

(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
2015 年 5 月 14 日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/068660 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 233/60 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079123
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 31 日(31.10.2014)
- (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 2013-229793 2013 年 11 月 5 日(05.11.2013) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社(THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 工藤 健二(KUDO Kenji); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 有光 晃二(ARIMITSU Koji); 〒2788510 千葉県野田市山崎 2 6 4 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

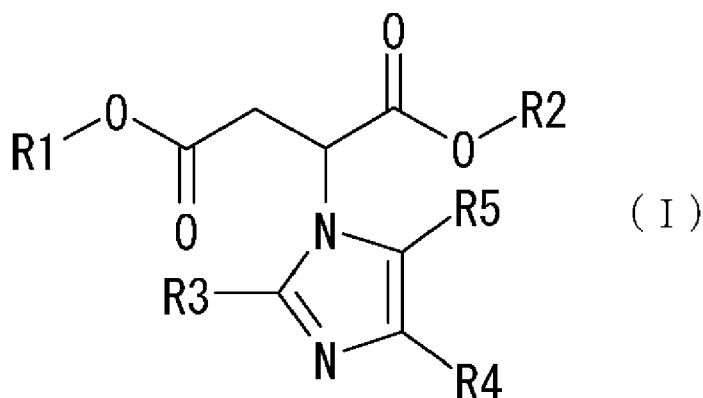
虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: NOVEL IMIDAZOLE COMPOUND

(54) 発明の名称: 新規イミダゾール系化合物



(57) Abstract: The present invention provides a novel imidazole compound having excellent storage stability and good curability even when used as a one pack-type curing agent, and useful as an easy-to-handle curing agent. This imidazole compound is shown by general formula (I). [In the formula, R1 and R2 are each independently an alkyl group having 4-20 carbon atoms, R3-R5 are each independently any one atom or group selected from the group comprising a hydrogen atom, an alkyl group having 1-17 carbon atoms, an aryl group having 6-17 carbon atoms, and a heteroaryl group having 3-15 carbon atoms containing at least one hetero atom. However, compounds in which R1 and R2 are both butyl groups and R3-R5 are all hydrogen atoms are excluded.]

(57) 要約: 本発明は、一液型硬化剤として使用した場合においても優れた保存安定性と良好な硬化性を有し、更には、取り扱いが簡便な硬化剤として有用な新規イミダゾール系化合物を提供する。本発明のイミダゾール系化合物は、下記一般式 (I) で示される。〔式中、R1 及び R2 はそれぞれ独立して炭素数 4 ~ 20 のアルキル基であり、R3 ~ R5 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 17 のアルキル基、炭素数 6 ~ 17 のアリール基、及びヘテロ原子を少なくとも 1 つ含む炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基からなる群から選択されるいずれか 1 つの原子又は基である。ただし、R1 及び R2 がいずれもブチル基であり、R3 ~ R5 がいずれも水素原子である化合物を除く。〕

WO 2015/068660 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：新規イミダゾール系化合物

技術分野

[0001] 本発明は、例えばアニオン硬化性化合物用硬化剤として有用な新規イミダゾール系化合物に関するものである。

背景技術

[0002] エポキシ化合物やエピスルフィド化合物などのアニオン硬化性化合物を硬化させるための硬化剤として、イミダゾール系化合物からなるアニオン硬化性化合物用硬化剤（以下、イミダゾール系硬化剤とも言う。）が利用されている。しかし、液状のイミダゾール系硬化剤は、一液型硬化剤として使用した場合に、顕著に保存安定性が低いという問題がある。

[0003] イミダゾール系硬化剤の保存安定性の改良策として、エポキシイミダゾールアダクトタイプの硬化剤を利用することが知られている（例えば、特許文献1を参照）。しかし、この硬化剤は、常温において粉末状であるため、「煩雑な混合作業を要する」、「分散安定性に問題がある」、「基材の細部に硬化剤が行き届かず、硬化不良を起こす」といった問題があった。

[0004] 一方、硬化性と保存安定性を両立させたアニオン発生型硬化剤として、水分により硬化活性種として一級アミンが発生するケチミンタイプの潜在性硬化剤が知られている（例えば、特許文献2を参照）。しかし、この硬化剤に潜在性を持たせるメカニズムでは一級アミンしか発生させることができず、一級アミンを持たないイミダゾール系硬化剤にはこのメカニズムを応用することができない。また、この硬化剤は硬化時にアウトガスが発生してしまうという問題もある。

したがって、一液型硬化剤として使用した場合においても優れた保存安定性と良好な硬化性を有する硬化剤として有用な新規イミダゾール系化合物の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2000-1526号公報

特許文献2：日本国特開2002-249544号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、例えば、一液型硬化剤として使用した場合においても優れた保存安定性と良好な硬化性を有し、更には、取り扱いが簡便な硬化剤として有用な新規イミダゾール系化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意工夫の結果、イミダゾール骨格の1位が所定の保護基で保護された新規イミダゾール系化合物が上記課題を解決することを見出した。

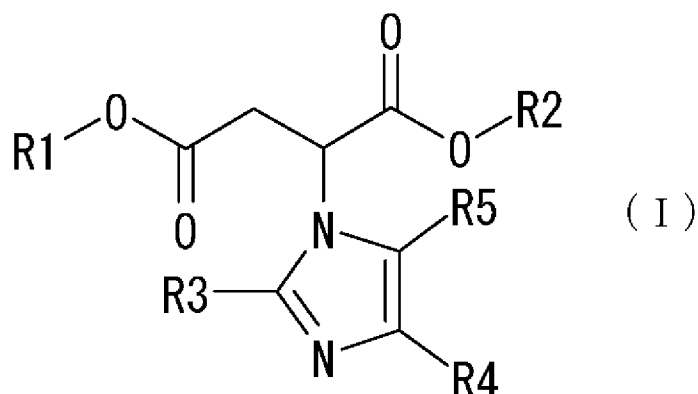
本発明のイミダゾール系化合物は、イミダゾール骨格の1位の結合が熱で容易に切断される構造とするため、熱により二重結合を形成しやすい基を保護基としてイミダゾール骨格の1位の窒素原子に結合させるという技術思想に基づいて設計したものである。

具体的には、本発明のイミダゾール系化合物の保護基は、イミダゾール骨格の1位から延びるエチル基に2つの電子求引性基を有する構造を持ち、常圧条件下、50℃未満では脱離し難く、50℃以上において脱離する機能を有する。

[0008] すなわち、本発明は、下記一般式(1)で示されるイミダゾール系化合物を提供するものである。

[0009]

[化1]



〔式中、R 1 及びR 2 はそれぞれ独立して炭素数4～20のアルキル基であり、R 3～R 5 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～17のアルキル基、炭素数6～17のアリール基、及びヘテロ原子を少なくとも1つ含む炭素数3～15のヘテロアリール基からなる群から選択されるいずれか1つの原子又は基である。ただし、R 1 及びR 2 がいずれもブチル基であり、R 3～R 5 がいずれも水素原子である化合物を除く。〕

発明の効果

[0010] 本発明のイミダゾール系化合物は、例えば、エポキシ化合物やエピスルフィド化合物などの熱硬化性化合物を硬化させるための硬化剤や硬化触媒、とりわけエポキシ樹脂やエピスルフィド樹脂などの熱硬化性樹脂を硬化させるための硬化剤や硬化触媒、ウレタン硬化触媒、ウレタン発泡用触媒、有機反応触媒、ポリマー反応触媒、医薬中間体、農薬中間体、防錆剤などとして有用である。本発明のイミダゾール系化合物を硬化剤や硬化触媒として用いた場合、本発明のイミダゾール系化合物は良好な硬化性を有する上、従来のイミダゾール系硬化剤や硬化触媒に比べ、保存安定性が高いので、一液型硬化剤として使用した場合においても保存安定性を向上させることが可能となる。更に、本発明のイミダゾール系化合物は、常態において通常、液体であるものが多く、溶解作業が不要であり、均一混合性にも優れるので、取り扱いが簡便である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、合成例1により得られた、2-イミダゾール-1-イルこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図2]図2は、合成例2により得られた、2-(2-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトルである。

[図3]図3は、合成例3により得られた、2-(2-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図4]図4は、合成例4により得られた、2-(2-ウンデシルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図5]図5は、合成例5により得られた、2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図6]図6は、合成例6により得られた、2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図7]図7は、合成例7により得られた、2-(2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトルである。

[図8]図8は、合成例8により得られた、2-(2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図9]図9は、合成例9により得られた、2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトルである。

[図10]図10は、合成例10により得られた、2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図11]図11は、合成例11により得られた、2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトルである。

ールー１－イル)こはく酸ビス(２－イソプロピル－５－メチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図12]図１２は、合成例１２により得られた、２－(４－メチル－２－フェニルイミダゾール－１－イル)こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトルである。

[図13]図１３は、合成例１３により得られた、２－(２－メチル－４－フェニルイミダゾール－１－イル)こはく酸ビス(２－エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

[図14]図１４は、合成例１４により得られた、２－(２，４－ジフェニルイミダゾール－１－イル)こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトルである。

[図15]図１５は、合成例１５により得られた、２－(２，４－ジフェニルイミダゾール－１－イル)こはく酸ビス(２－エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

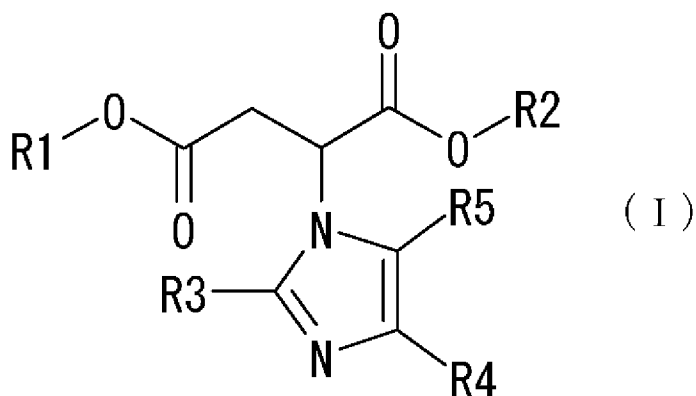
[図16]図１６は、合成例１６により得られた、２－(４，５－ジフェニルイミダゾール－１－イル)こはく酸ビス(２－エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

[0013] 本発明のイミダゾール系化合物は、下記一般式(Ⅰ)で示されるイミダゾール系化合物である。

[0014] [化2]



[0015] 式中、R₁ 及びR₂はそれぞれ独立して炭素数4～20のアルキル基である。

R₁ 及びR₂における炭素数4～20のアルキル基は、鎖状又は分岐状のアルキル基であり、例えば、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、2-イソプロピル-5-メチルヘキシル基、ウンデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基などが挙げられる。アルキル基の炭素数としては、好ましくは炭素数4～18、更に好ましくは4～15である。

上記アルキル基は置換基を有するものであってもよく、置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルコキシ基、エステル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタンルメチルオキシ基、アミノ基、スルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

なお、R₁ 及びR₂は、原料が入手し易い点、合成が容易かつ安価にできる点から、炭素数が同じアルキル基であることが好ましい。

[0016] R₃～R₅はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～17のアルキル基、炭素数6～17のアリール基、及びヘテロ原子を少なくとも1つ含む炭素数3～15のヘテロアリール基からなる群から選択されるいずれか1つの原子又は基である。

R₃～R₅における炭素数1～17のアルキル基は、鎖状又は分岐状のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、デシル基、ウンデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基などが挙げられる。アルキル基の炭素数としては、好ましくは炭素数1～16、更に好ましくは1～15である。

R₃～R₅における炭素数6～17のアリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-キシリル基

、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 4, 6-メシチル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2, 3-ジメトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、2, 3, 4-トリメトキシフェニル基、2, 4, 5-トリメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル基、2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル基、2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル基、2, 3-ジヒドロキシフェニル基、2, 4-ジヒドロキシフェニル基、2, 5-ジヒドロキシフェニル基、3, 4-ジヒドロキシフェニル基、3-フェノキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-ジエチルアミノフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、ナフチル基、1-ヒドロキシナフチル基、2-ヒドロキシナフチル基、1-ブロモナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。アリール基の炭素数としては、好ましくは炭素数6~16、更に好ましくは6~15である。

R3~R5におけるヘテロアリール基に少なくとも1つ含まれるヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられ、かかるヘテロ原子を少なくとも1つ含む炭素数3~15のヘテロアリール基としては、例えば、フラニル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、カルバゾリル基、インドリル基、ベンゾフラニル基、クロメニル基、イソクロメニル基が挙げられる。

上記炭素数1~17のアルキル基、炭素数6~17のアリール基、及びヘ

テロ原子を少なくとも1つ含む炭素数3～15のヘテロアリール基は置換基を有するものであってもよく、置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、スルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0017] 本発明のイミダゾール系化合物は、上記一般式(1)においてR₁及びR₂がいずれもブチル基であり、R₃～R₅がいずれも水素原子である化合物が除かれる。

[0018] 本発明のイミダゾール系化合物の具体的な化合物としては、例えば、2-イミダゾール-1-イルこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(4-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール-1-イルこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)イミダゾール-1-イルこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)イミダゾール-1-イルこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(3-メトキシフェニル)イミダゾール-1-イルこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(2-フルオロフェニル)イミダゾール-1-イルこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(3-フルオロフェニル)イミダゾール-1-イルこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)、2-(4-メチル-2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)、2-(2-ウンデシルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)、2-(2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)、2-(4-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール-1-イル)こ

はく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（２－ヒドロキシフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（２－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（２－ヒドロキシ－５－メトキシフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（３－メトキシフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（２－フルオロフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（３－フルオロフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（４，５－ジフェニルイミダゾールー１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（２，４－ジフェニルイミダゾールー１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（２－エチル－４－メチルイミダゾールー１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（２－メチルイミダゾールー１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（４－フェニルイミダゾールー１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（２－メチル－４－フェニルイミダゾールー１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－（４－フェニルイミダゾールー１－イル）こはく酸ジブチル、２－（４－（２－ヒドロキシフェニル）イミダゾールー１－イル）こはく酸ジブチル、２－（２－ヒドロキシフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ジブチル、２－（２－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ジブチル、２－（２－ヒドロキシ－５－メトキシフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ジブチル、２－（３－メトキシフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ジブチル、２－（２－フルオロフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ジブチル、２－（３－フルオロフェニル）イミダゾールー１－イルこはく酸ジブチル、２－（２－メチルイミダゾールー１－イル）こはく酸ジブチル、２－（２，４－ジフェニルイミダゾールー１－イル）こはく酸ジブチル、２－（２－フェニルイミダゾールー１－イル）こはく酸ジブチル、２－（４－メチル－２－フェニルイミダゾールー１－イル）こ

はく酸ジブチルなどが挙げられる。

本発明のイミダゾール系化合物については、公知の合成条件に準じて製造することができる。

[0019] 本発明のイミダゾール系化合物は、例えば、エポキシ化合物やエピスルフィド化合物などの熱硬化性化合物を硬化させるための硬化剤や硬化触媒、とりわけエポキシ樹脂やエピスルフィド樹脂などの熱硬化性樹脂を硬化させるための硬化剤や硬化触媒、ウレタン硬化触媒、ウレタン発泡用触媒、有機反応触媒、ポリマー反応触媒、医薬中間体、農薬中間体、防錆剤などとして有用である。

