(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3572570号
(P3572570)
(45)発行日　平成16年10月6日(2004.10.6)　(24)登録日　平成16年7月9日(2004.7.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C07F 17/02	C07F 17/02	
C07F 5/02	C07F 5/02	A
C07F 19/00	C07F 19/00	
C08F 4/643	C08F 4/643	
C08G 59/18	C08G 59/18	

請求項の数 5　(全 31 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11-24294
(22)出願日　平成11年2月1日(1999.2.1)
(65)公開番号　特開2000-226396(P2000-226396A)
(43)公開日　平成12年8月15日(2000.8.15)
審査請求日　平成12年9月25日(2000.9.25)

(73)特許権者　391062573
オーテックス株式会社
東京都新宿区富久町１６－５　新宿高砂ビル
(74)代理人　100077861
弁理士　朝倉　勝三
(72)発明者　日和佐　伸
茨城県稲敷郡新利根町下太田４５７４－１　オーテックス株式会社　テクニカルセンター内

審査官　星野　紹英

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カチオン重合性有機物質用の重合開始剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

カチオン重合性有機物質用の重合開始剤において、一般式（Ｉ）

$[\{C_5(R^1)_n\}_{2m}M_m]^{l+}[\{B(R^2)_4\}^-]_l$

（式中、ＭはＦｅであり；C_5はシクロペンタジエニルを表し；R^1は、アルキル基又は有機ボリル基であるか、又はアルキレン基であり；ｎは０ないし３であり；ｍは１又は２であり；ｌは１又は２であり；R^2は、ハロゲン化アリール基又はハロゲンハロホルム化アリール基であって、４つのR^2は同一である）で表されるイオン会合体結晶性物質でなることを特徴とする、重合開始剤。

【請求項２】

カチオン重合性有機物質が、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、及び複素環式化合物の中から選ばれる１つの化合物又は２以上の化合物の混合物である、請求項１記載の重合開始剤。

【請求項３】

一般式（Ｉ）で表されるイオン会合体結晶性物質を構成する単核又は二核構造のメタロセン誘導体カチオンが、フェロセニウム、tert－アミルフェロセニウム、ｎ－ブチルフェロセニウム、１,１′－ジ－ｎ－ブチルフェロセニウム、１,１′－ジメチルフェロセニウム、エチルフェロセニウム、ｔ－ブチルフェロセニウム、（ジヒドロキシボリル）フェロセニウム、ジフェロセニウムカチオンでなる群から選ばれるものである、請求項１記載の重

合開始剤。
【請求項４】
一般式（Ｉ）で表されるイオン会合体結晶性物質を構成する四座配位ボラート錯体アニオンが、テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（４－フルオロビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［３,５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス（３,５－ジフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス（２,３,５,６－テトラフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（１,２,３,４,５－ペンタフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（３,４,５－トリフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［３,５－ビス（１,１,１,３,３,３－ヘキサフルオロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス（２,４,６－トリフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（３,５－ジクロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（４－クロロフェニル）ボラートアニオンでなる群から選ばれるものである、請求項１記載の重合開始剤。
【請求項５】
カチオン重合性有機物質が、オルガノシロキサン化合物、エポキシ化合物又はこれらの混合物である、請求項２記載の重合開始剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、新規なイオン会合体結晶性物質、その製法及び当該イオン会合体結晶性物質でなるカチオン重合性有機物質用の重合開始剤に係る。
【０００２】
【従来の技術】
カチオン重合性有機物質としては、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、複素環化合物等多数のものが知られている。
【０００３】
これらの化合物を硬化（重合）させることによって得られる高分子生成物は、硬化物として各種の用途に利用されており、中でもエポキシ樹脂、シリコーン樹脂は、自動車産業、住宅・建材産業、土木・建築産業、航空機産業、電気・電子産業等の各種産業において接着剤、シール剤、塗料等として広く利用されている。
【０００４】
エポキシ樹脂、シリコーン樹脂を生成する手段の１つであるエポキシ化合物、オルガノシロキサン化合物のカチオン重合反応は、重合触媒、重合開始剤の存在下で行われる。
【０００５】
このような重合反応の多くは室温又は加熱条件下で行われることが知られているが、最近では、用途によっては光照射条件下で行うことが有利となるため、光重合反応用の触媒、開始剤についての研究が行われている。しかしながら、必ずしも充分な効果が達成されていない。
【０００６】
光重合反応について、エポキシ化合物に関して代表的な例を挙げれば、光カチオン重合開始剤としては、孤立電子対を持つ元素を含み、これらの孤立電子対にプロトン又は他の陽イオン化合物が配位結合しているオニウム塩類があり、これらのオニウム塩類の具体例として芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などがある。オニウム塩類の多くは、ハロゲン金属錯体アニオン（BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-など）を対イオンとして有している。
【０００７】
これら公知の光重合反応開始剤の作用機序は、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩及びスルホニウム塩については、初めに光照射によって活性種としてブレンステッド酸を生成させ

る。ついで、生成したブレンステッド酸がカチオン重合性有機物質と反応して重合鎖が生長する。

【０００８】

他の例としてメタロセン錯体の塩があり、この塩については、光照射によって活性種としてルイス酸が生成し、これに対して単量体の挿入が行われて重合鎖が生長する。

【０００９】

さらに、ボラート系対アニオンを含む光重合開始剤が特開昭６２－１４３０４４号及び特開平２－１８２７０１号に開示されている。これによれば、光照射による露光で、錯体中のカチオン成分である染料が一重項状態に励起され、アニオン成分であるボラート塩から電子を受け取り、発生するボラートラジカルが配位子の一つを解離してラジカルを生成し、ラジカル重合反応を進行させる作用機構が開示されている。

【００１０】

他の例としては、本願出願人に係る特公平６－６２６９２号に開示された光重合開始剤がある。この光重合開始剤は、（ａ）ビスシクロペンタジエニル鉄誘導体及びキノイド類でなる電荷移動錯体と、（ｂ）テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩及びヘキサフルオロアンチモン酸塩でなる群から選ばれる少なくとも１の塩とを相互に作用させて得られる複合体で構成される。

【００１１】

これに対して、オルガノシロキサン化合物の光重合反応に関しては、その例はほとんど見当たらず、わずかに、Ｋｅｖｉｎ Ｄ. Ｂｅｌｆｉｅｌｄら，「シクロシロキサンの光開始カチオン開環重合」，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｂｕｌｌｅｔｉｎ ３８，Ｐ１６５－１６８（１９９７）に見られるのみである。これによれば、スルホニウム塩又はヨードニウム塩又はイミノスルホネート誘導体の存在下、紫外線に露光される際、ヘキサメチレンシクロトリシロキサンが溶液中又は無溶媒下で光開始カチオン開環重合を受けることが開示されている。

【００１２】

一方、室温又は加熱条件下で行われる熱硬化（重合）反応について、エポキシ化合物の重合用触媒としては、３級アミン（たとえば、ベンジルメチルアミン、２，４，６－トリスジメチルアミノメチルフェノール等）、イミダゾール（たとえば、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール等）、ルイス酸（たとえば、BF_3 モノエチルアミン、BF_3 ピペラジン等）が知られている。

【００１３】

また、オルガノシロキサン化合物の熱硬化反応は、付加型及び縮合型に大別されるが、前者では過酸化物、白金化合物が触媒として使用され、後者の場合には、金属カルボン酸塩が使用されている。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

上述の如く、広く利用されているエポキシ樹脂及びシリコーン樹脂ではあるが、各モノマーの硬化（重合）に当たり、特に熱重合及び光重合のための触媒、開始剤はエポキシ化合物及びオルガノシロキサン化合物のいずれに関しても全く異るものが使用されており、ましてオルガノシロキサン化合物の光重合開始剤についてはほとんど知られれていない。

【００１５】

【課題を解決するための手段】

発明者は、新たに、一般式（Ｉ）

$[\{C_5(R^1)_n\}_{2m}M_m]^{l+}[\{B(R^2)_4\}^-]_l$

（式中、Ｍは中心核遷移金属であり；C_5 はシクロペンタジエニルを表し；R^1 はシクロペンタジエニルの１個の炭素に結合する電子供与性又は求引性置換基又は２個の隣接する炭素を橋架けする有機基であり；ｎは０ないし３であり；ｍは１又は２であり；ｌは１又は２であり；R^2 はホウ素原子（Ｂ）に配位する配位子であり、４つのR^2 は同一である）で表されるイオン会合体結晶性物質を開発した。

