

明 細 書

発明の名称：配位子の探索方法

技術分野

[0001] 本発明は、配位子の探索方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等のラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際、一般に、硬化剤と硬化促進剤とを含むレドックス開始剤が使用される。レドックス開始剤に含まれる硬化剤と硬化促進剤（硬化剤／硬化促進剤）の組み合わせとしては、例えば、ケトンパーオキシドとコバルトの有機酸塩（ケトンパーオキシド／コバルトの有機酸塩）の組み合わせが知られている。

[0003] コバルトの有機酸塩に配位子を添加することで、硬化促進剤として用いられるコバルトの有機酸塩の硬化性能が変化し、レドックス開始剤の硬化性能が変化する。そこで、ラジカル重合性樹脂を常温で短時間で硬化させるために、ラジカル重合性樹脂の硬化時間を短縮することが可能な硬化促進剤に含まれる配位子を探索する方法が検討されている。

[0004] 硬化促進剤に添加される配位子の探索方法として、例えば、置換アニリン等の配位子において、配位子が配位している錯体のドーマント種のLUMO準位と、HOMO準位と、コバルト原子から2 [Å] 以内に存在する酸素原子との関係を表す線形回帰式によって算出される硬化時間が、所定時間以下となる配位子を探索するステップを含む配位子の探索方法が開示されている（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2021-147350号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、例えば、レドックス開始剤を用いてラジカル重合性樹脂を常温でより短時間で硬化させるためには、レドックス開始剤に異なる硬化促進剤を用いた時のラジカル重合性樹脂の硬化時間の予測精度をより高めることが重要である。特許文献1の配位子の探索方法では、ラジカル重合性樹脂の硬化時間の予測のための特性値に、硬化促進剤を構成する分子の電気的な性質に関する値を用いており、立体的な性質を考慮していなかった。

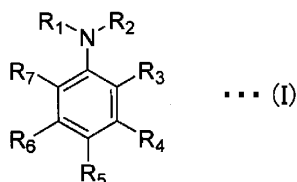
[0007] 本発明の一態様は、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に、硬化時間を短縮させることができる硬化促進剤の配位子をより高精度に探索する配位子の探索方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下に示す構成を備える。

[1] コバルトに配位する配位子を探索する方法であって、
プロセッサが、
一般式 (I) :

[化1]

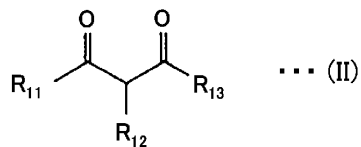


(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、 $R_3 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基又はハロゲン原子である。)

で表される配位子、

一般式 (II) :

[化2]

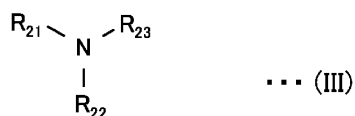


(式中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基又はハロゲン原子であり、 R_{12} と R_{13} は、共同して環を形成していてもよい。)

で表される配位子、

一般式 (I I I) :

[化3]

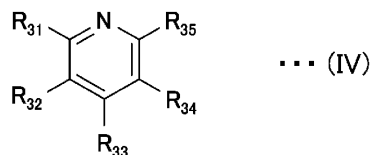


(式中、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコキシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基又はハロゲン原子である。)

で表される配位子、

及び一般式 (I V) :

[化4]



(式中、 $R_{31} \sim R_{35}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコキシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ハロゲン原子又はピリジン環である。)

で表される配位子、

のいずれかで表される配位子において、

下記式(1)によって算出される予測硬化時間[T][秒]の対数が、所定値以下となる配位子を探索する工程を実行する、配位子の探索方法。

$$\log_{10} [T] = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 \quad \dots (1)$$

(式中、 x_1 は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子のNBO電荷であり、 x_2 は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から3 Å以内に存在する配位子の占有率であり、 α_0 、 α_1 及び α_2 は、係数である。)

[2] 前記式(1)は、

式(2)：

$$\log_{10} [T] (x_i) = 5.20950 x_1 - 0.50360 x_2 + 47.001 \quad \dots (2)$$

であり、

前記所定値は、5.0である、[1]に記載の配位子の探索方法。

[3] 前記一般式(1)、(III)又は(IV)で表される配位子がコバルトに配位している錯体のドーマント種は、2配座配位子であるカルボキ

シレート配位子が2分子、1配座配位子である前記一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される配位子2分子が配位しているコバルト(ⅠⅠ)のWe r n e r錯体において、前記一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される配位子1分子の代わりに、OHラジカル又はMeラジカルが配位しているコバルト(ⅠⅠⅠ)のドーマント種である、[1]又は[2]に記載の配位子の探索方法。

[4] 前記一般式(ⅠⅠ)で表される配位子がコバルトに配位している錯体のドーマント種は、2配座配位子である前記一般式(ⅠⅠ)で表される配位子3分子が配位しているコバルト(ⅠⅠ)のWe r n e r錯体において、前記一般式(ⅠⅠ)で表される配位子1分子の一方の配位の代わりに、OHラジカル又はMeラジカルが配位しているコバルト(ⅠⅠⅠ)のドーマント種である、[1]～[3]のいずれか一つに記載の配位子の探索方法。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に、硬化時間を短縮させることができる硬化促進剤の配位子をより高精度に探索する配位子の探索方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]配位子探索システムの一例を示す概略図ある。
[図2]回帰モデル生成装置の機能構成を示すブロック図である。
[図3]実測硬化時間と予測硬化時間との相関の一例を示す図である。
[図4]配位子探索装置の機能構成を示すブロック図である。
[図5]回帰モデル生成装置及び配位子探索装置のハードウェア構成を示すブロック図である。
[図6]本実施形態に係る配位子探索方法を説明するフローチャートである。
[図7]回帰モデル生成処理を示すフローチャートである。
[図8]配位子探索処理を示すフローチャートである。
[図9]参照例1～13の配位子を用いた時の予測硬化時間の対数と実測硬化時間の対数との相関を示す図である。

[図10A]参照例5の配位子をテストデータとして用いた時の予測硬化時間の対数と実測硬化時間の対数との相関をプロットした位置を示す図である。

[図10B]参照例7の配位子をテストデータとして用いた時の予測硬化時間の対数と実測硬化時間の対数との相関をプロットした位置を示す図である。

[図10C]参照例8の配位子をテストデータとして用いた時の予測硬化時間の対数と実測硬化時間の対数との相関をプロットした位置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本明細書において数値範囲を示す「～」は、別段の断わりがない限り、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

[0012] 本実施形態に係る配位子の探索方法について説明する。本実施形態に係る配位子の探索方法は、硬化剤に含まれる硬化促進剤の配位子を探索する方法である。本実施形態に係る配位子の探索方法について説明するに当たり、本実施形態に係る配位子の探索方法に用いられる配位子探索システムについて説明する。

[0013] <配位子探索システム>

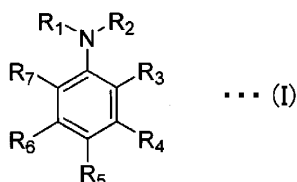
本実施形態に係る配位子の探索方法に用いられる配位子探索システムの概略を説明する。図1は、配位子探索システムの一例を示す概略図である。図1に示されるように、配位子探索システム1は、回帰モデル生成装置100及び配位子探索装置200を有する。配位子探索システム1は、回帰モデル生成装置100において、物質データベース300から硬化促進剤に関する物質データ（例えば、硬化促進剤の配位子の構造、物性値、硬化時間の対数等）を取得して、硬化促進剤の物性値から硬化時間の対数を予測する回帰モデルを生成する。配位子探索システム1は、配位子探索装置200において、生成した回帰モデルを用いて、以下の一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれかで表される各種配位子を有する硬化促進剤の物性値から、下記式(1)の線形回帰式によって算出される、硬化促進剤を含むレドックス開始剤の予測硬化時間 $[T]$ [秒]の対数 $(\log_{10} [T])$ が所定値以下となる、硬化促

進剤の配位子を探索する。

$$\log_{10} [T] = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 \cdots (1)$$

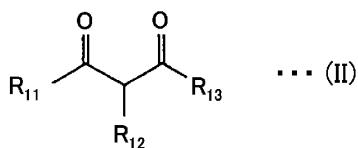
(式中、 x_1 は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子のNBO (natural bond orbital) 電荷であり、 x_2 は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から3 Å以内に存在する配位子の占有率であり、 a_0 、 a_1 及び a_2 は、係数である。)

[0014] [化5]



(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、 $R_3 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基又はハロゲン原子である。)

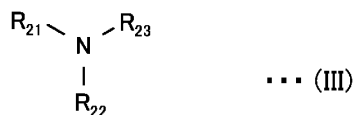
[0015] [化6]



(式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基又はハロゲン原子であり、 R_{12} と R_{13} は、

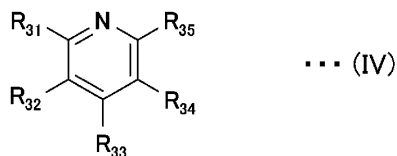
共同して環を形成していてもよい。)

