

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3933322号

(P3933322)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int. Cl.		F I
CO8G 65/28	(2006.01)	CO8G 65/28
CO8G 65/18	(2006.01)	CO8G 65/18
CO8L 71/00	(2006.01)	CO8L 71/00
CO7D 305/06	(2006.01)	CO7D 305/06

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-263957	(73) 特許権者	592218300
(22) 出願日	平成10年9月1日(1998.9.1)		学校法人神奈川大学
(65) 公開番号	特開2000-72869(P2000-72869A)		神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号
(43) 公開日	平成12年3月7日(2000.3.7)	(74) 代理人	100066005
審査請求日	平成17年6月20日(2005.6.20)		弁理士 吉田 俊夫
		(72) 発明者	西久保 忠臣
			神奈川県藤沢市本藤沢3-6-8
		(72) 発明者	亀山 敦
			神奈川県横浜市保土ヶ谷区西久保町60-2
			佐藤ハイツ102
		審査官	佐々木 秀次

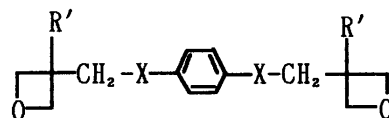
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

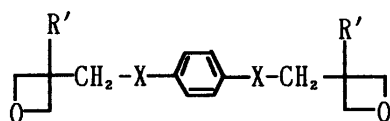
一般式



(ここで、R'は低級アルキル基であり、XはCH₂O基またはCOO基である)で表わされるビスオキセタン化合物、3-低級アルキル-3-オキセタニルメトキシ基を有するカリックス[4]レゾルシンアレン誘導体または3-低級アルキル-3-オキセタニルメトキシ基を有するp-低級アルキルカリックスアレン誘導体である多官能性オキセタン化合物およびビスフェノール化合物、トリスフェノール化合物またはカリックスアレン類であるポリフェノール化合物よりなる硬化性組成物。

【請求項2】

一般式



(ここで、R'は低級アルキル基であり、XはCH₂O基またはCOO基である)で表わされるビスオキセタン化合物、3-低級アルキル-3-オキセタニルメトキシ基を有するカリックス[4]レゾルシナレン誘導體または3-低級アルキル-3-オキセタニルメトキシ基を有するp-低級アルキルカリックスアレン誘導體である多官能性オキセタン化合物、フェノール樹脂および硬化触媒としての4級オニウム塩またはクラウンエーテル錯体よりなる硬化性組成物。 10

【請求項3】

更に、4級オニウム塩またはクラウンエーテル錯体が硬化触媒として添加された請求項1記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化性組成物に関する。更に詳しくは、ポリフェノール化合物またはフェノール樹脂を硬化性成分とする硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

3員環および4員環の環状エーテル化合物は、環の歪エネルギーや環内酸素原子の強い電子吸引力によって電荷の片寄りが生ずるため、高い反応性を示すことが知られている。中でも、3員環エーテル構造のエポキシ化合物は、種々の求核的試薬や求電子的試薬とは容易に反応するため、有機合成反応に広く利用されている。一方、4員環の環状エーテル化合物であるオキセタン化合物は、開始剤としてルイス酸等を用いると容易に開環重合し、高分子量のポリエーテルが得られることは良く知られているものの、オキセタン化合物を用いた付加反応などは殆んど報告されていないのが実情である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、4員環の環状エーテル化合物であるオキセタン化合物の新規な反应用途を提供することにある。 30

【0004】

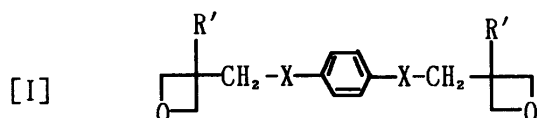
【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、多官能性オキセタン化合物およびポリフェノール化合物、好ましくは更に4級オニウム塩またはクラウンエーテル錯体が硬化触媒として添加された硬化性組成物または多官能性オキセタン化合物、フェノール樹脂および硬化触媒としての4級オニウム塩またはクラウンエーテル錯体よりなる硬化性組成物によって達成される。

【0005】

【発明の実施の形態】

多官能性オキセタン化合物としては、一般式



R' : 低級アルキル基

X : CH₂O基またはCOO基

で表わされるビスオキセタン化合物[I]、3-低級アルキル-3-オキセタニルメトキシ基を有するカリックス[4]レゾルシナレン誘導體[II]または低級アルキル-3-オキセタニルメトキシ基を有するp-低級アルキルカリックスアレン誘導體[III]

