

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 26 年 5 月 8 日 (2014.5.8)

【公開番号】特開 2012-201611 (P2012-201611A)

【公開日】平成 24 年 10 月 22 日 (2012.10.22)

【年通号数】公開・登録公報 2012-043

【出願番号】特願 2011-66229 (P2011-66229)

【国際特許分類】

C 07 C 381/12 (2006.01)

C 07 F 5/02 (2006.01)

C 08 G 59/72 (2006.01)

【F I】

C 07 C 381/12 C S P

C 07 F 5/02 A

C 08 G 59/72

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 3 月 20 日 (2014.3.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

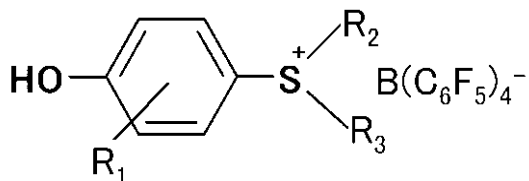
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

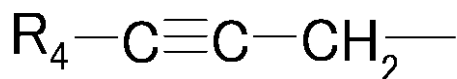
化 1 で表されるスルホニウム化合物。

【化 1】



(ここで R_1 は水素, $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを、 R_2 は下記化 2 で表される基を、 R_3 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示す。)

【化 2】



(ここで R_4 は水素, $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを示す)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】スルホニウム化合物

【技術分野】

【0001】

この発明は、新規なスルホニウム化合物に関する。さらに詳しくは、熱硬化性組成物の

硬化開始剤として有用であり、特にエポキシ樹脂やスチレンなどのカチオン重合性ビニル化合物の重合硬化開始剤として低温での硬化性に優れる新規なスルホニウム化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートやヘキサフルオロアンチモナートといった非求核性のアニオンを有するスルホニウム化合物が、エポキシ樹脂などの重合硬化開始剤として使用されている。

【0003】

特許文献1によれば、その文番号0018等に、2-ブテニルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモナートが開示され、エポキシ樹脂などの硬化性組成物に使用することができる旨の記載がある。ところが、この2-ブテニルテトラメチレンスルホニウム化合物はテトラヒドロチオフェンを出発原料とするのであるが、この原料化合物は強い臭気があり、取り扱いが困難であった。同様に特許文献2には、ヒドロキシフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート類の開示があり、熱カチオン重合開始剤に使用する記載がある。また特許文献3には、カチオン性熱重合開始剤として使用されるヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートがその製造例4に、メトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートがその製造例5に公知である。

【0004】

しかしながら、例えば4-ヒドロキシフェニル2-プロパルギルメチルスルホニウムのテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのような不飽和炭化水素基を有する4-ヒドロキシフェニル置換スルホニウムのテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートは公知ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】公開特許公報平成11年第80324号

【特許文献2】公開特許公報2008年第303167号

【特許文献3】フランス公開特許公報2727416号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

現在、提供されているエポキシ樹脂等の重合硬化開始剤のうち、オニウムヘキサフルオロアンチモナート型の多くは低温での重合活性が高いものの不安定であり、特に高温または高湿状態に露呈されると開始剤が分解され、重合系内にフッ素イオンが分離することで硬化温度が変化し、硬化物の物性が低下することが知られている。また、毒性の観点からアンチモン化合物の取扱も問題になっている。従って、熱に対して低温硬化性に優れ、高活性でかつ分解性のない非アンチモン化合物の重合硬化開始剤が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この発明は、上記の課題を解決すべく検討された、化1で表わされる新規なスルホニウム化合物に関するものである。この化合物は、4-ヒドロキシフェニルプロパルギルメチルスルホニウムのテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート類を要件としている。

【0008】

ここで、スルホニウム基に結合する置換基のひとつは、ベータ位に不飽和結合を有する炭化水素基であり、具体的には、置換されていてもよいプロパルギル基が必須である。なお、 R_4 がアルキル基の場合、 R_2 はプロパルギル基ではないが、以下、まとめて、「置換されていてもよいプロパルギル基」という。これらの基は、スルホニウム基と結合すると、不飽和結合が分極することで、電氣的に安定化するが、重合開始剤としての使用場面では

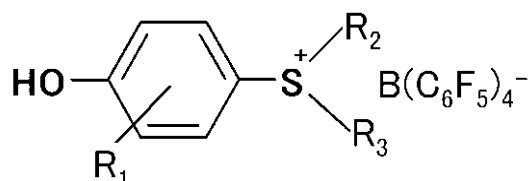
、加熱によってスルホニウム基から離脱して、硬化開始能力に優れた置換されていてもよいプロパルギルカチオンを容易に放出する。これは、置換されていてもよいプロパルギルカチオン自体が不飽和結合によって共鳴構造をとるので、それ自身安定であるという性質に基づく。