[0016] [化7]



(式中、 $R_{21} \sim R_{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコキシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基又はハロゲン原子である。)

[0017] [化8]



(式中、 $R_{31} \sim R_{35}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコキシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基又はハロゲン原子である。)

[0018] 上記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)のアミノ基は、1級アミノ基($-NH_2$)、2級アミノ基($-NHR$)及び3級アミノ基($-NR_2$)を含む。

[0019] 上記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)中のRは、炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。

[0020] 上記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)中のアミノ基が3級アミノ基である場合、3級アミノ基における2個のRは、同一であってもよいし、異なってもよいし、共同で環を形成していてもよい。

- [0021] 一般式 (I) ~ (IV) の各 R におけるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。
- [0022] なお、NBO 電荷は、各原子の自然結合軌道 (NBO) で求めた電荷である。密度汎関数法 (DFT) などの計算方法と基底関数とを合わせた計算 (例えば、B3LYP/6-31G* など) によって計算される電子状態について、自然結合軌道 (NBO) 法解析を行うことで、各原子の自然電子密度が得られる。各原子における自然電子密度と正電荷密度にあたる原子番号の和が、NBO 電荷である。NBO 電荷は、各原子における電氣的偏りを示す指標である。
- [0023] 上記配位子がコバルトに配位している錯体のドーマント種は、ケトンパーオキシド/コバルトの有機酸塩からなるレドックス開始剤を用いて、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に、活性種 (P·) が Werner 錯体を構成するコバルトに配位することで生成する。
- [0024] 活性種 (P·) としては、例えば、ケトンパーオキシドが分解して生成したラジカル、又はケトンパーオキシドが分解して生成したラジカルがラジカル重合性樹脂と反応して生成したラジカル等が挙げられる。
- [0025] Werner 錯体とは、中心金属イオンに非共有電子対を有する配位子が配位している八面体形錯体である。
- [0026] 本実施形態では、Werner 錯体として、2 配座配位子であるカルボキシレート配位子 2 分子と、1 配座配位子である一般式 (I)、(III) 若しくは (IV) で表される配位子 2 分子が配位しているコバルト (II) の錯体、又は 2 配座配位子である一般式 (II) で表される配位子 3 分子が配位しているコバルト (II) の錯体を用いる。
- [0027] 上記の配位子がコバルトに配位している錯体のドーマント種は、ドーマント種に含まれる活性種 (P·) の代わりに、OH ラジカル (·OH) 又は Me ラジカル (·Me) 等を配位してもよい。なお、Me ラジカルには、例えば、Me、Et 等と炭素を伸ばして、成長したポリマー鎖を用いてもよい。
- [0028] 即ち、一般式 (I)、(III) 又は (IV) で表される配位子がコバル

トに配位している錯体のドーマント種は、2配座配位子であるカルボキシレート配位子2分子と、1配座配位子である一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される配位子2分子が配位しているコバルト(ⅠⅠ)のWerner錯体において、一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される配位子1分子の代わりに、OHラジカル又はMeラジカル等の1分子が配位しているコバルト(ⅠⅠⅠ)のドーマント種を構造最適化したものであってよい。

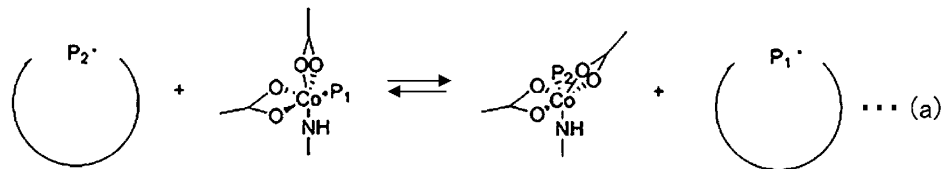
[0029] 一般式(ⅠⅠ)で表される配位子がコバルトに配位している錯体のドーマント種は、2配座配位子である一般式(ⅠⅠ)で表される配位子3分子が配位しているコバルト(ⅠⅠⅠ)のWerner錯体において、一般式(ⅠⅠ)で表される配位子1分子の一方の配位の代わりに、OHラジカル又はMeラジカル等の1分子が配位しているコバルト(ⅠⅠⅠ)のドーマント種を構造最適化したものであってよい。

[0030] カルボキシレート配位子としては、例えば、アセタト配位子等が挙げられる。

[0031] ここで、上記の配位子がコバルトに配位している錯体のような、コバルト錯体は、一般に、交換連鎖機構により、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させることができる。例えば、2配座配位子のカルボキシレート配位子が2分子と、1配座配位子である一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される配位子2分子が配位しているコバルト(ⅠⅠ)のWerner錯体は、一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される配位子1分子の代わりに、活性種($P_1\cdot$)1分子が配位して、コバルト(ⅠⅠⅠ)の錯体、即ち、ドーマント種が生成する。ドーマント種は、下記式(a)のように、活性種($P_1\cdot$)を、他の活性種($P_2\cdot$)と交換し、活性種($P_1\cdot$)を放出する。活性種($P_1\cdot$)は、ラジカル重合性樹脂のポリマー鎖の不飽和単位と反応して活性種を形成し、得られた活性種がコバルト錯体と反応してドーマント種となり、そこから活性種($P_2\cdot$)を放出する。

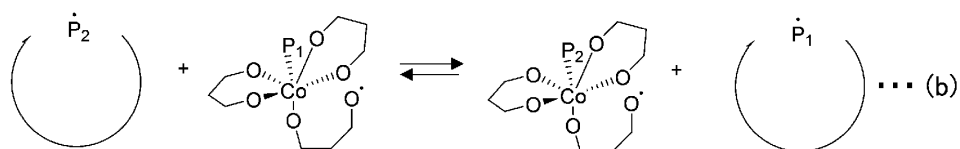
[0032]

[化9]



[0033] また、2配座配位子である上記の一般式(11)で表される配位子3分子が配位しているコバルト(II)のWerner錯体は、一般式(11)で表される配位子1分子の代わりに、活性種($P_1\cdot$)1分子が配位して、コバルト(III)の錯体、即ち、ドーマント種が生成する。ドーマント種は、下記式(b)のように、活性種($P_1\cdot$)を、他の活性種($P_2\cdot$)と交換し、活性種($P_1\cdot$)を放出する。活性種($P_1\cdot$)は、ラジカル重合性樹脂のポリマー鎖の不飽和単位と反応して活性種を形成し、得られた活性種がコバルト錯体と反応してドーマント種となり、そこから活性種($P_2\cdot$)を放出する。

[0034] [化10]



[0035] このような活性化と不活性化反応が同時に起こる交換連鎖機構では、全体の反応速度は交換反応の速度に等しく、交換反応の速度が高いほど、ラジカル重合性樹脂の硬化が進行する。

[0036] 配位子探索システム1は、回帰モデル生成装置100で生成される回帰モデルから求められる $\log_{10}[T]$ の値を基準として、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に用いる硬化促進剤の配位子を探索する。回帰モデルは、上記式(1)のように、配位子がコバルト原子に配位している錯体のド

ーメント種における、コバルト原子のNBO電荷 x_1 と、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーメント種における、コバルト原子から3 Å以内に存在する配位子の占有率 x_2 の2つの物性値 x_i ($i = 1, 2$)を用いたシンプルな線形回帰式で表される。そして、上記式(1)の線形回帰式によって算出される $\log_{10}[T]$ が小さくなることは、コバルトの有機酸塩と、配位子とを含む硬化促進剤を用いて実測される硬化時間 T （以下、実測硬化時間 T という。）が短縮されることに対応する。よって、配位子探索システム1は、ラジカル重合性樹脂を常温でより短時間で硬化させることができる硬化促進剤の配位子をより高精度に探索できる。

[0037] [回帰モデル生成装置]

回帰モデル生成装置100を説明する。図2は、回帰モデル生成装置100の機能構成を示すブロック図である。図2に示すように、回帰モデル生成装置100は、物性値取得部110及び回帰モデル生成部120を有する。回帰モデル生成装置100は、物質データベース300から硬化促進剤に関する物質データ（例えば、硬化時間）を取得し、硬化促進剤の物性値から硬化時間を予測する回帰モデルを生成する。回帰モデル生成装置100は、生成した回帰モデルを配位子探索装置200に提供する。

[0038] (物性値取得部)

物性値取得部110は、回帰モデルの生成に利用する物質データを物質データベース300から取得し、取得した物質データに対して量子化学計算等の所定の処理を実行し、物質の物性値を取得する。

[0039] 物性値取得部110は、例えば、量子化学計算ソフトウェアを利用して、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーメント種における、コバルト原子のNBO電荷と、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーメント種における、コバルト原子から3 Å以内に存在する配位子の占有率を求める。

