

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5819772号
(P5819772)

(45) 発行日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 4/12	(2006.01)	CO8F	4/12
CO8G 65/02	(2006.01)	CO8G	65/02
CO7F 5/02	(2006.01)	CO7F	5/02 A

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2012-103631 (P2012-103631)	(73) 特許権者	00004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成24年4月27日 (2012.4.27)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2013-231121 (P2013-231121A)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(43) 公開日	平成25年11月14日 (2013.11.14)	(72) 発明者	中村 潤一 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
審査請求日	平成26年11月7日 (2014.11.7)	(72) 発明者	勝見 育代 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	田中 智章 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内

最終頁に続く

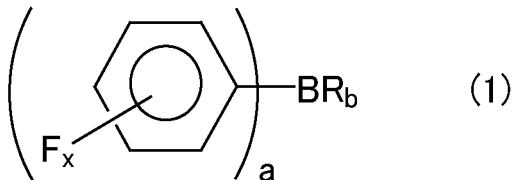
(54) 【発明の名称】 カチオン硬化触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン硬化触媒を製造する方法であって、
該製造方法は、下記一般式(1)：

【化1】



(式中、Rは、同一又は異なって、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。xは1～5の整数であり、同一又は異なって、芳香環に結合しているフッ素原子の数を表す。aは1以上の整数であり、bは0以上の整数であり、a + b = 3を満たす。)で表されるルイス酸に対して30モル%以上の量の水の存在下で、該ルイス酸とルイス塩基とを混合することを特徴とするカチオン硬化触媒の製造方法。

【請求項2】

前記ルイス塩基は、窒素原子、リン原子又は硫黄原子を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のカチオン硬化触媒の製造方法。

【請求項3】

請求項 1 又は 2 に記載のカチオン硬化触媒の製造方法で製造されたカチオン硬化触媒とカチオン硬化性化合物とを混合する工程を含むことを特徴とするカチオン硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記カチオン硬化性化合物は、エポキシ基を有するエポキシ化合物及び / 又はオキシタン基を有するオキシタン化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載のカチオン硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載のカチオン硬化性樹脂組成物の製造方法で製造されたカチオン硬化性樹脂組成物を硬化させる工程を含むことを特徴とする硬化物の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カチオン硬化触媒の製造方法に関する。より詳しくは、カチオン硬化性の化合物を含み、カチオン硬化反応によって硬化させる樹脂組成物の硬化反応を促進する触媒として好適に用いることができるカチオン硬化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

カチオン硬化触媒は、カチオン硬化性の化合物を含み、熱や光等で触媒からカチオン種を発生し、それによるカチオン硬化反応によって硬化する組成物の硬化反応を促進するために用いられる触媒である。カチオン硬化（重合）は、ラジカル重合に比べ、酸素による硬化阻害が起こらない、硬化時の収縮が小さいといった利点があり、カチオン硬化を利用した樹脂組成物は様々な分野への適用が期待されている。具体的には、例えば、電気・電子部材や光学部材、成形材料等の他、塗料や接着剤の材料等の各種用途への適用が種々検討されており、各用途において要求される特性に優れたカチオン硬化性樹脂組成物の開発が望まれている。

20

【0003】

従来のカチオン硬化性樹脂組成物としては、例えば、硬化性の樹脂と、三価のホウ素を含むルイス酸及び窒素含有分子を含んでなる硬化触媒とを含有する硬化性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。特許文献 1 には、このような硬化性樹脂組成物を酸無水物を用いて硬化させることが記載されており、このような組成物を無鉛はんだを有するアンダーフィル材料として用いることが記載されている。

30

また、オニウムカチオンと式 (I) で表される特定の構造を有するイミダゾリドアニオンとからなるオニウム塩、及び、そのオニウム塩とカチオン重合性又は架橋性の樹脂とを含む組成物が開示されている（例えば、特許文献 2、非特許文献 1 参照。）。また、50 ~ 100 の加熱によって活性化されるルイス付加物開始剤を用いてカチオンプロセスによって重合及び / 又は架橋可能なシリコン組成物が開示されている（例えば、特許文献 3 参照。）。

【0004】

更に、特定の構造式で表されるホウ素誘導体及びその溶媒和形態のものからなる、有機官能基を有するポリオルガノシロキサンタイプの単量体、オリゴマー及び / 又は重合体の重合用及び / 又は架橋用熱活性化開始剤、並びに、その熱活性化開始剤と有機官能基を有するポリオルガノシロキサンタイプの単量体、オリゴマー及び / 又は重合体を有する重合性及び / 又は架橋性組成物が開示されている（例えば、特許文献 4 参照。）。特許文献 4 には、この組成物を歯科修復材料や電気電子部品等の被覆材料として用いることが記載されている。

40

更に、エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B)、カウンターアニオンにハロゲンイオンを含まないオニウム塩 (C)、およびホウ素に直接ハロゲンが置換していないトリ置換ホウ素 (D) を必須成分とする樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献 5 参照。）。特許文献 5 には、この組成物を半導体封止材料や積層板として用いることが記載されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2008-544067号公報

【特許文献2】国際公開第03/062208号

【特許文献3】国際公開第02/092665号

【特許文献4】特表2003-515617号公報

【特許文献5】特開平11-181060号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】カンタイレン (Kangtai Ren) 外4名、「マクロモレキュールズ (Macromolecules)」、2002年、第35号、p. 1632 - 1637

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のようにカチオン硬化性樹脂組成物として種々の用途に適用可能なものが検討されており、これらいずれの樹脂組成物においても、カチオン硬化触媒が用いられている。カチオン硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物の生産性を高めるため、カチオン硬化触媒には、より短い時間で十分に硬化させることができるものが求められている。また、樹脂成分を変えることなくカチオン硬化触媒の作用により樹脂組成物の特性を向上させることができれば好ましい。上記文献に開示された発明は、これらのカチオン硬化触媒に要求される特性の向上という点において十分に検討されているとはいえ、更に優れた特性を発揮するカチオン硬化触媒を開発する工夫の余地があった。

20

【0008】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、カチオン硬化性の化合物を含む組成物の触媒として用いることで、硬化特性等を向上させることを可能とするカチオン硬化触媒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】

【0009】

本発明者は、カチオン硬化性の化合物を含む組成物の触媒として優れた性能を発揮する化合物について種々検討したところ、ホウ素原子にフッ素化芳香環が1つ又は複数結合した構造を有するルイス酸とルイス塩基とからカチオン硬化触媒を製造する際に、所定量の水の存在下でルイス酸とルイス塩基とを混合して製造すると、得られる触媒が、カチオン硬化性の化合物を含む組成物を短時間で硬化させることができ、また、得られた硬化物が耐熱性に優れたものとなることを見出し、本発明に到達したものである。樹脂組成物は、適用される用途における制約から樹脂成分を変えることが難しい場合もあるため、硬化触媒の作用により、樹脂組成物の硬化特性、耐熱性を向上させることができることの意義は大きい。また、この製造方法は、所定量の水の存在下でルイス酸とルイス塩基とを混合するという簡便な方法により、優れた特性のカチオン硬化触媒を製造できる点で非常に有用な製造方法である。

