

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	新規潜在性カチオン重合開始剤の設計と機能性高分子合成への応用
Title(English)	Design of novel latent cationic initiators and the application to functional polymer synthesis
著者(和文)	高橋栄治
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5422号, 授与年月日:2003年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5422号, Conferred date:2003/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

新規潜在性カチオン重合開始剤の設計と
機能性高分子合成への応用

Design of Novel Latent Cationic Initiators and
the Application to Functional Polymer Synthesis

平成14年度

東京工業大学大学院 総合理工学研究科

物質電子化学専攻 博士後期課程

高橋 栄治

目 次

第一章 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	001
参考文献	

第二章 アンモニウム塩系カチオン重合開始剤の基礎および応用研究としての多機能化 された新規アンモニウム塩の合成とその特性評価・・・・・・・・・・	009
---	-----

第一節 N-メチルアンモニウム塩の合成とその活性評価・・・・・・・・・・	009
--------------------------------------	-----

- 1-1 序論
- 1-2 N-メチルアンモニウム塩の合成
- 1-3 N-メチルアンモニウム塩による熱カチオン重合
- 1-4 使用するアミノ化合物の塩基性とアンモニウム塩の熱活性の相関
- 1-5 N-メチルアンモニウム塩による光カチオン重合
 - ・ N-メチルピリジニウム塩の光増感カチオン重合
 - ・ N-メチルオニウム塩による光ラジカル重合
- 1-6 まとめ

実験の部
参考文献

第二節 新規ピリジニウム塩の合成とその活性評価・・・・・・・・・・	031
-----------------------------------	-----

- 2-1 序論
- 2-2 ピリジニウム塩の合成
- 2-3 ピリジニウム塩による熱カチオン重合
- 2-4 ピリジニウム塩による光カチオン重合
- 2-5 まとめ

実験の部
参考文献

第三節 新規キノリニウム塩の合成とその活性評価・・・・・・・・・・	051
-----------------------------------	-----

- 3-1 序論
- 3-2 キノリニウム塩類の合成
- 3-3 キノリニウム塩による熱カチオン重合
- 3-4 キノリニウム塩による光カチオン重合
 - ・ キノリニウム塩の光増感カチオン重合
 - ・ キノリニウム塩による光ラジカル重合
- 3-5 まとめ

実験の部

参考文献

第四節 新規ベンゾチアゾリウム塩の合成とその活性評価・・・・・・・・・・063

4-1 序論

4-2 ベンゾチアゾリウム塩類の合成

4-3 ベンゾチアゾリウム塩による熱カチオン重合

4-4 ベンゾチアゾリウム塩による光カチオン重合

- ・ ベンゾチアゾリウム塩による光ラジカル重合
- ・ ベンゾチアゾリウム塩の光増感カチオン重合

4-5 まとめ

実験の部

参考文献

第五節 新規ピラジニウム塩およびアニリニウム塩の合成とその活性評価・・・・・・・・081

5-1 序論

5-2 アンモニウム塩の合成

5-3 アンモニウム塩による熱カチオン重合

5-4 アンモニウム塩による光カチオン重合

- ・ アンモニウム塩の光増感カチオン重合
- ・ アンモニウム塩による光ラジカル重合

5-5 まとめ

実験の部

参考文献

第六節 フェナシル構造を有する新規アンモニウム塩の合成とその活性評価・・・・・・・・095

6-1 序論

6-2 フェナシル構造を有するアンモニウム塩の合成

6-3 フェナシル構造を有するアンモニウム塩による光カチオン重合

- ・ フェナシル構造を有するアンモニウム塩による光ラジカル重合
- ・ フェナシル構造を有するアンモニウム塩の光増感カチオン重合

6-4 フェナシル構造を有するアンモニウム塩による熱カチオン重合

6-5 まとめ

実験の部

参考文献

第七節 チオエーテル構造を有する新規アンモニウム塩の合成とその活性評価・・・・・・110

7-1 序論

7-2 チオエーテル構造を有するアンモニウム塩の合成

7-3 チオエーテル構造を有するアンモニウム塩による熱カチオン重合

7-4 チオエーテル構造を有するアンモニウム塩による光カチオン重合

- ・ チオエーテル構造を有するアンモニウム塩による光ラジカル重合
- ・ チオエーテル構造を有するアンモニウム塩の光増感カチオン重合

7-5 まとめ

実験の部

参考文献

第八節 アンモニウム塩のパーオキサイド類による低温開始反応および硬化物特性・・・・・・129

8-1 序論

8-2 アンモニウム塩の合成

8-3 アンモニウム塩とパーオキサイド類による熱増感カチオン重合

8-4 アンモニウム塩とパーオキサイド類による光増感カチオン重合

8-5 まとめ

実験の部

参考文献

第三章 スルホニウム塩系カチオン重合開始剤の基礎および応用研究としての多機能化

された新規スルホニウム塩の合成とその特性評価・・・・・・146

第一節 新規高活性脂肪族スルホニウム塩の合成とその活性評価・・・・・・146

1-1 序論

1-2 脂肪族スルホニウム塩の合成

1-3 脂肪族スルホニウム塩による熱カチオン重合

1-4 脂肪族スルホニウム塩による光カチオン重合

- ・ 脂肪族スルホニウム塩による光ラジカル重合
- ・ 脂肪族スルホニウム塩の光増感カチオン重合
- ・ 脂肪族スルホニウム塩の光増感ラジカル重合

1-5 まとめ

実験の部

参考文献

第二節 新規芳香族スルホニウム塩の合成とその活性評価	163
2-1 序論	
2-2 芳香族スルホニウム塩の合成	
2-3 芳香族スルホニウム塩による熱カチオン重合	
2-4 芳香族スルホニウム塩による光カチオン重合	
・ 芳香族スルホニウム塩の光増感重合	
2-5 まとめ	
実験の部	
参考文献	
第三節 新規高活性ナフチル基含有スルホニウム塩の合成とその活性評価	184
3-1 序論	
3-2 ナフチル基含有スルホニウム塩の合成	
3-3 ナフチル基含有スルホニウム塩による光カチオン重合	
・ ナフチル基含有スルホニウム塩の光増感重合	
3-4 ナフチル基含有スルホニウム塩による熱カチオン重合	
3-5 まとめ	
実験の部	
参考文献	
第四章 総括	199
共通モノマー、開始剤および増感剤一覧	204
・ モノマー	
・ 開始剤	
・ 増感剤	
機器および評価方法一覧	208
・ 分析機器	
・ GC/MS	
・ DSC	
・ リアルタイム FT-IR	
・ 相対感度	
・ 動的粘弾性 (DMA)	
コンピューターシミュレーション	211
発表リスト	211

緒 言

本研究の背景

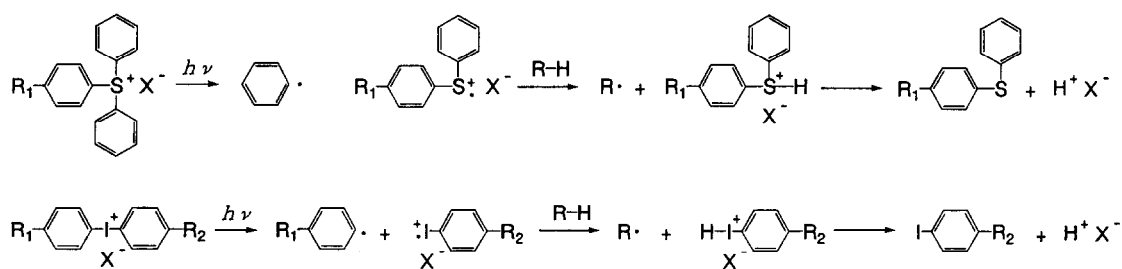
1980年代までの高度経済成長時代では、優れた製造技術のみならず種々の公害防止技術や省資源、省エネ技術が開発され、目覚ましい成果を上げてきた。しかし、90年代に入りオゾンホールや地球温暖化問題が表面化し、フロンガスの製造、使用の禁止や97年12月に開催された“気候変動に関する国際連合枠組条約締約国会議”いわゆる京都会議(COP3:The 3rd Session of the Conference of the Parties)で採択された炭酸ガスの排出規制のように、現在ではこれまでとは異なった環境に対する配慮が求められるようになってきている。また、化学物質排出把握管理促進法;PRT法(Pollutant Release and Transfer Register)や悪臭防止法など環境に対する規制強化や関心が近年増加している。このような流れの変化は産業界にも着実に浸透し始めており、例えば、企業が供給する製品は単にコストパフォーマンスを向上させるための設計や手法をベースに開発するのではなく、リサイクル可能な設計およびVOC(揮発性有機化合物)や炭酸ガス排出低減といった環境に配慮するような設計を織込むようになってきている。つまり、国民の意識や社会情勢の変化に合わせて、単なる利益優先から利益と企業イメージの向上および社会貢献へのバランスを取るように変化しつつあり、またそれが避けては通れない生き残りのための戦略になってきている。一方、産業のグローバル化が進んでいる中で、企業環境は益々厳しくなっており、これを乗り切るために生産性の向上と高付加価値製品の創生を図らなければならなくなっている。

このような社会ニーズの変化する背景の中で、光硬化システムは、高い生産性と省エネを含む環境問題を同時に解決する有力な手段として、また企業と社会の接点を広げる手段として益々重要視されており、現在でも高い成長率(数~十数%)で市場は拡大している。

この光硬化システムのベースとなっているものは、アクリル系組成物を中心とした光ラジカル硬化系である。ラジカル硬化系は30年以上の歴史の中で、数多くの素材開発と応用技術確立し適応分野を広げてきた。一方近年、脂環型エポキシ類、ビニルエーテル類、オキサセタン類等を硬化するカチオン硬化系が注目を浴びてきている。これはアクリル系組成物では発現しきれない性能の要求が出始めてきていることやアクリル系組成物は研究しつくされてきたという閉塞感がでてきているためである。一般的に言われているカチオン硬化システムの特性として例えば、

(1) 硬化時に酸素の影響がないため、表面、薄膜での硬化性に優れている。(2) 硬化収縮が小さく、幅広い基材に対して密着性が良いとともに、耐摩耗性、光沢性等の硬化物物性に優れる(3) 硬化後の残モノマー量を低く押さえることができる(4) 連鎖移動剤の使用によりT_gや架橋密度を容易にコントロールできる(5) 使用する材料の皮膚刺激性が一般に低い、(6) 組成物の低粘度化が比較的容易である、などが挙げられており、ラジカル硬化系とは異なった特徴を有している。特に、種々の基材との優れた密着性(低硬化収縮から発現される特徴の一つで、アクリル組成物の収縮率十数%から数%に低減できる)は、これまでのように基材により配合物の変更をする必要がないため、例えば印刷などに応用した場合、切り替え時のロール洗浄や廃棄物の量などを減少させ、生産性を向上させることができるなどの点が特に欧州で評価されている。使用されるモノマーはエポキシ系が主流であるが、オキセタンなどの新しいモノマーも開発され、徐々にではあるが使い勝手の良い硬化システムになりつつある。

この硬化システムの中でキーマテリアルである光カチオン重合開始剤は、主にトリアリールスルホニウム塩^{1)~3)}とジアリールヨードニウム塩^{4)~5)}の2つのタイプがあり、Crivelloらにより詳細に研究されてきた。トリアリールスルホニウム塩は光活性とセルフライフに優れ、Scheme 1に示したような光反応機構によりブレンステッド酸を生成する。一方、ジアリールヨードニウム塩はトリアリールスルホニウム塩と同様の特性を示すとともに、特に種々の増感剤で増感できることが特徴である。しかし、これらのオニウム塩は厚膜硬化や顔料系硬化(近年種々の増感剤が開発され酸化チタンのような顔料系でも光硬化できるようになってきているが、顔料系厚膜硬化はまだ実現されていない)ができないという欠点やモノマーに対する溶解性や毒性等の安全性が問題になる場合があり、製法も一般に複雑である。



Scheme 1

一方、これまでのエポキシの酸無水物やアミン類などによる熱硬化時間の短縮や無溶剤化に対応できる硬化システムとして熱カチオン硬化が注目され始めているが、このキーマテリアルである熱カチオン重合開始剤は、主にスルホニウム塩⁶⁾~⁷⁾、アンモニウム塩⁸⁾~¹⁰⁾、ホスホニウム塩¹¹⁾~¹²⁾などがあり、遠藤等により研究されてきた。これらのオニウム塩はカルボカチオンを解離しやすいベンジル基を有するものをベースにしたものが多く、合成の簡便さや置換基により熱活性をコントロールできるという特徴をもっている。しかし、実用性レベルでの熱活性を有する開始剤はまだ限定的なものに止まっており、また光開始剤に応用した場合はアリールスルホニウム塩やヨードニウム塩に比較しかなり低く、毒性等の安全性が不明なものが多い。

エポキシの光カチオン硬化システムは種々の特徴をもっているが、塩基性化合物や水分による硬化阻害やアクリルのラジカル硬化系に比較し硬化速度が遅いという欠点がある。従って、具体的な使用に当たっては、光カチオン硬化系における硬化性（速度と湿度の影響）の改善と光ラジカル硬化系における酸素阻害や密着性の解決を図るために、それらのハイブリッドが検討されることが多い。しかし、これらに用いる光開始剤は両方の機能を有するものが研究開発されていないため、2種の開始剤を併用する必要がある、組成物に占める開始剤の割合が高まることによるコストアップや硬化物物性の低下等が懸念されている。

これからの化学産業においては、生産性の向上および高付加価値製品の創出と環境問題の解決を同時に成し遂げなければならない。カチオン硬化システムは、このような状況に応えうるシステムと確信できるが、キーマテリアルである開始剤はまだ発展段階であり、今後の研究開発においては、高活性を維持しながら単機能から多機能へ、また安全性の高いものへと社会ユーズにあったものにシフトしなければならない。

潜在性開始剤

潜在性開始剤とは、通常使用される条件下では開始剤活性を示さず、特定の外部刺激（例えば、熱、可視光線、紫外線、電子線など）を与えたときに初めて活性を示すような開始剤の総称である。これとは逆に通常の条件下（常温、常圧）で開始剤活性を示すものを顕在性開始剤と呼んでいる。潜在性開始剤が多く使用されている用途としては塗料、インキ、接着剤などがあり、硬化剤として使用されている。この潜在性開始剤の利点としては、使用者が開始剤活性の発現をコン

トロールできるため取り扱いが便利であることやシェルフライフが長いこと、および使い残しがほとんどないことから廃棄物量が少ないことなどが挙げられる。

開発されている熱潜在性開始剤としては、エポキシの硬化剤用としてイミダゾール誘導体など、アクリルなどの不飽和化合物の硬化剤としてパーオキサイドなどがある。しかし、何れも硬化開始温度とシェルフライフのバランスが問題になっており、低温活性と潜在性を両立させた硬化用開始剤の開発は永遠のテーマとなっている。

熱潜在性カチオン重合開始剤としてはベンジルスルホニウム塩^{6) ~7)} などがあり、用途としてはまだ多くはないが接着剤や封止剤などに使用されており、特にLED (Light Emitting Diode : 発光ダイオード) の封止などで注目を浴びている。但し、良好な潜在性と高い活性を両立した開始剤はまだ開発されていない。

一方、光硬化開始剤は熱硬化開始剤と活性発現のメカニズムがことなるため、潜在性を示すものが一般的になっている。光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン系、ベンジルケタール系、アセトフェノン系、アシルフォスフィン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系などがある。光カチオン重合開始剤としてはトリアリールスルホニウム塩^{1) ~3)} やジアリールヨードニウム塩^{4) ~5)} などがある。塗料や接着剤、フレキシインキなどが用途であり、主に日米では飲料缶のコーティング剤に、欧州ではフレキシ印刷用のインキに使用されている。

潜在性カチオン重合開始剤の分子設計

硬化剤としての潜在性重合開始剤に要求される特性は用途により千差万別であるが、一般的な例を Figure 1 に示した。重合開始剤はその機能をモノマーの重合（組成物としては硬化）に置いているため、高い触媒活性を有していることは勿論のこと、モノマーとの相溶性や潜在性（シェルフライフ）が確保されていなければならない。硬化前後の臭気が低いことも実用上重要なファクターである。また、最近の環境重視の流れから触媒の安全性が特に注目を浴びようになってきている。触媒そのものの安全性（変異原生、LD₅₀、皮膚刺激性、・・・）が高いことは勿論のこと、化審法取得の際に一般物（低毒性のため取り扱いに制限がない化合物）としての扱いを得るためには、生分解性試験後の安全性（変異原生、亜急性経口毒性、魚体濃縮性）が高いことも要求される。一方、実際の使用に当たっては、開始剤の分解物（光開始剤ならば光分解物、熱開

始剤ならば熱分解物)の安全が確保できないと特に食品関係には使用が困難となる。このように重合開始剤の実使用に当たっては種々の特性を有し、各分野での特有のバリアーをクリアしなければならない。従って、重合開始剤の構造と活性の相関をほぼ完全に把握し、自由に設計および合成できるようにしておくことは開始剤開発のスケジュールの中ではできるだけ早い段階で成し遂げられなくてはならないものであり、これをベースに実用性のある特性を開始剤に付加していくことになる。

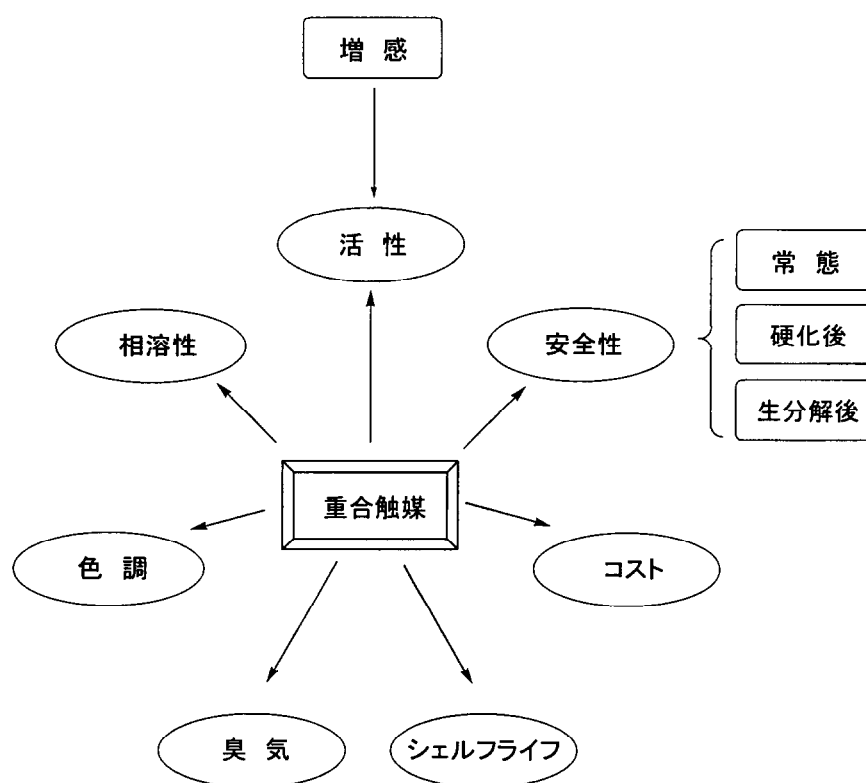


Figure 1

一般に、アリールジアゾニウム塩¹³⁾、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などのハロニウム塩、アンモニウム塩^{8) ~ 10)}、ホスホニウム塩^{11) ~ 12)}、オキシニウム塩¹⁴⁾、鉄-アレン錯体^{15) ~ 16)}、芳香族シラノール・アルミニウム錯体¹⁷⁾などを潜在性カチオン重合開始剤として挙げることができるが、実用化されているものの多くはスルホニウム塩とヨードニウム塩などのオニウム塩である。オニウム塩はカチオン部分とアニオン部分（対アニオン）からなっており、カチオン部分は、一般に光や熱等の外部刺激によりプロトンのような重合開始種を生成する部分であり、

見方を変えれば開始種を安定なカチオンの形に変換している部分とも言える。このカチオン部分は、触媒の感光波長や量子収率、増感、熱分解温度、安定性（触媒自身の安定性とモノマーなどと組合せたときのシェルフライフ）、安全性（毒性）、モノマーに対する相溶性や硬化性、硬化後の臭気や着色等に拘るため、その設計においては重要な部分を占めることになる。一方、対アニオンはモノマーの重合速度やポリマーの連鎖移動等に影響を与える。対アニオンは、求核性を小さくするため MX_n^- （ M : B、P、As、Sb など、 X : ハロゲン、 n : 整数）等のハロゲン化合物が検討され、重合特性（求核性）や安定性等の問題からフッ素化合物が使用されている。モノマーの重合速度は、求核性が小さくなるにつれて、 $BF_4 < PF_6 < AsF_6 < SbF_6 < B(C_6F_5)_4$ の順に速くなることが知られている。簡単に言うと対イオンの分子径が大きいものほど、重合性が良くなりモノマーに対する相溶性もよくなる。例えば、対イオンとしてテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート： $B(C_6F_5)_4$ をもつジアリールヨードニウム塩は、エポキシシリコーンのように極性の低いモノマーにも溶解し、低濃度でも硬化性が優れているという報告^{18) ~ 19)} がある。その他、対イオンは開始剤の安定性や組成物にした場合のシェルフライフ、安全性、硬化後の着色等に影響を与えているため、その選択が重要なポイントになっている。

本論文の内容

本研究では、幅広いオニウム塩系カチオン重合開始剤を合成し、その構造活性相関を検討することにより、社会のニーズに応えうる産業上有用なカチオン重合開始剤を創出することまたはそれらに欠くことのできない基本的な知見を得ること主目的とした。従って、一つの開始剤をより深く詳細に検討するというスタイルではなく、できるだけ多くの開始剤を設計、合成し、それぞれの機能を見出すということに主眼を置いた広く浅くの研究スタイルとした。

オニウム塩の選定に当たっては、構造の多様性や容易かつ安価に合成できることなど、種々の条件を満たすことのできるアンモニウム塩とスルホニウム塩を選択した。

第二章では第一節から第七節において、それぞれ特徴のあるアンモニウム塩を合成し、その特性について述べた。第八節ではアンモニウム塩の応用範囲を広げることが可能になる添加剤について述べた。即ち、

第一節では新規 *N*-メチルアンモニウム塩の合成とその熱および光活性について、アンモニウ

ム塩の基礎的検討を行った。

第二節では低温硬化性に優れた新規ピリジニウム塩の合成を行い、アンモニウム塩の高活性化について述べた。

第三節ではピリジニウム塩以外のアンモニウム塩の検討としてキノリニウム塩類を選択し、その構造と活性について述べた。

第四節では熱活性と光活性を同時に発現するためのアンモニウム塩の設計としてベンゾチアゾリウム塩を選択し、その構造と活性について述べた。

第五節ではその他の新規アンモニウム塩としてピラジニウム塩およびアニリニウム塩の合成とその熱および光活性について述べた。

第六節では高い光活性を有するアンモニウム塩の設計としてフェナシル構造を有するアンモニウム塩を合成し、その光活性について述べた。

第七節ではこれまでとは異なった開始反応スタイルを取り、高い熱活性と光活性を有するアンモニウム塩の合成としてチオエーテル構造を有するアンモニウム塩について述べた。

第八節ではアンモニウム塩の重合開始反応をコントロールするための検討として、過酸化物類併用時のアンモニウム塩の熱重合開始特性について述べた。

第三章では第一節から第三節において、それぞれ特徴のある脂肪族や芳香族スルホニウム塩を合成し、その特性について述べた。即ち、

第一節では低温硬化性に優れた新規脂肪族スルホニウム塩の合成を行い、スルホニウム塩の高活性化について述べた。

第二節では熱活性とシェルフライフのバランスおよび光活性に優れた芳香族スルホニウム塩の設計として、フェニル基とアルキル基を有するスルホニウム塩を合成し、その特性について述べた。

第三節では高い光活性を有する芳香族スルホニウム塩として、ナフチル基とアルキル基を有するスルホニウム塩を合成し、その特性について述べた。

第四章では第二章と第三章を総括し、今後の展望について述べた。

参考文献

- (1) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 977 (1979)
- (2) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1059 (1979)
- (3) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2677 (1980)
- (4) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules*, **10**, 1307 (1977)
- (5) J-H. He, V. S. Mendoza, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **34**, 2809 (1996)
- (6) H. Uno and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **26**, 453 (1988)
- (7) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1675 (1991)
- (8) S.-B. Lee; T. Takata; T. Endo, *Chem. Lett.*, 1861 (1989)
- (9) S.-B. Lee; T. Takata; T. Endo, *Macromolecules*, **23**, 431 (1990)
- (10) S.-B. Lee; K.-W. Lee; T. Takata; T. Endo, *Chem. Lett.*, 983 (1996)
- (11) K. Takuma, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules*, **26**, 862 (1993)
- (12) Idesian I., Abu-Abdoun, Aale-Ali, *Eur. Polym. J.*, **28**, 73 (1992)
- (13) S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 387 (1974)
- (14) D. E. Fremgen, S. P. Pappas, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **9**, 729 (1996)
- (15) F. Lohse, H. Zweifel, *Adv. Polymer Sci.*, **78**, 62 (1986)
- (16) K. Meier, H. Zweifel, *J. Radiat. Curing*, **13**, 26 (1986)
- (17) S. Hayase, T. Ito, S. Suzuki, M. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2185 (1981)
- (18) F. Castellanos, J. P. Fouassier, C. Priou, J. Cavezzan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 705 (1996)
- (19) C. Priou, A. Soldat, J. Cavezzan, F. Castellanos, J. P. Fouassier, *J. Coat. Technol.*, **67**, 71 (1995)

第二章 アンモニウム塩系カチオン重合開始剤の基礎および応用研究としての多機能化された新規アンモニウム塩の合成とその特性評価

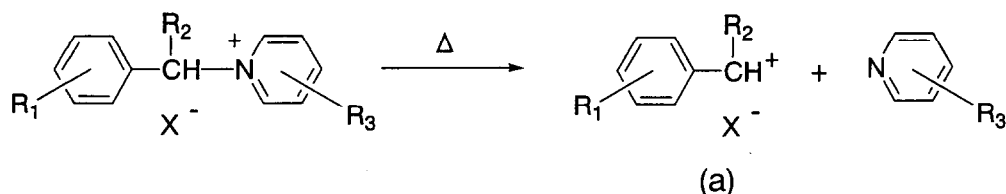
第一節 *N*-メチルアンモニウム塩の合成とその活性評価

1-1 序論

アンモニウム塩系熱潜在性カチオン重合開始剤の研究は主に遠藤らにより行われており、ピリジニウム塩^{1)~3)}やアニリニウム塩⁴⁾などが報告されている。この報告によるとピリジニウム塩のカチオン重合開始温度を低下させる（以後、熱カチオン重合開始剤の低温重合開始化およびモノマーの硬化物物性の向上化を「高活性化」と定義する）ためには、脱離するカルボカチオン (a) の安定性が高いことが条件⁴⁾であることが明らかにされている (Scheme 2-1-1)。従って、脱離する成分としてベンジル基などを有するようなピリジニウム塩が熱カチオン重合開始剤として最適であるとしている。一方、ピリジン環にベンゾイル基が置換されたピリジニウム塩^{5)~6)}、*N*-アルコキシピリジニウム塩やキノリニウム塩^{7)~8)} および *N*-フェナシルピリジニウム塩⁹⁾ などのアンモニウム塩が光カチオン重合開始として機能することが報告されている。

しかし、これまでにアンモニウム塩をカチオン重合開始剤として機能させる報告例は少ないため、系統的な構造と熱および光活性の相関を論じるまでには至っていない。従って、種々のアンモニウム塩の構造と活性相関の研究は、今後のカチオン硬化システムの発展においても重要と考えられる。

本節では基本的なアンモニウム塩の特性や機能の把握として、最もシンプルなアンモニウム塩として含窒素ヘテロ環化合物を *N*-メチル化したアンモニウム塩を合成し、その熱および光活性について主にエポキシモノマーを用いて検討を行った。

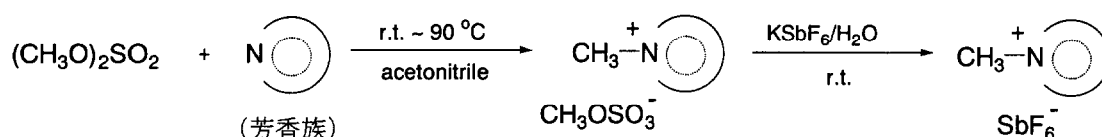


Scheme 2-1-1

1-2 *N*-メチルアンモニウム塩の合成

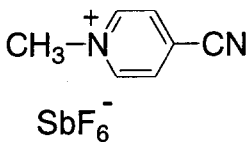
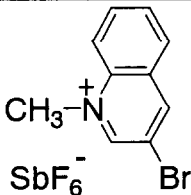
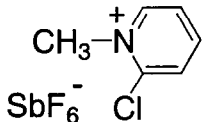
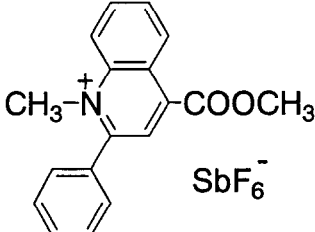
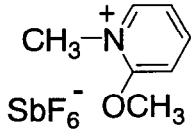
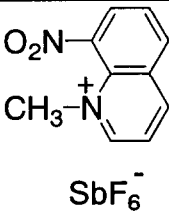
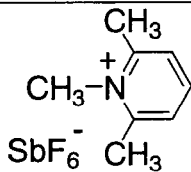
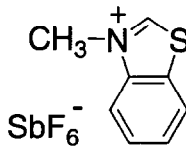
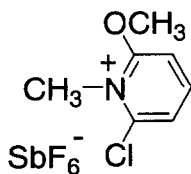
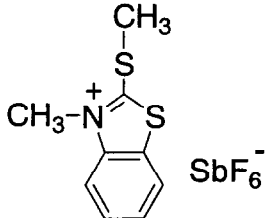
N-ベンジルピリジニウム塩によるエポキシモノマーの重合では、ピリジン環にシアノ基のような電子吸引性基を導入したものは、無置換体や電子供与性基が導入されたものよりも低温で重合を開始することが報告されている¹⁰⁾。本節では、この報告を参考に電子吸引性置換基であるニトロ基、シアノ基、およびクロル基のようなハロゲン原子を導入したピリジニウム塩、キノリニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩を合成した (Scheme 2-1-2)。含窒素ヘテロ環化合物の *N*-メチル化剤としてはジメチル硫酸を用いた。ジメチル硫酸は、毒性等の問題はあるものの工業的には広く使用され安価であるとともに、メチル化剤としては他のハロゲン化メチルや *p*-トルエンスルホン酸メチルのようなスルホン酸メチルよりも反応性が高いため、低温短時間で *N*-メチル化できる。更に経験的ではあるが、 SbF_6^- や PF_6^- のような非求核性アニオンとの塩交換反応がハロゲンアニオンよりも起こりやすく定量的に進行しやすいという利点がある。

含窒素ヘテロ環化合物とジメチル硫酸の反応および引き続きの塩交換は、おおむね良好な収率で進行し、対応する *N*-メチルアンモニウム塩を得ることができた。**3a** の収率が極端に低いのは、アニオン交換した *N*-メチルアンモニウム塩の水への溶解性が高く、回収率が低下したためである。¹H-NMR、IR、元素分析により、*N*-メチルアンモニウム塩の構造を確認した。



Scheme 2-1-2

本節で合成したアンモニウム塩の構造

No.	構 造	No.	構 造
1a		2a	
1b		2b	
1c		2c	
1d		3a	
1e		3b	

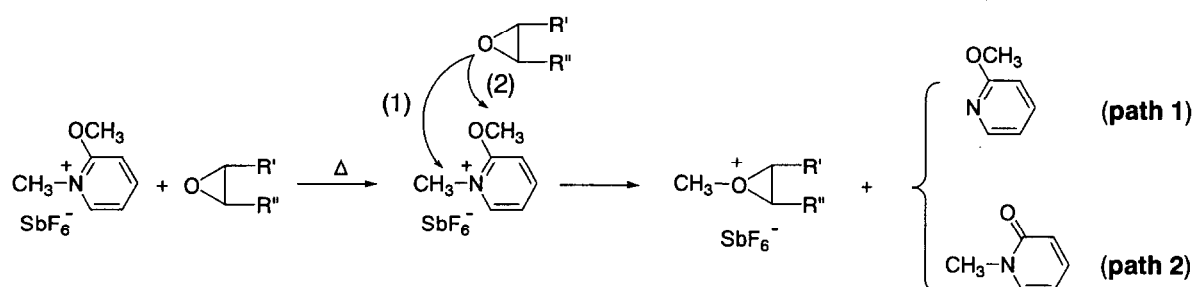
1-3 N-メチルアンモニウム塩による熱カチオン重合

合成したN-メチルアンモニウム塩を脂環型エポキシモノマー（UVR-6110：構造はP-204 参照）のエポキシ基に対して0.5 モル%添加した混合物のDSC測定を行い、結果をTable 2-1-1（P-24 参照）に示した。2c はモノマーに対する溶解性が著しく低かったため、評価対象から除外した。DSC測定において、発熱ピークの温度が低い程N-メチルアンモニウム塩がより低温でカチオン重合を開始したことを示す。一方、 ΔH はモノマーの反応率の目安となり、 ΔH の値が大きい程反応率が高いことを示す。各種N-メチルピリジニウム塩を用いた場合のDSC

ピーク温度の順番は $1e < 1a$, $1c < 1d$ となり、ピリジン環に電子吸引性の大きい置換基を有するもの程、また *p*-置換よりも *o*-置換を有するものの方が低温で重合を開始する傾向が認められた。これは、これまで報告されている結果¹⁰⁾と同様に、ピリジン誘導体の塩基性と立体因子により熱活性が影響を受けることを示してる。

N-メチルアンモニウム塩によるエポキシモノマーのカチオン重合の開始機構を、**1c** の例で Scheme 2-1-3 に示した。通常のアモニウム塩では **path 1** のように開始反応が進行する。しかし、電子供与性のメトキシ基を有する **1c** が電子吸引性基のシアノ基を有する **1a** とほぼ同程度、クロロ基を有する **1b** よりも高い熱活性を示したことから、**path 2** のような反応が進行していることが予想される。

本節で合成した *N*-メチルアンモニウム塩 **1a** は、エポキシモノマーを硬化させるのに *N*-ベンジルピリジニウム塩 **4a** よりも高い温度を必要とした。メチルカチオンの安定性がベンジルカチオンよりも劣り（活性化エネルギーが高い）、脱離が起こりにくいためであるが、*N*-メチルベンゾチアゾリウム塩 **3a** は **4a** とほぼ同じ温度で重合を開始した。おそらくベンゾチアゾールの塩基性が低いため（Figure 2-1-2、P-26 参照）と考えられる。



Scheme 2-1-3

1-4 使用するアミノ化合物の塩基性とアンモニウム塩の熱活性の相関

ピリジニウム塩によるエポキシモノマーの重合では、ピリジン環にシアノ基のような電子吸引性基を導入したものは、無置換体や電子供与性基が導入されたものよりも低温で重合を開始する。これは、ピリジンの塩基性が低いものは低温開始、高いものは高温開始になることを意味し、ピリジニウム塩以外のアンモニウム塩でも同様に当てはまる一般的なことであると考えられる。従って、アンモニウム塩の熱活性を向上させるためには、立体的因子の他に使用するアミノ化合物

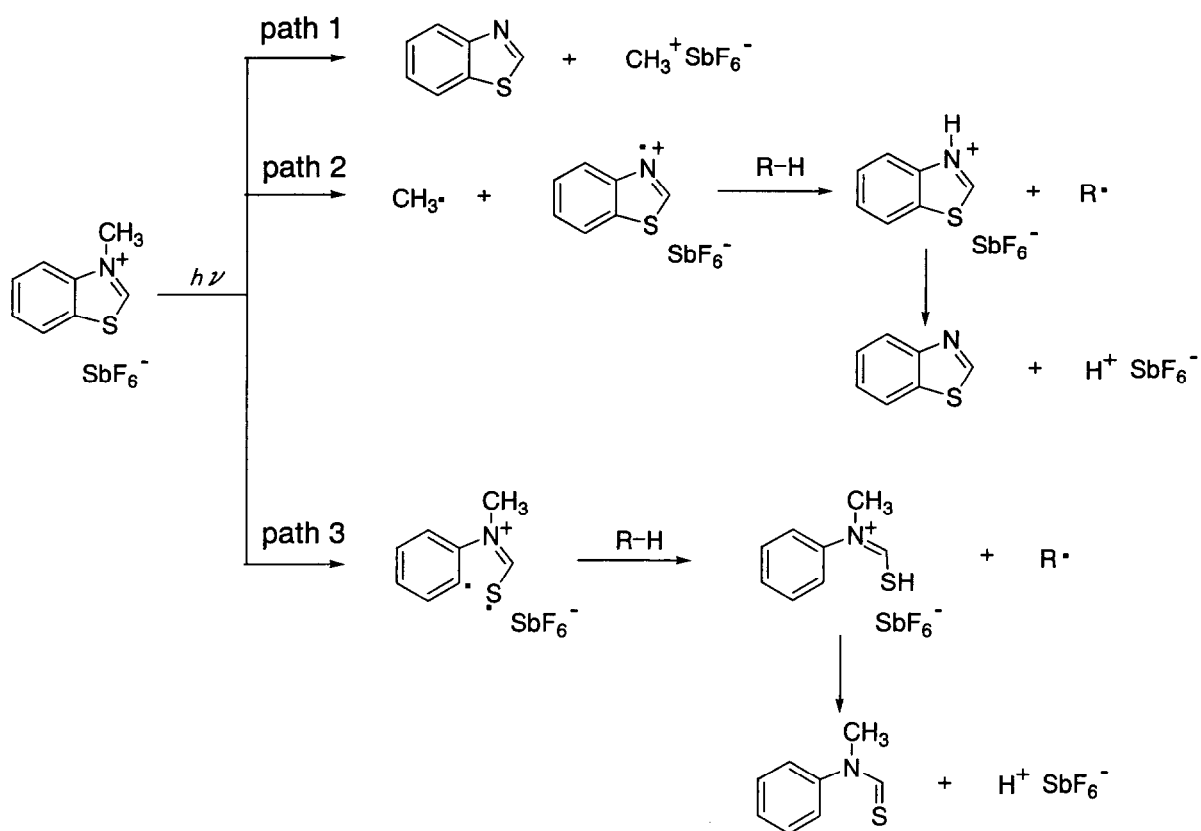
の塩基性を下げることが必要であり、それにはアミノ化合物の pK_a が目安になる。つまり、高活性のアンモニウム塩を分子設計する場合には、使用するアミノ化合物の塩基性を調べ、低塩基性のものを選択することが近道である。しかし、活性以外の例えば毒性、光活性、モノマーとの相溶性などの開始剤特性も考慮しアミノ化合物を選択した場合、所望するアミノ化合物の塩基性データがないことも多いと思われる。そこで、アミノ化合物の塩基性を測定することなく、簡単にアミノ化合物の塩基性やそこから合成されたアンモニウム塩の熱活性を推測できる手法の検討を行った。アミノ化合物の塩基性をMOPAC等で計算することはできないため、それに代わるパラメーターとして、計算で出したアミノ化合物の窒素原子上の電子の偏りを用いることとした。Figure 2-1-1 (P-25 参照) にはMOPACで計算したアミノ化合物の窒素原子の部分電荷 (partial charge of nitrogen atom) の数値と塩基性データの相関を取ったものを示した。両者にはかなり良い相関が見られ、化合物の pK_a を窒素原子の部分電荷値として扱ってもほとんど問題ないことがわかった。次に、一節で合成したN-メチルアンモニウム塩の熱活性 (DSCのピークトップ温度) と部分電荷値の相関を検討 (Figure 2-1-2、P-26 参照) した。その結果、アンモニウム塩の熱活性と部分電荷値にはある程度の相関が見られ、計算で出した窒素原子上の部分電荷値が開始剤活性の目安になることがわかった。但し、1c に関しては相関から外れており、その要因は現時点ではっきりしていないが、開始反応機構が他の開始剤と異なることに起因しているものと思われる。

1-5 N-メチルアンモニウム塩による光カチオン重合

上記でも触れたが、N-フェナシルピリジニウム塩⁹⁾、N-アルコキシピリジニウム塩^{7)~8)}、N-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウム塩^{5)~6)} はエポキシモノマーの光カチオン重合開始剤として作用することが報告されている。しかし、これらのピリジニウム塩の問題点は、重合開始時に生成するピリジン誘導体の塩基性が高いため、重合生長末端と反応して重合を停止させやすく、光カチオン重合開始剤としての性能が必ずしも高くないというところにある。ここではアンモニウム塩の基礎的な知見を得るべく、この節で合成したアンモニウム塩の光活性のの評価を行った。本節のN-メチルアンモニウム塩は、電子吸引性のシアノ基、ハロゲン基を導入することにより、生成するアミノ化合物の求核性を抑制するとともに、幅広い光吸収領域を示すことが

期待できるキノリンやベンゾチアゾールといった含窒素ヘテロ環を有しているため、どのような光活性が発現されるか興味深い。

UVR-6110のエポキシ基に対して0.5モル%の*N*-メチルアンモニウム塩を添加した混合物のUV照射による光カチオン重合挙動を温度(25±1℃)および湿度(30±2%)一定条件下でリアルタイムFT-IRにより追跡した(Figure 2-1-3, P-27 参照)。光開始反応は Scheme 2-1-4 (path 1)または Scheme 2-1-4 (path 2)のように進行するものと考えられるが、生成するカチオン種またはラジカル種の安定性に起因して、*N*-メチルピリジニウム 1a~1e ではいずれも*N*-ベンジルピリジニウム塩 4a よりも低い活性であった。しかし、吸収波長が長いキノリン環やベンゾチアゾール環(ピリジニウム塩の吸収は310 nm付近までであったが、ベンゾチアゾリウム塩では330 nm以上の吸収を示した)を有する*N*-メチルアンモニウム塩 2a、2b、3a は、*N*-メチルピリジニウム塩よりも高活性を示し、4a 同等以上の性能を示した。本節で合成した*N*-メチルアンモニウム塩の多くはシンプルな構造にもかかわらず高い光活性を示すことが判った。