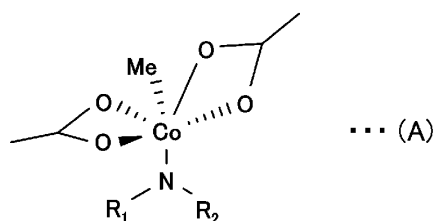
[0040] なお、計算を簡単にするため、ドーメント種に配位している活性種($P\cdot$)の代わりに、 Me ラジカル($\cdot Me$)又はOHラジカル($\cdot OH$)等を用

いてよい。

- [0041] 量子化学計算ソフトウェアとしては、例えば、Gaussian社製のGaussian09等を用いてよい。Gaussian09では、密度汎関数理論を基にし、スピン非制限で汎関数としてRωB97XD、基底関数として6-31+G(d)を用いてもよい。全ての計算で振動数解析を実施し、虚数振動の数が0であることを確認して、ポテンシャル曲面の底部に収束すると判断する。
- [0042] 物性値取得部110は、物質データベース300から、最適化されていない構造を取得してもよいし、最適化された構造を取得してもよい。
- [0043] コバルトに配位する配位子を探索する際、2配座配位子であるカルボキシレート配位子2分子と、1配座配位子又はカルボキシレート配位子とは異なる2配座配位子のいずれかの配位子(L)1分子とが配位しているコバルト(II)のWerner錯体を用いる。配位子は、例えば、アミン系の部分構造に置き換えられたアミン系統と、ジケトン系の部分構造に置き換えられたジケトン系統の2系統に分けられる。
- [0044] 配位子(L)がアミン系の部分構造に置き換えられたアミン系統である場合、配位子(L)は、下記の化学式(A)で表される。化学式(A)は、1配座配位子である上記の一般式(I)、(III)又は(IV)に対応する。
- [0045] 即ち、配位子(L)が、1配座配位子である上記の一般式(I)、(III)又は(IV)で表される配位子である場合、コバルトに配位する配位子を探索する際には、Werner錯体は、2配座配位子であるカルボキシレート配位子2分子と、1配座配位子である上記の一般式(I)、(III)又は(IV)で表される配位子が配位しているコバルト(II)のWerner錯体を用いる。このWerner錯体において、上記の一般式(I)、(III)又は(IV)で表される配位子(L)1分子の代わりに、活性種(P·)1分子が配位しているコバルト(III)のドーマント種を、コバルトの有機酸塩に上記の一般式(I)、(III)又は(IV)で表される

配位子が配位しているドーマント種の初期構造とする。そして、計算を簡単にするため、活性種 ($P\cdot$) の代わりに、Me ラジカル ($\cdot Me$) を用い、カルボキシレート配位子をアルキル鎖が短いアセタト配位子で近似することで、得られるドーマント種の初期構造を、下記の化学式 (A) で表される構造としてよい。

[0046] [化11]

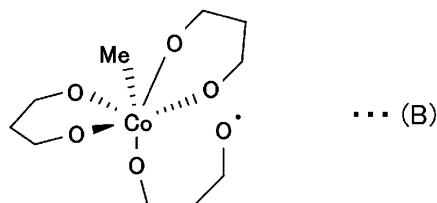


[0047] 配位子 (L) がジケトン系の部分構造に置き換えられたジケトン系統である場合、配位子 (L) は、下記の化学式 (B) で表される。化学式 (B) は、2 配座配位子である上記の一般式 (I I) に対応する。

[0048] 即ち、配位子 (L) が、2 配座配位子である上記の一般式 (I I) で表される配位子 3 分子である場合、コバルトに配位する配位子を探索する際には、W e r n e r 錯体は、2 配座配位子である上記の一般式 (I I) で表される配位子 3 分子が配位しているコバルト (I I) の W e r n e r 錯体を用いる。この W e r n e r 錯体において、上記の一般式 (I I) で表される配位子 1 分子の一方の配位の代わりに、活性種 ($P\cdot$) 1 分子が配位しているコバルト (I I I) のドーマント種を、コバルトの有機酸塩に上記の一般式 (I I) で表される配位子が配位しているドーマント種の初期構造とする。そして、計算を簡単にするため、活性種 ($P\cdot$) の代わりに、Me ラジカル ($\cdot Me$) が配位しているドーマント種を用いることで、得られるドーマント種の初期構造を、下記の化学式 (B) で表される構造としてよい。

[0049]

[化12]



[0050] 物性値取得部 110 は、ドーマント種の初期構造を構造最適化することが好ましい。推定する回帰モデルは、2つの物性値 x_i (i は、0、1 又は 2 である。) を含む線形結合で表される線形回帰式である下記式 (1a) と仮定し、線形重回帰分析を実行して係数 a_i (i は、0、1 又は 2 である。) を決定する。

$$\log_{10} [T] = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 \quad \dots (1a)$$

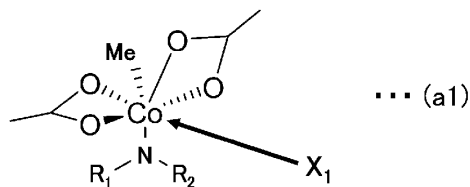
(式中、 x_1 は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子の NBO 電荷であり、 x_2 は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から 3 Å 以内に存在する配位子の占有率であり、 a_0 、 a_1 及び a_2 は、係数である。)

[0051] 物性値 x_i は、ドーマント種を第一原理計算することにより求められる物性値であり、係数 a_i は小数点以下 2 桁までの有理数である。なお、物性値 x_i は、構造最適化したドーマント種を第一原理計算により求めてもよい。

[0052] 式 (1a) の x_1 は、上述の通り、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子の NBO 電荷である。このとき、コバルト (II) の Werner 錯体に配位する配位子に配位しているドーマント種の初期構造が、上記の化学式 (A) のように、1 配座配位子である上記の一般式 (I)、(III) 又は (IV) で表される配位子である場合、式 (1a) の x_1 は、下記式 (α1) の矢印で示すコバルト原子の NBO 電荷となる。

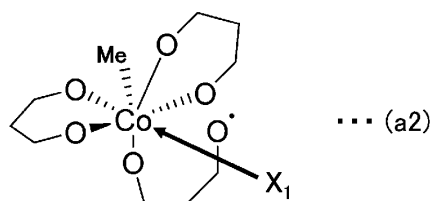
[0053]

[化13]



[0054] コバルト (I I) の W e r n e r 錯体に配位する配位子に配位しているドーマント種の初期構造が、上記の化学式 (B) のように、2 配座配位子である上記の一般式 (I I) で表される配位子である場合、式 (1 a) の x_1 は、下記式 ($\alpha 2$) の矢印で示すコバルト原子の N B O 電荷となる。

[0055] [化14]

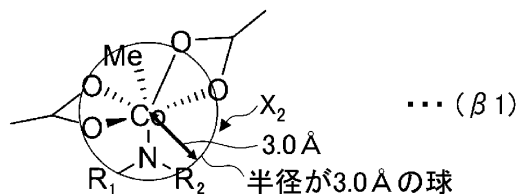


[0056] 式 (1 a) の x_2 は、上述の通り、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から 3 Å 以内に存在する配位子の占有率である。

[0057] コバルト (I I) の W e r n e r 錯体に配位する配位子に配位しているドーマント種の初期構造が、上記の化学式 (A) のように、1 配座配位子である上記の一般式 (I)、(I I I) 又は (I V) で表される配位子である場合、式 (1 a) の x_2 は、下記式 ($\beta 1$) に示すように、コバルト原子を中心とした半径が 3 Å の球の内部に存在する配位子の占有率となる。

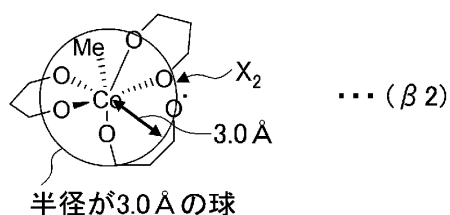
[0058]

[化15]



[0059] コバルト (I I) のW e r n e r 錯体に配位する配位子に配位しているドーマント種の初期構造が、上記の化学式 (B) のように、2 配座配位子である上記の一般式 (I I) で表される配位子 3 分子である場合、式 (1 a) の x_2 は、下記式 (β 2) に示すように、コバルト原子を中心とした半径が 3 Å の球の内部に存在する配位子の占有率となる。

[0060] [化16]



[0061] 物性値取得部 1 1 0 は、配位子が配位している錯体のドーマント種の実測硬化時間 T 及び実測硬化時間 T の対数 ($\log_{10} T$) を算出する。

[0062] 実測硬化時間 T は、物質データベース 3 0 0 から取得してよいし、実際に測定してもよい。実測硬化時間 T の測定方法は、例えば、J I S K 6 9 0 1 (「液状不飽和ポリエステル樹脂試験方法」の「常温硬化特性 (発熱法)」) に準拠して行ってよい。

[0063] 物性値取得部 1 1 0 は、取得した物性値 x_i 及び $\log_{10} T$ を回帰モデル生成部 1 2 0 に送る。

[0064] (回帰モデル生成部)