30

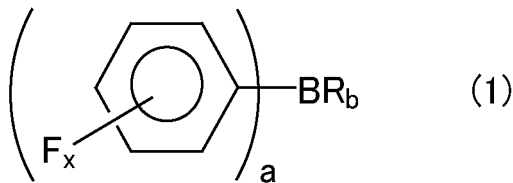
40

【0010】

すなわち本発明は、カチオン硬化触媒を製造する方法であって、該製造方法は、下記一般式(1)：

【0011】

【化 1】



【 0 0 1 2 】

(式中、Rは、同一又は異なって、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。xは1～5の整数であり、同一又は異なって、芳香環に結合しているフッ素原子の数を表す。aは1

10

以上、bは0以上の整数であり、 $a + b = 3$ を満たす。)で表されるルイス酸

に対して30モル%以上の量の水の存在下で、該ルイス酸とルイス塩基とを混合することを特徴とするカチオン硬化触媒の製造方法である。

【 0 0 1 3 】

以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

本発明のカチオン硬化触媒の製造方法は、上記一般式(1)で表されるルイス酸に対して30モル%以上の量の水の存在下で、該ルイス酸とルイス塩基とを混合することを特徴とする。このような製造方法で製造されたカチオン硬化触媒を含む樹脂組成物は、硬化性に

20

優れ、耐熱性に優れた硬化物を与えるものとなる。一方、ルイス酸とルイス塩基とを混合した後で水を添加しても、触媒は、本発明の製造方法で製造されたもののような優れた硬化特性を発揮するものとはならない。この理由については、以下のように推定される。

一般式(1)で表されるルイス酸とルイス塩基とから形成されるカチオン硬化触媒が触媒として作用する際には、ルイス塩基と解離したルイス酸が樹脂と結合することで樹脂にカチオンが発生し、このカチオン種の作用により硬化反応が進行する。このように、触媒活性を発揮するためには、ルイス酸に配位したルイス塩基が解離することが必要となる。カチオン硬化触媒を製造する際に所定量の水の存在下でルイス酸とルイス塩基とを混合すると、ルイス酸に水が配位することでルイス塩基の配位が阻害され、これにより得られる触媒が、触媒活性の高いものとなると考えられる。ここで、1分子の水は、2分子のルイス酸に配位することができると考えられる。水の量がルイス酸に対して30モル%以上であると、ルイス酸全体の60モル%以上は、水によるルイス塩基の配位阻害の影響を受けないことになり、この程度の割合でルイス塩基の配位阻害の影響を受けないルイス酸を含むことにより、カチオン硬化触媒が触媒活性の高いものとなると考えられる。一方、ルイス酸にルイス塩基が配位した後で水を添加しても、このようなルイス塩基の配位を水が阻害する効果が得られないため、ルイス酸とルイス塩基とを混合した後で水を添加しても、触媒は優れた硬化特性を発揮するものとはならないと考えられる。これに関し、ルイス酸としてトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPB)を用いた場合、TPBに対して30モル%以上の量の水が存在しない条件下でTPBをルイス塩基であるアミンと混合すると、 ^{19}F -NMR測定において、アミン添加前と比べてTPBのF原子のピークの位置が変化することが確認され、アミンの配位によりTPBに構造変化が生じたことが確認される。一方、TPBに対して30モル%以上の量の水の存在下でアミンと混合したものでは、TPBのF原子のピークの位置は変化せず、所定量の水の存在下でアミンを添加すると、アミンを添加してもTPBに構造変化が生じないことが確認される。このNMR測定の結果は、水の存在によりルイス塩基のルイス酸への配位が阻害されていることを支持する結果であるといえる。

30

40

また、樹脂組成物の硬化反応(架橋反応)が十分に進行することで組成物が耐熱性にも優れたものとなる。

なお、カチオン硬化触媒としての機能を発揮するためには、ルイス酸に配位したルイス塩基がルイス酸から解離する必要があるが、最初からルイス塩基を含まない、上記一般式(

50

1) で表されるルイス酸のみや、該ルイス酸と水を混合しただけのものを樹脂に配合すると、触媒活性が高すぎるためにすぐに樹脂が硬化してしまい、樹脂組成物の形態で保存することが難しい。一方で、ルイス酸にルイス塩基が十分に配位した構造とすると、触媒としての活性が抑制される。本発明のようにルイス酸と水とを予め接触させたうえでルイス塩基と混合することで、ルイス塩基のルイス酸への配位が水的作用で適度に阻害されることになり、これにより、触媒活性が高すぎて樹脂組成物がすぐに硬化することを抑制しながら、硬化時には優れた触媒活性を発揮することができる触媒となると考えられる。

【0014】

本発明のカチオン硬化触媒の製造方法は、上記一般式(1)で表されるルイス酸に対して30モル%以上の量の水の存在下で、該ルイス酸とルイス塩基とを混合する工程を含む限り、その他の工程を含んでもよい。

10

また、本発明において「水の存在下で、該ルイス酸とルイス塩基とを混合する」とは、前記ルイス酸と少なくとも一部の水を予め混合(接触)させておき、後にルイス塩基を混合する形態を含む。

また、一般式(1)で表されるルイス酸、及び、ルイス塩基は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0015】

上記ルイス酸とルイス塩基とを混合する工程は、ルイス塩基の少なくとも一部が一般式(1)で表されるルイス酸に対して30モル%以上の量の水の存在下でルイス酸と混合されることになればよい。例えば、反応容器にルイス酸、水、ルイス塩基を逐次添加しながら混合する場合等には、ルイス塩基の一部は、ルイス酸に対して30モル%以上の量の水が存在する前にルイス酸と混合される可能性があるが、ルイス塩基の少なくとも一部がルイス酸に対して30モル%以上の量の水の存在下でルイス酸と混合されることになる限り、本発明の製造方法に該当する。

20

好ましくは、ルイス塩基の全てが一般式(1)で表されるルイス酸に対して30モル%以上の量の水の存在下でルイス酸と混合されることであり、そのためには、ルイス酸に対して、水の量が30モル%以上となるように必要に応じて水を添加する工程を行った後に、ルイス酸にルイス塩基を添加してルイス酸とルイス塩基とを混合する工程を行うことが好ましい。

【0016】

上記一般式(1)で表されるルイス酸に対して30モル%以上の量の水の存在下で、該ルイス酸とルイス塩基とを混合する工程において、水の量は、ルイス酸に対して30モル%以上であればよいが、40モル%以上であることが好ましい。より好ましくは、50モル%以上である。また、水の量の上限は特に制限されないが、例えば、300モル%以下とすることが好ましい。

30

なお、一般式(1)で表されるルイス酸の化合物を合成すると水を含んだ状態で得られる場合があり、どの程度の水を含むかは、当該ルイス酸の合成方法によって異なる。本発明の製造方法において、一般式(1)で表されるルイス酸に対するモル比が30モル%以上となる条件下における水の量は、一般式(1)で表されるルイス酸が含む水も含めた量が一般式(1)で表されるルイス酸に対してモル比で30モル%以上である条件を意味する

