

(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2010-241948

(P2010-241948A)

(43) 公開日 平成22年10月28日(2010.10.28)

(51) Int.Cl.

C08G 59/68 (2006.01)

F1

C08G 59/68

テーマコード (参考)

4J036

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-91953 (P2009-91953)
(22) 出願日 平成21年4月6日 (2009.4.6)(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司
(74) 代理人 100114513
弁理士 重松 沙織
(74) 代理人 100120721
弁理士 小林 克成
(74) 代理人 100124590
弁理士 石川 武史
(72) 発明者 田中 賢治
群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
越化学工業株式会社シリコン電子材料技
術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線硬化性シリコン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】硬化性と安全性の両立が可能な放射線硬化性シリコン組成物を提供する。

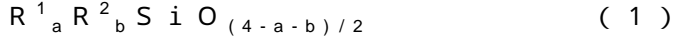
【解決手段】下記平均組成式(1)で示されるエポキシ基を含有するオルガノポリシロキサンに、光酸発生剤としてフッ素化アルキルフルオロリン酸塩を使用する。 $R1aR2bSiO(4-a-b)/2$ (1)(式中、R1は非置換又は置換の炭素数1~10の1価炭化水素基、R2はエポキシ基を含有する有機基である。また、 $a > 0$ 、 $b > 0$ であり、 $0 < a + b \leq 3$ である。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

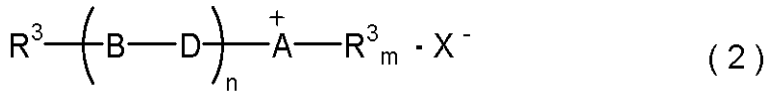
(A) 下記平均組成式 (1) で示されるエポキシ基を含有するカチオン重合性オルガノポリシロキサン：100質量部、



(式中、 R^1 は非置換又は置換の炭素数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基、 R^2 はエポキシ基を含有する有機基である。また、 $a > 0$ 、 $b > 0$ であり、 $0 < a + b \leq 3$ である。)

(B) 下記一般式 (2) で示されるフッ素化アルキルフルオロリン酸塩：0.05 ~ 20 質量部

【化 1】



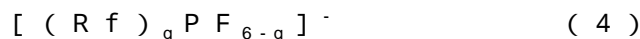
[式中、A は周期表第 16 族又は第 17 族の m 価の原子であり、B は周期表第 16 族の 2 価の原子である。 m は 1 又は 2 であり、 n は 0 ~ 3 の整数である。 R^3 は独立にそれぞれアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基、炭素数 4 ~ 30 の 1 価の複素環基、又は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表す。あるいは、2 個以上の R^3 が互いに直接又は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基もしくはフェニレン基を介して上記 A と結合し、A を含む環構造を形成してもよい。 R^4 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。D は下記一般式 (3)]

【化 2】



(式中、E は独立にそれぞれ炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基又は炭素数 8 ~ 20 の複素環化合物の 2 価の基であり、G は独立に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基又はフェニレン基である。 R^4 は前記と同じである。 p は 0 ~ 5 の整数である。)

で表され、 X^- は一般式 (2) 中のオニウムイオンと対をなす陰イオンで、下記一般式 (4) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンである。



(式中、 Rf は独立に水素原子の 80 モル% 以上がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 8 のアルキル基である。 q は 1 ~ 5 の整数である。 q 個の Rf はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

を含有してなる放射線硬化性シリコーン組成物。

【請求項 2】

(B) 成分中の A が S 又は I、B が S であるフッ素化アルキルフルオロリン酸塩であることを特徴とする請求項 1 記載の放射線硬化性シリコーン組成物。

【請求項 3】

(A) 成分中の全有機基の 1 ~ 35 モル% が 1 価のエポキシ官能性有機基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の放射線硬化性シリコーン組成物。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性と安全性の両立が可能な放射線硬化性シリコーン組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

シリコーン組成物を硬化させる方法は様々な手段があり、有機金属化合物による縮合反応、有機過酸化物を用いた加硫、白金族金属触媒によるヒドロシリル化反応などが知られている。しかし上記の硬化方式では、エネルギー効率の悪い加熱という工程が必要であり、生産性向上や近年の地球温暖化による省エネルギー化傾向により更にエネルギー効率のよい硬化方式が求められている。そこで、近年、放射線による硬化方式が着目されている。その中でも放射線を照射することにより酸を発生する化合物（酸発生剤）を用い、エポキシ基の開環を行なうカチオン重合を用いた硬化方式は、従来のアクリル基等を用いるラジカル重合に比べ、酸素による硬化阻害を受けず、利便性、操作性に優れているため使用用途が拡大している。このカチオン重合における酸発生剤としては、様々なものが提案されている（特公昭52-014278号公報、特開昭50-158680号公報：特許文献1, 2）が、主な化合物として分子内に電荷を持つ双性イオンが利用されている。この光酸発生剤のアニオン部位としては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- がよく使用されており、一般的には $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$ の順序で反応性が向上することが知られている。しかし、高反応性である SbF_6^- や AsF_6^- は、毒性の問題から使用用途が限定される欠点がある。