【 0 0 0 9 】

この重合反応は、特許文献 1 の硬化開始剤の記載から推定されるところであるが、この発明においては、放出された置換されていてもよいプロパルギルカチオンと、スルホニウム基に結合したヒドロキシフェニル基から発生するプロトンとが共同あるいは協調してカチオン重合を開始させるものと推定することができる。そしてカチオン硬化型のエポキシ樹脂等において、その重合、硬化を開始させる性質を有する。この発明は、以上の作用効果によって課題の解決を図るものである。

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】

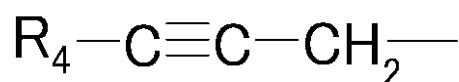


【 0 0 1 1 】

(ここで R_1 は水素, $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを、 R_2 は下記化 2 で表される基を、 R_3 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示す。)

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



【 0 0 1 3 】

(ここで R_4 は水素, $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを示す)

【 0 0 1 4 】

本発明のスルホニウム化合物を具体的に例示すれば、4 - ヒドロキシフェニルプロパルギルメチルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - ヒドロキシフェニル - 2 - ブチニルメチルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等である。

【 0 0 1 5 】

本化合物は、4 - (メチルチオ)フェノールに塩化プロパルギル、臭化プロパルギル、等を作用させて、4 - ヒドロキシフェニルプロパルギルメチルスルホニウム クロライドなどのスルホニウム ハライドとなし、これを酢酸エチル存在下に、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ほう酸のアルカリ金属塩類の水溶液とイオン交換する方法で得られるものである。

【 0 0 1 6 】

スルホニウム クロライドやスルホニウム ブロマイドと、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ほう酸のアルカリ金属塩類水溶液とのイオン交換反応の溶媒は、酢酸エチルとテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ほう酸のアルカリ金属塩が溶解している水との 2 層系であることが好ましい。その他の溶媒では好ましい結果が得られない。この反応条件下では、生成した本発明のスルホニウム化合物を有機層に、無機塩ならびに反応不純物を水層に抽出しながら反応が進行するものと推定している。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明の新規スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートは、高純度を必要とする熱硬化組成物の硬化開始剤として有用であり、特にエポキシ樹脂やスチレ

ンなどのカチオン重合性ビニル化合物の重合硬化開始剤として有用である。即ち、先行技術の特許文献3に記載のヒドロキシフェニルスルホニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのベンジル基を、より活性な、置換されていてもよいプロパルギル基に置き換えることで、良好な重合活性が得られているものと考えられる。

【発明を実施するための形態】

【実施例1】

【0018】

4 - ヒドロキシフェニルプロパルギルメチルスルホニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの合成

4 - （メチルチオ）フェノール 7.02 g（50ミリモル）と臭化プロパルギル 6.2g（52.5ミリモル）に水 80mlを加え、30 で90分反応させて4 - ヒドロキシフェニルプロパルギルメチルスルホニウム ブロマイドの水溶液を得た。これを室温まで冷却し、酢酸エチル

50mlを加え、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ほう酸ナトリウム塩の10%水溶液 350g（50ミリモル）を滴下し、室温で2時間塩交換反応を行った。

【0019】

反応後、有機層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。得られた有機層から減圧下に溶媒を除き、残渣をn-ヘキサン 100mlで処理すると固化した。これを濾取し、n-ヘキサンで洗浄することで、白色の4 - ヒドロキシフェニルプロパルギルメチルスルホニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 33.6 g（収率 78.2%）を得た。

【0020】

分析結果

融点 129 ~ 131

IR (KBr) cm^{-1}

3599, 1646, 1516, 1464, 1279, 1182, 1085, 979, 757

NMR (値)

8.20 ~ 8.28 (1H, d, HO), 6.98 ~ 7.90 (4H, m, 芳香環) 4.30 ~ 4.40 (2H, d, プロパルギルメチレン),

3.15 ~ 3.20 (3H, d, CH₃S), 2.38 (1H, s, プロパルギルメチン)

【実施例2】

【0021】

削除

【0022】

削除

【0023】

参考例

本発明の化合物を重合開始剤として使用した硬化試験例を記載する。実施例1で得られた化合物 0.1 gをエピコート828（ジャパンエポキシレジン株式会社製 エポキシ樹脂の商品名）10 gを混合してJISK7071（1988）の手法に準じてゲル化時間を測定した。結果は表1に記載する。

【0024】

同様に、比較例1として先行技術文献に記載のフランス公開特許公報2727416号で開示された4 - ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのゲル化時間、比較例2として4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのゲル化時間も表1に記載する。

【0025】

【表 1】

重合開始剤	加熱温度	硬化時間
実施例1	100℃	2分 4秒
比較例1	120℃	2分43秒
比較例2	190℃	12分 4秒

【産業上の利用可能性】

【0026】

この発明のスルホニウム化合物は、高純度を必要とするエポキシ樹脂の低温硬化性の重合硬化開始剤として有用に作用する。