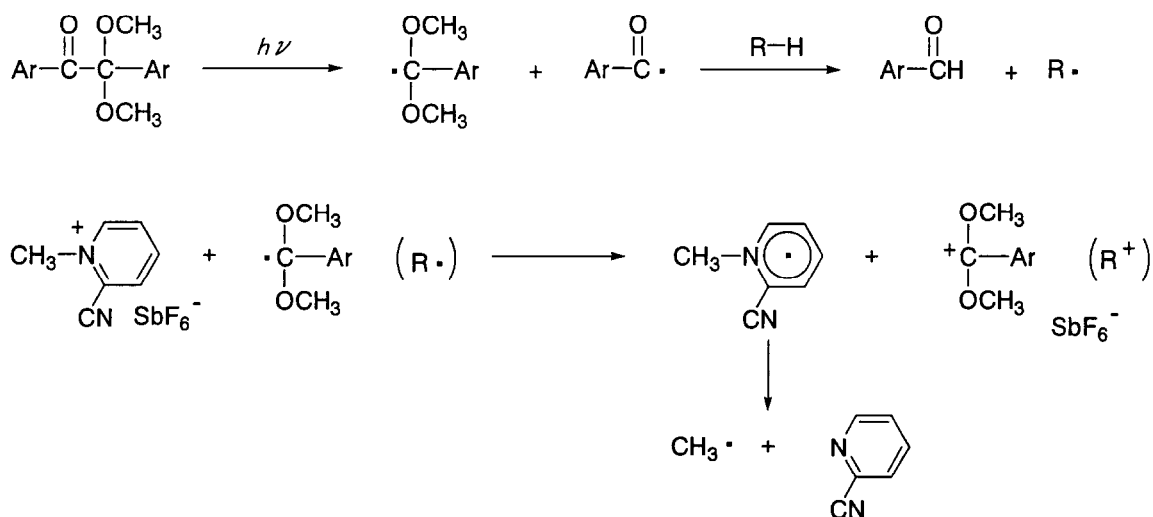
Scheme 2-1-4

・ *N*-メチルピリジニウム塩の光増感カチオン重合

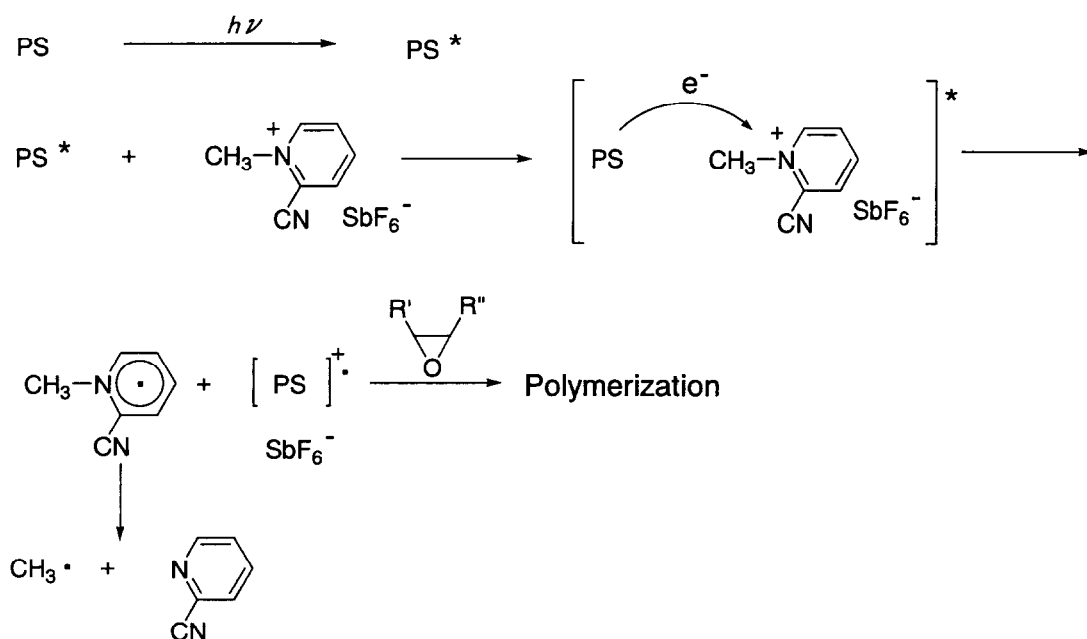
本節のアンモニウム塩のUV吸収は最大でも350 nmよりも短波長にあり、脱離するメチル基の安定性に起因して、光開始剤としての機能には限界があると考えられる。そこで、有効な増感剤の探索を種々行った結果、ベンゾフェノン（BP）などの芳香族ケトン類が有望であることを見出した。

エポキシ基に対して0.5 モル%の*N*-メチルピリジニウム塩 **1a** と、0.5 モル%の芳香族ケトン類（XT、DMTX、BP、BA、PQ、BAQ、NQ：構造はP-206 参照）を添加し、得られた混合物の、UV照射による光カチオン重合反応挙動をリアルタイムFT-IRにより追跡した（Figure 2-1-4、P-28 参照）。全ての芳香族ケトン類で増感できることが確認され、XT、DMTXが特に有効であることが判った。DMTXはその吸収波長が430 nm付近までであることから酸化チタンなどの顔料等の添加剤が入ったカチオン重合性配合物を光重合するには極めて有効なものと期待される。

一方、光ラジカル重合開始剤であるDMPAやドナー性の高いEDMAも光増感剤として有効であることを見出した。DMPAは*N*-メチルアンモニウム塩 **3a**、**2b**、**2a** の光活性をトリフェニルスルホニウム塩TPS（構造はP-205 参照）と同程度まで向上させることが可能であった（Figure 2-1-5、P-29 参照）。これらの結果から増感機構は少なくとも2種あると考えられる。即ち、光ラジカル重合開始剤で反応が加速される Scheme 2-1-5 とドナー性の高い化合物で加速される Scheme 2-1-6 の2つの増感経路である。Scheme 2-1-5 では光ラジカル重合開始剤から生成またはそこから派生したラジカルとアンモニウム塩のレドックス反応が起こり、カチオン重合の開始種が生成すると考えられる。一方、Scheme 2-1-6 では光により励起した増感剤からアンモニウム塩への電子移動が起こり、増感剤からまたはそこから派生した活性種が重合を引き起こすものと思われる。



Scheme 2-1-5



Scheme 2-1-6

増感剤を用いた光反応では、本節のアンモニウム塩のように他のアンモニウム塩よりも構造的に活性には不利な構造を有する開始剤でも、開始反応点を開始剤から増感剤へ移すことができるため、高活性化が達成しやすいことから、光硬化系には有効な手段と考えられる。

・N-メチルオニウム塩による光ラジカル重合

これまでアンモニウム塩の光ラジカル重合開始剤としての検討はほとんどなされていない。アン

モニウム塩の光反応機構を解明するためにも本節のアンモニウム塩の光ラジカル重合開始剤としての性能について検討を行った。即ち、ビスフェノールAに4当量のエチレンオキシドを付加させた化合物をアクリレート化したアクリルモノマー (M-210: 構造は P-204 参照) のアクリル基に対して 0.5 モル%の*N*-メチルアンモニウム塩を添加した混合物のUV照射による光カチオン重合挙動をリアルタイムFT-IRにより追跡(Figure 2-1-6、P-30 参照) した。*N*-メチルピリジニウム塩の活性は $1e > 1b > 1c > 1d > 1a$ の順となり、シアノ基を有する **1a** 以外は全て*N*-ベンジルピリジニウム塩 **4a** よりも光ラジカル重合開始剤としての性能が高いことが確認された。一方、キノリン環やベンゾチアゾール環を有する*N*-メチルアンモニウム塩の活性は、 $3b > 3a > 2a > 2b$ の順になり、**2b** を除いてピリジン環を有するものよりも高活性を示し、特に*N*-メチルベンゾチアゾリニウム塩が高い光活性を示すことが判った。

N-メチルアンモニウム塩は光カチオン重合と光ラジカル重合を同時に進行させることから、本系の重合 Scheme 2-1-4 (path 2)のように進行していると推測される。**1c** や **1d** の場合、生成するピリジンの塩基性が高いため、Scheme 2-1-4 (path 1)または Scheme 2-1-4 (path 2)と同様な経路でカチオン活性種は発生するものの、カチオン重合は進行しにくいと考えられる。シアノ基を有するものについては Scheme 2-1-4 (path 2)と同様な経路よりも、Scheme 2-1-4 (path 1)と同様な経路の反応が起こりやすいと推測されるが、光反応自体が起こりにくいものと考えられる。一方、**3a**、**3b** の場合、光ラジカル重合活性が高いことから Scheme 2-1-4 (path 3)のように進行することも予想されるが、現段階ではまだ不明な点が多い。

1-6 まとめ

本節では、ピリジン環、キノリン環、ベンゾチアゾール環を有する*N*-メチルアンモニウム塩が、その構造のシンプルさにもかかわらず熱および光カチオン重合開始剤として機能することを示し、増感剤を併用することでそれらの活性を著しく向上できることを明らかにした。また、光ラジカル重合開始剤として機能することも明らかにした。汎用的な光ラジカル重合開始剤である 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等で効率的に光増感できることは、添加する既存の開始剤の種類や使用量を調整することにより、カチオン重合開始剤の開始反応が制御可能な点で極めて有意義である。多様化する一方の硬化樹脂に対するニーズに対応するためには、数

多くの硬化剤を開発する必要があるが、上記の増感反応は、活性評価の検討が必要な開始剤の数を劇的に減らせる可能性をもっており、応用範囲の拡大が期待される。*N*-メチルアンモニウム塩の基本的な活性が本節で明らかになったことから、これをベースに次節以後でアンモニウム塩の重合開始剤への応用研究を論ずることにする。

実験の部

試 薬

六フッ化アンチモン酸カリウム、ジメチル硫酸、4-シアノピリジン、2-クロロピリジン、2-メトキシピリジン、2-クロロ-6-メトキシピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、3-ブロモキノリン、2-フェニル-4-メトキシカルボニルキノリン、8-ニトロキノリン、ベンゾチアゾール、2-メチルチオベンゾチアゾール、および溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

N-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (**4a**)は文献¹⁰⁾に従い合成した。

開始剤合成

N-メチル-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (**1a**)

4-シアノピリジン(10.4 g, 0.1 mol)とジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を20 mLのアセトニトリルに溶解させ、室温で2日間攪拌した後、溶液を100 mLの蒸留水に添加した。水溶液を酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化アンチモン酸カリ(27.5 g, 0.1 mol)を加え、析出した化合物を濾別し、40℃で乾燥させた後、2-ブタノンから再結晶することにより精製した。収率：36%。融点：151-153℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1643, 1514, 1466, 1176, 856, 656, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 4.41(s, 3H), 8.67(d, $J=6.0$ Hz, 2H), 9.27(d, $J=6.9$ Hz, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{F}_6\text{Sb}$: C: 23.69, H: 1.99, N: 7.89. Found: C: 23.80, H: 2.02, N: 7.89。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=277\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=4400$)。

N-メチル-2-クロロピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (**1b**)

2-クロロピリジンを使用し (**1a**) と同様な方法で合成した。収率：57%。融点：277-279℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1622, 1574, 1497, 1175, 1124, 779, 656。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 4.32(s, 3H), 8.09(t, $J=7.1$ Hz, 1H), 8.37(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.58(t, $J=8.0$ Hz, 1H), 9.16(d, $J=6.2$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_7\text{NClF}_6\text{Sb}$: C: 19.78, H: 1.94, N: 3.84. Found: C: 19.63, H: 1.89, N: 3.84。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=275\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=5700$)。

N-メチル-2-メトキシピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1c)

2-メトキシピリジンを使用し(1a)と同様な方法で合成した。収率：60%。融点：219-222℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1642, 1591, 1525, 1300, 1172, 1016, 778, 656。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 3.98(s, 3H), 4.25(s, 3H), 7.55(t, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.73(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 8.50(t, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.65(d, $J=6.0$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ONF}_6\text{Sb}$: C: 23.36, H: 2.80, N: 3.89. Found: C: 23.08, H: 2.80, N: 3.83。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=282\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=7200$)。

N-メチル-2, 6-ジメチルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1d)

2, 6-ジメチルピリジンを使用し(1a)と同様な方法で合成した。収率：67%。融点：257-260℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1643, 1593, 1499, 1181, 798, 656。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 2.79(s, 6H), 4.04(s, 3H), 7.86(d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.30(t, $J=7.8$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NF}_6\text{Sb}$: C: 26.84, H: 3.38, N: 3.91. Found: C: 26.97, H: 3.24, N: 3.95。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=274\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=7600$)。

N-メチル-2-クロロ-6-メトキシピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1e)

2-クロロ-6-メトキシピリジンとジメチル硫酸を使用し、90℃で48時間反応させた後、(1a)と同様な処理を行い合成した。収率：86%。融点：221-224℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1627, 1504, 1455, 802, 657。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 4.00(s, 3H), 4.29(s, 3H), 7.73(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 7.86(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.48(t, $J=8.3$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_7\text{H}_9\text{ONClF}_6\text{Sb}$: C: 21.32, H: 2.30, N: 3.55. Found: C: 21.00, H: 2.20, N: 3.45。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=300\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=9800$)。

N-メチル-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (2a)

3-ブロモキノリンを使用し(1a)と同様な方法で合成した。収率：87%。融点：226-228℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1578, 1522, 1377, 1222, 1134, 911, 775, 660。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 4.62(s, 3H), 8.09(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.30(t, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.39(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.50(d, $J=9.2$ Hz, 1H), 9.63(s, 1H), 9.89(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NBrF}_6\text{Sb}$: C: 26.18, H: 1.98, N: 3.05. Found: C: 26.29, H: 1.98, N: 3.08。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=334\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=5800$)。

N-メチル-2-フェニル-4-メトキシカルボニルキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (2b)

2-フェニル-4-メトキシカルボニルキノリンを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：86%。融点：164-166℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1728, 1603, 1274, 772, 661。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 4.09(s, 3H), 4.45(s, 3H), 7.73~7.81(m, 3H), 7.85(d, $J=7.6$ Hz, 2H), 8.19(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.41(t, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.44(s, 1H), 8.71~8.81(m, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NF}_6\text{Sb}$: C: 42.06, H: 3.14, N: 2.72. Found: C: 42.07, H: 3.14, N: 2.74。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=348\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=11900$)。

N-メチル-8-ニトロキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (2c)

8-ニトロキノリンを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：68%。融点：271-273℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1594, 1538, 1366, 1236, 841, 756, 659。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 4.42(s, 3H), 8.20(t, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.35~8.42(m, 1H), 8.76~8.84(m, 2H), 9.47(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 9.63(d, $J=5.5$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_6\text{Sb}$: C: 28.26, H: 2.13, N: 6.59. Found: C: 28.56, H: 2.14, N: 6.55。UV スペクトル (ethanol): エタノールに不溶

N-メチルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (3a)

ベンゾチアゾリンを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：5%。融点：141-144℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3123, 1521, 1470, 1447, 1120, 775, 660。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 4.40(s, 3H), 7.86(t, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.94(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.31(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 8.49(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 10.52(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_8\text{NSF}_6\text{Sb}$: C: 24.89, H: 2.09, N: 3.63, S: 8.31. Found: C: 25.10, H: 2.23, N: 3.64, S: 8.43。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=277\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=3600$)。

N-メチル-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (3b)

ベンゾチアゾリンを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：88%。融点：220-222℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1468, 1451, 1424, 1402, 1145, 1120, 775, 656。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 3.12(s, 3H), 4.11(s, 3H), 7.72(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.84(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.18(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.37(d, $J=8.3$

Hz, 1H)。Anal. Calcd for $C_9H_{10}NS_2F_6Sb$: C: 25.02, H: 2.33, N: 3.24, S: 14.84. Found: C: 24.88, H: 2.43, N: 3.30, S: 14.86。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{max}=306nm$ ($\epsilon_{max}=11100$)。

参考文献

- (1) S.-B. Lee; T. Takata; T. Endo, *Chem. Lett.*, 1861 (1989)
- (2) S.-B. Lee; T. Takata; T. Endo, *Macromolecules*, **23**, 431 (1990)
- (3) S.-B. Lee; K.-W. Lee; T. Takata; T. Endo, *Chem. Lett.*, 983 (1996)
- (4) S. Nakano; T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 505 (1995)
- (5) T. Kubo; T. Takata, T. Endo, *Polym. Prepr. Jpn.*, **40**, 193 (1991)
- (6) T. Takata; T. Endo, *Kobunshi*, **40**, 794 (1991)
- (7) Y. Yagci; A. Kornowski; W. Schnabel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1987 (1992)
- (8) Y. Yagci; W. Schnabel, *Macromol. Symp.*, **85**, 115 (1994)
- (9) J. V. Crivello, *U.S. Patent* 4069056 (1978)
- (10) S.-B. Lee; T. Takata; T. Endo, *Macromolecules*, **24**, 2689 (1991)

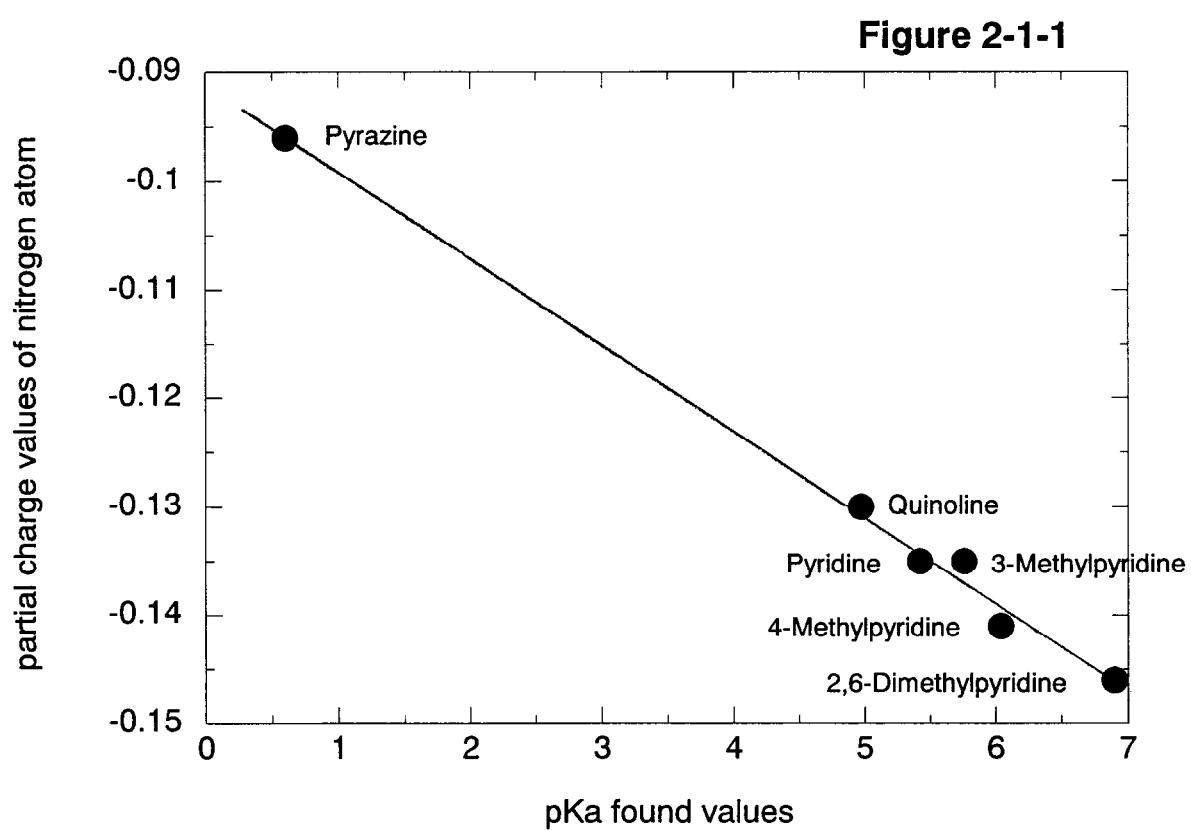
Table 2-1-1Polymerization of UVR-6110 with *N*-methyl ammonium salts ^{a)}

Run No.	<i>N</i> -methyl ammonium salt	Maximum Temp. and $\Delta H^b)$	
		Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1	1a	187	-531
2	1b	213	-596
3	1c	187	-618
4	1d	- c)	- c)
5	1e	149	-613
6	2a	179	-567
7	2b	190	-471
8	3a	149	-606
9	3b	187	-586
10	4a	146	-614

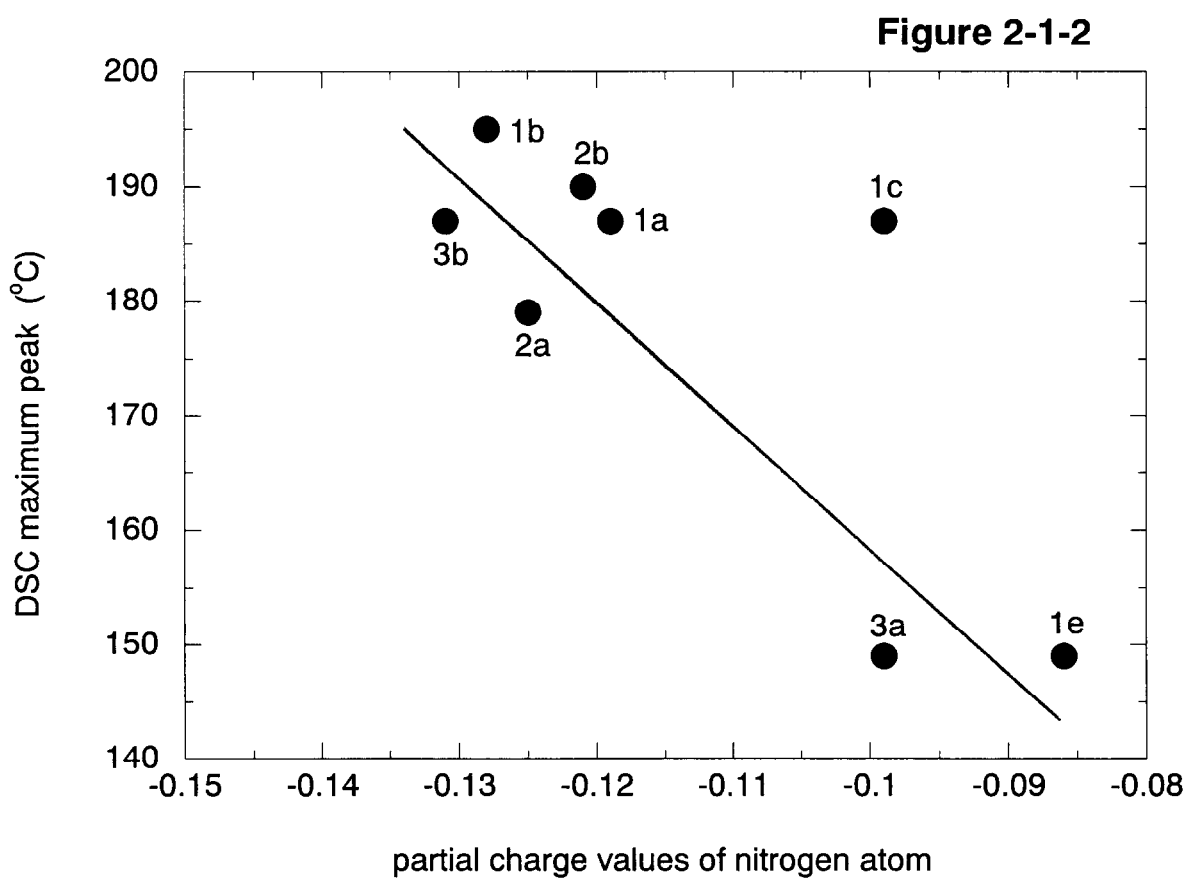
a) *N*-methyl ammonium salts(0.5 mol%),

b) Determined by DSC.

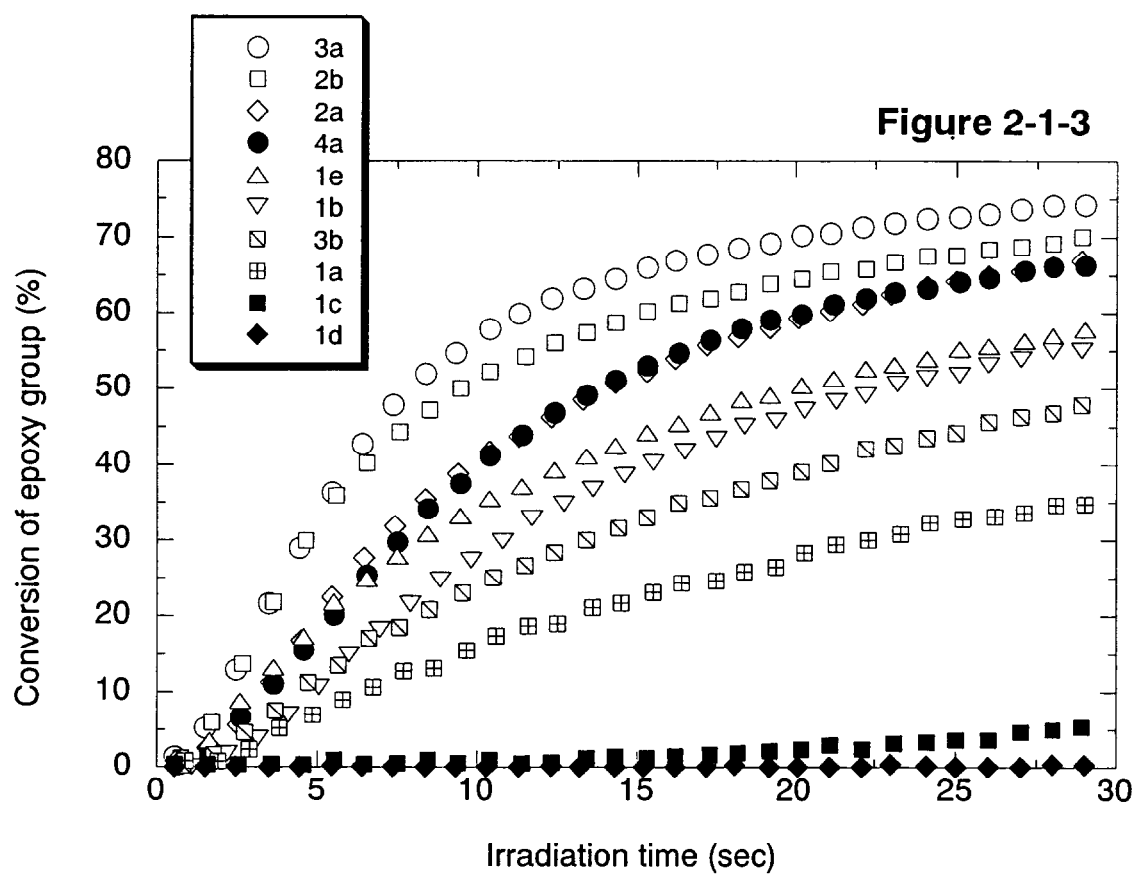
c) Not detected.



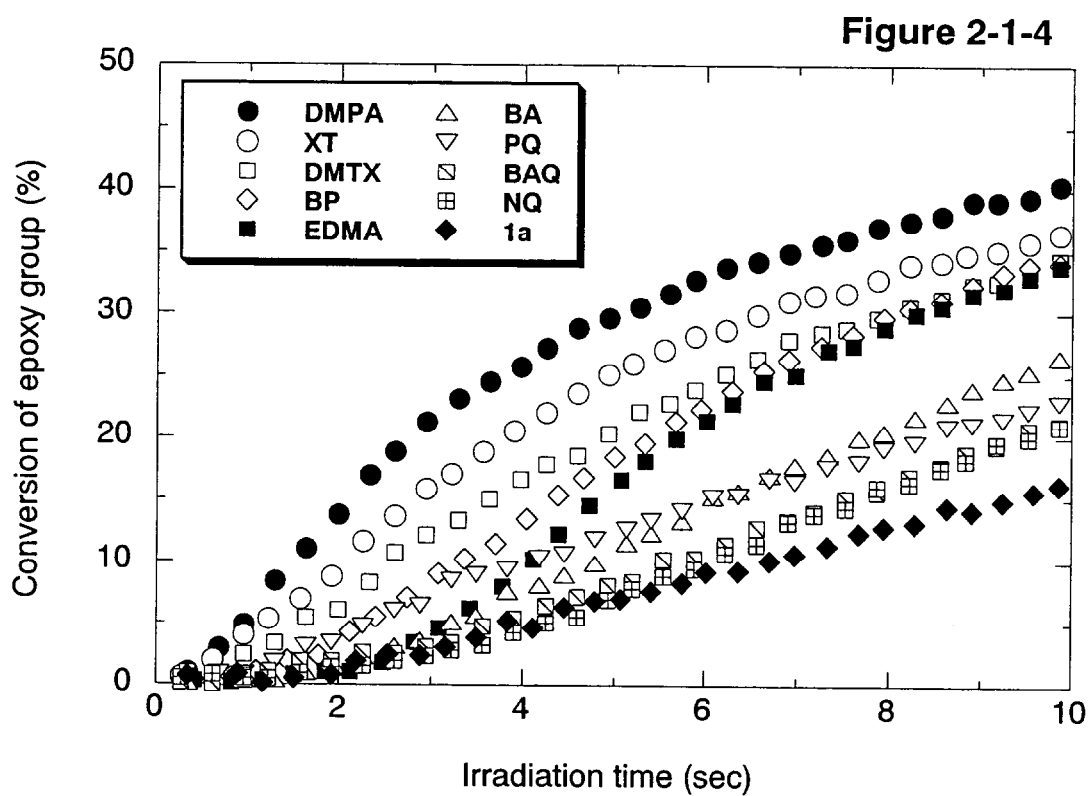
The pKa relationships of computation with found values.



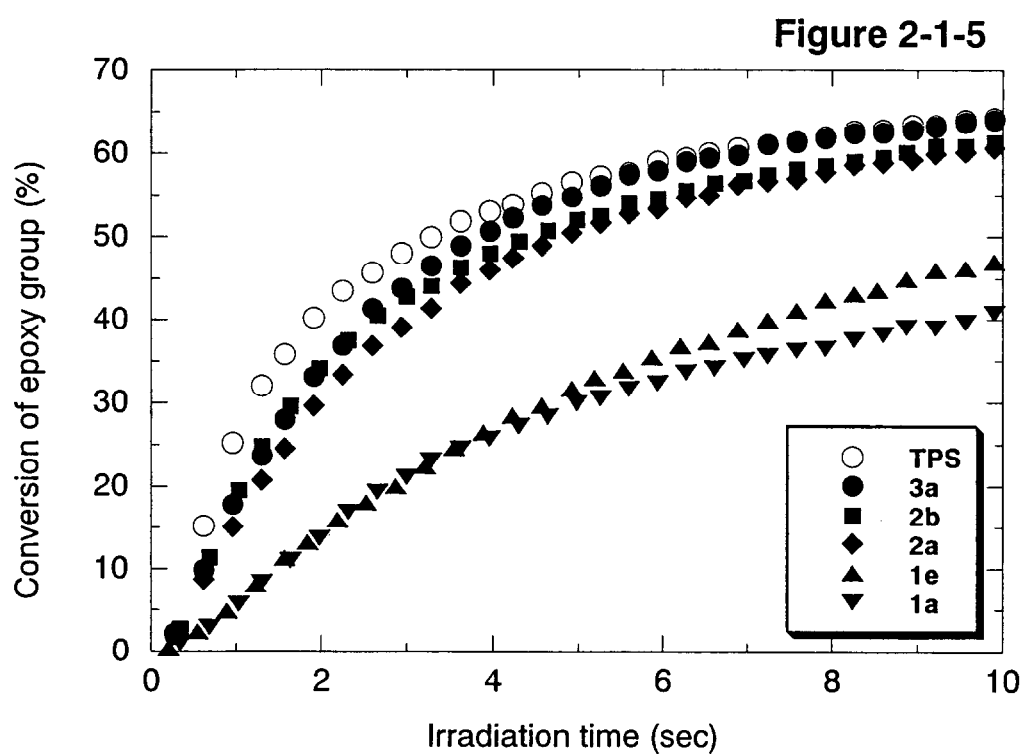
The relationships of partial charge values of nitrogen atom of amino-compound by computation with DSC maximum peak.



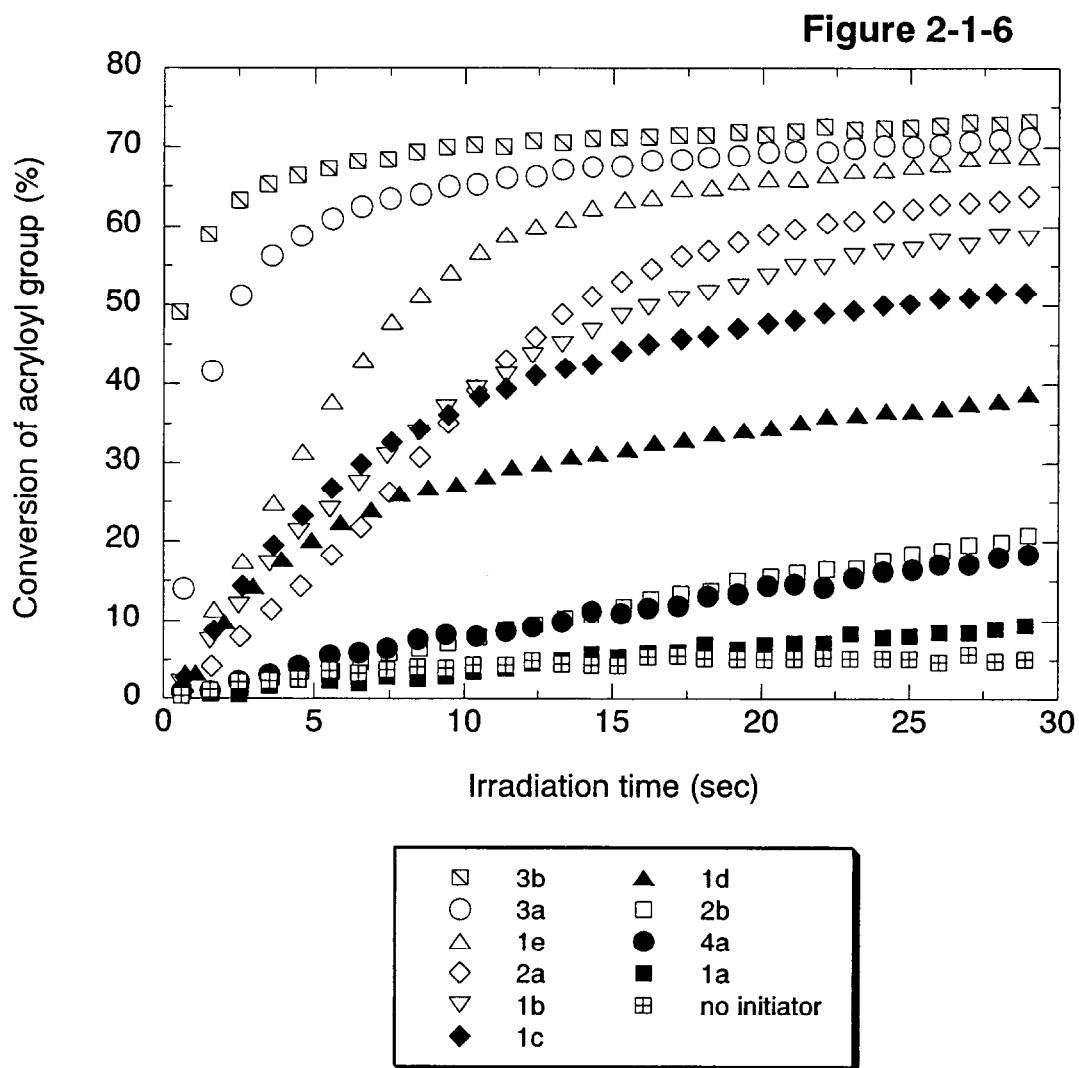
Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of N-methyl ammonium salts under light with the intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1a and 0.5 mol% of sensitizers under light with the intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of N-methyl ammonium salts and 0.5 mol% of DMPA under light with the intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion relationships of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of N-methyl ammonium salts under light with the intensity of 100 mW/cm²

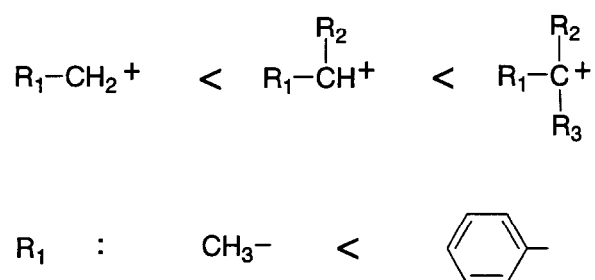
第二節 新規ピリジニウム塩の合成とその活性評価

2-1 序論

遠藤等はピリジニウム塩^{1)~3)}の熱活性を向上させるためにベンジル基を導入し、その置換基効果について論じている。それによれば脱離するベンジルカチオンの安定性を向上させるような置換基、つまりアルコキシ基のような電子供与性基を導入すると活性は向上し、ニトロ基のような電子吸引性基を導入すると活性は低下すると報告している。しかし、置換基を変えるだけではカチオン重合開始剤としての熱活性をコントロールするには不十分であり、より高活性のカチオン重合開始剤を開発するにはより安定なカルボカチオン構造をとる置換基の検討を行う必要がある。そこで本節ではベンジル基よりも脱離するカルボカチオンの安定性が期待できる α -フェニルベンジル基、シンナミル基および1-ナフチルメチル基を有するピリジニウム塩を合成し、その熱活性について検討した。

第一節でも述べたように、オニウム塩をより低温で重合を開始させるためには、脱離するカルボカチオンの安定性を高める必要がある。その安定性の発現は、下記のように二つに大きく分けて説明される。

- (1) カルボカチオン炭素の安定性は、一級<二級<三級の順でよくなる。
- (2) カチオンを非局在化させる置換基の導入で安定性は向上する。

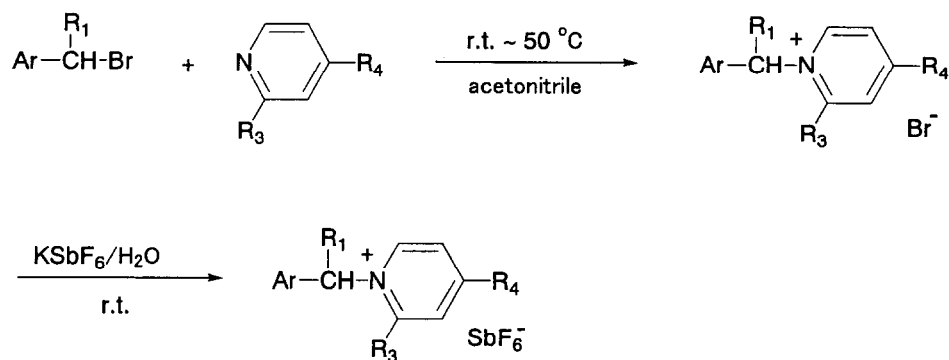


従って、基本的にこれらの組合せによりカルボカチオンの安定性は達成されることになるが、カルボカチオン炭素を三級炭素にすることは、オニウム塩の合成を困難にし、かつオニウム塩の安定性を著しく低下させ潜在性を消失させてしまうため、本研究では対象外とした。

2-2 ピリジニウム塩の合成

α -フェニルベンジル基、シンナミル基、1-ナフチルメチル基を有するピリジニウム塩の合

成に当たっては、対応するハロ化合物として α -フェニルベンジルブロマイド、シンナミルブロマイド、1-ナフチルメチルブロマイドのようなブロム化合物をピリジン化合物との反応率向上のため使用した (Scheme 2-2-1)。ブロム化合物とピリジン化合物の反応および引き続きの塩交換は、60～80%とおおむね良好な収率で進行し、対応するピリジニウム塩を得ることが出来た。¹H-NMR、IR、元素分析により、ピリジニウム塩の構造を確認した。



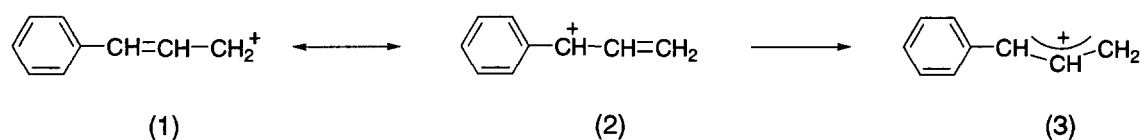
Scheme 2-2-1

本節で合成したアンモニウム塩の構造

No.	構造	No.	構造
1a		3b	
2a		3c	
3a			

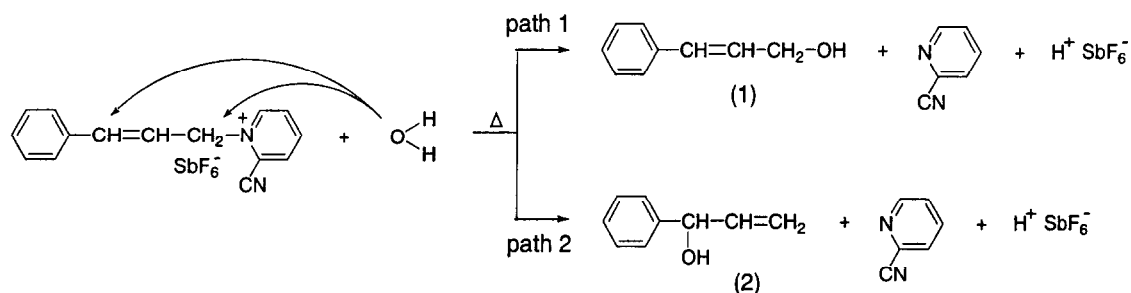
2-3 ピリジニウム塩による熱カチオン重合

エポキシモノマーとして2官能性脂環型エポキシ (UVR-6110) およびビスフェノールAジグリシジルエーテル (UVR-6410)、ビニルモノマーとして2官能性ビニルエーテル (DEVE) を使用し、各々の官能基に対して0.5モル%のピリジニウム塩 1a~4b を添加した混合物を調整、そのDSCを測定し、ピリジニウム塩の熱活性について検討した結果を Table 2-2-1 (P-43 参照) に示した。ピリジニウム塩 1a, 2a, 3a は、以前に報告されているベンジルピリジニウム塩 4a, 4b, 4c よりも低温でこれらのモノマーを重合させることが確認され、熱活性に優れた開始剤であることが明らかとなった。置換基の活性の順としては、 α -フェニルベンジル基 (1a) > シンナミル基 (3a) > 1-ナフチルメチル基 (2a) > ベンジル基 (4a) となり、生成するカルボカチオンの安定性が反映された結果となった。ここで、シンナミル基を有するピリジニウム塩が1-ナフチルメチル基やベンジル基を有するピリジニウム塩よりも活性が上回った要因としては、Scheme 2-2-2 に示したような生成するカルボカチオンの安定構造をとるためと考えられる。実際の反応点は、 S_N1 で進行するならば(1)よりも高いカルボカチオンの安定性を示す(2)の炭素の可能性が考えられ、 S_N2 のように進行するならば(1)の炭素が反応点になることが予想される。