例示的に、本発明のイミダゾール系化合物をアニオン硬化性化合物用硬化剤として利用する場合について説明する。硬化対象であるアニオン硬化性化合物としては、例えば、エポキシ化合物又はエピスルフィド化合物が挙げられる。

なお、本発明において、アニオン硬化性化合物用硬化剤とは、硬化剤として働くもののみならず硬化促進剤（硬化助剤）として働くものも概念として含めるものである。

[0020] エポキシ化合物は、平均して一分子内に2個以上のエポキシ基を有するものである。代表的なエポキシ化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールE、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、p-アミノフェノール等のアミノフェノ

ール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂、4, 4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシサイド等が挙げられる。これらエポキシ化合物の1種または2種以上を混合したものをを用いることができる。

[0021] また、エピスルフィド化合物は、単官能エピスルフィド化合物、または一分子内に平均して2個以上のエピスルフィド基を有するものである。代表的なエピスルフィド化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールE、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA等のビスフェノール類をチオグリシジル化したビスフェノール型エピスルフィド樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールE、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA等のビスフェノール類の核水添化物をチオグリシジル化した水素化ビスフェノール型エピスルフィド樹脂、ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシ

アントラセン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をチオグリシジル化したエピスルフィド樹脂、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をチオグリシジル化したエピスルフィド樹脂、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をチオグリシジル化したエピスルフィド樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等をチオグリシジル化したノボラック型エピスルフィド樹脂、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをチオグリシジル化した脂肪族エーテル型エピスルフィド樹脂、p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をチオグリシジル化したエーテルエステル型エピスルフィド樹脂、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をチオグリシジル化したエステル型エピスルフィド樹脂、4, 4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のチオグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エピスルフィド樹脂、ジエチレントリアミンやトリエチレンテトラミン等のポリアルキレンポリアミンとアジピン酸等のジカルボン酸とのポリアミドポリアミンのチオグリシジル化物、3, 4-エピチオシクロヘキシルメチル-3', 4'-エピチオシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3, 4-エピチオシクロヘキシル)アジペート、1, 2-エピチオ-4-ビニルシクロヘキサン等の脂環式エピスルフィド、オルガノポリシロキサンとエピスルフィド樹脂やフェノールノボラック型エピスルフィド樹脂との反応で得られるシリコーン変性エピスルフィド樹脂、チオグリシジルメタクリレートや3, 4-エピチオシクロヘキシルメチルメタクリレート、プロピレンスルフィド、シクロヘキサンスルフィド等のエピスルフィド化合物及びその重合体、ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィドやビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)エタン、ビ

ス（５，６－エピチオー３－チオヘキサン）スルフィド等のエピスルフィド化合物等が挙げられる。これらエピスルフィド化合物の１種または２種以上を混合したものを用いることができる。

[0022] なお、上記エポキシ化合物と上記エピスルフィド化合物とを併用してもよい。

[0023] アニオン硬化性化合物用硬化剤としての本発明のイミダゾール系化合物は、アニオン硬化性化合物１００重量部に対して、通常０．１～５０重量部、好ましくは０．２～４５重量部、特に好ましくは０．３～４０重量部使用することができる。

[0024] なお、硬化性や保存安定性を調整する目的で、本発明のイミダゾール系化合物を複数併用することもできる。

[0025] アニオン硬化性化合物用硬化剤としての本発明のイミダゾール系化合物は、単独で用いることもできるし、アミン類、ポリアミン類、ヒドラジン類、酸無水物、ジシアンジアミド、オニウム塩類、ポリチオール類、フェノール類、ケチミン等の一般的に使用されている硬化剤と併用することもできる。また、公知ないし一般のアニオン硬化性化合物用硬化促進剤（硬化助剤）と併用することも可能である。また、本発明のイミダゾール系化合物は、上記公知一般の硬化剤と併用して、硬化性能を触媒的に促進させるために用いることができる。

[0026] 本発明のイミダゾール系化合物とアニオン硬化性化合物とを混合する方法としては、例えば、所定量のイミダゾール系化合物とアニオン硬化性化合物を含む硬化性組成物を、ロール混練機、ニーダー、ミキサーまたは押出機等を用いて混練する。次いで、かかる混練後の硬化性組成物を加熱することにより、アニオン硬化性化合物の硬化物を得ることができる。加熱条件としては、アニオン硬化性化合物の種類、硬化剤の種類、添加剤の種類、各成分の配合量などを考慮し、加熱温度、加熱時間を適宜選択することができる。

[0027] 本発明のイミダゾール系化合物をアニオン硬化性化合物用硬化剤として含有する硬化性組成物は保存安定性が高く、さらにその硬化物は、耐熱性や寸

法安定性、接着性等の特性が得られることから、例えば、導電性接着剤、リレー用接着剤、チップ部品用接着剤等の接着剤、接着シート、接着フィルム、半導体等の電子部材用液状封止剤、導電性ペースト、絶縁性ペースト、アンダーフィル材、プリプレグ、絶縁ワニス、含浸ワニス等の電子材料の構成部材や、塗料または印刷インキ、有機ELやLEDの封止用シール剤及び接着剤、カラーフィルター、有機EL等の光取出し層及び光取出しフィルム、ディスプレイ基板、フレキシブルディスプレイ基板、フレキシブルディスプレイ用フィルム、半導体装置、電子部品、層間絶縁膜、配線被覆膜、光回路、光回路部品、反射防止膜、ホログラム等の光学部材又は建築材料の構成部材として広く用いることができ、これにより、プリント基板、プリント配線板、リレー材料、半導体装置、自動車や航空機等の各種パーツ、印刷物、透明封止剤、カラーフィルター、ディスプレイ基板、ディスプレイ用フィルム、半導体装置、電子部品、層間絶縁膜、配線被覆膜、光回路、光回路部品、反射防止膜、ホログラムなどの電子部材、光学部材または建築部材等が提供される。また、硬化物として形成されたパターン等は、耐熱性や絶縁性を備え、例えば、透明封止剤、カラーフィルター、ディスプレイ基板、フレキシブルディスプレイ基板、フレキシブルディスプレイ用フィルム、電子部品、半導体装置、層間絶縁膜、配線被覆膜、光回路、光回路部品、反射防止膜、その他の光学部材または電子部材として有利に使用することができる。

実施例

[0028] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0029] 〔合成例1：2-イミダゾール-1-イルこはく酸ビス（2-イソプロピル-5-メチルヘキシル）の合成〕

100 mL 四つ口フラスコに、ジアザビスクロウンデセン（DBU）3.8 g（0.03 mol）、アセトニトリル20 mL、イミダゾール3.8 g（0.06 mol）を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、フマル酸ビス（2-イソプロピル-5-メチルヘキシル）20.0 g（0.05 mol）を

滴下し、25℃で2時間反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を溜去した後、塩化メチレン60mLと水40mLで抽出を行った。分取した有機層を濃縮し、取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝2／3）にて精製して、液状の2-イミダゾール-1-イルこはく酸ビス（2-イソプロピル-5-メチルヘキシル）を取得した。取得した2-イミダゾール-1-イルこはく酸ビス（2-イソプロピル-5-メチルヘキシル）は、9.4gで収率は40%であった。

2-イミダゾール-1-イルこはく酸ビス（2-イソプロピル-5-メチルヘキシル）は、259℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-イミダゾール-1-イルこはく酸ビス（2-イソプロピル-5-メチルヘキシル）中のこはく酸ビス（2-イソプロピル-5-メチルヘキシル）が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0030] なお、合成例1により得られた、2-イミダゾール-1-イルこはく酸ビス（2-イソプロピル-5-メチルヘキシル）の¹H-NMRスペクトル（Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：CDCl₃）は図1に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

7.56 ppm (s, 1H, Ar-H)
7.06 ppm (s, 1H, Ar-H)
6.97 ppm (d, 1H, Ar-H)
5.22 ppm (t, 1H, -CO-CH-)
3.99-4.18 ppm (m, 4H, -CO-OCH₂-)
3.25 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
2.97 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
1.63-1.72 ppm (m, 2H, -CH-)
1.09-1.50 ppm (m, 12H, -CH-, -CH₂-)
0.81-0.91 ppm (m, 24H, -CH₃)

[0031] 〔合成例2：2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチ

ルの合成]

100 mL 四つ口フラスコに、フマル酸ジブチル 20.0 g (0.09 mol)、アセトニトリル 30 mL、2-メチルイミダゾール 14.4 g (0.18 mol) を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU 4.0 g (0.03 mol) を滴下し、25℃で4時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル 20 mL と水 80 mL で抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン = 1／4）にて精製して、液状の2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチルを取得した。取得した2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチルは、9.1 g で収率は44%であった。

2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチルは、199℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチル中のこはく酸ジブチルが脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0032] なお、合成例2により得られた、2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトル（Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：CDCl₃）は図2に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

- 6.93 ppm (d, 1H, Ar-H)
- 6.85 ppm (d, 1H, Ar-H)
- 5.18 ppm (t, 1H, -CO-CH-)
- 4.14 ppm (t, 2H, -CO-OCH₂-)
- 4.08 ppm (t, 2H, -CO-OCH₂-)
- 3.25 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
- 2.91 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
- 2.45 ppm (s, 3H, -CH₃)
- 1.53-1.61 ppm (m, 4H, -CH₂-)
- 1.26-1.36 ppm (m, 4H, -CH₂-)

0.91 ppm (t, 3H, -CH₃)

0.89 ppm (t, 3H, -CH₃)

[0033] [合成例3：2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）の合成]

200 mL 四つ口フラスコに、フマル酸ビス（2-エチルヘキシル）20.0 g（0.06 mol）、アセトニトリル30 mL、2-メチルイミダゾール9.6 g（0.12 mol）を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU 2.68 g（0.02 mol）を滴下し、25℃で18時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル20 mLと水80 mLで抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）にて精製して、液状の2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）を取得した。取得した2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）は、18.5 gで収率は75%であった。

2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）は、251℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）中のこはく酸ビス（2-エチルヘキシル）が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0034] なお、合成例3により得られた、2-（2-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）の¹H-NMRスペクトル（Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：CDCl₃）は図3に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

6.92 ppm (d, 1H, Ar-H)

6.85 ppm (d, 1H, Ar-H)

5.20 ppm (t, 1H, -CO-CH-)

3.96-4.11 ppm (m, 4H, -CO-OCH₂-)

- 3. 27 ppm (dd, 1H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$)
- 2. 93 ppm (dd, 1H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$)
- 2. 45 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$)
- 1. 18–1. 54 ppm (m, 18H, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$)
- 0. 80–0. 91 ppm (m, 12H, $-\text{CH}_3$)

[0035] 〔合成例4：2－（2－ウンデシルイミダゾール－1－イル）こはく酸ビス（2－エチルヘキシル）の合成〕

200 mL 四つ口フラスコに、フマル酸ビス（2－エチルヘキシル）20. 0 g（0. 06 mol）、アセトニトリル30 mL、2－ウンデシルイミダゾール19. 6 g（0. 09 mol）を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU 2. 7 g（0. 02 mol）を滴下し、25℃で22時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル20 mLと水80 mLで抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）にて精製して、液状の2－（2－ウンデシルイミダゾール－1－イル）こはく酸ビス（2－エチルヘキシル）を取得した。取得した2－（2－ウンデシルイミダゾール－1－イル）こはく酸ビス（2－エチルヘキシル）は、11. 0 gで収率は33%であった。

2－（2－ウンデシルイミダゾール－1－イル）こはく酸ビス（2－エチルヘキシル）は、280℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2－（2－ウンデシルイミダゾール－1－イル）こはく酸ビス（2－エチルヘキシル）中のこはく酸ビス（2－エチルヘキシル）が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0036] なお、合成例4により得られた、2－（2－ウンデシルイミダゾール－1－イル）こはく酸ビス（2－エチルヘキシル）の ^1H -NMRスペクトル（Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒： CDCl_3 ）は図4に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

- 6. 95 ppm (d, 1H, Ar-H)

- 6. 83 ppm (d, 1H, Ar-H)
- 5. 22 ppm (t, 1H, -CO-CH-)
- 3. 96-4. 11 ppm (m, 4H, -CO-OCH₂-)
- 3. 27 ppm (dd, 1H, -COCH₂-)
- 2. 89 ppm (dd, 1H, -COCH₂-)
- 2. 72 ppm (m, 2H, -CH₂-)
- 1. 73-1. 79 ppm (m, 2H, -CH₂-)
- 1. 49-1. 55 ppm (m, 2H, -CH-)
- 1. 16-1. 40 ppm (m, 32H, -CH₂-)
- 0. 80-0. 91 ppm (m, 15H, -CH₃)

[0037] [合成例5：2-（2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）の合成]

200 mL 四つ口フラスコに、フマル酸ビス（2-エチルヘキシル）20. 0 g（0. 06 mol）、アセトニトリル30 mL、2-エチル-4-メチルイミダゾール12. 9 g（0. 12 mol）を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU 2. 7 g（0. 02 mol）を滴下し、25℃で24時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル20 mLと水80 mLで抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）にて精製して、液状の2-（2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）を取得した。取得した2-（2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）は、20. 65 gで収率は78%であった。

2-（2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）は、246℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-（2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）中のこはく酸ビス（2-エチルヘキシル）が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0038] なお、合成例5により得られた、2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトル(Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質:テトラメトキシシラン、溶媒:CDCl₃)は図5に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

- 6.54 ppm (s, 1H, Ar-H)
- 5.15 ppm (t, 1H, -CO-CH-)
- 3.99-4.11 ppm (m, 4H, -CO-OCH₂-)
- 3.24 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
- 2.92 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
- 2.73 ppm (q, 2H, -CH₂-)
- 2.15 ppm (s, 3H, -CH₃)
- 1.50-1.54 ppm (m, 2H, -CH-)
- 1.16-1.35 ppm (m, 19H, -CH₂-, -CH₃)
- 0.87-0.91 ppm (m, 12H, -CH₃)

[0039] [合成例6: 2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)の合成]

50 mL 四つ口フラスコに、DBU 1.5 g (0.01 mol)、アセトニトリル 10 mL、2-エチル-4-メチルイミダゾール 2.2 g (0.02 mol)を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、フマル酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル) 8.0 g (0.02 mol)を滴下し、25℃で20時間反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を溜去した後、塩化メチレン 30 mLと水 20 mLで抽出を行った。分取した有機層を濃縮し、取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=2/3)にて精製して、液状の2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)を取得した。取得した2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)は、5.5

gで収率は54%であった。

2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)は、284℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)中のこはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0040] なお、合成例6により得られた、2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトル(Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：CDCl₃)は図6に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

6.53 ppm (s, 1H, Ar-H)

5.14 ppm (t, 1H, -CO-CH-)

3.98-4.16 ppm (m, 4H, -CO-OCH₂-)

3.23 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)

2.85 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)

2.73 ppm (q, 2H, -CH₂-)

2.15 ppm (s, 3H, -CH₃)

1.07-1.71 ppm (m, 17H, -CH-, -CH₂-, -CH₃)

0.79-0.89 ppm (m, 24H, -CH₃)

[0041] [合成例7：2-(2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルの合成]

200mL四つ口フラスコに、フマル酸ジブチル30.0g(0.13mol)、アセトニトリル45mL、2-フェニルイミダゾール36.8g(0.26mol)を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU6.0g(0.04mol)を滴下し、25℃で24時間反応させた。反応終了後、酢