40

すなわち、一般式(1)で表されるルイス酸の化合物の純分に対する水のモル比が30モル%以上となる条件下でルイス酸とルイス塩基との混合が行われることを意味する。

なお、ルイス塩基を混合する段階における「水」の存在形態は限定されない。たとえば、水分子が、ルイス酸に配位する形態であっても、独立して存在する形態であってもよい。ルイス酸に配位する形態で存在する水分子を含むことが好ましく、ルイス酸の化合物の純分に対する水のモル比で30モル%以上の水分子がルイス酸に配位する形態で存在することが好ましい。

【0017】

上記ルイス酸とルイス塩基とを混合する工程は、溶媒を用いてもよい。溶媒を用い

50

る場合、ルイス酸に溶媒と、必要に応じて水とを加えてルイス酸を溶媒に溶解する工程を行った後、そこにルイス塩基を加えてルイス酸とルイス塩基とを混合する工程を行うことが好ましい。このようにすることでルイス酸と水との混合状態を均一にできる為、製造上、ルイス酸とルイス塩基の混合時の混合振れを小さくすることが可能である。

ルイス酸を溶媒に溶解する工程の温度、及び、時間は、ルイス酸が溶媒に溶解するように適宜設定して行うことができる。

【0018】

上記溶媒としては、ルイス酸やルイス塩基を溶解することができるものであれば特に制限されないが、樹脂との親和性の点より有機系溶媒が好ましい。有機系溶媒としては、ケトン系溶媒（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトン等）、エーテル系溶媒（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、アルコール系溶媒（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等）、芳香族系溶媒（トルエン、キシレン等）、エステル系溶媒（酢酸メチル、酢酸エチル等）、ハロゲン系溶媒（クロロホルム、ジクロロメタン等）の1種又は2種以上が好ましい。より好ましくは、反応性に影響を及ぼさないという観点で、OH基、N基を有さないケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒である。

10

【0019】

上記ルイス酸とルイス塩基とを混合する工程は、 $-20 \sim 100$ で行われることが好ましい。より好ましくは、 $5 \sim 60$ である。

また、混合する工程を行う時間は、使用するルイス酸やルイス塩基の量により適宜調整すればよいが、 $3 \sim 600$ 分行うことが好ましい。より好ましくは、 $30 \sim 120$ 分である。

20

また、ルイス酸とルイス塩基とを混合する工程は、途中で温度を変化させて行ってもよく、そのようにして行うことが好ましい。混合の途中で温度を変化させる場合、最初に $5 \sim 30$ の温度で混合し、その後に温度を $35 \sim 60$ に変化させて混合することが好ましい。このようにすることで、低温工程でルイス酸と水とルイス塩基の熱的に安定構造を形成し、高温工程で不溶分を完全に溶解し、且つ、水の関与が小さいものについてはルイス酸とルイス塩基の混合状態を安定化することができる。最初の混合温度は、より好ましくは、 $10 \sim 25$ であり、その後の混合温度は、より好ましくは、 $40 \sim 60$ である。その場合、最初の温度での混合は $1 \sim 300$ 分行き、その後の温度を変化させた後の混合を $1 \sim 300$ 分行うことが好ましい。

30

【0020】

上記ルイス酸とルイス塩基とを混合する工程において、ルイス酸とルイス塩基との混合比は、必ずしも量論比でなくてもよい。すなわち、ルイス酸及びルイス塩基（塩基点量に換算）のいずれか一方が理論量（当量）より過剰に含まれていてもよい。

すなわち、カチオン硬化触媒におけるルイス酸とルイス塩基との混合比が、ルイス酸点であるホウ素の原子数 $n(a)$ に対する、ルイス塩基点となる原子の原子数 $n(b)$ の比（ $n(b)/n(a)$ ）で表して、1（量論比）でなくても、カチオン硬化触媒として作用する。

カチオン硬化触媒における比 $n(b)/n(a)$ は、樹脂組成物の保存安定性、カチオン硬化特性（硬化速度、硬化物の硬化度等）に影響する。

40

なお、ルイス塩基が、ジアミン類等の如く、ルイス塩基点を分子内に2個有する場合は、カチオン硬化触媒を構成するルイス酸に対するルイス塩基の混合モル比が0.5の場合に、比 $n(b)/n(a) = 1$ （量論比）となる。このようにして、比 $n(b)/n(a)$ は算定される。

【0021】

カチオン硬化触媒を含んだ樹脂組成物の保存安定性の観点では、ルイス酸がルイス塩基に対して余りに過剰に存在すると、保存安定性が低下する場合があるので、保存安定性により優れる樹脂組成物とするためには、比 $n(b)/n(a)$ が0.5以上であることが好ましい。同様の理由から、上記比は0.8以上がより好ましく、0.9以上が更に好まし

50

く、0.95以上が一層好ましく、0.99以上が特に好ましい。

一方、カチオン硬化特性の観点から、ルイス塩基が余りに過剰となると、硬化物の低温硬化性が低下する場合があるので、カチオン硬化特性により優れる組成物とするためには、 $n(b)/n(a)$ が100以下であることが好ましい。同様の理由から、比 $n(b)/n(a)$ は、20以下であることがより好ましく、10以下であることが更に好ましく、5以下であることが特に好ましい。

更に、カチオン硬化特性の観点では、ルイス塩基が窒素原子、硫黄原子又はリン原子を有する化合物からなり、2以上炭素置換された構造(2以上炭素置換された構造とは、これらの原子に炭素原子を介して有機基が2個以上結合した構造を意味する)では、酸解離定数が高く、立体障害が大きい事から、比 $n(b)/n(a)$ は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましく、1.2以下であることが更に好ましい。例えばヒンダードアミンの様な構造では、上記範囲が好ましい。

また、ルイス塩基がアンモニアや立体障害の小さい低沸点アミンである場合は、特にアンモニアである場合は、比 $n(b)/n(a)$ が1より大きいことが好ましい。具体的には、好ましくは、1.001以上であり、より好ましくは1.01以上であり、更に好ましくは1.1以上であり、特に好ましくは1.5以上である。

【0022】

本発明のカチオン硬化触媒の製造方法によって得られるカチオン硬化触媒は、上記一般式(1)で表されるルイス酸(有機ボラン)と、ルイス塩基とを含むものであり、これにより、硬化方法としてカチオン硬化を採用することができるため、例えば酸無水物硬化のよ

うな付加型硬化を採用する場合と比較して、得られる硬化物が耐熱性、化学的安定性、耐湿性等の、特に光学用途において求められる特性に優れるものである。また、アンチモン系スルホニウム塩等の従来のカチオン硬化触媒を用いた場合と比較して、熱(硬化時の熱、使用環境)による着色が低減され、吸湿性が低く、耐湿熱性や耐UV照射性等の耐久性に優れた硬化物が得られる。また、硬化物の金型離型性にも優れたものとなる。

そして、このようなカチオン硬化触媒を本発明の製造方法で製造することで、カチオン硬化触媒を用いた樹脂組成物が硬化特性に優れ、得られる硬化物が耐熱性に更に優れたものとなる。

このような本発明のカチオン硬化触媒の製造方法によって得られるカチオン硬化触媒もまた、本発明の1つである。

また、本発明のカチオン硬化触媒とカチオン硬化性化合物とを含むことを特徴とするカチオン硬化性樹脂組成物も本発明の1つである。

上記のとおり、本発明のカチオン硬化触媒は、触媒が原因となる樹脂組成物の硬化物の着色が抑制されたものであるため、本発明のカチオン硬化性樹脂組成物は、光学材料用途に好適に用いることができる。