10

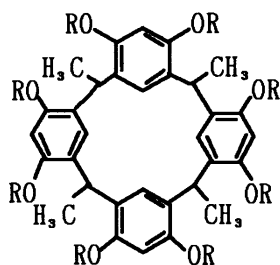
20

30

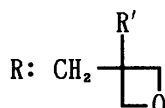
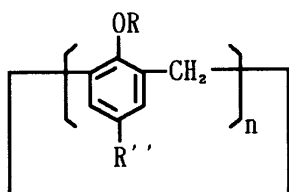
40

50

[II]



[III]



R', R'' : 低級アルキル基

n : 4~12、好ましくは6~8

であるオクタオキセタン化合物が用いられる。

【0006】

前記一般式で表わされるビスオキセタン化合物 [I] は、3 - メチル - 3 - メチロールオキセタン、3 - エチル - 3 - メチロールオキセタン等の 3 - 低級アルキル - 3 - メチロールオキセタンに、これに対して 2 倍モル量の p - キシリレンジハライドまたはテレフタル酸ジハライドを反応させることによって製造される。この反応は、第 4 オニウム塩、第 3 アミン等を触媒に用いて行われ、p - キシリレンジハライドの場合には、更に NaOH, KOH 等も併用される。また、前記一般式で表わされるオキセタン環を有するカリックス [4] レゾルシンアレン誘導体 [I I] またはオキセタン環を有する p - 低級アルキルカリックスアレン誘導体 [I I I] は、それぞれカリックス [4] レゾルシンアレンまたは p - 低級アルキルカリックスアレンに 3 - 低級アルキル - 3 - メチロールオキセタンを反応させることによって製造される。

【0007】

これらの多官能性オキセタン化合物の硬化反応は、ポリフェノール化合物やフェノール樹脂を用いることによって可能となる。

【0008】

ポリフェノール化合物としては、ビスフェノール A またはその 3,3',5,5' - テトラクロロ置換体、ビスフェノール F、ビスフェノール AF、ビスフェノール S またはその 3,3',5,5' - テトラブromo置換体、水添ビスフェノール A、ビスフェノール等のビスフェノール化合物、4,4',4'' - メチリデントリスフェノール、4,4',4'' - エチリデントリスフェノール等のトリスフェノール化合物またはカリックス [4] レゾルシンアレン、p - メチルカリックス [6] アレン、p - 第 3 ブチルカリックス [8] アレン等のカリックスアレン類が用いられる。

【0009】

これらのポリフェノール化合物の内、カリックス [4] レゾルシンアレン、p - 低級アルキルカリックスアレン等のカリックスアレン類化合物を架橋剤に用いた場合には、特に架橋密度が高くなり、また高いガラス転移点 (T g) を有する硬化物が得られるようになる。

【0010】

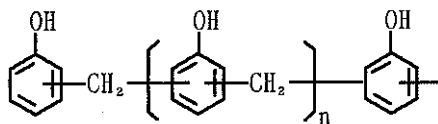
また、フェノール樹脂としては、一般式

10

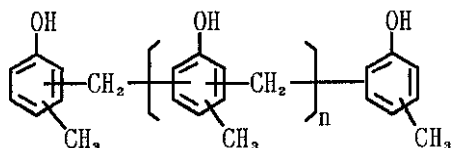
20

30

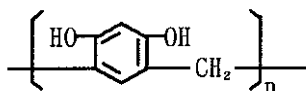
40



で表わされるノボラック型フェノール樹脂、一般式



で表わされるクレゾール型ノボラック樹脂または一般式



で表わされるレゾルシン型フェノール樹脂のいずれをも用いることができる。

【0011】

これらの各種フェノール樹脂において、フェノール類としてはフェノール以外に *o*-、*m*-または *p*-クレゾール、2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-キシレノール、*p*-第3ブチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、レゾルシン等 20

【0012】

多官能性オキシタン化合物は、これらのポリフェノール化合物またはフェノール樹脂の水酸基に対してオキシタン基として、約0.5~2.0、好ましくは約0.8~1.5、特に好ましくは1.0の当量比で用いられる。

【0013】

ポリフェノール化合物またはフェノール樹脂の多官能性オキシタン化合物による硬化反応は、約90~250、好ましくは約150~190 で約30分間乃至8時間、好ましくは約30分間乃至6時間の条件下で行われ、この反応は硬化触媒の不存在下でも行われるが、4級オニウム塩またはクラウンエーテル錯体触媒の存在下で行われることが好ましく、その場合には硬化量の増加や硬化時間の短縮がみられるようになる。 30

