

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-111762

(P2022-111762A)

令和4年8月1日(2022.8.1)

(43)公開日

(51)Int. Cl.

C 0 8 G 59/56 (2006.01)

F I

C 0 8 G 59/56

テーマコード(参考)

4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2021-7401(P2021-7401)

(22)出願日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(71)出願人 503420833

学校法人常翔学園

大阪府大阪市旭区大宮五丁目16番1号

(74)代理人 100080791

弁理士 高島 一

(74)代理人 100136629

弁理士 鎌田 光宣

(74)代理人 100125070

弁理士 土井 京子

(74)代理人 100121212

弁理士 田村 弥栄子

(74)代理人 100174296

弁理士 菅麻 博文

(74)代理人 100137729

弁理士 赤井 厚子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱硬化性組成物および硬化物の製造方法

(57)【要約】

【課題】比較的低温(例えば、100以下)での熱硬化性に優れる熱硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤およびチオール系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの硬化剤、並びにゼオライト様イミダゾレート構造体を含む熱硬化性組成物であって、ゼオライト様イミダゾレート構造体の含有量が、熱硬化性組成物全体に対して3重量%以下である熱硬化性組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エポキシ樹脂、
酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤およびチオール系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの硬化剤、並びに
ゼオライト様イミダゾレート構造体
を含む熱硬化性組成物であって、ゼオライト様イミダゾレート構造体の含有量が、熱硬化性組成物全体に対して3重量%以下である熱硬化性組成物。

【請求項 2】

ゼオライト様イミダゾレート構造体が、ZIF-8および/またはZIF-14である
請求項 2 に記載の熱硬化性組成物。

10

【請求項 3】

熱硬化性組成物が、酸無水物系硬化剤を含む請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 4】

熱硬化性組成物が、チオール系硬化剤を含む請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物を加熱して硬化物を製造する方法であって、熱硬化性組成物の加熱温度が100 以下である方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、エポキシ樹脂を含む熱硬化性組成物、および硬化物の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

エポキシ樹脂を含む熱硬化性組成物は、電子部品の接着をはじめ、様々な分野で使用されている。そのため、エポキシ樹脂を含む熱硬化性組成物は盛んに研究されており、様々な技術が提案されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、アミンを層状化合物にインターカレートすることによって得られた硬化促進剤と、エポキシ樹脂とを含む組成物が開示されている。また、特許文献 2 には、有機金属錯体（例えば、ゼオライト様イミダゾレート構造体の1種であるZIF-7）と、硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂）とを含有する樹脂組成物であって、該樹脂組成物中の有機金属錯体の含有量が5重量%以上である樹脂組成物が開示されている。また、非特許文献 1 には、ゼオライト様イミダゾレート構造体の1種であるZIF-8を、エポキシ樹脂のための硬化剤（詳しくは、エポキシ樹脂同士の付加反応を触媒する触媒型硬化剤）として使用することが開示されている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2014 - 101397 号公報

【特許文献 2】特開 2018 - 80327 号公報

【非特許文献】**【0005】**

【非特許文献 1】Liu, C.; et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10, 1250 1257

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

例えば、熱硬化性組成物を電子部品の接着に使用する場合、電子部品に対する熱影響を

50

少なくするため、熱硬化性組成物が比較的低温で良好に熱硬化すること（即ち、熱硬化性組成物が比較的低温での熱硬化性に優れること）が求められる。本発明はこのような事情に着目してなされたものであって、その目的は、比較的低温（例えば100以下）での熱硬化性に優れる熱硬化性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者が鋭意検討を重ねた結果、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤およびチオール系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの硬化剤およびエポキシ樹脂のための硬化促進剤として、ゼオライト様イミダゾレート構造体を使用すれば、比較的低温での熱硬化性に優れる熱硬化性組成物が得られることを見出した。

10

【0008】

なお、特許文献2には、低い誘電正接を得るために有機金属錯体を使用することが開示され、その有機金属錯体としてゼオライト様イミダゾレート構造体を使用することが開示されている。しかし、特許文献2には、ゼオライト様イミダゾレート構造体を硬化促進剤として使用することは開示されていない。具体的には、特許文献2の実施例9には、多量（具体的には熱硬化性組成物全体に対して10重量%）のZIF-7を含む熱硬化性組成物が開示されているが、該組成物中ではZIF-7に加えて、硬化促進剤（ジャパンエポキシレジン社製「EMI24」）が使用されている。また、非特許文献1には、エポキシ樹脂のための硬化剤（詳しくは、触媒型硬化剤）としてZIF-8を使用することが開示されているが、エポキシ樹脂および硬化剤（詳しくは、エポキシ樹脂との付加反応が可能な付加型硬化剤）の付加反応を促進させる硬化促進剤としてZIF-8を使用することは開示されていない。具体的には、非特許文献1には、エポキシ樹脂と、ZIF-8と、ZIF-8以外の硬化剤（例えば酸無水物系硬化剤）とを含む熱硬化性組成物は開示されていない。

20

【0009】

上記知見に基づく本発明は、以下の通りである。

[1] エポキシ樹脂、

酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤およびチオール系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの硬化剤、並びに