酸エチル 30 mL と水 120 mL で抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）にて精製して、液状の 2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチルを取得した。取得した 2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチルは、12.2 g で収率は 25% であった。

2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチルは、236℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチル中のこはく酸ジブチルが脱離することが NMR 分析により確認することができた。

[0042] なお、合成例 7 により得られた、2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ジブチルの ^1H -NMR スペクトル（Bruker 社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒： CDCl_3 ）は図 7 に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

7.62–7.64 ppm (m, 2H, Ar-H)
7.45–7.47 ppm (m, 3H, Ar-H)
7.17 ppm (d, 1H, N-C(H)=C)
7.08 ppm (d, 1H, N-C(H)=C)
5.44 ppm (t, 1H, -CO-CH-)
4.16 ppm (dt, 2H, -CO-OCH₂-)
4.02 ppm (dt, 2H, -CO-OCH₂-)
3.21 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
2.95 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
1.50–1.59 ppm (m, 4H, -CH₂-)
1.26–1.32 ppm (m, 4H, -CH₂-)
0.89 ppm (t, 6H, -CH₃)

[0043] [合成例 8：2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）の合成]

200 mL 四つ口フラスコに、フマル酸ビス（2-エチルヘキシル）20.0 g（0.06 mol）、アセトニトリル30 mL、2-フェニルイミダゾール16.5 g（0.12 mol）を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU 2.68 g（0.02 mol）を滴下し、25℃で24時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル20 mLと水80 mLで抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）にて精製して、液状の2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）を取得した。取得した2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）は、6.0 gで収率は21%であった。

2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）は、255℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）中のこはく酸ビス（2-エチルヘキシル）が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0044] なお、合成例8により得られた、2-（2-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）の¹H-NMRスペクトル（Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：CDCl₃）は図8に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

- 7.63–7.65 ppm (m, 2H, Ar–H)
- 7.44–7.48 ppm (m, 3H, Ar–H)
- 7.16 ppm (d, 1H, Ar–H)
- 7.06 ppm (d, 1H, Ar–H)
- 5.46 ppm (t, 1H, –CO–CH–)
- 3.91–4.14 ppm (m, 4H, –CO–OCH₂–)
- 3.24 ppm (dd, 1H, –CO–CH₂–)
- 2.95 ppm (dd, 1H, –CO–CH₂–)

1. 48 – 1. 52 ppm (m, 2H, –CH–)

1. 18 – 1. 30 ppm (m, 16H, –CH₂–)

0. 80 – 0. 90 ppm (m, 12H, –CH₃)

[0045] [合成例9：2－（4－フェニルイミダゾール－1－イル）こはく酸ジブチルの合成]

100 mL 四つ口フラスコに、DBU 5. 0 g (0. 03 mol)、アセトニトリル 15 mL、4－フェニルイミダゾール 9. 5 g (0. 06 mol) を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、フマル酸ジブチル 15. 0 g (0. 07 mol) を滴下し、25℃で30分反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を溜去した後、塩化メチレン 60 mL と水 40 mL で抽出を行った。分取した有機層を濃縮し、取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）にて精製して、液状の2－（4－フェニルイミダゾール－1－イル）こはく酸ジブチルを取得した。取得した2－（4－フェニルイミダゾール－1－イル）こはく酸ジブチルは、12. 6 g で収率は51％であった。

2－（4－フェニルイミダゾール－1－イル）こはく酸ジブチルは、254℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2－（4－フェニルイミダゾール－1－イル）こはく酸ジブチルが脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0046] なお、合成例9により得られた、2－（4－フェニルイミダゾール－1－イル）こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトル（Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：CDCl₃）は図9に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

7. 75 – 7. 77 ppm (m, 2H, Ar–H)

7. 61 ppm (d, 1H, Ar–H)

7. 35 – 7. 39 ppm (m, 2H, Ar–H)

7. 22 – 7. 28 ppm (m, 2H, Ar–H)

5. 22 ppm (t, 1H, –CO–CH–)

4. 18 ppm (dt, 2H, $-\text{CO}-\text{OCH}_2-$)

4. 09 ppm (t, 2H, $-\text{CO}-\text{OCH}_2-$)

3. 28 ppm (dd, 1H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$)

3. 02 ppm (dd, 1H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$)

1. 54 – 1. 64 ppm (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)

1. 27 – 1. 37 ppm (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)

0. 90 ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$)

0. 89 ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$)

[0047] 〔合成例 10：2-（4-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）の合成〕

100 mL 四つ口フラスコに、DBU 2. 6 g (0. 02 mol)、アセトニトリル 15 mL、4-フェニルイミダゾール 5. 0 g (0. 04 mol) を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、フマル酸ビス（2-エチルヘキシル）11. 8 g (0. 04 mol) を滴下し、25℃で30分反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を溜去した後、塩化メチレン 60 mL と水 40 mL で抽出を行った。分取した有機層を濃縮し、取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）にて精製して、液状の2-（4-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）を取得した。取得した2-（4-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）は、10. 8 g で収率は64%であった。

2-（4-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）は、287℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-（4-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）中のこはく酸ビス（2-エチルヘキシル）が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0048] なお、合成例 10により得られた、2-（4-フェニルイミダゾール-1-イル）こはく酸ビス（2-エチルヘキシル）の¹H-NMRスペクトル（B

r u k e r社製「A s c e n d 4 0 0」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：C D C l₃)は図10に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

7.74-7.76 ppm (m, 2H, Ar-H)
7.61 ppm (d, 1H, Ar-H)
7.34-7.38 ppm (m, 2H, Ar-H)
7.22-7.27 ppm (m, 2H, Ar-H)
5.24 ppm (t, 1H, -CO-CH-)
3.97-4.15 ppm (m, 4H, -CO-OCH₂-)
3.30 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
3.03 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
1.50-1.56 ppm (m, 2H, -CH-)
1.20-1.34 ppm (m, 16H, -CH₂-)
0.81-0.91 ppm (m, 12H, -CH₃)

[0049] [合成例11：2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)の合成]

50 mL四つ口フラスコに、DBU 1.7 g (0.01 mol)、アセトニトリル10 mL、4-フェニルイミダゾール3.3 g (0.02 mol)を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、フマル酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)9.0 g (0.02 mol)を滴下し、25℃で30分反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を溜去した後、塩化メチレン30 mLと水20 mLで抽出を行った。分取した有機層を濃縮し、取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=1/4)にて精製して、液状の2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)を取得した。取得した2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)は、6.9 gで収率は56%であった。

2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプ

ロピルー5-メチルヘキシル)は、292℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピルー5-メチルヘキシル)中のこはく酸ビス(2-イソプロピルー5-メチルヘキシル)が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0050] なお、合成例11により得られた、2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピルー5-メチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトル(Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：CDCl₃)は図11に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

7.73-7.76 ppm (m, 2H, Ar-H)
7.60 ppm (d, 1H, Ar-H)
7.34-7.38 ppm (m, 2H, Ar-H)
7.22-7.27 ppm (m, 2H, Ar-H)
5.22 ppm (t, 1H, -CO-CH-)
4.00-4.20 ppm (m, 4H, -CO-OCH₂-)
3.29 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
3.02 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
1.63-1.73 ppm (m, 2H, -CH-)
1.07-1.49 ppm (m, 12H, -CH-, -CH₂-)
0.81-0.91 ppm (m, 24H, -CH₃)

[0051] [合成例12：2-(4-メチルー2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルの合成]

200mL四つ口フラスコに、フマル酸ジブチル30.0g(0.13mol)、アセトニトリル45mL、4-メチルー2-フェニルイミダゾール41.6g(0.26mol)を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU6.0g(0.04mol)を滴下し、25℃で24時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル30mLと水120mLで抽出を行い、分取した有機

層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１／４）にて精製して、液状の２－（４－メチル－２－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ジブチルを取得した。取得した２－（４－メチル－２－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ジブチルは、１６．３ｇで収率は３２％であった。

２－（４－メチル－２－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ジブチルは、２０８℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、２－（４－メチル－２－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ジブチル中のこはく酸ジブチルが脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0052] なお、合成例１２により得られた、２－（４－メチル－２－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ジブチルの¹H-NMRスペクトル（B r u k e r社製「A s c e n d 4 0 0」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：C D C l₃）は図１２に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

7.60－7.63 p p m (m, 2 H, A r－H)
7.42－7.58 p p m (m, 3 H, A r－H)
6.77 p p m (d, 1 H, A r－H)
5.37 p p m (t, 1 H, －C O－C H－)
5.15 p p m (d t, 2 H, －C O－O C H₂－)
4.05 p p m (d t, 2 H, －C O－O C H₂－)
3.21 p p m (d d, 1 H, －C O－C H₂－)
2.89 p p m (d d, 1 H, －C O－C H₂－)
2.25 p p m (s, 3 H, －C H₃)
1.49－1.60 p p m (m, 4 H, －C H₂－)
1.25－1.34 p p m (m, 4 H, －C H₂－)
0.90 p p m (t, 3 H, －C H₃)
0.89 p p m (t, 3 H, －C H₃)

[0053] 〔合成例１３：２－（４－メチル－２－フェニルイミダゾール－１－イル

）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）の合成]

２００ｍＬ四つ口フラスコに、フマル酸ビス（２－エチルヘキシル）２０．０ｇ（０．０６ｍｏｌ）、アセトニトリル３０ｍＬ、４－メチル－２－フェニルイミダゾール１８．６ｇ（０．１１ｍｏｌ）を仕込み、２５℃で撹拌した。そこに、ＤＢＵ２．７ｇ（０．０２ｍｏｌ）を滴下し、２５℃で２４時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル２０ｍＬと水８０ｍＬで抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１／４）にて精製して、液状の２－（２－メチル－４－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）を取得した。取得した２－（２－メチル－４－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）は、８．２ｇで収率は２８％であった。

２－（２－メチル－４－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）は、２６９℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、２－（２－メチル－４－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）中のこはく酸ビス（２－エチルヘキシル）が脱離することがＮＭＲ分析により確認することができた。

[0054] なお、合成例１３により得られた、２－（２－メチル－４－フェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）の¹H-NMRスペクトル（Ｂｒｕｋｅｒ社製「Ａｓｃｅｎｄ４００」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：ＣＤＣｌ₃）は図１３に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

７．６１－７．６４ｐｐｍ（ｍ，２Ｈ，Ａｒ－Ｈ）

７．４０－７．４７ｐｐｍ（ｍ，３Ｈ，Ａｒ－Ｈ）

６．７６ｐｐｍ（ｄ，１Ｈ，Ａｒ－Ｈ）

５．３９ｐｐｍ（ｔ，１Ｈ，－ＣＯ－ＣＨ－）

３．９１－４．１４ｐｐｍ（ｍ，４Ｈ，－ＣＯ－ＯＣＨ₂－）

３．２３ｐｐｍ（ｄｄ，１Ｈ，－ＣＨ₂－）

2. 89 ppm (dd, 1H, $-\text{CH}_2-$)

2. 25 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$)

1. 49–1. 53 ppm (m, 2H, $-\text{CH}-$)

1. 17–1. 32 ppm (m, 16H, $-\text{CH}_2-$)

0. 81–0. 91 ppm (m, 12H, $-\text{CH}_3$)

[0055] [合成例14：2-(2, 4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルの合成]

200 mL 四つ口フラスコに、フマル酸ジブチル 29. 9 g (0. 13 mol)、アセトニトリル 45 mL、2, 4-ジフェニルイミダゾール 43. 3 g (0. 20 mol) を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU 6. 0 g (0. 04 mol) を滴下し、25℃で20時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル 30 mL と水 120 mL で抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）にて精製して、液状の2-(2, 4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルを取得した。取得した2-(2, 4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルは、12. 0 g で収率は20%であった。

2-(2, 4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルは、266℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-(2, 4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチル中のこはく酸ジブチルが脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0056] なお、合成例14により得られた、2-(2, 4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチルの ^1H -NMRスペクトル（Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒： CDCl_3 ）は図14に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

7. 82–7. 84 ppm (m, 2H, Ar-H)

7. 67–7. 70 ppm (m, 2H, Ar-H)

7.48–7.50 ppm (m, 3H, Ar–H)
7.35–7.39 ppm (m, 3H, Ar–H)
7.22–7.27 ppm (m, 1H, Ar–H)
5.41 ppm (t, 1H, –CO–CH–)
4.18 ppm (t, 2H, –CO–OCH₂–)
4.05 ppm (dt, 2H, –CO–OCH₂–)
3.25 ppm (dd, 1H, –CO–CH₂–)
2.99 ppm (dd, 1H, –CO–CH₂–)
1.49–1.65 ppm (m, 4H, –CH₂–)
1.26–1.33 ppm (m, 4H, –CH₂–)
0.88 ppm (t, 3H, –CH₃)
0.87 ppm (t, 3H, –CH₃)

[0057] [合成例15：2-(2,4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の合成]

200 mL 四つ口フラスコに、フマル酸ビス(2-エチルヘキシル) 20.0 g (0.06 mol)、アセトニトリル 30 mL、2,4-ジフェニルイミダゾール 19.41 g (0.09 mol) を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU 2.7 g (0.02 mol) を滴下し、25℃で20時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル 20 mL と水 80 mL で抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=1/4)にて精製して、液状の2-(2,4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)を取得した。取得した2-(2,4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)は、7.6 g で収率は23%であった。

2-(2,4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)は、283℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、2-(2,4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エ

チルヘキシル)中のこはく酸ビス(2-エチルヘキシル)が脱離することがNMR分析により確認することができた。

[0058] なお、合成例15により得られた、2-(2,4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の¹H-NMRスペクトル(Bruker社製「Ascend 400」使用、内部標準物質:テトラメトキシシラン、溶媒:CDCl₃)は図15に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

7.81-7.84 ppm (m, 2H, Ar-H)
7.68-7.71 ppm (m, 2H, Ar-H)
7.44-7.51 ppm (m, 3H, Ar-H)
7.34-7.38 ppm (m, 3H, Ar-H)
7.22-7.26 ppm (m, 1H, Ar-H)
5.44 ppm (t, 1H, -CO-CH-)
4.01-4.16 ppm (m, 2H, -CO-OCH₂-)
3.93-4.01 ppm (m, 2H, -CO-OCH₂-)
3.30 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
2.98 ppm (dd, 1H, -CO-CH₂-)
1.49-1.54 ppm (m, 2H, -CH-)
1.18-1.31 ppm (m, 16H, -CH₂-)
0.79-0.88 ppm (m, 12H, -CH₃)

[0059] [合成例16:2-(4,5-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)の合成]

200mL四つ口フラスコに、フマル酸ビス(2-エチルヘキシル)12.4g(0.04mol)、アセトニトリル15mL、4,5-ジフェニルイミダゾール8.0g(0.04mol)を仕込み、25℃で攪拌した。そこに、DBU2.8g(0.02mol)を滴下し、25℃で24時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル20mLと水80mLで抽出を行い、分取した有機層を濃縮した。取得した濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフ

ィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１／４）にて精製して、液状の２－（４，５－ジフェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）を取得した。取得した２－（４，５－ジフェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）は、１３．２ｇで収率は６５％であった。

２－（４，５－ジフェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）は、２５９℃の温度条件下で保護基の脱離反応が開始し、２－（４，５－ジフェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）中のこはく酸ビス（２－エチルヘキシル）が脱離することがＮＭＲ分析により確認することができた。