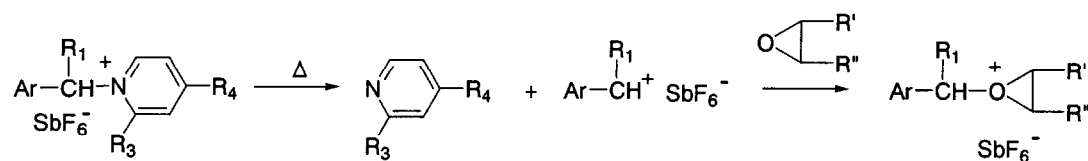
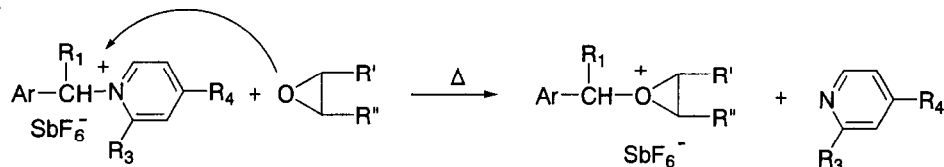
Scheme 2-2-2

そこで、シンナミル基を有するピリジニウム塩の反応点の同定を行なうべく、3a を水中で熱分解 (Scheme 2-2-3) させたものの同定を GC/MS およびガスクロマトグラフィーで行った。その結果、シンナミルアルコール (1) と α -ビニルベンジルアルコール (2) との比が 90 : 4、その他二次生成物と考えられるシンナミルアルコールと同分子量の化合物が 4、分子量 118 の化合物が 2 の割合で観測され、反応は主に path 1 (S_N2) で進行することが明らかとなった。しかし、 α -ビニルベンジルアルコールがわずかではあるが観測されたことから S_N1 でも反応が進行することが指示される結果となった。



Scheme 2-2-3

一方、ピリジン置換基と開始剤の活性の相関をシンナミルピリジニウム塩でみると、2-シアノピリジン(3a) > 2-クロロピリジン(3c) > 4-シアノピリジン(3b)の順になった。使用するピリジンの開始剤活性に与える因子としては、ピリジンの塩基性と置換基の立体的因子が考えられるが、ハロゲン原子とシアノ基の電子吸引力の差程度であれば立体因子の方が活性への影響が大きいことが明らかとなった。一方、開始剤を固定しモノマーとDSCのピーク温度の相関をみると、DEVE、UVR-6110、UVR-6410の順でピーク温度が低下し、一般に言われているモノマーのカチオン重合のしやすさと一致した。熱カチオン重合の開始機構はScheme 2-2-4に示したように、 α -フェニルベンジル基を有するものは S_N1 型で、それ以外のものは S_N2 型で進行するものと考えられるが、これについては四節で触れることにする。

 S_N1  S_N2 

Scheme 2-2-4

カチオン硬化システムを実使用する際には、硬化温度や硬化時間(速度)の他に、硬化物の特

性に留意する必要がある。Table 2-2-2 (P-44 参照) には種々の条件下で重合させたエポキシ硬化物の動的粘弾性 (DMA) の損失弾性率から算出したガラス転移温度 (T_g) の結果を示した。この場合の T_g は、モノマーの反応率に比例し、架橋密度が高いほど T_g が高くなる。シンナミルピリジニウム塩において、ピリジンに *p*-置換したもの (runs 6) は *o*-置換したもの (runs 5 と 8) よりも T_g が低下した。脱離したピリジンによる重合停止反応が、*o*-置換体よりも *p*-置換体の方で起こりやすいためと考えられる。これは DSC 測定において *p*-置換体の方が ΔH の値が小さくなる傾向を示したことからも支持される。一方、同一開始剤であっても硬化温度で T_g が変化することが認められている。開始剤の開始温度よりも高い硬化温度を使用した場合に T_g の低下が認められることから、硬化 (重合) が一気に進むため未反応のエポキシ基が残存する割合が高くなり、架橋密度が低下するためと考えられる。

2-4 ピリジニウム塩による光カチオン重合

前節では、単純な構造のアモニウム塩にもかかわらず光活性が確認された。本節で合成したピリジニウム塩についてもどのような光活性が発現されるか検討した。Figure 2-2-1 (P-46 参照) に示したリアルタイム FT-IR による検討結果 (温度: 25℃、湿度: 26%) から明らかなように、本節で合成したピリジニウム塩は光開始剤として機能し、エポキシモノマーを光カチオン重合することがわかった。 α -フェニルベンジル基を有する 1a は、重合初期において高い効率でエポキシモノマーを光重合させたが、重合が進むにつれて反応速度が低下した。生成した *p*-置換ピリジンによる停止反応が起こりやすいためと思われる。一方、シンナミルピリジニウム塩の光活性は 3a > 3c > 3b の順になり、熱活性の順と同じになった。これは高い光活性と熱活性を同時に発現させる分子設計が可能であることを示唆するとともに、これまでの開始剤 (*N*-フェナシルピリジニウム塩や *N*-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウム塩) のようにカルボニル基を持たないピリジニウム塩でも十分に光活性を発現させることが可能であることを示唆するものである。

光反応において照度は重要なファクターである。特に光カチオン硬化系では光硬化性に対する照度のファクターは大きいと言われている。Figure 2-2-2 (P-47 参照) に 3a を使用したときの照度と光重合速度の関係を示した。照度の増加とともにモノマーの重合速度は増加し、照度と重合開始種の発生量とは比例関係にあることがわかった。

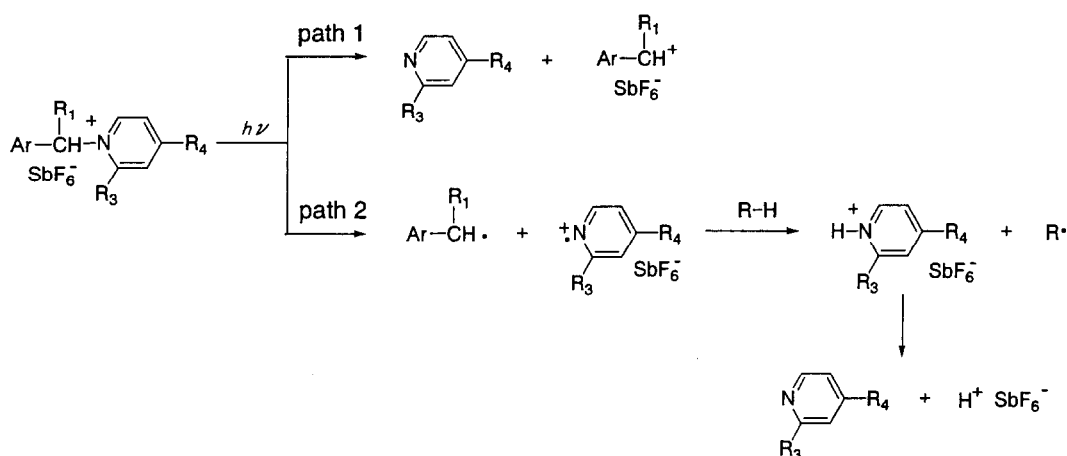
Figure 2-2-3 (P-48 参照) に各ピリジニウム塩によるアクリルモノマー (M-210) の光ラジカル重合結果を示した。本節のピリジニウム塩は第一節のアンモニウム塩同様、エポキシの光カチオン重合のみならず、アクリルモノマーを光ラジカル重合することが明らかとなった。光カチオン重合の開始機構は第二節のものと同様に Scheme 2-2-5 に示したように 2 つのタイプが考えられる。どちらのタイプが優先的に進行するかはピリジニウム塩の特性に由来することから、ピリジニウム塩の光活性の結果が光カチオン重合 (Figure 2-2-1) と光ラジカル重合 (Figure 2-2-3) では一致しなかったものと考えられる。例えば、1a の光カチオン重合活性は高いが光ラジカル重合活性はそれと比較して高くはない。このことから推測すると 1a の光開始反応は Scheme 2-2-5 の path 1 および path 2 が同時に起こるものの path 1 が主な経路と考えるのが妥当と思われる。このように考察すると 2a、3b および 3c は path 2、3a は path 1 が主な経路と考えられる。

・タイプ I (path 1) :

- ① 光により直接カルボカチオンが生成 (4) する。

・タイプ II (path 2) :

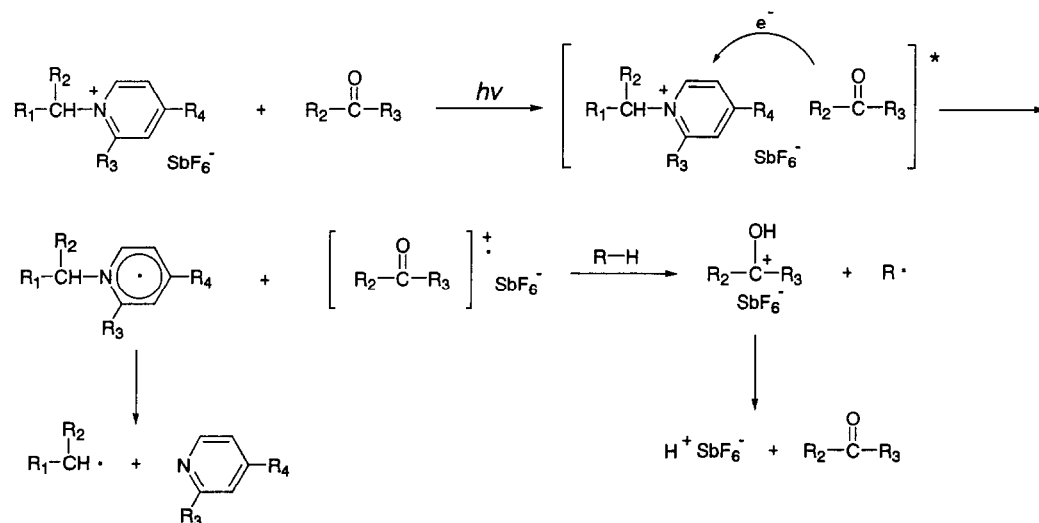
- ① 初めに炭素・窒素結合がホモリティカルに切れ、ラジカルとピリジニウムカチオンラジカルが生成 (1) する。
- ② 次にカチオンラジカルがモノマーから水素を引抜き、ブレンステッド酸とピリジンの塩 (2) ができる。
- ③ この塩 (C) がエポキシモノマーの重合を開始し、(A) や (B) がアクリルモノマーの重合を開始する。



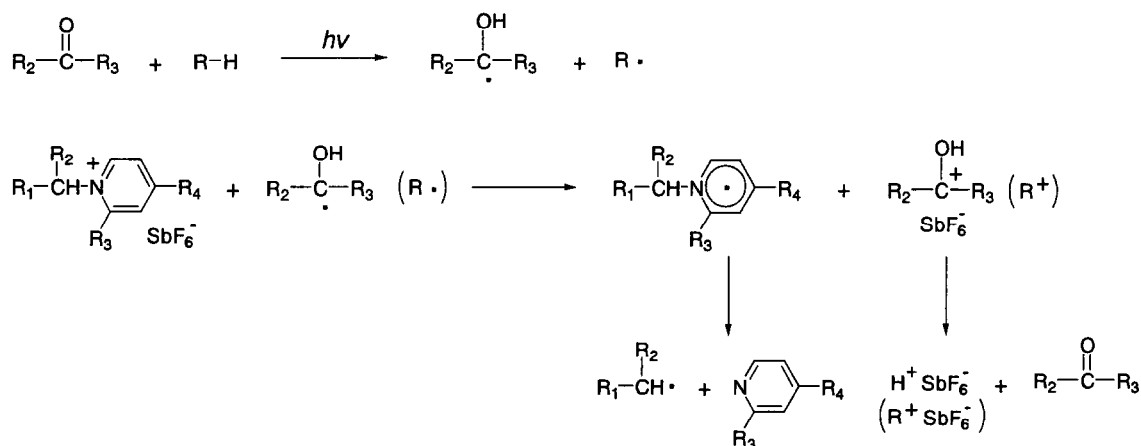
Scheme 2-2-5

本節のピリジニウム塩は第一節のピリジニウム塩と同様、350nm よりも長波長に吸収を持たないため光活性化の効率が低い。第一節では種々の増感剤が有効に機能しており、本節でも同様に増感剤の効果について検討を行った。Table 2-2-3 (P-45 参照) にはピリジニウム塩と増感剤との組合せ時の相対感度を TPS や Irgacure 261 との比較とともに示した。種々の芳香族ケトン類の中でチオキサントン誘導体 (DMTX) がピリジニウム塩の増感には効果的であることがわかり、TPS や Irgacure 261 よりも高い感度を示すようになることがわかった。相対感度測定により最も効果のあった DMTX を使用し、その反応速度を測定 (Figure 2-2-4、P-49 参照) した。Figure 2-2-1 との比較からも明らかなように増感剤を併用した系はエポキシモノマーの光重合速度が速くなっている。また、ピリジニウム塩の活性は $2a > 3a > 3c > 1a > 3b$ の順になり増感剤がない場合と一致した。一方、ピリジニウム塩と DMTX との組合せの系におけるアクリルモノマー (M-210) の反応速度 (Figure 2-2-5、P-50 参照) は、エポキシモノマーと同様に加速されるが、Figure 2-2-3 との比較から増感剤の有無によるピリジニウム塩の活性の順には変化がないことが明らかとなった。

増感剤を併用した場合のピリジニウム塩の光開始反応機構は、Scheme 2-2-6 に示したようになると推定している。即ち、増感剤からピリジニウム塩への電子移動を伴う反応であり、これまで報告されているオニウム塩とケトン類の増感機構^{4) ~ 6)}からも支持され则认为している。一方、この反応機構とは別に Scheme 2-2-7 のように、増感剤が光照射によりモノマーから水素を引抜き、生成したラジカルとピリジニウム塩との酸化・還元反応によりブレンステッド酸が生成する機構も考えられる。この反応は第一節の DMPA と *N*-メチルアンモニウム塩との増感効果 (Scheme 2-1-5) と同様である。いずれにしても芳香族ケトンが開始反応の中で再生され、増感剤としてリサイクルされていることが推測される。



Scheme 2-2-6



Scheme 2-2-7

2-5 まとめ

本節では、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基、1-ナフチルメチル基を有するピリジニウム塩の熱カチオン重合開始剤の活性が、これまで報告されているベンジル基を有するピリジニウム塩に比較し高くなるとともに、光カチオン重合開始剤や光ラジカル重合開始剤としても機能することを明らかにした。更に、それら光活性が芳香族ケトン特にチオキサントン類で向上し、高い感度を発現することも示した。また、これまでに報告されているように、ピリジン環の置換基の種類や置換位置でそれら活性が影響を受けることを明らかにした。即ち、シアノ基のような電子吸引性基が *o*-位にあるものが最も活性が高くなることを示した。

実験の部

試 薬

ベンジルブロマイド、 α -フェニルベンジルブロマイド、シンナミルブロマイド、1-ナフチルメチルブロマイド、2-シアノピリジン、4-シアノピリジン、2-クロロピリジン、六フッ化アンチモン酸カリウム、シンナミルアルコール、 α -ビニルベンジルアルコールおよび溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

N-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (4 a)、*N*-(4-メトキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (4 b)、*N*-(4-ニトロベンジル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (4c)は文献²⁾に従い合成した。

開始剤合成

N-(α -フェニルベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1a)

α -フェニルベンジルブロマイド (24.7 g, 0.1 mol) と4-シアノピリジン(10.4 g, 0.1 mol)を10 mLのアセトニトリルに溶解させ、室温で8日間反応させた。この溶液を100 mLの蒸留水に落とし、30 mLの酢酸エチルで抽出した。水層に六フッ化アンチモン酸カリウム (27.5 g, 0.1 mol) を加え、析出した化合物を濾別し、40℃で乾燥させた後、メタノールから再結晶することにより精製した。収率：70%。融点：160～161℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3130, 1640, 660. $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6): δ 7.36～7.63 (m, 10H), 7.83 (s, 1H), 8.66 and 8.76 (d, 2H), 9.30 and 9.43 (d, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{F}_6\text{Sb}$: C: 45.00, H: 2.98, N: 5.52. Found: C: 44.85, H: 3.04, N: 5.64. UV spectrum(in ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 274\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 4500$)。

N-(1-ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (2a)

1-ナフチルメチルブロマイドと2-シアノピリジンを使用し (1a) と同様な方法 (50℃×24時間反応) で合成した。収率：86%。融点：145～147℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3130, 1615, 1496, 1136, 795, 659, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 6.85 (s, 2H), 7.53 (d, 1H), 7.59 (t, 1H), 7.62～7.71

(m, 2H), 8.05~8.19 (m, 3H), 8.39 (t, 1H), 8.89 (t, 1H), 8.96 (d, 1H), 8.99 (d, 1H)。Anal. Calcd for $C_{17}H_{13}N_2F_6Sb$: C: 42.45, H: 2.72, N: 5.82. Found: C: 42.22, H: 2.80, N: 5.89。UV spectrum(in ethanol): $\lambda_{max}=272nm$ ($\epsilon_{max}=13300$)。

N-シンナミル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (3a)

シンナミルプロマイドと2-シアノピリジンを使用し(1a)と同様な方法(50℃×24時間反応)で合成した。収率: 73%。融点: 145℃(分解)。IR (KBr, cm^{-1}): 1657, 1612, 1496, 1140, 978, 659, ^1H -NMR (acetonitrile- d_3): δ 5.56 (d, 2H), 6.46 (m, 1H), 7.01 (d, 1H), 7.34~7.44 (m, 3H), 7.49~7.54 (m, 2H), 8.33 (t, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.71 (t, 1H), 9.10 (d, 1H)。Anal. Calcd for $C_{15}H_{13}N_2F_6Sb$: C: 39.42, H: 2.87, N: 6.13. Found: C: 39.28, H: 3.03, N: 6.13。UV spectrum(in ethanol): $\lambda_{max}=257nm$ ($\epsilon_{max}=21800$)。

N-シンナミル-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (3b)

シンナミルプロマイドと4-シアノピリジンを使用し(1a)と同様な方法(50℃×24時間反応)で合成した。収率: 64%。融点: 142~147℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1641, 1456, 1145, 977, 764, 658, ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ 5.51 (d, 2H), 6.59 (m, 1H), 6.93 (d, 1H), 7.32~7.43 (m, 3H), 7.49 (d, 2H), 8.73 (d, 2H), 9.41 (d, 2H)。Anal. Calcd for $C_{15}H_{13}N_2F_6Sb$: C: 39.42, H: 2.87, N: 6.13. Found: C: 39.26, H: 3.07, N: 6.15。UV spectrum(in ethanol): $\lambda_{max}=254nm$ ($\epsilon_{max}=20000$)。

N-シンナミル-2-クロロニウムヘキサフルオロアンチモネート (3c)

シンナミルプロマイドと2-クロロピリジンを使用し(1a)と同様な方法(50℃×24時間反応)で合成した。収率: 79%。融点: 104~105℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1655, 1618, 1492, 1288, 1143, 971, 777, 659, ^1H -NMR (acetonitrile- d_3): δ 5.42 (d, 2H), 6.42 (m, 1H), 6.90 (d, 1H), 7.31~7.44 (m, 3H), 7.49 (d, 2H), 7.99 (t, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.48 (t, 1H), 8.84 (d, 1H)。Anal. Calcd for $C_{14}H_{13}NCIF_6Sb$: C: 36.05, H: 2.81, N: 3.00. Found: C: 35.21, H: 2.97, N: 2.97。UV spectrum(in ethanol): $\lambda_{max}=255nm$ ($\epsilon_{max}=20800$)。

3a の加水分解反応

3a (0.23g : 0.5mmol) を蒸留水 10m l に分散させ、2 時間還流条件させた。反応水溶液を炭酸ナトリウムで中性にした後エーテルで抽出し、抽出溶液を同定試薬としてシンナミルアルコール、 α -ビニルベンジルアルコールおよび 2-シアノピリジンを使用しガスクロ分析した。抽出溶液は、シンナミルアルコールおよび 2-シアノピリジンと同一のリテンションタイムにピークが観測された。

参考文献

- (1) S.-B. Lee; T. Takata; T. Endo, *Chem. Lett.*, 1861 (1989)
- (2) S.-B. Lee; T. Takata; T. Endo, *Macromolecules*, **23**, 431 (1990)
- (3) S.-B. Lee; K.-W. Lee; T. Takata; T. Endo, *Chem. Lett.*, 983 (1996)
- (4) G. Manvannan; J. P. Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1113 (1991)
- (5) J. P. Fouassier; D. Durr; J. V. Crivello, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A31**, 677 (1994)
- (6) D. Dossow; Q. Q. Zhu; G. Hizal; Y. Yagci; W. Schnabel, *Polymer*, **37**, 2821 (1996)

Table 2-2-1

The polymerization of vinyl ether and epoxy monomers in the presence of thermal latent initiators.

Pyridinium salt	DEVE		UVR-6110		UVR-6410	
	Temp.	ΔH^a	Temp.	ΔH^a	Temp.	ΔH^a
	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)
1a	76	-464	105	-383	106	-174
2a	100	-476	124	-527	132	-315
3a	95	-525	107	-523	116	-282
3b	-	-	150	-472	165	-135
3c	-	-	112	-518	131	-240
4a	-	-	149	-530	-	-
4b	-	-	132	-483	143	-189
4c	-	-	-	-	-	-

a) Determined by DSC

Table 2-2-2

Glass transition temperatures of network polymers cured with pyridinium salts.

run	monomer	pyridinium salt	polymerization temperature (°C)	T _g (°C)
1	UVR-6110	1 a	100	68
2	UVR-6110	1 a	130	52
3	UVR-6110	2 a	130	88
4	UVR-6110	3 a	100	114
5	UVR-6110	3 a	130	108
6	UVR-6110	3 b	130	77
7	UVR-6110	3 c	100	119
8	UVR-6110	3 c	130	101
9	UVR-6110	4 b	130	69
10	UVR-6410	3 a	150	63
11	UVR-6410	4 b	150	92

Curing conditions : UVR-6110 with 0.15 mol% of a pyridinium salt for 30 min.

UVR-6410 with 0.80 mol% of a pyridinium salt for 30 min.

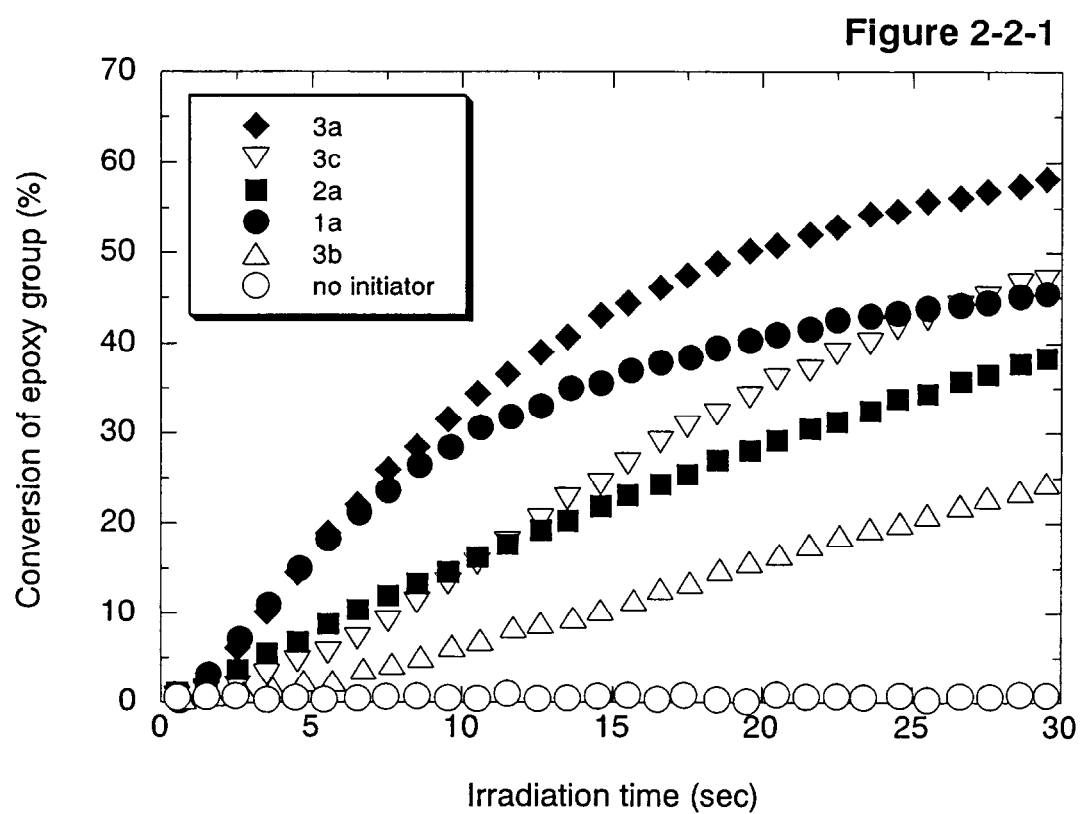
Table 2-2-3

Relative sensitivity of onium salts

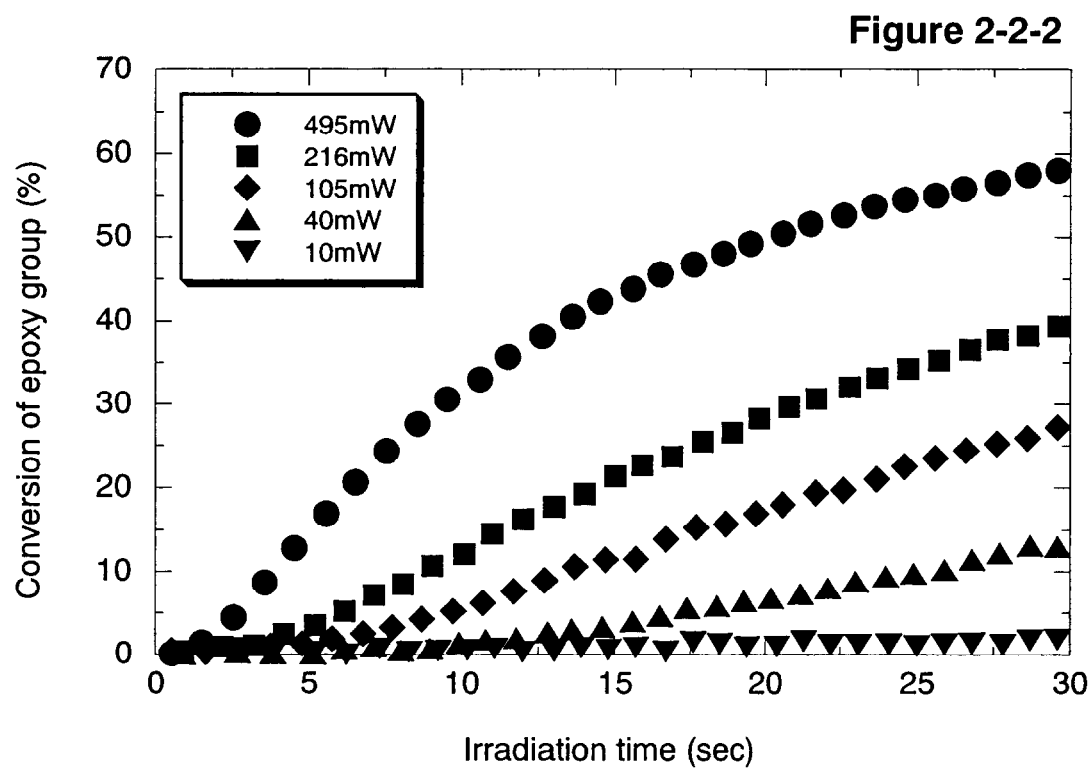
Run No.	Onium salt	Sensitizer	Relative sensitivity ^{a)}
1	4a	-	- ^{b)}
2		BP	1
3		BAQ	2
4		BA	2
5		DMTX	5.6
6	4b	DMTX	1
7	4c	DMTX	5.6
8	2a	-	- ^{b)}
9		DMTX	11.3
10	3a	-	- ^{b)}
11		DMTX	5.6
12	TPS	-	- ^{b)}
13	Irgacure261	-	4

a) based on run 2.

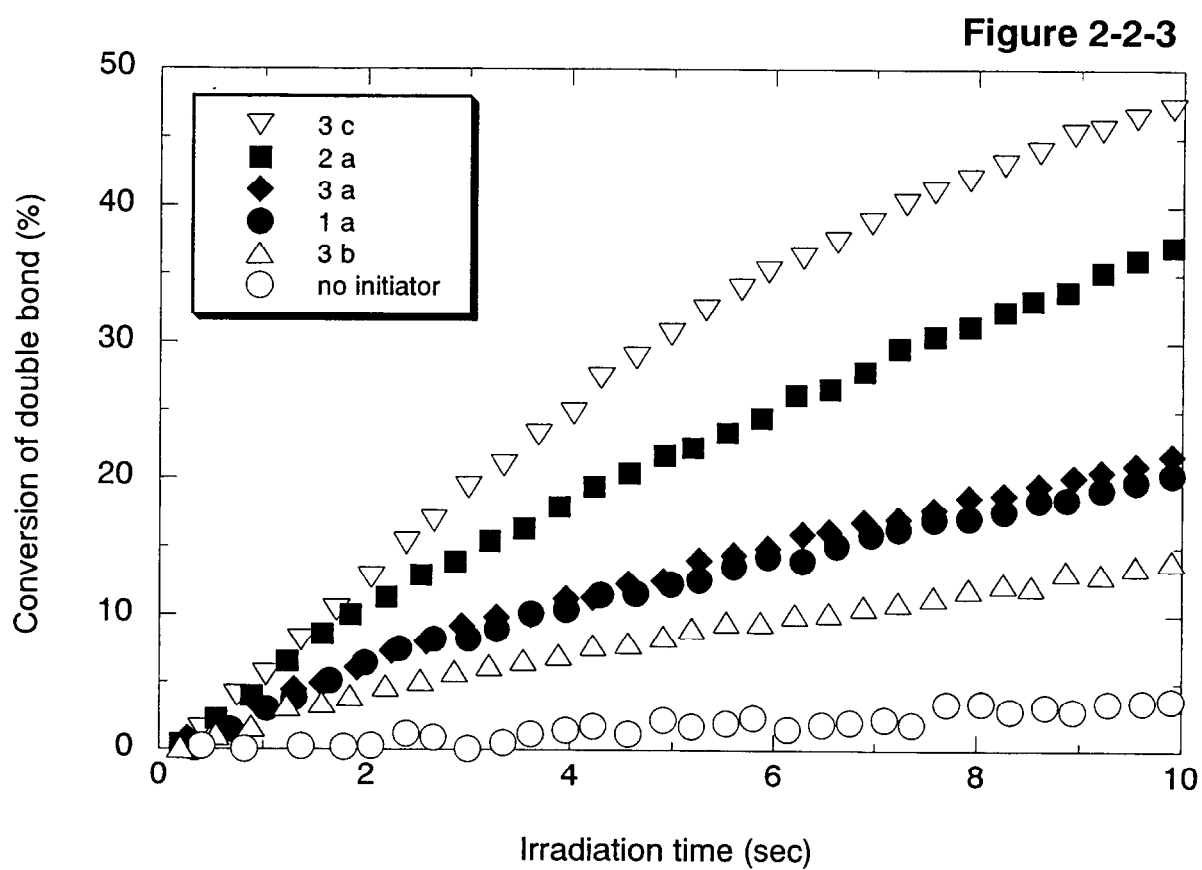
b) no gelation took place.



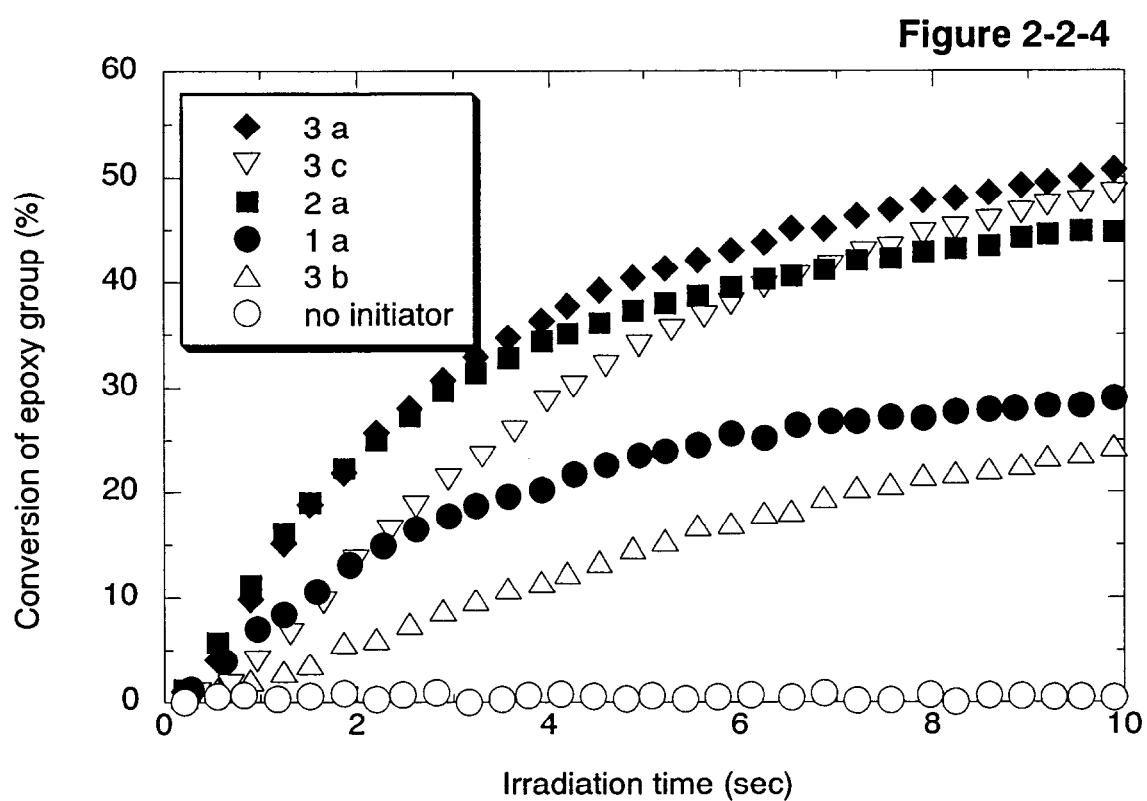
Time-conversion relationships of epoxy group of ERL-4221 with 0.5 mol% of pyridinium salts under light intensity of 495 mW/cm².



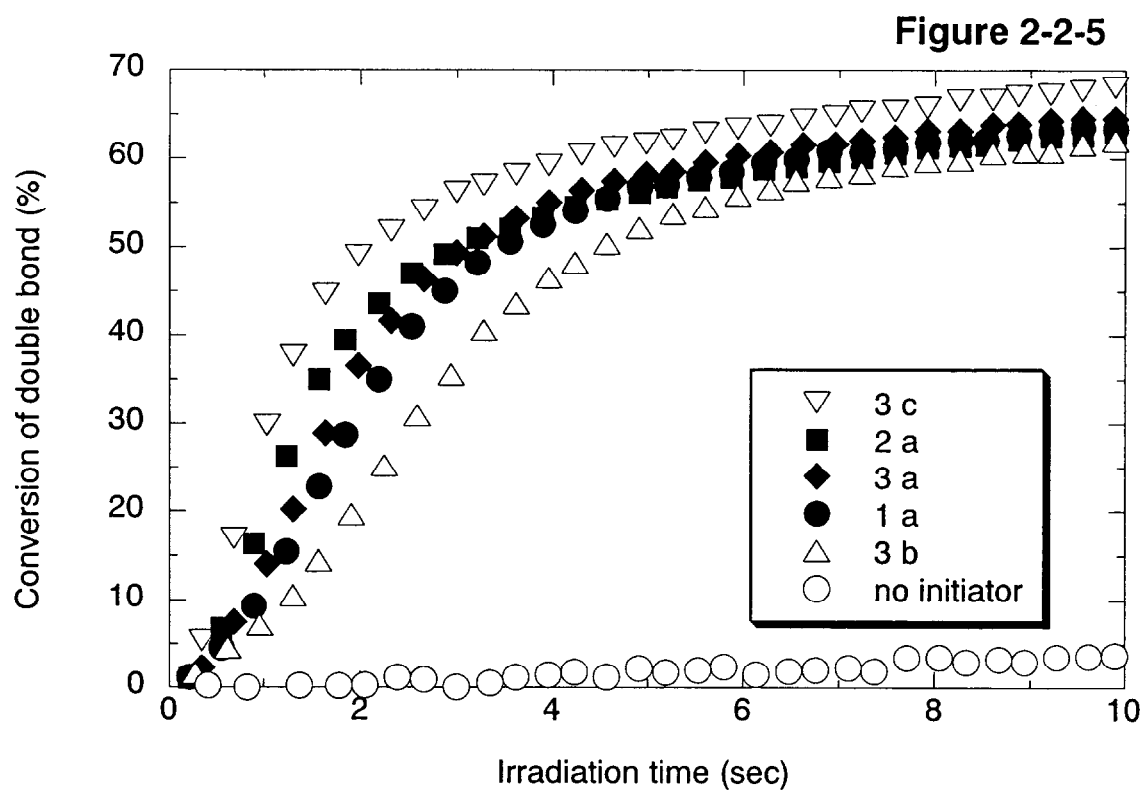
Relationships between the rate of epoxy (ERL-4221) conversion with 0.5 mol% of 3a and the light intensity.



Time-conversion relationships of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of pyridinium salts under light intensity of 495 mW/cm².



Time-conversion relationships of epoxy group of ERL-4221 with 0.5 mol% pyridinium salts and 0.5 mol% of DMTX under light intensity of 495 mW/cm².



Time-conversion relationships of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of pyridinium salts and 0.5 mol% of DMTX under light intensity of 495 mW/ cm².