ゼオライト様イミダゾレート構造体

30

を含む熱硬化性組成物であって、ゼオライト様イミダゾレート構造体の含有量が、熱硬化性組成物全体に対して3重量%以下である熱硬化性組成物。

[2] ゼオライト様イミダゾレート構造体が、ZIF-8および/またはZIF-14である前記[1]に記載の熱硬化性組成物。

[3] 熱硬化性組成物が、酸無水物系硬化剤を含む前記[1]または[2]に記載の熱硬化性組成物。

[4] 熱硬化性組成物が、チオール系硬化剤を含む前記[1]または[2]に記載の熱硬化性組成物。

[5] 前記[1]～[4]のいずれか一つに記載の熱硬化性組成物を加熱して硬化物を製造する方法であって、熱硬化性組成物の加熱温度が100以下である方法。

40

【発明の効果】

【0010】

硬化促進剤としてゼオライト様イミダゾレート構造体を使用する本発明によれば、比較的低温（例えば100以下）での熱硬化性に優れる熱硬化性組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、合成例1で得られたZIF-8の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

50

<ゼオライト様イミダゾレート構造体>

本発明は、ゼオライト様イミダゾレート構造体を硬化促進剤として使用することを特徴の一つとする。ここで、ゼオライト様イミダゾレート構造体（本明細書中「ZIF」と略称することがある）とは、亜鉛イオン、コバルトイオン、カドミウムイオン、リチウムイオン、マンガンイオン、水銀イオン、鉄イオン、銅イオンおよびインジウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一つと、イミダゾール系配位子とからフレームワークが構成され、前記フレームワークが集合して形成されたゼオライト様の立体形状を有する金属有機構造体を意味する。また、本発明において硬化促進剤とは、エポキシ樹脂と硬化剤（詳しくは、付加型硬化剤）との付加反応を促進する添加剤を意味する。

【0013】

ZIFを使用することによって、比較的低温（例えば100以下）での熱硬化性に優れた熱硬化性組成物を得ることができる。また後述の実施例1および比較例1で示しているように、特許文献1に記載の硬化促進剤（詳しくは、アミンを層状化合物にインターカレートすることによって得られる硬化促進剤）を使用すると、白濁した硬化物が得られるが、ZIFを使用することによって透明の硬化物を得ることができる。

【0014】

ZIFは、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の熱硬化性組成物中の硬化促進剤は、ZIFからなることが好ましい。ZIFは、下記合成例に示すように、公知の方法によって製造することができる。

【0015】

ZIFの具体例としては、下記表1に記載のZIF-1～ZIF-12およびZIF-14が挙げられる。ZIFは、好ましくはZIF-1～ZIF-12およびZIF-14からなる群から選ばれる少なくとも一つであり、より好ましくはZIF-7、ZIF-8、ZIF-11およびZIF-14からなる群から選ばれる少なくとも一つであり、比較的低温での熱硬化性の観点から、さらに好ましくはZIF-8および/またはZIF-14である。

【0016】

10

20

【表 1】

	組成式 ¹	Net ²	ゼオライトコード ³	d ⁴ (Å)
ZIF-1	Zn(Im) ₂	crb	BCT	6.94
ZIF-2	Zn(Im) ₂	crb	BCT	6.00
ZIF-3	Zn(Im) ₂	dft	DFT	8.02
ZIF-4	Zn(Im) ₂	cag	-	2.04
ZIF-5	In ₂ Zn ₃ (Im) ₁₂	gar	-	3.03
ZIF-6	Zn(Im) ₂	gis	GIS	8.80
ZIF-7	Zn(bIm) ₂	sod	SOD	4.31
ZIF-8	Zn(mIm) ₂	sod	SOD	11.60
ZIF-9	Co(bIm) ₂	sod	SOD	4.31
ZIF-10	Zn(Im) ₂	mer	MER	12.12
ZIF-11	Zn(bIm) ₂	rho	RHO	14.64
ZIF-12	Co(bIm) ₂	rho	RHO	14.64
ZIF-14	Zn(eIm) ₂	ana	ANA	2.20

¹ 前記組成式中、Imはイミダゾレートを示し、bImはベンゾイミダゾレートを示し、mImは2-メチルイミダゾレートを示し、およびeImは2-エチルイミダゾレートを示す。

² Netは結晶構造の略号を示す。3文字の略語の定義については、Reticular Chemistry Structure Resource を参照。

³ International Zeolite Association によって定義されているゼオライトコード。

⁴ d はフレームワークに収まる球の最大直径を示す。

【0017】

ZIFを多量に使用すると、得られる硬化物の物性が低下することがある。この物性低下を防ぐ観点から、ZIFの含有量は、熱硬化性組成物全体に対して3重量%以下であることが必要であり、好ましくは2重量%以下である。一方、比較的低温での熱硬化性の観点から、好ましくは0.3重量%以上、より好ましくは1重量%以上である。