[0060] なお、合成例１６により得られた、２－（４，５－ジフェニルイミダゾール－１－イル）こはく酸ビス（２－エチルヘキシル）の¹H-NMRスペクトル（Ｂｒｕｋｅｒ社製「Ａｓｃｅｎｄ４００」使用、内部標準物質：テトラメトキシシラン、溶媒：ＣＤＣｌ₃）は図１６に示される通りであり、その帰属は以下の通りである。

７．７２ｐｐｍ（ｓ，１Ｈ，Ａｒ－Ｈ）
７．４４－７．４８ｐｐｍ（ｍ，５Ｈ，Ａｒ－Ｈ）
７．３５－７．３９ｐｐｍ（ｍ，２Ｈ，Ａｒ－Ｈ）
７．１１－７．２１ｐｐｍ（ｍ，３Ｈ，Ａｒ－Ｈ）
５．０２ｐｐｍ（ｔ，１Ｈ，－ＣＯ－ＣＨ－）
３．９７－４．１１ｐｐｍ（ｍ，４Ｈ，－ＣＯ－ＯＣＨ₂－）
３．２１ｐｐｍ（ｄｄ，１Ｈ，－ＣＯ－ＣＨ₂－）
２．９９ｐｐｍ（ｄｄ，１Ｈ，－ＣＯ－ＣＨ₂－）
１．５０－１．５３ｐｐｍ（ｍ，２Ｈ，－ＣＨ－）
１．２１－１．３１ｐｐｍ（ｍ，１６Ｈ，－ＣＨ₂－）
０．８１－０．８９ｐｐｍ（ｍ，１２Ｈ，－ＣＨ₃）

[0061] なお、保護基の脱離温度の測定は下記の方法により行った。

〔脱離温度の測定〕

合成例に従って合成したイミダゾール系化合物を蓋付きのアルミパンに入れ、DSC測定（Parkin Elmer社製「Diamond DSC」使用、測定温度範囲：30℃～350℃、昇温速度：10℃/min）を行った。

[0062] [実施例1～16、比較例1～10]

合成例1～16で得た各イミダゾール系化合物を実施例1～16の硬化剤として用い、また比較例の硬化剤として、合成例で得た各イミダゾール系化合物の活性種に相当するイミダゾール系化合物（比較例1～6及び8～10）及び従来品の微粉末のイミダゾール系潜在性硬化剤（商品名：2MI・AZ、2,4-ジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-3,4,5-トリアジン、日本合成化学工業株式会社製）（比較例7）を用いて、以下の評価を行った。

[0063] [保存安定性試験（ポットライフ試験）]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：JER828、三菱化学株式会社製）に対し、実施例1～16及び比較例1～10の硬化剤を添加し、混合することでエポキシ樹脂組成物を調製した。なお、実施例1～16の硬化剤の添加量は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対し、5重量部、若しくは樹脂100gに対して30mmolであり、比較例1～10の硬化剤の添加量は、対応する実施例1～16の硬化剤の添加量（モル数）と同じモル数に相当する重量である。

これら組成物を密閉可能な150mLガラス容器に仕込み、23℃におけるポットライフ試験を実施した。粘度はブルックフィールド粘度計で測定し、調製直後の組成物の初期粘度に対して2倍の粘度になるまでに要した時間をポットライフ値とした。保存安定性試験の結果を表1～9に示す。

[0064] [硬化性試験]

上記の保存安定性試験と同様にして、実施例1～16及び比較例1～10の硬化剤を用いてエポキシ樹脂組成物を調製した。これら組成物について150℃における硬化性試験を実施した。硬化性試験は、各組成物をそれぞれ

2 g 使用し、ゲルタイムテスター（株式会社安田精機製作所製）を用いて、ゲル化時間を測定することにより行った。硬化性試験の結果を表 1 ～ 9 に併せて示す。

[0065] [表1]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 1	2-イミダゾール-1-イル こはく酸ビス(2-イソプロピ ル-5-メチルヘキシル)	5.0 重量部	10.8 mmol	2 日	13分19秒
比較例 1	イミダゾール	0.7 重量部	10.8 mmol	1 日 以下	18分12秒

[0066] [表2]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 2	2-(2-メチルイミダゾール -1-イル)こはく酸ジブチル	9.3 重量部	30.0 mmol	2 日	2分31秒
実施例 3	2-(2-メチルイミダゾール -1-イル)こはく酸ビス(2- エチルヘキシル)	12.7 重量部	30.0 mmol	2 日	2分43秒
比較例 2	2-メチルイミダゾール	2.5 重量部	30.0 mmol	1 日 以下	1分12秒

[0067] [表3]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 4	2-(2-ウンデシルイミダゾ ール-1-イル)こはく酸ビス (2-エチルヘキシル)	16.9 重量部	30.0 mmol	5 日	4分21秒
比較例 3	2-ウンデシルイミダゾール	6.7 重量部	30.0 mmol	2 日	1分32秒

[0068]

[表4]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 5	2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)	13.5 重量部	30.0 mmol	5日	3分59秒
実施例 6	2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)	15.2 重量部	30.0 mmol	6日	4分26秒
比較例 4	2-エチル-4-メチルイミダゾール	3.3 重量部	30.0 mmol	1日以下	1分50秒

[0069] [表5]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 7	2-(2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチル	11.2 重量部	30.0 mmol	3日	2分57秒
実施例 8	2-(2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)	14.5 重量部	30.0 mmol	5日	3分15秒
比較例 5	2-フェニルイミダゾール	4.3 重量部	30.0 mmol	2日	4分57秒

[0070]

[表6]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 9	2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチル	11.2 重量部	30.0 mmol	14日以上	8分57秒
実施例 10	2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)	14.5 重量部	30.0 mmol	14日以上	11分12秒
実施例 11	2-(4-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-イソプロピル-5-メチルヘキシル)	16.2 重量部	30.0 mmol	14日以上	11分56秒
比較例 6	4-フェニルイミダゾール	4.3 重量部	30.0 mmol	1日以下	4分5秒
比較例 7	2,4-ジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-3,4,5-トリアジン	6.6 重量部	30.0 mmol	14日以上	2分45秒

[0071] [表7]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 12	2-(4-メチル-2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチル	11.6 重量部	30.0 mmol	3日	3分23秒
実施例 13	2-(4-メチル-2-フェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)	15.0 重量部	30.0 mmol	6日	3分25秒
比較例 8	4-メチル-2-フェニルイミダゾール	4.7 重量部	30.0 mmol	2日	2分26秒

[0072] [表8]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 14	2-(2,4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ジブチル	13.5 重量部	30.0 mmol	14日以上	15分34秒
実施例 15	2-(2,4-ジフェニルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)	16.8 重量部	30.0 mmol	14日以上	19分25秒
比較例 9	2,4-ジフェニルイミダゾール	6.6 重量部	30.0 mmol	2日	30分以上

[0073] [表9]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 16	2- (4, 5-ジフェニルイミダゾール-1-イル) こはく酸ビス (2-エチルヘキシル)	16.8 重量部	30.0 mmol	14日以上	12分46秒
比較例 10	4, 5-ジフェニルイミダゾール	6.6 重量部	30.0 mmol	2日	3分48秒

[0074] 表1～9に示す結果から、実施例1～16は、それぞれの活性部位に相当する比較例1～6、8～10と比べて、ポットライフ値が延長していることから、実施例1～16の硬化剤は一液型硬化剤として使用した場合においても非常に優れた保存安定性を有する硬化剤であることが分かる。

[0075] また、表1、5、8に示す結果から、実施例1、7、8、14、15は、比較例1、5、9と比べてゲル化時間が短くなっており、実施例1、7、8、14、15は、比較例1、5、9よりも硬化性能に優れたものであることが分かる。

[0076] 表2～4、6、7、9に示す結果から、実施例2～6、9～13、及び16は、比較例2～4、6、8及び10と比べて、ゲル化時間が若干長くなるものであるが、通常のエポキシ樹脂を硬化させる際に要する時間と同程度のゲル化時間であり、実使用に十分適用できるものであることが分かる。

[0077] また、表6に示す結果から、実施例9～11は、微粉末状の潜在性イミダゾールを使用した比較例7に比べてゲル化時間が若干長くなるものであるが、通常のエポキシ樹脂を硬化させる際に要する時間と同程度のゲル化時間であり、実使用に十分適用できるものであることが分かる。更には、実施例9～11は、比較例7と同等のポットライフ値を有し、比較例7と同等の優れた保存安定性を有する硬化剤であることが分かる。なお、比較例7の硬化剤は、粉末状であるので、煩雑な混合作業を要したり、均一混合性が得られず硬化不良が起こる等の問題が生ずる場合があるのに対し、実施例9～11の硬化剤は液状であるので、均一混合性に優れ、取扱いも容易である。

[0078] [実施例17、比較例11]

合成例 5 で得た化合物を実施例 17 の硬化剤として用い、また比較例の硬化剤として、合成例 5 で得た化合物の活性種に相当するイミダゾール系化合物（比較例 11）を用いて、以下の評価を行った。

[0079] [保存安定性試験（ポットライフ試験）]

水添ビスフェノール A 型エピスルフィド樹脂（商品名：YL7007、三菱化学株式会社製）に対し、実施例 17 及び比較例 11 の硬化剤を添加し、混合することでエピスルフィド樹脂組成物を調製した。なお、実施例 17 の硬化剤の添加量は、水添ビスフェノール A 型エピスルフィド樹脂 100 g に対して 30 mmol であり、比較例 11 の硬化剤の添加量は、対応する実施例 17 の硬化剤の添加量（モル数）と同じモル数に相当する重量である。

これらの組成物を密閉可能な 150 mL ガラス容器に仕込み、23℃におけるポットライフ試験を実施した。粘度はブルックフィールド粘度計で測定し、調製直後の組成物の初期粘度に対して 2 倍の粘度になるまでに要した時間をポットライフ値とした。保存安定性試験の結果を表 10 に示す。

[0080] [硬化性試験]

上記の保存安定性試験と同様にして、実施例 17 及び比較例 11 の硬化剤を用いてエピスルフィド樹脂組成物を調製した。これら組成物について 120℃における硬化性試験を実施した。硬化性試験は、各組成物をそれぞれ 2 g 使用し、ゲルタイムテスター（株式会社安田精機製作所製）を用いて、ゲル化時間を測定することにより行った。硬化性試験の結果を表 10 に併せて示す。

[0081] [表10]

	化合物名	硬化剤配合量		ポットライフ	ゲル化時間
実施例 17	2-(2-エチル-4-メチルイミダゾール-1-イル)こはく酸ビス(2-エチルヘキシル)	13.5 重量部	30.0 mmol	3日	6分32秒
比較例 11	2-エチル-4-メチルイミダゾール	3.3 重量部	30.0 mmol	1日以下	34秒

[0082] 表 10 に示す結果から、実施例 17 は、該硬化剤の活性部位に相当する比

較例 1 1 に比べて、ゲル化時間が若干長くなるものであるが、通常のエピスルフィド樹脂を硬化させる際に要する時間と同程度のゲル化時間であり、実使用に十分適用できるものであることが分かる。更には、実施例 1 7 は、比較例 1 1 に比べてポットライフ値が延長していることから、実施例 1 7 の硬化剤は一液型硬化剤として使用した場合においても非常に優れた保存安定性を有する硬化剤であることが分かる。

[0083] 以上より、本発明のイミダゾール系化合物を硬化剤として使用した場合、例えば、一液型硬化剤として使用した場合においても優れた保存安定性と良好な硬化性を有するものであることが分かる。更に、本発明のイミダゾール系化合物は、常態において通常液体であるものが多く、硬化剤として用いた場合において、溶解作業が不要であり、均一混合性にも優れるため、取り扱いが簡便であることが分かる。

[0084] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2013年11月5日出願の日本特許出願（特願2013-229793）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

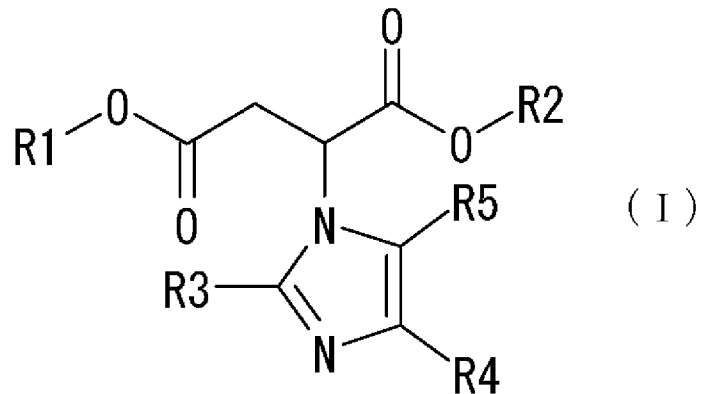
[0085] 本発明のイミダゾール系化合物は、例えば、エポキシ化合物やエピスルフィド化合物などの熱硬化性化合物を硬化させるための硬化剤や硬化触媒、とりわけエポキシ樹脂やエピスルフィド樹脂などの熱硬化性樹脂を硬化させるための硬化剤や硬化触媒、ウレタン硬化触媒、医薬中間体、農薬中間体、防錆剤などとして有用である。本発明のイミダゾール系化合物を硬化剤として用いた場合、本発明のイミダゾール系化合物は良好な硬化性を有する上、従来のイミダゾール系硬化剤に比べ、保存安定性が高く、一液型硬化剤として使用した場合においても優れた保存安定性と良好な硬化性を有するので、エポキシ化合物やエピスルフィド化合物等のアニオン硬化性化合物の硬化剤として有用である。特に、電子材料分野におけるアニオン硬化性化合物の硬化

剤として有用である。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記一般式（I）で示されるイミダゾール系化合物。