10

20

【0003】

そこで、光酸発生剤としてアンチモンやヒ素化合物を含有しない化合物で、なおかつアンチモンやヒ素化合物を用いた時と同等の酸発生能力を持つものがあれば、安全性に優れたシリコーン硬化物の形成が可能となり、応用分野が広がると考えられ、そのような光酸発生剤が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公昭52-014278号公報

【特許文献2】特開昭50-158680号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、硬化性と安全性の両立が可能な放射線硬化性シリコーン組成物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】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、エポキシ基を含有するオルガノポリシロキサンに、光酸発生剤としてフッ素化アルキルフルオロリン酸塩を使用することで、高い酸発生能力を有しているアンチモン系の光酸発生剤と同等の硬化性を示し、また、アンチモン等の毒劇物を含まないため安全性に優れたシリコーン組成物が得られること、特にこのフッ素化アルキルフルオロリン酸塩の陰イオン部位のリン原子に結合したフッ素化アルキル基のフッ素変性率が80モル%以上であるような光酸発生剤が有効であることを見出し、本発明をなすに至った。

40

【0007】

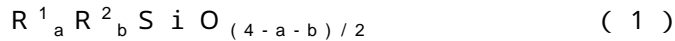
従って、本発明は、放射線硬化性シリコーン組成物を提供する。

【請求項1】

(A) 下記平均組成式(1)で示されるエポキシ基を含有するカチオン重合性オルガノ

50

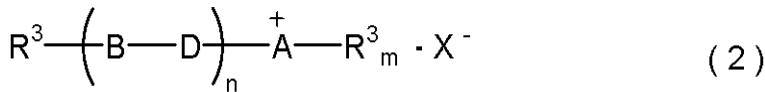
ポリシロキサン：100質量部、



(式中、 R^1 は非置換又は置換の炭素数1～10の1価炭化水素基、 R^2 はエポキシ基を含む有機基である。また、 $a > 0$ 、 $b > 0$ であり、 $0 < a + b \leq 3$ である。)

(B)下記一般式(2)で示されるフッ素化アルキルフルオロリン酸塩：0.05～20質量部

【化1】



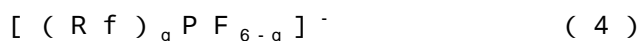
[式中、Aは周期表第16族又は第17族のm個の原子であり、Bは周期表第16族の2個の原子である。mは1又は2であり、nは0～3の整数である。 R^3 は独立にそれぞれアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい炭素数6～30のアリール基、炭素数4～30の1価の複素環基、又は炭素数1～30のアルキル基を表す。あるいは、2個以上の R^3 が互いに直接又は-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-NR⁴-、-CO-、-COO-、-CONH-、炭素数1～3のアルキレン基もしくはフェニレン基を介して上記Aと結合し、Aを含む環構造を形成してもよい。 R^4 は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基である。Dは下記一般式(3)

【化2】



(式中、Eは独立にそれぞれ炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基又は炭素数8～20の複素環化合物の2個の基であり、Gは独立に-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-NR⁴-、-CO-、-COO-、-CONH-、炭素数1～3のアルキレン基又はフェニレン基である。 R^4 は前記と同じである。pは0～5の整数である。)

で表され、 X^- は一般式(2)中のオニウムイオンと対をなす陰イオンで、下記一般式(4)で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンである。



(式中、 R^f は独立に水素原子の80モル%以上がフッ素原子で置換された炭素数1～8のアルキル基である。qは1～5の整数である。q個の R^f はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

を含有してなる放射線硬化性シリコーン組成物。

〔請求項2〕

(B)成分中のAがS又はI、BがSであるフッ素化アルキルフルオロリン酸塩であることを特徴とする請求項1記載の放射線硬化性シリコーン組成物。

〔請求項3〕

(A)成分中の全有機基の1～35モル%が1価のエポキシ官能性有機基であることを特徴とする請求項1又は2記載の放射線硬化性シリコーン組成物。

【0008】

なお、本発明では、カチオン重合の重合末端にはカチオンとしてオキソニウム、アニオンとして光酸発生剤のオニウム塩の陰イオンが存在するが、本発明のように陰イオン部位

のリン原子がフッ素化アルキル基で置換された嵩高い構造であるため、オキソニウムイオンとのイオン結合長が長くなり、重合活性が高まるため、従来のアンチモン化合物を用いた場合と同等の硬化性を示すことが可能となると考えられる。

【発明の効果】

【0009】

本発明の光酸発生剤としてフッ素化アルキルフルオロリン酸塩を用いた放射線硬化性シリコーン組成物は、放射線照射により容易に硬化し、工業的にも実用性のあるシリコーン硬化物の形成が可能である。また光酸発生剤としてアンチモン化合物といった毒劇物を用いないため、安全性に優れ、光学材料などに使用可能である。

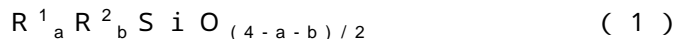
【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の放射線硬化性シリコーン組成物は、(A)成分と(B)成分を含有してなるものであるが、以下、個々の成分に関して詳しく説明する。

