethylphenolから2,4-di-tert-butylphenol（8.25g, 40.0mmol）へと変更した。酢酸の使用量を30mlへと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20mlへと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 1.19 (s, 18H), 1.35 (s, 18H), 2.31 (s, 3H), 5.63 (s, 1H), 7.01 (s, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.68 (s, 1H), 10.27 (s, 2H), 12.07 (s, 1H)

[0065] [実施例16]

6,6' - ((5-methyl-1H-imidazol-4-yl) methylene) bis (2-(tert-butyl)-4-methylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールP」と言うことがある。）を収率71%（5.97g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeから5-methyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde（2.20g, 20.0mmol）へと変更した。2,4-dimethylphenolから2-(tert-butyl)-4-methylphenol（6.57g, 40.0mmol）へと変更した。酢酸の使用量を30mlへと変更した。硫酸／酢酸混合液の使用量を20mlへと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 1.32 (s, 18H), 2.12 (s, 6H), 2.26 (s, 3H), 5.53 (s, 1H), 6.82 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 7.67 (s, 1H), 9.86 (s, 2H), 12.07 (s, 1H)

[0066] [実施例17]

6, 6' - ((1-methyl-1H-imidazol-2-yl) methylene) bis (2, 4-dimethylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールQ」と言うことがある。）を収率32%（1.08g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeから1-methyl-1H-imidazole-2-carbaldehyde（1.10g, 10.0mmol）へと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 2.10 (s, 12H), 3.63 (s, 3H), 5.79 (s, 1H), 6.76 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.86 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 9.98 (s, 2H)

[0067] [実施例18]

6, 6' - ((1H-imidazol-2-yl) methylene) bis (2, 4-dimethylphenol) の合成

実施例1について、用いた原料を以下のように変更する以外は同様に操作を行い、目的化合物（以下、「本発明イミダゾールR」と言うことがある。）を収率38%（1.32g）で得た。

1H-imidazole-4-carbaldehydeから1H-imidazole-2-carbaldehyde（1.92g, 20.0mmol）へと変更した。

生成物の¹H-NMR測定を以下に示した。

(¹H-NMR測定)

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 2.13 (s, 6H), 2.16 (s, 6H), 6.01 (s, 1H), 6.64 (s, 2H), 6.78 (s, 2H), 6.92 (s, 2H)

[0068] [比較例1]

(2-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾールの合成)

ナスフラスコにサリシルアルデヒド (17.6 g, 0.14 mol)、グリオキサール (40%水溶液, 17.4 g, 0.21 mol) を加えた後、溶媒としてメタノール/H₂O (1/1, v/v, 400 ml) を加えた。その後、酢酸アンモニウム (64.8 g, 0.84 mol) を加え室温で2時間の攪拌を行った。反応完了後、溶媒を留去し、酢酸エチルで抽出した。抽出した有機層は sat. NaHCO₃ aq, brine にて洗浄し、MgSO₄ を用いて脱水することで粗生物を得た。その後カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、目的化合物 (以下、「比較イミダゾール1」と言うことがある。) を収率31% (5.9 g) で得た。生成物の¹H-NMR結果は文献値と良い一致を示した。

[0069] 2 エポキシ硬化樹脂形成用組成物の調製

[実施例19]

エポキシ樹脂 (商品名: エポトート (登録商標) YD-128、東邦化成 (株) 製) 5 g に対して、本発明イミダゾールA-Rを0.5 g (10 phr、0.9-1.6 mmol 相当) となるように添加した。続いて、25°Cで10分間混練を行い、エポキシ硬化樹脂形成用組成物A-Rを得た。

表1には本発明イミダゾールA-Rのそれぞれの分子量とエポキシ樹脂への添加量 (重量とモル換算値)、得られたエポキシ硬化樹脂形成用組成物の名称を記した。

[0070] [比較例2]

エポキシ樹脂 (商品名: エポトート (登録商標) YD-128、東邦化成 (株) 製) 5 g に対して、比較イミダゾール1または、比較イミダゾール2

を0.2g(4phr、1.25-2.43mmol相当)となるように添加した。続いて、25℃で10分間混練することで、比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物1および2を得た。

表1には比較イミダゾール1および比較イミダゾール2の分子量とエポキシ樹脂への添加量(重量とモル換算値)、得られたエポキシ硬化樹脂形成用組成物の名称を記した。

[0071] [表1]