回帰モデル生成部120は、取得した物性値 x_i 及び $\log_{10} T$ に対して重回帰分析を実行し、回帰モデルとして線形回帰式(1a)の係数 a_0 、 a_1 、 a_2 を推定する。具体的には、回帰モデル生成部120は、配位子 L_n (n は、整数である。)に関して取得した物性値 x_i を推定対象の線形回帰式に代入し、 $[T]_{L_n}$ を取得する。即ち、 $[T]_{L_n}$ は、配位子 L_n に対応した式であり、全部で配位子の数と同数で、 n 個存在する。

[0065] 回帰モデル生成部120は、 $[T]_{L_n}$ のそれぞれの実測硬化時間 T を再現するように係数 a_i ($i=0\sim 2$)を決定する。例えば、相関係数の二乗である決定係数 R^2 によって、 $\log_{10} T$ の再現性を評価してもよい。決定係数 R^2 は1に近いほど2つの値に相関が見られることが知られており、一般的に0.6以上の値であれば、相関があるといえる。回帰モデル生成部120は、例えば、 R^2 が0.6以上である場合に、再現性があると評価してよい。

[0066] 回帰モデル生成部120は、 $\log_{10} T$ と $\log_{10} [T]$ の決定係数 R^2 が1に近づくように、例えば、エボリュショナリーアルゴリズム等を用いて係数 a_i ($i=0\sim 2$)を決定してもよい。

[0067] 例えば、エボリュショナリーアルゴリズムを利用した回帰係数の推定は、Excel(登録商標)に付随のソルバーにおけるエボリュショナリーアルゴリズムを用いて行うことによって実現できる。

[0068] 計算の条件として、例えば、収束、変異率、母集団のサイズ、ランダムシード、改善が見られない最大時間を、それぞれ、所定値に適宜設定し、ソルバーによる回帰係数の推定を行ってもよい。また、変数の上下限を必須とせず、計算結果として出力される a_i の値は、正負の制限を設けなくてもよい。

[0069] 回帰モデル生成部120は、配位子 L_n について取得した、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子のNBO電荷 x_1 、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から3Å以内に存在する配位子の占有率 x_2 の各物性値 x_i に対して、所定の係数 a_i ($i=0\sim 2$)を有する線形回帰式を導出できる。

[0070] 回帰モデル生成部120は、導出した線形回帰式を用いて、コバルトの有

機酸塩に配位子が配位している錯体のドーマント種の物性値 x_1 に対して、 $\log_{10}[T]$ を求める。

[0071] $\log_{10}[T]$ と $\log_{10}T$ との関係の一例を図3に示す。なお、図3では、 $\log_{10}T$ と合うように、 $\log_{10}[T]$ の定数倍、切片の平行移動を行ってよい。図3に示すように、 $\log_{10}[T]$ と $\log_{10}T$ との関係を示す線形近似の式の傾きが1.0となるように調整することで、線形回帰式が求められる。図3のグラフの決定係数 R^2 が、所定値（例えば、0.6）であれば、十分な相関を持って $\log_{10}[T]$ が予想されるといえる。なお、図3中の、 $\log_{10}[T]$ の移動する操作は、 $\log_{10}[T]$ をより $\log_{10}T$ のスケールに合うように調整すればよく、必須ではない。

[0072] 回帰モデル生成部120は、このように、上記式(1a)を用いて推定した線形回帰式で表される回帰モデルを配位子探索装置200に送る。

[0073] <配位子探索装置>

配位子探索装置200の構成について説明する。配位子探索装置200は、回帰モデル生成装置100から取得した回帰モデルを利用して、上記の一般式(1)～(V1)のいずれかで表される硬化促進剤の配位子において、上記式(1)の線形回帰式によって算出される $\log_{10}[T]$ を予測して、 $\log_{10}[T]$ が所定値以下となる、硬化促進剤の配位子を探索する。

[0074] 図4は、配位子探索装置200の機能構成を示すブロック図である。図4に示されるように、配位子探索装置200は、物性値取得部210、硬化時間計算部220及び配位子探索部230を有する。

[0075] 物性値取得部210は、各配位子の硬化促進剤の物性値を取得する。具体的には、物性値取得部210は、回帰モデル生成装置100に関して説明した物性値取得処理と同様に、物質データベース300から取得した処理対象の物質の物質データに対して構造最適化を実行し、構造最適化したドーマント種の第一原理計算によって、前述した、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子のNBO電荷 x_1 、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子が

ら 3 Å 以内に存在する配位子の占有率 $\times_2$ の各物性値 $\times_i$ を求める。

[0076] 硬化時間計算部 220 は、取得した物性値 $\times_i$ を線形回帰式に代入し、予測硬化時間 $[T]$ の $\log_{10} [T]$ を算出し、算出した $\log_{10} [T]$ を配位子探索部 230 に提供する。

[0077] 配位子探索部 230 は、算出した $\log_{10} [T]$ が所定値以下であるか判定し、 $\log_{10} [T]$ が所定値以下である配位子を有する硬化促進剤を探索対象の硬化促進剤として決定する。

[0078] 上記式 (1) の線形回帰式によって算出される $\log_{10} [T]$ が小さくなるほど、コバルトの有機酸塩と、配位子とを含む硬化促進剤の実測硬化時間 T が短縮することになる。そのため、 $\log_{10} [T]$ が所定値以下であれば、配位子を有する硬化促進剤の硬化時間は短いといえる。

[0079] 当該所定値は、例えば、5.0 であってもよい。 $\log_{10} [T]$ が所定値を超える場合、配位子探索部 230 は、当該配位子を有する硬化促進剤を探索対象外として判定し、次の配位子の硬化促進剤を探索する。

[0080] (ハードウェア構成)

なお、回帰モデル生成装置 100 及び配位子探索装置 200 は、例えば、図 5 に示されるようなハードウェア構成を有してもよい。即ち、回帰モデル生成装置 100 及び配位子探索装置 200 は、バス B を介し相互接続されるドライブ装置 101、補助記憶装置 102、メモリ装置 103、CPU (Central Processing Unit) 104、入出力装置 105 及び通信装置 106 を有する。

[0081] 回帰モデル生成装置 100 及び配位子探索装置 200 における後述される各種機能及び処理を実現するプログラムを含む各種コンピュータプログラムは、CD-ROM (Compact Disk-Read Only Memory) 等の記録媒体 107 によって提供されてもよい。プログラムを記憶した記録媒体 107 がドライブ装置 101 にセットされると、プログラムが記録媒体 107 からドライブ装置 101 を介して補助記憶装置 102 にインストールされる。但し、プログラムのインストールは必ずしも記録媒体 1

０７により行う必要はなく、ネットワーク等を介しいずれかの外部装置からダウンロードするようにしてもよい。補助記憶装置１０２は、インストールされたプログラムを格納すると共に、必要なファイルやデータ等を格納する。メモリ装置１０３は、プログラムの起動指示があった場合に、補助記憶装置１０２からプログラムやデータを読み出して格納する。プロセッサとして機能するＣＰＵ１０４は、メモリ装置１０３に格納されたプログラムやプログラムを実行するのに必要なパラメータ等の各種データに従って、後述されるような回帰モデル生成装置１００及び配位子探索装置２００の各種機能及び処理を実行する。入出力装置１０５は、回帰モデル生成装置１００及び配位子探索装置２００とユーザとの間のインタフェースを提供し、例えば、キーボード、マウス、タッチスクリーン等の入力デバイスと、ディスプレイ、スピーカー等の出力デバイスとから構成されてもよい。通信装置１０６は、外部装置と通信するための各種通信処理を実行する。

[0082] しかしながら、回帰モデル生成装置１００及び配位子探索装置２００は、上述したハードウェア構成に限定されるものでなく、他のいずれか適切なハードウェア構成及びネットワークを介した構成により実現されてもよい。

[0083] ＜配位子探索方法＞

本実施形態に係る配位子探索方法について説明する。本実施形態に係る配位子の探索方法は、図１に示すような構成を有する配位子探索システム１において、物質データベース３００から硬化促進剤に関する物質データ（例えば、硬化時間）を取得して、硬化促進剤の物性値から硬化時間を予測する回帰モデルを生成し、配位子探索装置２００において、生成した回帰モデルを用いて、硬化促進剤の配位子を探索する。本実施形態に係る配位子探索方法は、例えば、上述した配位子探索システム１によって実行され、具体的には、配位子探索システム１を構成する回帰モデル生成装置１００及び配位子探索装置２００のプロセッサによって実現されてもよい。本実施形態に係る物質の探索方法は、上述の配位子探索システム１を用いて行うことができるため、各工程において、上述の配位子探索システム１で既に説明した内容の一

部は、省略する。

[0084] 図6は、本実施形態に係る配位子探索方法を説明するフローチャートである。図6に示すように、本実施形態に係る配位子探索方法は、回帰モデル生成処理S10と、配位子探索処理S20とを含む。