【００１６】
このイオン会合体結晶性物質は、カチオン重合性有機物質、特にエポキシ化合物及びオルガノシロキサン化合物のいずれに対しても、光重合性を発揮するだけでなく、熱重合性を発揮するとの極めて特異な性質を有することが見出された。
【００１７】
従って、本発明の第１の目的は、一般式（Ｉ）で表される新規なイオン会合体結晶性物質を提供することにある。
【００１８】
本発明の第２の目的は、カチオン重合性有機物質用の重合開始剤において、一般式（Ｉ）
$[\{C_5(R^1)_n\}_{2m}M_m]^{l+}[\{B(R^2)_4\}^-]_l$
（式中、Ｍは中心核遷移金属であり；C_5はシクロペンタジエニルを表し；R^1はシクロペンタジエニルの１個の炭素に結合する電子供与性又は求引性置換基又は２個の隣接する炭素を橋架けする有機基であり；ｎは０ないし３であり；ｍは１又は２であり；ｌは１又は２であり；R^2はホウ素原子（Ｂ）に配位する配位子であり、４つのR^2は同一である）で表されるイオン会合体結晶性物質でなることを特徴とする重合開始剤を提供することにある。
【００１９】
さらに、本発明の第３の目的は、前記一般式（Ｉ）で表される新規なイオン会合体結晶性物質を製造する方法において、一般式（ＩＩ）
$\{C_5(R^1)_n\}_{2m}M_m$
（式中、Ｍ、C_5、R^1、ｍ及びｎは前記と同意義である）で表される単核又は二核構造のメタロセン誘導体と、一般式（ＩＩＩ）
$\{B(R^2)_4\}X$
（式中、R^2は前記と同意義であり、Ｘはアルカリ金属原子である）で表される四座ボラート錯体化合物とを反応させることを特徴とするイオン会合体結晶性物質の製法を提供することにある。
【００２０】
【発明の実施の形態】
本発明によるイオン会合体結晶性物質は、上記一般式（Ｉ）で表されるように、メタロセン誘導体カチオン及び同一配位子の四座配位ボラート錯体アニオンでなる。
【００２１】
一般式（Ｉ）において、電子供与性又は求引性置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シリル基、ジアルキル基、アシル基、シクロアルケニル基、アミノ基、カルボキシル基、有機ボリル基、ホスフィノ基、アルデヒド基、ヒドロキシル基などである。具体的には、アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基の如き低級アルキル基、又はペンチル基、アミル基であり、シクロアルキル基はシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基である。アリール基はフェニル基、ナフチル基等である。
【００２２】
また、２個の隣接する炭素を橋架けする有機基はアルキレン基であり、たとえば、インデニル等［－$(CH=CH)_n$－、－$(CH_2)_n$－：ｎ＝２～６］である。
【００２３】
シクロペンタジエニルの１個の炭素に結合する電子供与性又は吸引性置換基又は２個の隣接する炭素を橋架けする有機基（R^1）は互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。
【００２４】
また、一般式（Ｉ）で表されるイオン会合体結晶性物質を構成するメタロセン誘導体カチオンとしては、１分子中の１つのシクロペンタジエニル上の置換基が、他のシクロペンタジエニル上の置換基との間で結合している単核構造のメタロセノファンカチオン、１分子中の１つのシクロペンタジエニル上の置換基が他の分子中のシクロペンタジエニル上の置

換基と相互に結合している二核構造のジメタロセンカチオンであってもよく、又は２個の隣接する炭素を橋架けする有機基を有するインデニルであってもよい。

【００２５】

一般式（Ｉ）における中心核遷移金属（Ｍ）は、Ｔｉ（ＩＶ）、Ｚｒ（ＩＶ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｈｆ（ＩＩＩ）、Ｖ（ＩＩＩ）、Ｃｒ（Ｖ）、Ｍｏ（Ｖ）、Ｗ（Ｖ）、Ｒｕ（ＩＩ）、Ｏｓ（ＩＩＩ）でなる群から選ばれるものであり、好ましくはＦｅ（ＩＩＩ）、Ｒｕ（ＩＩＩ）、Ｏｓ（ＩＩＩ）であり、特に好ましくはＦｅ（ＩＩＩ）である。

【００２６】

上記メタロセン誘導体カチオンの具体的な例としては、アセチルフェロセニウム、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム、ベンゾイルフェロセニウム、ｎ－ブチルフェロセニウム、シクロヘキセニルフェロセニウム、シクロペンテニルフェロセニウム、１，１′－ジアセチルフェロセニウム、１，１′－ジｎ－ブチルフェロセニウム、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチルフェロセニウム、１，１′－ジメチルフェロセニウム、エチルフェロセニウム、（ジヒドロキシボリル）フェロセニウム、１－ヒドロキシエチルフェロセニウム、ヒドロキシメチルフェロセニウム、ビニルフェロセニウム、１，１－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセニウム、フェロセニウム、ｔ－ブチルフェロセニウム、ジブチロフェロセニウム、ビス（シクロペンタジエニル）クロミウムカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）モリブデンクロライドカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）オスミウムカチオン、ビス（ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）チタンクロライドカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）ジカルボニルチタニウムカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）チタンクロライドカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）タングステンクロライドカチオン、ビス（１－プロピルペンタジエニル）タングステンクロライドカチオン、バナドセニウム、ビス（ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（インデニル）ジメチルジルコニウムカチオン、ビス（ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）ハフニウムクロライドカチオン、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ハフニウムクロライドカチオン、ビス（イソ－プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムクロライドカチオン、ジフェロセン誘導体カチオンがある。

【００２７】

一方、本発明のイオン会合体結晶性物質の対アニオンは四座配位ボラート錯体アニオン［Ｂ（R^2）$_4$］$^-$である。式中、R^2は中心核ホウ素原子（Ｂ）に配位する配位子であり、アリール基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンハロホルムアリール基、シクロアルキニル基、ハロゲン化シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキニル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アルカジエニル基、アルカトエニル基、アルキニル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルカジエニル基、ハロゲン化アルカトエニル基、ハロゲン化アルキニル基、複素環基等の中から選ばれるが、四つの配位子（R^2）は相互に同一である。また、隣り合う二つの配位子同士が化学的に結合され、１つのボラート錯体アニオン中に配位子同士をつなぐ２つの環を形成していてもよい。

【００２８】

上記四座配位ボラート錯体アニオンの具体的な例としては、テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（４－フルオロビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（３－フルオロプロパン）ボラートアニオン、テトラキス［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル

］ボラートアニオン、テトラキス（２，４，６－トリフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（ノナフルオロブチル）ボラートアニオン、テトラキス（パーフルオロヘキシル）ボラートアニオン、テトラキス（パーフルオロペンチル）ボラートアニオン、テトラキス（パーフルオロオクチル）ボラートアニオン、テトラキス（パーフルオロ－３－メチルブチル）ボラートアニオン、テトラキス（パーフルオロ－５－メチルブチル）ボラートアニオン、テトラキス（ヘプタフルオロプロピル）ボラートアニオン、テトラキス（３，５－ジクロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（４－クロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（ベンジルクロライド）ボラートアニオン、テトラキス（クロロベンジル）ボラートアニオン、テトラキス［２－（パーフルオロブチル）エチル］ボラートアニオン、テトラキス［２－（パーフルオロヘキシル）エチル］ボラートアニオン、テトラキス［２－（パーフルオロオクチル）エチル］ボラートアニオン、テトラキス［２－（パーフルオロ－７－メチルオクチル）エチル］ボラートアニオン、テトラキス［２－（パーフルオロ－５－メチルヘキシル）エチル］ボラートアニオン、テトラキス（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）ボラートアニオン、テトラキス（１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル）ボラートアニオン、テトラキス（１Ｈ－パーフルオロヘキシル）ボラートアニオン、テトラキス（１，１－ジフルオロエチル）ボラートアニオン、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンジル］ボラートアニオン、テトラキス［４－（トリフルオロメチル）ベンジル］ボラートアニオン、テトラキス（３，５－ジフルオロベンジル）ボラートアニオン、テトラキス（４－フルオロベンジル）ボラートアニオン、テトラキス（４－エトキシフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（４－メトキシフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（４，５－ジメトキシフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（４－ブチルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（第３級－ブチルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（ビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（テルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（メシチル）ボラートアニオン、テトラキス（ペンタメチルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［３，５－（ジメチル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス（シクロプロピル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロブチル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロヘキシル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロペンチル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロオクチル）ボラートアニオン、テトラキス（フェノキシブチル）ボラートアニオン等がある。

【００２９】

好ましくは、テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ボラートアニオン、テトラキス（４－クロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（３，５－ジクロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス［２－（パーフルオロブチル）エチル］ボラートアニオン、テトラキス（４－フルオロビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラートアニオンである。

【００３０】

本発明のイオン会合体結晶性物質は、メタロセン誘導体カチオンのシクロペンタジエニルの立体的に嵩高い配位子が存在するため、酸化状態の中心核遷移金属は安定な状態を保ち、さらに会合するアニオン錯体との結晶性が相乗的に高くなる。

【００３１】

さらに、ボラート錯体アニオンは、中心核ホウ素原子に対して同一の４つの配位子が四面体構造を形成するものであり、しかも配位子の母体基に対して側鎖基が配置されているため、アニオン錯体の分解を招く活性な化合物及び原子などの外的要因をメタロセン誘導体カチオンと同様に立体的に阻害し、又、配位子上の側鎖基にハロゲン原子等の電子求引性の置換基を導入することにより、ホウ素原子に最も接近している炭素原子の電子密度を減少させることができ、これにより中心核ホウ素原子を保護する効果が高い。