上記用いる触媒に基づく硬化物の着色の有無、程度は通常、400nmにおける透過率の変化からも確認できる。つまり、硬化物の400nmの透過率を測定することによって、硬化物の着色の有無、程度について評価することができる。

なお、カチオン硬化触媒とは、カチオン硬化反応を促進する触媒であり、例えば酸無水物硬化反応における硬化促進剤とは異なる働きをするものである。

【0023】

上記一般式(1)におけるRは、同一又は異なって、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。上記炭化水素基は特に限定されないが、炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素原子数1~20の炭化水素基は、全体として炭素原子数が1~20であれば限定されないが、アルキル基、アリール基、アルケニル基であることが好ましい。当該アルキル基、アリール基、アルケニル基は、無置換の基であっても、水素原子の1または2以上が他の有機基又はハロゲン原子によって置換された基であっても良い。この場合の他の有機基としては、アルキル基(Rで表される炭化水素基がアルキル基である場合には、置換後の炭化水素基は全体として無置換のアルキル基に該当する。)、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

【0024】

上記一般式(1)におけるxは1~5の整数であり、同一又は異なって、芳香環に結合しているフッ素原子の数を表す。芳香環におけるフッ素原子の結合位置は特に限定されない。xとして好ましくは2~5であり、より好ましくは3~5であり、最も好ましくは5である。

また、aは1以上の整数であり、bは0以上の整数であり、 $a + b = 3$ を満たす。すなわち、上記ルイス酸は、フッ素原子が結合した芳香環が少なくとも1つ、ホウ素原子に結合したものである。aとしてより好ましくは2以上であり、最も好ましくは3、すなわち、フッ素原子が結合した芳香環がホウ素原子に3つ結合している形態である。

【0025】

上記ルイス酸として具体的には、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPB)、ビス(ペンタフルオロフェニル)フェニルボラン、ペンタフルオロフェニル-ジフェニルボラン、トリス(4-フルオロフェニル)ボラン等が好ましい。成形体の耐熱性、耐湿熱性、低吸水性、耐UV照射性等を向上できる点で、TPBがより好ましい。

なお、本願明細書、実施例等において、本発明にかかるカチオン硬化触媒のうち、ルイス酸としてTPBを含むものをTPB系触媒と表記することもある。

TPBは、国際公開公報WO1997/031924に記載の方法により合成することができる。

【0026】

上記ルイス塩基は、上記ルイス酸に配位することができるもの、すなわち、上記ルイス酸が有するホウ素原子と配位結合を形成できるものであれば限定されず、ルイス塩基として通常用いられるものを用いることができるが、非共有電子対を有する原子を有する化合物が好適である。具体的には、窒素原子、リン原子又は硫黄原子を有する化合物であることが好適である。この場合、ルイス塩基は、窒素原子、リン原子、硫黄原子が有する非共有電子対を上記ルイス酸のホウ素原子に供与することにより、配位結合を形成することとなる。また、窒素原子又はリン原子を有する化合物がより好ましい。

上記窒素原子を有する化合物として好ましくは、アミン類(モノアミン、ポリアミン)、アンモニア等が挙げられる。より好ましくは、ヒンダードアミン構造を有するアミン、低沸点のアミン、アンモニアであり、更に好ましくは、ヒンダードアミン構造を有するポリアミン、アンモニアである。上記ルイス塩基としてヒンダードアミン構造を有するポリアミンを用いると、ラジカル捕捉効果により硬化成形体の酸化防止が可能となり、得られる硬化物がより耐熱性(耐湿熱性)に優れたものとなる。一方、上記ルイス塩基としてアンモニア又は低沸点のアミンを用いると、得られる硬化物が低吸水性、耐UV照射性に優れたものとなる。硬化工程でアンモニア又は低沸点のアミンが揮発することにより、最終の成形体(硬化物)中の、アンモニア又は低沸点のアミンに由来する塩構造が少なくなるため、成形体の吸水率を低減することができるかと推測される。特にアンモニアは上述の効果に優れるため好ましい。

【0027】

上記ヒンダードアミン構造を有するアミンとしては、樹脂組成物の保存安定性と成形時の硬化性の観点より、ホウ素原子と配位結合を形成する窒素原子が第2級又は第3級アミンを構成するものであることが好ましく、ジアミン以上のポリアミンであることがより好ましい。ヒンダードアミン構造を有するアミンとしては、具体的には、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン; TINUVIN770、TINUVIN765、TINUVIN144、TINUVIN123、TINUVIN744、CHIMASSORB2020FDL(以上、BASF社製); アデカスタブラ-52、アデカスタブラ-57(以上、ADEKA社製)等が挙げられる。中でも、1分子に2個以上のヒンダードアミン構造をもつTINUVIN770、TINUVIN765、アデカスタブラ-52、アデカスタブラ-57が好適である。

【0028】

上記低沸点のアミンとしては、沸点が120以下のアミンを用いることが好ましく、より好ましくは80以下であり、更に好ましくは50以下であり、一層好ましくは30以下であり、特に好ましくは5以下である。具体的には、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミン、エチレンジアミン等の第1級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、ピペリジン等の第2級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン等が挙げられる。

【0029】

上記リン原子を有する化合物として好ましくは、ホスフィン類である。具体的には、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリトルイルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ジフェニルホスフィン等が挙げられる。

10

【0030】

上記硫黄原子を有する化合物として好ましくは、チオール類及びスルフィド類である。チオール類としては、具体的には、メチルチオール、エチルチオール、プロピルチオール、ヘキシルチオール、デカンチオール、フェニルチオール等が挙げられる。スルフィド類の具体例としては、ジフェニルスルフィド、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、メチルフェニルスルフィド、メトキシメチルフェニルスルフィド等が挙げられる。

【0031】

本発明におけるカチオン硬化触媒として、具体的には、TPB/モノアルキルアミン錯体、TPB/ジアルキルアミン錯体、TPB/トリアルキルアミン錯体等のTPBアルキルアミン錯体、TPB/ヒンダードアミン錯体等の有機ボラン/アミン錯体；TPB/NH₃錯体等の有機ボラン/アンモニア錯体；TPB/トリアリールホスフィン錯体、TPB/ジアリールホスフィン錯体、TPB/モノアリールホスフィン錯体等の有機ボラン/ホスフィン錯体；TPB/アルキルチオール錯体等の有機ボラン/チオール錯体；TPB/ジアリールスルフィド錯体、TPB/ジアルキルスルフィド錯体等の有機ボラン/スルフィド錯体等が挙げられる。中でも、TPB/アルキルアミン錯体、TPB/ヒンダードアミン錯体、TPB/NH₃錯体、TPB/ホスフィン錯体が好適である。

20

【0032】

本発明のカチオン硬化性樹脂組成物において、カチオン硬化触媒の含有量としては、溶媒等を含まない有効成分量(一般式(1)で表されるルイス酸とルイス塩基との合計量)として、後述するカチオン硬化性化合物100質量部に対し、0.01~10質量部とすることが好適である。0.01質量部未満であると、硬化速度をより十分に高めることができないおそれがある。より好ましくは0.05質量部以上、更に好ましくは0.1質量部以上である。また、10質量部を超える量とすると、硬化時やその成形体の加熱時等に着色するおそれがあるため、無色・透明性の観点からは、10質量部以下とすることが好適である。より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下、特に好ましくは2質量部以下である。