[0085] [回帰モデル生成処理]

回帰モデル生成処理S10を説明する。回帰モデル生成処理は、例えば、上述した回帰モデル生成装置100によって実行され、具体的には、回帰モデル生成装置100のプロセッサによって実現されてもよい。

[0086] 図7は、回帰モデル生成処理S10の一例を示すフローチャートである。図7に示すように、回帰モデル生成処理S10では、回帰モデル生成装置100は、物質データベース300から取得した物質データに対して、ドーマント種の構造最適化を実行する（構造最適化工程：ステップS101）。

[0087] 次に、回帰モデル生成装置100は、構造最適化したドーマント種から、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子のNBO電荷 x_1 、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から3 Å以内に存在する配位子の占有率 x_2 の各物性値 x_i を取得する（物性値の取得工程：ステップS102）。

[0088] 次に、回帰モデル生成装置100は、取得した物性値 x_i を説明変数として利用して重回帰分析を実行し、回帰モデル i （ i は、1～8の整数である。）として線形回帰式を推定し、その線形回帰式の決定係数 R^2_i を推定する（第1の回帰モデル及び決定係数の推定工程：ステップS103）。

[0089] 例えば、回帰モデル生成装置100は、物性値 x_i を推定対象の線形回帰式である下記式（10）に代入し、回帰モデル i を推定する。

[0090] [数1]

$$\log_{10}[T] = a_0 + \sum_{i=1}^8 a_i \cdot x_i \quad \cdots(10)$$

[0091] このとき、式(10)の、 i が1～8の時の物性値 x_i は、以下の通りとする。

x_1 : SOMO

x_2 : LUMO

x_3 : MeとCoの距離

x_4 : CoのNBO電荷

x_5 : Meの炭素のNBO電荷

x_6 : 二重結合酸素のNBO電荷の平均値

x_7 : Coと酸素原子の平均距離

x_8 : Coから3 Å球の配位子占有率

[0092] 回帰モデル生成装置100は、実測硬化時間 T を再現するように、線形回帰式の各係数 a_i を決定し、決定係数 R^2 に基づき回帰モデル i を推定する。

[0093] このとき、回帰モデル生成装置100は、決定係数 R^2 が0.6以上である場合には、再現性があると推定する。

[0094] 回帰モデル生成装置100は、例えば、 $\log_{10}[T]$ と $\log_{10}T$ の決定係数 R^2 が1に近づくように、エボリュショナリーアルゴリズムを用いて係数 a_i を決定する。Excel（登録商標）に付随のソルバーにおけるエボリュショナリーアルゴリズムを利用して当該重回帰分析を実行する場合、例えば、計算の条件として、例えば、収束、変異率、母集団のサイズ、ランダムシード、改善が見られない最大時間を、それぞれ、所定値に適宜設定し、ソルバーによる回帰係数の推定を行ってもよい。

[0095] 次に、回帰モデル生成装置100は、回帰モデル i である線形回帰式の各項の寄与度を評価する（回帰モデルの各項の寄与度の評価工程：ステップS104）。

[0096] 回帰モデルの各項の寄与度の評価は、以下の2種類の式(11)及び式(12)を実施し、式(11)及び式(12)で得られる寄与度のうち、寄与度が高くなる方を採用することで、評価できる。なお、式(11)及び式(12)の教師データは、物性値 x_i である。

寄与度 = |係数 a_i × 教師データの平均値| …… (11)

寄与度 = |係数 a_i × 教師データの標準偏差| …… (12)

[0097] 次に、回帰モデル生成装置100は、評価した、回帰モデル*i*である式(10)で表される線形回帰式の各項の寄与度のうち、寄与度が最も低い項の物性値 x_i を1つ除外する(除外工程:ステップS105)。

[0098] 次に、回帰モデル生成装置100は、上述の、第1の回帰モデル及び決定係数の推定工程(ステップS103)と同様、取得した物性値 x_i を説明変数として利用して重回帰分析を実行し、回帰モデル($i+1$)として線形回帰式を推定し、その線形回帰式の決定係数 $R_{2,i+1}$ を推定する(第2の回帰モデル及び決定係数の推定工程:ステップS106)。

[0099] 回帰モデル($i+1$)である線形回帰式と、その決定係数 $R_{2,i+1}$ の推定方法は、第1の回帰モデル及び決定係数の推定工程(ステップS103)と同様であるため、詳細は省略する。

[0100] 次に、回帰モデル生成装置100は、第1の回帰モデル及び決定係数の推定工程(ステップS103)で推定した決定係数 $R_{2,i}$ と、第2の回帰モデル及び決定係数の推定工程(ステップS106)で推定した決定係数 $R_{2,i+1}$ とを比較し、決定係数 $R_{2,i}$ に対する決定係数 $R_{2,i+1}$ の減少割合が、10%を超えているか判定する(第1の判定工程:ステップS107)。

[0101] 決定係数 $R_{2,i}$ に対する決定係数 $R_{2,i+1}$ の減少割合は、以下の式(13)の通り、表される。

$$((R_{2,i+1} - R_{2,i}) / R_{2,i}) \times 100 < -10 [\%] \quad \dots (13)$$

[0102] 回帰モデル生成装置100は、決定係数 $R_{2,i}$ に対する決定係数 $R_{2,i+1}$ の減少割合 $((R_{2,i+1} / R_{2,i}) \times 100)$ が、10%を超えると判定した場合(ステップS107: YES)には、回帰モデル*i*の方が回帰モデル($i+1$)よりも高精度であると判定し、回帰モデル*i*を採用(選択)する(第1の採用工程:ステップS108)。

[0103] 一方、第1の判定工程(ステップS107)において、回帰モデル生成装置100は、決定係数 $R_{2,i}$ に対する決定係数 $R_{2,i+1}$ の減少割合が、10%

以下であると判定した場合（ステップS 1 0 7 : N O）には、回帰モデル（ $i + 1$ ）の方が回帰モデル i よりも高精度であると判定し、回帰モデル（ $i + 1$ ）を採用する（第3の採用工程：ステップS 1 1 1）。

[0104] そして、回帰モデル生成装置 1 0 0 は、説明変数である物性値 x_i の数が教師データの数の4分の1（教師データの数／4）未満であるか判定する（第3の判定工程：ステップS 1 1 2）。

[0105] なお、説明変数の数は、教師データの数の4分の1未満に限定されず、説明変数の数が教師データの数に対して十分に少ないことでオーバーフィッティングすることを回避する指標として機能すればよい。説明変数の数は、適宜、教師データの数の任意の値未満としてよく、例えば、2分の1未満としてもよい。

[0106] 回帰モデル生成装置 1 0 0 は、説明変数の数が教師データの数の4分の1未満であると判定した場合（ステップS 1 1 2 : Y E S）には、説明変数が教師データの数に対してオーバーフィッティングを回避できていると判定し、第2の判定工程（ステップS 1 0 9）に移行する。

[0107] 一方、回帰モデル生成装置 1 0 0 は、説明変数の数が教師データの数の4分の1以上であると判定した場合（ステップS 1 1 2 : N O）には、説明変数が教師データの数に対してオーバーフィッティングを回避できないと判定し、第1の回帰モデル及び決定係数の推定工程（ステップS 1 0 3）に移行する。

[0108] このように、回帰モデル生成装置 1 0 0 は、第1の回帰モデル及び決定係数の推定工程（ステップS 1 0 3）～第1の採用工程（ステップS 1 0 8）、第3の採用工程（ステップS 1 1 1）及び第3の判定工程（ステップS 1 1 2）において、これらの各工程を繰り返し、回帰モデル i である、式（1 0）で示す線形回帰式の、任意変数である係数 a_i の削減を1つずつ繰り返し行い、最終的に、係数 a_i が2つになるまで行う。すなわち、最初に推定して得られた回帰モデル i は、説明変数である物性値 x_i が8つとなっており（ $x_1 \sim x_8$ ）、物性値 x_i の数を1つずつ削除していき、最終的に物性値 x_i を2

つ ($i = 1, 2$) の項のみまで削減する。これにより、下記式 (1) を得る。

$$\log_{10} [T] = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 \cdots (1)$$

[0109] なお、上記式 (1) 中の x_1 及び x_2 は、それぞれ、上記式 (10) の x_1 及び x_2 とは異なり、8つの物性値 x_i のうち、最終的に残った2つの物性値 x_i を意味する。上記式 (1) 中の a_1 及び a_2 も、上記式 (10) の a_1 及び a_2 とは異なり、最終的に残った2つの物性値 x_i に応じて適宜決定してよい。