【００３２】
この結果、本発明のイオン会合体結晶性物質は、単独状態及びカチオン重合性有機物質及び可及的に各種の添加剤の混合物中に配合された状態においても良好な安定性を発揮できる。
【００３３】
次に、本発明の一般式（Ｉ）で表されるイオン会合体結晶性物質の調製法について述べる。
【００３４】
当該イオン会合体結晶性物質は、一般式（ＩＩ）
$\{C_5(R^1)_n\}_{2m}M_m$
（式中、C_5、R^1、ｍ及びｎは前記と同意義である）で表されるメタロセン誘導体を、一般式（ＩＩＩ）
$\{B(R^2)_4\}X$
（式中、Ｂ及びR^2は前記と同意義であり、Ｘはアルカリ金属原子である）で表されるボラート錯体化合物と反応させることによって調製される。
【００３５】
このメタロセン誘導体とボラート錯体化合物との間の反応は、酸性溶媒中、メタロセン誘導体／ボラート錯体化合物のモル比が、モノメタロセンでは１：１、ジメタロセンでは１：２であり、温度が常温～１００℃、好ましくは常温～６０℃である条件下で行われる。
【００３６】
使用できる酸性溶媒は３～５０％の硫酸水溶液であり、好ましくは５～２０％の硫酸水溶液を使用する。
【００３７】
金属塩類を使用する場合には、純水と有機溶媒の混合溶媒中において$FeCl_3$（ＩＩＩ）などの酸化剤（脱電子剤）を、メタロセン誘導体に対して１：０．１～１、好ましくは１：０．１～０．３の割合で使用し、０～１００℃、好ましくは常温～７０℃の温度条件下で行われる。
【００３８】
使用する有機溶媒は非プロトン性有機溶媒が好ましい。具体的にはアセトン、アセトニトリルである。
【００３９】
有機溶媒と純水との混合比は１：０．１～１、好ましくは１：０．１～０．５である。
【００４０】
他の調製法としては、極性溶媒中における電極酸化法が可能である。
【００４１】
上記反応によって得られるイオン会合体結晶性物質の具体例としては、フェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、フェロセンボロニックアシド／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、ジヒドロキシボリルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、フェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フ

ェニル］ボラート、１，２－ジフェロセニルエチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、フェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、フェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、フェロセニウム／テトラキス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラート、フェロセニウム／テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラート、フェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、フェロセニウム／テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラート、フェロセニウム／テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラート、ヘキサメチルフェロセン／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラート、ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラート、ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラート、ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラート、ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラート、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム／テトラキス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラート、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム／テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラート、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム／テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラート、ｔｅｒｔ－アミルフェロセニウム／テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラートである。

【００４２】

これらイオン会合体結晶性物質の好ましい１つの構造は、たとえば、いろいろな構造を有する２つのシクロペンタジエンが中心核遷移金属に対して二面構造で配置しているメタロセン誘導体カチオンに対して、ボラート錯体アニオンの同一の４つの配位子の内の１つが

、カチオンの中心核遷移金属に接近して、２つのシクロペンタジエン配位子間に挟まれた構造を持つものである。

【００４３】

アニオン錯体の配位子が置換フェニル基である場合、フェニル基のパラ位にのみ置換基を持つ配位子よりも、３位及び５位に２つの置換基を有する配位子の方が、カチオンの２つのシクロペンタジエン配位子の間に深く入り込み、カチオンの中心核遷移金属をアニオン配位子の２つの置換基が挟む形となり、より結晶性の高いイオン会合体となる。

【００４４】

一般式（Ｉ）で表されるイオン会合体結晶性物質でなるカチオン重合性有機物質用の重合開始剤は、カチオン重合性有機物質を光重合させる能力を有するだけでなく、熱重合させる能力、また光重合プラス熱重合させる能力を発揮する。

【００４５】

カチオン重合性有機物質の光重合反応では、カチオン重合性有機物質１００重量部に対して本発明による重合開始剤０．１～１０重量部、好ましくは０．５～４重量部の量で配合し、波長２００～７００ｎｍ、基本的には２００～４００ｎｍの紫外線により、通常２０００～９０００ｍＪ／ｃｍ^2 のエネルギーを吸収する事で高分子重合体が形成されるが、重合性物質の種類によっては、これ以上の光照射を必要とする場合もある。この際、光照射における環境雰囲気は、常温のみならず、冷却されていても、加温されていても、さらに大気圧下及び真空下、不活性ガス中においても光重合反応が進行する。

【００４６】

光重合プラス熱重合反応では、上記光重合反応の条件に加え、未反応部位又は低重合度部位に対して、７０～２００℃の加熱を１０分～１時間、好ましくは１００～１６０℃の加熱を１０～３０分間加えることにより高分子量重合体が形成される。

【００４７】

熱重合反応では、カチオン重合性有機物質１００重量部に対して、本発明の重合開始剤０．１～１０重量部、好ましくは０．５～４重量部の量で配合し、７０～２００℃の加熱を１０分～２時間、好ましくは１４０～１８０℃の加熱を３０～９０分間加えることにより高分子量重合体が形成される。

【００４８】

上述のカチオン重合性有機物質と重合開始剤との混合に当たり、相溶性に乏しい場合に使用される適切な溶媒としては、炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶媒、エーテルアセタール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、窒素化合物系溶媒であり、具体的には、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリルなどである。これらはカチオン重合性有機物質１００重量部に対して５～３倍量で使用され、好ましくは５００～３００重量部である。

【００４９】

光重合反応に当たり増感性物質を反応系に添加することもできる。かかる増感性物質としては、ベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン、３，３－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、４，４－ジメトキシベンゾフェノン、チオキサンソン、２－メチルチオキサンソン、２，４－ジメチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、２，４－ジエチルチオキサンソン、２，４－イソプロピルチオキサンソン、９，１０－フェナンスレキノン、ジベンゾスベロン、２－メトキシナフタレン、４，４－ジエチルイソフタロフェノン、アントラキノン、２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、ヒドロキシアントラキノン、アミノアントラキノン、アントラキノンスルホン酸、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２－エトキシ－２－フェニルアセトフェノン、４－メトキシアセトフェノン、４，４－ジメトキシアセトフェノン、４－フェニルアセトフェノン、アントラセン、１，２－ベンゾアントラセン、９－シアノアントラセン、９，１０－ジシアノアントラセン、２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセン、９，１０－ビス（フェニルエチル）アントラセン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジベンゾスベレ

ン、ジベンゾスベレノール、ジベンゾスベラン、４－フェニルベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、１－ニトロアントラキノン、１，２－ベンズアントラキノン、２－クロロアントラキノン、２，３－ジクロロ－６－ジシアノ－ｐ－ベンゾキノン、２，３－ジメトキシ－５－メチル－１，４－ベンゾキノン、メトキシベンゾキノン、２，５－ジクロロ－ｐ－ベンゾキノン、２，６－ジメチル－１，４－ベンゾキノン、４－ベンゾイルジフェニル、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４－ベンゾイル－４－メチル－ジフェニルスルフィド、ｏ－ベンゾイル安息香酸、キニザリン、カンファーキノン、ベンジル、２，３－ジクロロ－１，４－ナフトキノン、アニトロン、キサントン、２－メチルベンゾフェノン、３－メチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、２，５－ジメチルベンゾフェノン、３，４－ジメチルベンゾフェノン、４－メトキシベンゾフェノン、４，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、３－ヒドロキシベンゾフェノン、４－エトキシアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、２，４－ジメトキシアセトフェノン、２，５－ジメトキシアセトフェノン、２，６－ジメトキシアセトフェノン、アニソイン、デゾキシアニソイン、ベンゾインメチルエールがある。

【００５０】

その他、可視光線を利用する場合には、色素系増感性物質であるクマリン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、キサンテン系の公知の増感剤の使用も考えられる。

【００５１】

増感性物質は、カチオン重合性物質１００重量部当たり０．１～１０重量部の量、好ましくは０．５～５重量部使用される。

【００５２】

本発明の光重合開始剤によって重合されるカチオン重合性有機物質としては、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、又は複素環式化合物である。一般に、セルロース系樹脂、不飽和ポリエステル、ポリスチレン、メタクリル及びアクリル樹脂、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド等である。

【００５３】

たとえば、２つ以上の炭素原子と１つの酸素原子を保有する環状エーテル化合物を官能基として持つ化合物が有効であり、特に三員環環状エーテルを含有するエポキシ化合物が有効である。

【００５４】

エポキシ化合物の代表的な例としては、例えばオレフィノキサイド、ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、ｐ－アルキルフェノールグリシジルエーテル等の如き配合時に反応性希釈剤としても使用されるモノエポキシ化合物、１分子中の側鎖及び分子鎖末端等に２つ以上の三員環環状エーテル官能基を含有するポリエポキシド化合物、例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ化合物等がある。又、これらの水添及びフッ素又臭素などのハロゲン型も使用できる。