【0018】

ZIFの平均粒径は、好ましくは10nm~10μm、より好ましくは50nm~5μmである。この平均粒径は、以下の実施例欄に記載するように、ZIFの走査型電子顕微鏡(SEM)画像においてランダムに5個の粒子を選択し、それらの最大径を計測し、得られた5個の最大径を平均することによって算出することができる。

【0019】

<エポキシ樹脂>

本発明の熱硬化性組成物は、エポキシ樹脂を含むことを特徴の一つとする。エポキシ樹脂は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】

本発明においてエポキシ樹脂とは、エポキシ基を有する熱硬化性樹脂を意味する。言い換えると、エポキシ樹脂とは、1分子中にエポキシ基を2個以上有し、熱硬化することができる化合物を意味する。エポキシ樹脂は、モノマー(即ち、モノマー型エポキシ樹脂)でもよく、複数の繰返し単位を有するポリマーでもよい。エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは80~6000g/eq、より好ましくは90~5000g/eq、さらに好ましくは100~3000g/eqである。ここでエポキシ当量とは、1グラム当量のエポキシ基を含む化合物のグラム数を意味する(単位:g/eq)。言い換えると、エポキシ当量とは、エポキシ基を含む化合物の分子量を該化合物が有するエポキシ基の数で除した値、即ち、エポキシ基1個あたりの分子量を意味する。

【0021】

本発明においてエポキシ樹脂に特に限定はなく、公知のエポキシ樹脂を使用することが

できる。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例、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AD型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、グリセリン、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て得られる脂肪族エーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、-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て得られるエーテルエステル型エポキシ樹脂、フタル酸、テレフタル酸等のポリカルボン酸をグリシジル化して得られるエステル型エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

10

20

【0022】

<硬化剤>

本発明の熱硬化性組成物は、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤およびチオール系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの硬化剤を含むことを特徴の一つとする。酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤およびチオール系硬化剤は、いずれも1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の熱硬化性組成物中の硬化剤は、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤およびチオール系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも一つからなることが好ましい。

【0023】

本発明において酸無水物系硬化剤に特に限定はなく、公知の酸無水物系硬化剤を使用することができる。酸無水物系硬化剤としては、例えば、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物（例、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物）、メチルナジック酸無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0024】

本発明においてフェノール系硬化剤に特に限定はなく、公知のフェノール系硬化剤を使用することができる。フェノール系硬化剤としては、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S、レゾルシン、カテコール、ヒドロキノン、フルオレンビスフェノール、4,4'-ビフェノール、4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、ナフタレンジオール、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、レゾルシンノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられる。

30

【0025】

本発明においてチオール系硬化剤に特に限定はなく、公知のチオール系硬化剤を使用することができる。チオール系硬化剤としては、例えば、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス-[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル]-イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン等が挙げられる。

40

【0026】

熱硬化性組成物の保存安定性の観点から、酸無水物系硬化剤が好ましい。即ち、保存安

50

定性の観点から、本発明の熱硬化性組成物は、酸無水物系硬化剤を含むことが好ましく、本発明の熱硬化性組成物中の硬化剤は、酸無水物系硬化剤からなることがより好ましい。

【0027】

熱硬化性組成物の比較的低温での熱硬化性の観点から、チオール系硬化剤が好ましい。即ち、比較的低温での熱硬化性の観点から本発明の熱硬化性組成物は、チオール系硬化剤を含むことが好ましく、本発明の熱硬化性組成物中の硬化剤は、チオール系硬化剤からなることがより好ましい。

【0028】

本発明の熱硬化性組成物における硬化剤およびエポキシ樹脂の使用量は、硬化剤中の反応性官能基と、エポキシ樹脂中のエポキシ基とのモル比によって定められる。詳しくは、酸無水物基（即ち、カルボニルオキシカルボニル基（ $-CO-O-CO-$ ））の量、スルファニル基（ $-SH$ ）の量およびフェノール性水酸基の量の合計と、エポキシ基の量とのモル比（即ち「 $(酸無水物基の量(mol) + スルファニル基の量(mol) + フェノール性水酸基の量(mol)) / (エポキシ基の量(mol))$ 」は、好ましくは $0.5 \sim 1.2$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 1.1$ である。なお、例えば硬化剤として酸無水物系硬化剤のみを使用する場合、「酸無水物基の量、スルファニル基の量およびフェノール性水酸基の量の合計」＝「酸無水物基の量」であり、硬化剤としてチオール系硬化剤のみを使用する場合、「酸無水物基の量、スルファニル基の量およびフェノール性水酸基の量の合計」＝「スルファニル基の量」であり、硬化剤としてフェノール系硬化剤のみを使用する場合、「酸無水物基の量、スルファニル基の量およびフェノール性水酸基の量の合計」＝「フェノール性水酸基の量」である。

【0029】

<他の添加剤>

本発明の熱硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述のZIF、エポキシ樹脂および硬化剤とは異なる他の添加剤（例えば、エポキシ樹脂の分野で公知の添加剤）を含んでいてもよい。