[0110] 回帰モデル生成装置100は、式 (1) では、例えば、 $\log_{10} [T]$ と $\log_{10} T$ の決定係数 R^2 が1に近づくように、エボリュショナリーアルゴリズムを用いて係数 a_1 及び a_2 を決定する。Excel (登録商標) に付随のソルバーにおけるエボリュショナリーアルゴリズムを利用して当該重回帰分析を実行する場合、例えば、計算の条件として、例えば、収束、変異率、母集団のサイズ、ランダムシード、改善が見られない最大時間を、それぞれ、所定値に適宜設定し、ソルバーによる回帰係数の推定を行ってもよい。回帰モデル生成装置100は、上記の $\log_{10} [T]$ と $\log_{10} T$ の絶対値を合わせるように、係数 a_0 を決定する。

[0111] 次に、回帰モデル生成装置100は、説明変数である物性値 x_i を1つ除外した回帰モデル i' を全て推定し、回帰モデル i' である線形回帰式の決定係数 $R^2_{i'}$ を全て推定して比較し、これらの中で決定係数 $R^2_{i'}$ が最大の回帰モデル j を求め、回帰モデル j の決定係数 R^2_j が回帰モデル i の決定係数 R^2_i 以上であるか否かを判定する (第2の判定工程: ステップS109)。

[0112] 物性値 x_i を1つ除外した回帰モデル i' とは、回帰モデル i である、式 (10) の線形回帰式の各項のうちのいずれか1つの項を除外した線形回帰式である。すなわち、線形回帰式が、 $a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8$ である場合、 $a_1 x_1$ 、 $a_2 x_2$ 、 $a_3 x_3$ 、 $a_4 x_4$ 、 $a_5 x_5$ 、 $a_6 x_6$ 、 $a_7 x_7$ 及び $a_8 x_8$ をそれぞれ除外した8パターンの線形回帰式である。

[0113] 線形回帰式の決定係数 $R^2_{i'}$ を全て推定とは、式 (10) の線形回帰式の

各項のうちのいずれか1つの項を除外した時の、全ての線形回帰式の決定係数 R^2_i を推定することである。すなわち、線形回帰式が、 $a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8$ である場合、 $a_1 x_1$ 、 $a_2 x_2$ 、 $a_3 x_3$ 、 $a_4 x_4$ 、 $a_5 x_5$ 、 $a_6 x_6$ 、 $a_7 x_7$ 及び $a_8 x_8$ をそれぞれ除外した8パターンの線形回帰式の決定係数 $R^2_1 \sim R^2_8$ である。

[0114] 上記の回帰モデルの各項の寄与度の評価工程（ステップS104）では、得られた線形回帰式における各項の寄与率の比較は非常に微小となっているため、寄与率のみによる比較は困難である。物性値 x_i を1つ除外した、回帰モデル i である線形回帰式の決定係数 R^2_i を全て推定して、回帰モデル j の決定係数 R^2_j と比較することで、線形回帰式の項を残した方が良いか容易に比較し、判断できる。

[0115] 回帰モデル生成装置100は、決定係数 R^2_j が決定係数 R^2_i 以上であると判定した場合（ステップS109：YES）には、回帰モデル j の方が回帰モデル i 又は回帰モデル $(i+1)$ よりも高精度であると判定し、回帰モデル j を採用する（第2の採用工程：ステップS110）。

[0116] また、第2の判定工程（ステップS109）において、回帰モデル生成装置100は、決定係数 R^2_j が決定係数 R^2_i 未満であると判定した場合（ステップS109：NO）には、回帰モデル i の方が回帰モデル j 又は回帰モデル $(i+1)$ よりも高精度であると判定し、回帰モデル i を採用する（第4の採用工程：ステップS113）。

[0117] 以上の通り、回帰モデル生成装置100は、回帰モデル i 、回帰モデル $(i+1)$ 又は回帰モデル j の採用後、当該回帰モデル生成処理を終了し、最終的に取得された線形回帰式を、生成した回帰モデルとして配位子探索装置200に提供する。

[0118] [配位子探索処理]

配位子探索処理S20を説明する。配位子探索処理S20は、上述した配位子探索装置200によって実行され、例えば、配位子探索装置200のプロセッサによって実現されてもよい。

- [0119] 図8は、配位子探索処理S20の一例を示すフローチャートである。図8に示されるように、配位子探索処理S20では、配位子探索装置200は、探索対象の配位子を有する硬化促進剤に関する物性値 x_i を取得する（物性値の取得工程：ステップS201）。
- [0120] 次に、配位子探索装置200は、回帰モデルを利用して、取得した物性値 x_i から $\log_{10}[T]$ を算出する（硬化予測時間の対数の算出工程：ステップS202）。
- [0121] 次に、配位子探索装置200は、算出した $\log_{10}[T]$ が所定値（例えば、5.0）以下であるか否か判定し、 $\log_{10}[T]$ が所定値以下である配位子を有する硬化促進剤を探索する（探索工程：ステップS203）。
- [0122] 算出した $\log_{10}[T]$ が所定値（例えば、5.0）以下である配位子を有する硬化促進剤を検出すると、配位子探索装置200は、検出した硬化促進剤を探索対象の硬化促進剤として決定し、出力する。
- [0123] 本実施形態に係る配位子の探索方法によれば、回帰モデルから求められる $\log_{10}[T]$ の値を基準として、配位子を探索することで、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に、硬化時間を短縮させることができる硬化促進剤の配位子を探索できる。よって、本実施形態に係る配位子の探索方法を用いれば、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に、硬化時間を短縮させることができる硬化促進剤の選定に用いることができる。
- [0124] このように、配位子探索システム1は、回帰モデル生成装置100及び配位子探索装置200を有し、回帰モデル生成装置100において、硬化促進剤の物性値から硬化時間の対数を予測する回帰モデルを生成し、配位子探索装置200において、生成した回帰モデルを用いて、各種配位子を有する硬化促進剤の物性値 x_i から予測される $\log_{10}[T]$ に基づいて、硬化促進剤の配位子を探索できる。よって、配位子探索システム1は、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に、硬化時間を短縮させることができる硬化促進剤の配位子を探索できる。
- [0125] 配位子探索システム1は、硬化促進剤の配位子をより高精度に探索するこ

とできるので、ラジカル重合性樹脂を常温でより短時間で硬化させるのに有効な硬化促進剤を選択できる。

[0126] <硬化促進剤>

本実施形態に係る配位子の探索方法で探索される硬化促進剤について説明する。硬化促進剤は、ラジカル重合性樹脂の硬化を促進することが可能な、コバルトの有機酸塩と、配位子を含む。

[0127] ラジカル重合性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等が挙げられる。

[0128] コバルトの有機酸塩としては、例えば、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト等が挙げられる。

[0129] 配位子は、アミン構造又は β -ジケトン構造を含有し、配位子としては、例えば、上記の一般式(i)～(xiv)で表される配位子等が挙げられる。

[0130] なお、配位子は、一般に知られている合成方法を用いて合成してよい。一般に知られている合成方法としては、例えば、特開2004-26765号公報、独国特許第1089760号明細書、特表2013-522343号公報、国際公開第95/21525号、Calter et al., Journal of Organic Chemistry 2004, vol.69 (4), p1270-1275、Hilgenkamp et al., Tetrahedron 2001, vol.57, #42, p8793-8800等が挙げられる。

[0131] 硬化促進剤の物性値は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、酸素原子とコバルト原子の平均距離と、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から3 Å以内に存在する配位子の占有率である。

[0132] 硬化時間は、例えば、硬化剤として、ケトンパーオキシド及び上記硬化促進剤を用いて、ラジカル重合性樹脂を常温（例えば、25℃）で硬化させるのに要する時間である。

[0133] ラジカル重合性樹脂が、例えば、不飽和ポリエステル樹脂である場合、不飽和ポリエステル樹脂の硬化時間は、例えば、JIS K 6901（「液

状不飽和ポリエステル樹脂試験方法」の「常温硬化特性（発熱法）」）に準拠して測定できる。

[0134] なお、液状不飽和ポリエステル樹脂とは、不飽和ポリエステル樹脂が、不飽和ポリエステル樹脂と重合することが可能な単量体（例えば、スチレン）に溶解している溶液である。

[0135] 以上の通り、実施形態を説明したが、上記実施形態は、例として提示したものであり、上記実施形態により本発明が限定されるものではない。上記実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の組み合わせ、省略、置き換え、変更等を行うことが可能である。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると共に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

実施例

[0136] 以下、本実施形態を実施例を示して更に具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0137] ＜参照例 1 ～ 13＞

〔配位子探索システムの準備〕

図 1 に示す、回帰モデル生成装置 100 及び配位子探索装置 200 を有する配位子探索システム 1 を準備した。

[0138] 〔回帰モデルの生成〕

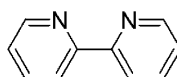
（配位子の準備）

回帰モデルの生成に利用する物質データとして、下記の参照例 1 ～ 13 の配位子 $L_1 \sim L_{13}$ を取得した。

[0139] （（参照例 1 ～ 13 の配位子））

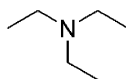
参照例 1 の配位子 (L_1) :

[化17]



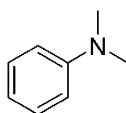
[0140] 参照例 2 の配位子 (L_2) :