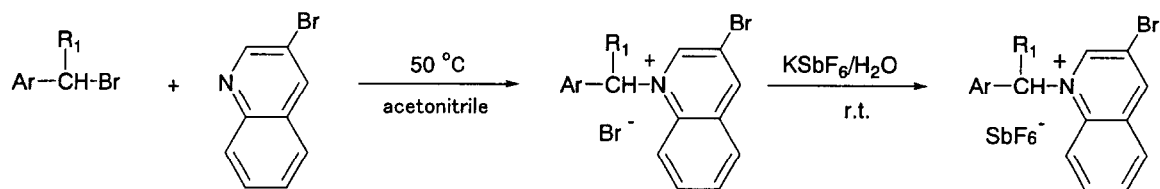
第三節 新規キノリニウム塩の合成とその活性評価

3-1 序論

第一節では、これまで報告されているようなピリジニウム塩以外のアンモニウム塩でも熱潜在性開始剤として機能することが可能であることを明らかにした。一方、第二節ではピリジニウム塩の検討の中で、ベンジル基よりも熱活性を向上させることができる置換基として α -フェニルベンジル基、シンナミル基および 1-ナフチルメチル基について述べた。本節では第一節でのシミュレーション結果をもとに、基本構造としてピリジニウム塩よりも高活性が期待できるキノリニウム塩構造をベースに、脱離基としてベンジル基、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基および 1-ナフチルメチル基を選択し、それらの熱および光活性について検討した。

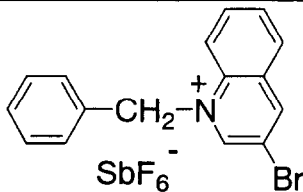
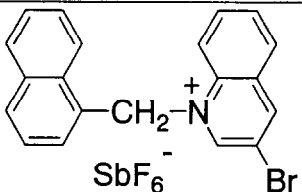
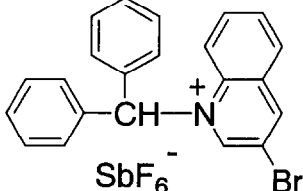
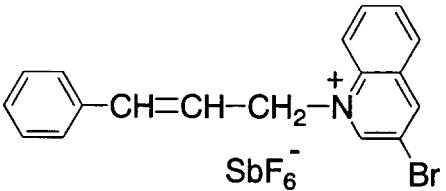
3-2 キノリニウム塩の合成

ベンジル基、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基、1-ナフチルメチル基を有するキノリニウム塩の合成に当たっては、前節と同様対応するハロ化合物としてベンジルブロマイド、 α -フェニルベンジルブロマイド、シンナミルブロマイド、1-ナフチルメチルクロライドを使用した。臭化物とアミノ化合物の反応および引き続きの塩交換は、70～80%とおおむね良好な収率で進行し、対応するキノリニウム塩 (Scheme 2-3-1) を得ることができたが、塩化物とアミノ化合物の反応では収率 36%と、その反応性のため低収率だった。 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、元素分析によりキノリニウム塩の構造を確認した。



Scheme 2-3-1

本節で合成したアンモニウム塩の構造

No.	構 造	No.	構 造
1a		3a	
2a		4a	

3-3 キノリニウム塩による熱カチオン重合

合成したキノリニウム塩をUVR-6110に対して0.5モル%添加した組成物のDSC測定結果をTable 2-3-1 (P-58 参照) に示した。キノリニウム塩の熱活性をピリジニウム塩 **5a** および第二節のピリジニウム塩と脱離基が同型のものと比較すると一般に低くなることがわかった。低活性となった理由は、電子吸引力がシアノ基よりも低いブロモ基置換であること、および置換位置がオルトやパラ位よりも低活性になりやすいメタ位にあるためと考えられる。しかし、例えばキノリニウム塩 **1a** とピリジニウム塩 **5a** とを比較すると、DSCの最大ピーク温度差が約10℃程とあまり違いを示さなかったことから、キノリニウム塩の基本的な活性は高いと推測される。つまり、キノリン環における置換基の種類と置換位置を選択することにより、第二節のピリジニウム塩よりも高活性なものを設計することは容易と考えられる。キノリニウム塩によるエポキシモノマーのカチオン重合の開始機構は、前節のピリジニウム塩 (Scheme 2-2-2) と同様と考えている。

3-4 キノリニウム塩の光反応

これまで報告されているアンモニウム塩系光開始剤として*N*-フェナシルピリジニウム塩¹⁾、*N*-アルコキシピリジニウム塩^{2)~3)} および*N*-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウム塩^{4)~5)} などが挙げられるが、ほとんどがピリジニウム塩であり、それ以外のアンモニウム塩において光

活性を検討した例は少ない。従って、キノリニウム塩を用いたエポキシモノマーの光カチオン重合は興味を引くものである。温度：24～25℃、湿度：28～29%の条件でUVR-6110に0.5モル%のキノリニウム塩を添加した混合物のUV照射による光カチオン重合挙動をリアルタイムFT-IRにより追跡した（Figure 2-3-1、P-59 参照）。ベンジル基を有するアンモニウム塩の光活性は、**1a** > **5a** となり、ピリジン構造よりもキノリン構造の方が優位であることが確認された。光カチオン重合の開始機構は、第二節の Scheme 2-2-5（P-36 参照）の **path 1** および **path 2** に示したように2つのタイプがあり、両方が起こっているものと考えられるが、光活性がベンジル > ナフチル > α -フェニルベンジル > シンナミルの順となり、熱活性が低いものが高い光活性を示す傾向があったことから、このキノリニウム塩では主に Scheme 2-2-5（P-36 参照）の **path 2** の反応が起こりやすいものと考えられる。

・キノリニウム塩の光増感カチオン重合

ピリジニウム塩は芳香族ケトン類で増感可能であることは前節で述べた。本節においても同様な増感反応が期待できるため検討を行った。UVR-6110のエポキシ基に対して0.5モル%のキノリニウム塩 **3a** と、0.5モル%の芳香族ケトン類（DMTX、BP、EDMA、DMPA）を添加し、得られた混合物の、UV照射による光カチオン重合反応挙動をリアルタイムFT-IRにより追跡した（Figure 2-3-2、P-60 参照）。ベンゾフェノンのような芳香族ケトン類の他に、光ラジカル重合開始剤であるDMPAや電子供与性の高いEDMAでの有効性が確認された。増感効果が高かったDMPAを使用して他のキノリニウム塩での増感効果を検討し、ほとんどのキノリニウム塩で増感効果が確認（Figure 2-3-3、P-61 参照）された。特に **1a** との組合せではトリフェニルスルホニウム塩並みの光活性が得られることがわかった。これらの結果から前節と同様に増感機構は、増感剤からキノリニウム塩への電子移動を伴う反応（Scheme 2-1-6、P-16 参照）と生成したラジカルとキノリニウム塩とのレドックス反応によりブレンステッド酸が生成する機構（Scheme 2-1-5、P-16 参照）の少なくとも2種あると考えられる。

・キノリニウム塩による光ラジカル重合

5a を始めとするピリジニウム塩は、光カチオン重合のみならず、アクリルモノマーの光ラジカ

ル重合開始剤としても作用することは前節で述べた。本節では、キノリニウム塩の光ラジカル重合開始剤として機能をアクリルモノマーとして M-210 を使用して評価した (Figure 2-3-4、P-62 参照)。ベンジル構造を有するアンモニウム塩の場合、活性の順序はキノリニウム塩 > ピリジニウム塩になり、キノリン構造の方が優位であることが確認された。一方、キノリニウム塩同士の比較では、活性の順序はシンナミル > ナフチル $\geq$ α -フェニルベンジル $\geq$ ベンジルとなり、生成するラジカルの安定性に比例する傾向があることが判った。光カチオン重合とラジカル重合の評価結果から、4a の場合は主に Scheme 2-2-5 (P-36 参照) の path 2 のルートで、1a、2a および 3a の場合は Scheme 2-2-5 の path 2 のルートが基準ではあるが Scheme 2-2-5 の path 1 のルートも起こりやすいものと考えられる。

3-5 まとめ

本節では、キノリニウム塩がエポキシモノマー、アクリルモノマーの熱または光重合開始剤として機能すること、増感剤を併用することでそれらの活性を著しく向上できることを明らかにした。第二節の同型のピリジニウム塩と比較し熱活性は低いものだったが、置換基の種類や導入位置をピリジニウム塩と同一にした場合はピリジニウム塩よりも高活性になることは容易に推測できる結果であった。一方、これまで報告されているアンモニウム塩系カチオン重合開始剤のほとんどはピリジニウム塩であり構造的にも限定されていたが、本節で合成したキノリニウム塩の基本的な活性が明らかになったことで、今後はアンモニウム塩系カチオン重合開始剤の更なる展開が期待できる。

実験の部

試 薬

3-ブロモキノリン、ベンジルブロマイド、 α -フェニルベンジルブロマイド、シナミルブロマイド、1-ナフチルメチルクロライド、六フッ化アンチモン酸カリウム、および溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。*N*-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (**5a**)は文献⁶⁾に従い合成した。

開始剤合成

N-ベンジル-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (**1a**)

3-ブロモキノリン (20.8 g, 0.1 mol) とベンジルブロマイド (17.1 g, 0.1 mol) をアセトニトリル 30 mL に溶解させ、50℃で24時間間攪拌した。その後、溶液を100 mL の蒸留水に落した。水溶液を酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化アンチモン酸カリ (27.5 g, 0.1 mol) を加え析出した化合物を濾別し、40℃で乾燥させた。収率：79%。再結晶は2-ブタノンで行なった。融点：141-144℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1594, 1524, 1230, 976, 818, 779, 764, 695, 658. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 6.35(s, 2H), 7.34~7.46(m, 5H), 8.03(t, J = 7.8 Hz, 1H), 8.20(t, J = 8.0 Hz, 1H), 8.42(t, J = 8.3 Hz, 2H), 9.73(s, 1H), 10.14(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NBrF}_6\text{Sb}$: C: 35.92, H: 2.45, N: 2.62, Br: 14.94. Found: C: 35.99, H: 2.58, N: 2.77, Br: 14.72。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=336\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6100$)。

N-(α -フェニルベンジル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (**2a**)

3-ブロモキノリンと α -フェニルベンジルブロマイドを使用し (**1a**) と同様な方法で合成した。収率：70%。融点：109-111℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1514, 1455, 1374, 1231, 1010, 875, 773, 745, 701, 659. $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6): δ 7.39~7.43 (m, 4H), 7.47~7.54(m, 6H), 8.07 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 8.25 (t, J = 8.0Hz, 1H), 8.42~8.48(m, 2H), 8.58(d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.83(s, 1H), 9.79(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NBrF}_6\text{Sb}$: C: 42.24, H: 2.80, N: 2.29, Br: 13.08. Found: UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=337\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6500$)。

N-(1-ナフチルメチル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (3a)

3-ブロモキノリンと1-ナフチルメチルクロライドを使用し(1a)と同様な方法で合成した。収率: 36%。融点: 205℃(分解)。IR (KBr, cm^{-1}): 1623, 1599, 1517, 1377, 1212, 794, 771, 752, 660。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 6.70(d, $J=6.9$ Hz, 1H), δ 6.88(s, 2H), 7.34(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.71(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.78(t, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.97(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.07(t, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.17(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.25(d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.28(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 8.49(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 9.83(s, 1H), 10.02(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NBrF}_6\text{Sb}$: C: 40.06, H: 2.58, N: 2.39, Br: 13.66. Found: C: 41.04, H: 2.64, N: 2.59, Br: 13.53。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=337\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6100$)。

N-シンナミル-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (4a)

3-ブロモキノリンとシンナミルブロマイドを使用し(1a)と同様な方法で合成した。収率: 80%。融点: 87-94℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1620, 1573, 1520, 1377, 979, 774, 629。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 5.92(d, $J=6.0$ Hz, 2H), 6.64~6.72(m, 1H), 7.01(d, $J=16.1$ Hz, 1H), 7.29(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.35(t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.45(d, $J=6.9$ Hz, 2H), 8.09(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 8.30(t, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.44(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.65(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 9.72(s, 1H), 10.06(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NBrF}_6\text{Sb}$: C: 38.54, H: 2.70, N: 2.50, Br: 14.24. Found: C: 38.35, H: 2.61, N: 2.59, Br: 14.69。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=336\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6900$)。

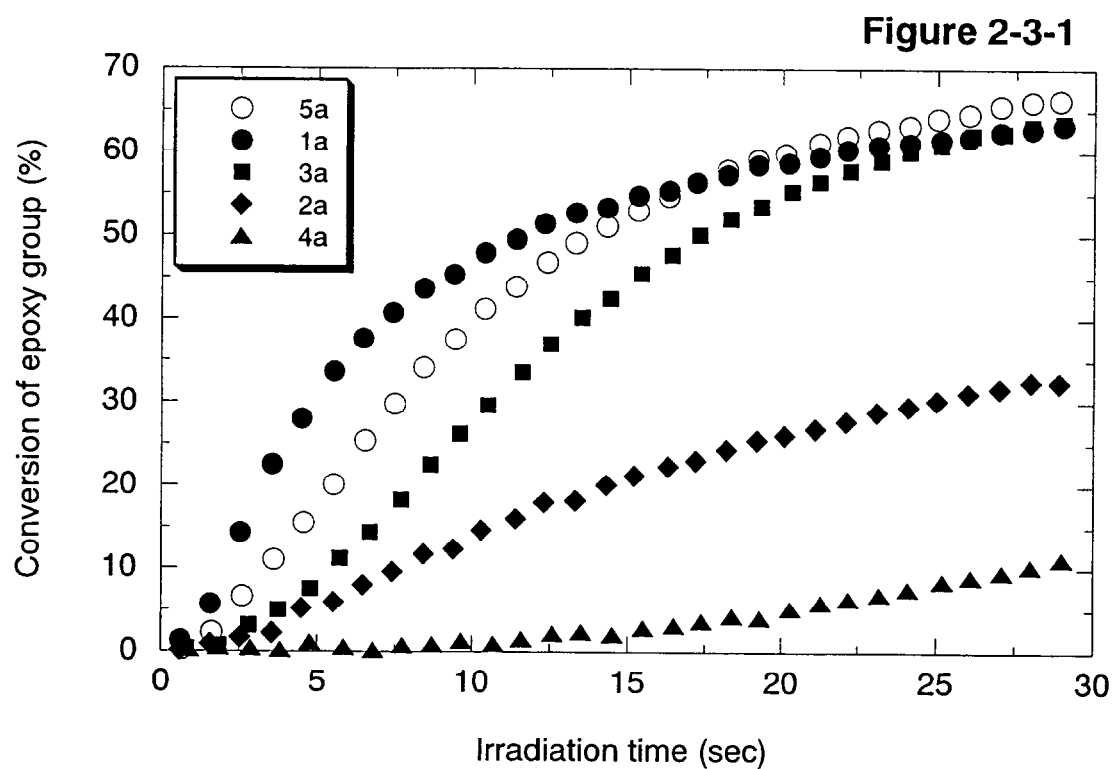
参考文献

- (1) J. V. Crivello, *U.S. Patent* 4069056 (1978)
- (2) Y. Yagci; A. Kornowski; W. Schnabel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1987 (1992)
- (3) Y. Yagci; W. Schnabel, *Macromol. Symp.*, **85**, 115 (1994)
- (4) T. Kubo; T. Takata, T. Endo, *Polym. Prepr. Jpn.*, **40**, 193 (1991)
- (5) T. Takata; T. Endo, *Kobunshi*, **40**, 794 (1991)
- (6) S.-B. Lee; T. Takata; T. Endo, *Macromolecules*, **24**, 2689 (1991)

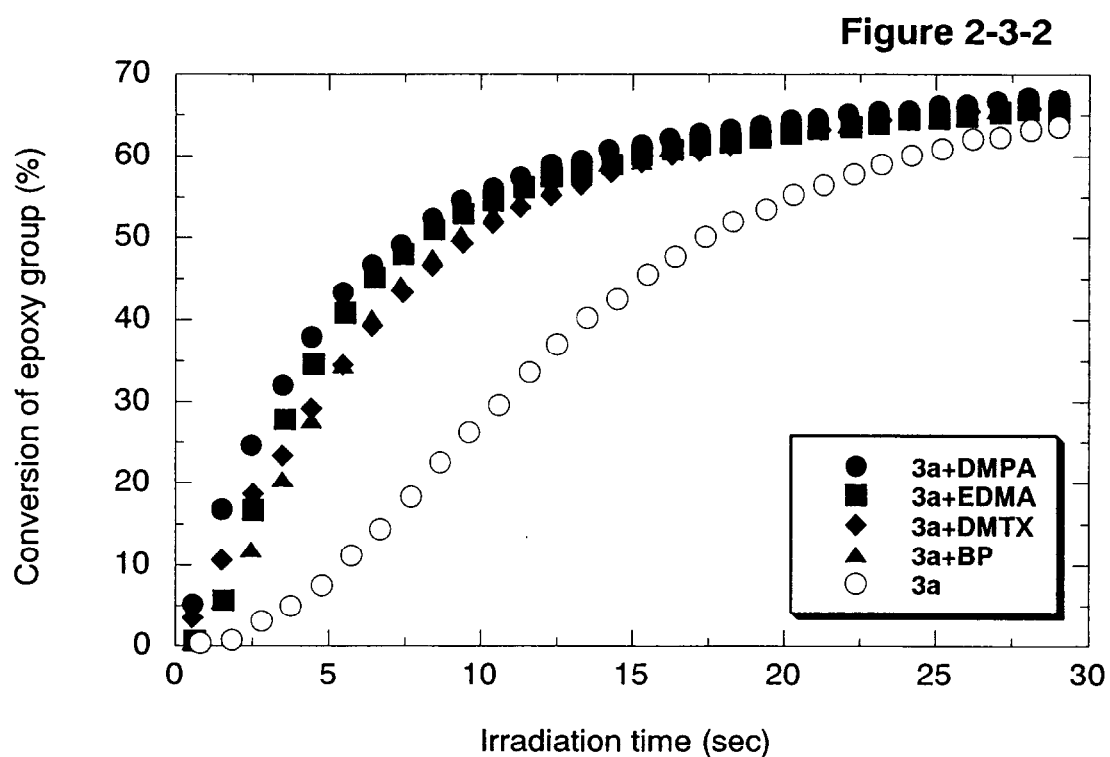
Table 2-3-1

The polymerization of UVR-6110 in the presence of quinolinium salts

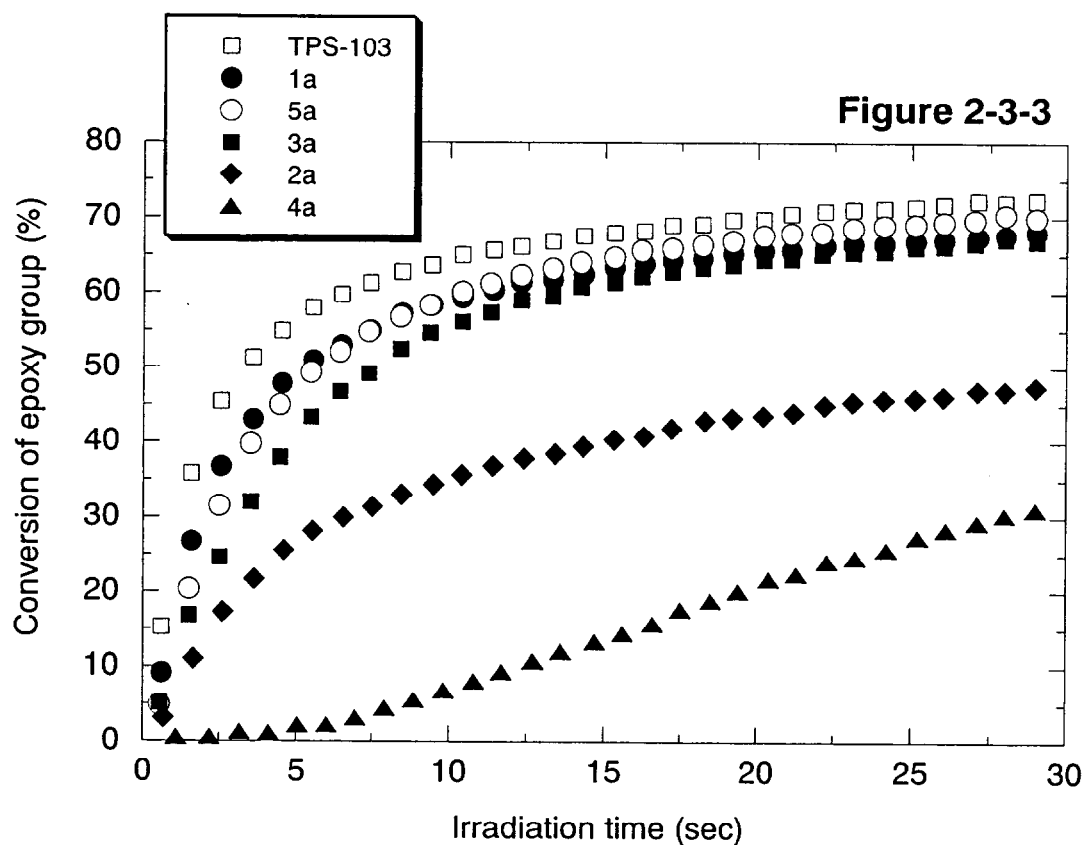
Quinolinium salts	DSC	
	Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1a	158	-468
2a	90	-402
3a	162	-580
4a	147	-500
5a	146	-614



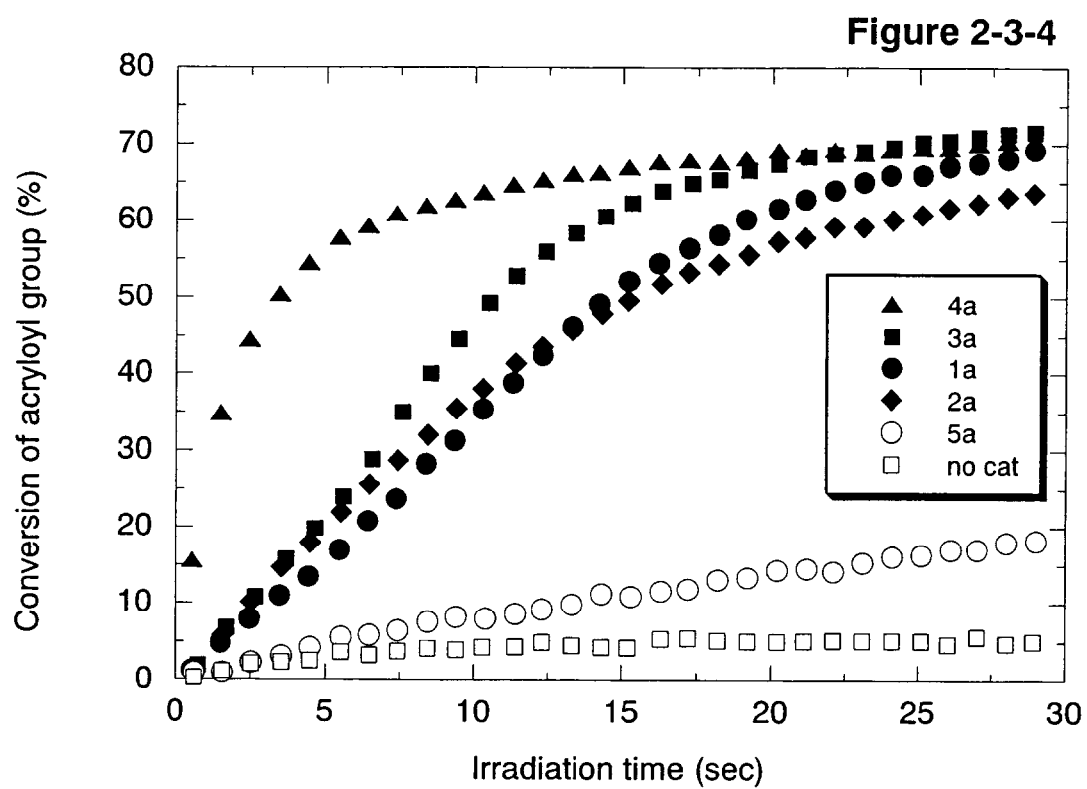
Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of quinolinium salts under light with the intensity of 100 mJ/cm².



Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1c and 0.5 mol% of sensitizers under light with the intensity of 100 mJ/cm².



Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of quinolinium salts and 0.5 mol% of DMPA under light with the intensity of 100 mJ/cm².



Time-conversion relationships of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of quinolinium salts under light with the intensity of 100 mJ/cm².

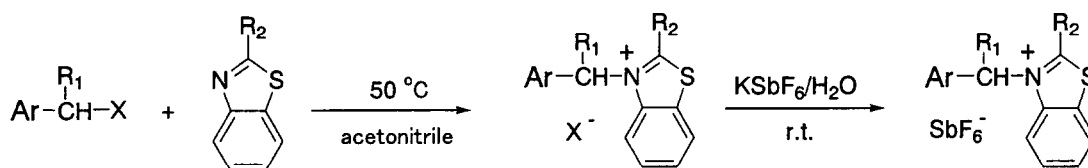
第四節 新規ベンゾチアゾリウム塩の合成とその活性評価

4-1 序論

第一節では、脱離するカルボカチオンが安定性の低いメチルカチオンになるにもかかわらず、*N*-メチルベンゾチアゾリウム塩が*N*-ベンジル-2-シアノピリジニウム塩とほぼ同等の熱活性を示し、ベンゾチアゾリウム塩がカチオン重合開始剤として潜在的に高い性能を有していることを明らかにした。本節では高活性が期待できるベンゾチアゾリウム塩として、第二節で明らかにしたカルボカチオンが脱離しやすいベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基、1-ナフチルメチル基を有するものを合成し、その基本的な熱および光活性について検討を行った。

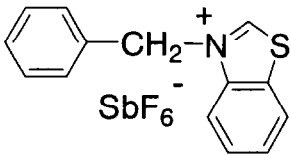
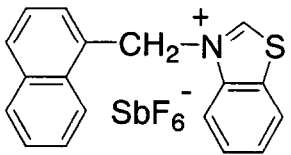
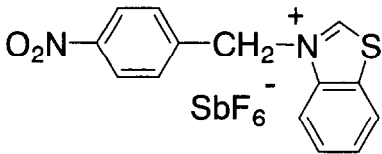
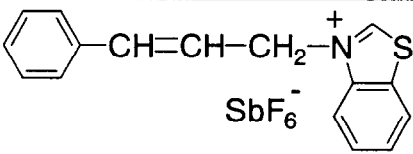
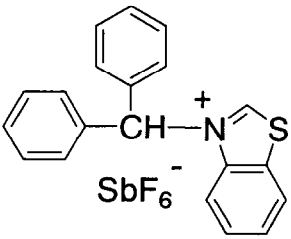
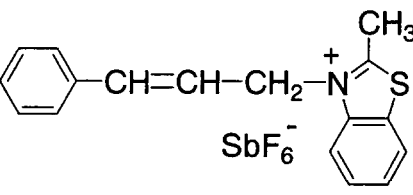
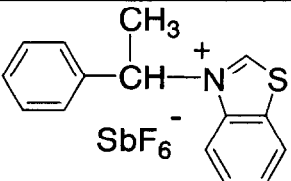
4-2 ベンゾチアゾリウム塩の合成

ベンジル基、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基、1-ナフチルメチル基を有するベンゾチアゾリウム塩の合成に当たっては、前節と同様対応するハロ化合物としてベンジルブロマイドやシンナミルブロマイドのようなブロム化合物をベンゾチアゾールとの反応率向上のため使用した。ハロ化合物とベンゾチアゾール誘導体の反応および引き続きの塩交換は、約70%とおおむね良好な収率で進行 (Scheme 2-4-1) し、対応するベンゾチアゾリウム塩を得ることが出来た。¹ H-NMR、IR、元素分析により、ベンゾチアゾリウム塩の構造を確認した。



Scheme 2-4-1

本節で合成したアンモニウム塩の構造

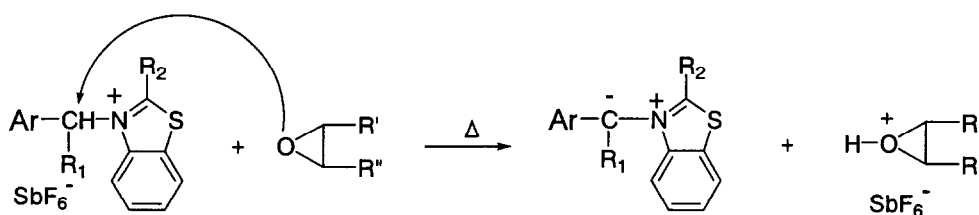
No.	構 造	No.	構 造
1a		4a	
1b		5a	
2a		5b	
3a			

4-3 ベンゾチアゾリウム塩による熱カチオン重合

合成したベンゾチアゾリウム塩をUVR-6110のエポキシ基に対して0.5モル%添加した混合物のDSC測定を行い、結果をTable 2-4-1 (P-75 参照)に示した。ベンジル基を有するベンゾチアゾリウム塩 **1a** とピリジニウム塩 **6a** を比較するとベンゾチアゾリウム塩の方が低温でエポキシモノマーを重合し、基本的にピリジニウム塩よりも熱活性に優れたアンモニウム塩であることが明らかとなった。第二節の α -フェニルベンジル基、シンナミル基および1-ナフチルメチル基を有するピリジニウム塩と比較したところ、ベンゾチアゾリウム塩は

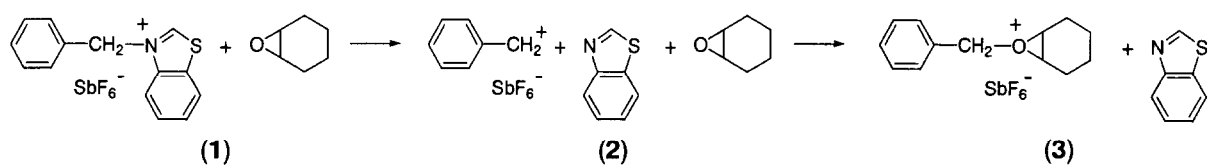
-シアノ置換体とo-シアノ置換体との中間の活性であった。 α -フェニルベンジル基のような脱離しやすい置換基ではp-シアノピリジニウム塩の方が高活性であり、相対的に脱離にくいベンジル基のような置換基ではベンゾチアゾリウム塩の方が高活性になることがわかった。一方、置換基の違いによる熱活性の順は α -フェニルベンジル基 > シンナミル基 > 1-ナフチルメチル基 > ベン

ジル基となり、第二節のピリジニウム塩の場合と同様に脱離するカルボカチオンの安定性に比例する結果となった。シンナミル基を有するベンゾチアゾリウム塩 **5b** が **5a** よりも活性が低かった理由としては2位に電子供与性のメチルチオ基が置換しているためと考えられる。これら開始剤の熱重合開始反応は第二節と同様 Scheme 2-2-4 (P-34 参照) のように考えられるが、ニトロ基を有する **1b** が **1a** よりも熱活性が高いことや α -メチルベンジル基を有する **3a** が **1a** よりも低活性であること考慮すると、Scheme 2-4-2 のようなイリド形成の可能性が考えられる。

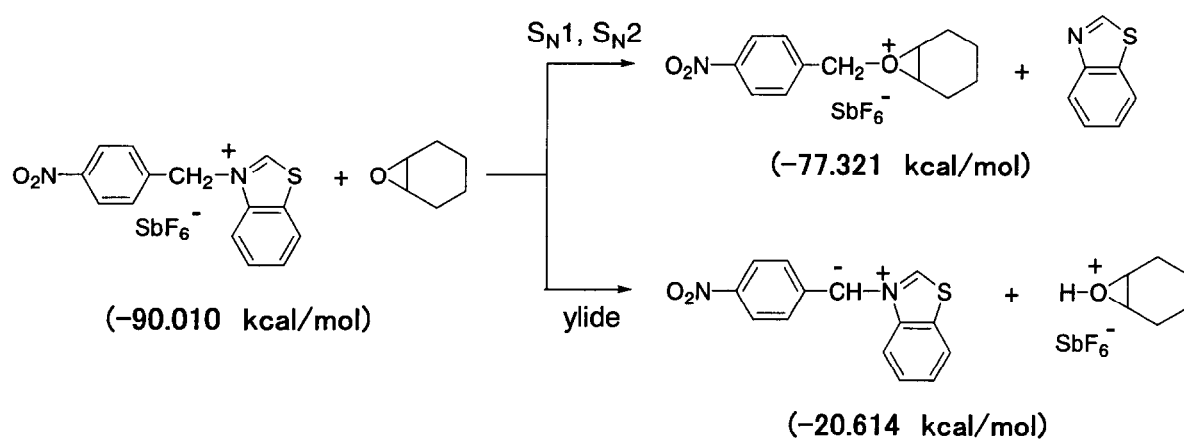


Scheme 2-4-2

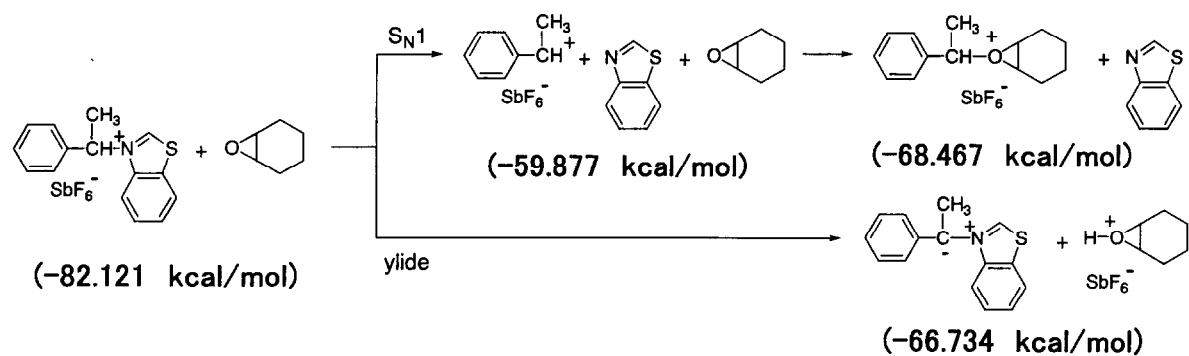
そこで、これらの開始反応をMOPACにより計算し、開始反応機構の推定を行った。計算はScheme 2-4-3に使用したように開始反応が S_N1 で進行することを前提にした。Table 2-4-2 (P-75 参照) に計算結果を示した。生成熱からみて **2a** は他の開始剤よりも不安定な化合物であることが推測され、従って、熱活性の高い開始剤として機能したものと考えられる。活性化エネルギーに相当すると考えられる(2)-(1)の値は **2a** や **3a** が低く、次に **4a** や **5a** で **1a** や **1b** が高い値となった。これらの結果から、**2a** や **3a** は S_N1 で進行するものと推定される。 S_N2 の計算は複雑なので行わなかったが、**1a**、**4a**、**5a** は活性化エネルギーからみて S_N2 で進行するものと考えられる。熱活性が高い **1b** は生成する(3)が極めて不安定であることが計算上 (Scheme 2-4-4) わかった。開始反応をイリド経由で計算すると安定なオキソニウム塩が生成することがわかり、**1b** はイリド経由で開始している可能性が高いことがわかった。一方、**3a** は活性化エネルギーが低いにもかかわらず熱活性が低い。イリド経由で計算してもエネルギー的に不利 (Scheme 2-4-5) ことがわかった。おそらく **3a** は(1) と(3)の生成エネルギーはほぼ同じであり、活性化エネルギーが低いことから開始反応が可逆的に進行することが可能なために熱活性が低くなったのではないかとと思われる。



Scheme 2-4-3



Scheme 2-4-4



Scheme 2-4-5

Table 2-4-3 (P-76 参照) には種々の条件下で重合させたエポキシ硬化物の動的粘弾性 (DMA) の損失弾性率から算出したガラス転移温度 (T_g) の結果を示した。1a、2a および 5a とともに硬

化物の T_g は第二節の同型のピリジニウム塩と比較して高くなっており、実際の硬化系においても良好な硬化性を示す開始剤であることが明らかとなった。これは、第一節のシミュレーション結果からも示唆されるように、脱離するベンゾチアゾールの低塩基性に起因して重合停止反応が起こりにくいためと考えられる。一方、**1a** と **5a** を比較すると熱活性の高い **5a** の T_g が低くなっているが、これは第二節でも述べたように **5a** の重合開始温度が低いために 130℃ という硬化条件下では重合（硬化）が一気に進み、未反応のエポキシ基が残存する割合が高くなることによる架橋密度の低下に起因していると考えられる。

4-4 ベンゾチアゾリウム塩による光カチオン重合

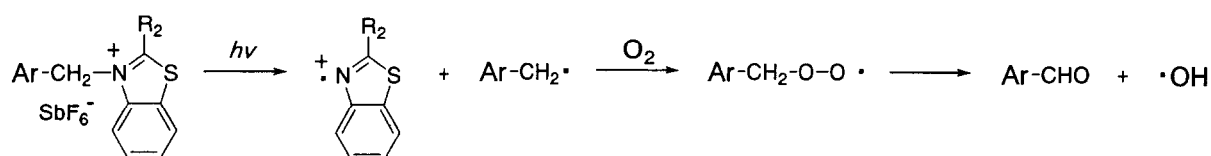
第一節では、ベンゾチアゾリウム塩が反応性の低い *N*-メチル置換体にもかかわらず熱活性や光活性が高いこと示した。従って、本節のベンゾチアゾリウム塩は更なる光活性の向上が期待できる。温度：24℃、湿度：28%の条件で UVR-6110 に 0.5 モル% のベンゾチアゾリウム塩を添加した混合物の UV 照射による光カチオン重合挙動をリアルタイム FT-IR により追跡した (Figure 2-4-1, P-77 参照)。ベンジル構造を有する **1a**, **2a** および **3a** が T P S 並みの高い光活性を示した。一方、ニトロベンジル基、ナフチル基およびシンナミル基を有するベンゾチアゾリウム塩がベンジル構造を有するものよりも低活性となった。この理由としては、以下の 3 つを仮定した。

- (1) アンモニウム塩が光を吸収して励起し開始反応が起こる過程では、アンモニウム部位が光を吸収する場合と置換基が吸収する場合があると考えられる。ベンジル構造を有するベンゾチアゾリウム塩では前者、ニトロベンジル基、ナフチル基およびシンナミル基を有するベンゾチアゾリウム塩では後者がそれに当たる。
- (2) 光源から出力される波長でベンゾチアゾリウム塩が効率的に吸収できる波長は、ベンゾチアゾリウム塩のスペクトルパターンからいって 254 nm と考えられる。従って、どのベンゾチアゾリウム塩でも同じように光吸収が起こりうるため、ベンゾチアゾリウム塩間には基本的に差はない。
- (3) アンモニウム塩の光開始反応は、置換基部位よりもアンモニウム部位が直接光励起されると効率的に起こる。

この3つの仮定を前提とすると、置換基の吸光係数 (ϵ) の大きいニトロベンジル基、ナフチル基およびシンナミル基を有するベンゾチアゾリウム塩ではその励起が置換基部位で起こり、ベンジル構造を有するもの（ベンジル基の吸光係数が小さい：後章のスルホニウム塩を参照）よりも光開始効率が低下したものと思われる。

・ベンゾチアゾリウム塩による光ラジカル重合

前節までのアンモニウム塩は、光ラジカル重合開始剤としても作用した。本節のベンゾチアゾリウム塩についてもその性能を M-210 で評価した。Figure 2-4-2 (P-78 参照) に示したようにベンゾチアゾリウム塩は効果的に M-210 を重合した。光活性の順序は **3a, 1a, 2a, 4a** > **5a** > **5b** > **1b** となり、ほぼ光カチオン重合の活性と一致したが、その差はかなり縮小した。光開始機構は理論上、第二節の Scheme 2-1-4 の path 1、path 2 および path 3 に示したように3タイプが考えられ、これら全てが起こっている可能性は高いと思われるが、光ラジカル重合活性が高いことから path 2 または path 3 がメイン反応と考えられる。この光反応機構を確認すべく、**1a** を MEK 溶液中で光分解させその生成物の GC/MS を測定した。その結果、ベンズアルデヒドとベンゾチアゾールが主成分として観測された。従って、**1a** の光開始反応は Scheme 2-1-4 の path 2 のように進行する可能性が高いことが明らかとなった。ここで、**1a** の光分解物にトルエンや1, 2-ジフェニルエタンのようなベンジルラジカルから誘導される化合物が生成しなかった理由としては、光反応系内の脱気が不十分のため Scheme 2-4-6 のような反応が起こりベンズアルデヒドが生成したものと思われる。



Scheme 2-4-6

一方、カチオン重合よりもラジカル重合において、ベンゾチアゾリウム塩間における重合速度の差があまり認められなかった理由としては、光開始反応がほとんど Scheme 2-1-4 の path 2 の

ように進行するために、重合活性種が生成するまでのステップ数がカチオン重合よりもラジカル重合の方が短いこと、およびラジカル重合の方が重合速度が速く、少量の活性種でも効率的に重合が起こるためと考えられる。

・ベンゾチアゾリウム塩の光増感カチオン重合

前節までのアンモニウム塩は芳香族ケトン類で増感可能であることは述べた。本節においても同様な増感反応が期待できるかどうか検討を行った。UVR-6110のエポキシ基に対して0.5モル%のベンゾチアゾリウム塩4aと、0.5モル%の前節までに有効と判断された増感剤(DMTX、EC、EDMA、DMPA)を添加し、得られた混合物の、UV照射による光カチオン重合反応挙動をリアルタイムFT-IRにより追跡した(Figure 2-4-3、P-79 参照)。全ての増感剤で増感作用が確認され、特にDMPAが有効であることがわかった。また、光ラジカル重合開始剤であるDMPAや電子供与性の高いEDMAでの有効性が確認されたことから、前節と同様に、増感剤からベンゾチアゾリウム塩への電子移動を伴う反応(Scheme 2-1-6、P-16 参照)と生成したラジカルとベンゾチアゾリウム塩との酸化・還元反応によりブレンステッド酸が生成する機構(Scheme 2-1-5、P-16 参照)の2種で増感が可能なことがわかった。

増感効果が高かったDMPAを使用して他のベンゾチアゾリウム塩での増感効果を検討した結果、全てのベンゾチアゾリウム塩で増感効果が確認(Figure 2-4-4、P-80 参照)され、トリフェニルスルホニウム塩並みの光活性が得られることがわかった。

4-5 まとめ

本節では、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基、1-ナフチルメチル基を有するベンゾチアゾリウム塩を合成し、その基本的な熱および光活性について検討を行った結果、高活性なカチオン重合開始剤であることが明らかとなった。更に、増感剤を併用することでトリフェニルスルホニウム塩並みの光活性が得られることがわかった。また、光ラジカル重合開始剤としても有効に機能することも明らかとなった。これらの結果は、本節のベンゾチアゾリウム塩が特にカチオン重合性モノマーとラジカル重合性モノマーとのハイブリッド系を光硬化する場合には有効であることを示唆するものである。また、430nm付近まで吸収を

もつDMTXやEDMA等の増感剤が使用可能なことから、酸化チタンなどの顔料含有組成物の光硬化にも有効に機能するものと考えられる。

一方、これまで報告されているアンモニウム塩系カチオン重合開始剤のほとんどはピリジニウム塩などの単純な含窒素ヘテロ環構造を有するものであったが、本節で合成したベンゾチアゾリウム塩は硫黄原子を含むの含窒素ヘテロ環でこれまでにない新たな知見となった。硫黄原子を含むの含窒素ヘテロ環が高い活性を示すことが明らかになったことで、アンモニウム塩系カチオン重合開始剤の幅広い合成展開が可能になったと考えられる。

実験の部

試 薬

ベンジルブロマイド、4-ニトロベンジルブロマイド、 α -メチルベンジルブロマイド、 α -フェニルベンジルブロマイド、シンナミルブロマイド、1-ナフチルメチルブロマイド、ベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、六フッ化アンチモン酸カリウム、および溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

開始剤合成

N-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (1a)

ベンゾチアゾール(13.5 g, 0.1 mol)とベンジルブロマイド(17.1 g, 0.1 mol) をアセトニトリル 30 mL に溶解させ、50℃で24時間攪拌した。その後、溶液を100 mL の蒸留水に落した。水溶液を酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化アンチモン酸カリ(27.5 g, 0.1 mol) を加え析出した化合物を濾別し、40℃で乾燥させた。収率：66%。再結晶はメタノールで行なった。融点：142-145℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3118, 1519, 1465, 1270, 1020, 767, 651. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 6.21 (s, 2H), 7.38-7.47 (m, 3H), 7.52 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.84 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 10.70 (s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{NSSb}$: C: 36.39, H: 2.62, N: 3.03, S: 6.94. Found: C: 36.47, H: 2.73, N: 3.16, S: 6.98. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}} = 283\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 3700$)。

N-(4-ニトロベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (1b)

ベンゾチアゾールと4-ニトロベンジルブロマイドを使用し(1a)と同様な方法(50℃×7日間反応)で合成した。収率：70%。融点：223-225℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3103, 1609, 1517, 1432, 1348, 1219, 765, 653. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 6.31 (s, 2H), 7.75 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.83-7.92 (m, 2H), 8.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.56 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 10.83 (s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{SSb}$: C: 33.10, H: 2.38, N: 5.51, S: 6.31. Found: C: 33.32, H: 2.26, N: 5.69, S: 6.35. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}} = 267\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 12300$)。

N- (α-フェニルベンジル) ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (2a)

ベンゾチアゾールとα-フェニルベンジルブロマイドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：70%。融点：166-168°C。IR (KBr, cm⁻¹): 3126, 1500, 1439, 1259, 1020, 763, 707, 658。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ 7.37-7.44 (m, 4H), 7.46-7.55 (m, 6H), 7.82-7.89 (m, 2H), 7.92 (s, 1H), 8.85-8.11 (m, 1H), 8.52-8.57 (m, 1H), 9.92 (s, 1H)。 Anal. Calcd for C₂₀H₁₆F₆NSSb: C: 44.64, H: 3.00, N: 2.60, S: 5.96. Found: C: 44.49, H: 3.14, N: 2.75, S: 5.99. UV spectrum: λ_{max}=287nm(ε_{max}=4300)。

N- (α-メチルベンジル) ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (3a)

ベンゾチアゾールとα-フェニルベンジルブロマイドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：73%。融点：148-149°C。IR (KBr, cm⁻¹): 3115, 1504, 1463, 1439, 1261, 1078, 899, 765, 701, 652。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ 2.12 (d, *J*=6.9Hz, 3H), 6.59 (q, *J*=6.9 Hz, 1H), 7.36-7.46 (m, 3H), 7.52 (d, *J*=7.3 Hz, 2H), 7.81-7.89 (m, 2H), 8.24 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 8.53 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 10.78 (s, 1H)。 Anal. Calcd for C₁₅H₁₄F₆NSSb: C: 37.84, H: 2.96, N: 2.94, S: 6.74. Found: C: 37.79, H: 3.14, N: 3.07, S: 6.79. UV spectrum: λ_{max}=281nm(ε_{max}=3900)。

N- (1-ナフチルメチル) ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (4a)

ベンゾチアゾールと1-ナフチルメチルクロライドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：70%。融点：179-180°C。IR (KBr, cm⁻¹): 3124, 1516, 1359, 1262, 1016, 793, 763, 661。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ 6.60 (s, 2H), 7.31 (d, *J*=6.9 Hz, 1H), 7.54 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.64-7.72 (m, 2H), 7.87-7.98 (m, 2H), 8.08 (t, *J*=9.6 Hz, 2H), 8.16 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.38 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 8.57 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 10.31 (s, 1H)。 Anal. Calcd for C₁₈H₁₄F₆NSSb: C: 42.22, H: 2.76, N: 2.73, S: 6.26. Found: C: 42.47, H: 2.86, N: 2.90, S: 6.31. UV spectrum: λ_{max}=282nm(ε_{max}=9600)。

N-シンナミルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (5a)

ベンゾチアゾールとシンナミルブロマイドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：6

6 %。融点：154-155°C。 IR (KBr, cm^{-1}): 3128, 1659, 1582, 1447, 1265, 980, 771, 657。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 5.69 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 6.58-6.66 (m, 1H), 7.01 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 7.31 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.87 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.95 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 8.43 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.54 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 10.67 (s, 1H)。 Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NSSb}$: C: 39.29, H: 3.09, N: 2.86, S: 6.56. Found: C: 39.39, H: 2.94, N: 2.94, S: 6.57。 UV spectrum: λ_{max} = 249nm (ϵ_{max} =21400)。

N-シンナミル-2-メチルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (5b)

ベンゾチアゾールとシンナミルブロマイドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：81 %。融点：146-147°C。 IR (KBr, cm^{-1}): 1518, 1444, 977, 759, 696, 662。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 3.28 (s, 3H), 5.58 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 6.48-6.55 (m, 1H), 6.94 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 7.28 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.34 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.81 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.90 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.46 (d, J = 7.8 Hz, 1H)。 Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{NSSb}$: C: 40.66, H: 3.21, N: 2.79, S: 6.39. Found: C: 40.72, H: 3.40, N: 2.95, S: 6.42。 UV spectrum: λ_{max} = 250nm (ϵ_{max} =21800)。

1a の光分解反応

1a (48mg : 0.1mmol) を 2-ブタノン 5m l に溶解させ、窒素気流中、ウシオ製スポットキュアタイプの UV 照射器 (SP5-250U, UV lamp ; UXM-Q256BY、主波長 : 365 n m で超高圧水銀灯と同じ発光スペクトル) を使用し、30 mW / c m² の照度で 2 時間光照射した。反応液に炭酸ナトリウムを少量加え、上澄み液を GC/MS 測定した。

Table 2-4-1

Thermal polymerization of UVR-6110 with benzothiazolium salts.