【0030】

<硬化物の製造方法>

本発明は、上述の熱硬化性組成物を加熱して硬化物を製造する方法も提供する。本発明の製造方法は、上述の熱硬化性組成物の加熱温度が 100 以下であることを特徴とする。ここで「熱硬化性組成物の加熱温度が 100 以下である」とは、熱硬化性組成物を 100 を超える温度に加熱しないことを意味する。例えば、特許文献2の実施例9には、その熱硬化性組成物を、 80 にて3時間保持し、次いで 120 にて6時間保持することによって加熱硬化して硬化物を製造する方法が記載されているが、該方法は、 120 で加熱しているため、「熱硬化性組成物の加熱温度が 100 以下である」との要件を満たさない。

【0031】

本発明の熱硬化性組成物は、電子部品、光学部品等の製造（特に、接着）に用いられることが好ましい。電子部品に対する熱影響を避けるため、熱硬化性組成物の加熱温度は、 100 以下、好ましくは 95 以下である。また、良好な硬化物（詳しくは、良好に硬化した生成物）を得る観点から、熱硬化性組成物の加熱温度は、好ましくは 60 以上、より好ましくは 80 以上である。熱硬化性組成物の加熱時間は、好ましくは $0.1 \sim 10$ 時間、より好ましくは $0.5 \sim 3$ 時間である。熱硬化性組成物の加熱は、大気雰囲気下、不活性ガス（例えば窒素ガス）雰囲気下または減圧下のいずれで行ってもよい。熱硬化性組成物の加熱は、公知の機器、例えばオーブンを使用することによって行うことができる。

【0032】

上記加熱温度および加熱時間での熱硬化性組成物の硬化の前に、上記加熱温度よりも低い温度で熱硬化性組成物の予備加熱（予備硬化）を行ってもよい。熱硬化性組成物の予備加熱の温度は、好ましくは $60 \sim 95$ であり、より好ましくは $80 \sim 90$ である。熱

硬化性組成物の予備加熱の時間は、好ましくは0.1～3時間、より好ましくは0.3～1時間である。

【実施例】

【0033】

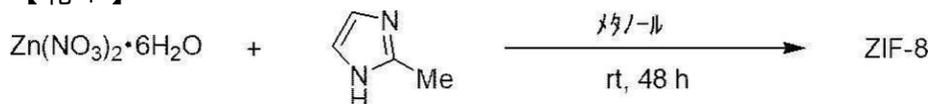
以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0034】

合成例1：ZIF-8の合成

【0035】

【化1】



【0036】

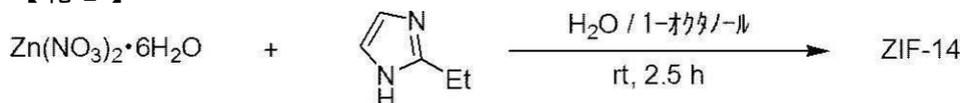
ZIF-8の合成は、M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi. J Am Chem Soc 2014, 136, 1702 1705 を参考に行った。具体的には、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14.87 g、50 mmol) のメタノール (500 mL) 溶液に、メタノール (500 mL) に溶解した2-メチルイミダゾール (16.42 g、200 mmol) を加え、室温で48時間静置した。静置後、遠心分離器 (9500 rpm、5分) を用いて固液分離し、得られた白色粉末をメタノールに懸濁させた後に遠心分離 (9500 rpm、5分) を行う操作を3回行って洗浄した後、粉末を室温で一晩減圧乾燥して、ZIF-8を得た (収量3.55 g、収率31%)。

【0037】

合成例2：ZIF-14の合成

【0038】

【化2】



【0039】

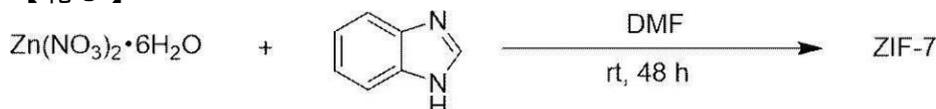
ZIF-14の合成は、S. Bhattacharyya, R. Han, W. G. Kim, Y. Chiang, K. C. Jayachandrababu, J. T. Hungerford, M. R. Dutzer, C. Ma, K. S. Walton, D. S. Sholl, S. Nair. Chemistry of Materials 2018, 30, 4089 4101 を参考に行った。具体的には、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.49 g、5.0 mmol) の1-オクタノール (50 mL) 溶液に、水 (50 mL) に溶解した2-エチルイミダゾール (1.92 g、20 mmol) を加え、室温で2.5時間攪拌した。攪拌後、遠心分離器 (9500 rpm、5分) を用いて固液分離し、得られた白色粉末をメタノールに懸濁させた後に遠心分離 (9500 rpm、5分) を行う操作を3回行って洗浄した後、粉末を60℃で一晩減圧乾燥して、ZIF-14を得た (収量0.61 g、収率47%)。

【0040】

合成例3：ZIF-7の合成

【0041】

【化3】



【0042】

ZIF-7の合成は、C. Adhikari, A. Das, A. Chakraborty. Molecular pharmaceuticals 2015, 12, 3158 3166 を参考に行った。具体的には、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (

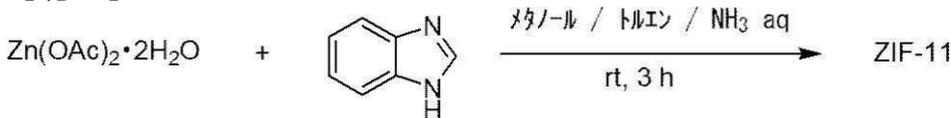
3.00 g、10 mmol)、ベンゾイミダゾール(10.00 g、85 mmol)、およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(100 mL)を反応器に加え、混合物を室温で48時間攪拌した。攪拌後、遠心分離器(9500 rpm、5分)を用いて固液分離し、得られた白色粉末をDMFに懸濁させた後に遠心分離(9500 rpm、5分)を行う操作を5回行って洗浄した後、粉末を100で一晚減圧乾燥して、ZIF-7を得た(収量1.48 g、収率49%)。

【0043】

合成例4：ZIF-11の合成

【0044】

【化4】



【0045】

ZIF-11の合成は、V. Armel, S. Hindocha, F. Salles, S. Bennett, D. Jones, F. Jaouen. J Am Chem Soc 2017, 139, 453-464を参考に行った。具体的には、ベンゾイミダゾール(0.76 g、6.4 mmol)をメタノール(45 mL)およびトルエン(30 mL)の混合溶媒に溶かし、得られた溶液を攪拌しながら、それにアンモニア水(0.89 mL)を添加した後、Zn(OAc)₂·2H₂O(0.70 g、3.2 mmol)を加え、得られた混合物を室温で3時間攪拌した。攪拌後、遠心分離器(9500 rpm、5分)を用いて固液分離し、得られた白色粉末をエタノールに懸濁させた後に遠心分離(9500 rpm、5分)を行う操作を3回行って洗浄した後、粉末を室温で一晩減圧乾燥して、ZIF-11を得た(収量0.96 g、収率99%)。

【0046】

上記のようにして合成したZIF-8等の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を、JEO L製走査型電子顕微鏡JSM-840を加速電圧15 kVで用いて測定した。代表的なSEM画像として、合成例1で得られたZIF-8のSEM画像を図1に示す。

【0047】

得られたSEM画像において、ランダムに5個の粒子を選択し、それらの最大径を計測し、得られた5個の最大径を平均することによって、平均粒径を算出した。その結果、ZIF-8の平均粒径は、280 nmであり、ZIF-14の平均粒径は、2.1 μmであり、ZIF-7の平均粒径は、75 nmであり、ZIF-11の平均粒径は、6.5 μmであった。

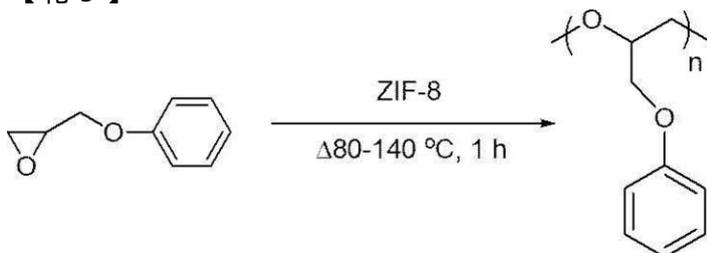
【0048】

実験例1

エポキシ樹脂の代わりに単官能エポキシ化合物であるグリシジルフェニルエーテル(本明細書中「GPE」と略称することがある)を使用して、ZIF-8の触媒型硬化剤としての機能を調べた。

【0049】

【化5】



【0050】

具体的には、GPE(151 mg、1.00 mmol)およびZIF-8(3.4 mg、0.015 mmol)を混合して組成物を調製した。得られた組成物を80で1時間

10

20

30

40

50

加熱した。加熱後の組成物から採取した少量のサンプルを CDCl_3 に溶解し、 $^1\text{H NMR}$ 測定によって GPE の転化率を算出した。なお、 $^1\text{H NMR}$ 測定は、J E O L J NM - E C Z S フーリエ変換磁気共鳴装置 (400 MHz) を利用し、テトラメチルシランを内部標準物質として用いた。以下も同様である。また、加熱温度を 100、120 または 140 に変更したこと以外は同様の操作を行って、GPE の転化率を算出した。その結果、加熱温度を 140 まで上昇させても、GPE の重合反応は進行しなかったことを確認した。

【0051】

単官能エポキシ化合物である GPE を用いた実験例 1 の結果から、エポキシ樹脂および ZIF-8 を含み、且つ ZIF-8 以外の硬化剤を含まない組成物は、140 まで加熱しても十分に硬化しないと考えられる。