【0011】

本発明の放射線硬化性シリコーン組成物中の(A)成分は、エポキシ基を含有するカチオン重合性オルガノポリシロキサンであり、下記平均組成式(1)で示される。



(式中、 R^1 は非置換又は置換の炭素数1~10の1価炭化水素基、 R^2 はエポキシ基を含有する有機基である。また、 $a > 0$ 、 $b > 0$ であり、 $0 < a + b \leq 3$ である。)

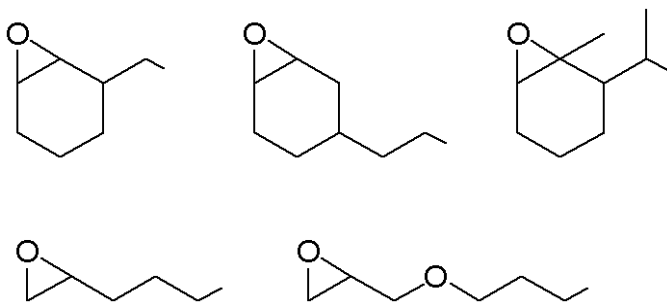
【0012】

上記式中、 R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリアル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子などで置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、1-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などから選択される非置換又は置換の炭素数1~10の1価炭化水素基であり、 R^1 の80モル%以上がアルキル基であることが望ましく、更にメチル基であることが好ましい。

【0013】

R^2 はエポキシ基を含有する有機基であり、 R^2 のカチオン重合性エポキシ官能基としては下記構造のものが好ましい。

【化3】



【0014】

硬化性の面から全有機基の1~35モル%が1価のエポキシ官能性有機基であるようなカチオン重合性オルガノポリシロキサンが好ましく、より好ましくは全有機基の1~25モル%が1価のエポキシ官能性有機基であるようなカチオン重合性オルガノポリシロキサンである。このエポキシ官能基量が1モル%未満であると硬化速度が遅くなり硬化不良となる場合があり、35モル%を超える量では化合物の合成が困難となる場合がある。

【0015】

上記オルガノポリシロキサンの25における粘度は、100万mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは10万mPa・s以下である。100万mPa・sより大きくなると組成物の粘度が高くなり取り扱いが難しくなるおそれがある。また、上記オルガノポリシロキサンの25における粘度は、1mPa・s以上であることが好ましい

10

20

30

40

50

。なお、上記粘度は回転粘度計を用いて測定した値である。

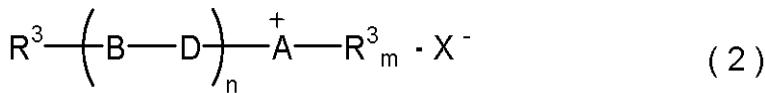
【0016】

また、このカチオン重合性オルガノポリシロキサン(A)の配合量としては、100質量部を基準にして、他の成分の配合比を調整する。

【0017】

本発明の放射線硬化性シリコン組成物の(B)成分は、カチオン重合開始剤であり、下記一般式(2)で示されるフッ素化アルキルフルオロリン酸塩である。

【化4】



10

【0018】

式中、Aは周期表第16族又は第17族のm価の原子であり、有機基 R^3 及びDと結合して、オニウム $[A^+]$ を形成する。周期表第16族及び第17族のm価の原子のうち、好ましいのはカチオン重合開始能に優れるS、I及びSeであり、特に好ましいのはS及びIである。mはAの原子価を表し、1又は2である。

Bは周期表第16族の2価の原子を表し、周期表第16族の2価の原子のうち、好ましいのはカチオン重合開始能に優れるS及びSeであり、特に好ましいのはSである。

【0019】

R^3 はA、Bに結合している有機基であり、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい炭素数6~30のアリール基、炭素数4~30の1価の複素環基、炭素数1~30のアルキル基である。 R^3 の個数は $m+1$ であり、 R^3 はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。あるいは、2個以上の R^3 が互いに直接又は-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-NR⁴-、-CO-、-COO-、-CONH-、炭素数1~3のアルキレン基もしくはフェニレン基を介して上記Aと結合して、Aを含む環構造を形成してもよい。ここで、 R^4 は炭素数1~5のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基であり、炭素数1~5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基等の分岐アルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。炭素数6~10のアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、炭素数1~3のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の直鎖又は分岐状のアルキレン基が挙げられる。

20

30

【0020】

上記において、 R^3 の炭素数6~30のアリール基としては、フェニル基等の単環式アリール基及びナフチル基、アントラセニル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、ベンゾアントラセニル基、アントラキノリル基、フルオレニル基、ナフトキノリル基等の縮合多環式アリール基が挙げられる。

40

【0021】

炭素数4~30の1価の複素環基としては、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を1~3個含む環状のものが挙げられ、これらは同一であっても異なってもよく、具体例としては、チエニル基、フラニル基、ピラニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基等の単環式複素環基及びインドリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、イソベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、ア