30

【0033】

上記カチオン硬化性樹脂組成物において、カチオン硬化性化合物(「カチオン硬化性樹脂」とも称す。)は、カチオン硬化反応によって硬化(重合)し得る化合物であればよく、エポキシ基、オキシタン基(オキシタン環)、ジオキソラン基、トリオキサン基、ビニル基、ビニルエーテル基、スチリル基等のカチオン硬化性の官能基を有する化合物を好適に用いることができる。これらの中でも、エポキシ基を有するエポキシ化合物や、オキシタン基を有するオキシタン化合物がより好ましい。

40

なお、本明細書における「エポキシ基」とは、3員環のエーテルであるオキシラン環を含むものであり、狭義のエポキシ基の他、グリシジル基のようにオキシラン環が炭素に結合している基や、グリシジリエーテル基及びグリシジリエステル基のようにエーテル又はエステル結合を含む基、エポキシシクロヘキサン環等を含むものである。

【0034】

50

上記エポキシ化合物としては、脂環式エポキシ化合物、水添エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物が好適であり、脂環式エポキシ化合物、水添エポキシ化合物がより好適であり、これらの1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

脂環式エポキシ化合物としては、例えば、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カルボキシレート、イプシロン-カプロラクトン変性-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カルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート等のエポキシシクロヘキサニ基を有するエポキシ化合物；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサニ付加物、トリグリシジルイソシアヌレート等のヘテロ環含有のエポキシ樹脂等のエポキシシクロヘキサニ基を有するエポキシ化合物以外の脂環式エポキシド等が挙げられる。

【0035】

上記水添エポキシ化合物としては、飽和脂肪族環状炭化水素骨格に直接的又は間接的に結合したグリシジルエーテル基を有する化合物であることが好ましく、多官能グリシジルエーテル化合物が好適である。このような水添エポキシ化合物は、芳香族エポキシ化合物の完全又は部分水添物であることが好ましく、より好ましくは、芳香族グリシジルエーテル化合物の水添物であり、更に好ましくは、芳香族多官能グリシジルエーテル化合物の水添物である。具体的には、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールS型エポキシ化合物、水添ビスフェノールF型エポキシ化合物等が好ましい。より好ましくは、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールF型エポキシ化合物である。

【0036】

上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フルオレン系エポキシ化合物、プロモ置換基を有する芳香族エポキシ化合物等が好適に挙げられる。中でも、ビスフェノールA型エポキシ化合物及びフルオレン系エポキシ化合物が好ましい。

また、エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、高分子量エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラック・アラルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等の芳香族グリシジルエーテル化合物も好適に用いることができる。

【0037】

上記脂肪族エポキシ化合物とは、脂肪族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好適である。脂肪族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、ポリヒドロキシ化合物(エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール(PEG600)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(PPG)、グリセロール、ジグリセロール、テトラグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン及びその多量体、ペンタエリスリトール及びその多量体、グルコース、フルクトース、ラクトース、マルトース等の単/多糖類等)とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるもの等が好適に挙げられる。中でも、中心骨格にプロピレングリコール骨格、アルキレン骨格、オキシアルキレン骨格を有する脂肪族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂等がより好適である。

【0038】

上記オキセタン化合物とは、オキセタン基(オキセタン環)を有する化合物であり、オキセタン基1つ有する単官能のオキセタン化合物、オキセタン基2つ以上有する多官能のオキセタン化合物のいずれも用いることができる。

【0039】

上記カチオン硬化性化合物の中でも、脂環式エポキシ化合物や水添エポキシ化合物が特に好適である。これらは、硬化時にエポキシ化合物自体の着色が起こり難く、光による着色や劣化が発生しにくい、すなわち透明性や低着色性、耐光性にも優れる。そのため、これ

10

20

30

40

50

らを含む樹脂組成物とすれば、着色がなく耐光性により優れる光学部材を高生産性で得ることができる。このように、上記カチオン硬化性化合物が、脂環式エポキシ化合物及び水添エポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む形態もまた、本発明の好適な形態の1つである。

【0040】

上記カチオン硬化性化合物が脂環式エポキシ化合物及び水添エポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む形態において、脂環式エポキシ化合物や水添エポキシ化合物の含有量としては、これらの合計量が、上記カチオン硬化性化合物の総量100質量%に対して50質量%以上であることが好適である。これによって、上述した脂環式エポキシ化合物や水添エポキシ化合物を用いることによる作用効果をより発揮することが可能になる。より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上である。

10

【0041】

本発明のカチオン硬化性樹脂組成物は、離型剤を含んでいてもよい。

離型剤として具体的には、アルコール性OH基及び/又はカルボニル基(カルボキシル基及びエステル基を含む)を有する化合物が好ましく、更にカチオン硬化性樹脂組成物への相溶性、離型効果の高い点から、炭素数が8以上の炭化水素基を有するものが好ましい。より好ましくは、炭素数8~36のアルコール、炭素数8~36のカルボン酸、炭素数8~36のカルボン酸エステル、炭素数8~36のカルボン酸無水物及び炭素数8~36のカルボン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物である。このような離型剤を含有することで、短時間で硬化できるとともに、金型を用いて硬化する際に容易に金型を剥がすことができ、硬化物の表面に傷をつけることなく外観を制御し、透明性を発現させることができる。よって、上記樹脂組成物を、電気・電子部品材料用途や光学部材用途等により有用なものとすることができる。

20

【0042】

上記離型剤を含む場合、その含有量としては、上記樹脂組成物100質量%に対して、10質量%以下であることが好ましい。10質量%を超えると樹脂組成物が硬化しにくくなる等のおそれがある。より好ましくは、0.01~5質量%であり、更に好ましくは、0.1~2質量%である。

【0043】

本発明のカチオン硬化性樹脂組成物は、更に樹脂組成物の靱性を高めるための可撓性を有する成分(可撓性成分)、無機材料や色素等を含んでいてもよい。

30

その他に、本発明の作用効果を損なわない限りにおいて、カチオン硬化触媒以外の硬化触媒・硬化剤、硬化促進剤、反応性希釈剤、不飽和結合を有さない飽和化合物、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、重合禁止剤、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤等の密着向上剤、熱安定剤、防菌・防カビ剤、難燃剤、艶消し剤、消泡剤、レベリング剤、湿潤・分散剤、沈降防止剤、増粘剤・タレ防止剤、色分かれ防止剤、乳化剤、スリップ・スリキズ防止剤、皮張り防止剤、乾燥剤、防汚剤、帯電防止剤、導電剤(静電助剤)、溶媒等を含有してもよい。

【0044】

本発明のカチオン硬化性樹脂組成物は、上記カチオン硬化性化合物及びカチオン硬化性触媒を混合し、必要に応じて上記他の成分等も混合して、調製することができる。

40

また、各成分を混合する際には、必要に応じて、各成分又は混合物を加熱して、均一組成になるように混合することもできる。加熱温度としては、硬化性樹脂の分解温度以下、又は、反応温度以下であれば特に限定されないが、触媒添加前であれば、好ましくは140~200、より好ましくは120~400である。