10

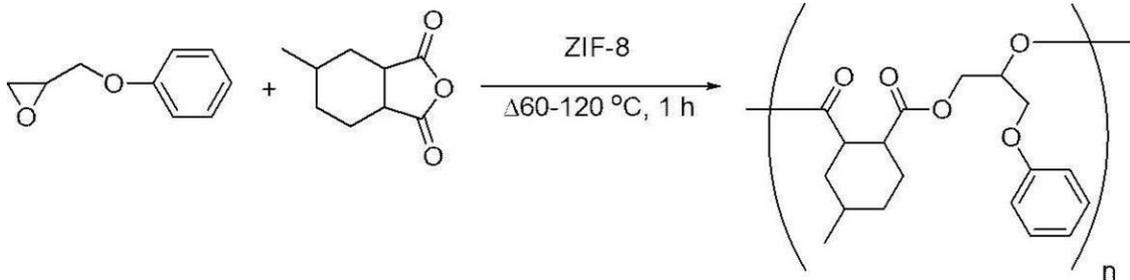
【0052】

実験例 2

エポキシ樹脂の代わりに単官能エポキシ化合物である GPE、および酸無水物系硬化剤である 4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 (本明細書中「MHHPA」と略称することがある) を使用して、ZIF-8 等の硬化促進剤としての機能を調べた。

【0053】

【化 6】



【0054】

具体的には、GPE (150 mg、1.00 mmol)、MHHPA (167 mg、1.00 mmol) および ZIF-8 (3.4 mg、0.015 mmol) を混合して、組成物を調製した (組成物全体に対する ZIF-8 の含有量: 1.1 重量%)。得られた組成物を 60 で 1 時間加熱した。加熱後の組成物から採取した少量のサンプルを CDCl_3 に溶解し、 $^1\text{H NMR}$ 測定によって GPE の転化率を算出した。加熱温度を 80、90、100、または 120 に変更したこと以外は同様の操作を行って、GPE の転化率を算出した。結果を表 2 に示す。

30

【0055】

ZIF-8 (3.4 mg) の代わりに、ZIF-14 (3.9 mg)、特許文献 1 に記載の 2-メチルイミダゾールをリン酸ジルコニウムにインターカレートして得られた硬化促進剤 (本明細書中「 $\text{ZrP} \cdot 2\text{MIm}$ 」と略称することがある) (11.7 mg)、旭化成社製の硬化促進剤である「ノバキュア™ HX-3088」(本明細書中「HX-3088」と略称することがある) (10 mg) または旭化成社製の硬化促進剤である「ノバキュア™ HX-3722」(本明細書中「HX-3722」と略称することがある) (10 mg) を使用したこと以外は上記と同様にして、GPE の転化率を算出した。結果を表 2 に示す。

40

【0056】

【表 2】

加熱温度 (°C)	GPEの転化率 (%)				
	ZIF-8	ZIF-14	α -ZrP·2MIm	HX-3088	HX-3722
60	2	0	—	2	3
80	14	15	4	8	13
90	53	54	21	22	21
100	92	93	67	66	75
120	> 99	> 99	89	81	70

加熱時間：1時間

【0057】

表 2 に示すように、ZIF-8 を使用した場合、加熱温度が 80 を超えると、GPE の転化率が上昇し、100 および 1 時間の加熱では、GPE の転化率は 92 % であった。また、100 および 1 時間の加熱では、ZIF-14 を使用した場合の GPE の転化率は 93 % であった。一方、100 および 1 時間の加熱では、HX-3088 を使用した場合の GPE の転化率は 66 % であり、HX-3722 を使用した場合の GPE の転化率は 75 % であり、 α -ZrP·2MIm を使用した場合の GPE の転化率は 67 % であった。

20

【0058】

実験例 3

単官能エポキシ化合物である GPE、酸無水物系硬化剤である MHHPA、および ZIF-8、HX-3088 または HX-3722 を使用して実験例 2 と同様に組成物を調製し、得られた組成物を 90 で 3 時間まで加熱して、加熱時間が 1 時間、2 時間または 3 時間であるときの GPE の転化率を、実験例 2 と同様に算出した。結果を表 3 に示す。

【0059】

【表 3】

加熱時間 (時間)	GPEの転化率 (%)		
	ZIF-8	HX3722	HX3088
1	53	20	21
2	80	56	56
3	94	70	77

加熱温度：90°C

【0060】

表 3 に示すように、ZIF-8 を使用した場合、90 および 3 時間の加熱では、GPE の転化率は 94 % であった。

40

【0061】

単官能エポキシ化合物である GPE を用いた実験例 2 および 3 の結果から、エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤および ZIF-8 を含む熱硬化性組成物は、比較的低温 (90 ~ 100) の加熱でも十分に硬化する、即ち、前記熱硬化性組成物は、比較的低温での熱硬化性に優れると考えられる。

【0062】

実験例 4

単官能エポキシ化合物である GPE、酸無水物系硬化剤である MHHPA、および ZIF-8 または ZIF-14 を使用して実験例 2 と同様に組成物を調製し、得られた組成物

50

を 25 で保存して、実験例 2 と同様にして G P E の転化率を算出した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 4】

保存期間 (日)	GPEの転化率 (%)	
	ZIF-8	ZIF-14
1	3	0
2	4	1
3	3	5
4	3	3
7	8	10
8	11	12

保存温度：25℃

【 0 0 6 4 】

表 4 に示すように、保存温度が 25 である場合、8 日間保存しても、Z I F - 8 を含む組成物の G P E の転化率は 1 1 % であり、Z I F - 1 4 を含む組成物の G P E の転化率は 1 2 % であった。単官能エポキシ化合物である G P E を用いた実験例 4 の結果から、エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤および Z I F - 8 または Z I F - 1 4 を含む熱硬化性組成物は、25 で保存した場合、エポキシ樹脂の反応が抑えられ、保存安定性に優れると考えられる。