【0014】

触媒として用いられる4級オニウム塩は、次のような一般式で表わされ、好ましくは4級ホスホニウム塩が用いられる。

$(R_1 R_2 R_3 R_4 N)^+ X^-$ または $(R_1 R_2 R_3 R_4 P)^+ X^-$ $R_1 \sim R_4$: 炭素数1~25のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内2~3個がNまたはPと共に複素環構造を形成することもできる。

X^- : Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $ROSO_2^-$ 、 CO_3^{2-} 等のアニオン 40

【0015】

具体的には、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジウムブロマイド、セチルピリジウムサルフェート、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、トリメチルベンジルアンモニウムボレート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0] 50

- 5 - ノネニウムクロライド、5 - ベンジル - 1 , 5 - ジアザピシクロ [4 , 3 , 0] - 5 - ノネニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩類、またはテトラフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムプロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルメトキシメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフェート等の4級ホスホニウム塩類が用いられる。

【 0 0 1 6 】

多官能性オキセタン化合物のポリフェノール化合物またはフェノール樹能による硬化反応はまた、クラウンエーテル錯体を触媒として用いても行われる。クラウンエーテルとしては、例えば12 - クラウン - 4、15 - クラウン - 5、18 - クラウン - 6、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6、21 - クラウン - 7、24 - クラウン - 8等が用いられ、これらがKF, KCl, KBr, CsF, CsCl, CsBr、チオシアン酸カリウム、ナトリウムフェノキサイド、カリウムフェノキサイド、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の無機塩類あるいは有機塩類との錯体として用いられる。

【 0 0 1 7 】

これらの4級オニウム塩またはクラウンエーテル錯体触媒は、多官能性オキセタン化合物に対して、約1 ~ 20モル%、好ましくは約2 ~ 10モル%の割合で用いられ、これ以上の割合で使用されても、それ以上格別の効果は認められない。

【 0 0 1 8 】

このような触媒の存在下または不存在下での硬化反応は、多官能性オキセタン化合物、ポリフェノール化合物またはフェノール樹脂（および硬化触媒）をテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等の可溶性溶媒中に溶解させ、この溶液を適当な基質上に塗布し、室温乃至約110の条件下で乾燥させた後、前記硬化反応条件下で加熱することによって行われるが、3本ロール等のロールを用いて混合することによっても行うことができ、この場合には必ずしも溶媒を用いる必要がない。

【 0 0 1 9 】

【 発明の効果 】

本発明に係る硬化性組成物は、硬化時に体積収縮が少ないため、寸法安定性にすぐれているばかりではなく、耐熱性にもすぐれている。また、後記実施例10 ~ 11によれば、オキセタン環とフェノール基との付加反応が進行すると、その反応の末期において、生成したアルコール性水酸基と分子内エステル基とのエステル交換反応も進行するため、効果的な架橋反応が進行したためと考えられる。

【 0 0 2 0 】

【 実施例 】

次に、実施例について本発明を説明する。

【 0 0 2 1 】

参考例 1

容量1Lの三口フラスコに、トルエン320mlに溶解させたp - キシリレンジプロマイド14.17g (0.053モル)、3 - メチル - 3 - メチロールオキセタン10.96g (0.107モル)、テトラブチルアンモニウムプロマイド4.99g (0.015モル)および50重量%水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 85g / H₂O 85ml) を仕込み、スリーワンモータを用いて50で2時間激しく攪拌した。

【 0 0 2 2 】

反応終了後、トルエン相と水相とを分け、トルエン相を蒸留水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで一夜乾燥させた。トルエンを留去し、分取クロマトグラフィーを用いて、無色透

10

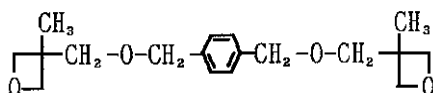
20

30

40

50

明な液体として1,4-ビス[3-(3-メチロキシエタニル)メトキシメチル]ベンゼン[BMOB]を3.56g(収率22%)得た。



赤外線吸収スペクトル: 1253 cm^{-1} (C-O-Cエーテル)

985 cm^{-1} (C-O-C環状エーテル)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, TMS, CDCl_3) (ppm):

1.34 (s, 6.0 H, $-\text{CH}_3$), 3.53 (s, 4.0 H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCO}$), 4.45 (d, 2.1 H, $J=5.9\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, オキシタン), 4.65 (d, 2.0 H, $J=5.9\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, オキシタン), 8.14 (s, 4.0 H, 芳香族 H)