【0045】

上記カチオン硬化性樹脂組成物は、粘度が10000Pa・s以下であることが好ましい。これによって、加工特性に優れ、例えば、成形体形成用途(特に金型成形体の形成用途)により優れるものとなる。より好ましくは1000Pa・s以下、更に好ましくは20

50

0 Pa・s 以下である。また、0.01 Pa・s 以上であることが好ましく、0.1 Pa・s 以上であることがより好ましい。更に好ましくは1 Pa・s 以上、一層好ましくは5 Pa・s 以上であり、特に好ましくは10 Pa・s 以上である。

上記粘度の測定は、樹脂組成物について、R/Sレオメーター（米国ブルックフィールド社製）を用いて、40、回転速度 $D = 1 / s$ の条件下で行うことが可能である。なお、粘度20 Pa・s 以上では、RC25-1の測定器具を使用し、粘度20 Pa・s 未満では、RC50-1の器具を使用できる。また、回転速度 $D = 1 / s$ 時点の粘度が測定できないものについては、回転速度 $D = 5 \sim 100 / s$ の値を外挿して、樹脂組成物の粘度として評価可能である。

【0046】

上記樹脂組成物の硬化方法としては、熱硬化や光硬化（活性エネルギー線照射による硬化）等の種々の方法を好適に用いることができる。熱硬化としては30～400 程度で硬化することが好ましく、光硬化としては10～10000 mJ / cm^2 で硬化することが好ましい。硬化は1段階で行ってもよく、また、1次硬化（予備硬化）、2次硬化（本硬化）のように2段階で行ってもよい。例えば、レンズ等のように金型成形を必要とする場合においては、脱型操作を必要とするが、脱型操作の前に1次硬化を行い、脱型操作後に2次硬化を行うといった硬化・成形方法が好ましく採用される。

以下に、2段階硬化を行う場合について、詳述する。

2段階硬化法としては、1次硬化に相当する第1工程として、樹脂組成物を10～100000 mJ / cm^2 で光硬化させるか、又は、80～200 で熱硬化させる工程と、該第1工程で得た硬化物を200 を超え500 以下で熱硬化させる、2次硬化に相当する第2工程とを含む方法を採用することが好ましい。

【0047】

上記第1工程においては、熱硬化の場合には、硬化温度を80～200 とすることが好ましい。より好ましくは100 以上、160 以下である。また、硬化温度は、80～200 の範囲内で、段階的に変化させてもよい。

上記熱硬化工程における硬化時間は、例えば、10分以内であることが好ましく、より好ましくは5分以内、更に好ましくは3分以内である。また、好ましくは10秒以上、より好ましくは30秒以上である。

【0048】

上記熱硬化工程はまた、空気中、又は、窒素等の不活性ガス雰囲気下、減圧下又は加圧下のいずれの雰囲気下でも行うことができる。例えば、生産性向上等の観点から、樹脂組成物を型内で所定の温度・時間で保持した後、型から取り出して空気中、又は、窒素等の不活性ガス雰囲気内に静置して熱処理することも可能である。また、光硬化（活性エネルギー線照射による硬化）を組み合わせてもよい。

【0049】

上記第1工程としてはまた、金属、セラミック、ガラス、樹脂製の型（「金型」と称す。）を用いた硬化工程であることが好適である。金型を用いた硬化工程とは、例えば、射出成形法、圧縮成形法、注型成形法、サンドイッチ成形法等の金型成形法で通常行われる硬化工程であればよいが、第1工程がこのような金型を用いた硬化工程であれば、耐磨耗性、低収縮性、寸法精度及び金型転写性等の各種物性に優れ、かつ着色がなく透明な成形体を容易に製造できる。

【0050】

上記第1工程が金型を用いた硬化工程である場合には、第1工程の後であって、かつ第2工程の前に、脱型工程を行うことが好適である。脱型工程を含む形態、すなわち第1工程で得た硬化物を金型から取り出し、取り出した硬化物を次の第2工程に供する形態とすることによって、高価な金型を有効に回転（リサイクル）でき、かつ金型の寿命を長くすることができるため、低コストで成形体を得ることが可能になる。

この場合、上記樹脂組成物を硬化剤及び必要に応じて他の成分を含む1液組成物とし、目的とする成形体の形状に合わせた金型内に該1液組成物を充填（射出・塗出等）して硬化

10

20

30

40

50

させ、その後、硬化物を金型から取り出す方法が好適に用いられる。

【0051】

上記硬化方法において、第2工程では、上記第1工程で得た硬化物（好ましくは、脱型工程によって金型から取り出した硬化物）を200を超え、500以下で熱硬化させることが好ましい。硬化温度としては、下限は、より好ましくは250以上、更に好ましくは300以上、特に好ましくは330以上、最も好ましくは350以上である。上限は、より好ましくは400以下である。また、硬化温度は、200を超え、500以下の温度範囲内で、段階的に変化させてもよい。

上記第2工程における硬化時間は、得られる成形体の硬化率が充分となる時間とすればよく特に限定されないが、製造効率を考慮すると、例えば、30分間～30時間とすることが好適である。より好ましくは1～10時間である。

10

【0052】

上記第2工程はまた、空气中、又は、窒素等の不活性ガス雰囲気の中のいずれの雰囲気下でも行うことができる。中でも特に、酸素濃度が低い雰囲気下で上記第2工程を行うことが好ましい。例えば、酸素濃度が10体積%以下である不活性ガス雰囲気下で行うことが好適である。より好ましくは3体積%以下、更に好ましくは1体積%以下、特に好ましくは0.5体積%以下、最も好ましくは0.3体積%以下である。

【0053】

本発明のカチオン硬化性樹脂組成物は、上述のように耐熱性、耐湿熱性、低吸水性、耐UV照射性等に優れた成形体を与えることができるものである。このように、本発明のカチオン硬化性樹脂組成物を硬化して得られる成形体（硬化物）もまた、本発明の1つである。

20

上記成形体は、例えば、光学材料（部材）、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料等の他、塗料や接着剤の材料等の各種用途に有用なものである。中でも特に、光学材料、光学デバイス部材、表示デバイス部材等に好適に用いることができる。このような用途として具体的には、例えば、眼鏡レンズ、（デジタル）カメラや携帯電話用カメラや車載カメラ等のカメラ用撮像レンズ、光ビーム集光レンズ、光拡散用レンズ等のレンズ、LED用封止材、光学用接着剤、光伝送用接合材料、フィルター、回折格子、プリズム、光案内子、ウォッチガラス、表示装置用のカバーガラス等の透明ガラスやカバーガラス等の光学用途；フォトセンサー、フォトスイッチ、LED、発光素子、光導波管、合波器、分波器、断路器、光分割器、光ファイバー接着剤等の光学デバイス用途；LCDや有機ELやPDP等の表示素子用基板、カラーフィルター用基板、タッチパネル用基板、ディスプレイ保護膜、ディスプレイバックライト、導光板、反射防止フィルム、防曇フィルム等の表示デバイス用途等が好適である。