Benzothiazolium salt ^{a)}	DSC	
	Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1a	130	-581
1b	118	-562
2a	100	-569
3a	139	-585
4a	127	-574
5a	122	-531
5b	146	-629
6a	146	-614

a) 0.5mol% per epoxy group

Table 2-4-2

Heat of formation (kcal/mol)

initiators	(1)	(2)	(2) - (1)	(3)	(3) - (1)
1a	-83.017	-37.984	+47.033	-71.689	+11.328
1b	-90.010	-39.19 ylide	+50.820	-20.614 -77.321	+69.396 +12.689
2a	-52.708	-21.981	+30.727	-45.298	+7.41
3a	-82.121	-59.877 ylide	+22.244	-68.467 -66.734	+13.654 +15.387
4a	-62.924	-25.207	+37.717	-53.955	+8.969
5a	-68.358	-31.673	+36.685	-61.241	+7.117

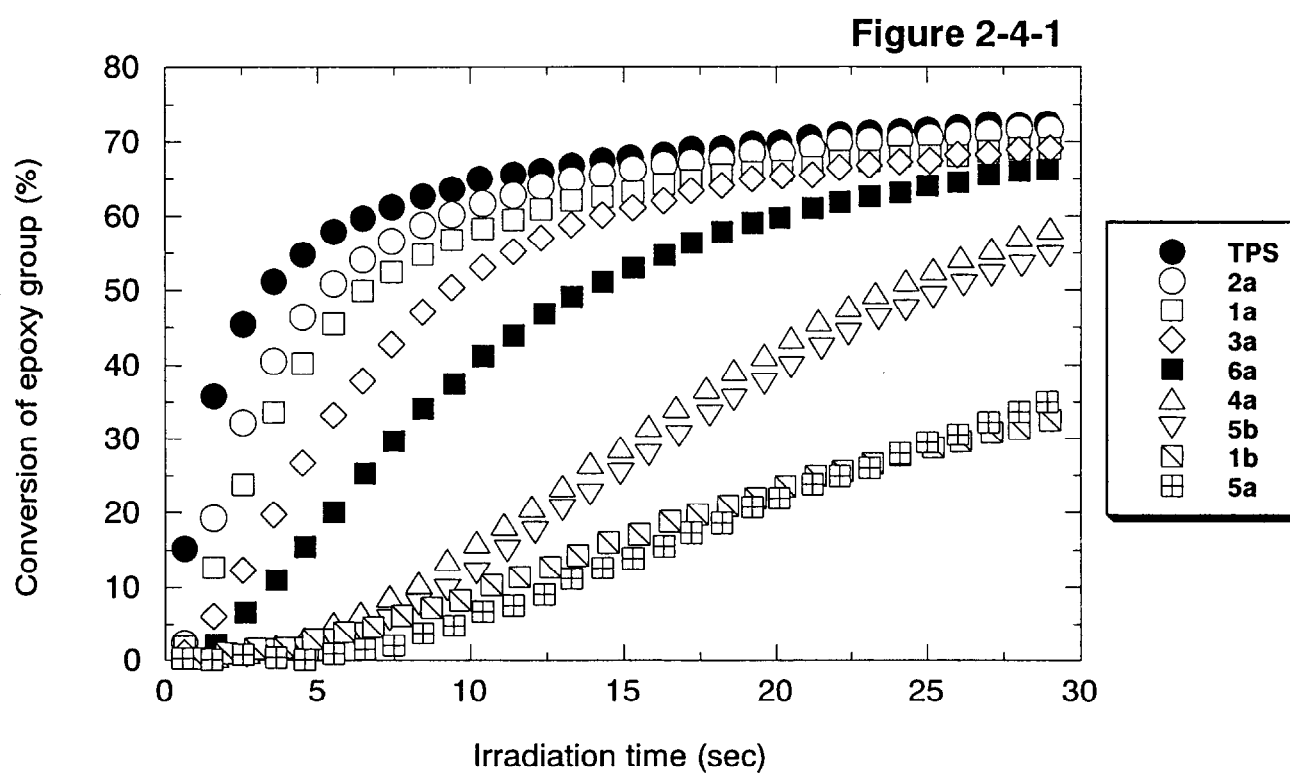
Table 2-4-3

Glass transition temperatures of network polymers cured with benzothiazolium salts.

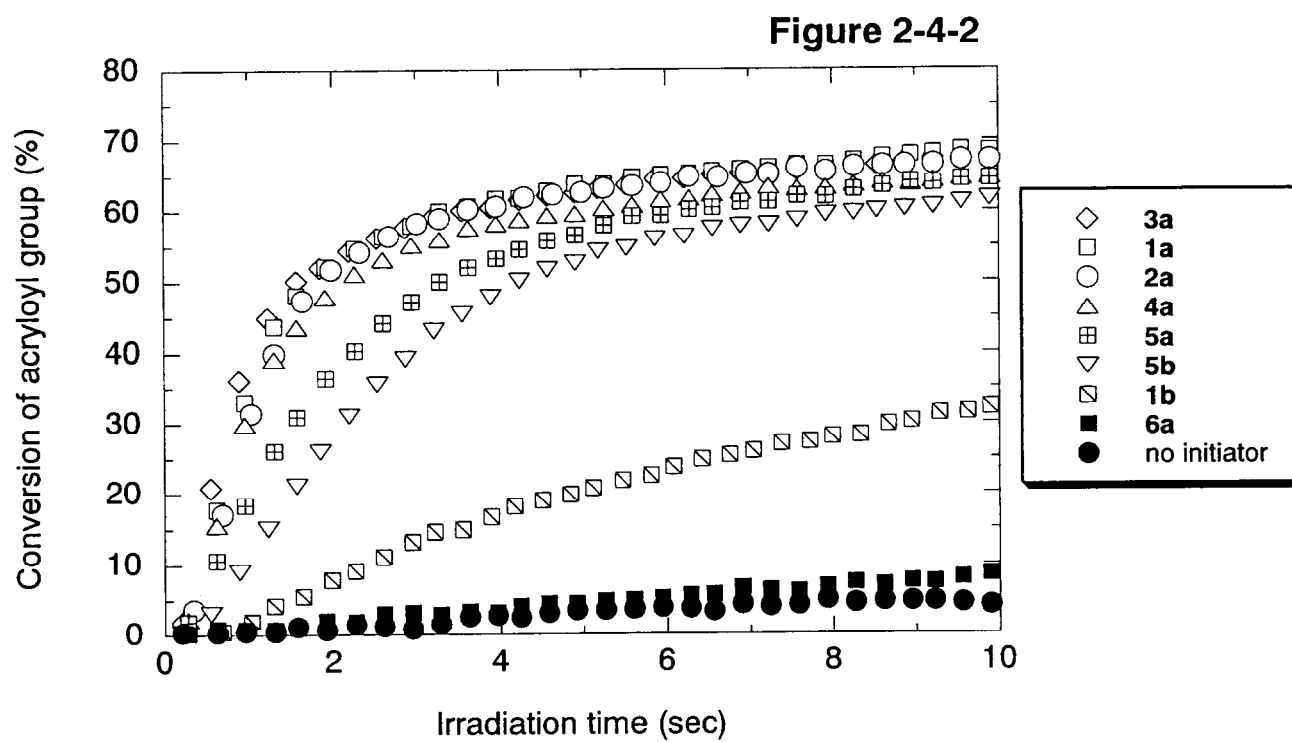
benzothiazolium salts	monomer	Cure condition	T_g (°C)
1a	UVR-6110	130°C×30	135
2a	UVR-6110	100°C×30	129
	YD-128	130°C×30	98
5a	UVR-6110	130°C×30	112
6a	UVR-6110	130°C×30	98
	YD-128	130°C×30	not polym.

UVR-6110 : benzothiazolium salts (0.15 mol%)

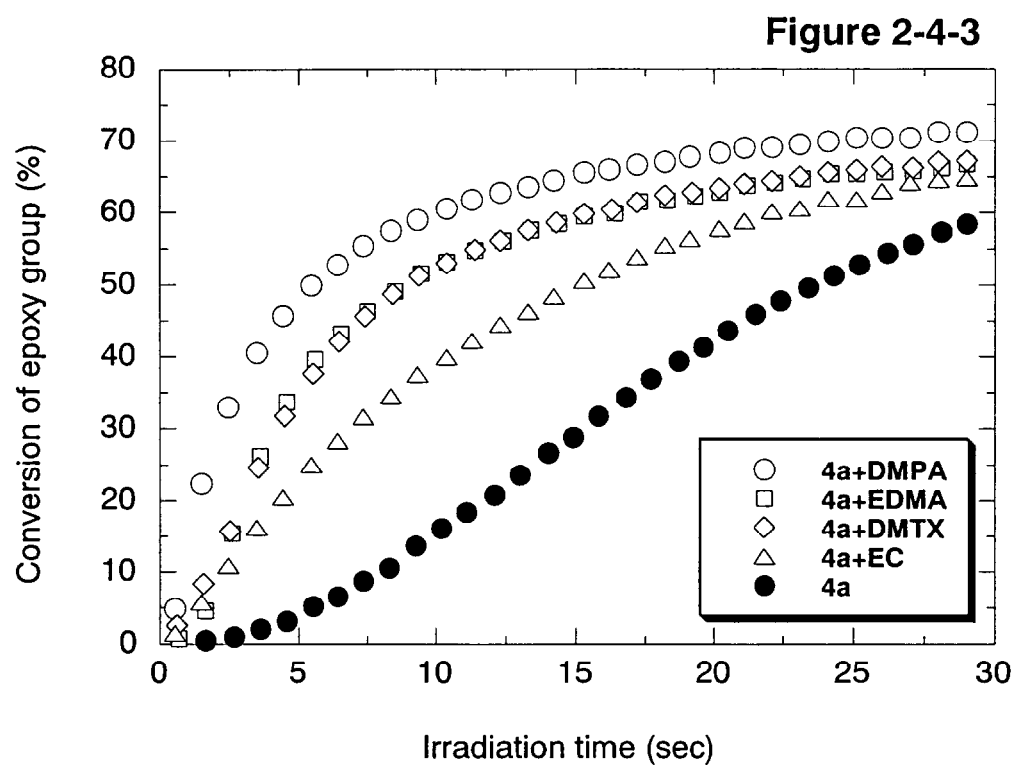
YD-128 : benzothiazolium salts (0.80 mol%)



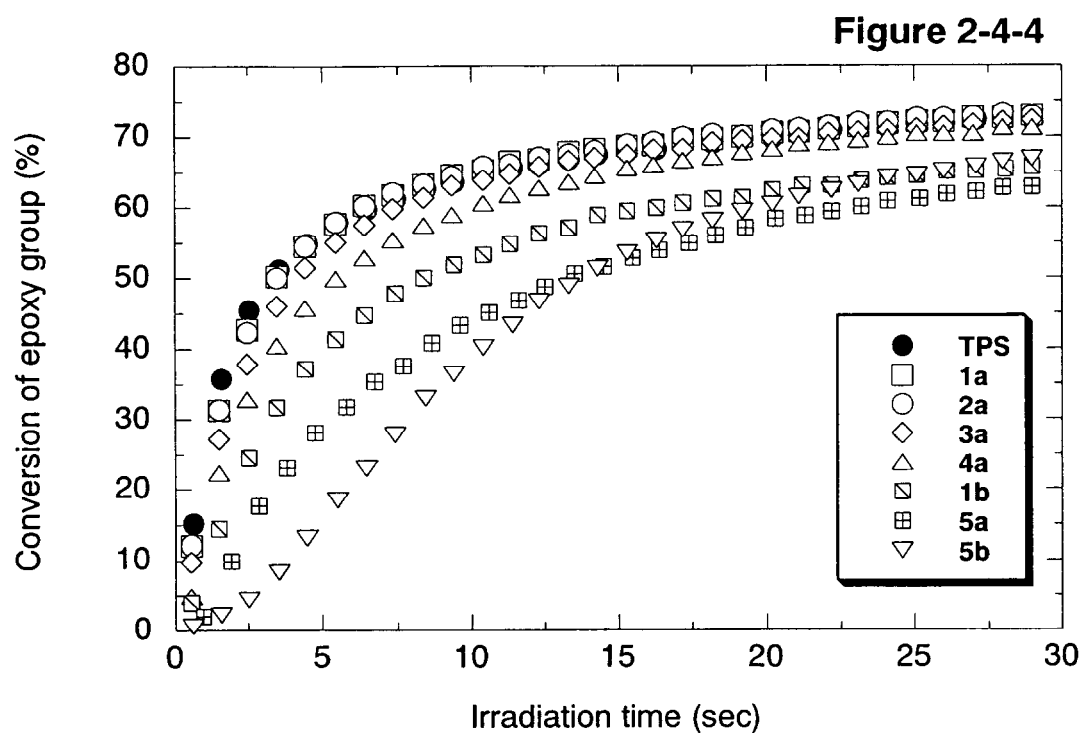
Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of benzothiazolium salts under light intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of benzothiazolium salts under light intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 4a and 0.5 mol% of sensitizers under light intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of UVR-6110 with 0.5 mol% of benzothiazolium salts and 0.5 mol% of DMPA under light intensity of 100 mW/cm².

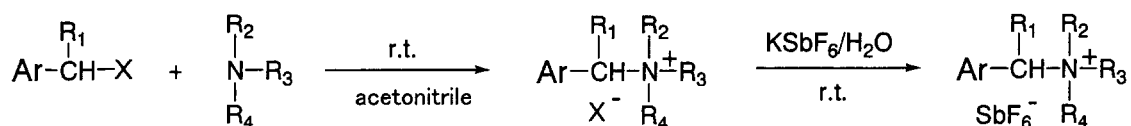
第五節 新規ピラジニウム塩およびアニリニウム塩の合成とその活性評価

5-1 序論

前節までに、メチル基、ベンジル基、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基および1-ナフチルメチル基を有するピラジニウム塩、キノリニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩の潜在性カチオン重合開始剤としての性能評価を行い、各々特有の性能を有していることを明らかにした。本節ではその他のアンモニウム塩として、第一節でのMOPACの計算から高活性が期待できるピラジニウム塩およびこれまでの含窒素複素環化合物をベース以外のアンモニウム塩の検討としてアニリニウム塩に焦点を当てて検討を行った。

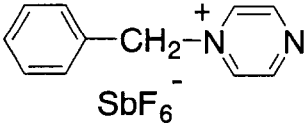
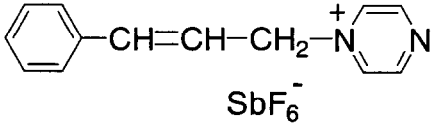
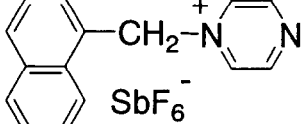
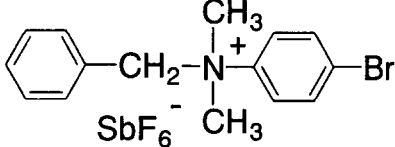
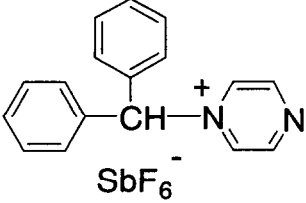
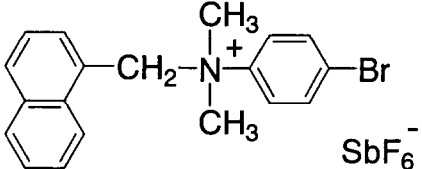
5-2 アンモニウム塩の合成

ベンジル基、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基および1-ナフチルメチル基を有するピラジニウム塩およびアニリニウム塩の合成に当たっては、前節と同様対応するハロ化合物としてベンジルブロマイドやシンナミルブロマイドのようなブロム化合物を反応率向上のため主に使用した。ブロム化合物とピラジンおよびアニリンの反応および引き続きの塩交換は、70~80%とおおむね良好な収率で進行 (Scheme 2-5-1) し、対応するアンモニウム塩を得ることが出来た。 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、元素分析により、アンモニウム塩の構造を確認した。本節で合成した*N*-(4-メトキシベンジル)ピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1c)、*N*-シンナミルピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1e)、*N*-(1-ナフチルメチル)ピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1f) については、合成反応 (副反応が大きい) や保存安定性 (保存中に分解) に問題があったので評価からは除外した。



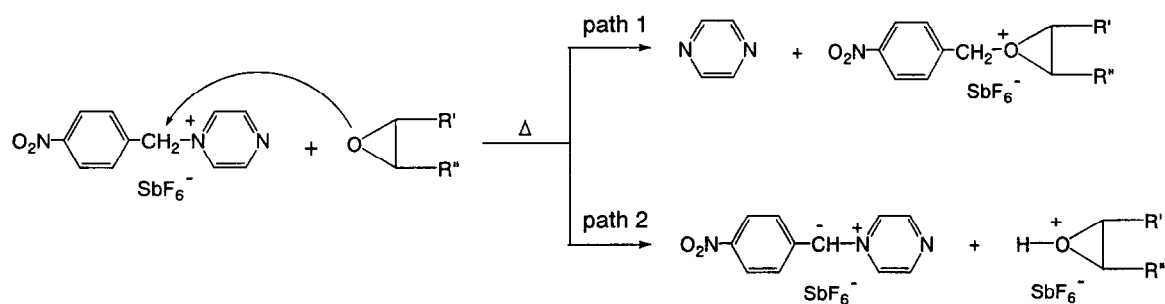
Scheme 2-5-1

本節で合成したアンモニウム塩の構造

No.	構 造	No.	構 造
1a		1e	
1b		1f	
1c		2a	
1d		2b	

5-3 アンモニウム塩による熱カチオン重合

合成したアンモニウム塩をUVR-6110に対して0.5モル%添加し、得られた混合物のDSCを測定、結果をTable 2-5-1 (P-89 参照) に示した。第二節のピリジニウム塩の結果と比較すると、*N*-ベンジル-2-シアノピリジニウム塩とピラジニウム塩 **1a** とはほぼ同活性であり、アニリニウム塩 **2a** は低活性となった。一方、*N*-(α -フェニルベンジル)-4-シアノピリジニウム塩と同構造のピラジニウム塩 **1d** を比較すると **1d** の方が高活性となった。また、*N*-(1-ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウム塩と同構造のアニリニウム塩 **2a** を比較するとほぼ同活性であった。第一節での計算結果はピラジニウム塩が高活性開始剤になる可能性を示していたが、これが証明された形になった。ベンジル基を有するアニリニウム塩とピリジニウム塩との比較ではアニリニウム塩が低活性、1-ナフチルメチル基を有するもの同士ではほぼ同等の活性となった。活性に相関がみられなかった要因は、ナフチル基を有するアニリニウム塩の立体因子のためと考えられる。一方、ニトロ基を有する **1b** が **1a** よりも高活性になった要因としては開始反応がイリド経由 (Scheme 2-5-2) の可能性を示唆するものである。



Scheme 2-5-2

5-4 アンモニウム塩による光カチオン重合

UV R-6110のエポキシ基に対して0.5モル%のアンモニウム塩を添加した組成物のUV照射による光カチオン重合挙動について、温度：25℃、湿度：30%の条件でリアルタイム FT-IRにより追跡した結果を Figure 2-5-1 (P-90 参照) に示した。ナフチル基を有する **2b** の光活性が最も高かったが、基本的に本節のアンモニウム塩の光活性は他のアンモニウム塩と比較すると低いことがわかった。

・アンモニウム塩による光ラジカル重合

M-210のアクリル基に対して0.5モル%のアンモニウム塩を添加した組成物のUV照射による光カチオン重合挙動について、光カチオン重合の場合と同様に検討した結果を Figure 2-5-2 (P-91 参照) に示した。アクリルモノマーへの光活性はエポキシモノマーへのものと同様に低い結果となった。

光重合の検討結果から本節のアンモニウム塩は、熱活性は高いものの光活性は低いことが明らかになった。光反応機構は他のアンモニウム塩の結果とともに考慮すると主に第二節の Scheme 2-2-5 (P-36 参照) の path1 で進行するものと考えられる。

・アンモニウム塩の光増感カチオン重合

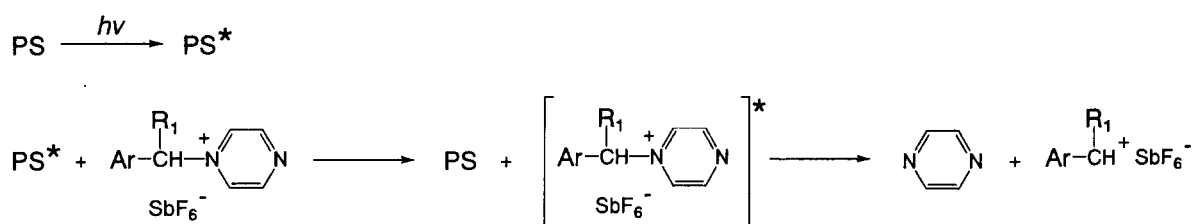
本節のアンモニウム塩の光活性が低いことから増感剤による反応性の向上がどの程度まで可能かどうか検討 (Figure 2-5-3、P-92 参照) した。ピラジニウム塩では前節までのアンモニウム塩同様、DMTX、DMPAおよびEDMAで増感可能であり、特にDMTXの有効性が認められ

た。しかし、アニリニウム塩 (Figure 2-5-4、P-93 参照) ではほとんど増感効果は認められなかった。増感は芳香族性を示すアンモニウム塩でないと困難な可能性が高いことが明らかとなった。

・アンモニウム塩の光増感ラジカル重合

光カチオン重合系で有効であった増感剤の効果を光ラジカル重合系でも検討 (Figure 2-5-5、P-94 参照) した。この検討では光カチオン重合系とは逆にピラジニウム塩ではほとんど増感効果は認められず、アニリニウム塩でその効果が認められた。

光カチオン重合系および光ラジカル重合系における増感効果結果を考慮すると、ピラジニウム塩ではこれまでのような増感機構ではない、例えば三重項増感 (Scheme 2-5-3) のようにラジカル生成を伴わない反応が起こっている可能性が高いことが推測された。一方、アニリニウム塩ではこれまでと同様の増感は起こるものの、生成するアニリン誘導体の塩基性に起因するか、または増感効果が小さいために光カチオン重合系では顕著な効果が認められなかったものと推測される。しかし光ラジカル重合系では、生成するアニリン誘導体の塩基性には無関係に重合が進行することや低い増感効果であってもカチオン重合よりも重合性が高いため、重合速度の向上という形で増感効果が顕在化したものと推測される。



Scheme 2-5-3

5-5 まとめ

本節では、ピラジンおよびアニリン構造を有するアンモニウム塩の熱および光活性について検討した。熱活性においてはこれらのアンモニウム塩が基本的に高いポテンシャルをもっていることを明らかにした。光活性については他のアンモニウム塩と比較し低く、増感作用も小さいことが判明した。しかし、第一節から第五節までの種々のアンモニウム塩の検討結果からは、その活

性や効力の大小を別にして、これらのアンモニウム塩は基本的に熱カチオン重合活性、光カチオン重合活性および光ラジカル重合活性を有しており、増感作用を含め分子設計次第ではこれらの活性を向上させることが可能であることがわかった。従って、本研究のアンモニウム塩以外のアンモニウム塩でも設計次第ではより高い活性を有するものを創出することは可能と考えられ、その観点からも本研究の意義が確認された。

実験の部

試 薬

ピラジン、*N*, *N*-ジメチル-4-ブロモアニリン、ベンジルブロマイド、 α -フェニルベンジルブロマイド、シンナミルブロマイド、1-ナフチルメチルクロライド、六フッ化アンチモン酸カリウム、および溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

開始剤合成

N-ベンジルピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1a)

ピラジン(8.0 g, 0.1 mol)とベンジルブロマイド(17.1 g, 0.1 mol)をアセトニトリル30 mLに溶解させ、室温で24時間間攪拌した。その後、溶液を100 mLの蒸留水に落した。水溶液を酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化アンチモン酸カリ(27.5 g, 0.1 mol)を加え析出した化合物を濾別し、40℃で乾燥させた。収率：78%。融点：142-143℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1494, 1445, 1154, 804, 755, 705, 655. $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6): δ 6.22(s, 2H), 7.51~7.57(m, 3H), 7.68~7.73(m, 2H), 9.36(d, J = 2.8 Hz, 2H), 9.65~9.71(m, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F}_6\text{Sb}$: C: 32.46, H: 2.72, N: 6.88. Found: C: 32.30, H: 2.83, N: 6.94。UV スペクトル (ethanol): λ_{max} =271nm (ϵ_{max} =3800)。

N-(4-ニトロベンジル)ピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1b)

ピラジンと4-ニトロベンジルブロマイドを使用し(1a)と同様な方法で合成した。収率：68%。融点：165℃(分解)。IR (KBr, cm^{-1}): 3121, 1613, 1526, 1440, 1351, 1167, 1144, 659. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 6.07(s, 2H), 7.85(d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.32(d, J = 8.7 Hz, 2H), 9.32(s, 2H), 9.59(s, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{F}_6\text{Sb}$: C: 29.23, H: 2.23, N: 9.30. Found: C: 29.14, H: 2.34, N: 9.30。UV スペクトル (ethanol): λ_{max} =261nm (ϵ_{max} =11100)。

N-(4-メトキシベンジル)ピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1c)

ピラジンと4-メトキシベンジルクロライドを使用し(1a)と同様な方法で合成した。収率：

82%。乾燥中に分解が始まっているようで黒褐色に変質した。終了は乾燥後のもので正式な収率ではない。

N-(α -フェニルベンジル)ピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1d)

ピラジンと α -フェニルベンジルブロマイドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：79%。融点：161℃ (分解)。IR (KBr, cm^{-1}): 3111, 1491, 1455, 1439, 1171, 1118, 656。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 7.32~7.40 (m, 4H), 7.47~7.56 (m, 6H), 7.69 (s, 1H), 9.10 (s, 2H), 9.55 (s, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{F}_6\text{Sb}$: C: 42.27 H: 3.13, N: 5.80. Found: C: 41.37, H: 3.17, N: 5.74。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=269\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6700$)。

N-シンナミルピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1e)

ピラジンと 4-メトキシベンジルクロライドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：78%。乾燥中に分解が始まっているようで黒褐色に変質した。終了は乾燥後のもので正式な収率ではない。

N-(1-ナフチルメチル)ピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1f)

ピラジンと 1-クロロメチルナフタレンを使用し (1a) と同様な方法で反応を行ったが、途中で分解した。

N-ベンジル-4-ブロモ-N,N-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート (2a)

4-ブロモ-N,N-ジメチルアニリンとベンジルブロマイドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：56%。融点：51-55℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1485, 1121, 1007, 889, 838, 711, 656。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 3.58 (s, 6H), 5.03 (s, 2H), 7.08 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H), 7.36 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.45 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.78~7.86 (m, 4H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NBrF}_6\text{Sb}$: C: 34.19, H: 3.25, N: 2.66, Br: 15.16. Found: C: 34.35, H: 2.47, N: 2.79, Br: 15.17。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=264\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=800$)。

N-(1-ナフチルメチル)-4-ブロモ-N,N-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート (2b)

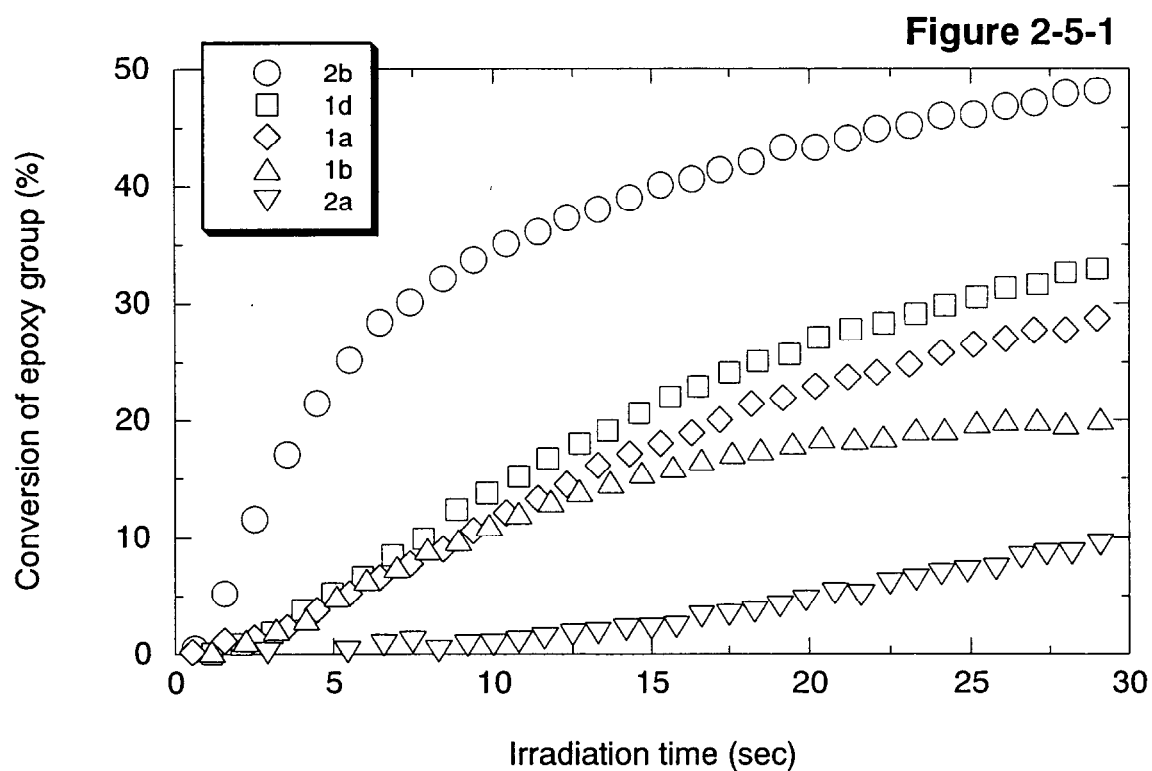
4-ブロモ-N,N-ジメチルアニリンと1-ナフチルメチルクロライドを使用し (1a) と同様な方法で合成した。収率：15%。融点：158℃(分解)。IR (KBr, cm^{-1}): 1487, 1008, 879, 834, 793, 663. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 3.66 (s, 6H), 5.50 (s, 2H), 7.10 (d, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.52~7.59 (m, 2H), 7.74 (s, 4H), 8.00 (d, $J=7.1$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J=8.5$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NBrF}_6\text{Sb}$: C: 39.55, H: 3.32, N: 2.43, Br: 13.85. Found: C: 39.60, H: 3.44, N: 2.65, Br: 13.51。UV スペクトル (ethanol): $\lambda_{\text{max}}=287\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6400$)。

Table 2-5-1

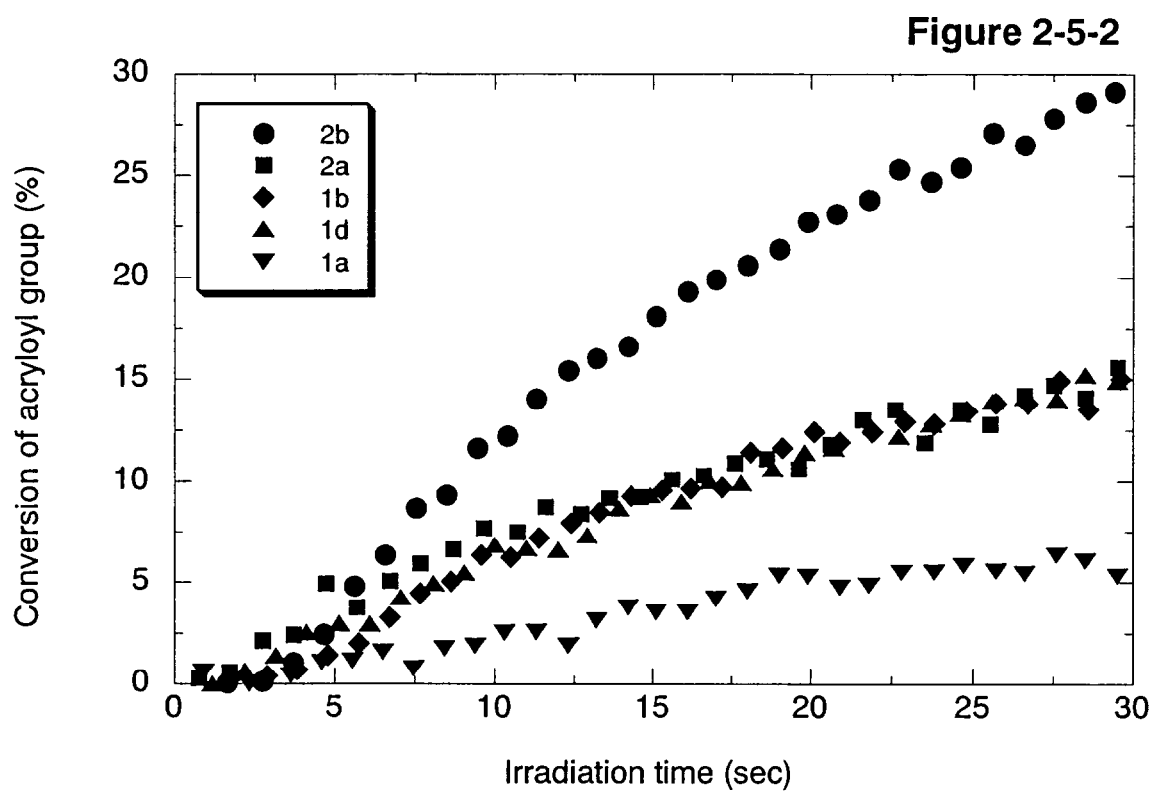
Polymerization of UVR-6110 with ammonium salts

Run No.	ammonium salt ^{a)}	DSC	
		Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1	1a	147	-598
2	1b	135	-567
3	1d	78	-593
4	2a	164	-574
5	2b	123	-609

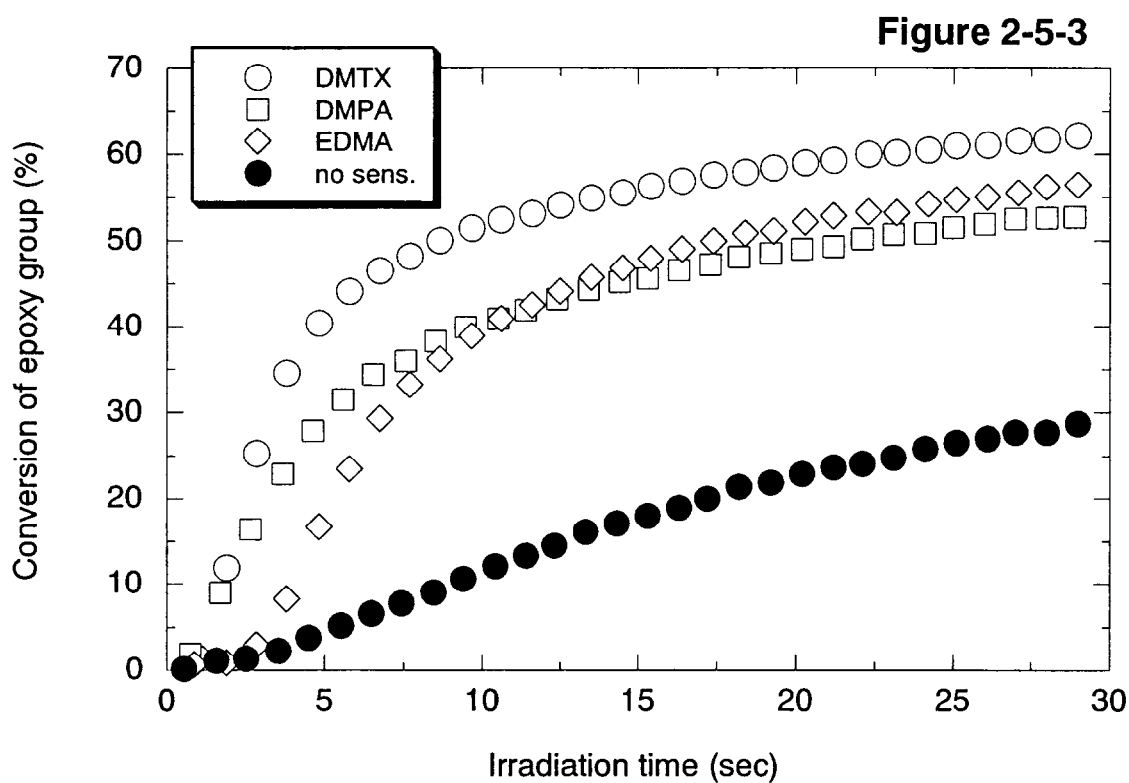
a) 0.5mol% per epoxy group



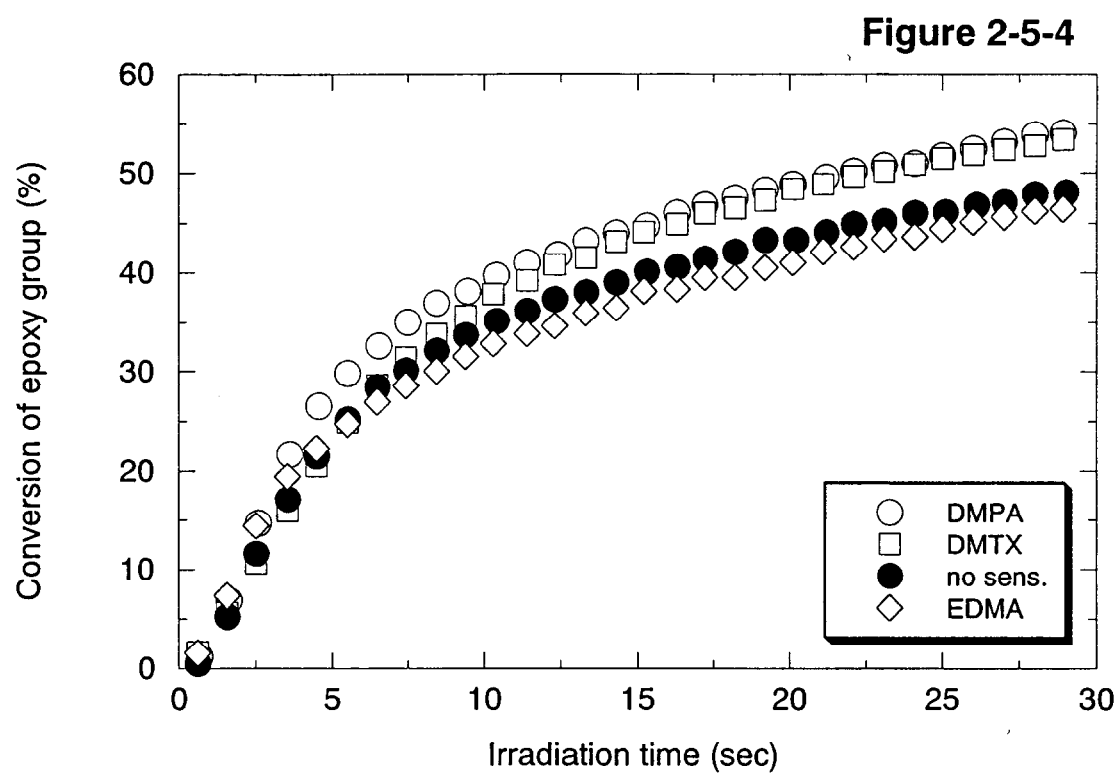
Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of ammonium salts under light with the intensity of 100 mW/cm².