50

クリジニル基、フェノチアジニル基、フェナジニル基、キサントニル基、チアントレニル基、フェノキサジニル基、フェノキサチイニル基、クロマニル基、イソクロマニル基、ジベンゾチエニル基、キサントニル基、チオキサントニル基、ジベンゾフラニル基等の縮合多環式複素環基が挙げられる。

【0022】

炭素数1～30のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、イソヘキシル基等の分岐アルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

10

【0023】

上記の炭素数6～30のアリール基、炭素数4～30の1価の複素環基、炭素数1～30のアルキル基は、少なくとも1種の置換基を有してもよく、置換基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～18のシクロアルキル基、ヒドロキシ基、フェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、4-プロモフェニルチオ基、4-フルオロフェニルチオ基、4-メトキシフェニルチオ基、4-[4-(フェニルチオ)ベンゾイル]フェニルチオ基、4-[4-(フェニルチオ)フェノキシ]フェニルチオ基、4-[4-(フェニルチオ)フェニル]フェニルチオ基、4-(フェニルチオ)フェニルチオ基、4-ベンゾイルフェニルチオ基等の炭素数6～20のアリールチオ基、メチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、イソペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、*tert*-ペンチルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基等の炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、イソブチルスルフィニル基、*sec*-ブチルスルフィニル基、*tert*-ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、イソペンチルスルフィニル基、ネオペンチルスルフィニル基、*tert*-ペンチルスルフィニル基、オクチルスルフィニル基等の炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキルスルフィニル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、イソブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、イソペンチルスルホニル基、ネオペンチルスルホニル基、*tert*-ペンチルスルホニル基、オクチルスルホニル基等の炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキルスルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子などが挙げられる。

20

30

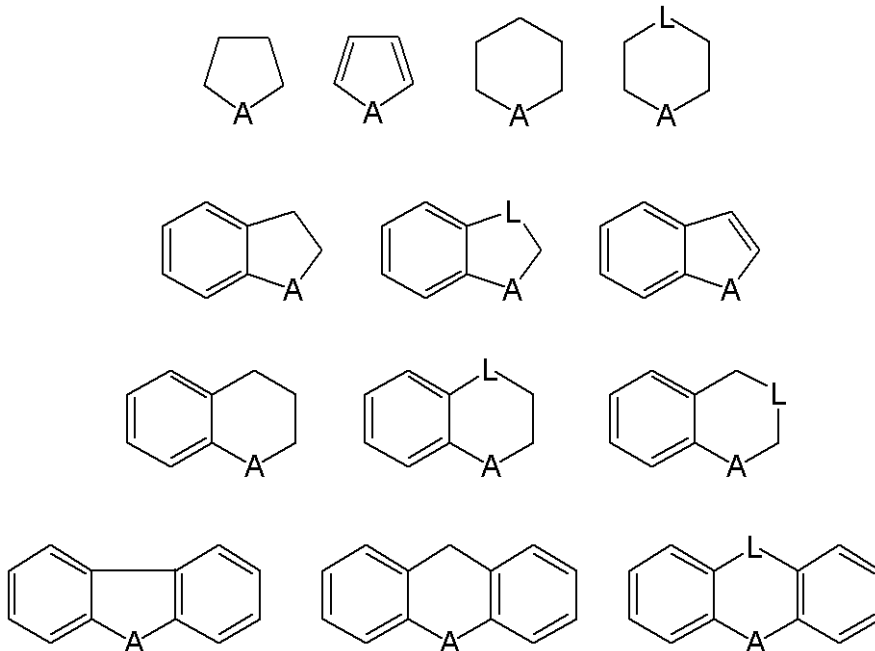
【0024】

また、2個以上の R^3 が互いに直接又は-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-NR⁴- (R^4 は上記と同じ)、-CO-、-COO-、-CONH-、炭素数1～3のアルキレン基もしくはフェニレン基を介して上記Aと結合してAを含む環構造を形成した例としては、下記のを挙げるができる。

40

【0025】

【化5】



10

(式中、Aは周期表第16族又は第17族のm価の原子、Lは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-NR⁴-、-CO-、-COO-、-CONH-、炭素数1~3のアルキレン基又はフェニレン基を表す。R⁴は前記と同じである。)

20

【0026】

一般式(2)において、m価の原子A、及び2価の原子Bに結合しているm+1個のR³は、互いに同一であっても異なっていてもよいが、R³の少なくとも1つ、更に好ましくはR³のすべてが、前記置換基を有してもよい炭素数6~30のアリール基又は炭素数4~30の1価の複素環基であることが好ましい。

【0027】

次に、一般式(2)中のDは、下記一般式(3)の構造で表される基である。

【化6】



30

【0028】

上記一般式(3)中のEは、独立にそれぞれ炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数6~10のアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい炭素数1~8のアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基又は炭素数8~20の複素環化合物の2価の基である。