【００５５】

四員環環状エーテルを含有するモノオキセタン化合物及び１分子中に２つ以上の四員環環状エーテル官能基を含有するオキセタン化合物も有効である。

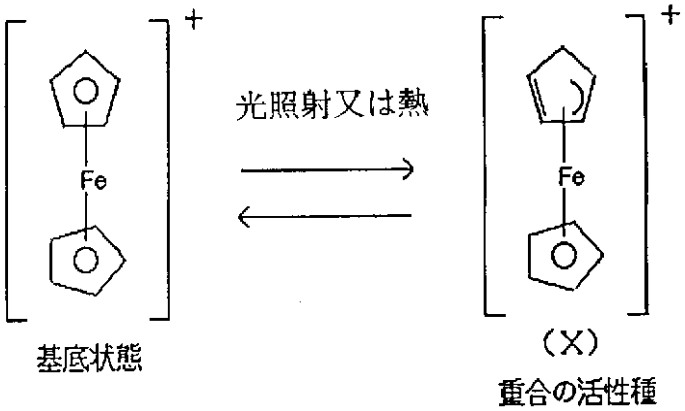
【００５６】

又、オルガノシロキサン化合物についても有効であり、中でも環状シロキサン類が有効であり、環状シロキサン基を分子内、末端又はペンダント状で含有するオリゴマー等も使用できる。

【００５７】

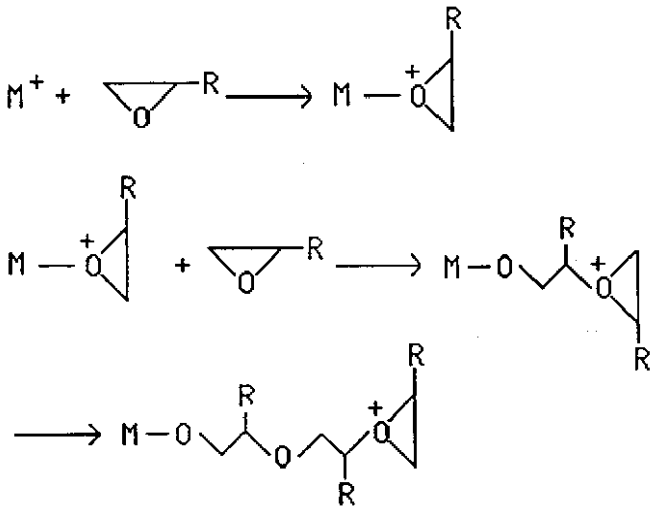
２種類以上のカチオン重合性有機物質を混合状態で使用することも可能である。ここで、２種類以上とは、それぞれ同種の系又は異種の系の化合物の混合物をいう。たとえば、環状シロキサンとエポキシ化合物の混合物である。

【００５８】
本発明の重合開始剤を使用するカチオン重合性有機物質の重合反応の反応機構は完全には解明されてはいないが、次のように考えられる。
【００５９】
すなわち、フェロセニウムカチオンは、光照射又は加熱されると、その一部が下記スキームＩに示す如く、別の構造を有する活性種（Ｘ）に変化することが可能である。この活性種（Ｘ）は１つのシクロペンタジエニル配位子が３個の炭素原子のみで鉄に結合しているものであり、このために鉄の周辺の立体的な障害が緩和される。
【００６０】
このようなシクロペンタジエニル配位子の配位形式が条件によって変化することは多くの有機金属錯体で確認されている（例えば、Ｊ．Ｍ．Ｏ’ＣＯＮＮＯＲ，Ｃ．Ｐ．ＣＡＳＥＹ：Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．８７，ｐ．３０７～３１８（１９８７））。
【００６１】
モノマーが存在しない場合には、この活性種（Ｘ）は元の基底状態へ戻るので、結果として光照射又は加熱下では元の状態と活性種（Ｘ）との平衡混合物を形成していることになる。しかし、モノマーが添加された場合には、系中の活性種（Ｘ）のフェロセニウムカチオン部分の立体障害が小さいため、そのカチオン性鉄中心によって重合が開始され、モノマーの挿入によって重合の生長反応が起こる。
【００６２】
スキームＩ
【００６３】
推定される反応機構
【化１】



基底状態　　重合の活性種

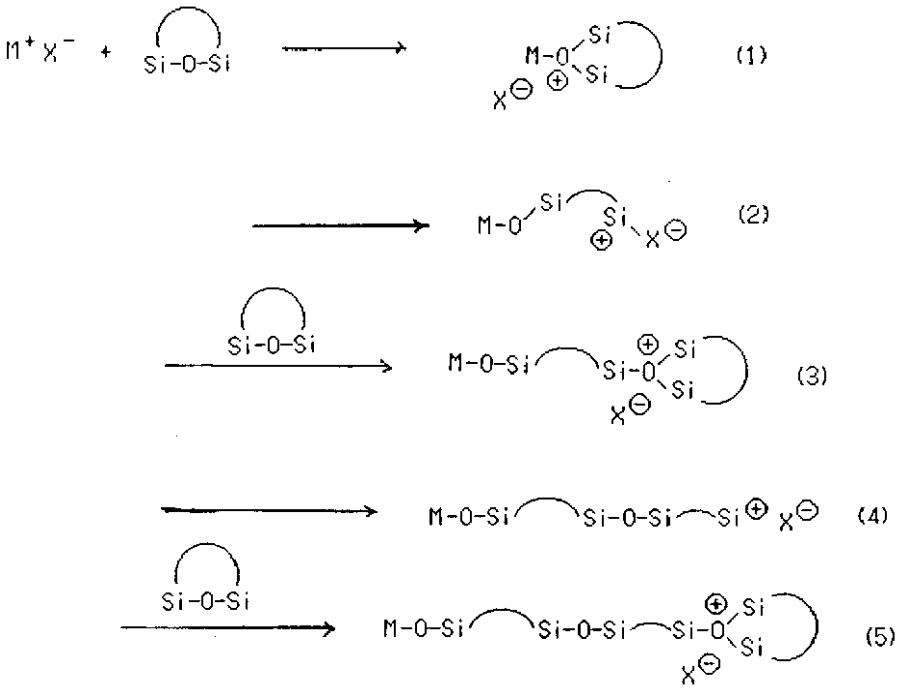
【００６４】
エポキシ化合物の重合反応（Ｍは活性種の中心金属である）
【化２】



【００６５】

オルガノシロキサン化合物の重合反応（Ｍは活性種の中心金属である）

【化３】



【００６６】

一方、重合は連鎖移動等で停止するが、光照射又は加熱下では光又は熱的励起による活性種（Ｘ）が継続して生成するので、これが新たに重合を開始する。このように、光照射又は加熱下では、モノマーのポリマーへの転化は継続的に起こるが、光又は熱を遮断すると、新しい重合活性種が発生せず、重合を行っている活性種が重合を停止して反応が終わる。

【００６７】

本発明の重合開始剤は、Ｉ）開始剤単独の状態では、（ａ）湿気（水分）及び酸・アルカリに対する安定性を有し、（ｂ）カチオン重合性有機物質、例えばエポキシ化合物に対する良好な溶解性を有し、ＩＩ）カチオン重合性有機物質との混合物とした状態では、（ａ）開始剤の少量添加（０．５～４％）で厚膜硬化性に優れており、（ｂ）混合物中の湿気

（水分）による分解を生ぜず、（ｃ）混合物の粘度安定性に優れており、さらにＩＩＩ）光重合、熱重合、光重合と熱重合の併用のそれぞれの方法によって得られた硬化物の物性では、（ａ）低電食性、たとえば銅基板に対して良好な耐電食性を示し、（ｂ）カチオン重合性物質、たとえばエポキシ化合物との配合物の場合、エポキシ樹脂本来の特性を損なわない重合物（硬化物）が得られ、加えて、２種類以上の系の異なるカチオン重合物質の複合体（硬化物）も得られる等の特性を有する。

【００６８】

次に幾つかの実施例により本発明をさらに詳述するが、これら実施例は本発明の好適な具体例を示すものであり、本発明を限定するものではない。

【００６９】

なお、本発明のイオン会合体結晶性物質の調製に当たり、メタロセン誘導体については市販品（東京化成社製、アルドリッチ社製）を使用したが、他のメタロセン誘導体の合成法については下記の文献を参照する。

【００７０】

ａ）前駆物質について；

・Ｌ．ＤｅＶＲＩＥＳ，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，２５　１８３８（１９６０）

・Ｒ．Ｓ．ＴＨＲＥＬＫＥＬ，Ｊ．Ｅ．ＢＥＲＣＡＷ．，Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，１３６　１～５（１９７７）

・Ｄ．ＦＥＩＴＬＥＲ，Ｇ．Ｍ．ＷＨＩＴＥＳＩＤＥＳ．，Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．Ｖｏｌ．１５，Ｎｏ．２，４６６（１９７６）

【００７１】

ｂ）メタロセン誘導体について；

・Ｄ．Ｍ．ＤＵＧＧＡＮ，Ｄ．Ｎ．ＨＥＮＤＲＩＣＫＳＯＮ．，Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．Ｖｏｌ．１４，Ｎｏ．５，９５５（１９７５）

・ＫＡＩ－ＭＩＮＧ，Ｊ．Ｃ．ＣＡＬＡＢＲＥＳＥ，Ｗ．Ｍ．ＢＥＩＦＦ，Ｊ．Ｓ．ＭＩＬＬＥＲ．，Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１０　６８８～６９３（１９９１）

【００７２】

さらに、使用する四座配位ボラート錯体化合物の内、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートナトリウム塩は、市販されている製品（同仁化学研究所（株）製）、テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラートリチウム塩（旭硝子社製）を使用できるが、たとえばテトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート錯体化合物については下記参考例の如く合成して使用した。