30

なお、上記樹脂組成物が光学材料用の樹脂組成物である場合は、光学材料の用途に応じて適宜その他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、具体的には、UV吸収剤、IRカット剤、反応性希釈剤、顔料、洗料、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、重合禁止剤、消泡剤等が好適に挙げられる。

【発明の効果】

40

【0054】

本発明のカチオン硬化触媒の製造方法は、上述の構成よりなり、カチオン硬化性樹脂組成物の硬化特性や耐熱性を優れたものとすることができるカチオン硬化性触媒を簡便な方法により製造することができる有用な方法であり、本発明の製造方法により製造されたカチオン硬化触媒を含むカチオン硬化性樹脂組成物は、光学材料（部材）、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料等の各種用途に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0055】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限

50

定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0056】

合成例1 (TPB含有粉末Aの合成)

国際公開公報WO1997/031924に記載された合成法にしたがって、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素(以下、TPBともいう)含有量7%のアイソパーE(エクソンモービル社製)溶液189gを調製した。この溶液に γ -ブチロラクトン2.22gを60℃で滴下した。滴下途中から白色結晶が析出した。反応液を室温まで冷却した後、得られたスラリーを吸引ろ過し、n-ヘプタンで洗浄した。得られたケーキを40℃で減圧乾燥した後、白色結晶であるTPB・ γ -ブチロラクトン錯体(TPB含有粉末A)を14.1g得た。この錯体は γ -ブチロラクトン濃度13.2%(GC分析)、水分量0.3%(カールフィッシャー水分計)であり、TPB含有率は86.5%であった。¹H-NMR、¹⁹F-NMR分析、GC分析ではTPB、 γ -ブチロラクトン、水以外のピークは検出されなかった。¹H-NMR、¹⁹F-NMRの測定結果は以下のとおりであった。

¹H-NMR(CDCl₃)ppm(標準物質:TMS 0ppm)

= 2.44(2H, m) γ -ブチロラクトン

= 2.83(2H, t) γ -ブチロラクトン

= 4.46(2H, t) γ -ブチロラクトン

= 8.74(2H, s) 水

¹⁹F-NMR(CDCl₃)ppm(標準物質:CFCl₃ 0ppm)

= -135.5(6F, m)

= -156.9(3F, dd)

= -163.9(6F, d)

【0057】

合成例2 (TPB含有粉末Bの合成)

国際公開公報WO1997/031924に記載された合成法にしたがって、TPB含有量7%のアイソパーE溶液255gを調製した。この溶液に水を60℃で滴下した。滴下途中から白色結晶が析出した。反応液を室温まで冷却した後、得られたスラリーを吸引ろ過し、n-ヘプタンで洗浄した。得られたケーキを60℃で減圧乾燥した後、白色結晶であるTPB・水錯体(TPB含有粉末B)を18.7g得た。この錯体は水分量9.2%(カールフィッシャー水分計)であり、TPB含有率は90.8%であった。乾燥後の錯体に、¹⁹F-NMR分析、GC分析を実施したが、TPB以外のピークは検出されなかった。

¹⁹F-NMRの測定結果は以下のとおりであった。

¹⁹F-NMR(CDCl₃)ppm(標準物質:CFCl₃ 0ppm)

= -135.6(6F, m)

= -156.5(3F, dd)

= -163.5(6F, d)

【0058】

合成例1、2で合成したTPB含有粉末A、Bの成分分析の結果は、以下のとおりであった。

TPB含有粉末A:

TPB 86.5質量%、水 0.3質量%、 γ -ブチロラクトン 13.2質量%

TPB含有粉末B:

TPB 90.8質量%、水 9.2質量%

【0059】

実施例1

TPB含有粉末A 2g((TPB純分:1.73g、3.379mmol)、(水:0.006g、0.33mmol))に対して、水を0.02g(1.11mmol)、

10

20

30

40

50

- ブチロラク톤を2.2 g 添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741 g 添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒(TPB触媒)の均一溶液とした。

【0060】

比較例1

TPB含有粉末A 2 g ((TPB純分: 1.73 g、3.379 mmol)、(水: 0.006 g、0.333 mmol)) に対して、- ブチロラク톤を2.2 g を添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741 g 添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒(TPB触媒)の均一溶液とした。

10

【0061】

実施例2

TPB含有粉末A 2 g ((TPB純分: 1.73 g、3.379 mmol)、(水: 0.006 g、0.333 mmol)) に対して、水を0.1 g (5.549 mmol)、- ブチロラク톤を2.1 g 添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741 g 添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒(TPB触媒)の均一溶液とした。

【0062】

比較例2

TPB含有粉末A 2 g ((TPB純分: 1.73 g、3.379 mmol)、(水: 0.006 g、0.333 mmol)) に対して、水を0.01 g (0.555 mmol)、- ブチロラク톤を2.1 g 添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741 g 添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒(TPB触媒)の均一溶液とした。

20

【0063】

実施例3

TPB含有粉末A 2 g ((TPB純分: 1.73 g、3.379 mmol)、(水: 0.006 g、0.333 mmol)) に対して、水を0.015 g (0.832 mmol)、- ブチロラク톤を2.1 g 添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741 g 添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒(TPB触媒)の均一溶液とした。

30

【0064】

実施例4

TPB含有粉末A 2 g ((TPB純分: 1.73 g、3.379 mmol)、(水: 0.006 g、0.333 mmol)) に対して、水を0.025 g (1.387 mmol)、- ブチロラク톤を2.1 g 添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741 g 添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒(TPB触媒)の均一溶液とした。

【0065】

実施例5

TPB含有粉末A 2 g ((TPB純分: 1.73 g、3.379 mmol)、(水: 0.006 g、0.333 mmol)) に対して、水を0.03 g (1.665 mmol)、- ブチロラク톤を2.1 g 添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741 g 添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒(TPB触媒)の均一溶液とした。

40

【0066】

実施例6

TPB含有粉末A 2 g ((TPB純分: 1.73 g、3.379 mmol)、(水: 0.006 g、0.333 mmol)) に対して、水を0.04 g (2.22 mmol)、- ブチロラク톤を2.1 g 添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-

50

57を0.741g添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒（TPB触媒）の均一溶液とした。

【0067】

実施例7

TPB含有粉末A 2g（（TPB純分：1.73g、3.379mmol）、（水：0.006g、0.333mmol））に対して、水を0.055g（3.052mmol）、 γ -ブチロラク톤を2.1g添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741g添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒（TPB触媒）の均一溶液とした。

【0068】

実施例8

TPB含有粉末A 2g（（TPB純分：1.73g、3.379mmol）、（水：0.006g、0.333mmol））に対して、水を0.075g（4.162mmol）、 γ -ブチロラク톤を2.1g添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741g添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒（TPB触媒）の均一溶液とした。

【0069】

実施例9

TPB錯体A 2g（（TPB純分：1.73g、3.379mmol）、（水：0.006g、0.333mmol））に対して、水を0.2g（11.099mmol）、 γ -ブチロラク톤を2.1g添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.741g添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒（TPB触媒）の均一溶液とした。

【0070】

実施例10

TPB含有粉末B 2g（（TPB純分：1.816g、3.547mmol）、（水：0.184g、10.211mmol））に対して、 γ -ブチロラク톤を2.1g添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.778g添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒（TPB触媒）の均一溶液とした。