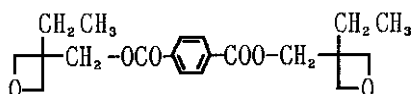
【0023】

参考例 2

容量500mlの三口フラスコに、3-エチル-3-メチロールオキシタン31.95g(0.350モル)を仕込んだ後、そこにテトラヒドロフラン100mlを加えて3-エチル-3-メチロールオキシタンを溶解させた。その溶液に、テトラヒドロフラン100mlで希釈したテレフタル酸クロライド35.57g(0.175モル)を、氷冷下に約20分間かけて滴下し、更にテトラヒドロフラン100mlで希釈したトリエチルアミン53.13g(0.525モル)を、氷冷下に約20分間かけて滴下し、氷冷しながら約3時間攪拌した。

【0024】

反応終了後、反応混合物を500mlの蒸留水中に注いで生成物を沈殿させ、口別、*n*-ヘキサン-メチルエチルケトン(容積比1:1)混合溶媒で再結晶し、減圧下で60、10時間の乾燥を行った。融点126.0~127.0の白色結晶として、ビス[3-(3-エチルオキシエタニル)メチル]テレフタレート[BEOT]が23.41g(収率40%)得られた



赤外線吸収スペクトル: 1711 cm^{-1} (C=O)

1509 cm^{-1} (C=C芳香族)

1253 cm^{-1} (C-O-Cエーテル)

985 cm^{-1} (C-O-C環状エーテル)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, TMS, CDCl_3) (ppm):

1.44 (s, 6.0 H, $-\text{CH}_3$), 4.43 (s, 4.0 H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.49~4.65 (m, 12.2 H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, オキシタン, $-\text{CH}_2-$ 芳香核), 8.14 (s, 4.0 H, 芳香族 H)

【0025】

実施例 1

サンプル瓶に、3-エチル-3-オキシエタニルメトキシ基を有するカリックス[4]レゾルシンアレン誘導体0.05g(オキシタン基として0.167ミリモル)、ビスフェノールA0.04g(フェノール基として0.167ミリモル)およびテトラフェニルホスホニウムブロマイド(0.01ミリモル)を秤り取り、これらを0.3mlのテトラヒドロフランに溶解させた。

10

20

30

40

50

【0026】

このテトラヒドロフラン溶液をKBr板に塗布し、室温下で乾燥させた後、150、170 または190 でそれぞれ5時間加熱した。同時に、赤外線吸収スペクトルによる970 cm⁻¹のオキセタン環のエーテル結合に起因する吸収を経時的に測定し、反応率を測定した。

【0027】

反応率は、反応時間および反応温度が上昇するにつれて向上し、反応5時間後の反応率は、150 では約45%、170 では約50%、また190 では約65%に達した。これら5時間加熱後の各ポリマーフィルムは、いずれも前記した4種類の溶媒に不溶性となり、架橋反応が進行していることが確認された。

10

【0028】

実施例2

実施例1において、ビスフェノールAの代りにノボラック型フェノール樹脂が0.033g(フェノール基として0.3ミリモル)用いられた。反応5時間後の反応率は、150 で約30%、170 で約55%、また190 で約60%に達した。これら5時間加熱後の各ポリマーフィルムは、実施例1と同様に溶媒不溶性で、架橋反応が進行していることが確認された。

【0029】

実施例3

サンプル瓶に、乳鉢を用いて粉碎したノボラック型フェノール樹脂0.022g(フェノール基として0.22ミリモル)、参考例1のBMOB 0.068g(オキセタン基として0.22モル)およびトリフェニルホスホニウムブロマイド0.003g(0.01ミリモル)を秤り取り、これらを0.3mlのテトラヒドロフランに溶解させた。

20

【0030】

このテトラヒドロフラン溶液を用い、以下実施例1と同様にして所定時間加熱した。反応率は、150 では8時間後約70%弱であったが、170 では2~3時間後に約80~85%に、また190 では約1時間で約90%弱に達した。これら所定時間加熱後の各ポリマーフィルムは、実施例1と同様に溶媒不溶性で、架橋反応が進行していることが確認された。

【0031】

実施例4

サンプル瓶に、3-エチル-3-オキセタニルメトキシ基を有するp-メチルカリックス[6]アレン0.088g(オキセタン基として0.4ミリモル)、3,3,5,5-テトラクロロビスフェノールA 0.072g(フェノール基として0.2ミリモル)およびテトラフェニルホスホニウムクロライド0.008g(0.02ミリモル)を秤り取り、これらを1mlのジメチルホルムアミドに溶解させた。