[化18]



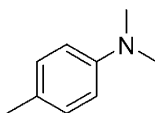
[0141] 参照例 3 の配位子 (L_3) :

[化19]



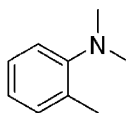
[0142] 参照例 4 の配位子 (L_4) :

[化20]



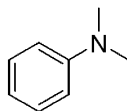
[0143] 参照例 5 の配位子 (L_5) :

[化21]

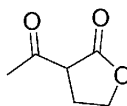


[0144] 参照例 6 の配位子 (L_6) :

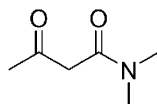
[化22]

[0145] 参照例 7 の配位子 (L₇) :

[化23]

[0146] 参照例 8 の配位子 (L₈) :

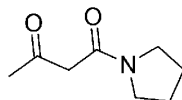
[化24]

[0147] 参照例 9 の配位子 (L₉) :

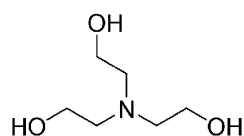
[化25]

[0148] 参照例 10 の配位子 (L₁₀) :

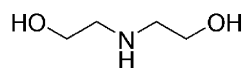
[化26]

[0149] 参照例 1 1 の配位子 (L_{11}) :

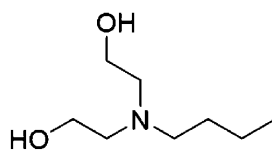
[化27]

[0150] 参照例 1 2 の配位子 (L_{12}) :

[化28]

[0151] 参照例 1 3 の配位子 (L_{13}) :

[化29]



[0152] なお、参照例 1 ～ 1 3 の配位子 ($L_1 \sim L_{13}$) は、それぞれ、上記の一般式 (I) ～ (IV) のいずれかで表される配位子の具体例である。

参照例 2、1 1 ～ 1 3 の配位子：一般式 (III) で表される配位子の具体

例

参照例 3～6 の配位子：一般式 (I) で表される配位子の具体例

参照例 7、8、10 の配位子：一般式 (II) で表される配位子の具体例

参照例 1、9 の配位子：一般式 (IV) で表される配位子の具体例

[0153] (ドーマント種の作製)

回帰モデル生成装置 100 を用いて、上記の参照例 1～13 の配位子 $L_1 \sim L_{13}$ が配位しているドーマント種を構造最適化し、上記の参照例 1～13 の配位子 $L_1 \sim L_{13}$ が配位している、構造最適化したドーマント種を作製した。

[0154] (物性値の算出)

回帰モデル生成装置 100 を用いて、参照例 1～13 の配位子 $L_1 \sim L_{13}$ が配位している、構造最適化したドーマント種に対して量子化学計算ソフトウェア (Gaussian 社製の Gaussian09) を用いて量子化学計算を行い、下記の物性値 x_i を算出した。Gaussian09 では、密度汎関数理論を基にし、スピン非制限で汎関数として R ω B97XD、基底関数として 6-31+G(d) を用いた。全ての計算で振動数解析を実施し、虚数振動の数が 0 であることを確認して、ポテンシャル曲面の底部に収束すると判断した。

((物性値 x_i))

物性値 x_1 : 配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子の NBO 電荷

物性値 x_2 : 配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から 3 Å 以内に存在する配位子の占有率

[0155] (実測硬化時間 T、実測硬化時間 T の対数の算出)

参照例 1～13 の配位子が配位している錯体のドーマント種の実測硬化時間 T 及び実測硬化時間 T の対数 ($\log_{10} T$) を算出した。実測硬化時間 T は、上記の物質データベースから取得した。

[0156] (線形回帰式 (1a) の係数の推定)

回帰モデル生成部 120 を用いて、物性値取得部 110 から取得した物性

値 x_i 及び $\log_{10} T$ に対して重回帰分析を実行し、回帰モデルとして線形回帰式 (1 a) の係数 a_0 、 a_1 、 a_2 を推定した。具体的には、参照例 1 ~ 13 の配位子 L_j ($j = 1 \sim 13$) に関して取得した物性値 x_i を推定対象の線形回帰式に代入し、配位子 (L_j) に対応した式である $[T]_{L_j}$ ($j = 1 \sim 13$) を取得した。 $[T]_{L_j}$ の係数 a_i ($i = 0 \sim 2$) は、 $[T]_{L_j}$ のそれぞれの実測硬化時間 T を再現するように決定した。相関係数の二乗である決定係数 R^2 によって、 $\log_{10} T$ の再現性を評価した。決定係数 R^2 は 1 に近いほど 2 つの値に相関があると見なせ、 R^2 が 0.6 以上の場合に再現性があると評価した。

$\log_{10} T$ と $\log_{10} [T]$ の決定係数 R^2 が 1 に近づくように、エボリュショナリーアルゴリズムを用いて、線形回帰式 (1 a) の係数 a_i ($i = 1$ 及び 2) を決定した。その際、任意変数である係数 a_1 及び a_2 の削減は、1 つずつ行った。係数 a_0 は、 $\log_{10} [T]$ と $\log_{10} T$ の絶対値を合わせるように、決定した。

エボリュショナリーアルゴリズムを利用した回帰係数の推定は、Excel (登録商標) に付随のソルバーにおけるエボリュショナリーアルゴリズムを用いて行った。計算の条件として、収束は 0.0001、変異率は 0.075、母集団のサイズは 100、ランダムシードは 100、改善が見られない最大時間は 300 として、ソルバーによる回帰係数の推定を行った。

[0157] (線形回帰式 (2 a) の導出)

参照例 1 ~ 13 の配位子 L_j について取得した、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子の NBO 電荷 x_1 、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から 3 Å 以内に存在する配位子の占有率 x_2 の各物性値 x_i に対する、線形回帰式を導出した。

[0158] 参照例 1 ~ 13 の配位子 L_j について取得した、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子の NBO 電荷 x_1 、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト

原子から 3 Å 以内に存在する配位子の占有率 x_2 の各物性値 x_i に対して、以下の線形回帰式で表される式 (2 a) を導出した。

$$\log_{10} [T] (x_i) = 5.20950x_1 - 0.50360x_2 + 47.001 \quad \dots (2a)$$

[0159] (予測硬化時間 $[T]$ の対数 ($\log_{10} [T]$) の算出)

導出した上記の式 (2 a) を用いて、コバルトの有機酸塩に参照例 1 ~ 13 の配位子が配位している錯体のドーマント種の物性値 x_i に対して、 $\log_{10} [T]$ を算出した。 $\log_{10} T$ と $\log_{10} [T]$ の関係を図 9 に示す。なお、図 9 では、参照例 1 ~ 13 の $\log_{10} T$ と合うように、 $\log_{10} [T]$ の定数倍、切片の平行移動を行い、 $\log_{10} T$ と $\log_{10} [T]$ との関係を示す線形近似の式の傾きが 1.0 となるように調整した。図 9 に示すように、式 (2 a) の線形近似の式の決定係数 R^2 は、約 0.86 であったため、式 (2 a) の線形近似の式は、 $\log_{10} T$ に対して十分な相関を持って $\log_{10} [T]$ が予想されたといえる。

[0160] 参照例 1 ~ 13 の配位子が配位している錯体のドーマント種の物性値 x_1 、 x_2 、 $\log_{10} [T]$ 、実測硬化時間 T 及び $\log_{10} T$ を表 1 に示す。

[0161]

[表1]

参照例	物性値		予測硬化時間T の対数 (log ₁₀ [T])	測定硬化時間T [s]	測定硬化時間T の対数 (Log ₁₀ T)
	X ₁	X ₂			
1	0.725	93.2	3.84	14492	4.16
2	0.773	95.4	2.98	980	2.99
3	0.769	95.6	2.86	582	2.76
4	0.769	95.6	2.86	788	2.90
5	0.775	95.7	2.84	498	2.70
6	0.770	95.6	2.87	756	2.88
7	0.740	95.0	3.01	974	2.99
8	0.811	96.4	2.68	502	2.70
9	0.701	92.6	4.02	5584	3.75
10	0.885	97.1	2.71	448	2.65
11	0.773	95.4	2.98	1956	3.29
12	0.779	94.9	3.07	1088	3.04
13	0.732	94.8	3.27	1480	3.17

[0162] (回帰モデルの生成)

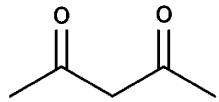
上記の式 (2 a) で表される線形回帰式を回帰モデルとした。

[0163] [配位子の探索]

下記の一般式 (11) で表される配位子の具体例 (評価例 h 1 の配位子) をテストデータとして、配位子探索装置 200 を用いて、評価例 h 1 の配位子に対して、線形回帰式で表される上記式 (2 a) によって計算される log₁₀ [T] が 5.0 以下となる配位子であるか確認した。具体的には、上記の参照例 1 ~ 13 の配位子と同様にして、物性値 x_i を求めた後、式 (2 a) に代入して、log₁₀ [T] を得た。