【００７３】

参考例

テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートナトリウム塩の合成法

乾燥した容量５００ｍｌのパイレックス製フラスコに還流冷却器を接続し、フラスコ内の空気を不活性ガスにて置換した後、金属マグネシウム４．６５ｇを入れ、次に無水ジエチルエーテル１００ｍｌを加え、撹拌しながら氷浴にて冷却した。さらに、予め１－ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン４３．５２ｇに無水ジエチルエーテル５０ｍｌを加えた溶液を１時間かけて滴下し、その後３時間放置した。反応終了後、無水ジエチルエーテルに混合した３－フッ化ホウ素エーテル錯体４．５４２ｇを４０分かけて滴下した後、撹拌しながら常温にて１６時間放置した。次いで、炭酸ナトリウム３０ｇを純水１００ｍｌに溶解させた溶液を３０分かけて滴下させた。その後、撹拌しながら常温にて２４時間放置し、水相と有機相を相間分離し、有機相を取り出し、硫酸ナトリウムにて乾燥させた後、濾別し、濾液をエバポレーター（油浴温度７０℃）に入れ、ジエチルエーテルを留去して茶褐色の固体を得た。

【００７４】

茶褐色固体をシリカゲルにてさらに精製し、テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートナトリウム塩１０．３ｇを白色固体として得た。

【００７５】

なお、参考とした文献は下記のとおりである。
・小林宏，園田高明，犬養吉成，詫摩啓輔，旭化成工業技術奨励会研究報告，４２（１９８３）
・市川淳士，小林宏，園田高明，有機合成化学，４６，９４３～９５３（１９８８）
・Ｋ．ＦＵＫＵＩ，Ｍ．ＫＡＳＨＩＷＡＧＩ，Ｈ．ＭＩＹＡＭＯＴＯ，Ａ．ＳＯＮＯＤＡ，Ｊ．ＩＣＨＩＫＡＷＡ，Ｈ．ＫＯＢＡＹＡＳＨＩ，Ｔ．ＳＯＮＯＤＡ．，Ｊ．Ｆｌｕｏｒｉｎｅ Ｃｈｅｍ．５７，３０７～３２１（１９９２）

【００７６】
【実施例１】
フェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートの合成
乾燥した容量３００ｍｌのパイレックス製ナス形フラスコに磁性撹拌子を入れ、市販のフェロセン（ＣＡＳ １０２－５４－５）１ｇを濃硫酸１０ｇに加え、室温にて５時間撹拌した後、純水１００ｍｌを少しずつ加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過した。

【００７７】
濾液を、容量３００ｍｌのパイレックス製ビーカーに移し、磁性撹拌子にて撹拌しながら、テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートナトリウム塩２．７５ｇのエタノール溶液５ｍｌを加えたところ、青色の結晶が析出した。

【００７８】
析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エベポレータにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【００７９】
フェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート１．６ｇ（収率４３％）を得た。

【００８０】
【実施例２】
ジメチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートの合成
実施例１と同様の装置を用いて、市販のジメチルフェロセン（ＣＡＳ １２９１－４７－０）１ｇを濃硫酸１０ｇに加え、室温にて５時間撹拌した後、純水１００ｍｌを少しずつ加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過した。

【００８１】
濾液を、容量３００ｍｌのパイレックス製ビーカーに移し、磁性撹拌子にて撹拌しながら、テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートナトリウム塩２．３８ｇのエタノール溶液５ｍｌを加えたところ、青色の結晶が析出した。

【００８２】
析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エベポレータにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【００８３】
ジメチルフェロセン／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート１．６８ｇ（収率５３％）を得た。

【００８４】
得られた生成物の同定を、日本電子製^{1} Ｈ－ＮＭＲ（ＥＸ－４００核磁気共鳴吸収装置）にて行い、下記のデータを得た。

【００８５】
^{1} Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］
３．２０（シクロペタジエニル）；６．０－８．０（フェニル）

【００８６】
【実施例３】
１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートの合成
実施例１と同様の装置を用いて、１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセ

ン１ｇを濃硫酸１５ｇに加え、室温にて１６時間撹拌した後、純水１００ｍｌを加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過し、濾液を撹拌しながら６０℃まで加熱し、テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートナトリウム塩１．８９ｇのエタノール溶液５ｍｌを加えたところ、青緑色結晶が析出した。

【００８７】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【００８８】

１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート１．２９ｇ（収率４７．５％）を得た。

【００８９】

【実施例４】

ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス（３,５－ジフルオロフェニル）ボラートの合成

容量100ｍｌのパイレックス製ナス形フラスコに磁性撹拌子を入れ、塩化鉄（ＩＩＩ）0.32ｇ及びアセトニトリル３０ｍｌを加え、塩化鉄（ＩＩＩ）を溶解させた。更に、市販のｎ－ブチルフェロセン（ＣＡＳ　31904－２９－７）0.48ｇ及び純水２０ｍｌを加え、１時間撹拌した。ついで、テトラキス（３,５－ジフルオロフェニル）ボラートナトリウム塩0.97ｇを加え、撹拌しながら水浴にて６０℃まで加熱し、そのまま３０分間放置した後、反応溶液の水分及び有機溶剤をエバポレーターにて留去し、析出物にジクロロメタン及び純水を加え、３０分間撹拌した。ついで、水相及び有機相を相間分離させ、有機相を取り出し、エバポレーターにて溶剤を留去し、乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【００９０】

ｎ－ブチルフェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート１ｇ（収率７１．５％）を得た。

【００９１】

同定を実施例２と同様に^{1}Ｈ－ＮＭＲにて行い、下記のデータを得た。

【００９２】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］

３．１５（シクロペンタジエニル）；６．７１，６．４７（フェニル）；０．８６－２．０４（ブチル）

【００９３】

【実施例５】

tert－アミルフェロセニウム／（３,５－ジフルオロフェニル）ボラートの合成

実施例４と同様の装置及び操作法により、市販のtert－アミルフェロセン（ＣＡＳ　53954－８６－２）0.51ｇ，塩化鉄（ＩＩＩ）0.32ｇ、アセトニトリル３０ｍｌ、純水２０ｍｌ及びテトラキス（３,５－ジクルオロフェニル）ボラートナトリウム塩0.97ｇから、tert－アミルフェロセン／テトラキス（３,５－ジフルオロフェニル）ボラート0.87ｇ（収率60.7%）を得た。

【００９４】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］

３２．１（シクロペンタジエニル）；１２．８２（メチレン）；６．７２，６．４８（フェニル）；－１２．１［メチル（アミル基）］

【００９５】

【実施例６】

（ジヒドロキシボリル）フェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートの合成

実施例４と同様の装置及び操作法により、市販のフェロセンボロニックアシド（ＣＡＳ　１２１５２－９４－２）０．３ｇ、塩化鉄（ＩＩＩ）０．０２１ｇ、アセトニトリル３０ｍｌ、純水１０ｍｌ及びテトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートナトリウム

塩０．６３５ｇから、（ジヒドロキシボリル）フェロセニウム／テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラート０．４６ｇ（収率５１％）を得た。

【００９６】

同定を実施例２と同様に^{1}Ｈ－ＮＭＲにて行い、下記のデータを得た。

【００９７】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］

３２．６（シクロペンタジエニル）；６．７２，６．４４（フェニル）

【００９８】

【実施例７】

フェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートの合成

実施例１と同様の装置を用いて、市販のフェロセン０．５ｇを濃硫酸１０ｇに加え、室温にて５時間撹拌した後、純水１００ｍｌを加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過した。濾液を容量３００ｍｌのパイレックス製ビーカーに移し、撹拌しながらテトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートナトリウム塩（ＣＡＳ　７９０６０－８８－１）２．４８ｇのエタノール溶液７ｍｌを加えたところ、青色結晶が析出した。

【００９９】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【０１００】

フェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート１．７３ｇ（収率６１．３％）を得た。

【０１０１】

【実施例８】

ジメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートの合成

実施例１と同様の装置と操作法により、ジメチルフェロセン０．５ｇ、濃硫酸１０ｇ、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートナトリウム塩２．１５ｇのエタノール溶液７ｍｌからジメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート１．３６ｇ（収率５４．１％）を得た。

【０１０２】

同定を実施例２と同様に^{1}Ｈ－ＮＭＲにて行い、下記のデータを得た。

【０１０３】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］

３４．５，３１．２（シクロペンタジエニル）；７．７８，７．６７（フェニル）；－１０．６３（メチル）

【０１０４】

【実施例９】

１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートの合成

実施例１と同様の装置を用いて、１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセン０．５ｇを濃硫酸１０ｇに加え、室温にて１６時間撹拌した後、純水１００ｍｌを加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過し、濾液を撹拌しながら水浴にて６０℃まで加熱し、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートナトリウム塩１．７１ｇのエタノール溶液７ｍｌを加えたところ、青緑色の結晶が析出した。