〔化1〕



〔式中、

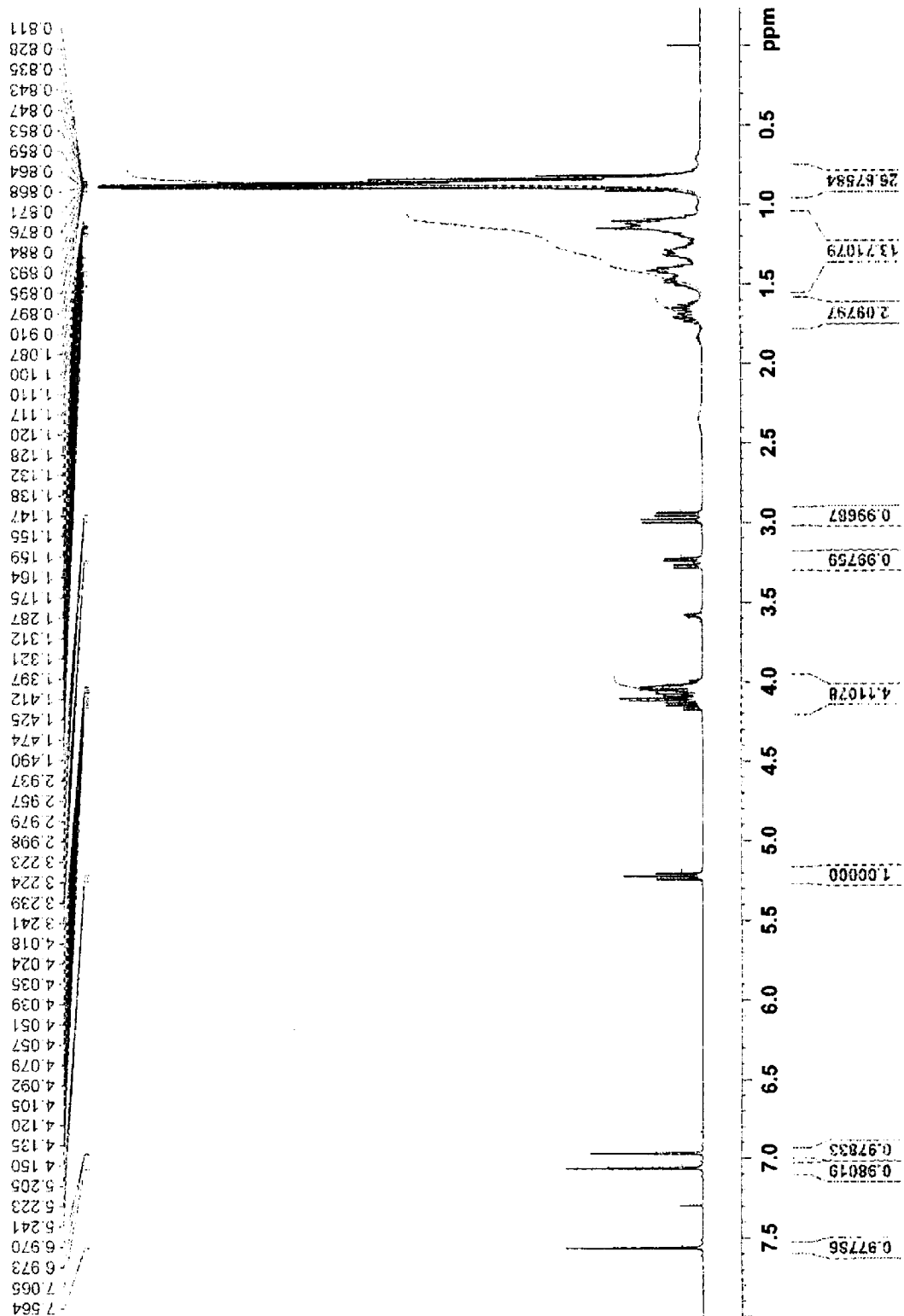
R 1 及び R 2 はそれぞれ独立して炭素数 4 ～ 2 0 のアルキル基であり

、

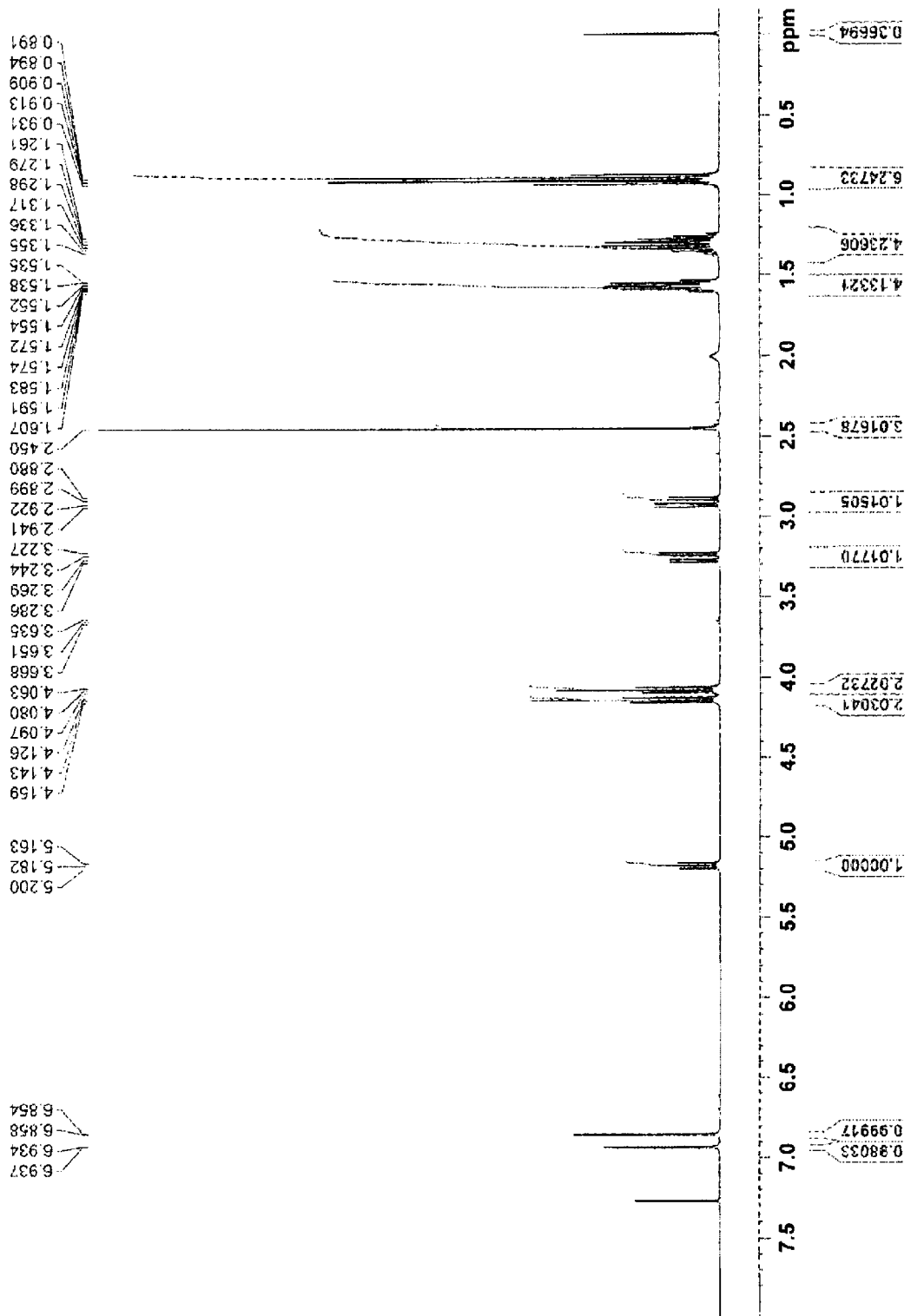
R 3 ～ R 5 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ～ 1 7 のアルキル基、炭素数 6 ～ 1 7 のアリール基、及びヘテロ原子を少なくとも 1 つ含む炭素数 3 ～ 1 5 のヘテロアリール基からなる群から選択されるいずれか 1 つの原子又は基である。

ただし、R 1 及び R 2 がいずれもブチル基であり、R 3 ～ R 5 がいずれも水素原子である化合物を除く。〕

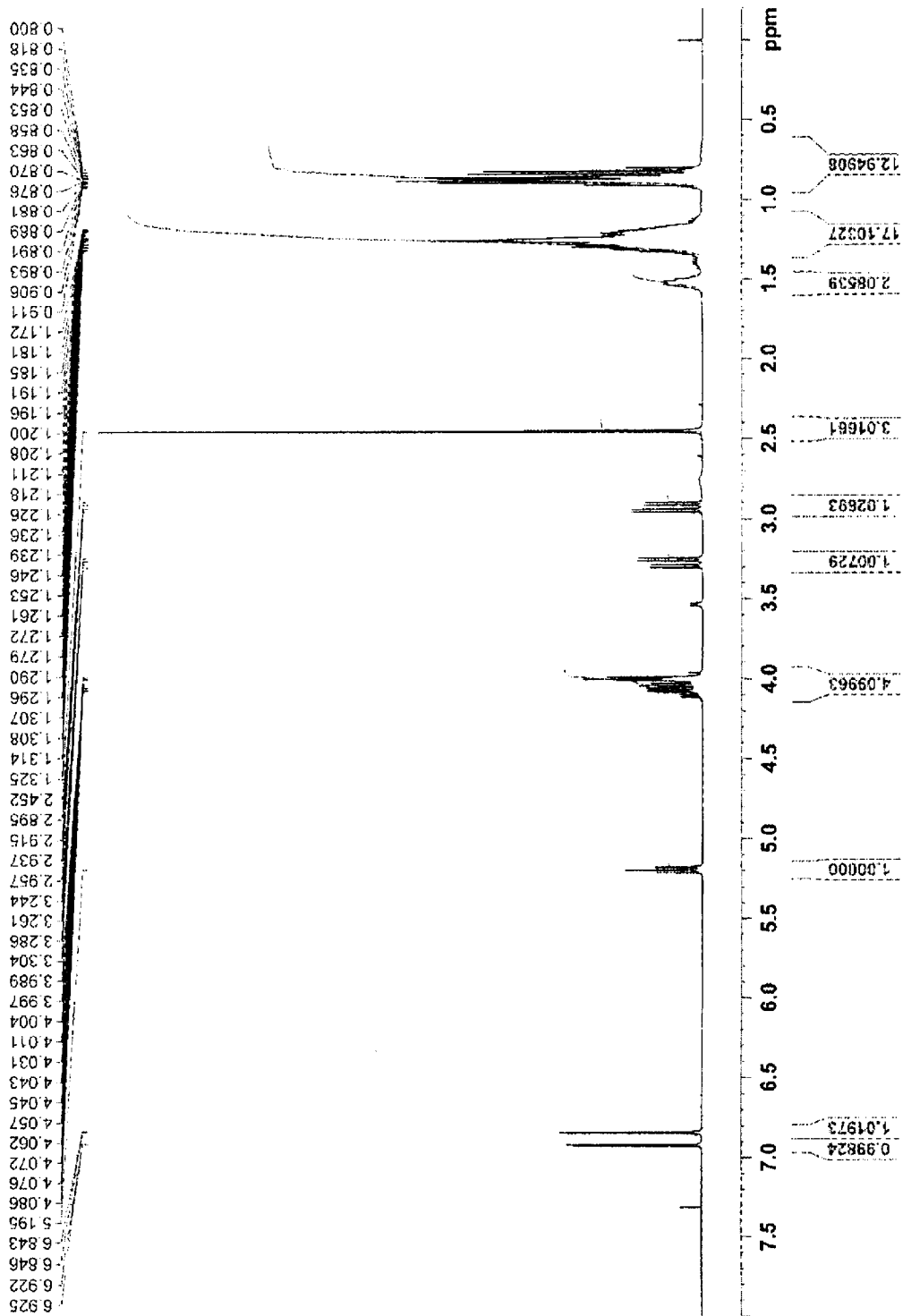
[1]



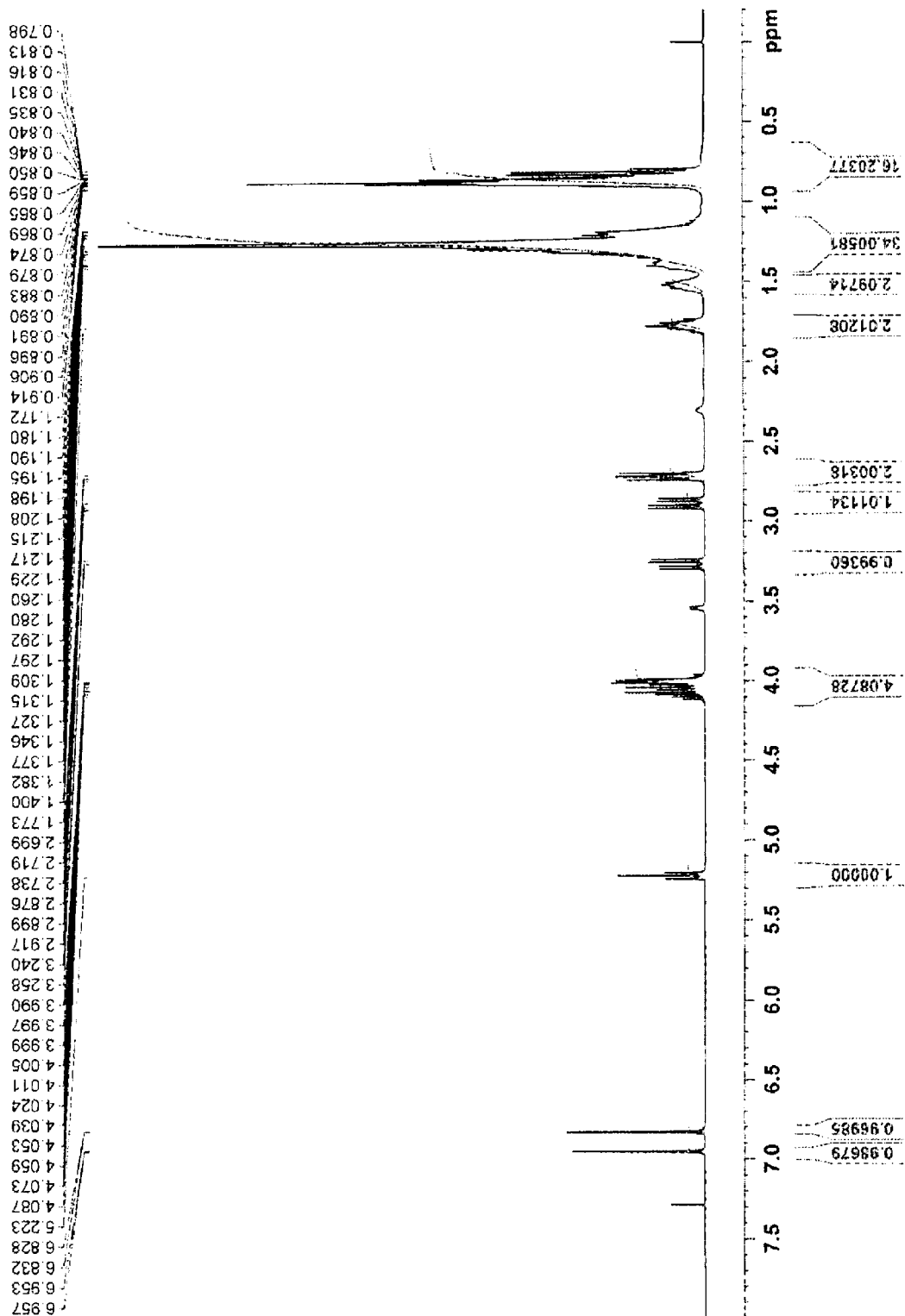
[図2]