[0164] 評価例 h 1 の配位子 :

[化30]



[0165] 配位子探索装置 200 は、配位子探索部 230 において、上記の配位子を用いた時の $\log_{10} [T]$ を算出し、算出された $\log_{10} [T]$ の値に基づいて探索結果を得た。 $\log_{10} [T]$ の値が 5.0 以下であった場合は、硬化時間の短縮に有効な配位子（表 2 中、判定結果「A」と示す。）であり、 $\log_{10} [T]$ の値が、5.0 超えた場合は、有効でない配位子（表 2 中、判定結果「B」と示す。）と判断した。算出された $\log_{10} [T]$ と探索結果の一例を表 2 に示す。

[0166] [表2]

		物性値		予測硬化時間T の対数 ($\log_{10}[T]$)	判定
		X ₁	X ₂		
評価例	h1	0.829	95.9	3.02	A

[0167] 表 2 より、評価例 h 1 の配位子を用いて、得られた、ケトンパーオキシド／コバルトの有機酸塩からなるレドックス開始剤は、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に、 $\log_{10} [T]$ を 3.0 以下にできることが確認された。

[0168] 評価例 h 1 の配位子は、上記の一般式（Ⅰ）～（Ⅳ）のうちの一般式（ⅠⅠ）に含まれる配位子であり、上記の式（2 a）で表される線形回帰式に

略対応した $\log_{10} [T]$ が得られた。上記の式 (2 a) で表される線形回帰式は、一般式 (I I) に含まれる配位子と、上記の一般式 (I)、(I I I) 及び (I V) に含まれる配位子に基づいて算出した式である。このため、評価例 h 1 以外の一般式 (I I) に含まれる配位子と、上記の一般式 (I)、(I I I) 及び (I V) に含まれる配位子についても、上記の式 (2 a) で表される線形回帰式に略対応した $\log_{10} [T]$ が得られるといえる。

[0169] よって、上記の式 (2 a) で表される線形回帰式を回帰モデルとして用いられれば、上記の一般式 (I) ~ (I V) で表される配位子の中から、ケトンパーオキシド／コバルトの有機酸塩からなるレドックス開始剤に用いられれば、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際に、 $\log_{10} [T]$ を 5.0 以下にでき、硬化時間を短縮させる配位子を探索できるといえる。したがって、本実施形態に係る配位子の探索方法を用いられれば、上記の一般式 (I) ~ (I V) の配位子において、ラジカル重合性樹脂を常温で硬化させる際の硬化時間を短縮させることができる硬化促進剤の配位子の探索に用いることができるといえる。

[0170] [生成した回帰モデルの外挿性の評価]

(線形回帰式の導出)

評価例 h 1 の配位子を教師データとし、上記の参照例 5 の配位子 (L_5)、参照例 7 の配位子 (L_7) 又は参照例 8 の配位子 (L_8) をテストデータとして、上記の、「(予測硬化時間 $[T]$ の対数 ($\log_{10} [T]$) の算出)」と同様に、線形回帰式を導出した。上記の参照例 5 の配位子 (L_5)、参照例 7 の配位子 (L_7) 及び参照例 8 の配位子 (L_8) の取得した各物性値 x_i (配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子の NBO 電荷 x_1 、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から 3 Å 以内に存在する配位子の占有率 x_2) に対して、以下の線形回帰式で表される式 (2 a - 1) ~ (2 a - 3) が導出された。なお、式 (2 a - 1) は、参照例 5 の配位子 (L_5) の時の線形回帰式であり、式 (2 a - 2) は、参照例 7 の配位子 (L_7) の時の線形回帰式で

あり、式(2a-3)は、参照例8の配位子(L₈)の時の線形回帰式である。

。

$$\log_{10}[T](x_i) = 3.41227x_1 - 0.449646x_2 + 43.239 \dots (2a-1)$$

$$\log_{10}[T](x_i) = 3.777831x_1 - 0.470965x_2 + 44.97 \dots (2a-2)$$

$$\log_{10}[T](x_i) = 2.81583x_1 - 0.448084x_2 + 43.53 \dots (2a-3)$$

[0171] (予測硬化時間[T]の対数($\log_{10}[T]$)の算出)

導出した上記の式(2a-1)～(2a-3)を用いて、上記の参照例5の配位子(L₅)、参照例7の配位子(L₇)及び参照例8の配位子(L₈)のそれぞれの $\log_{10}[T]$ を算出した。参照例5、7、8の配位子L₅、L₇、L₈をテストデータとして用いた時の $\log_{10}[T]$ と $\log_{10}T$ の関係を図10A～図10Cに示す。なお、配位子(L₅)、(L₇)及び(L₈)をテストデータとした時の結果を白丸で示す。図10A～図10Cに示すように、配位子(L₅)、(L₇)及び(L₈)のいずれも、線形回帰式で表される上記線形回帰式で表される式(2a-1)～(2a-3)によって計算される $\log_{10}[T]$ は5.0以下となる配位子であることが確認された。よって、配位子(L₅)、(L₇)及び(L₈)のような、硬化時間の短い配位子に対して、十分な予測精度があるといえ、生成した回帰モデルの外挿性は高いといえる。

[0172] 本出願は、2024年1月24日に日本国特許庁に出願した特願2024-8833、及び2024年3月22日に日本国特許庁に出願した特願2024-45903号に基づいて優先権を主張し、これらの前記出願に記載された全ての内容を援用する。

符号の説明

[0173] 1 配位子探索システム
100 回帰モデル生成装置

1 1 0、2 1 0 物性値取得部

1 2 0 回帰モデル生成部

2 0 0 配位子探索装置

2 2 0 硬化時間計算部

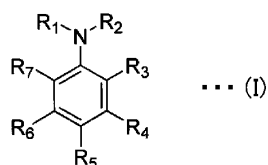
2 3 0 配位子探索部

3 0 0 物質データベース

請求の範囲

[請求項1] コバルトに配位する配位子を探索する方法であって、
 プロセッサが、
 一般式（I）：

[化1]

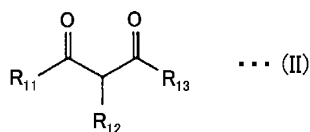


（式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、 $R_3 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基又はハロゲン原子である。）

で表される配位子、

一般式（II）：

[化2]

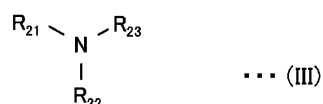


（式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基又はハロゲン原子であり、 R_{12} と R_{13} は、共同して環を形成していてもよい。）

で表される配位子、

一般式 (I I I) :

[化3]

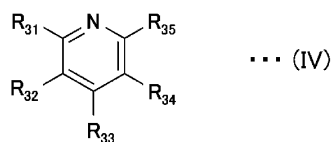


(式中、 $R_{21} \sim R_{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコキシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基又はハロゲン原子である。)

で表される配位子、

及び一般式 (I V) :

[化4]



(式中、 $R_{31} \sim R_{35}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～11のアルコキシカルボニル基、炭素数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ハロゲン原子又はピリジン環である。)

で表される配位子、

のいずれかで表される配位子において、

下記式 (1) によって算出される予測硬化時間 [T] [秒] の対数

が、所定値以下となる配位子を探索する工程を実行する、配位子の探索方法。

$$\log_{10} [T] = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 \cdots (1)$$

(式中、 x_1 は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子のNBO電荷であり、 x_2 は、配位子がコバルト原子に配位している錯体のドーマント種における、コバルト原子から3 Å以内に存在する配位子の占有率であり、 a_0 、 a_1 及び a_2 は、係数である。)

[請求項2]

前記式(1)は、

式(2)：

$$\log_{10} [T] (x_i) = 5.20950 x_1 - 0.50360 x_2 + 47.001 \cdots (2)$$

であり、

前記所定値は、5.0である、請求項1に記載の配位子の探索方法。

[請求項3]

前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)又は(Ⅲ)で表される配位子がコバルトに配位している錯体のドーマント種は、2配座配位子であるカルボキシレート配位子が2分子、1配座配位子である前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)又は(Ⅲ)で表される配位子2分子が配位しているコバルト(Ⅱ)のWerner錯体において、前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)又は(Ⅲ)で表される配位子1分子の代わりに、OHラジカル又はMeラジカルが配位しているコバルト(Ⅱ)のドーマント種である、請求項1又は2に記載の配位子の探索方法。

[請求項4]

前記一般式(Ⅱ)で表される配位子がコバルトに配位している錯体のドーマント種は、2配座配位子である前記一般式(Ⅱ)で表される配位子3分子が配位しているコバルト(Ⅱ)のWerner錯体において、前記一般式(Ⅱ)で表される配位子1分子の一方の配位の代わりに、OHラジカル又はMeラジカルが配位しているコバ

ルト（１１１）のドーマント種である、請求項１～３のいずれか一項に記載の配位子の探索方法。