【0029】

Eとして、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラセニレン基等の炭素数6~20のアリーレン基、ジベンゾフランジイル基、ジベンゾチオフェンジイル基、キサントンジイル基、フェノキサチンジイル基、チアンスレンジイル基、ピチオフェンジイル基、ピフランジイル基、チオキサントンジイル基、キサントンジイル基、カルパゾールジイル基、アクリジンジイル基、フェノチアジンジイル基、フェナジンジイル基等の炭素数8~20の複素環化合物の2価の基が挙げられる。ここで、複素環化合物の2価の基とは、複素環化合物の異なる2個の環炭素原子から、各々1個の水素原子を除いてできる2価の基のことをいう。

40

【0030】

前記アルキレン基、アリーレン基又は複素環化合物の2価の基は、少なくとも1種の置

50

換基を有してもよく、置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基等の炭素数 1 ~ 8 の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数 1 ~ 8 の分岐アルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等の炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 10 のアリアル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子が挙げられる。

【0031】

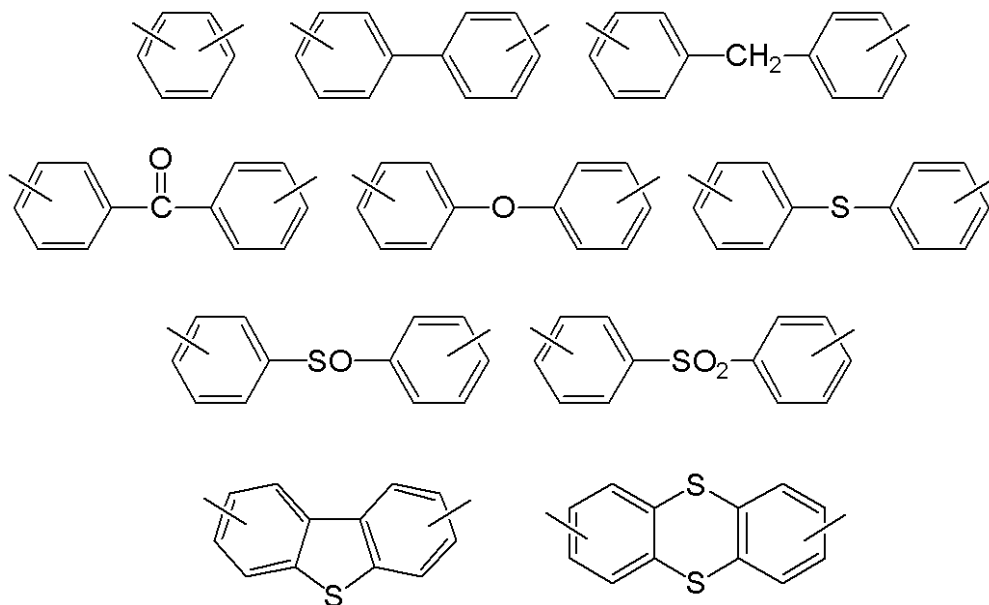
一般式(3)中のGは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^4-$ (R^4 は前記と同じ)、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基又はフェニレン基である。炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の直鎖又は分岐状のアルキレン基が挙げられる。

一般式(3)中のpは0 ~ 5の整数であり、p + 1個のE及びp個のGは、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。

【0032】

上記に示したDとして、好ましくは下記に示す基が挙げられる。

【化7】



【0033】

一般式(2)中のnは、[B-D]結合の繰り返し単位数を表し、0 ~ 3の整数であり、好ましくは0又は1である。

【0034】

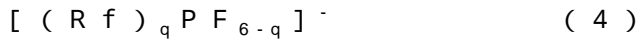
式(2)中のオニウムイオンとして好ましいものは、スルホニウムイオン、ヨードニウムイオンであり、具体的に好ましいものとして、トリフェニルスルホニウム、トリ-p-トリルスルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-{ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホニオ}フェニル]スルフィド、ビス{4-[ビス(4-フルオロフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、4-(4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イルジ-p-トリルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イルジフェニルスルホニウム、2-[(ジ-p-トリル)スルホニオ]チオキサントン、2-[(ジフェニル)スルホニオ]チオキサントン、4-[4-(4-tert-ブチルベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジ-p-トリルスルホニウム、4-[4-(ベ

ンゾイルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム、5 - (4 - メトキシフェニル) チアアンスレニウム、5 - フェニルチアアンスレニウム、ジフェニルフェナシルスルホニウム、4 - ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、2 - ナフチルメチル(1 - エトキシカルボニル) エチルスルホニウム、4 - ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム及びオクタデシルメチルフェナシルスルホニウムなどのスルホニウムイオン、並びにジフェニルヨードニウム、ジ - p - トリルヨードニウム、ビス(4 - ドデシルフェニル) ヨードニウム、ビス(4 - メトキシフェニル) ヨードニウム、(4 - オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウム、ビス(4 - デシルオキシ) フェニルヨードニウム、4 - (2 - ヒドロキシテトラデシルオキシ) フェニルフェニルヨードニウム、4 - イソプロピルフェニル(p - トリル) ヨードニウム及び4 - イソブチルフェニル(p - トリル) ヨードニウムなどのヨードニウムイオンが挙げられる。