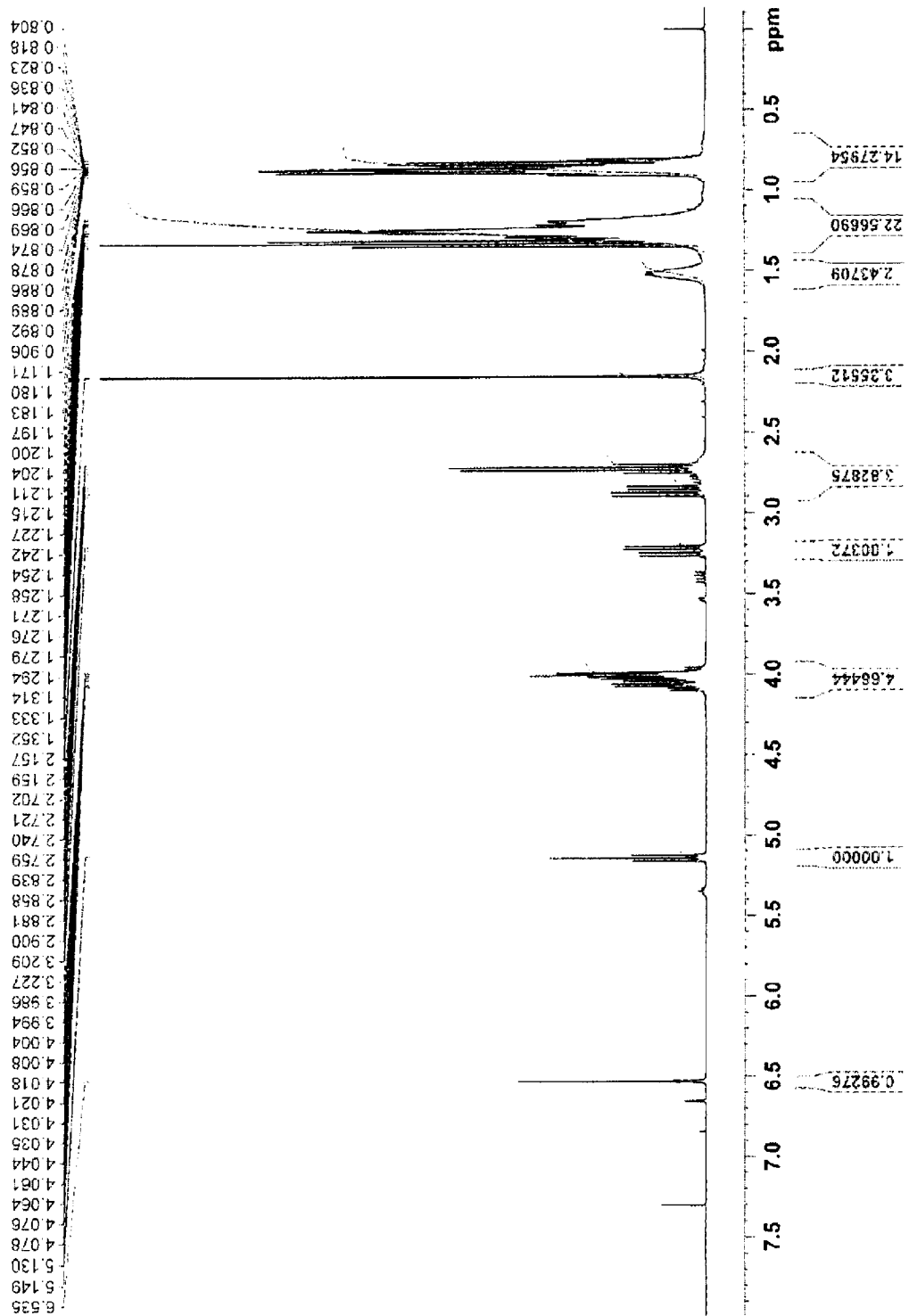
[3]



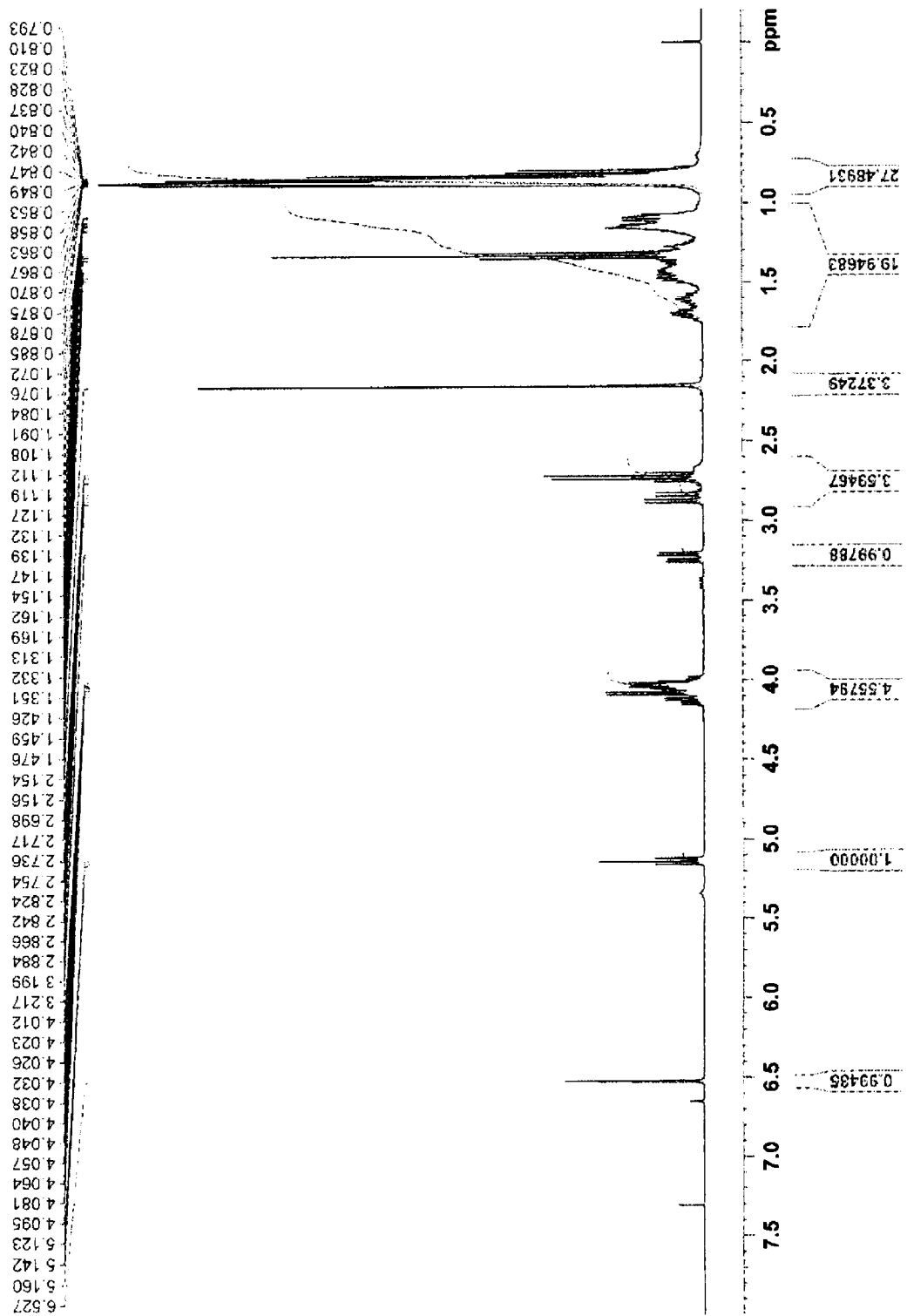
[図4]



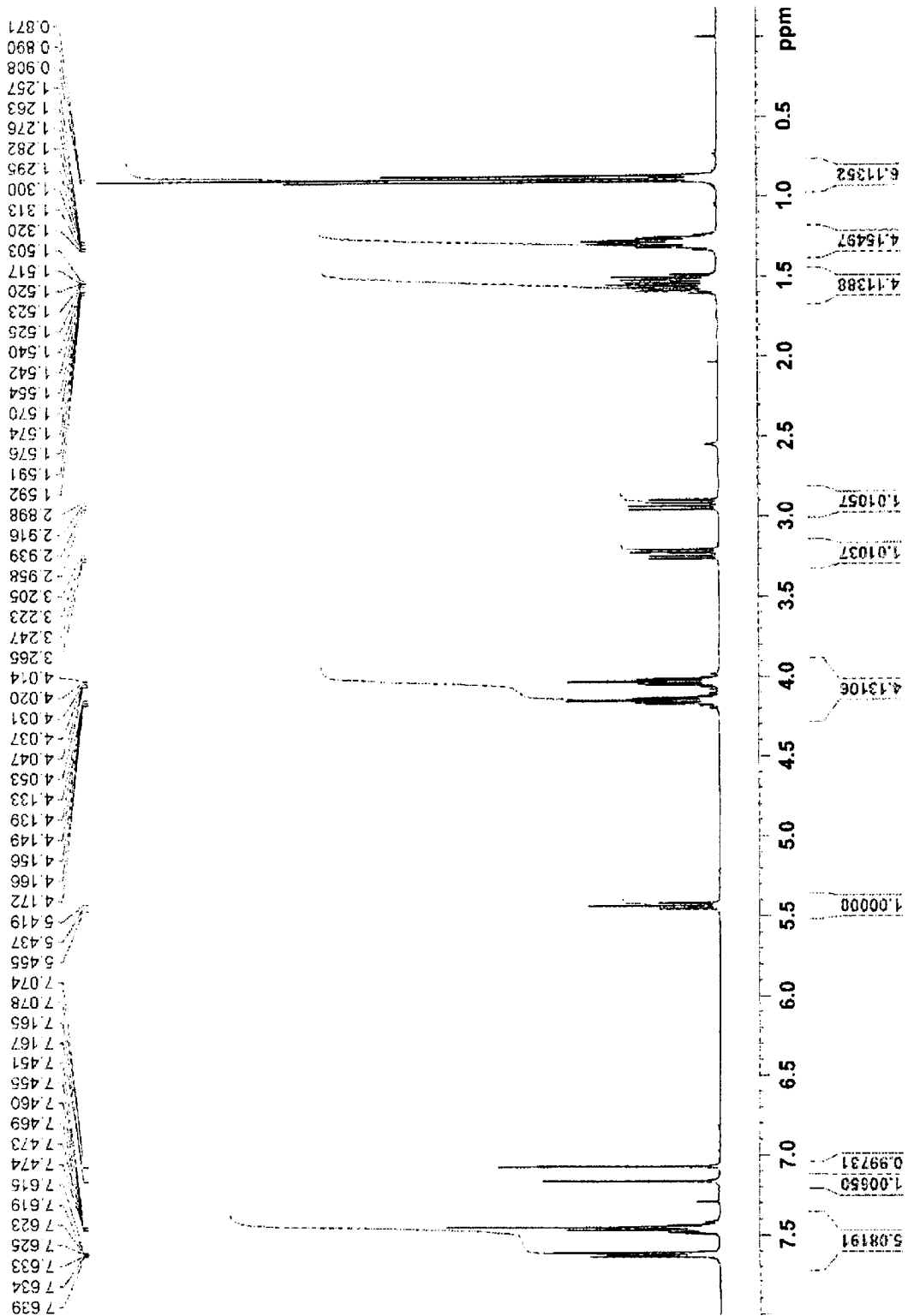
[5]



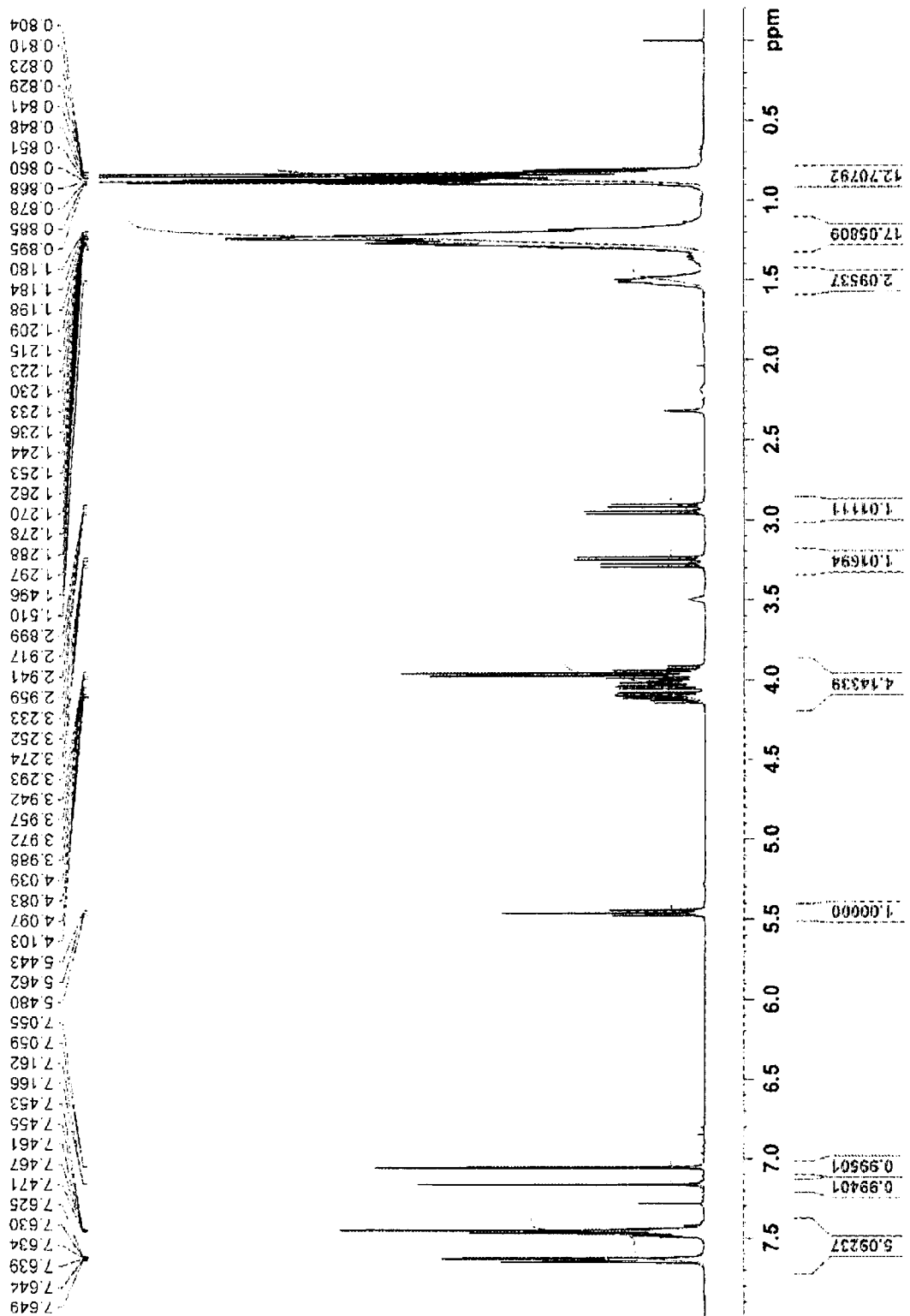
[9]