20

【 0 0 6 5 】

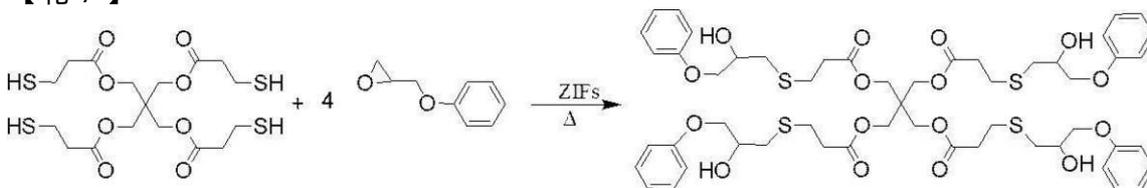
実験例 5

エポキシ樹脂の代わりに単官能エポキシ化合物である G P E、およびチオール系硬化剤であるペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(本明細書中「P E T M P」と略称することがある)を使用して、Z I F - 8 等の硬化促進剤としての機能を調べた。

30

【 0 0 6 6 】

【化 7】



【 0 0 6 7 】

具体的には、G P E (1 5 0 m g 、 1 . 0 0 m m o l)、P E T M P (1 2 3 m g 、 0 . 2 5 m m o l) および Z I F - 8 (3 . 4 m g 、 0 . 0 1 5 m m o l) を混合して、組成物を調製した(組成物全体に対する Z I F - 8 の含有量：1 . 2 重量%)。得られた組成物を 40 で 1 時間加熱した。加熱後の組成物から採取した少量のサンプルを C D C l₃ に溶解し、¹H N M R 測定によって G P E の転化率を算出した。加熱温度を 6 0 または 8 0 に変更したこと以外は同様の操作を行って、G P E の転化率を算出した。結果を表 5 に示す

40

【 0 0 6 8 】

Z I F - 8 (3 . 4 m g) の代わりに、Z I F - 7 (4 . 5 m g)、Z I F - 1 1 (4 . 4 m g) または Z I F - 1 4 (4 . 0 m g) を使用したこと以外は上記と同様にして、G P E の転化率を算出した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 9 】

50

【表 5】

加熱温度 (°C)	GPEの転化率 (%)			
	ZIF-8	ZIF-14	ZIF-7	ZIF-11
40	16	26	8	1
60	63	71	29	5
80	> 99	> 99	99	84

加熱時間：1時間

【0070】

表 5 に示す、単官能エポキシ化合物である G P E を用いた実験例 5 の結果から、エポキシ樹脂、チオール系硬化剤および Z I F - 8 等を含む熱硬化性組成物は、比較的低温（80）の加熱でも十分に硬化する、即ち、前記熱硬化性組成物は、比較的低温での熱硬化性に優れると考えられる。

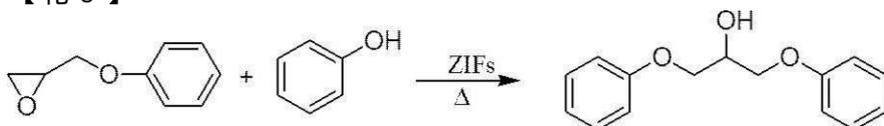
【0071】

実験例 6

エポキシ樹脂の代わりに単官能エポキシ化合物である G P E を使用し、およびフェノール系硬化剤の代わりにフェノールを使用して、Z I F - 8 等の硬化促進剤としての機能を調べた。

【0072】

【化 8】



【0073】

具体的には、G P E（152 mg、1.01 mmol）、フェノール（94 mg、0.100 mmol）および Z I F - 8（3.4 mg、0.015 mmol）を混合して、組成物を調製した（組成物全体に対する Z I F - 8 の含有量：1.4 重量%）。得られた組成物を 60 で 1 時間加熱した。加熱後の組成物から採取した少量のサンプルを C D C l₃ に溶解し、¹H N M R 測定によって G P E の転化率を算出した。加熱温度を 80、100 または 120 に変更したこと以外は同様の操作を行って、G P E の転化率を算出した。結果を表 6 に示す。

【0074】

Z I F - 8（3.4 mg）の代わりに、Z I F - 14（3.8 mg）を使用したこと以外は上記と同様にして、G P E の転化率を算出した。結果を表 6 に示す。

【0075】

【表 6】

加熱温度 (°C)	GPEの転化率 (%)	
	ZIF-8	ZIF-14
60	1	3
80	13	24
100	81	95
120	94	> 99

加熱時間：1時間

【0076】

20

30

50

表 6 に示すように、Z I F - 8 または Z I F - 1 4 を使用した場合、加熱温度が 8 0 を超えると、G P E の転化率が上昇し、1 0 0 および 1 時間の加熱では、Z I F - 8 を使用した場合の G P E の転化率は 8 1 % であり、Z I F - 1 4 を使用した場合の G P E の転化率は 9 5 % であった。