10

【0035】

本発明のフッ素化アルキルフルオロリン酸塩を表す一般式(2)において、 X^- は一般式(2)中のオニウムイオンと対をなす陰イオンであり、下記一般式(4)で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンである。



一般式(2)において、その個数は1分子当たり1個である。

【0036】

一般式(4)中、 Rf はフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、好ましい炭素数は1~8、更に好ましい炭素数は1~4である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の分岐アルキル基、更にシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。上記アルキル基の水素原子がフッ素原子に置換された割合は、通常、80モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは100モル%である。フッ素原子の置換率が80モル%未満では、本発明のオニウムの塩のカチオン重合開始能が低下する。

20

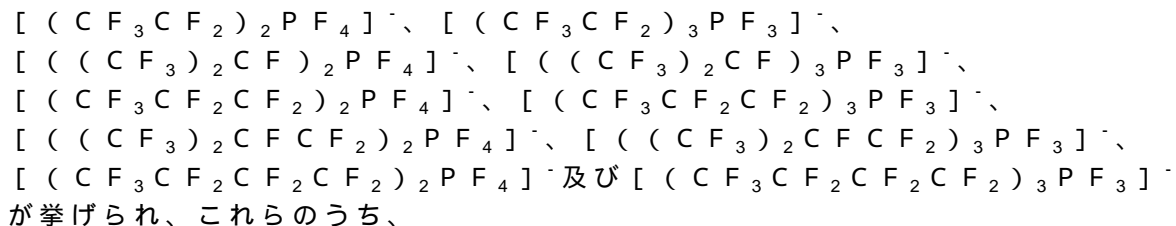
【0037】

特に好ましい Rf は、炭素数が1~4、かつフッ素原子の置換率が100%の直鎖又は分岐のパーフルオロアルキル基であり、具体例としては、 CF_3 、 CF_3CF_2 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)CF$ 、 $(CF_3)_3C$ が挙げられる。

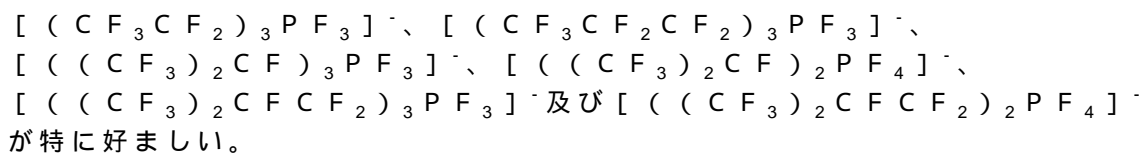
30

【0038】

また、式(4)において、 Rf の個数 q は1~5の整数であり、好ましくは2~4の整数であり、特に好ましくは2又は3である。 q 個の Rf はそれぞれ同一であっても異なってもよい。上記式(4)で表される好ましいフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンの具体例としては、



40



【0039】

一般式(2)のフッ素化アルキルフルオロリン酸塩は、カチオン重合性オルガノポリシロキサンへの溶解を容易にするため、あらかじめカチオン重合を阻害しない溶剤類に溶か

50

しておいてもよく、該溶剤の具体的な例として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、酢酸エチル、乳酸エチル、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -パロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のモノアルキルエーテル類、例えば、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノブチルエーテル又はジアルキルエーテル類、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、更には前記モノアルキルエーテル類の酢酸エステル等のグリコール類などが挙げられる。これらの溶剤類を使用する場合の溶剤の使用量は、フッ素化アルキルフルオロリン酸塩 100 質量部に対し、15 ~ 1,000 質量部が好ましく、より好ましくは 30 ~ 500 質量部である。

10

【0040】

(A)成分であるカチオン重合性オルガノポリシロキサンに対する(B)成分であるフッ素化アルキルフルオロリン酸塩の使用量は、カチオン重合性オルガノポリシロキサン 100 質量部に対し、通常 0.05 ~ 20 質量部、好ましくは 0.1 ~ 10 質量部であるが、適当な使用割合は、カチオン重合性化合物の性質やエネルギー線の種類と照射量、温度、硬化時間、湿度、塗膜の厚みなど、様々な要因を考慮することによって決定される。フッ素化アルキルフルオロリン酸塩の使用量が 0.05 質量部より少ないと、カチオン重合性オルガノポリシロキサンの重合が不十分となり、20 質量部より多いと、未反応のカチオン重合開始剤やその分解物により硬化物の特性が低下する。

20

【0041】

本発明の硬化性シリコン組成物は、上記成分の所定量を配合することによって得られるが、上記の各成分以外に、任意成分として、各種アントラセン、ナフタレン、ケトン、カルバゾール、クリセン、フェナントレン化合物といった光増感剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、光安定剤、溶剤、非反応性の樹脂及びラジカル重合性化合物などの添加剤を使用することができる。任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0042】