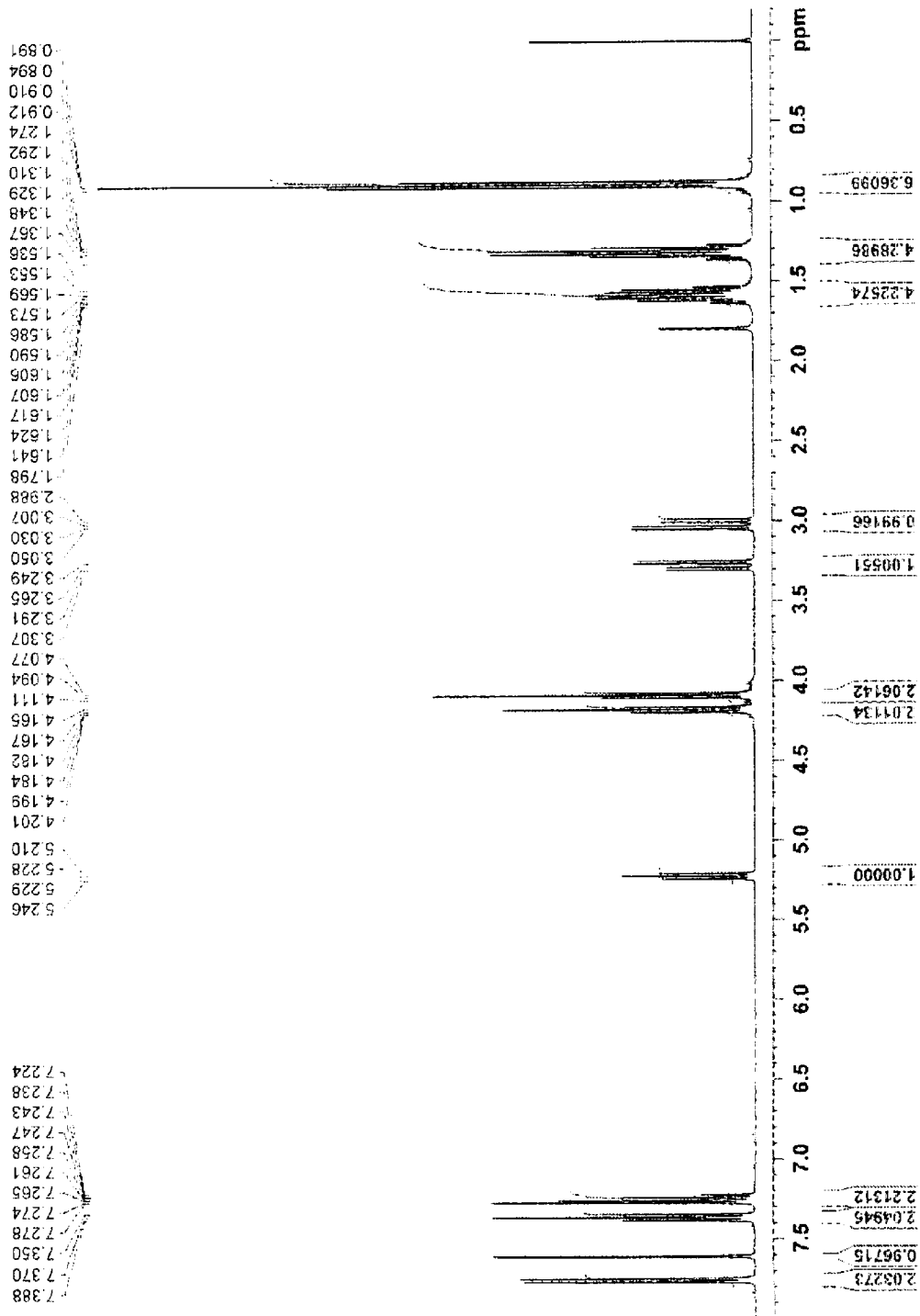
[7]



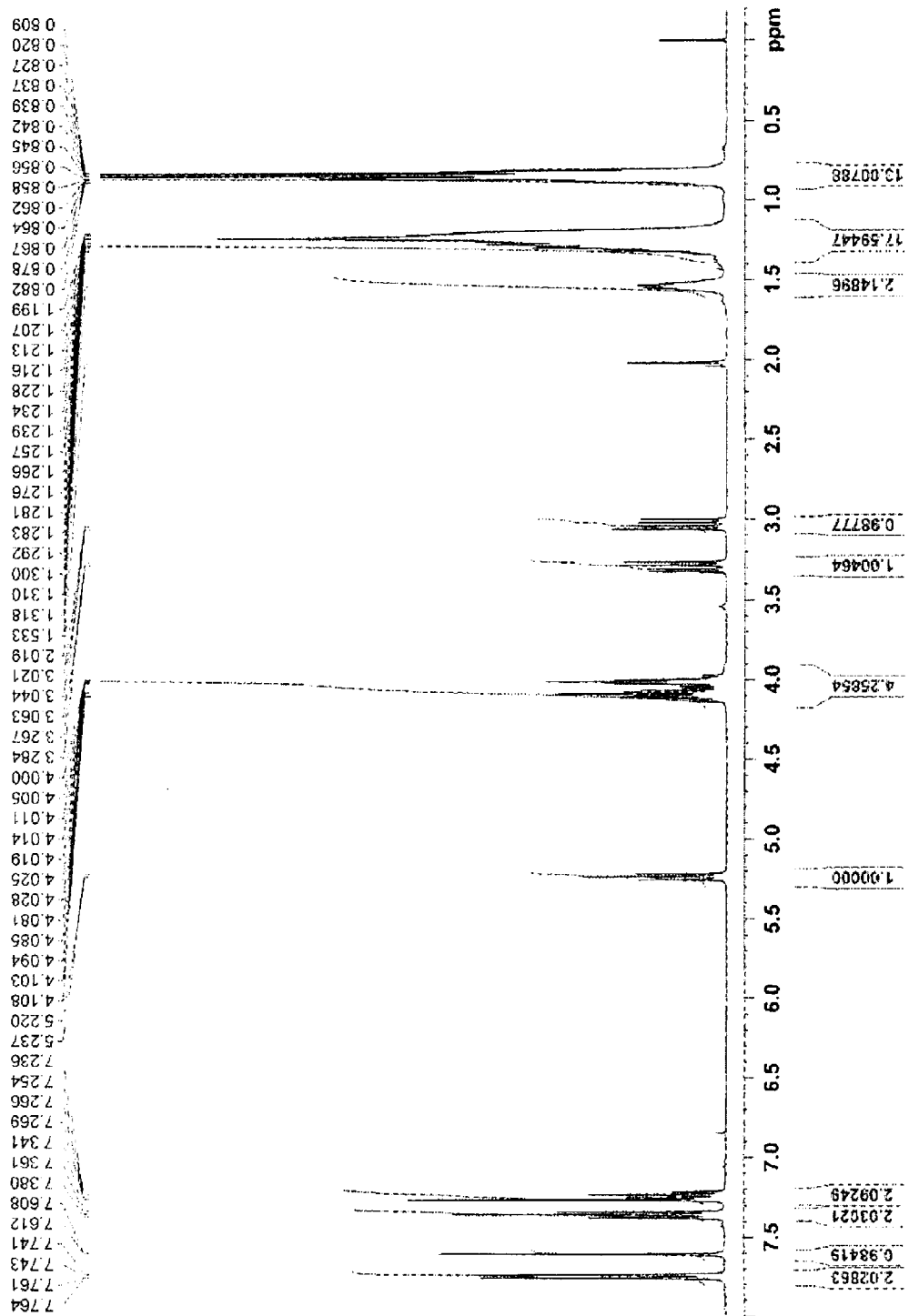
[8]



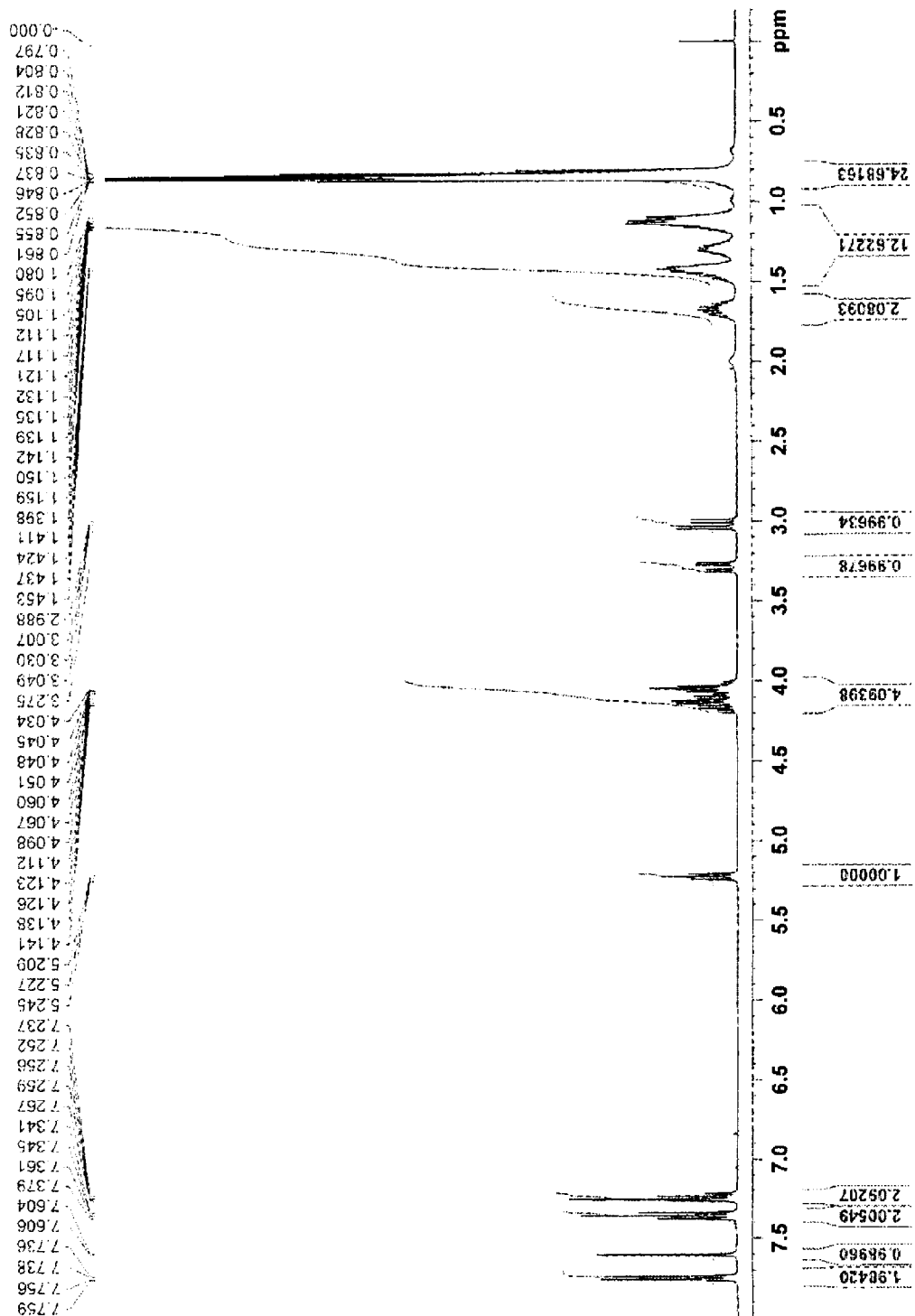
[6]



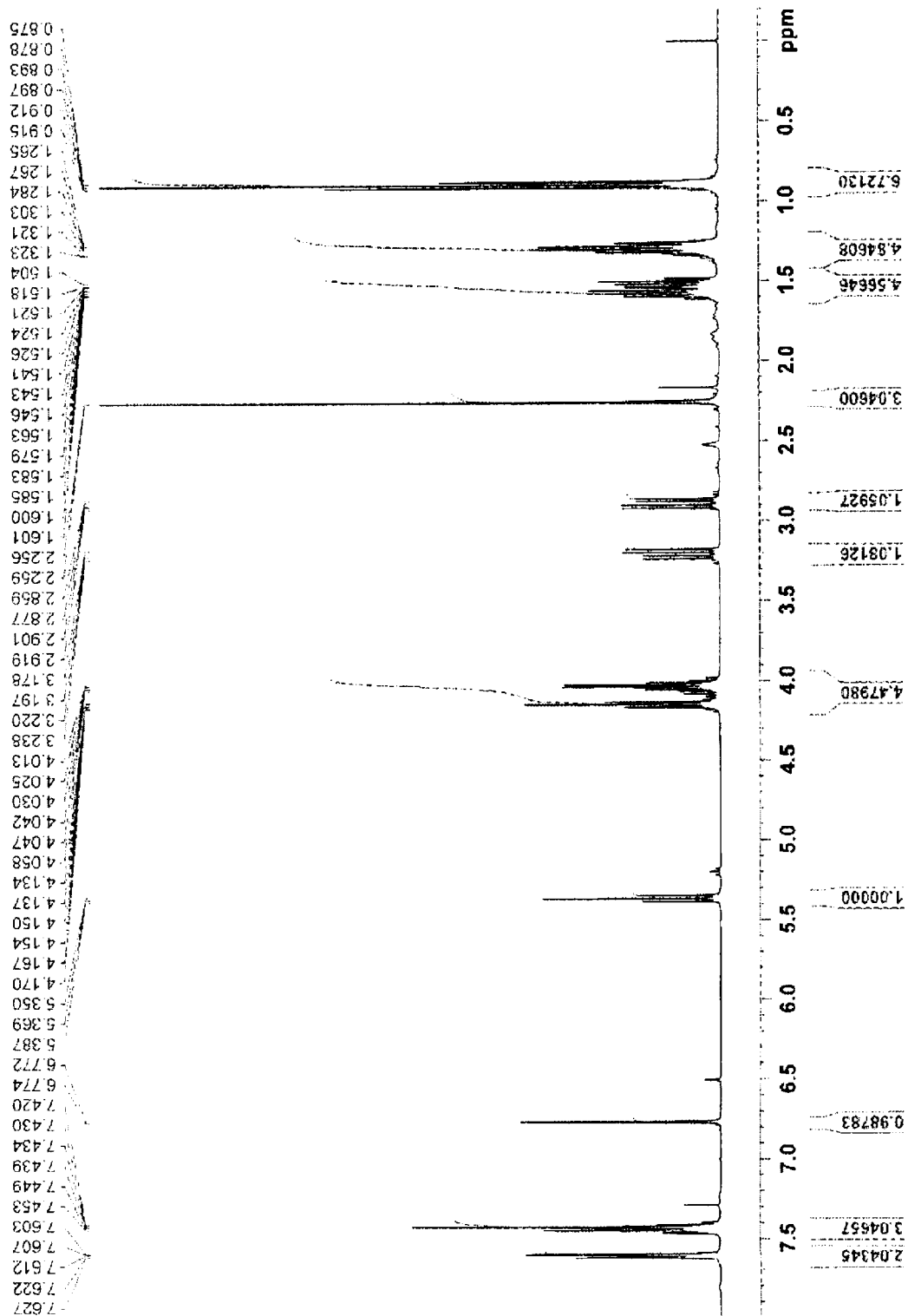
[10]