【０１０５】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【０１０６】

１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート１．０８ｇ（収率５１．５％）を得た。
【０１０７】
同定を実施例２と同様に^{1}Ｈ－ＮＭＲにて行い、下記のデータを得た。
【０１０８】
^{1}Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］
１７．１（メチル）；７．５８，７．５０（フェニル）
【０１０９】
【実施例１０】
ジメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートの合成
実施例１と同様の装置を用いて、ジメチルフェロセン０．５ｇを濃硫酸１０ｇに加え、室温にて５時間撹拌した後、純水１００ｍｌを加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過し、濾液を撹拌しながら水浴にて４０℃まで加熱し、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートリチウム塩（ＣＡＳ　２７９７－２８－６）１．６ｇのエタノール溶液７ｍｌを加えたところ、青色結晶が析出した。
【０１１０】
析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。
【０１１１】
ジメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート０．９７ｇ（収率４６．５％）を得た。
【０１１２】
同定を実施例２と同様に^{1}Ｈ－ＮＭＲにて行い、下記のデータを得た。
【０１１３】
^{1}Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］
３４．０（メチル）；７．１０，７．０２（フェニル）
【０１１４】
【実施例１１】
１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートの合成
実施例１と同様の装置を用いて、１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセン０．５ｇを濃硫酸１０ｇに加え、室温にて１６時間撹拌した後、純水１００ｍｌを加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過し、濾液を撹拌しながら６０℃まで加熱し、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートリチウム塩１．２７ｇのエタノール溶液７ｍｌを加えたところ、青緑色結晶が析出した。
【０１１５】
析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。
【０１１６】
１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート１．０５ｇ（収率６０％）を得た。
【０１１７】
同定を実施例２と同様に^{1}Ｈ－ＮＭＲにて行い、下記データを得た。
【０１１８】
^{1}Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］
３４．０（メチル）
【０１１９】
【実施例１２】
１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートの合成

実施例１と同様の装置を用いて、１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセン０．５ｇを濃硫酸１０ｇに加え、室温にて１６時間撹拌した後、純水１００ｍｌを加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過し、濾液を撹拌しながら、水浴にて６０℃まで加熱し、テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートナトリウム塩１．１４ｇのエタノール溶液５ｍｌを加えたところ、青緑色結晶が析出した。

【０１２０】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【０１２１】

１，２，４，１′，２′，４′－ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス［４－（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート０．７１ｇ（収率４４．７％）を得た。

【０１２２】

【実施例１３】

（２－フェロセニルエチル）フェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートの合成

実施例１と同様の装置を用いて、市販の１，２－ジフェロセニルエタン（ＣＡＳ　１２１５６－０５－７）１ｇを濃硫酸１５ｇに加え、室温にて１６時間撹拌した後、純水１００ｍｌを加え、容器を冷却し、ＰＴＦＥ濾紙にて濾過し、濾液を撹拌しながら、水浴にて７０℃まで加熱し、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラートナトリウム塩４．８６ｇを加えたところ、青緑色結晶が析出した。容器をそのまま１時間撹拌放置した後、析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【０１２３】

（２－フェロセニルエチル）フェロセニウム／テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラート３．１６ｇ（収率５９．２％）を得た。

【０１２４】

同定を実施例２と同様に^{1}Ｈ－ＮＭＲにて行い、下記のデータを得た。

【０１２５】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ［２５℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト（ｐｐｍ）］

１６．６（メチレン）；７．５７，７．４３（フェニル）

【０１２６】

上記実施例１～１３にて合成したイオン会合体結晶物質が、カチオン重合性有機物を光照射、加熱及び光照射プラス加熱の手法によりカチオン重合させて、高分子重合体（硬化物）を形成させるとの特性を有する重合開始剤として機能するものであることを証明するため、以下の実験を行った。詳細を後述の実施例に示す。

【０１２７】

各例において、カチオン重合性有機物質として使用するオルガノシロキサン化合物及び重合開始剤でなる反応系を調製するに当たり、容量１０ｍｌの透明ガラス製ねじロビンに、実施例１～１３で合成した各イオン会合体結晶物質でなる重合開始剤をオルガノシロキサン化合物１００重量部に対して２重量部の量で投入し、更に、開始剤を分散させるための溶剤としてジクロロメタン１０～５０重量部を加え、撹拌、混合し、分散させた。

【０１２８】

オルガノシロキサン化合物の内、揮発性の低い物質に関しては、前述の如く調製した溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱風循環炉に１０分間、ついで８０℃熱風循環炉に３分間放置した後、室温にもどしたものを試験片とした。又、揮発性及び昇華性を有するオルガノシロキサン化合物に関しては、オルガノシロキサン化合物１００重量部当たり１０重量部のジクロロメタンを加え、重合開始剤を所定量加えた後、混合液を撹拌、分散させ、ビン封入の状態で、光照射（６０００ｍＪ／ｃｍ^{2}）を４回行った後、ビン内部に形成されたゴム状硬化物を取り出し、ソックスレー抽出試験用円筒ガラス（濾過板付のガラスフィルター　ＮＯ．ＧＰ－１００

）に移し、ゲル分率の測定を行った。

【０１２９】

光照射は、コールドミラーを具備するメタルハライドランプからの紫外線とした。露光量を３６５ｎｍの光量の積算光量として求めた。

【０１３０】

加熱は、恒温槽を所定温度（１６０℃又は１８０℃）に設定した雰囲気内に放置することにより行った。

【０１３１】

ゲル分率は、ソックスレー抽出器にスライドガラス板上で硬化させた状態、又はガラス円筒中に投入した状態の試験片を投入後、１６時間低分子量成分の抽出を行い、取り出した後、８０℃熱風循環炉にて１時間乾燥させた状態の試験片の未抽出成分量を測定した結果である。

【０１３２】

オルガノシロキサン化合物、各重合開始剤及び溶剤等の撹拌、混合に当たっては、ジェネレーター径５ｍｍのハンドホモジナイザー及び小型シェーカー等を用い、室温にて分散、溶解させた。

【０１３３】

【実施例１４～２６】

環状シロキサンの１種である１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン（ゲレスト社製；ＳＩＴ　７５３０．０；ＣＡＳ　２３７０－８８－９）１００重量部に対して、実施例１～１３で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤２重量部、及びジクロロメタン５０重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドグラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱風循環炉に１０分間、ついで８０℃熱風循環炉に３分間放置した後、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。

【０１３４】

塗布膜のゲル分率を表１に示す。

【０１３５】

【表１】

実施例（番号）	開始剤	塗布膜ゲル分率（％）
１４	実施例　１	７６．２
１５	〃　２	６８．４
１６	〃　３	３５．６
１７	〃　４	６１．０
１８	〃　５	２８．９
１９	〃　６	７９．３
２０	〃　７	４９．０
２１	〃　８	７７．５
２２	〃　９	３８．８
２３	〃　１０	８９．３
２４	〃　１１	５３．５
２５	〃　１２	４０．６
２６	〃　１３	７７．２

【０１３６】
【実施例２７～３０】
ヘキサメチルシクロテトラシロキサン（Ｄ３）［ゲレスト社製；ＳＩＨ　６１０５．０；ＣＡＳ　５４１－０５－９）１００重量部に対して、実施例８、９、１０、１１で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤２重量部、ベンゾフェノン（ＣＳＡ　１１９－６１－９）（増感剤）４重量部及びジクロロメタン３０重量部を添加し、透明ガラス製ねじロビンにおいて撹拌、混合し、重合開始剤が分散された状態の反応系について、ビンに収容されたままの状態で直接光照射（６０００ｍＪ／ｃｍ^2）を４回行い、ビン内で形成されたゴム状硬化物をビンより取り出し、ソックスレー抽出試験用ガラス円筒に移し測定を行った。
硬化物のゲル分率を表２に示す。
【０１３７】
【表２】

実施例（番号）	開始剤	塗布膜ゲル分率（％）
２７	実施例　８	６０．８
２８	〃　　９	４３．５
２９	〃　１０	７７．８
３０	〃　１１	５１．４

【０１３８】
【実施例３１】
オクタメチルシクロテトラシロキサン（Ｄ４）［ゲレスト社製；ＳＩＯ　６７００．０；ＣＡＳ　５５６－６７－２）１００重量部に対して、実施例１０で合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤２重量部、ベンゾフェノン（増感剤）４重量部及びジクロロメタン３０重量部を添加し、透明ガラス製ねじ口ビンにおいて撹拌、混合し、重合開始剤が分散された状態の直接光照射（６０００ｍＪ／ｃｍ^2）を４回行い、ビン内で形成されたゴム状硬化物をビンより取り出し、ソックスレー抽出試験用ガラス円筒に移し、測定を行った。
【０１３９】
硬化物はゲル分率６９．３％を示した。
【０１４０】
【実施例３２】
デカメチルシクロペンタシロキサン（Ｄ５）（信越化学工業（株）製；ＬＳ　９０００；ＣＡＳ　５４１－０２－６）１００重量部に対して、実施例１０で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤２重量部、ベンゾフェノン（増感剤）４重量部及びシクロロメタン５０重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドグラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱風循環炉に１０分間、ついで８０℃熱風循環炉に３分間放置した後、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。
【０１４１】
塗布膜のゲル分率は７０．７％を示した。
【０１４２】
【実施例３３】
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン（Ｄ６）（信越化学工業（株）製；ＬＳ　９０６０；ＣＡＳ　５４０－９７－６）１００重量部に対して、実施例１０で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤２重量部、ベンゾフェノン（増感剤）４重量部及びジクロロメタン５０重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドグラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱

風循環炉に１０分間、ついで８０℃熱風循環炉に３分間放置した後、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。