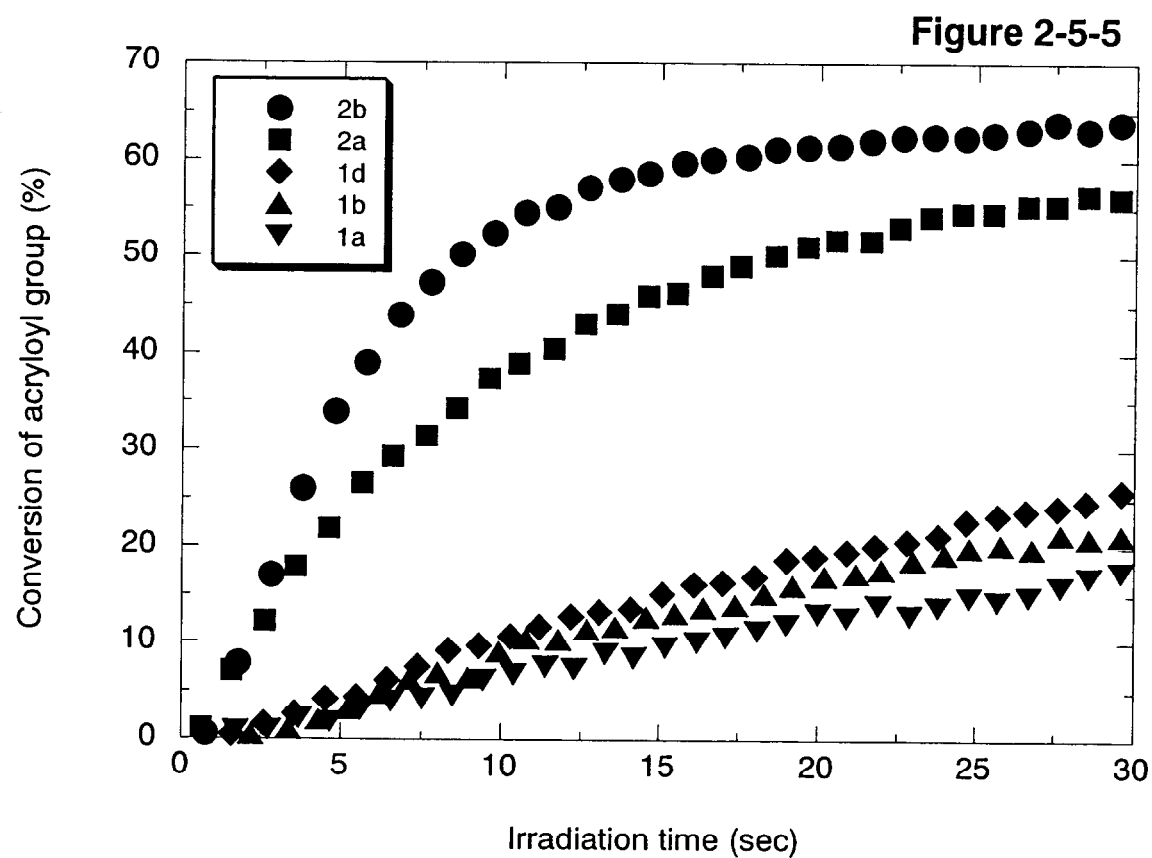
Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of ammonium salts under the light intensity of 100 mW/ cm².



Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1a and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 100 mW/ cm².



Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 2b and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 100 mW/ cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of ammonium salts and 0.5 mol% of EDMA under the light intensity of 100 mW/ cm².

第六節 フェナシル構造を有する新規アンモニウム塩の合成とその活性評価

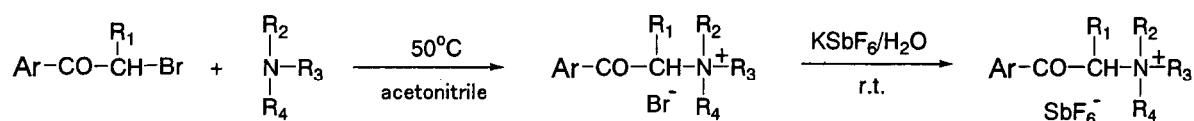
6-1 序論

Crivello らから報告されている *N*-フェナシルピリジニウム塩や *N*-フェナシルアニリニウム塩¹⁾、Yagci らから報告されている *N*-エトキシピリジニウム塩やキノリニウム塩^{2) ~ 3)} および遠藤らから報告されている *N*-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウム塩^{4) ~ 5)} などのアンモニウム塩系光カチオン重合開始剤の問題点として、重合開始時に生成するアミノ化合物の塩基性が高いため、重合生長末端と反応して重合を停止させやすく、光カチオン重合開始剤としての性能が必ずしも高くないということを第二節で述べた。しかし、アンモニウム塩の光活性を向上させるためには、*N*-フェナシルピリジニウム塩のようにカルボニル基の導入は有効な手段である。

本節では、これまでのアンモニウム塩系光カチオン重合開始剤の問題点を考慮し、更なる光活性の向上を目指して、置換基としてフェナシル基およびその誘導体を選択するとともに、アミノ化合物の求核性を抑制するために電子吸引性のシアノ基を導入したピリジン誘導体や幅広い光吸収領域を示すキノリンやベンゾチアゾールといった含窒素ヘテロ環化合物をベースとしたアンモニウム塩の合成を行い、その光および熱活性について検討を行った。

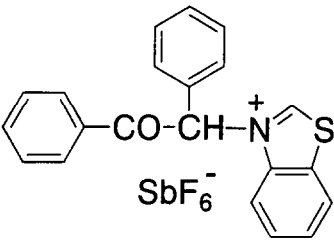
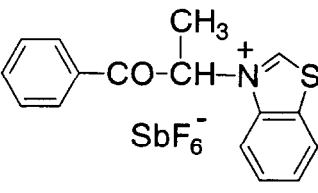
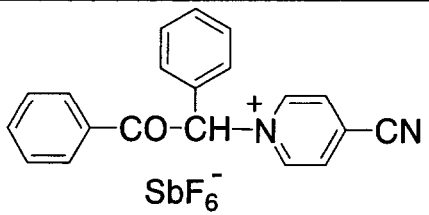
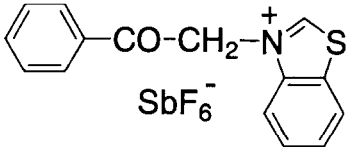
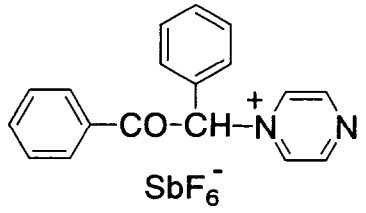
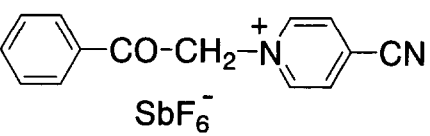
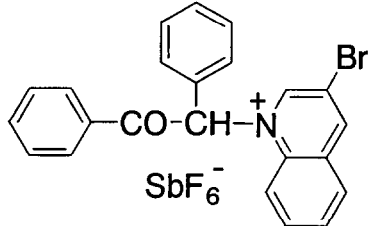
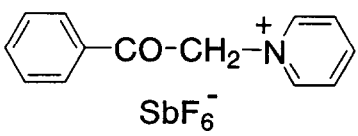
6-2 フェナシル構造を有するアンモニウム塩の合成

フェナシル基、 α -ベンゾイルベンジル基、1-ベンゾイルエチル基を有するアンモニウム塩の合成に当たっては、これまでと同様に対応するハロ化合物としてフェナシルブロマイド、 α -ベンゾイルベンジルブロマイド、2-ブロモプロピオフェノンのようなブロム化合物をアミノ化合物との反応率向上のため使用した。ブロム化合物とアミノ化合物の反応および引き続きの塩交換は、60~90%とおおむね良好な収率で進行 (Scheme 2-6-1) し、対応するアンモニウム塩を得ることが出来た。¹H-NMR、IR、元素分析により、アンモニウム塩の構造を確認した。



Scheme 2-6-1

本節で合成したアンモニウム塩の構造

No.	構 造	No.	構 造
1a		2a	
1b		3a	
1c		3b	
1d		3c	

6-3 フェナシル構造を有するアンモニウム塩による光カチオン重合

温度：25±1℃、湿度：30±2%の条件でUV R-6110のエポキシ基に対して0.5 モル%のアンモニウム塩を添加した混合物のUV照射による光カチオン重合挙動をリアルタイムFT-IRにより追跡した。Figure 2-6-1 (P-106 参照) に示したように、何れのアンモニウム塩もスムーズにUV R-6110を光カチオン重合させた。光活性の順は1b > 1a > 3b > 3a > 1d > 2a > 1c > 3c となり、特に1bは光照射初期ではTPS並みの活性を示した。TPSと比較して1bの光照射後期での反応速度の低下は、脱離したピリジンによる重合停止反応が起こっているためと思われる。シアノ基が置換されているフェナシルピリジニウム塩3bと比較し、Crivelloらにより報告されている無置換のフェナシルピリジニウム塩3cの光活性は極めて低く、ピリジン環への電子吸引

性基の導入は高活性光開始剤の設計には不可欠であることが明らかとなった。*N*-置換基の光活性に対する影響の大きさは α -ベンゾイルベンジル基 > フェンシル基 > 1-ベンゾイルエチル基の順となり、含窒素ヘテロ環の光活性に対する影響の大きさはp-シアノピリジン > ベンゾチアゾール > 3-ブロモキノリン > ピラジンの順となった。

・フェナシル構造を有するアンモニウム塩による光ラジカル重合

前節までのアンモニウム塩と同様に、光ラジカル重合開始剤としての性能をM-210で評価した。Figure 2-6-2 (P-107 参照) に示したようにアンモニウム塩は効果的にアクリルモノマーを重合した。光活性の順序は $2a > 1a > 3c > 3a > 1d > 1c > 1b > 3b$ となった。特に $2a$ の活性が高い理由としてはアクリロイルラジカルが生成するためと考えられる。ヘテロ環の光活性に対する影響の大きさはベンゾチアゾール > 3-ブロモキノリン > ピラジン > p-シアノピリジンの順となった。

光開始機構は、Scheme 2-6-2 に示したように4タイプが考えられる。

- ・ **path 1** : 一般的なアンモニウム塩の反応であるが、この反応から予想される活性の順は、ベンゾチアゾリウム塩では $1a > 2a > 3a$ 、ピリジニウム塩では $1b > 3b > 3c$ のようになると考えられる。
- ・ **path 2** : 一般的なアンモニウム塩の反応であるが、前節までのアンモニウム塩の光活性結果を考慮すると、この反応から予想される活性の順は、 $1a > 1d > 1b > 1c$ のようになると考えられる。
- ・ **path 3** : 後述する熱活性の結果を考慮すると、この反応から予想される活性の順は、ベンゾチアゾリウム塩では $1a < 2a < 3a$ 、ピリジニウム塩では $1b < 3b$ のようになると考えられる。
- ・ **path 4** : アンモニウム塩間での反応の差は少ない経路と考えられる。

上記の推測をベースに光カチオン重合および光ラジカル重合結果を総合的に考慮すると、各アンモニウム塩の光開始機構は **path 4** の可能性を除くと以下のようになっているものと推測される。

- ・ ピリジニウム塩系開始剤：

メインパスは Scheme 2-6-2 の path 1 のように進行すると推定される。

- ・ ベンゾチアゾリウム塩系開始剤：

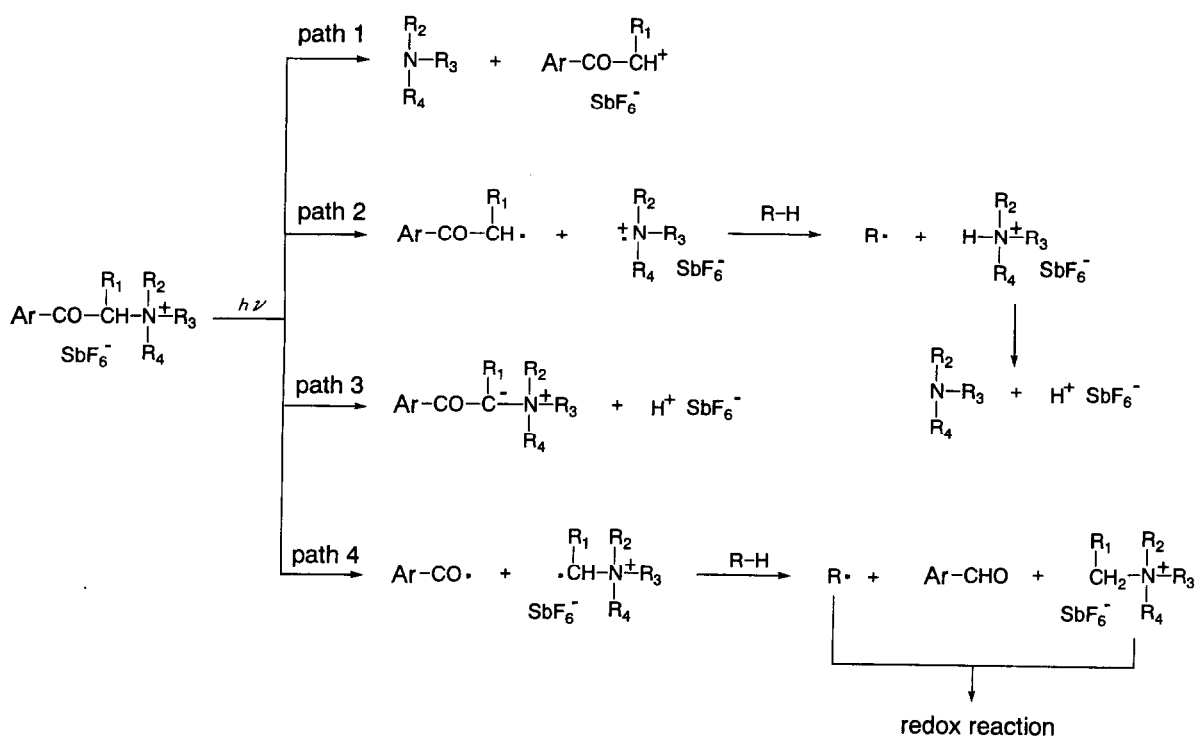
メインパスは Scheme 2-6-2 の path 2 のように進行すると推定される。

- ・ キノリニウム塩系開始剤：

メインパスは Scheme 2-6-2 の path 1 と path 2 の両方が進行しているものと推定される。

- ・ ピラジニウム塩系開始剤：

メインパスは Scheme 2-6-2 の path 1 のように進行すると推定される。



Scheme 2-6-2

・ フェナシル構造を有するアンモニウム塩の光増感カチオン重合

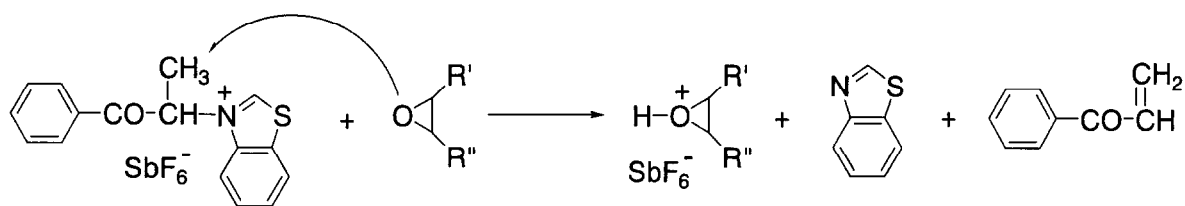
前節までのアンモニウム塩は芳香族ケトン類で増感可能であることは述べた。1c と 3c の光活性が他のアンモニウム塩よりも低かったこともあり増感剤の検討を行った。UVR-6110のエポキシ基に対して0.5モル%のアンモニウム塩1cおよび3cと、0.5モル%の増感剤(EDMAおよびDMPA)を添加し、得られた混合物の、UV照射による光カチオン重合反応挙動を

アルタイム F T - I R により追跡した (Figure 2-6-3、P-108 参照)。その結果、作用は小さいものの増感作用が確認された。

酸化チタン等の顔料を有する光カチオン重合性組成物の光硬化性をチェックするため、増感剤として E D M A を使用し、380 nm よりも短波長をカットするフィルターを通して光照射を行った (Figure 2-6-4、P-109 参照)。その結果、ベンゾチアゾリウム塩型のものが有効に光硬化し、その順は $1a > 2a > 3a$ になることがわかった。E D M A による増感作用がベンゾチアゾリウム塩以外のアンモニウム塩では起こりにくい理由は還元エネルギーが高いため、または増感機構が Scheme 2-1-6 (P-16 参照) に示したエキサイプレックス型ではなく三重項増感や C T コンプレックス型のような他の機構ではないかと思われる。

6-4 フェナシル構造を有するアンモニウム塩による熱カチオン重合

合成したアンモニウム塩を U V R - 6 1 1 0 のエポキシ基に対して 0.5 モル% 添加した混合物の D S C 測定を行い、結果を Table 2-5-1 (P-105 参照) に示した。脱離するピリジンの塩基性が高い $3c$ を除き、本節のアンモニウム塩は比較的低温で U V R - 6 1 1 0 を重合することがわかった。特にベンゾチアゾリウム塩の熱活性が高く、 $1a < 2a < 3a$ の順になった。通常のように窒素-炭素結合が加熱で切れるとすると脱離するカルボカチオンから予想される熱活性の順は $1a > 2a > 3a$ と考えられ結果とは逆 (増感作用とは一致) になった。これはアンモニウム塩の立体障害の影響と反応が主に S_N2 反応で進行していると考えれば妥当性はあるものと思われる。つまり、 S_N1 的に脱離したカルボカチオンはベンゾイル基の電子吸引性効果で不安定になるため S_N2 反応が有利と考えられるとともに、アンモニウム塩の立体障害の影響を受けた結果と考えられる。一方、この反応がイリド形成 (Scheme 2-4-2、P-65 参照) を伴う可能性も否定できない。また、 $2a$ においてはエポキシ基がメチル基プロトンを攻撃し、Scheme 2-6-3 に示したようなビニル化合物を生成する反応も考えられる。



Scheme 2-6-3

6-5 まとめ

本節ではフェナシル構造を有するアンモニウム塩を合成しその熱および光活性について検討した。 α -ベンゾイルベンジル基を有するアンモニウム塩、特にピリジニウム塩はトリフェニルスルホニウム塩並の光活性を示し、1-ベンゾイルエチル基を有するベンゾチアゾリウム塩は高い光ラジカル重合開始能力を示した。また、ベンゾチアゾリウム塩は 430 nm 付近まで吸収をもつ EDMA が増感剤として使用可能なことから、酸化チタンなどの顔料含有組成物の光硬化にも有効に機能する可能性が高いことを示した。

一方、これまで報告されているフェナシルアンモニウム塩（ピリジニウム塩）では光や熱活性が低く実用上の使用は困難であるが、本節で設計したアンモニウム塩は活性が高く実用性の可能性を示すものとなった。

実験の部

試 薬

フェナシルブロマイド、 α -ベンゾイルベンジルブロマイド、2-ブロモプロピオフェノン、ピリジン、4-シアノピリジン、ピラジン、3-ブロモキノリン、ベンゾチアゾール、六フッ化アンチモン酸カリウムおよび溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

開始剤合成

N-(α -ベンゾイルベンジル) ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (1a)

ベンゾチアゾール(13.5 g, 0.1 mol)と α -ベンゾイルベンジルブロマイド(27.5 g, 0.1 mol) をアセトニトリル 10 mL に溶解させ、50℃で2日間攪拌した。その後、溶液を100 mL の蒸留水に落した。水溶液を酢酸エチル 30 mL で洗浄し、水層に六フッ化アンチモン酸カリ(27.5 g, 0.1 mol) を加え析出した化合物を濾別し、40℃で乾燥させた。収率：75%。再結晶はメタノールで行なった。融点：199-201℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3129, 1677, 1663, 1238, 986, 761, 701, 661. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 7.55-7.64(m, 5H), 7.66-7.78(m, 3H), 7.92(t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.98(t, J = 8.0 Hz, 1H), 8.19(d, J = 7.3 Hz, 2H), 8.45(d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.58(d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.66(s, 1H), 10.22(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ONSF}_6\text{Sb}$: C: 44.55, H: 2.85, N: 2.47, S: 5.67. Found: C: 44.47, H: 2.98, N: 2.52, S: 5.65。UV spectrum: λ_{max} = 264nm (ϵ_{max} = 8500)。

N-(α -ベンゾイルベンジル) -4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1b)

4-シアノピリジンと α -ベンゾイルベンジルブロマイドを使用し(1a)と同様な方法(50℃×4日間反応)で合成した。収率：83%。融点：179-180℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1695, 1640, 1457, 1226, 830, 698, 655. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 7.52(t, J = 3.2 Hz, 3H), 7.57(t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.60-7.64(m, 2H), 7.70(t, J = 7.3 Hz, 1H), 8.00(d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.37(s, 1H), 8.73(d, J = 6.7 Hz, 2H), 9.36(d, J = 6.9 Hz, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{F}_6\text{Sb}$: C: 44.89, H: 2.83, N: 5.24. Found: C: 44.69, H: 3.08, N: 5.22。UV spectrum: λ_{max} = 277nm (ϵ_{max} = 5200)。

N-(α -ベンゾイルベンジル)ピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1c)

ピラジンと α -ベンゾイルベンジルブロマイドを使用し(1a)と同様な方法(50℃×24時間反応)で合成した。収率:84%。融点:162-164℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3139, 1701, 1597, 1448, 1257, 691, 625。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 7.52-7.60(m, 5H), 7.62-7.67(m, 2H), 7.70(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.01(d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.38(s, 1H), 9.20(d, $J=4.6$ Hz, 2H), 9.63(d, $J=4.6$ Hz, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{F}_6\text{Sb}$: C: 42.30, H: 2.96, N: 5.48. Found: C: 42.37, H: 3.13, N: 5.44。UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=461\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=5800$), $\lambda_{\text{max}}=395\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=4500$), $\lambda_{\text{max}}=256\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=13200$)。

N-(α -ベンゾイルベンジル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (1d)

3-ブロモキノリンと α -ベンゾイルベンジルブロマイドを使用し(1a)と同様な方法(50℃×3日間反応)で合成した。収率:89%。融点:199-200℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1692, 1596, 1518, 1226, 769, 700, 660。 $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6): δ 7.57-7.64(m, 5H), 7.66-7.71(m, 2H), 7.75(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.12-8.22(m, 3H), 8.35(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.50(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.63(d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.89(s, 1H), 9.08(s, H), 9.83(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ONBrF}_6\text{Sb}$: C: 43.23, H: 2.81, N: 2.20, Br: 12.50. Found: C: 43.05, H: 2.81, N: 2.20, Br: 12.60。UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=327\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=7800$)。

N-(1-ベンゾイルエチル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (2a)

ベンゾチアゾールと2-ブロモプロピオフェノンを使用し(1a)と同様な方法(50℃×4日間反応)で合成した。収率:74%。融点:117-119。IR (KBr, cm^{-1}): 3112, 1692, 1596, 1450, 1264, 964, 703, 630。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.08(q, $J=7.3$ Hz, 3H), 7.41(q, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.68(t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.82(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.86-7.94(m, 2H), 8.26(d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.37(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.58(d, $J=8.3$ Hz, 1H), δ 10.82(s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ONSF}_6\text{Sb}$: UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=255\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=12900$)。

N-フェナシルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (3a)

ベンゾチアゾールとフェナシルブロマイドを使用し(1a)と同様な方法(50℃×24時間反

応) で合成した。収率: 63%。融点: 168-169°C。IR (KBr, cm^{-1}): 3108, 1692, 1511, 1227, 761, 685, 627。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 6.73(s, 2H), 7.65-7.72(m, 2H), 7.81(t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.85-7.94(m, 2H), 8.12(d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.39(d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.56(d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 10.56(s, 1H)。 Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ONSf}_6\text{Sb}$: C: 36.76, H: 2.47, N: 2.86, S: 6.54. Found: C: 37.05, H: 2.72, N: 2.87, S: 6.57。 UV spectrum: $\lambda_{\text{max}} = 255\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 11700$)。

N-フェナシル-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (3b)

4-シアノピリジンとフェナシルブロマイドを使用し (1a) と同様な方法 (50°C × 24時間反応) で合成した。収率: 81%。融点: 171-172°C。IR (KBr, cm^{-1}): 1710, 1642, 1465, 1346, 1227, 993, 766, 661。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 6.53(s, 2H), 7.68(t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.81(t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.08(d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.80(d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 9.25(d, $J = 6.9$ Hz, 2H)。 Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{F}_6\text{Sb}$: C: 36.63, H: 2.42, N: 6.10. Found: C: 36.70, H: 2.44, N: 6.09。 UV spectrum: $\lambda_{\text{max}} = 483\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 16900$), $\lambda_{\text{max}} = 253\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 13500$)。

N-フェナシルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (3c)

ピリジンとフェナシルブロマイドを使用し (1a) と同様な方法 (50°C × 3日間反応) で合成した。収率: 91%。融点: 192-194°C。IR (KBr, cm^{-1}): 1705, 1640, 1494, 1346, 1222, 994, 761, 658。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 6.47(s, 2H), 7.68(t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.81(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.08(d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.27(t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 8.73(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.99(d, $J = 5.5$ Hz, 2H)。 Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ONF}_6\text{Sb}$: C: 35.98, H: 2.79, N: 3.23. Found: C: 35.89, H: 2.81, N: 3.27。 UV spectrum: $\lambda_{\text{max}} = 423\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 4600$), $\lambda_{\text{max}} = 247\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 19800$)。

参考文献

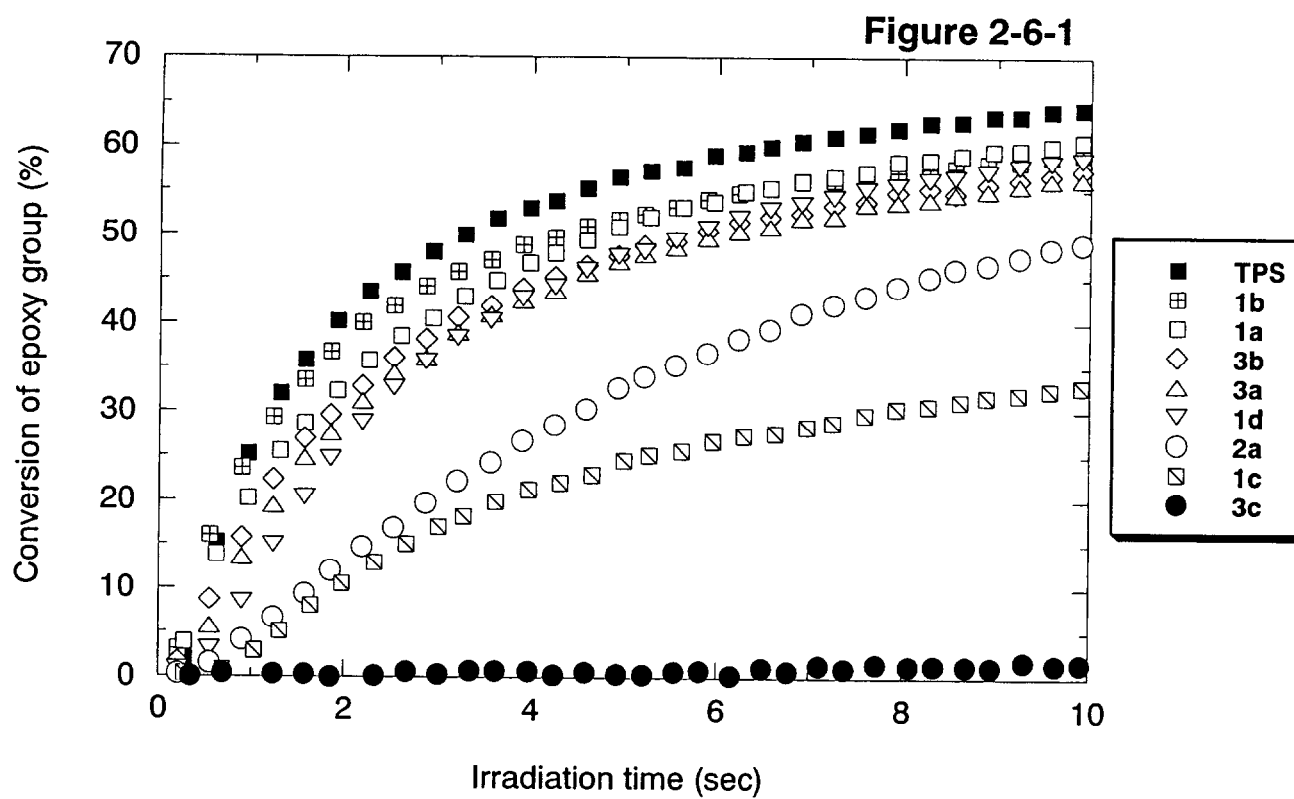
- (1) J. V. Crivello, *U.S. Patent* 4069056 (1978)
- (2) Y. Yagci; A. Kornowski; W. Schnabel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1987 (1992)
- (3) Y. Yagci; W. Schnabel, *Macromol. Symp.*, **85**, 115 (1994)
- (4) T. Kubo; T. Takata, T. Endo, *Polym. Prepr. Jpn.*, **40**, 193 (1991)
- (5) T. Takata; T. Endo, *Kobunshi*, **40**, 794 (1991)

Table 2-6-1

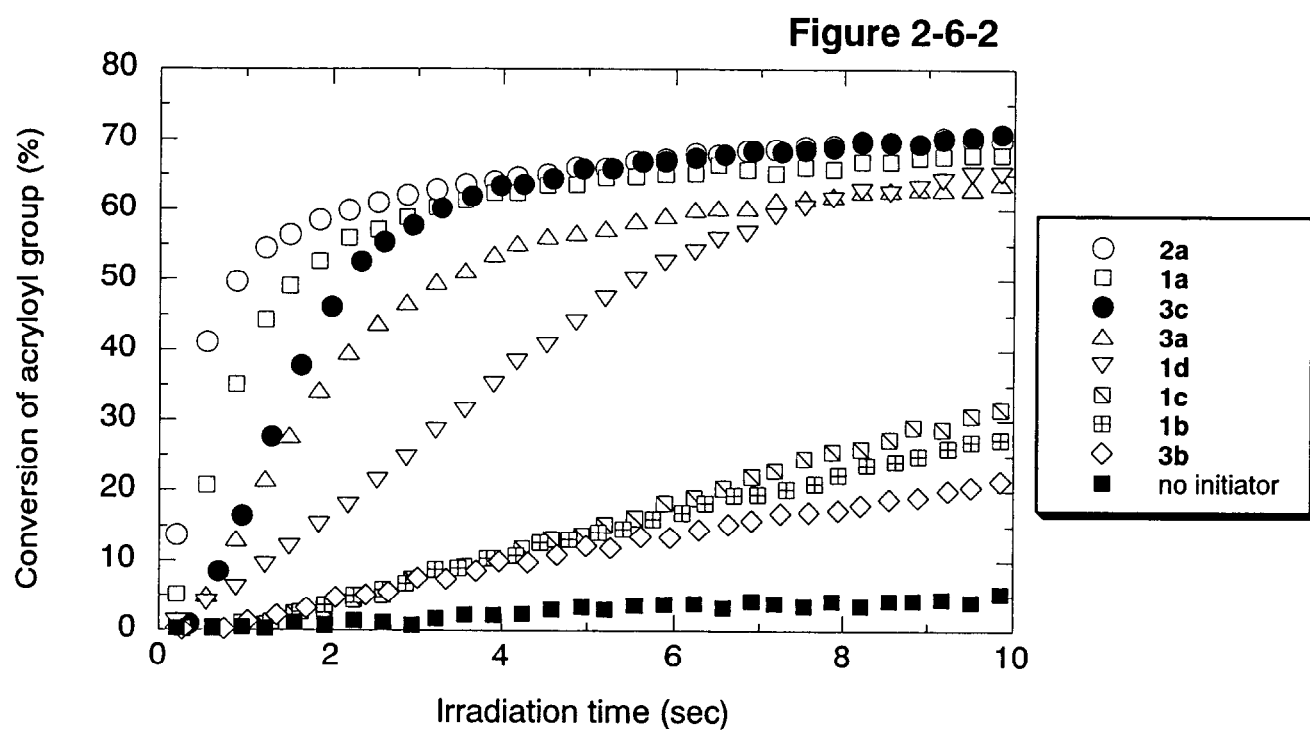
Thermal polymerization of UVR-6110 with ammonium salts

ammonium salts ^{a)}	DSC	
	Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1a	141	-522
1b	171	-526
1c	136	-443
1d	142	-578
2a	132	-499
3a	115	-360
3b	158	-580
3c	232	-226

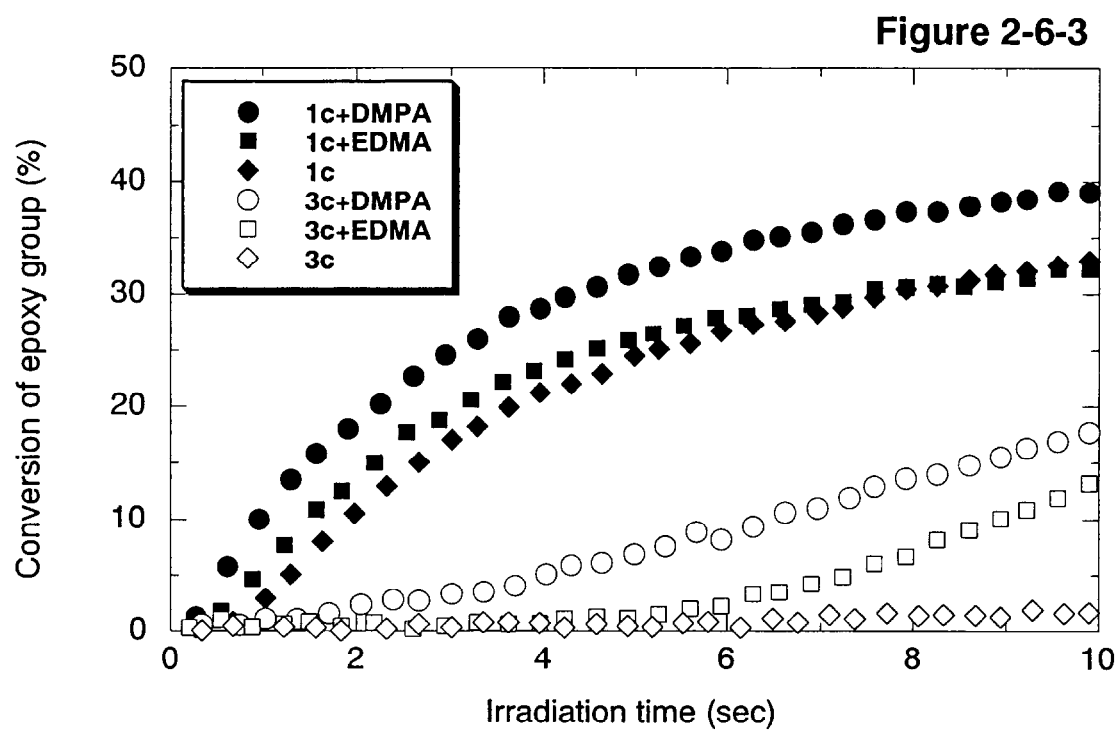
a) 0.5mol% per epoxy group



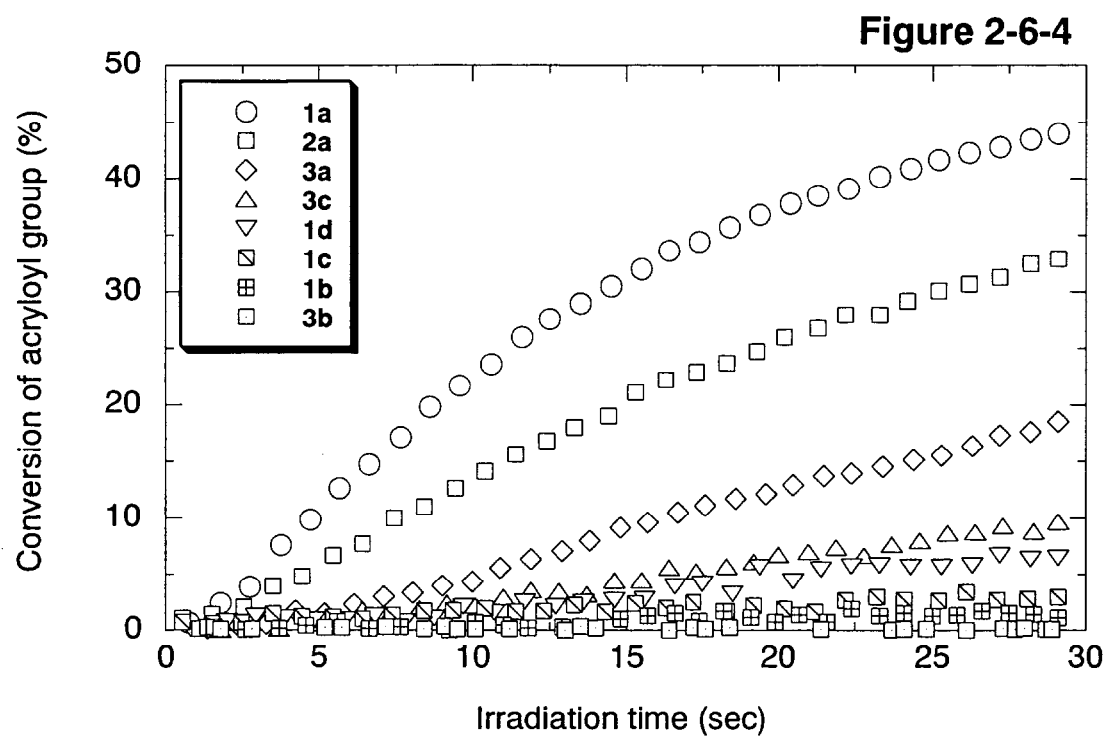
Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of ammonium salts under the light intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of ammonium salts under the light intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1c or 3c and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 100 mW/cm².



Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of ammonium salts and 0.5 mol% of EDMA using the filter cutting shorter UV light than 387nm under the light intensity of 100 mW/cm².