本発明の硬化性シリコン組成物は、活性エネルギー線を照射することにより硬化することができる。活性エネルギー線としては、(B)成分のフッ素化アルキルフルオロリン酸塩の分解を誘発するエネルギーを有する限り、いかなるものでもよいが、好ましくは低圧、中圧、高圧又は超高圧の水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、蛍光灯、半導体固体レーザ、アルゴンレーザ、He-Cdレーザ、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、F₂レーザなどから得られる紫外~可視光領域(約100~約800nm)のエネルギー線が用いられる。更に電子線、X線などの高エネルギーを有する放射線を用いることもできる。活性エネルギー線の照射時間は、通常は常温で0.1~10秒程度で十分であるが、エネルギー線の透過性が低い場合や硬化性シリコン組成物の膜厚が厚い場合には、それ以上の時間をかけるのが好ましいことがある。必要であればエネルギー線の照射後、室温~150℃で数秒~数時間加熱し、アフターキュアすることも可能である。

30

40

【0043】

本発明の硬化性シリコン組成物の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、ポジ型レジスト、レジストフィルム、液状レジスト、感光性材料、接着剤、剥離紙、成形材料、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め材、シーリング材、封止材、光造形用材料などが挙げられる。

【実施例】

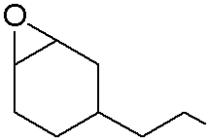
【0044】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、下記例において、表中の物性は、下記の試験法により測

50

定されたものである。また、構造式中の E p は下記のエポキシ官能基を示す。

【化 8】



【 0 0 4 5】

[放射線硬化性シリコーン組成物の硬化方法]

放射線硬化性シリコーン組成物を調製後、ポリエチレンラミネート上質紙に該組成物をロール塗布により約 0.7 g/m^2 の塗布量となるように塗布し、 80 W/cm の高压水銀灯を 2 灯用い、 50 mJ/cm^2 の照射量の紫外線を照射し、硬化被膜を形成させた。得られた硬化被膜の硬化性を指触により評価した。○ は組成物全体が硬化した場合を、△ は組成物全体が硬化中である場合を、× は組成物全体が未硬化の場合を示す。

10

【 0 0 4 6】

[毒劇物表示義務]

放射線硬化性シリコーン組成物に含有する光酸発生剤において、毒劇物表示義務がある化合物には有、表示義務のない化合物には無と示す。

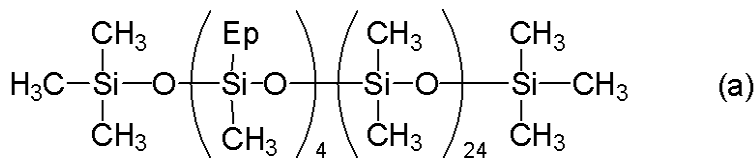
【 0 0 4 7】

[実施例 1]

本発明の (A) 成分に該当し、下記平均組成式 (a)

20

【化 9】



で示され、全有機基の 6.5 モル% が 1 価のエポキシ官能性有機基であり、25 における粘度が $90 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるカチオン重合性オルガノポリシロキサン (a) 100 質量部、本発明の (B) 成分に該当する光酸発生剤であり、プロピレンカーボネートに 50 質量% 溶解した 4 - (フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムトリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスフェート (e) 1.84 質量部を均一に混合し、放射線硬化性シリコーン組成物 1 を得た。この放射線硬化性シリコーン組成物 1 を、前記方法にて硬化させ、硬化性を確認し、結果を表 1 に示した。また光酸発生剤 (e) の毒劇物表示義務について表 1 に示した。

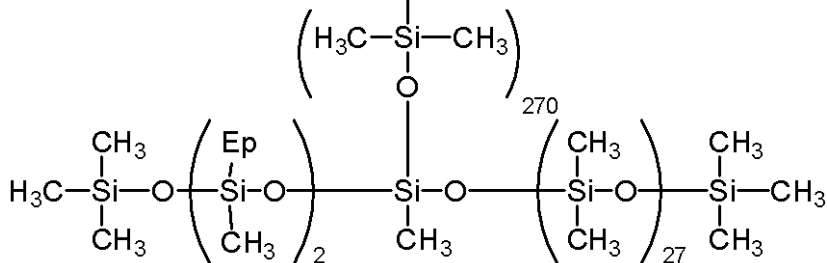
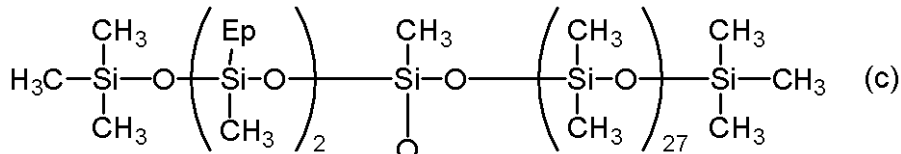
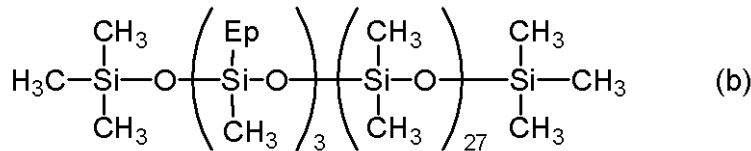
30