【０１４３】

塗布膜のゲル分率は５２．４％であった。

【０１４４】

【実施例３４～３６】

２，２，５，５－テトラメチル－２，５－ジシラノ－１－オキサシクロペンタン（ゲレスト社製；ＳＩＴ　７５４０．０；ＣＡＳ　７４１８－２０－４）１００重量部に対して、実施例８、１０、１１で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤２重量部、ベンゾフェノン（増感剤）４重量部及びジクロロメタン５０重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドグラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱風循環炉に１０分間、ついで８０℃熱風循環炉に３分間放置した後、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。

【０１４５】

塗布膜のゲル分率を表３に示す。

【０１４６】

【表３】

実施例（番号）	開始剤	塗布膜ゲル分率（％）
３４	実施例　８	３６．３
３５	〃　１０	７２．４
３６	〃　１１	３５．２

【０１４７】

【実施例３７】

ヘキサエチルシクロトリシロキサン（ゲレスト社製；ＳＩＨ　５９９０．０；ＣＡＳ　２０３１－７９－０）１００重量部に対して、実施例１０で合成したイオン会合体結晶物質でなる重合開始剤２重量部、ベンゾフェノン（増感剤）４重量部及びジクロロメタン５０重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドグラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱風循環炉に１０分間、ついで８０℃熱風循環炉に３分間放置した後、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。

【０１４８】

塗布膜のゲル分率は４０．２％であった。

【０１４９】

【実施例３８】

フェニルヒドロシクロシロキサン（ゲレスト社製；ＳＩＰ　６７３６．５）１００重量部に対して、実施例１０で合成したイオン会合体結晶物質でなる重合開始剤２重量部、ベンゾフェノン（増感剤）４重量部及びジクロロメタン５０重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に分散された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドグラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱風循環炉に１０分間放置した後、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。

【０１５０】

塗布膜のゲル分率は６５．８％であった。

【０１５１】

上記実施例８、１０にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、オルガノシロキサン化合物（環状シロキサン）に対して光重合プラス熱重合性を発揮することを証明するため実施例３９～４６に硬化例を示した。

【０１５２】

【実施例３９～４２】

デカメチルシクロペンタシロキサン（Ｄ５）及びドデカメチルシクロヘキサシロキサン（Ｄ６）１００重量部に対して、実施例８、１０で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤２重量部、ベンゾフェノン（増感剤）４重量部及びジクロロメタン３０重量部を添加し、透明ガラス製ねじ口ビンにおいて、撹拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドグラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱風循環炉に１０分間放置した後、室温まで冷却し、光照射（６０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。得られた硬化物ゲル分率を表４に示す。

【０１５３】

更に、上述の如く光照射（６０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った試験片を、恒温槽を用いて１６０℃に設定した雰囲気中に１時間放置することによって熱処理を加えた後における試験片のゲル分率を表５に示す。

【０１５４】

【表４】

実施例（番号）	環状シロキサン	開始剤	ゲル分率（％）
３９	Ｄ５	実施例　８	５３．２
４０	Ｄ６	〃　８	３８．４
４１	Ｄ５	〃　１０	５９．６
４２	Ｄ６	〃　１０	４３．４

【０１５５】

【表５】

実施例（番号）	ゲル分率（％）
３９	７９．４
４０	８２．３
４１	９１．２
４２	８９．５

【０１５６】

主鎖にシロキサンを有し、末端（側鎖）にカチオン重合反応性の官能基を持つ、いわゆる変性シリコーン化合物に対しても、本発明の重合開始剤が全く同様の機能を発揮することを証明するため実施例４３～５０に硬化例を記載した。

【０１５７】

【実施例４３～５０】

シリコーン変性エポキシモノマーとして１，３－ビス（グリシドキシプロピル）テトラメルジシロキサン（ゲレスト社製；ＳＩＨ　１１１５．０；ＣＡＳ　１２６－８０－７）１００重量部に対して、実施例２、３、８、９、１０、１１、１２、１３で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤１重量部、ベンゾフェノン（増感剤）２重量部及びジクロロメタン５０重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドグラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、６０℃熱風循環炉に１０分間、ついで８０℃熱風循環炉に３分間放置した後、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。

【０１５８】

塗布膜のゲル分率を表６に示す。

【０１５９】

【表６】

実施例（番号）	開始剤	ゲル分率（％）
４３	実施例　２	７０．６
４４	〃　３	５７．６
４５	〃　８	８４．４
４６	〃　９	７３．５
４７	〃　１０	７７．９
４８	〃　１１	７５．２
４９	〃　１２	４８．３
５０	〃　１３	８５．０

【０１６０】
上記実施例３、９、１１、１２にて合成した各イオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、光照射、光照射プラス加熱、加熱のみの３通りの硬化方法を可能にすることを証明するため、実施例５１～８５に硬化方法例を示す。
【０１６１】
硬化実験に使用した化合物は代表的なカチオン重合反応性を持つエポキシ化合物である。
【０１６２】
【実施例５１～６２】
これらの実施例は光照射による硬化反応に関するものである。
【０１６３】
フェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂［エポキシ当量１７０～１９０；大日本インキ化学社製；エピクロン（登録商標）Ｎ－７３０Ａ］、ビスフェノールＦタイプのエポキシ樹脂［エポキシ当量１６５～１８５：大日本インキ化学社製；エピクロン（登録商標）８３０］、水添ビスフェノールＡタイプのエポキシ樹脂［エポキシ当量２１５；油化シェルエポキシ社製；エピコート（登録商標）ＲＸＥ２１］の各エポキシ樹脂を予め固形分５０％になるように、メチルエチルケトンに溶解した溶液に、エポキシ樹脂１００重量部当たり、実施例３、９、１１、１２で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤を、実施例３及び１２のものについては１重量部、実施例９及び１１のものについては０．７重量部、増感剤としてＤｉｂｅｎｚｏｓｕｂｅｒｏｎｅ（ＣＡＳ　１２１０－３５－１）２重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に分散させた。これらの溶液を乾燥膜厚が均一に２００μｍになるようにガラス板上に塗布し、溶剤を留去するため６０℃の熱風循環炉に２０分間ついで８０℃の熱風循環炉に１０分間放置して乾燥し、試験片とした。
【０１６４】
光照射は、コールドミラーを具備するメタルハライドランプからの紫外線とした。露光量は３６５ｎｍの光量の積算光量として求めた。
【０１６５】
硬化度合を確認するため、塗布膜のゲル分率を測定した。ゲル分率の測定に当たり、ガラス板上で硬化させたエポキシ樹脂の塗布物を試験片としてソックスレー抽出器の抽出部に投入し、溶媒としてアクセントを使用して１６時間低分子量成分の抽出を行い、取り出した後、８０℃熱風循環炉にて１時間乾燥後、ガラス板上の塗布膜の未抽出成分量を測定した。
【０１６６】
上記の如く調製した各試験片に光照射として８０００ｍＪ／ｃｍ^2 の光量を当てた。
【０１６７】
塗布膜のゲル分率を表７に示す。
【０１６８】

【表７】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率（％）
５１	ﾌｪﾉｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸﾀｲﾌﾟ	実施例　３	８５.３
５２	〃	〃　９	９０.１
５３	〃	〃　１１	９３.２
５４	〃	〃　１２	７９.４
５５	ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙFﾀｲﾌﾟ	〃　３	８３.５
５６	〃	〃　９	８９.３
５７	〃	〃　１１	９１.５
５８	〃	〃　１２	９２.８
５９	水添ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙAﾀｲﾌﾟ	〃　３	８３.６
６０	〃	〃　９	９１.３
６１	〃	〃　１１	９３.０
６２	〃	〃　１２	８９.７

【０１６９】

【実施例６３～７４】

これらの実施例は、光照射プラス加熱処理による硬化に関するものである。

【０１７０】

実施例５１と同様の方法に従い、各エポキシ化合物を用いて調製した試験片に光照射として３０００ｍＪ／ｃｍ^2 当てた。この時点における試験片のゲル分率を表８に示した。

【０１７１】

更に、上記の如く光照射（３０００ｍＪ／ｃｍ^2 ）を行った試験片を、恒温槽を用いて１６０℃に設定した雰囲気中に１時間放置することによって熱処理した後における硬化物のゲル分率を表９に示した。

【０１７２】

【表８】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率（%）
６３	ﾌｪﾉｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸﾀｲﾌﾟ	実施例　３	６２．３
６４	〃	〃　９	６９．１
６５	〃	〃　１１	７５．７
６６	〃	〃　１２	５６．２
６７	ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙFﾀｲﾌﾟ	〃　３	７０．３
６８	〃	〃　９	７７．９
６９	〃	〃　１１	８０．５
７０	〃	〃　１２	７９．２
７１	水添ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙAﾀｲﾌﾟ	〃　３	７６．７
７２	〃	〃　９	７９．２
７３	〃	〃　１１	８３．４
７４	〃	〃　１２	８１．６

【０１７３】

【表９】

実施例(番号)	ゲル分率（%）
６３	９２．３
６４	９５．２
６５	９４．３
６６	９１．５
６７	９４．８
６８	９６．２
６９	９３．３
７０	９４．７
７１	９４．８
７２	９６．７
７３	９１．３
７４	９０．６