30

【0032】

このジメチルホルムアミド溶液を用い、以下実施例1と同様にして170 で5時間加熱し、反応率を測定すると約60%弱であった。得られたポリマーフィルムは、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドおよびN-メチル-2-ピロリドンに不溶性であることから、架橋反応が進行していることが確認された。

40

【0033】

実施例5

サンプル瓶に、3-メチル-3-オキセタニルメトキシ基を有するp-第3ブチルカリックス[8]アレン0.104g(オキセタン基として0.4ミリモル)、3,3,5,5-テトラクロロビスフェノールA 0.072g(フェノール基として0.2ミリモル)およびテトラフェニルホスホニウムクロライド0.008g(0.02ミリモル)を秤り取り、これらを0.5mlのジメチルアセトアミドに溶解させた。

【0034】

このジメチルアセトアミド溶液を用い、以下実施例1と同様にして180 で5時間加熱

50

し、反応率を測定すると約55%であった。得られたポリマーフィルムは、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドに不溶性であることから、架橋反応が進行していることが確認された。

【0035】

実施例6

実施例5において、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールAの代わりに、ノボラック型フェノール樹脂0.048g(フェノール基として0.4ミリモル)を用い、190℃で5時間加熱すると、反応率は約45%であった。得られたポリマーフィルムは、同様に3種類の溶媒に不溶性であることから、架橋反応が進行していることが確認される。

10

【0036】

実施例7

サンプル瓶に、市販品の1,4-ビス[(3-エチル-3-オキシタニル)メトキシメチル]ベンゼン[BEOB]0.068g(オキシタン基として0.22ミリモル)、クレゾール型ノボラック樹脂0.048g(フェノール基として0.44ミリモル)およびテトラフェニルホスホニウムブロマイド0.005g(0.011ミリモル)を秤り取り、これらを0.2mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた。

【0037】

このN-メチル-2-ピロリドン溶液を用い、以下実施例1と同様にして180℃で3時間加熱し、反応率を測定すると約50%強であった。得られたポリマーフィルムは、強靱な硬化物であって、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドに不溶性であることから、架橋反応が進行していることが確認された。

20

【0038】

実施例8

実施例7において、クレゾール型ノボラック樹脂の代わりに、カリックス[4]レゾルシンアレン0.03g(フェノール基として0.22ミリモル)を用いると、反応率は約45%強であった。得られたポリマーフィルムは、同様に3種類の溶媒に不溶性であることから、架橋反応が進行していることが確認された。

【0039】

実施例9

実施例8において、触媒としてテトラフェニルホスホニウムブロマイドの代わりに18-クラウン-6/KBr0.005g(0.011ミリモル)を用いると、反応率は約30%であった。得られたポリマーフィルムは、同様に3種類の溶媒に不溶性であることから、架橋反応が進行していることが確認された。

30

【0040】

実施例10

サンプル瓶に、参考例2のBEOT0.080g(オキシタン基として0.22ミリモル)、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールA0.081g(フェノール基として0.22ミリモル)およびテトラフェニルホスホニウムブロマイド0.005g(0.011ミリモル)を秤り取り、これらを0.2mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた。

40

【0041】

このN-メチル-2-ピロリドン溶液を用い、以下実施例1と同様にして180℃で1時間加熱し、反応率を測定すると約50%弱であった。得られたポリマーフィルムは、強靱な硬化物であって、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドに不溶性であることから、架橋反応が進行していることが確認された。

【0042】

実施例11

サンプル瓶に、参考例2のBEOT0.080g(オキシタン基として0.22ミリモル)、クレゾール型ノボラック樹脂0.048g(フェノール基として0.44ミリモル)

50

およびテトラフェニルホスホニウムブロマイド 0.005 g (0.011ミリモル)を秤取り、これらを 0.2 ml の N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解させた。

【0043】

この N - メチル - 2 - ピロリドン溶液を用い、以下実施例 1 と同様にして 180 で 1 時間加熱し、反応率を測定すると約 40 % 弱であった。得られたポリマーフィルムは、強靱な硬化物であって、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドに不溶性であることから、架橋反応が進行していることが確認された。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10 - 212343 (JP, A)
特開平11 - 279277 (JP, A)
特開平11 - 017074 (JP, A)
特開平11 - 061078 (JP, A)
特開平11 - 106606 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08G 65/28
C07D305/06
C08G 65/18
C08L 71/00
C08G 59/00
CA(STN)