表1. 各イミダゾールの分子量とエポキシ樹脂への添加量(重量とモル換算値)、得られたエポキシ硬化樹脂形成用組成物の名称

イミダゾール	分子量	添加量 重量換算[g]	添加量 モル換算[mmol]	エポキシ硬化樹脂形成用組成物の名称
イミダゾールA	322.41	0.5	1.55	エポキシ硬化樹脂形成用組成物A
イミダゾールB	322.41	0.5	1.55	エポキシ硬化樹脂形成用組成物B
イミダゾールC	490.73	0.5	1.02	エポキシ硬化樹脂形成用組成物C
イミダゾールD	406.57	0.5	1.23	エポキシ硬化樹脂形成用組成物D
イミダゾールE	406.57	0.5	1.23	エポキシ硬化樹脂形成用組成物E
イミダゾールF	363.24	0.5	1.38	エポキシ硬化樹脂形成用組成物F
イミダゾールG	363.24	0.5	1.38	エポキシ硬化樹脂形成用組成物G
イミダゾールH	434.62	0.5	1.15	エポキシ硬化樹脂形成用組成物H
イミダゾールI	490.73	0.5	1.02	エポキシ硬化樹脂形成用組成物I
イミダゾールJ	546.84	0.5	0.91	エポキシ硬化樹脂形成用組成物J
イミダゾールK	378.52	0.5	1.32	エポキシ硬化樹脂形成用組成物K
イミダゾールL	336.44	0.5	1.49	エポキシ硬化樹脂形成用組成物L
イミダゾールM	336.44	0.5	1.49	エポキシ硬化樹脂形成用組成物M
イミダゾールN	504.76	0.5	0.99	エポキシ硬化樹脂形成用組成物N
イミダゾールO	504.76	0.5	0.99	エポキシ硬化樹脂形成用組成物O
イミダゾールP	420.60	0.5	1.19	エポキシ硬化樹脂形成用組成物P
イミダゾールQ	322.41	0.5	1.55	エポキシ硬化樹脂形成用組成物Q
イミダゾールR	336.44	0.5	1.49	エポキシ硬化樹脂形成用組成物R
比較イミダゾール1	160.18	0.2	1.25	比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物1
比較イミダゾール2	82.11	0.2	2.43	比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物2

[0072] 3 イミダゾール化合物の硬化性評価

以下に本発明イミダゾール化合物および比較イミダゾール化合物の硬化特性と一液安定性を試験した。比較イミダゾール化合物には、比較例1で合成した比較イミダゾール1および本発明イミダゾール化合物の側鎖ビスフェノールを除去した4MZ(比較イミダゾール2)を用いた。

[0073] (エポキシ硬化樹脂形成用組成物 A-R の硬化性試験)

DSC測定装置(DSC1、メトラ・トレド社製)を用い、アルミ容器内に約8~10mgになるようエポキシ硬化樹脂形成用組成物A-Rを量りとり、窒素パージ下(窒素の流速:50mL/min)、30℃から250℃まで昇温(昇温速度:10K/min)し、エポキシ硬化樹脂形成用組成物A-Rの硬化開始温度(DSCカーブでのオンセット温度)を測定した。測定結果を表2に示した。

[0074] (比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物1の硬化特性試験)

エポキシ硬化樹脂形成用組成物A-Rを比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物1に変更した以外はエポキシ硬化樹脂形成用組成物A-Rと同様に行い、硬化開始温度を測定した。測定結果を表2に示した。

[0075] (エポキシ硬化樹脂形成用組成物 A-R の一液安定性試験)

レオメーター(アントンパール社製)を用い、80℃中でのエポキシ硬化樹脂形成用組成物A-Rの増粘抑制時間を調査した。測定結果を表3に示した。

[0076] (比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物2の一液安定性試験)

エポキシ硬化樹脂形成用組成物A-Rを比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物2に変更した以外はエポキシ硬化樹脂形成用組成物A-Rと同様に行い、増粘抑制時間を調査した。測定結果を表3に示した。

[0077]

[表2]

表 2. エポキシ硬化樹脂形成用組成物の硬化開始温度

エポキシ硬化樹脂形成用組成物	硬化開始温度[℃]
エポキシ硬化樹脂形成用組成物A	134
エポキシ硬化樹脂形成用組成物B	121
エポキシ硬化樹脂形成用組成物C	146
エポキシ硬化樹脂形成用組成物D	144
エポキシ硬化樹脂形成用組成物E	148
エポキシ硬化樹脂形成用組成物F	148
エポキシ硬化樹脂形成用組成物G	140
エポキシ硬化樹脂形成用組成物H	138
エポキシ硬化樹脂形成用組成物I	139
エポキシ硬化樹脂形成用組成物J	158
エポキシ硬化樹脂形成用組成物K	143
エポキシ硬化樹脂形成用組成物L	125
エポキシ硬化樹脂形成用組成物M	145
エポキシ硬化樹脂形成用組成物N	140
エポキシ硬化樹脂形成用組成物O	151
エポキシ硬化樹脂形成用組成物P	166
エポキシ硬化樹脂形成用組成物Q	148
エポキシ硬化樹脂形成用組成物R	154
比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物1	155