【 0 0 7 7 】

単官能エポキシ化合物である G P E およびフェノールを用いた実験例 6 の結果から、エポキシ樹脂、フェノール系硬化剤および Z I F - 8 等を含む熱硬化性組成物は、比較的低温 (1 0 0) の加熱でも十分に硬化する、即ち、前記熱硬化性組成物は、比較的低温での熱硬化性に優れると考えられる。

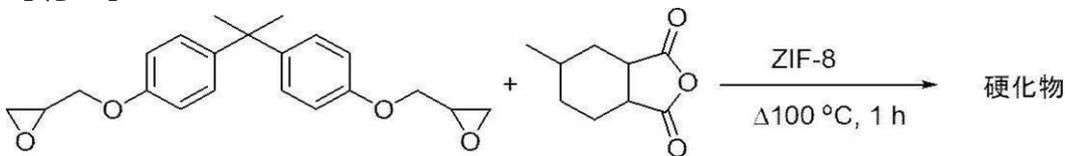
【 0 0 7 8 】

実施例 1 および比較例 1

エポキシ樹脂であるビスフェノール A ジグリシジルエーテル (本明細書中「 D G E B A 」と略称することがある)、酸無水物系硬化剤である M H H P A、および硬化促進剤である Z I F - 8 (実施例 1) または特許文献 1 に記載の $- Z r P \cdot 2 M I m$ (比較例 1) を含む熱硬化性組成物を調製し、これを熱硬化して硬化物を得た。

【 0 0 7 9 】

【 化 9 】



【 0 0 8 0 】

具体的には、D G E B A (3 4 4 m g、1 . 0 1 m m o l)、M H H P A (3 3 6 m g、2 . 0 0 m m o l)、Z I F - 8 (6 . 8 m g、0 . 0 3 0 m m o l、Z I F - 8 中の 2 - メチルイミダゾール量：0 . 0 6 0 m m o l、実施例 1) または $- Z r P \cdot 2 M I m$ (2 4 . 0 m g、0 . 0 6 4 m m o l、 $- Z r P \cdot 2 M I m$ 中の 2 - メチルイミダゾール量：0 . 0 5 7 m m o l、比較例 2) を混合して、熱硬化性組成物を調製した (実施例 1 の熱硬化性組成物全体に対する Z I F - 8 の含有量：1 . 0 重量%、および比較例 1 の熱硬化性組成物全体に対する $- Z r P \cdot 2 M I m$ の含有量：3 . 6 重量%)。得られた熱硬化性組成物を、9 0 に設定したオイルバス中で 3 0 分間加熱および攪拌した。その後、フッ素系剥離剤をスプレーし、テープで型枠 (縦 4 c m、横 5 m m) を作ったスライドガラス上に前記熱硬化性組成物を流し込み、室温のデシケータ中で 3 分減圧した後コックを閉じ、1 時間静置することで脱気した。脱気後の熱硬化性組成物を、1 0 0 に設定したオープン中で 1 時間加熱し、硬化物を調製した。

【 0 0 8 1 】

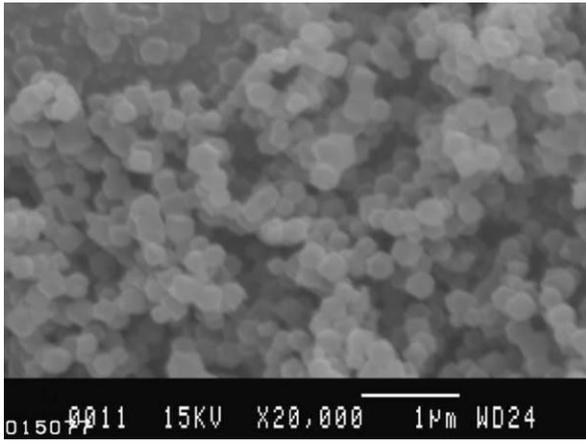
Z I F - 8 を使用した実施例 1 の熱硬化性組成物は、比較的低温 (最高で 1 0 0) の加熱でも、タックが無い硬化物を形成することができ、比較的低温での熱硬化性に優れていた。また、Z I F - 8 を使用した実施例 1 の熱硬化性組成物からは透明の硬化物が得られたが、 $- Z r P \cdot 2 M I m$ を使用した比較例 1 の熱硬化性組成物からは、実施例 1 の硬化物と比べて白濁した硬化物が得られた。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 2 】

本発明の熱硬化性組成物は、比較的低温での熱硬化性に優れているため、例えば、電子部品の接着等のために有用である。

【図 1】



フロントページの続き

(74)代理人 100151301

弁理士 戸崎 富哉

(74)代理人 100122345

弁理士 高山 繁久

(72)発明者 下村 修

大阪府大阪市旭区大宮五丁目1 6 番 1 号 大阪工業大学内

Fターム(参考) 4J036 AA01 AD08 DA05 DB06 DB15 DC40 DD02 GA07 JA06