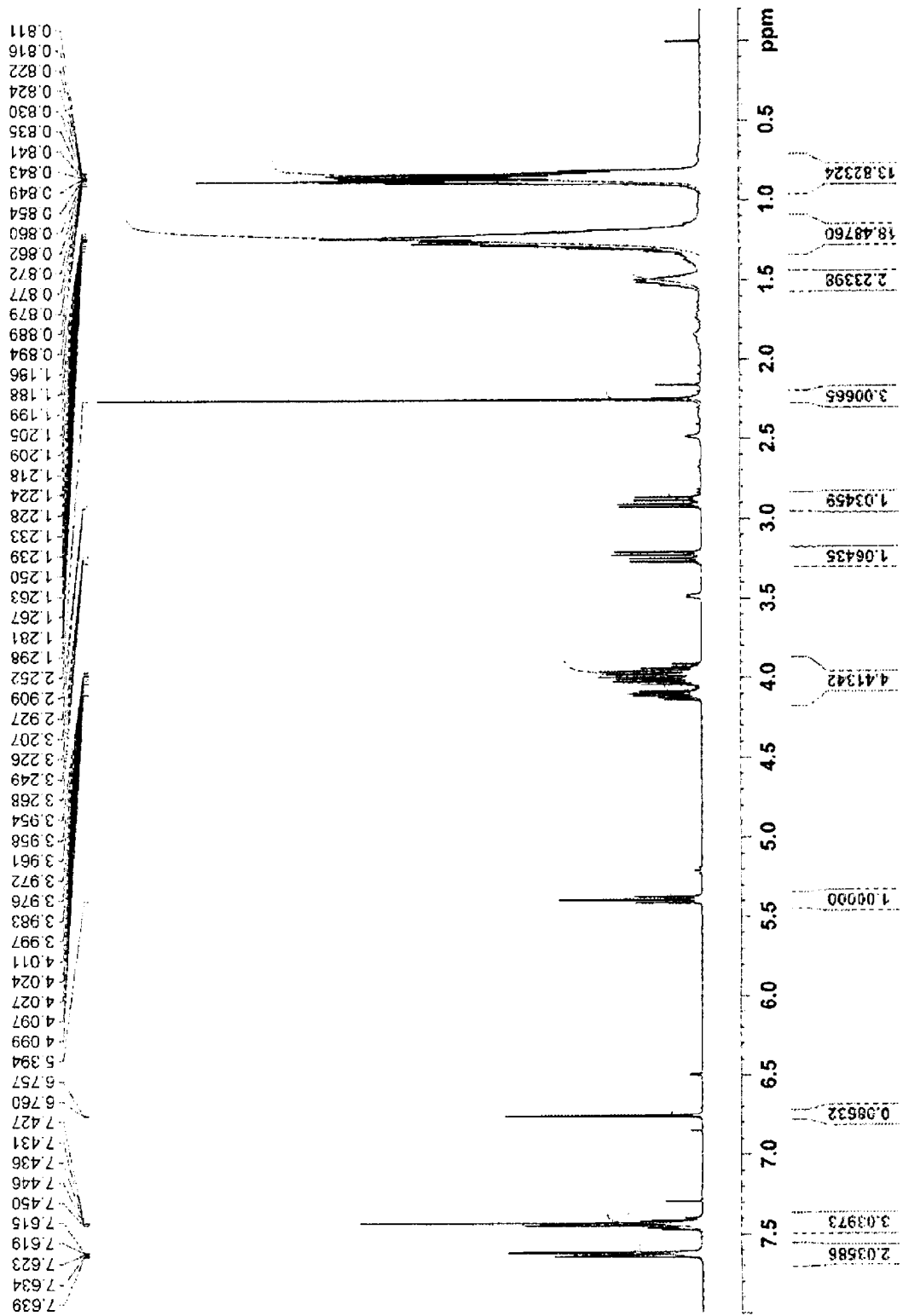
[11]



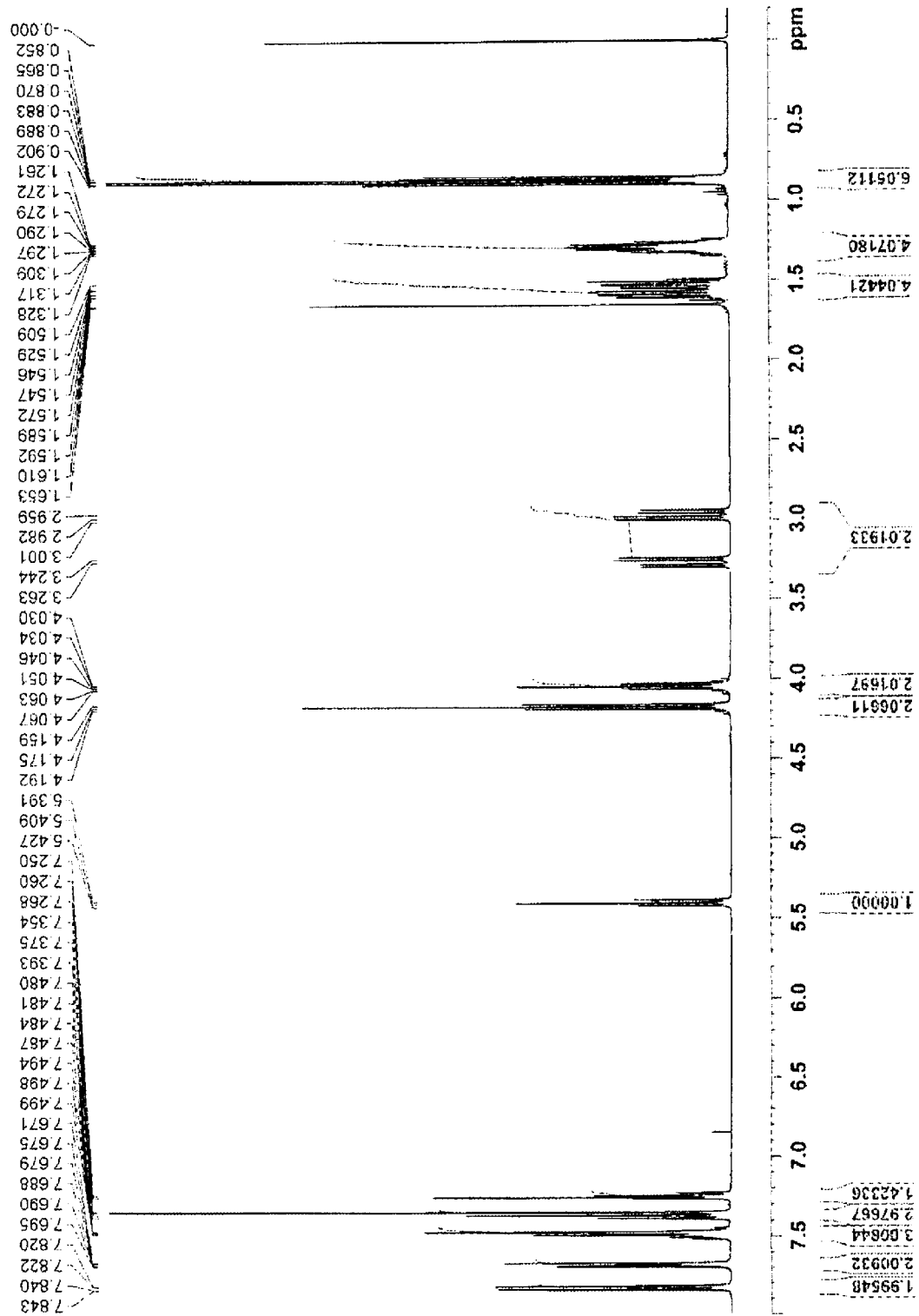
[12]



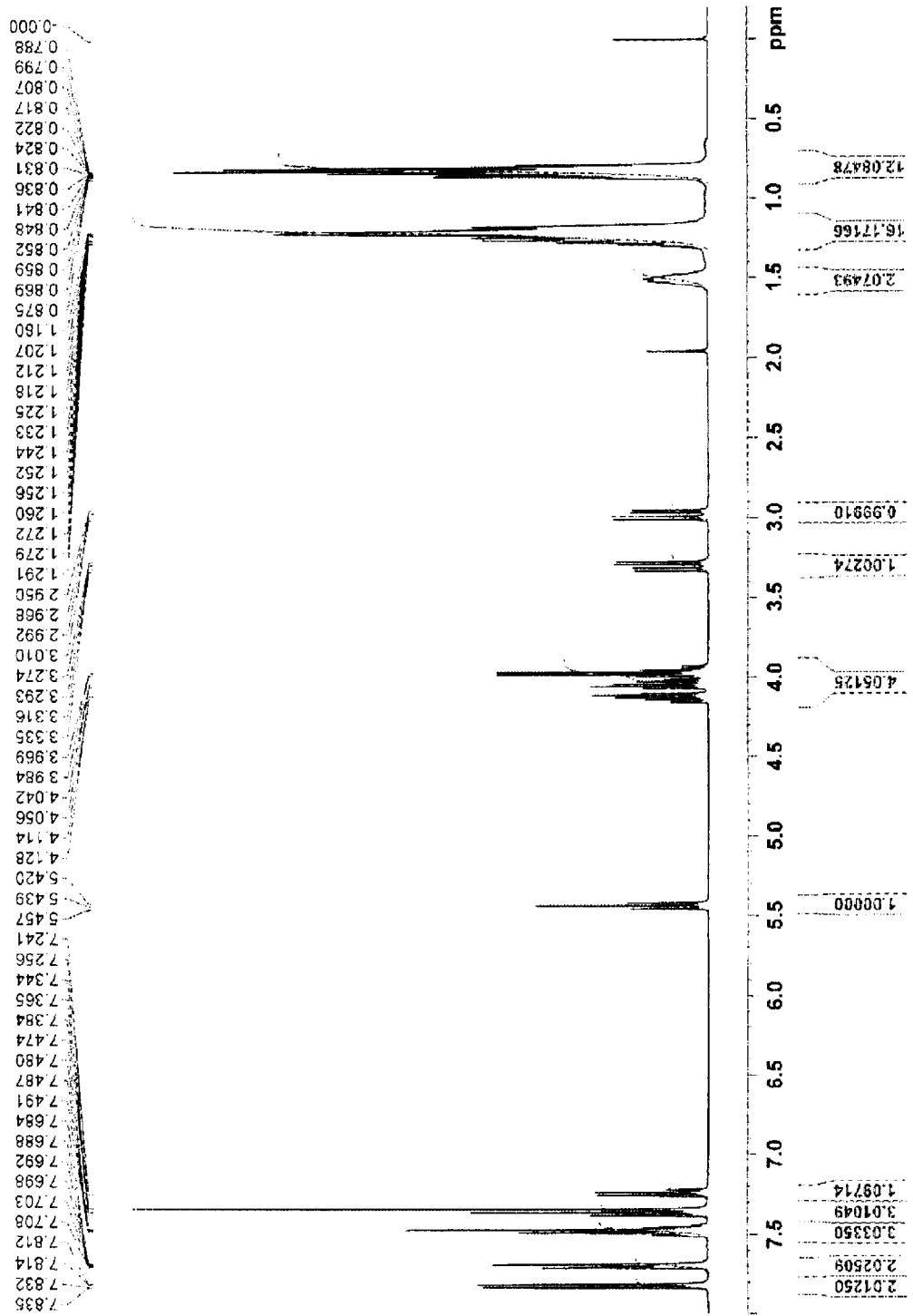
[13]



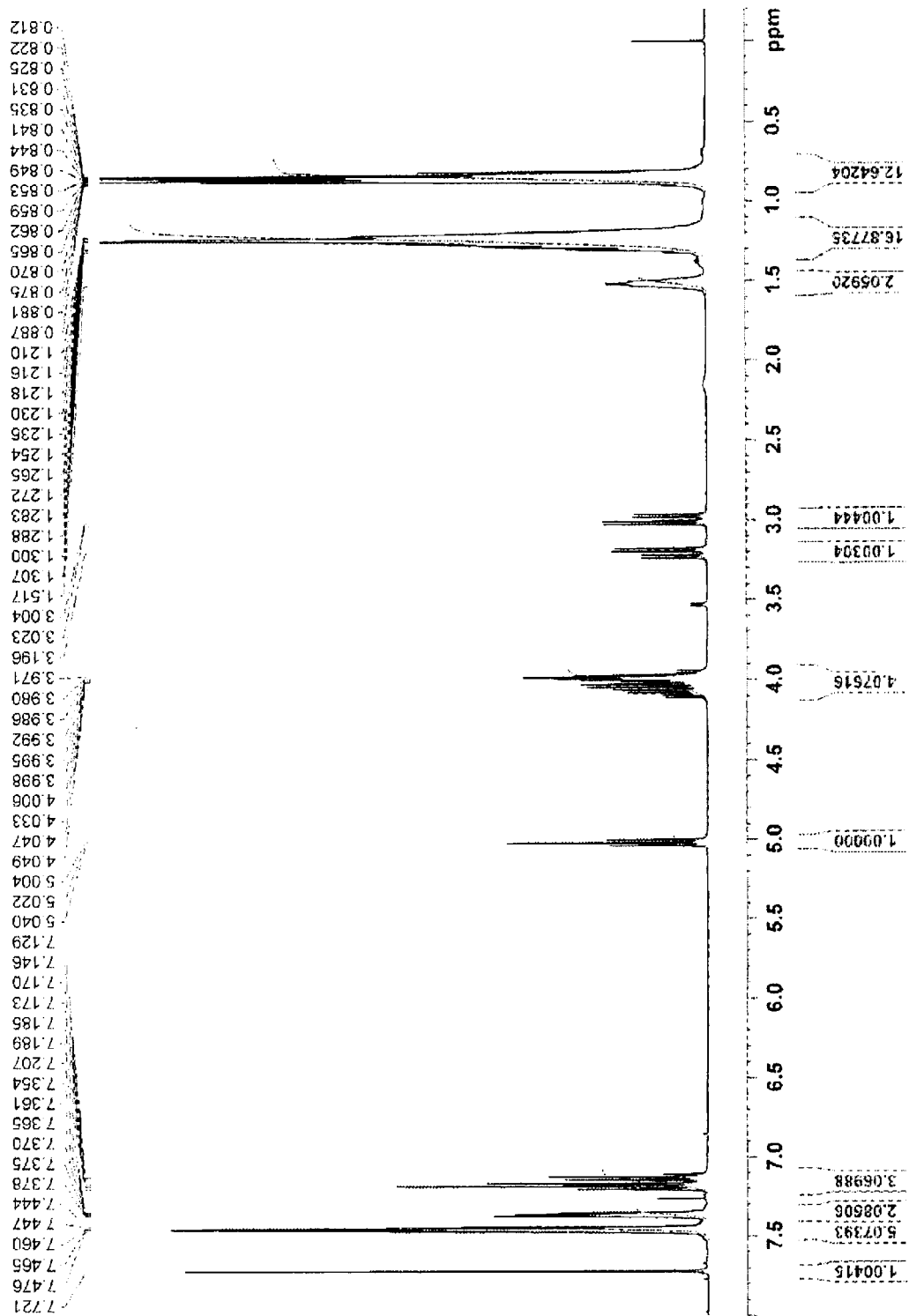
[14]



[15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D233/60(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)

C07D233/60, C08G59/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	US 4013480 A (THE DOW CHEMICAL CO.), 22 March 1977 (22.03.1977), entire text (Family: none)	1
A	JP 2011-116939 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), entire text & JP 2011-52036 A & WO 2011/025040 A1	1
A	JP 2000-290260 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 17 October 2000 (17.10.2000), entire text (Family: none)	1

☒ 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

"T" 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
19 January 2015 (19.01.15)

Date of mailing of the international search report
27 January 2015 (27.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079123

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-67271 A (Schering AG.), 07 March 1990 (07.03.1990), entire text & US 4968767 A & EP 354319 A1	1
A	JP 58-129019 A (Ajinomoto Co., Inc.), 01 August 1983 (01.08.1983), entire text & JP 58-96074 A & US 4465830 A	1
P,X	WO 2013/168691 A1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), claims & JP 2013-253233 A	1
P,X	JP 2013-253233 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims & WO 2013/168691 A1	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D233/60(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（I P C））

Int.Cl. C07D233/60, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	US 4013480 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 1977.03.22, 全文 (ファミリーなし)	1
A	JP 2011-116939 A (日本合成化学工業株式会社) 2011.06.16, 全文 & JP 2011-52036 A & WO 2011/025040 A1	1
A	JP 2000-290260 A (四国化成工業株式会社) 2000.10.17, 全文 (ファミリーなし)	1

☒ 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

1 9 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

早川 裕之

4 P

4 5 0 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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	JP 2-67271 A (シエーリング・アクチエンゲゼルシャフト) 1990.03.07, 全文 & US 4968767 A & EP 354319 A1	1
A	JP 58-129019 A (味の素株式会社) 1983.08.01, 全文 & JP 58-96074 A & US 4465830 A	1
PX	WO 2013/168691 A1 (日本合成化学工業株式会社) 2013.11.14, 請求 項等 & JP 2013-253233 A	1
PX	JP 2013-253233 A (日本合成化学工業株式会社) 2013.12.19, 請求 項等 & WO 2013/168691 A1	1