【 0 0 4 8】

[実施例 2]

本発明の (A) 成分に該当し、下記平均組成式 (b)、(c)

【化 1 0】



で示されるカチオン重合性オルガノポリシロキサンの混合物で、全有機基の 3.7 モル % が 1 価のエポキシ官能性有機基であり、25 における粘度が 150 mPa·s であるオルガノポリシロキサン (d) 100 質量部、本発明の (B) 成分に該当する光酸発生剤であり、プロピレンカーボネートに 50 質量 % 溶解した 4 - (フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムトリス (ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート (e) 1.84 質量部を均一に混合し、放射線硬化性シリコン組成物 2 を得た。この放射線硬化性シリコン組成物 2 を、前記方法にて硬化させ、硬化性を確認し、結果を表 1 に示した。また光酸発生剤 (e) の毒劇物表示義務について表 1 に示した。

【0049】

[実施例 3]

実施例 1 のオルガノポリシロキサン (a) 100 質量部、本発明の (B) 成分に該当する光酸発生剤であり、プロピレンカーボネートに 50 質量 % 溶解した 4 - (フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムトリス (ヘプタフルオロプロピル)トリフルオロホスフェート (f) 1.84 質量部を均一に混合し、放射線硬化性シリコン組成物 3 を得た。この放射線硬化性シリコン組成物 3 を、前記方法にて硬化させ、硬化性を確認し、結果を表 1 に示した。また光酸発生剤 (f) の毒劇物表示義務について表 1 に示した。

【0050】

[実施例 4]

実施例 2 のオルガノポリシロキサン (d) 100 質量部、本発明の (B) 成分に該当する光酸発生剤であり、プロピレンカーボネートに 50 質量 % 溶解した 4 - (フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムトリス (ヘプタフルオロプロピル)トリフルオロホスフェート (f) 1.84 質量部を均一に混合し、放射線硬化性シリコン組成物 4 を得た。この放射線硬化性シリコン組成物 4 を、前記方法にて硬化させ、硬化性を確認し、結果を表 1 に示した。また光酸発生剤 (f) の毒劇物表示義務について表 1 に示した。

【0051】

[比較例 1]

実施例 1 のオルガノポリシロキサン (a) 100 質量部、プロピレンカーボネートに 9.2 質量 % 溶解したビス - [4 - n アルキル (C10 ~ C13) フェニル] ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート溶液 (g) 1.0 質量部を均一に混合し、シリコン組成物 5 を得た。このシリコン組成物 5 を、前記方法にて硬化させ、硬化性を確認し、結果を表 1 に示した。また光酸発生剤 (g) の毒劇物表示義務について表 1 に示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

[比較例 2]

実施例 2 のオルガノポリシロキサン (d) 1 0 0 質量部、プロピレンカーボネートに 9 2 質量 % 溶解したビス - [4 - n アルキル (C 1 0 ~ C 1 3) フェニル] ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート溶液 (g) 1 . 0 質量部を均一に混合し、シリコーン組成物 6 を得た。このシリコーン組成物 6 を、前記方法にて硬化させ、硬化性を確認し、結果を表 1 に示した。また光酸発生剤 (g) の毒劇物表示義務について表 1 に示した。

【 0 0 5 3 】

[比較例 3]

実施例 1 のオルガノポリシロキサン (a) 1 0 0 質量部、プロピレンカーボネートに 5 0 質量 % 溶解したビス [アルキル (C 1 0 ~ C 1 3) フェニル] ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート溶液 (h) 1 . 8 4 質量部を均一に混合し、シリコーン組成物 7 を得た。このシリコーン組成物 7 を、前記方法にて硬化させ、硬化性を確認し、結果を表 1 に示した。また光酸発生剤 (h) の毒劇物表示義務について表 1 に示した。

【 0 0 5 4 】

[比較例 4]

実施例 2 のオルガノポリシロキサン (d) 1 0 0 質量部、プロピレンカーボネートに 5 0 質量 % 溶解したビス [アルキル (C 1 0 ~ C 1 3) フェニル] ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート溶液 (h) 1 . 8 4 質量部を均一に混合し、シリコーン組成物 8 を得た。このシリコーン組成物 8 を、前記方法にて硬化させ、硬化性を確認し、結果を表 1 に示した。また光酸発生剤 (h) の毒劇物表示義務について表 1 に示した。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

	組成比率(質量部)						硬化方法	毒劇物 表示義務
	好む重合性 オルガノポリシロキサン		光酸発生剤 ^(※1)					
	(a)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	硬化性	
実施例 1	100		0.92				○	無
実施例 2		100	0.92				○	無
実施例 3	100			0.92			○	無
実施例 4		100		0.92			○	無
比較例 1	100				0.92		○	有
比較例 2		100			0.92		○	有
比較例 3	100					0.92	×	無
比較例 4		100				0.92	×	無

※ 1 : 光酸発生剤の固形分の質量部

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 入船 真治

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

Fターム(参考) 4J036 AK17 GA01 GA26 HA01 JA01 JA06 JA07 JA09 JA15