[0078]

[表3]

表 3. エポキシ硬化樹脂形成用組成物の増粘抑制時間

エポキシ硬化樹脂形成用組成物	増粘抑制時間【分】
エポキシ硬化樹脂形成用組成物A	100
エポキシ硬化樹脂形成用組成物B	46
エポキシ硬化樹脂形成用組成物C	150
エポキシ硬化樹脂形成用組成物D	100
エポキシ硬化樹脂形成用組成物E	150
エポキシ硬化樹脂形成用組成物F	173
エポキシ硬化樹脂形成用組成物G	63
エポキシ硬化樹脂形成用組成物H	79
エポキシ硬化樹脂形成用組成物I	153
エポキシ硬化樹脂形成用組成物J	354
エポキシ硬化樹脂形成用組成物K	157
エポキシ硬化樹脂形成用組成物L	65
エポキシ硬化樹脂形成用組成物M	135
エポキシ硬化樹脂形成用組成物N	89
エポキシ硬化樹脂形成用組成物O	214
エポキシ硬化樹脂形成用組成物P	458
エポキシ硬化樹脂形成用組成物Q	138
エポキシ硬化樹脂形成用組成物R	311
比較用エポキシ硬化樹脂形成用組成物2	14

[0079] 表 2 では、本発明イミダゾール類と比較イミダゾール 1 をそれぞれ使用したエポキシ硬化樹脂形成用組成物の硬化開始温度を比較した。

本発明イミダゾールを使用したエポキシ硬化樹脂形成用組成物の硬化開始温度は、比較イミダゾール 1 を使用したエポキシ硬化樹脂形成用組成物と同等ないしはより低温である。比較イミダゾール 1 を使用したエポキシ硬化樹脂形成用組成物はもともと硬化開始温度が低いため、低温域での硬化性に優れることを確認した。

表 3 では、エポキシ樹脂への一液安定性について、80℃中での増粘抑制

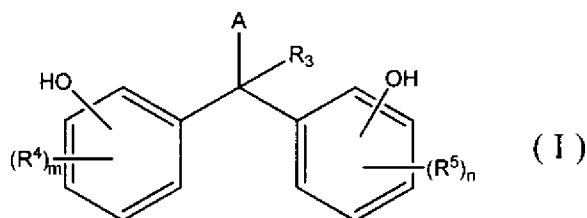
時間を調査し、本発明イミダゾールの側鎖ビスフェノールを除去した比較イミダゾール2（4メチルイミダゾール）と比較した。本発明イミダゾールを使用したエポキシ硬化樹脂形成用組成物は増粘抑制時間が長時間化し、潜在性に優れていることを確認した。

以上より、本発明のイミダゾールを使用したエポキシ硬化樹脂形成用組成物は80℃以下の低温域では高い一液安定性を示す一方で、120℃以上の温度で急速に硬化反応を進行させることが出来る。従ってプリプレグなどの幅広い用途において、温度選択的な硬化性が求められる場合に本発明のイミダゾールは有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記の式 (I) で表されるイミダゾール化合物からなる潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤。

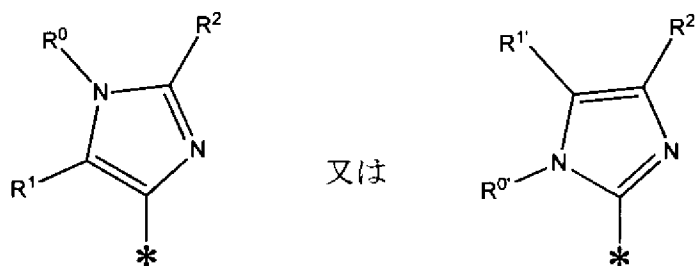
[化1]



[式 (I) 中、

A は次式

[化2]



(式中、 R^0 、 $R^{0'}$ 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 及び $R^{2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲノ基、無置換若しくは置換基を有する C 1 ～ 6 アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有する C 1 ～ 6 アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。* は結合位置を表す) で表される基を表す。

R^3 は、水素原子又は置換基を有していてもよい C 1 ～ 6 アルキル基を表す。

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ハロゲノ基、無置換若しくは置換基を有する C 1 ～ 6 アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有する C 1 ～ 6 アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。

m 及び n は、それぞれ独立に、0 ～ 4 のいずれかの整数を表す。]