【０１７４】

【実施例７５～８６】

これらの実施例は、本発明による重合開始剤が、エポキシ化合物のカチオン重合に際して熱重合性を発揮することを示すものである。

【０１７５】

実施例５１と同様の方法に従って、各エポキシ化合物を用いて調製した試験片を、光照射することなく、恒温槽を用いて１８０℃に設定した雰囲気中に２時間放置することによって熱処理した後の塗布膜のゲル分率の数値を表１０に示した。

【０１７６】

【表１０】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率（%）
７５	ﾌｪﾉｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸﾀｲﾌﾟ	実施例　３	７８．５
７６	〃	〃　９	８０．９
７７	〃	〃　１１	７６．３
７８	〃	〃　１２	８５．７
７９	ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙFﾀｲﾌﾟ	〃　３	７７．９
８０	〃	〃　９	７９．１
８１	〃	〃　１１	７８．８
８２	〃	〃　１２	６９．２
８３	水添ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙAﾀｲﾌﾟ	〃　３	８７．７
８４	〃	〃　９	９３．１
８５	〃	〃　１１	９１．３
８６	〃	〃　１２	９２．１

【０１７７】

次に、本発明による重合開始剤が、異種のカチオン重合性有機物質の混合物に対して、光照射、光照射プラス加熱、加熱のみの３通りの硬化方法を可能にするものであることを示す。

【０１７８】

【実施例８７～９９】

環状シロキサン及び水添ビスフェノールＡエポキシ樹脂の混合物の硬化

ドデカメチルシクロヘキサシロキサン（Ｄ６）５０重量部及び水添ビスフェノールＡ樹脂５０重量部に対して、実施例１～１３で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤１重量部、ついでジベンゾスベロン（増感剤）２重量部及びジクロロメタン２０重量部を添加し、撹拌、混合し、均一に分散された状態で得られた溶液を乾燥膜厚が均一に２００μｍになるようにガラス板上に塗布し、溶剤を留去するため６０℃熱風循環濾に１０分間、ついで８０℃熱風循環濾に３分間放置した後、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った。

【０１７９】

塗布膜のゲル分率を表１１に示す。

【０１８０】

【表１１】

実施例番号	開始剤	ゲル分率（％）
８７	実施例　１	８７．４
８８	〃　２	８１．５
８９	〃　３	７９．３
９０	〃　４	８８．７
９１	〃　５	６９．４
９２	〃　６	７７．９
９３	〃　７	９２．８
９４	〃　８	８９．７
９５	〃　９	９３．５
９６	〃　１０	９１．４
９７	〃　１１	８２．３
９８	〃　１２	７６．４
９９	〃　１３	８１．７

【０１８１】
上記実施例３、９、１１、１２にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、環状シロキサン類とエポキシ樹脂の混合状態においても、光照射後、加熱を行うことにより重合反応が進行することを証明するため、下記実施例１００～１０７の表１２及び１３に硬化物のゲル分率を示した。
【０１８２】
【実施例１００～１０７】
実施例８７と同様の方法でドデカメチルシクロヘキサシロキサン（Ｄ６）（環状シロキサン）と水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の混合物から調製した試験片を用い、２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}光照射した際の塗布膜のゲル分率を表１２に示した。更に、この光照射した試験片を恒温槽を用いて１６０℃に設定した雰囲気中に１時間放置することによって加熱処理した後の塗布膜のゲル分率を表１３に示す。
【０１８３】
【表１２】

実施例番号	開始剤	塗布膜ゲル分率（％）
１００	実施例　３	３８．２
１０１	〃　９	５０．１
１０２	〃　１１	５５．３
１０３	〃　１２	３９．２

【０１８４】
【表１３】

実施例番号	開始剤	塗布膜ゲル分率（%）
１０４	実施例　３	８２．５
１０５	〃　９	９１．３
１０６	〃　１１	９０．７
１０７	〃　１２	８８．１

【０１８５】
【実施例１０８～１１１】
これら実施例は、上記実施例３、９、１１、１２にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、環状シロキサン類及びエポキシ化合物の混合物に対しても熱重合性を有することを示す。
【０１８６】
実施例８７と同様の方法で、調液、作製した試験片を恒温槽を用い、１８０℃に設定した雰囲気中に２時間放置することによって加熱処理した後の塗布膜のゲル分率を表１４に示す。
【０１８７】
【表１４】

実施例（番号）	開始剤	塗布膜ゲル分率（%）
１０８	実施例　３	６５．７
１０９	〃　９	８５．７
１１０	〃　１１	８１．４
１１１	〃　１２	７３．１

【０１８８】
【実施例１１２～１３５】
上記実施例３、９、１１、１２にて合成した各イオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤の存在下で、カチオン重合性有機物質に対して光照射した際に得られた硬化物の硬化膜厚、及び光照射プラス加熱した際に得られた硬化物のゲル分率を、それぞれ表１５、１６に示す。
【０１８９】
フェノールノボラックタイプ、ビスフェノールＦタイプ、水添ビスフェノールＡタイプの各エポキシ化合物を用い、固形分９７％になるようにメチルエチルケトンに溶解させた各重合開始剤を、樹脂１００重量部当たり、実施例３及び１２のものでは１重量部、実施例９及び１１のものでは０．７重量部、更にジベンゾスベン（増感剤）を２重量部加え、混合、撹拌し、分散させた。内径５ｍｍφ、直径２０ｍｍの褐色ガラス製円筒容器に底部より１０ｍｍの厚さになるよう調製溶液を投入し、試験片とした。さらに、この試験片に上部液面より光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った後、容器を破断し、硬化物の膜厚をシックネスゲージを用い測定した。測定結果を表１５に示す。
【０１９０】
上記同様、調液、作製した試験片に、光照射（８０００ｍＪ／ｃｍ^2）を行った後、恒温槽を用い、１６０℃に設定した雰囲気中に１時間放置した。容器（試験片）より取り出した硬化物（５ｍｍφ×１０ｍｍのバルク）のゲル分率を表１６に示す。
【０１９１】
【表１５】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	硬化膜厚（mm）
１１２	ﾌｪﾉｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸﾀｲﾌﾟ	実施例　３	０．９８
１１３	〃	〃　９	１．０９
１１４	〃	〃　１１	１．７３
１１５	〃	〃　１２	１．２５
１１６	ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙFﾀｲﾌﾟ	〃　３	１．２５
１１７	〃	〃　９	１．５１
１１８	〃	〃　１１	２．３１
１１９	〃	〃　１２	１．１８
１２０	水添ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙAﾀｲﾌﾟ	〃　３	１．３５
１２１	〃	〃　９	２．０２
１２２	〃	〃　１１	２．４３
１２３	〃	〃　１２	１．９１

【０１９２】

【表１６】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率（％）
１２４	ﾌｪﾉｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸﾀｲﾌﾟ	実施例　３	９６．２
１２５	〃	〃　９	９７．９
１２６	〃	〃　１１	９８．１
１２７	〃	〃　１２	９８．３
１２８	ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙFﾀｲﾌﾟ	〃　３	９５．４
１２９	〃	〃　９	９７．８
１３０	〃	〃　１１	９７．９
１３１	〃	〃　１２	９６．５
１３２	水添ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙAﾀｲﾌﾟ	〃　３	９６．９
１３３	〃	〃　９	９８．４
１３４	〃	〃　１１	９８．９
１３５	〃	〃　１２	９７．１

【０１９３】

【発明の効果】

本発明による重合開始剤は、カチオン重合性有機物質の重合に当たり、同一のイオン会合体結晶性物質で構成されるにもかかわらず、光重合性及び熱重合性の両方の能力を発揮する特異なものである。

【０１９４】

特に、オルガノシロキサンの光重合開始剤がこれまでほとんど無いことからみて、極めて有用である。

【０１９５】

さらに、同一の重合開始剤が光重合性及び熱重合性の両方の能力を有することから、実用

に際し、光照射での硬化は勿論、光の当たらない陰の部分や、光の届かない深部の硬化が、光照射後に、加熱すること（光重合プラス熱重合）によって可能になるとの利点が得られる。これは、従来は光重合及び熱重合の併用に際しては、モノマー自体を変成させる、たとえばオルガノシロキサンにエポキシ基を含有させる等の手段によって可能であったことに比べて大きな利点である。

【０１９６】

また、同一の重合開始剤が、複数のカチオン重合性有機物質（エポキシ化合物、オルガノシロキサン化合物等）にほぼ同等に作用するため、反応基の異なる複数種類の化合物の混合系に対しても作用を発揮できる。

【０１９７】

従って、本発明による重合開始剤の利用により、カチオン重合性有機物質の用途及び利用方法が拡大される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
Ｃ０８Ｇ 77/06	Ｃ０８Ｇ 77/06
Ｃ０８Ｇ 85/00	Ｃ０８Ｇ 85/00
// Ｃ０７Ｆ 15/02	Ｃ０７Ｆ 15/02

(56)参考文献 特開平０５－１３２５９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１２４７０６（ＪＰ，Ａ）
Organometallics, １９９４年, Vol.13,No.7, 2592-2601
J. Am. Chem. Soc., １９９４年, Vol.116,No.25, 11570-11571

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
CA(STN)
REGISTRY(STN)