【0071】

実施例11

TPB含有粉末B 2g（（TPB純分：1.816g、3.547mmol）、（水：0.184g、10.211mmol））に対し、水を0.0367g（2.037mmol）、 γ -ブチロラク톤を2.1g添加し、室温で10分間混合した後、アデカスタブLA-57を0.778g添加し、室温で10分間混合し、更に60 で20分間混合し、カチオン硬化触媒（TPB触媒）の均一溶液とした。

【0072】

カチオン硬化性樹脂組成物1～11の調製

水添エポキシ樹脂（YX-8034、三菱化学社製）70g、脂環式エポキシ樹脂（CELL-2021P、ダイセル化学工業社製）30g、ステアリン酸0.5gを80 で混合した。その後、40 に冷却し、実施例1のTPB触媒溶液0.5gを混合し、カチオン硬化性樹脂組成物1を調製した。

実施例1のTPB触媒溶液の代わりに、実施例2～11のTPB触媒溶液を用いた以外は、同様の操作により、カチオン硬化性樹脂組成物2～11を調製した。

【0073】

比較カチオン硬化性樹脂組成物1の調製

水添エポキシ樹脂（YX-8034）70g、脂環式エポキシ樹脂（CELL-2021P）30g、ステアリン酸0.5gを80 で混合した。その後、40 に冷却し、比較例1のTPB触媒溶液0.5gを混合し、比較カチオン硬化性樹脂組成物1を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

比較カチオン硬化性樹脂組成物 2 の調製

水添エポキシ樹脂 (Y X - 8 0 3 4) 7 0 g、脂環式エポキシ樹脂 (C E L L - 2 0 2 1 P) 3 0 g、ステアリン酸 0 . 5 g を 8 0 ℃ で混合した。その後、4 0 ℃ に冷却し、比較例 1 の T P B 触媒溶液 0 . 5 g と水 0 . 0 1 g を混合し、比較カチオン硬化性樹脂組成物 2 を調製した。

【 0 0 7 5 】

比較カチオン硬化性樹脂組成物 3 の調製

実施例 1 の T P B 触媒溶液の代わりに、比較例 2 の T P B 触媒溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作により、比較カチオン硬化性樹脂組成物 3 を調製した。

10

【 0 0 7 6 】

カチオン硬化性樹脂組成物 1 ~ 1 1、及び、比較カチオン硬化性樹脂組成物 1 ~ 3 について、以下の方法により硬化特性を評価した。また、これらの樹脂組成物を以下の硬化工程により硬化させ、得られた硬化物について、以下の方法によりガラス転移温度、硬化物の透過率 (着色の有無) を調べた。結果を表 1 に示す。

< 硬化特性 >

サンプル瓶 (マルエム社製、スクリー管 N o . 7) に樹脂組成物 1 6 g 評取し、3 5 ℃ の乾燥機に 3 0 m i n 保管し、3 5 ℃ に調温する。

試料中心部に温度センサーを設置する。

1 3 5 ℃ のオイルバスを準備し、サンプル瓶内の樹脂液面が、オイルバスの液面の 1 0 m m 下となるようにサンプル瓶をオイルバスにセットする。

20

樹脂中のセンサーをモニターし、5 0 ℃ ~ 1 8 0 ℃ に到達する時間 (秒) を硬化特性として評価する。

【 0 0 7 7 】

< 硬化工程 >

(第 1 工程)

S U S 3 0 4 (日本テストパネル社製、表面 8 0 0 番仕上げ) の金属板を 2 枚用いて、1 0 0 0 μ m 間隔のギャップを形成し、各樹脂組成物の注型成形を行った。表 1 記載の温度 / 時間で 1 次硬化を行った後、脱型した。

(第 2 工程 (キュア))

30

第 1 工程での硬化後、N₂ 雰囲気下 (特に断りのない限り、0 . 2 ~ 0 . 3 体積 % の酸素濃度で実施した)、以下の条件で硬化の処理を行った。

条件 : 2 5 0 ℃ × 1 時間 (2 5 0 ℃ の乾燥機へ直接試料を投入)

< ガラス転移温度 (T g) >

1 次硬化体、2 次硬化体を切削し、D M A にて評価した。

< 硬化物の透過率 (着色の有無) >

吸光度計 (島津製作所社製、分光光度計 U V - 3 1 0 0) を用いて、上記第 2 工程後 (2 次硬化後) の夫々の時点で、波長 4 0 0 n m における硬化物の透過率を測定した。

【 0 0 7 8 】

【表 1】

樹脂組成物	カチオン硬化触媒	TPB含有粉末の種類	TPB含有粉末中の水含有量(wt%)	触媒作製時の水分量(mol% vs TPB)	1次硬化体のTg(°C)	2次硬化体のTg(°C)	透過率(%) at 400nm	硬化特性(s)
樹脂組成物1	実施例1	A	0.3	42.7	118	164	86.1	18
樹脂組成物2	実施例2	A	0.3	174.1	135	165	85.0	12
樹脂組成物3	実施例3	A	0.3	34.5	111	164	81.2	20
樹脂組成物4	実施例4	A	0.3	50.9	130	165	84.2	14
樹脂組成物5	実施例5	A	0.3	59.1	132	164	85.6	13
樹脂組成物6	実施例6	A	0.3	75.5	131	164	85.7	14
樹脂組成物7	実施例7	A	0.3	100	133	164	85.8	13
樹脂組成物8	実施例8	A	0.3	133.0	132	165	84.4	13
樹脂組成物9	実施例9	A	0.3	338.3	129	165	82.7	14
樹脂組成物10	実施例10	B	9.2	287.9	130	165	84.1	13
樹脂組成物11	実施例11	B	9.2	344.5	128	165	81.8	15
比較樹脂組成物1	比較例1	A	0.3	9.9	100	165	81.9	25
比較樹脂組成物2	比較例1	A	0.3	9.9	102	164	81.3	21
比較樹脂組成物3	比較例2	A	0.3	26.3	99	164	80.7	23

【0079】

表1の結果から、ルイス酸に対して30モル%以上の量の水の存在下で、ルイス酸とルイス塩基とを混合することにより製造された本発明のカチオン硬化触媒を用いた樹脂組成物は、硬化特性、耐熱性に優れ、硬化物の着色も抑制されたものであることが確認された。一方、ルイス酸に対して30モル%より少ない量の水の存在下で、ルイス酸とルイス塩基

10

20

30

40

50

とを混合することにより製造された比較例 1、2 のカチオン硬化触媒を用いた樹脂組成物は、硬化特性、耐熱性、硬化物の着色のいずれにおいても本発明のカチオン硬化触媒を用いた樹脂組成物に劣る結果となることが確認された。

また比較樹脂組成物 2 は、触媒調製後に、触媒中のルイス酸に対して 30 モル% 以上となる量の水を添加したものであるが、実施例 1 ~ 11 のカチオン硬化触媒を用いた樹脂組成物に比べて、硬化特性、耐熱性、硬化物の着色のいずれにおいても劣る結果となった。このことから、ルイス酸とルイス塩基とを混合する工程をルイス酸に対して 30 モル% 以上の量の水の存在下で行うことに意味があることが確認された。

フロントページの続き

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開2006-206511(JP,A)
特開2013-230431(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/12