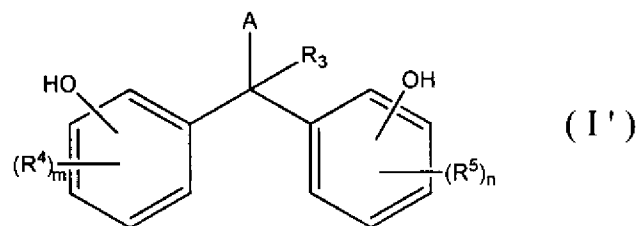
[請求項2] 請求項1に記載の潜在性エポキシ硬化触媒又は硬化剤と、エポキシ樹脂とを含有するエポキシ硬化樹脂形成用組成物。

[請求項3] 請求項2に記載のエポキシ硬化樹脂形成用組成物を加熱処理することにより硬化して、エポキシ硬化樹脂を製造する方法。

[請求項4] 請求項2に記載のエポキシ硬化樹脂形成用組成物を加熱処理することにより硬化して得られたエポキシ硬化樹脂。

[請求項5] 式(1')で表される化合物。

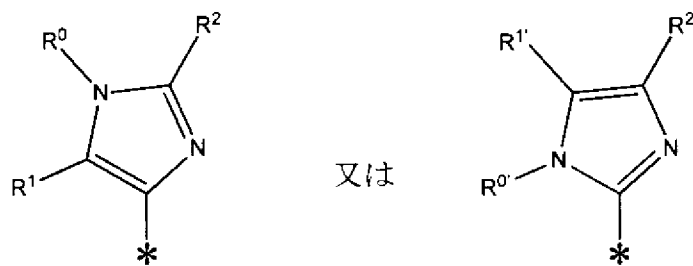
[化3]



〈式(1')中、

Aは次式

[化4]



(式中、 R^0 、 $R^{0'}$ 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 及び $R^{2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン基、無置換若しくは置換基を有するC1～6アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有するC1～6アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。*は結合位置を表す)で表される基を表す。

R^3 は、水素原子又は置換基を有していてもよいC1～6アルキル基を表す。

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ハロゲノ基、無置換若しくは置換基を有する C 1 ～ 6 アルキル基、水酸基、無置換若しくは置換基を有する C 1 ～ 6 アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。

m 及び n は、それぞれ独立に、0 ～ 4 のいずれかの整数を表す。

ただし、6, 6' - [(1 H-イミダゾール-4-イル) メチレン] ビス (2, 4-ジメチルフェノール) 及び 4, 4' - [(5-メチル-1 H-イミダゾール-4-イル) メチレン] ビス (2, 6-ジメチルフェノール) を除く

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/68 (2006.01)i, C08G59/50 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G59/68, C08G59/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 59-67273 A (FARMATIS S.R.L) 16 April 1984, claims, column 12, example 2 & US 4476138 A1, claims, column 3, example 2 & EP 103100 A1	5 1-4
A	JP 2003-315954 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 06 November 2003, claims, paragraphs [0123]-[0127] (Family: none)	1-5
A	NATH, B. et al., "An Imidazole-Based Bisphenol 2- ((2-Hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) (imidazol-4-yl) methyl)-4,6-dimethylphenol:A Versatile Host for Anions", Crystal Growth & Design, vol. 12/issue 3, 06 February 2012, 1671-1682	1-5
A	NATH, B. et al., "Polymorphism and porosity in 4-[(4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) (5-methyl-1H-imidazol-4-yl) methyl]-2, 6-dimethylphenol, CrystEngComm, vol. 15/issue 31, 2013, 6249-6258	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 May 2018 (14.05.2018)

Date of mailing of the international search report
29 May 2018 (29.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/68(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/68, C08G59/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 59-67273 A（フーマチス・エス・アール・エル）1984.04.16, 特許請求の範囲、第12欄実施例2 & US 4476138 A1 Claims, Column3 EXAMPLE2 & EP 103100 A1	5 1-4
A	JP 2003-315954 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2003.11.06, 特許請求の範囲、[0123]-[0127]（ファミリーなし）	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.05.2018

国際調査報告の発送日

29.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

尾立 信広

4 J

8380

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Nath, B. et al., An Imidazole-Based Bisphenol 2-((2-Hydroxy-3,5-dimethylphenyl)(imidazol-4-yl)methyl)-4,6- dimethylphenol: A Versatile Host for Anions, Crystal Growth & Design, Vol.12/Issue3, 2012.02.06, 1671-1682	1-5
A	Nath, B. et al., Polymorphism and porosity in 4-[(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)(5-methyl-1H-imidazol-4-yl) methyl]-2,6-dimethylphenol, CrystEngComm, Vol.15/Issue31, 2013, 6249-6258	1-5