第七節 チオエーテル構造を有する新規アンモニウム塩の合成とその活性評価

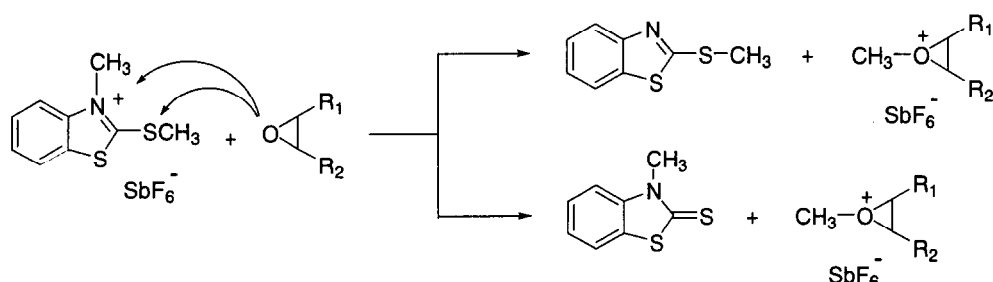
7-1 序論

これまで検討されているアンモニウム塩系のカチオン重合開始剤は、光や熱反応後にはその合成に原料に使用したアミノ化合物を生成するのが通常である。従って、使用するアミノ化合物の塩基性にモノマーのカチオン重合性がそのまま影響を受けることになる。このアミノ化合物の塩基性の影響を小さくするために塩基性を下げたアミノ化合物を使用すると、アンモニウム塩の合成が難しくなることや開始剤の安定性や重合性モノマーとブレンドしたときの一液保存安定性（シェルフライフ）が低下するなどの問題が顕在化してくる。しかしながら、光や熱反応後に使用した原料のアミノ化合物ではなく他のアミノ化合物を生成するような開始剤の分子設計ができれば、これまでとは異なった性能を有する開始剤を創生できる可能性がある。この考え方を支持する知見としては、第一節の*N*-メチル-2-メトキシピリジニウム塩の予想を越える高い熱活性である。この活性は*N*-メチル基のメチル基が脱離し、2-メトキシピリジンが生成するのではなく、メトキシ基のメチル基が脱離し、*N*-メチル-2-ピリドンが生成（Scheme 2-1-3）する可能性が高いと考えられる。

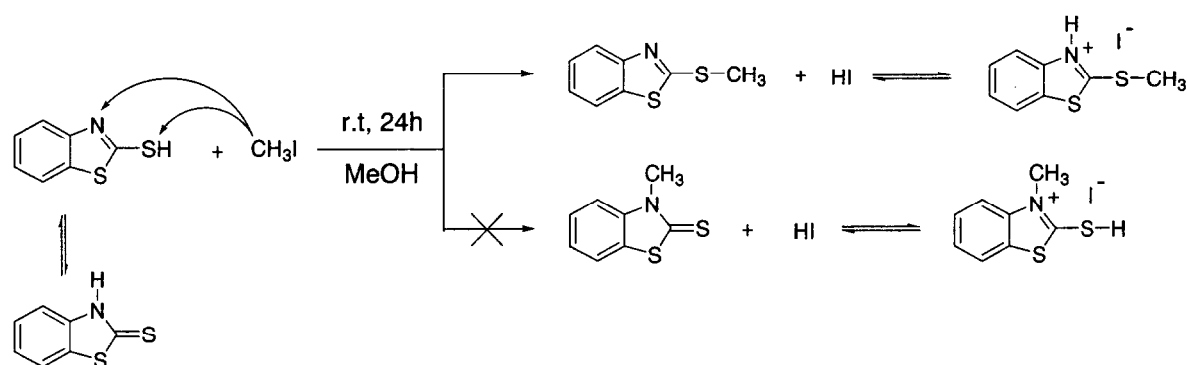
本節では、開始反応点が四級窒素-炭素結合以外で起こるため、原系と生成系のアミノ化合物の構造が異なることが期待できるアンモニウム塩としてチオエーテル結合を有するアンモニウム塩を合成し、その熱および光活性について検討した。

この開始剤のアイディアのベースは上記で述べた第一節の*N*-メチル-2-メトキシピリジニウム塩と*N*-メチル-2-メチルチオベンゾチアゾリウム塩である。*N*-メチル-2-メチルチオベンゾチアゾリウム塩は Scheme 2-7-1 に示したように、どちらのメチル基が脱離するか興味の湧くところである。一方、2-メルカプトベンズチアゾールとジメチル硫酸やヨードメタンのようなハロ化合物を反応させると室温で定量的に2-メチオルチオベンゾチアゾールと酸が生成（Scheme 2-7-2）する。つまり、メルカプト基の硫黄原子の方が窒素原子よりも求電子反応を受けやすい高い反応性をもつ置換基ということになる。このメルカプト基をベンジル基のような脱離しやすい置換基で保護し、窒素を脱離しにくいアルキル基で四級化することにより、開始反応点が、窒素-炭素結合ではなく硫黄-炭素結合で起こる（エポキシによる求核反応を受けやすい）カチオン重合開始剤ができると考えられる。また、この反応の詳細を検討することにより、第一

節の *N*-メチル-2-メトキシピリジニウム塩の熱開始反応機構の妥当性についても論証できると思われる。



Scheme2-7-1

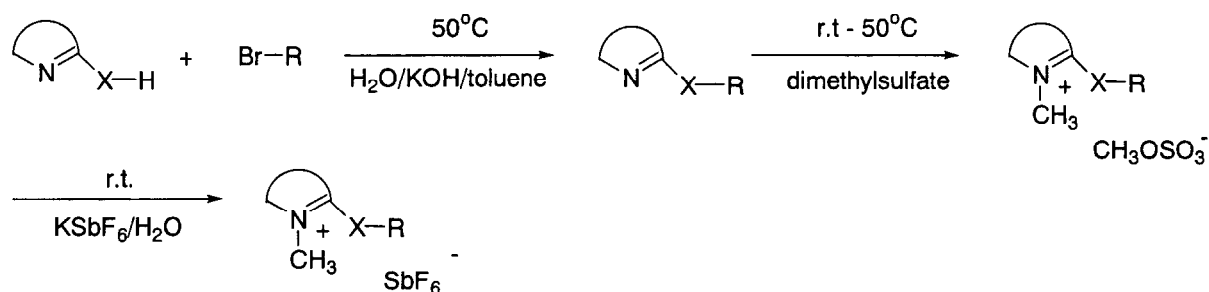


Scheme2-7-2

7-2 チオエーテル構造を有するアンモニウム塩の合成

ベンジルチオ基や1-エトキシカルボニルエチルチオ基を有するベンゾチアゾールやピリジンの合成に当たっては、対応するハロ化合物としてベンジルブロマイドや α -ブロモプロピオン酸エチルのようなブロム化合物を2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトピリジンおよび2-ヒドロキシピリジンとの反応率向上のため使用した。ベンゾチアゾールおよびピリジン誘導体の *N*-メチル化剤としてはジメチル硫酸を反応率向上のため使用した。(チオ)エーテル化およびジメチル硫酸の反応、引き続きの塩交換 (Scheme2-7-3) は、80~94%と良好な収率で進行し、対応する *N*-メチルアンモニウム塩を得ることが出来た。2-ヒドロキシピリジンを出発原料とするピリジニウム塩の合成では、収率59%とメルカプト基を有する化合物を出発原料と

するものよりも収率が低めであった。これはフェノール水酸基の反応性が低いおとに起因しているものと思われる。アンモニウム塩の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、元素分析により確認した。



Scheme2-7-3

本節で合成したアンモニウム塩の構造

No.	構 造	No.	構 造
1a		1d	
1b		2a	
1c		2b	

7-3 チオエーテル構造を有するアンモニウム塩の熱力チオン重合

合成したアンモニウム塩をUVR-6110のエポキシ基に対して0.5モル%添加した混合物のDSC測定を行い、結果をTable 2-7-1 (P-124 参照) に示した。ベンジルチオ基を有する1a

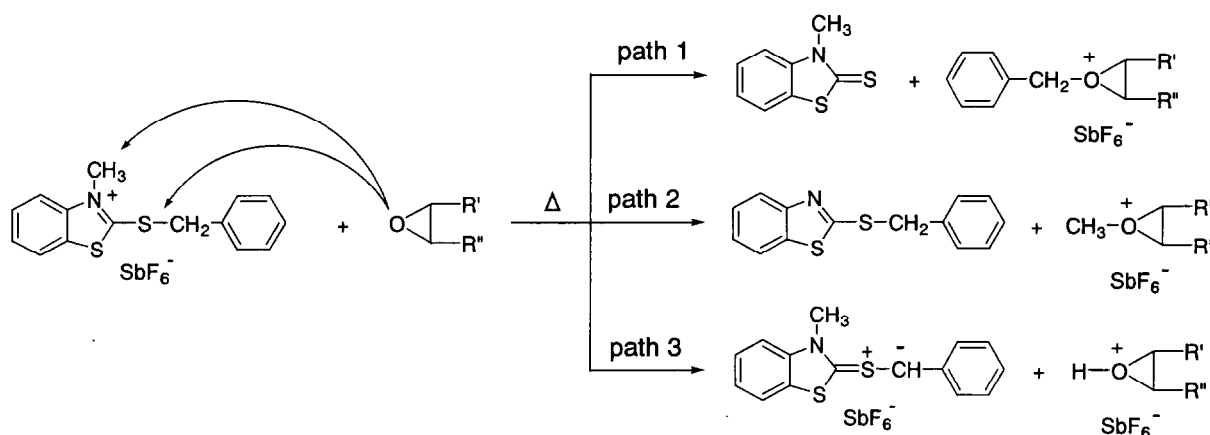
と従来のベンジルピリジニウム塩 **3a** を比較すると **1a** の方の熱活性が高く、優れた熱開始剤であることがわかった。ピーク温度の順番は $2a < 1d < 2b < 3a$, $1c < 1a \leq 1b$ となった。熱開始反応が通常のように窒素-炭素結合で切れるとすると、**1a** からはメチルカチオンが脱離することになり、**3a** よりも熱活性が高くなることは考えにくい。それを示唆するものとして **1d** の熱活性は **3a** よりも低くなっている。これらのことから推察して、**1a** の熱開始機構は Scheme 2-7-4 の **path 1** のように進行しているものと考えられる。この反応機構を確かめるべく、**1a** を過剰のエチレングリコール中で加熱し、生成物の同定を GC/MS および液体クロマトグラフィーを使用して行った。**1a** とエチレングリコールの反応は Scheme 2-7-5 のように進行しているものと考えられる。GC/MS および液体クロマトグラフィーの分析からは、*N*-メチルベンゾチアゾール-2-チオンおよび 2-ベンジルオキシエタノールが観測され、2-ベンジルチオベンゾチアゾールや 2-メトキシエタノールは観測されなかった。従って、この反応は Scheme 2-7-5 の **path 2** のように進行することがわかり、**1a** とエポキシの反応が Scheme 2-7-4 の **path 1** のように進行することが強く示唆される結果となった。

DSC 測定結果から **1a** と **1b** を比較すると、**1b** は **1a** と同等以上の活性を示した。ニトロ基が置換されているためベンジルカチオンが出にくい **1b** が **1a** と同等以上の性能を示した理由としては、この開始反応が S_N2 で進行するかまたは Scheme 2-7-4 の **path 1** 以外の例えばイリド経由で進行することが示唆される。**1b** とエチレングリコールとの反応液の GC/MS からは、*N*-メチルベンゾチアゾール-2-チオンとともに 4-ニトロベンズアルデヒド (**1a** ではベンズアルデヒドは検出されなかった) やその他のニトロフェニル誘導体と思われる化合物が観測された。しかし、4-ニトロベンズアルデヒドが、2-(4-ニトロベンジル)エタノールの酸化により生成したのか、反応がイリドを経由 (**path 2**) するような他の開始反応が起こって生成したのかがはっきりしない結果となった。

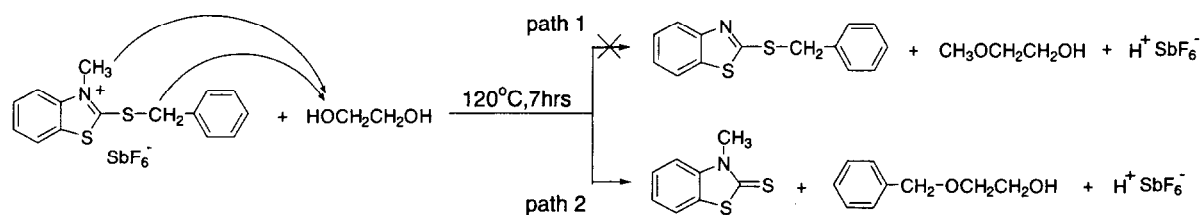
1c の開始反応は基本的に Scheme 2-7-4 の **path 1** または **path 3** のように起こっているものと考えられるが、**path 1** の場合はアクリロイルカチオンが重合活性種としては不安定なため、Scheme 2-7-6 のようにプロトンを生じているものと思われる。しかし、**1c** とエチレングリコールとの反応から *N*-メチルベンゾチアゾール-2-チオンが観測されたが、この説を裏付けるような他の化合物は明確には観測されていない。

そこで、1b と 1c の開始反応についてMOPACによる計算を行った。1b と 1c はそれぞれ Scheme 2-7-7 と Scheme 2-7-8 のように進行したと仮定した時の計算結果を Table 2-7-2 (P-124 参照) と Table 2-7-3 (P-124 参照) に示した。1b と 1c の反応は S_N1 やイリド経由の反応が進行しづらいことがわかった。従って、これらの反応は1aと同様 S_N2 的に進行しているものと推測される。1b が 1a と同等以上の活性を示した理由としては、エポキシの求核反応を受けやすいことおよび生成系がより安定なことなどが考えられる。

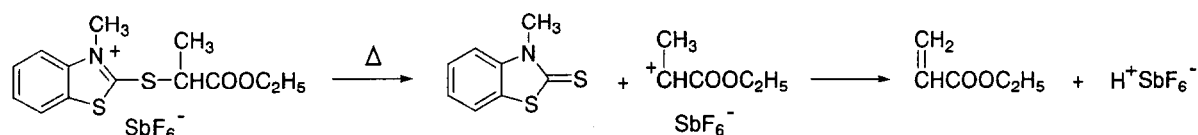
一方、第一節の*N*-メチル-2-メトキシピリジニウム塩と 2b との比較をすると、2b の活性が高く、ベンジルカチオンが脱離していることが容易に推測できる。従って、*N*-メチル-2-メトキシピリジニウム塩が*N*-メチル-2, 6-ジメチルピリジニウム塩よりも高活性であったことと合わせて考慮すると、*N*-メチル-2-メトキシピリジニウム塩は 2b と同様、メトキシ基のメチル基が脱離している可能性が高いと考えられる。また、2a と 2b との比較からこの系では塩基性の低いエーテル結合の方がチオエーテル結合よりベンジル基が外れやすいことがわかった。



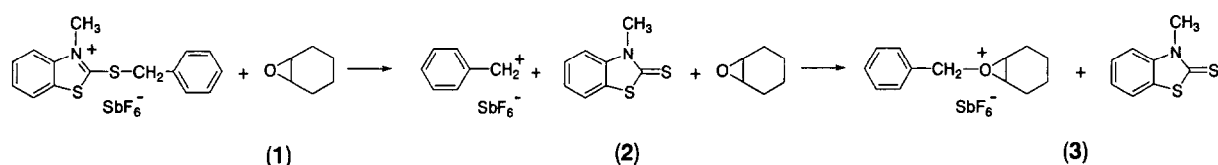
Scheme 2-7-4



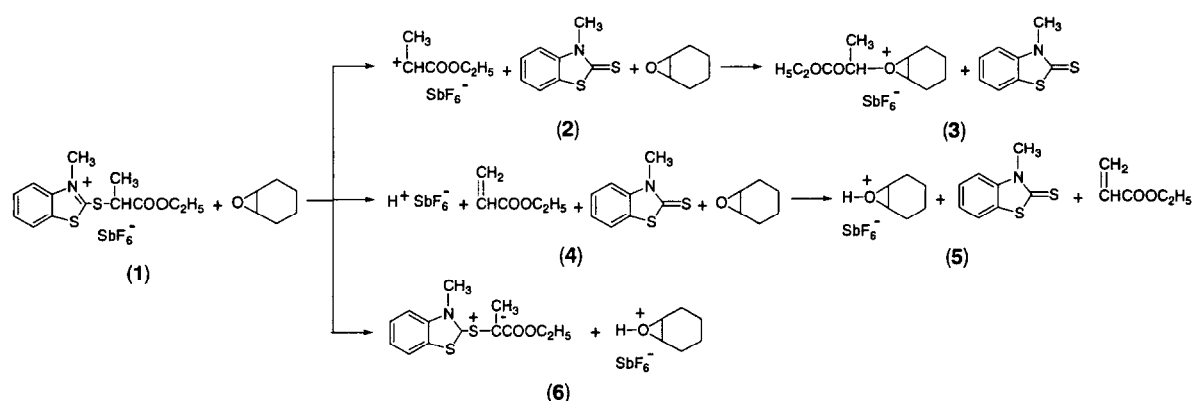
Scheme 2-7-5



Scheme 2-7-6



Scheme2-7-7

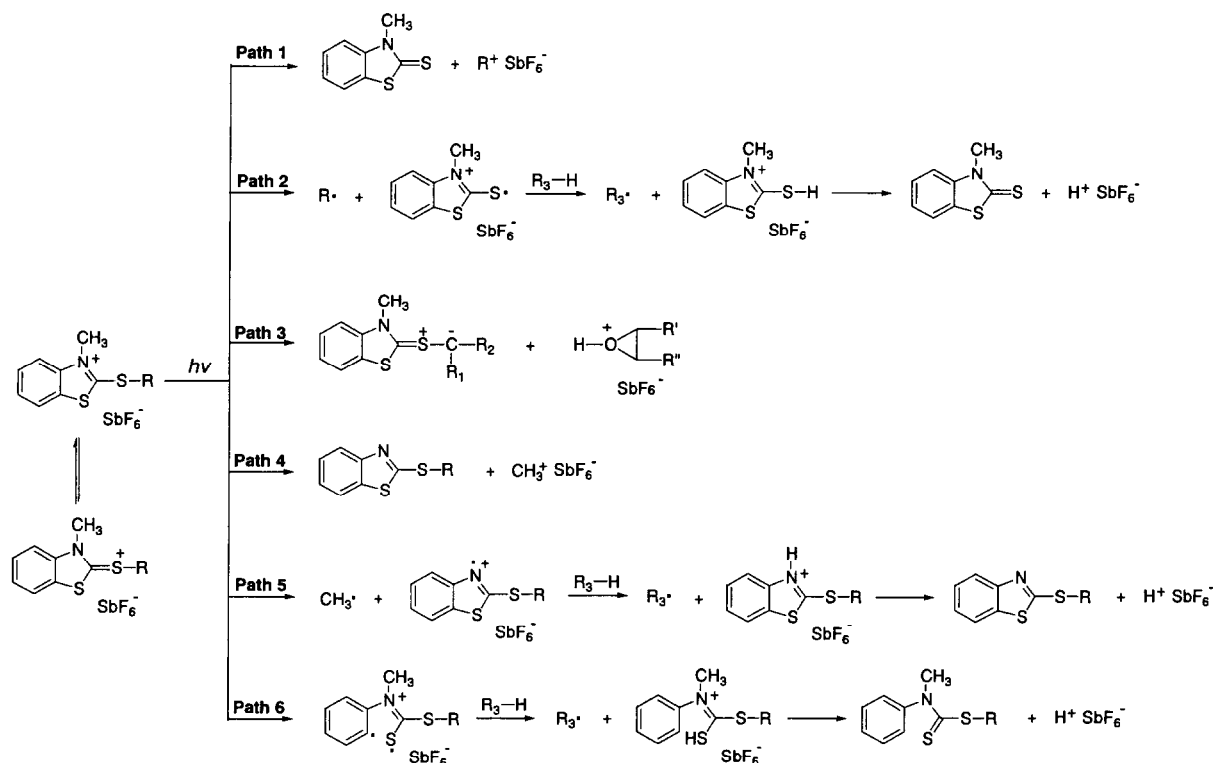


Scheme2-7-8

7-4 チオエーテル構造を有するアンモニウム塩の光カチオン重合

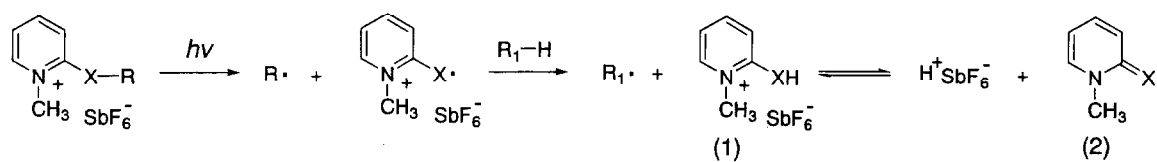
本節のアンモニウム塩は熱力チオン重合では硫黄-炭素結合が反応点であることが明らかとなった。光反応においても同様に反応点が硫黄-炭素結合であるかどうか興味をもつところである。温度：25～26℃、湿度：29～30%の条件でUVR-6110に0.5モル%のアンモニウム塩を添加した混合物のUV照射による光チオン重合挙動をリアルタイムFT-IRにより追跡した (Figure 2-7-1, P-125 参照)。これらのアンモニウム塩は従来のベンジルピリジニウム塩 **3a** と比較しても期待通り高い光活性を示し、UVR-6110をスムーズに光重合させた。特に、**1a** と **1c** の活性はTPSと比較しても高いことがわかった。光活性の順は **1c**, **1a** > **1b** > **2a** > **1d** > **2b**

となり、熱活性の順とほぼ同じ傾向を示しているが、完全一致はしていないことがわかった。この違いは Scheme 2-7-8 に示した光反応機構（このアンモニウム塩の光開始反応機構は理論上 6 タイプが考えられる。開始剤のタイプにより開始反応機構は異なると考えられるが、主に path 1～path 3 が確率の高い反応と考えられる。）からも推測できるように生成する活性種（カチオンまたはラジカル）の安定性の違いによるものと考えられる。



Scheme 2-7-8

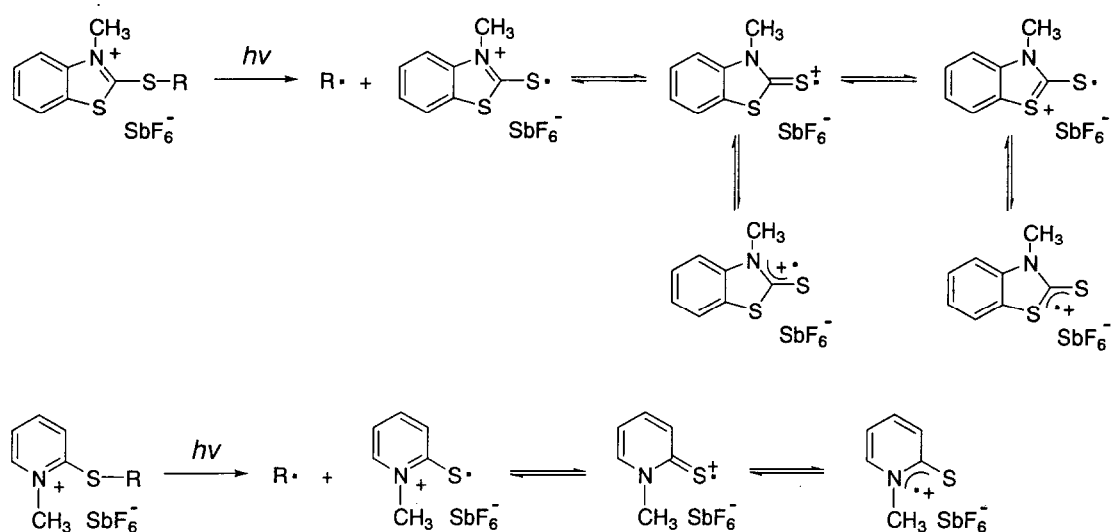
一方、2b はほとんど光活性を示さず、熱反応とは逆にチオエーテル結合 (2a) の方が光硬化系では有利になることがわかった。この要因は酸素原子の場合の方が Scheme 2-7-9 の(2)になりにくいためと考えられる。



Scheme 2-7-9

・チオエーテル構造を有するアンモニウム塩による光ラジカル重合

前節までのアンモニウム塩と同様に、光ラジカル重合開始剤としての性能をM-210で評価した。Figure 2-7-2 (P-126 参照) に示したようにアンモニウム塩は効果的にアクリルモノマーを重合した。特に、**1c** と **2a** の活性が高いことがわかった。この光反応機構が Scheme 2-7-7 の **path 2** のように進行するならば、特に **1c** の活性が高い要因としてラジカル重合活性の高いアクリロイルラジカルが生成するため、**2a** ではチールラジカルが生成（ベンゾチアゾリウム塩でもチールラジカルは生成するが Scheme 2-7-10 に示すように共鳴安定により **2a** よりはラジカルの活性が弱くなっているものと考えられる。）するためと考えられる。しかし、開始反応が **path 2** のように進行するならば、生成するラジカルの安定性が **1a** より高い **1b** の活性が低かった要因を説明できない。**1b** は **path 3**（または **path 4** や **path 5**：窒素-炭素の結合エネルギーは 267kJ/mol と炭素-硫黄結合と同等のため起こる可能性は十分考えられる）のような反応が同時に起こっている可能性があることを考慮する必要がでてくる。一方、**1d** の活性が比較的高かった要因としては **1d** が **path 6** のように反応している可能性を示唆するものである。また、**2a** と **2b** の活性を比較すると **2a** の方がかなり高い結果となった。硫黄ラジカルと酸素ラジカルの生成のしやすさに起因していることは明らかである。結合エネルギーを比較すると炭素-硫黄結合（269kJ/mol）の方が炭素-酸素結合（321kJ/mol）より低い。炭素-硫黄結合の方が炭素-酸素結合よりも等価に切れやすく、ラジカルを生成しやすいためと考えられる。



Scheme 2-7-10

ここでこの光反応機構を特定するに当たり、**1a**をMEK溶媒中で光分解させその生成物のGC/MSを測定した。その結果、トルエン、1, 2-ジフェニルエタンおよび*N*-メチルベンゾチアゾール-2-チオンが観測され、2-ベンジルチオベンゾチアゾールは観測されなかった。従って、**1a**の反応はScheme 2-7-6のpath 2のように進行する可能性が高いことが明らかとなった。

・チオエーテル構造を有するアンモニウム塩の光増感カチオン重合

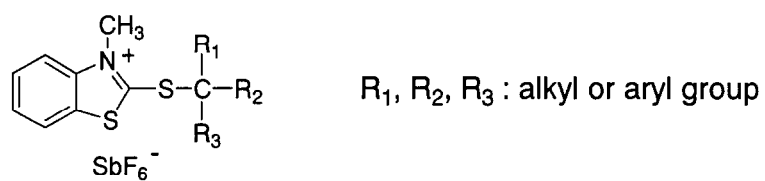
前節までのアンモニウム塩は芳香族ケトン類で増感可能であることは述べた。本節のアンモニウム塩**1c**についてEDMA、DMTXおよびECによる増感効果を検討した。その結果(Figure 2-7-3、P-127 参照)、見掛け上の増感作用はほとんど観測されなかった。増感効果の有無をEDMAおよびDMTXを用いた系に380 nmよりも短波長をカットするフィルターを通して光照射(Figure 2-7-4、P-128 参照)を行って検証した。この検討では増感効果が顕著に観測された。つまり、Figure 2-7-3では**1c**の光活性が高いために、この条件下でエポキシの最大重合速度が達成される量の酸の発生が瞬時に起こり見掛け上増感作用が観測されなかった可能性が高いことがわかった。

7-5 まとめ

本節では、チオエーテル構造を有するアンモニウム塩を合成し、その熱および光活性について検討した結果を述べた。ベンゾチアゾリウム塩では高い熱活性やトリフェニルスルホニウム塩以上の高い光活性、およびこれまでのアンモニウム塩以上の高い光ラジカル重合活性を示すものを見出すことができ、この開始剤への有用性を明らかにした。一方、ピリジニウム塩では光カチオン重合活性よりも光ラジカル重合活性が高くなることが明らかとなった。第六節ではアンモニウム塩の光活性を向上させるためにフェナシル基のようにカルボニル基の導入を行ったが、そのような光に活性な基を導入しなくとも光活性をトリフェニルスルホニウム塩以上に向上させられる分子設計が可能であることが明らかとなった。

この系の開始剤の構造的特徴は、開始反応点が窒素-炭素結合ではなく硫黄-炭素結合になるところにある。従ってScheme 2-7-10に示したように、これまでは合成が困難であるために、または開始剤のシャルフライフがとれないために設計が困難であった四級炭素を開始反応点とする

高活性な開始剤を合成することができる可能性を示すことができた点でも本研究の意義が大きいと考えている。



Scheme 2-7-10

実験の部

試 薬

2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトピリジン、2-ヒドロキシピリジン、ベンジルブロマイド、4-ニトロベンジルブロマイド、 α -ブロモプロピオン酸エチル、ジメチル硫酸、テトラブチルアンモニウムブロマイド (TBAB)、六フッ化アンチモン酸カリウム、2-メチルチオベンズチアゾール、エチレングリコールおよび溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

N-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (4a) は、前節で合成したものを使用した。

開始剤合成

N-メチル-2-ベンジルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (1a)

2-メルカプトベンズチアゾール(16.7 g, 0.1 mol)とベンジルブロマイド(18.8g, 0.11 mol)を100 mLのトルエンに溶解させ、水酸化カリウム(5.6 g, 0.1 mol)とTBAB(0.3 g, 1 mmol)を100 mLの蒸留水に溶解させた水溶液を加え、80℃で10時間攪拌させた。その溶液を分液し、トルエン層を30 mLの蒸留水で洗浄後、濃縮した。この濃縮液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)と10 mLのアセトニトリルに加え、室温で24時間攪拌した後、溶液を300 mLの蒸留水に添加した。水溶液を50 mLの酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化アンチモン酸カリ(27.5 g, 0.1 mol)を加え、攪拌した。この水溶液を酢酸エチルで抽出、濃縮して得られた固形物を40℃で乾燥させた後、2-ブタノンから再結晶することにより精製した。収率：94%。融点：168-169℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3102, 1497, 1467, 1446, 1394, 1057, 773, 706, 661. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 4.13(s, 3H), 4.98(s, 2H), 7.40(t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.46(t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.63(d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.72(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.83(t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H)。 Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NF}_6\text{S}_2\text{Sb}$: C: 35.45, H: 2.78, N: 2.76, S: 12.62. Found: C: 35.53, H: 2.88, N: 2.78, S: 12.72. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}} = 308\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 9000$), $\lambda_{\text{max}} = 251\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 6200$).

N-メチル-2-(4-ニトロベンジルチオ)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネー

ト (1b)

2-メルカプトベンズチアゾール(16.7 g, 0.1 mol)、4-ニトロベンジルブロマイド(21.6 g, 0.11 mol)、炭酸カリウム(10.6 g, 0.1 mol)およびTBAB(0.3 g, 1 mmol)を200 mLのアセトンに溶解させ、還流条件下で10時間攪拌した。アセトン溶液を600 mLの蒸留水に落とし析出した2-(4-ニトロベンジルチオ)ベンゾールを水洗し40℃で乾燥させた。2-(4-ニトロベンジルチオ)ベンゾチアゾールとジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を10 mLのアセトニトリルに溶解させ、50℃で24時間攪拌した後、溶液を300 mLの蒸留水に添加した。水溶液を50 mLの酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化アンチモン酸カリ(27.5 g, 0.1 mol)を加え、攪拌した。析出した固形物を40℃で乾燥させた後、2-ブタノンから再結晶することにより精製した。収率：86%。融点：156-158℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3099, 1611, 1541, 1352, 765, 706, 629. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 4.14(s, 3H), 5.14(s, 2H), 7.72(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.84(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.91(d, $J=8.7$ Hz, 2H), 8.20(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 8.30(d, $J=8.7$ Hz, 2H), 8.33(d, $J=7.8$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_6\text{S}_2\text{Sb}$: C: 32.57, H: 2.37, N: 5.06, S: 11.59. Found: C: 32.70, H: 2.58, N: 5.02, S: 11.67. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=443\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=800$), $\lambda_{\text{max}}=278\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=12600$)。

N-メチル-2-(1-エトキシカルボニルエチルチオ)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (1c)

2-メルカプトベンズチアゾールと α -ブロモプロピオン酸エチルを使用し(1b)と同様な方法で合成した。収率：80%。融点：114-115℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1733, 1451, 1298, 1187, 773, 658. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 1.25(t, $J=6.9$ Hz, 3H), 1.78(d, $J=6.9$ Hz, 3H), 4.18(s, 3H), 4.25(q, $J=6.9$ Hz, 2H), 4.99(q, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.78(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.88(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.24(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.42(d, $J=7.8$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NF}_6\text{S}_2\text{Sb}$: C: 30.13, H: 3.11, N: 2.70, S: 12.38. Found: C: 30.35, H: 3.14, N: 2.71, S: 12.39. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=344\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=5300$), $\lambda_{\text{max}}=313\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=4600$)。

N-メチル-2-ベンジルチオピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (2a)

2-メルカプトピリジンとベンジルブロマイドを使用し(1a)と同様な方法で合成した。収率：

9 1 %。融点 : 137-139°C。 IR (KBr, cm^{-1}): 1621, 1568, 1492, 1456, 1276, 1164, 767, 717, 657。
 ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ 4.15(s, 3H), 4.77(s, 2H), 7.35(t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.41(t, J = 7.4 Hz, 2H),
 7.53(d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.77(t, J = 6.9 Hz, 1H), 8.10(d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.38(t, J = 8.3 Hz, 1H),
 8.93(d, J = 6.0 Hz, 1H)。 Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NF}_6\text{SSb}$: C: 34.54, H: 3.12, N: 3.10, S: 7.09.
 Found: C: 34.34, H: 3.27, N: 3.10, S: 7.04。 UV spectrum: λ_{max} = 316nm (ϵ_{max} = 9900), λ_{max} =
 249nm (ϵ_{max} = 8300)。

N-メチル-2-ベンジルオキシピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (2b)

2-ヒドロキシピリジンとベンジルブロマイドを使用し (1b) と同様な方法で合成した。収率 :
 5 9 %。融点 : 120-122°C。 IR (KBr, cm^{-1}): 1640, 1586, 1519, 1316, 1150, 1008, 776, 698, 656。
 ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ 4.25(s, 3H), 5.63(s, 2H), 7.36~7.45(m, 5H), 7.65(t, J = 7.1 Hz, 1H),
 7.78(d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.57(t, J = 7.8 Hz, 1H), 8.88(d, J = 6.4 Hz, 1H)。 Anal. Calcd for
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ONF}_6\text{Sb}$: C: 35.81, H: 3.24, N: 3.21. Found: C: 35.52, H: 3.22, N: 3.43。 UV spectrum: λ_{max} = 283nm (ϵ_{max} = 7100)。

各反応

2-メルカプトベンズチアゾールとヨー化メチルとの反応

2-メルカプトベンズチアゾール(16.7 g, 0.1 mol)とヨー化メチル(14.2g, 0.1 mol)を 60mL のメタノールに溶解させ、室温で 24 時間攪拌した。反応液を 300 mL の蒸留水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、水洗した後、濃縮し、40℃で減圧乾燥させた。収率：96%。¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ 2.79(s, 3H), 7.36(t, *J*=7.3 Hz, 1H), 7.46(t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.85(d, *J*=8.3Hz, 1H), 8.01(d, *J*=8.0 Hz, 1H)。NMR は市販の 2-メチルチオベンゾチアゾールと比較した結果、全く同じスペクトルを示した。

1a とエチレングリコールとの反応

1a (0.1 g、0.2mmol) をエチレングリコール (1.2 g、20mmol) に溶解し、120℃で 7 時間攪拌した。冷却した溶液に炭酸ナトリウム少量加え、上澄みを GC-MS および液体クロマトグラフィー分析にかけた。

1a の光分解反応

1a (102mg : 0.2mmol)を 2-ブタノン 5m l に溶解させ、窒素気流中、ウシオ製スポットキュアタイプの UV 照射器 (SP5-250U, UV lamp ; UXM-Q256BY、主波長：365 nm で超高圧水銀灯と同じ発光スペクトル) を使用し、50 mW / c m² の照度で 1.5 時間光照射した。反応液に炭酸ナトリウムを少量加え、上澄み液を GC/MS 測定した。

Table 2-7-1

The polymerization of UVR-6110 in the presence of ammonium salts

ammonium salts ^{a)}	DSC	
	Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1 a	133	-643
1 b	129	-539
1 c	150	-610
1 d	187	-586
2 a	219	-569
2 b	173	-580
3 a	149	-530

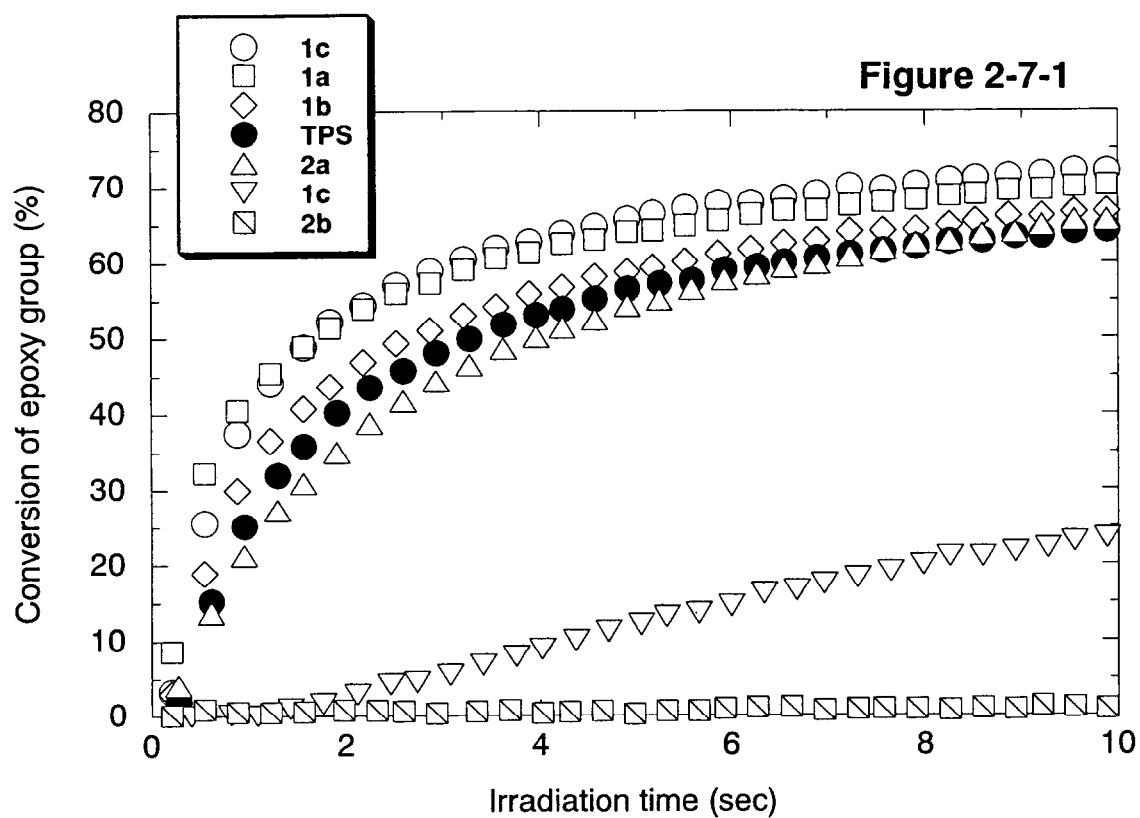
a) 0.5mol% per epoxy group

Table 2-7-2

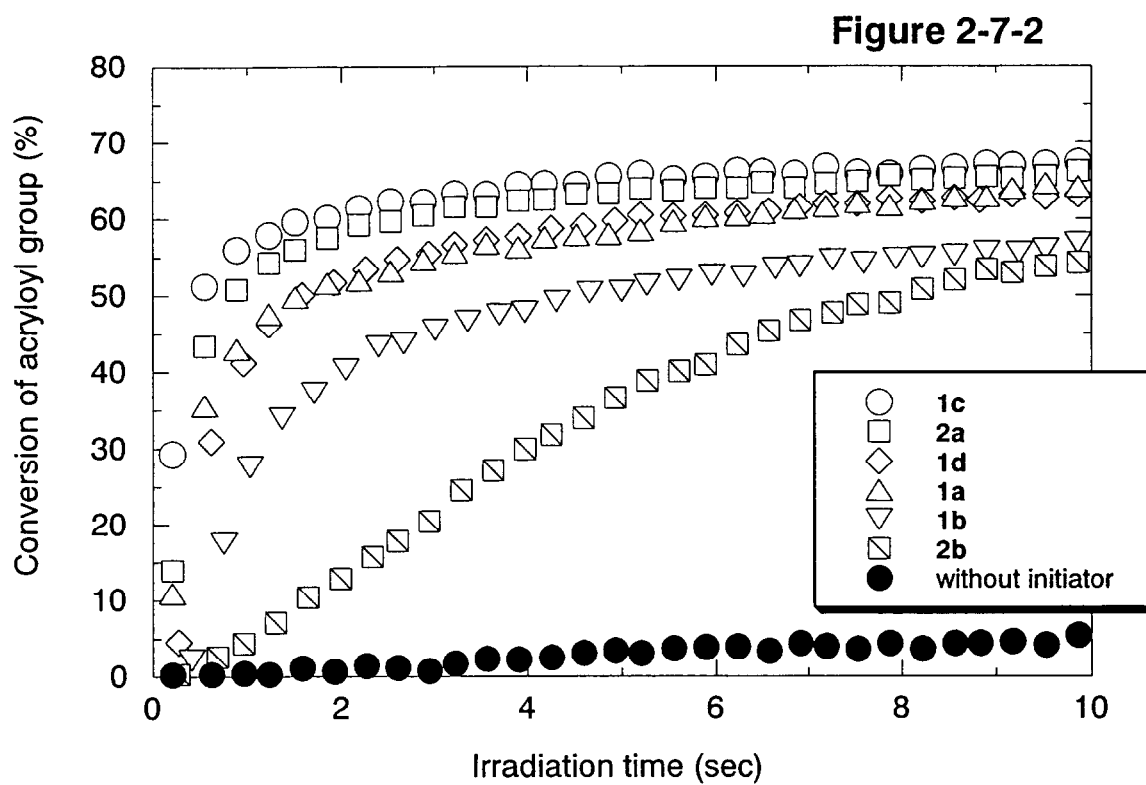
Heat of formation (kcal/mol)					
initiators	(1)	(2)	(2) - (1)	(3)	(3) - (1)
1a	-79.148	-20.053	+56.095	-65.994	+13.154
1b	-85.331	-20.635	+64.696	-76.292	+9.039
		ylide		-56.915	+28.416

Table 2-7-3

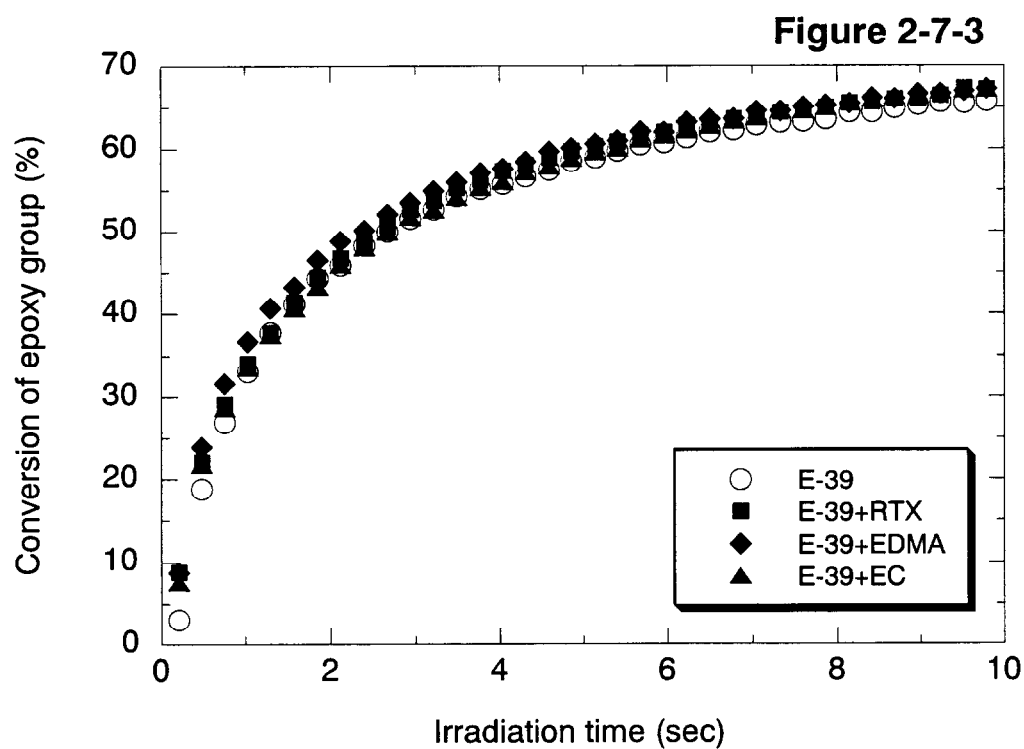
Heat of formation (kcal/mol)					
initiators	(1)	(2)	(2) - (1)	(3)	(3) - (1)
		-44.817	+150.559	-189.194	+6.182
		(4)	(4) - (1)	(5)	(5) - (1)
1c	-195.376	-49.461	+145.915	-165.92	+29.456
				(6)	(6) - (1)
				-164.018	+31.358



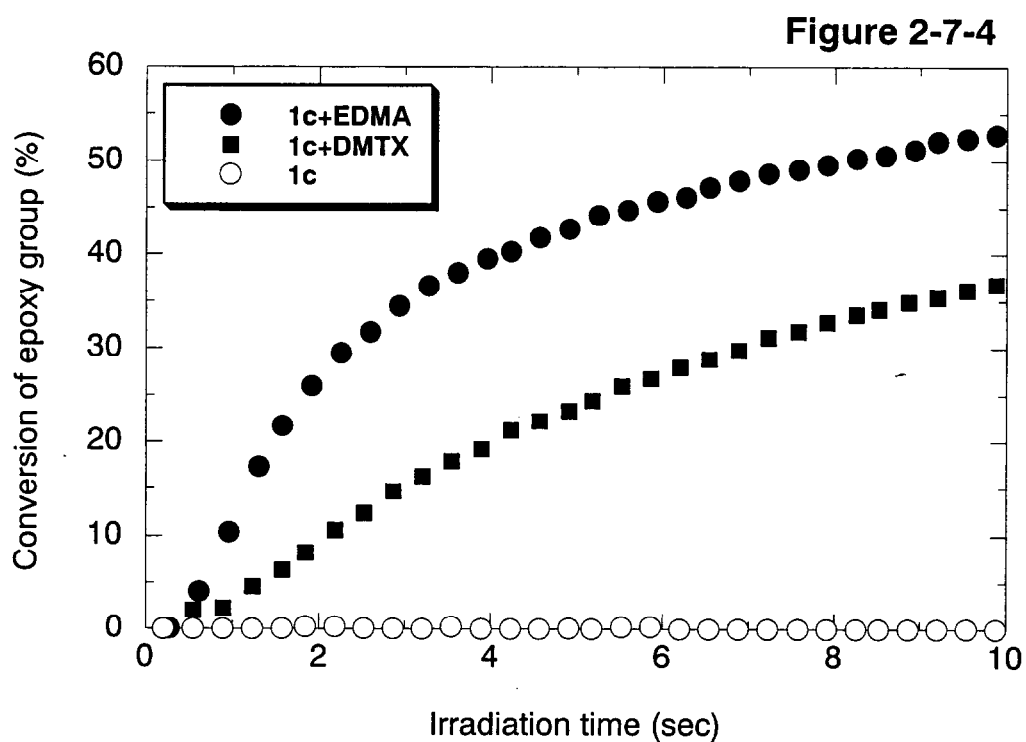
Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of N-methyl benzothiazolium salts with the intensity of 100 mW/ cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of N-methyl benzothiazolium salts under light with the intensity of 100 mW/ cm².



Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1c and 0.5 mol% of sensitizers under light with the intensity of 100 mJ/cm².



Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of N-methyl benzothiazolium salts and 0.5 mol% of EDMA using the filter cutting shorter UV light than 387 nm under light with the intensity of 100 mW/cm².

第八節 アンモニウム塩の過氧化物類による低温開始反応および硬化物特性

8-1 序論

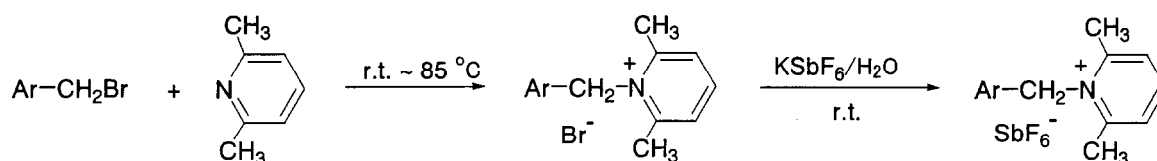
開始剤はその構造が決まると重合開始温度等の性能が決まることは言うまでもない。従って、今日の多様化するニーズに対応するためには、種々の開始剤（熱開始剤の場合で言えば各温度で開始する開始剤）が必要となる。しかし、数多くの開始剤を取り揃えておくことはコストの面でも不利であり、開始剤が使用される種々の場面を考慮するとできるだけ少ない開始剤種類で多くの用途をカバーすることができる方が望ましい。光硬化系においてはその問題を解決する一つの手法として、また開始剤の性能を補うものとして増感剤がしばしば用いられている。増感剤は、開始剤の活性の向上や感光領域の拡張を可能にし、開始剤の適応範囲の拡大に大きく寄与している。この概念を熱硬化系においても具現化し、応用できるようになれば、数々のメリットが生まれる可能性があることは言うまでもない。

本節では、光硬化系における増感剤の概念を熱重合系に応用する試みを行った。即ち、本章で合成した種々のアンモニウム塩の重合開始温度や重合速度および硬化物特性をコントロールする検討を行った。アンモニウム塩によるカチオン重合過程をコントロールする化合物をここでは熱増感剤と仮に定義し、その反応を熱増感反応とすることにした。

8-2 アンモニウム塩の合成

本節では第一節から第七節までに合成したアンモニウム塩を主に使用したが、この検討の内容を充実させるために一部合成を行った。

ベンジルブロマイドと2,6-ジメチルピリジンとの反応およびその後の塩交換は、その立体障害に起因して37%と低収率で進行（Scheme 2-8-1）したが、対応するピリジニウム塩を得ることが出来た。¹H-NMR、IR、元素分析により、ピリジニウム塩の構造を確認した。



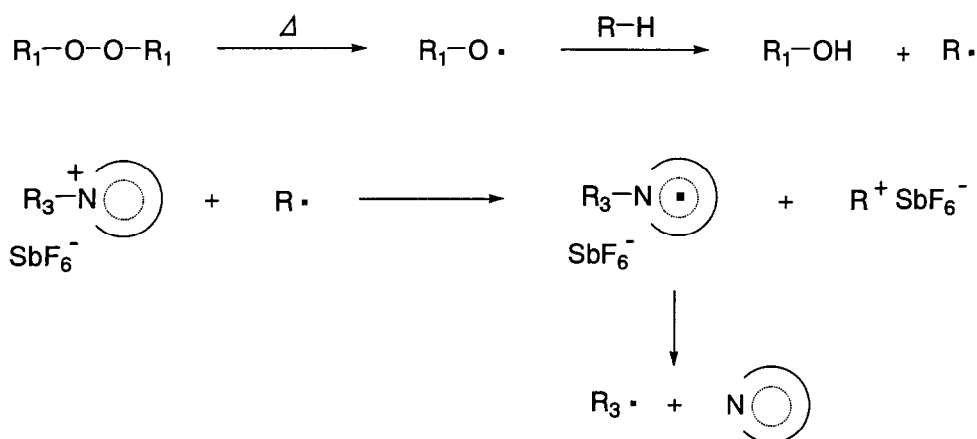
Scheme 2-8-1

8-3 アンモニウム塩と過酸化物類によるエポキシの熱増感カチオン重合

2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのような光ラジカル発生剤がアンモニウム塩の増感剤として機能することは前節までに述べた。この増感反応 (Scheme 2-1-5) は室温でもスムーズに進行し、カチオン重合が加速される。従って、熱反応においてもこの反応系は有効であることは容易に推測できる。つまり、アンモニウム塩の重合開始温度よりも低温でラジカルを発生させることによりアンモニウム塩の重合開始温度を低下させることができると考えられる。そこで、ラジカル発生剤として過酸化物 (PO) 類を使用し、熱増感作用があるかどうか検討を行った。PO類は種々の構造と半減期をもっているものが市販されている。本節で使用するPO類の熱分解性の目安として、加熱1分間が半減期なる温度 (Table 2-8-1: 日本油脂(株)の技術資料からの抜粋、P-137 参照) を用いた。UV R-6110のエポキシ基に対して0.5 mol %の一節の*N*-メチルアンモニウム塩と、0.5 mol %の開始温度よりも低温で分解するPO類を添加した混合物の熱重合挙動をDSCで測定した結果をTable 2-8-2 (P-138 参照) に示した。ピリジニウム塩ではその効果が発現されない場合がほとんどであったが、キノリニウム塩 **2a**、**2b**、ベンゾチアゾリウム塩 **3a**、**3b** では、16~33℃低い温度で発熱ピークが観測され、開始温度よりも低温でカチオン重合が起こることがわかった。この熱増感反応機構はScheme 2-8-2のように進行するものと推測される。すなわち、過酸化物の分解により生成するラジカルが水素ラジカルを引抜き、それにより生成するラジカルと*N*-メチルアンモニウム塩とのレドックス反応により、カチオン重合活性種 (R^+) が生成する反応機構である。これはYagci らの*N*-アルコキシピリジニウム塩とフリーラジカルとの反応に関する報告からも支持されるものである¹⁾。この過程で*N*-メチルアンモニウム塩から生成すると考えられるメチルラジカルが直接および間接的に*N*-メチルアンモニウム塩と反応すると増殖的に*N*-メチルアンモニウム塩の分解が起こる (但し、酸素の関与がこの反応に影響するかを考慮する必要はある。) ことも予想される。

一方、*N*-メチルピリジニウム塩において、過酸化物の効果がほとんど発現されなかった主な要因について考察すると以下の点が考えられるが、ピリジニウム塩以外では増感効果が観測されたことおよび*N*-ベンジル-2-シアノピリジニウム塩 **2a** との組み合わせでは開始温度の低下が観測 (後述) されたことなどから主に (2) が要因と思われる。

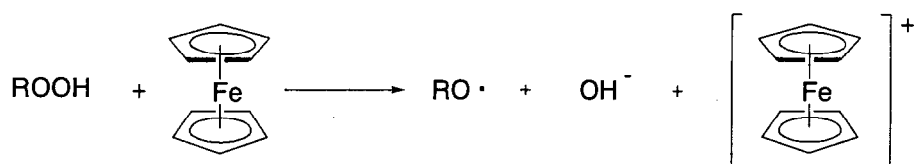
- (1) PO類から生成したラジカルモノマーからの水素引抜き能力に起因
- (2) アンモニウム塩の還元エネルギーが高いことに起因
- (3) アンモニウム塩の反応は起こるが、生成したアミノ化合物の塩基性が高いために生成した活性種（カチオン）によるエポキシのカチオン重合が起こらないことに起因



Scheme 2-8-2

N-メチルアンモニウム塩の一部でPO類の熱増感効果が確認されたことから、第二節～第七節までに合成した代表的なアンモニウム塩についても同様な検討を行った。

Table 2-8-3 (P-139 参照) には、第二節で合成した **3b** に対するPO類の熱増感効果について検討した結果を示した。熱分解温度が低いPOとの併用ではPOの熱分解温度に比例して **3b** によるカチオン重合開始温度の低下が認められた。PHPのような分解温度が高いPO類であってもフェノロセン (Scheme 2-8-3) のような還元剤 (レドックス系) を併用すると、その添加量に比例して **3b** によるカチオン重合開始温度の低下が認められた。これらの結果は、還元剤の有無やその種類 (ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、五酸化バナジウムなど) および使用量によりアンモニウム塩のカチオン重合開始温度をコントロールできることを示唆するものである。

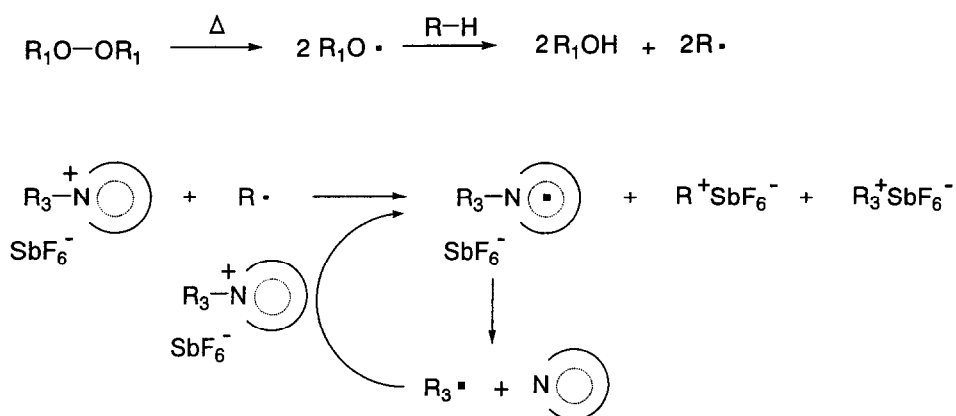


Scheme 2-8-3

Table 2-8-4 (P-140 参照) に前節までに合成した *N*-ベンジルアンモニウム塩に対する PO 類の熱増感効果について検討した結果を示した。PO は熱分解温度が低い BPO、LPO、CPC を用いた。熱開始温度が高い 2, 6-ジメチルピリジニウム塩 **2d** とアニリニウム塩 **2h** を除き、*N*-メチルアンモニウム塩では熱増感効果が認められなかったシアノピリジニウム塩を含めカチオン重合開始温度の低下が認められた。**2d** は *N*-メチルアンモニウム塩と同様に還元エネルギーが高いため、**2h** は芳香族含窒素ヘテロ環構造ではないため Scheme 2-8-2 のような反応は起こりにくいためと考えられる。

Table 2-8-5 (P-141 参照) には、前節までに合成したアンモニウム塩に対する PO 類の熱増感効果について検討した結果を示した。開始剤の熱活性が高くカチオン重合開始温度が比較的低い **3a**、**3c**、**3e**、**5a**、**5c** では熱増感効果はほとんど認められなかったが、その他のアンモニウム塩ではカチオン重合開始温度の低下が認められた。

Figure 2-8-1 (P-142 参照) には、開始剤として **3b** を使用して BPO の添加量とゲル化時間の関係について検討した結果を示した。添加量とゲル化速度とは比例関係にあり、0.1 モル% でも著しい熱増感効果が認められ、1/10 以下の時間でゲル化することが明らかになった。これは上記でも述べたように自己生成したラジカルによる増殖的な反応 (Scheme 2-8-4) が起こっている可能性を示すものと思われる。



Scheme 2-8-4

Figure 2-8-2 (P-143 参照) には、開始剤として **2b**、PO として CPC、エポキシとして脂環型エポキシおよびグシリジル型エポキシを使用して各温度での CPC 有無によるゲル化時間の違いを評価した結果を示した。何れの温度でも高い熱増感効果が認められ、低温になる程、CPC

有無によるゲル化時間の差が大きくなる傾向を示した。

Table 2-8-6 (P-142 参照) には、P O 類の有無による硬化物の T_g の変化を評価した結果を示した。脂環型エポキシ、グリシジル型エポキシの種類を問わず、P O 類を使用することによりゲル化温度の低下が認められ、使用量の増加に伴う T_g の向上が認められた。また、D S C の結果と同様にフェロセンのような還元剤の効果も認められた。

8-4 アンモニウム塩と過酸化物類によるエポキシの光増感カチオン重合

前節までに 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのような光ラジカル発生剤とアンモニウム塩の反応 (Scheme 2-1-5) が室温でもスムーズに進行し、エポキシのカチオン重合を加速することを示した。P O 類とアンモニウム塩の反応は基本的に室温でも起こると考えられるが、D S C によりそれを観測することは難しい。そこで、光ラジカル発生剤とアンモニウム塩の光反応を参考にして、P O 類の分解のエネルギーを熱から低照度の光に変え、P O 類とアンモニウム塩の光反応の検討を行った。温度：24～25℃、湿度：28～29% の条件で U V R-6 1 1 0 に 0.5 モル% の **3b** と B P O を添加した混合物の U V 照射による光カチオン重合挙動をリアルタイム F T-I R により追跡した (Figure 2-8-3, P-145 参照)。B P O を添加量に比例してエポキシのカチオン重合が加速されることが確認され、P O 類とアンモニウム塩の反応が室温でも起こることが明らかとなった。

8-5 まとめ

本節では、光重合においては開始剤の活性の向上や感光領域の拡張に有効とされる増感剤の概念を熱重合に応用する検討を行い、過酸化物類が熱増感剤と有効であることを明らかにした。この熱増感剤は、開始剤の分子設計を容易にするとともに、開始剤の開始温度やモノマーの硬化時間をコントロールすることが可能となる。これは、添加する熱増感剤の種類や使用量を調整することにより、カチオン重合開始剤の開始反応が制御可能な点で極めて有意義である。多様化する一方の硬化樹脂に対するニーズに対応するためには、数多くの硬化剤を開発する必要があるが、上記の熱増感反応は、活性評価の検討が必要な開始剤の数を劇的に減らせる可能性を有しており、今後一層応用範囲が拡大すると期待される。

実験の部

試 薬

六フッ化アンチモン酸カリウム、2, 6-ジメチルピリジン、ベンジルブロマイド、フェロセンおよび溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。*N*-メチル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1a)、*N*-メチル-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1b)、*N*-メチル-2-クロロピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1c)、*N*-メチル-2-メトキシピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1d)、*N*-メチル-2, 6-ジメチルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1e)、*N*-メチル-2, 6-ジクロロピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (1f)、*N*-メチル-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (1g)、*N*-メチル-2-フェニル-4-メトキシカルボニルキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (1h)、*N*-メチルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (1i) *N*-メチル-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (1j)、*N*-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (2a)、*N*-(4-ニトロベンジル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (2b)、*N*-(4-メトキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (2c)、*N*-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (2e)、*N*-ベンジル-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (2f)、*N*-ベンジルピラジニウムヘキサフルオロアンチモネート (2g)、*N*-ベンジル-4-ブロモ-*N*, *N*-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート (3h)、*N*-シンナミル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (3a)、*N*-シンナミル-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (3b)、*N*-シンナミル-2-クロロピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (3c)、*N*-シンナミル-2-メチルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (3d)、*N*-シンナミルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (3e)、*N*-(α -メチルベンジル) ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (4a)、*N*-(1-ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (5a)、*N*-(1-ナフチルメチル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート (5b)、*N*-(1-ナフチルメチル) ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート (5c)、*N*-フェナシル-4-シアノピリジニウムヘ

キサフルオロアンチモネート(6a)、*N*-(α -ベンゾイルベンジル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルオロアンチモネート(6b)、*N*-メチル-2-ベンジルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート(7a)、*N*-メチル-2-(1-エトキシカルボニルエチルチオ)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート(7b)は前節までに合成したものを使用した。

開始剤合成

N-ベンジル-2, 6-ジメチルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート (2d)

ベンジルブロマイド(17.1 g, 0.1 mol)と2, 6-ジメチルピリジン(10.7 g, 0.1 mol)の混合溶液を85℃で3時間、引続き室温で12時間間反応させた。この溶液を100 mLの蒸留水に落とし、30 mLの酢酸エチルで抽出した。水層に六フッ化アンチモン酸カリウム(27.5 g, 0.1 mol)を加え、析出した化合物を濾別し、40℃で乾燥させた後、メタノールから再結晶することにより精製した。収率: 37%。融点: 161-162℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1625, 1589, 1495, 1455, 1178, 971, 744, 657. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 2.75 (s, 6H), 5.90 (s, 2H), 7.04 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.35-7.45 (m, 3H), 8.00 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 8.47 (t, $J=7.8$ Hz, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NF}_6\text{Sb}$: C: 38.74, H: 3.72, N: 3.23. Found: C: 38.60, H: 3.77, N: 3.26。

参考文献

- (1) Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 19 (1997)

Table 2-8-1

Half-life period of peroxides

peroxides	T _h
Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate (CPC)	92.1℃
Lauroyl peroxide (LPO)	116.4℃
Benzoyl peroxide (BPO)	130.0℃
t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate (BPE)	134.0℃
2,2-Bis(t-butylperoxy)butane (BBP)	159.9℃
t-Butyl peroxybenzoate (BPB)	166.8℃
Diisopropylbenzene hydroperoxide (PHP)	232.5℃

T_h: the temperature obtained half-life period of peroxide with heating for a minute

Table 2-8-2

Polymerization of UVR-6110 with *N*-methyl ammonium salts

Run No.	<i>N</i> -methyl Ammonium salts ^{a)}	peroxides ^{a)}	DSC	
			Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1	1a	-	182	-438
2		LPO	196	-473
3		BPO	173 ^{b)}	-558
4		CPC	194	-490
5	1b	-	187	-531
6		LPO	182	-533
7		BPO	171 ^{c)}	-531
8		CPC	179	-501
9	1c	-	213	-596
10		LPO	197	-573
11	1d	-	187	-618
12		LPO	185	-593
13		BPO	182	-606
14		CPC	180	-562
15	1e	-	- ^{d)}	- ^{d)}
16		LPO	- ^{d)}	- ^{d)}
17	1f	-	149	-613
18		LPO	148	-586
19		CPC	148 ^{e)}	-600
20	2a	-	179	-567
21		LPO	163	-555
22	2b	-	190	-471
23		LPO	168	-537
24	3a	-	149	-606
25		LPO	116	-519
26	3b	-	187	-586
27		LPO	166	-568
28	4a		146	-614

a) 0.5mol% per epoxy group

b) 2 peaks (135, 173°C).

c) 2 peaks (136, 171°C)

d) Not detected.

e) 2 peaks (103, 148°C).

Table 2-8-3

The polymerization of UVR-6110 in the presence of **3b** and peroxides

ammonium salts ^{a)}	peroxides ^{a)}	Additive ^{a)} (mol%)	DSC	
			Temp. (°C)	ΔH (J/g)
3b	-	-	150	-472
	CPC	-	110	-544
	LPO	-	118	-534
	BPO	-	128	-444
	BPE	-	132	-585
	BBP	-	147	-628
	BPB	-	144	-590
	PHP	-	151	-580
	PHP	ferrocene 0.5	133	-549
	PHP	ferrocene 1.0	129	-538

a) 0.5mol% per epoxy group

Table 2-8-4

The polymerization of UVR-6110 in the presence of *N*-benzylammonium salts and peroxide

<i>N</i> -benzylammonium salts ^{a)}	peroxide ^{a)}	DSC	
		Temp. (°C)	ΔH (J/g)
2a	-	149	-530
	BPO	129	-622
	CPC	107	-624
2b	-	150	-573
	BPO	117	-581
	CPC	100	-551
2c	-	132	-483
	BPO	126	-606
2d	-	255	-466
	BPO	252 ^{b)}	-450
2e	-	130	-581
	BPO	122	-500
2f	-	158	-468
	LPO	124	-461
2g	-	147	-598
	LPO	120	-580
2h	-	164	-574
	BPO	162	-538

a) 0.5mol% per epoxy group

b) 3 peak (147, 211, 252°C)

Table 2-8-5

The polymerization of UVR-6110 in the presence of ammonium salts and peroxide

ammonium salts ^{a)}	peroxide ^{a)}	DSC	
		Temp. (°C)	ΔH (J/g)
3a	-	107	-523
	BPO	105	-602
	CPC	101	-602
3c	-	112	-518
	BPO	116	-563
	CPC	112	-594
3d	-	146	-629
	BPO	121	-621
3e	-	122	-531
	BPO	119	-510
4a	-	139	-585
	BPO	126	-608
5a	-	124	-527
	BPO	126	-513
	CPC	125	-522
5b	-	162	-580
	LPO	136	-571
5c	-	127	-574
	BPO	121	-568
6a	-	158	-580
	BPO	126	-546
6b	-	142	-578
	BPO	114	-568
7a	-	133	-643
	BPO		
7b	-	150	-610
	BPO	133	-572

a) 0.5mol% per epoxy group

Table 2-8-6

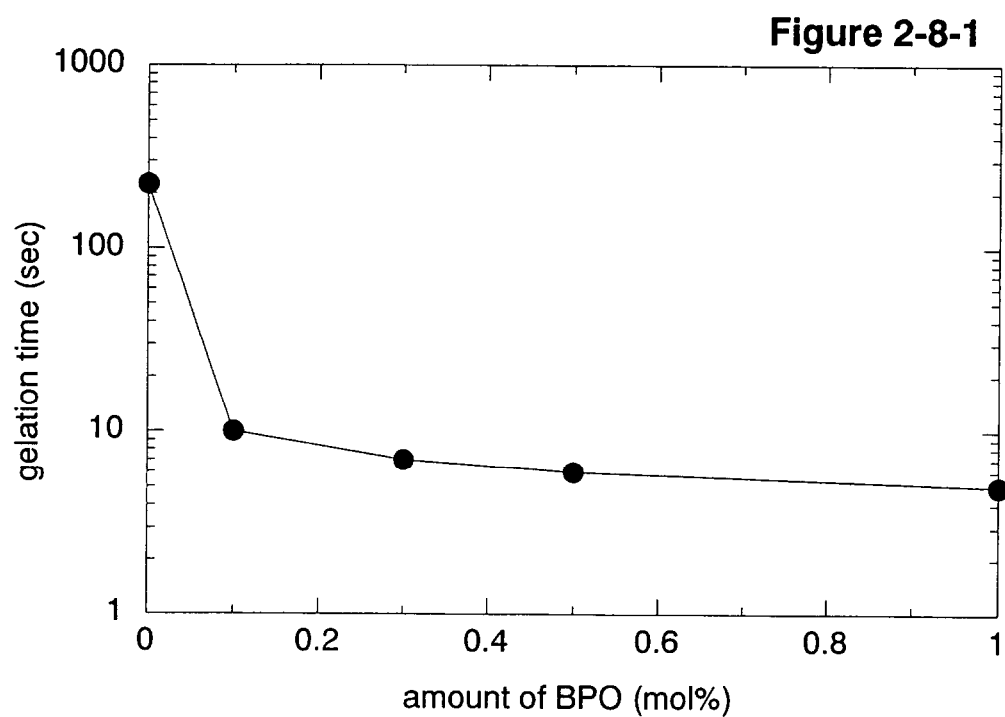
Glass transition temperatures of network polymers cured with ammonium salts

ammonium salts	monomers	peroxides	mol%	Cure condition	Tg (°C)
1b	UVR-6110	-	-	100°C×30	not polym.
		BPO	0.1	100°C×30	gelation
		BPO	0.5	100°C×30	68
		PHP	0.5	100°C×30	not polym.
		PHP ^{a)}	0.5	100°C×30	72
1e	UVR-6110	-	-	100°C×30	not polym.
		BPO	0.5	100°C×30	121
	YD-128	-	-	130°C×30	not polym.
		BPO	0.5	130°C×30	104
4a	UVR-6110	-	-	100°C×30	not polym.
		BPO	0.5	100°C×30	88
4c	YD-128	-	-	130°C×30	not polym.
		BPO	0.5	130°C×30	115

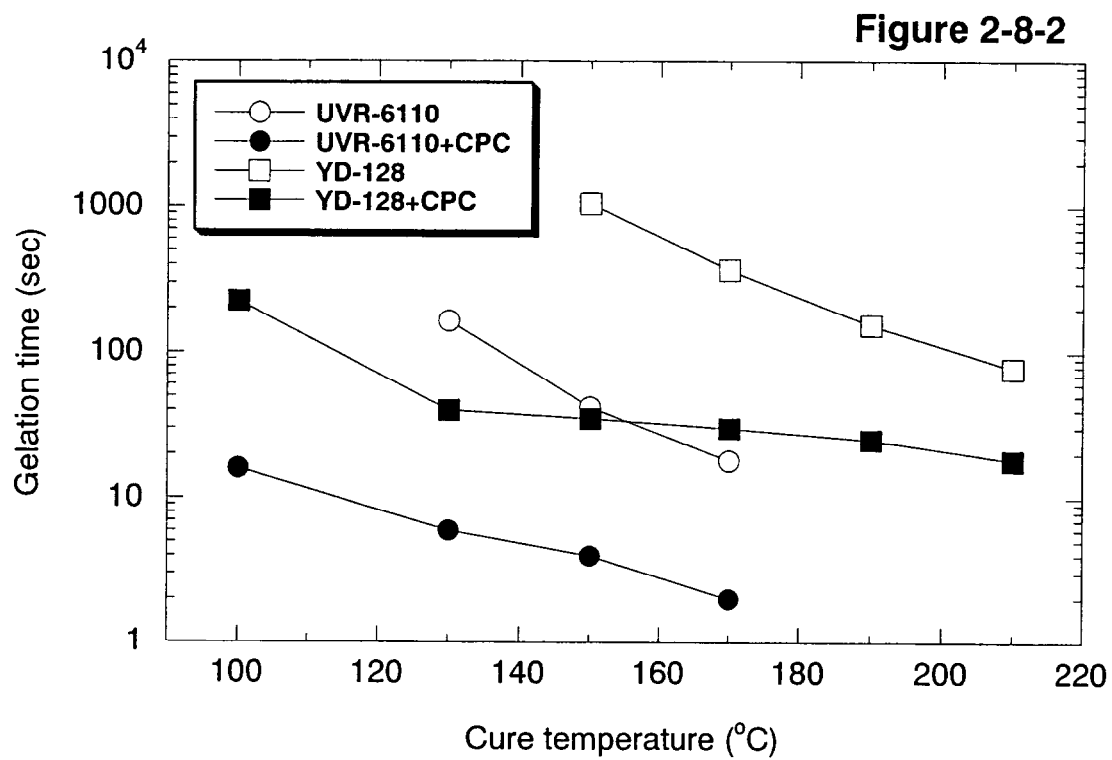
UVR-6110 : ammonium salt(0.15 mol%)

YD-128 : ammonium salt(0.80 mol%)

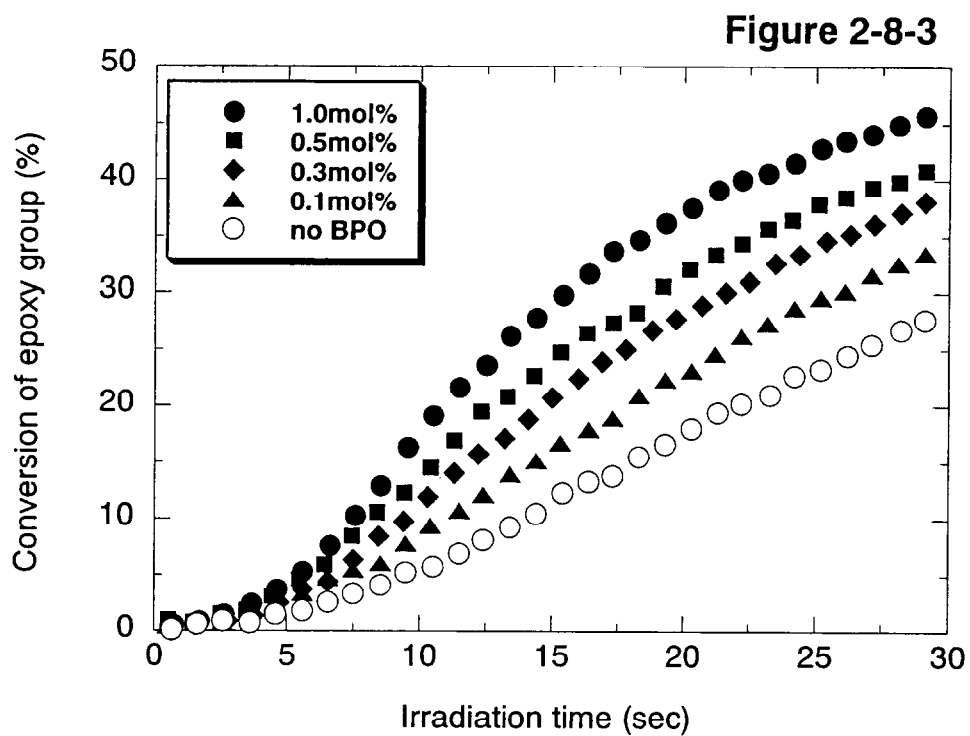
a) ferrocene:1.0mol%,naphthenic acid cobalt salt:0.01wt%



Relationships of amount of BPO and gelation time
at 130 °C using UVR-6110 with 0.5 mol% of 3b.



Relationships of cure temperature and gelation time using epoxy monomers with 0.5 mol% of 2b and 0.5 mol% of CPC.



Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of 3b and BPO under light intensity of 10 mW/cm².

第三章 スルホニウム塩系カチオン重合開始剤の基礎および応用研究としての多機能化された新規スルホニウム塩の合成とその特性評価

第一節 新規高活性脂肪族スルホニウム塩の合成とその活性評価

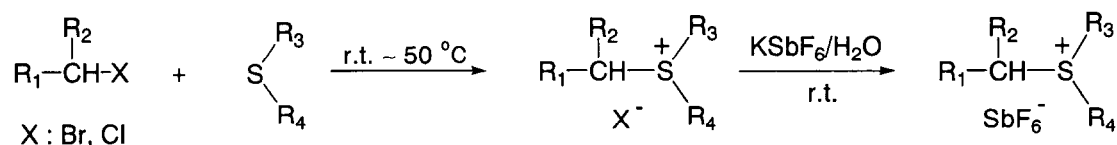
1-1 序論

スルホニウム塩の熱カチオン重合開始剤への応用としての研究は、主にベンジル基を有するスルホニウム塩^{1)~6)}が中心であり、遠藤らにより検討されている。この系は、前章でも述べたように脱離するカルボカチオンの安定性を重視した設計のためである。一方、Pappasらはフェニル基やアリル基を有するスルホニウム塩⁷⁾について報告しており、それらが潜在性開始剤で有用なことを述べている。また、他の脂肪族系スルホニウム塩（脂肪族系スルホニウム塩とは硫黄原子に芳香族性基が直接結合していないもの、芳香族スルホニウム塩とは硫黄原子に芳香族性基が一つ以上直接結合しているものと定義する）の報告例としてはフェナシル基を有するスルホニウム塩⁸⁾について Crivello らが光カチオン重合開始剤としてその有効性を示している。しかし、これまでのスルホニウム塩では光活性と熱活性を同時に発現するような設計はあまり試みられてはいない。そこで本章では、光活性と熱活性を同時に発現するような設計の試みを行った。その初めとして第一節では前章で熱活性を向上させる置換基として明らかになったシンナミル基や1-ナフチルメチル基を含め更なる熱活性の向上が期待できる9-フルオレニル基を有する脂肪族系スルホニウム塩を合成し、遠藤らにより報告されているベンジルスルホニウム塩との比較とともに、その熱および光重合開始活性について検討した。

1-2 脂肪族スルホニウム塩の合成

本節では、前章で明らかとなった脱離するカルボカチオンの安定性を向上させることが可能なシンナミル基や1-ナフチルメチル基に加え、新規に9-フルオレニル基を有するスルホニウム塩を合成した（Scheme 3-1-1）。スルホニウム塩の合成に当たっては、対応するハロ化合物として9-ブロモフルオレン、シンナミルブロマイド、1-ナフチルメチルクロライドを使用した。シンナミルブロマイドとスルフィドの反応および引き続きの塩交換は、約80%前後とおおむね良好な収率で進行し、対応するスルホニウム塩を得ることが出来た。しかし、9-ブロモフルオレ

ンおよび1-ナフチルメチルクロライドとスルフィドの反応では、前者は主に立体障害に起因して、後者は反応性が低いクロライドに起因してそれぞれ約60%および30%台と低い収率となった。各スルホニウム塩は $^1\text{H-NMR}$ 、IR、元素分析によりその構造を確認した。



Scheme 3-1-1

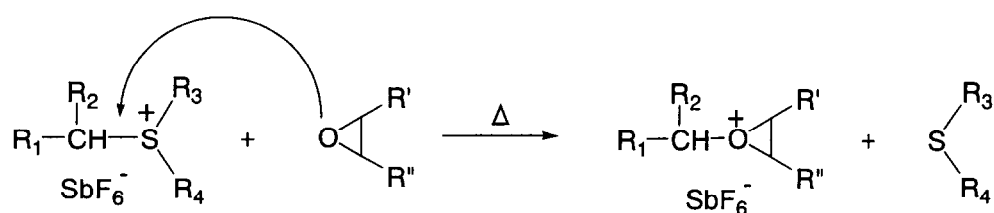
本節で合成した脂肪族スルホニウム塩の構造

No.	構造	No.	構造
1a		2b	
1b		3a	
2a		3b	

1-3 脂肪族スルホニウム塩による熱カチオン重合

UVR-6110 または YD-128 と各スルホニウム塩を配合したものの DSC 測定結果を Table 3-1-1 (P-157 参照) に示した。初めにベンジル基の置換基効果についてみると、4b、4a、4c の順にエポキシモノマーを低温で重合させ、アンモニウム塩の場合と同様に生成するベンジルカチ

オンの安定性に比例して開始剤活性が向上した。本節で合成した **1a**~**3b** のスルホニウム塩は、各エポキシモノマーを効果的かつベンジルスルホニウム塩 **4a** よりも低温で熱カチオン重合させ、熱開始剤として有効であることが明らかとなった。勿論、これらの開始剤にメトキシ基のような電子供与性基を芳香環に導入すればベンジルスルホニウム塩 **4c** よりも更に高活性なスルホニウム塩の合成が可能になることは容易に推測される。一方、スルホニウム塩 **1a**~**3b** を比較すると、1-ナフチルメチル基を有する **1a** が **2a** や **3a** よりも低活性であり、またジメチルスルフィド型よりもテトラヒドロチオフェン型の方が高活性であった。これは、生成するカルボカチオンの安定性やスルフィドの pK_a や歪みに起因しているものと思われる。一方、DSCのエンタルピー (ΔH) からわかるように脂環型エポキシモノマーの方がジグリシジルエーテル型エポキシモノマーよりも高い反応性を示した。本節のスルホニウム塩の熱開始反応は、Scheme 3-1-2 に示したようにアンモニウム塩と同型の機構になると考えている



Scheme 3-1-2

1-4 脂肪族スルホニウム塩による光カチオン重合

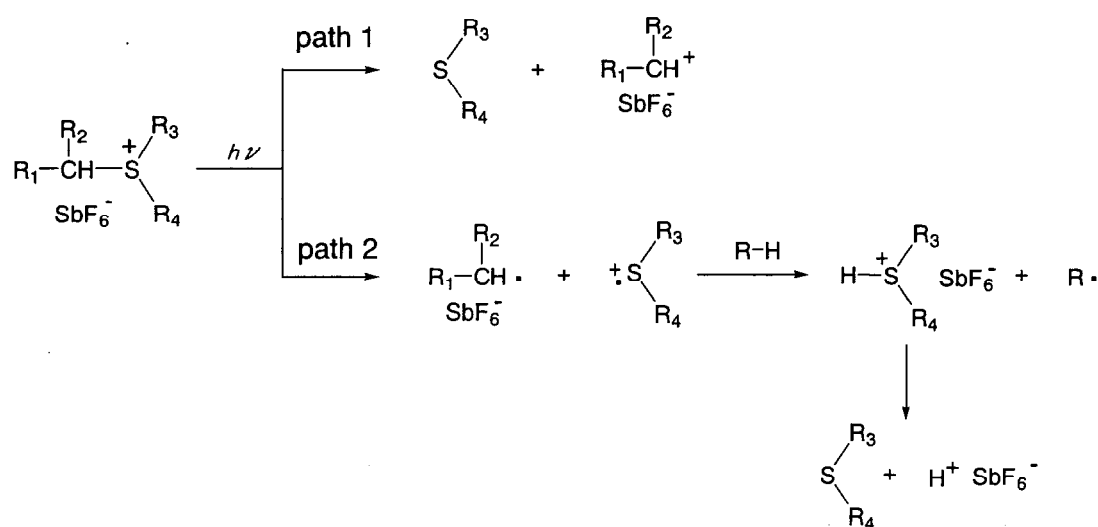
フェナシルスルホニウム塩⁸⁾はカルボニル基の効果により光活性が高い。一方、カルボニル基を持たないベンジルスルホニウム塩は熱開始剤として研究されているが、光開始剤としての報告例は少ない。本節のスルホニウム塩 **1a**~**3b** はベンジルスルホニウム塩 **4a**~**4c** よりも吸収波長が長く、モル吸光係数も大きいため光開始剤として機能することが期待される。リアルタイムFT-IR(測定条件: 25℃、31%RH)による光活性の検討結果 (Figure 3-1-1、P-158 参照)からは、これらのスルホニウム塩 **1a**~**3b** が光開始剤として有効に機能していることがわかった。特にナフチル基を有するもの (**1a** と **1b**) は、TPSとほぼ同等の高活性になることがわかった。一方、テトラメチレンスルホニウム塩型のもの (**1b**, **2b**, **3b**) は、ジメチルスルホニウム塩型のものよりも高い光活性が認められた。これは環の歪みによる光分解の容易さに起因している

ものと思われる。ベンジルスルホニウム塩の置換基効果を比較すると光活性は $4c > 4a > 4b$ の順（熱活性と同じ）になり、生成するベンジルカチオンの安定性に比例する結果となった。

・脂肪族スルホニウム塩による光ラジカル重合

スルホニウム塩 **1a**～**4c** の光ラジカル重合活性について、アクリルモノマーとしてM-210を用いリアルタイムFT-IRで検討した。その結果を Figure 3-1-2 (P-159 参照) に示した。活性が高いとは言えないが、本節のスルホニウム塩が光ラジカル重合開始剤としても機能することが確認された。スルホニウム塩 **1a**～**3b** の活性の順は、ナフチルメチル型 (**1a**, **1b**) > フルオレニル型 (**3a**, **3b**) > シンナミル型 (**2a**, **2b**) となり、光カチオン重合の結果と同じ傾向を示した。この系の大部分においてフィルム中の溶存酸素の影響と思われる誘導期が観測された。一方、ベンジルスルホニウム塩の光活性は $4b \gg 4a > 4c$ の順になり、光カチオン重合の結果と逆の傾向を示した。

これらの結果から考察すると、これらスルホニウム塩の光開始反応はアンモニウム塩同様に2種 (Scheme 3-1-3) あると考えられる。炭素－硫黄結合が不均一に切れカルボカチオンが生成する **path 1** と均一に切れブレンステッド酸が生成する **path 2** である。光カチオン重合と光ラジカル重合の結果を合わせて考慮すると、本節で合成したスルホニウム塩 **1a**～**3b** は **path 1** が、ベンジルスルホニウム塩 **4b** では **path 2**、**4a** および **4c** では **path 1** が主な開始反応と推測される。



Scheme 3-1-3

・脂肪族スルホニウム塩の光増感カチオン重合

上記で述べたように、ベンジルスルホニウム塩の光活性は低く、これはモル吸光係数が小さく、350 nmよりも長波長に吸収を持たないことに起因していると考えられる。従って、この欠点を補う上でも増感系の採用が重要となる。アンモニウム塩では異なるタイプの増感作用があることを述べたが、スルホニウム塩でも酸化還元系の増感剤と電子移動型の増感剤について検討を行った。ベンゾフェノンのような芳香族ケトン類や2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのような光ラジカル発生剤を増感剤とした場合は増感作用が認められなかったが、EC、PT、MP、MNT、EDMA、DPPDA、DMABのような電子移動型と考えられる増感剤を使用したときに増感作用が確認された。それら化合物とベンジルスルホニウム塩 **4a** を組合せた時の UVR-6110 の反応性を Figure 3-1-3 (P-160 参照) に示した。ここで、DPPDA および DMAB を使用したときに光照射後期での反応速度が減速した要因は、それらの高い塩基性のためと考えられる。

増感剤として EC を使用したときのスルホニウム塩 **1a-4c** の光活性の結果を Figure 3-1-4 (P-161 参照) に示した。EC による増感効果は全てのスルホニウム塩で確認された。特に、ニトロベンジルスルホニウム塩 **4b** における光活性の向上は顕著であった。

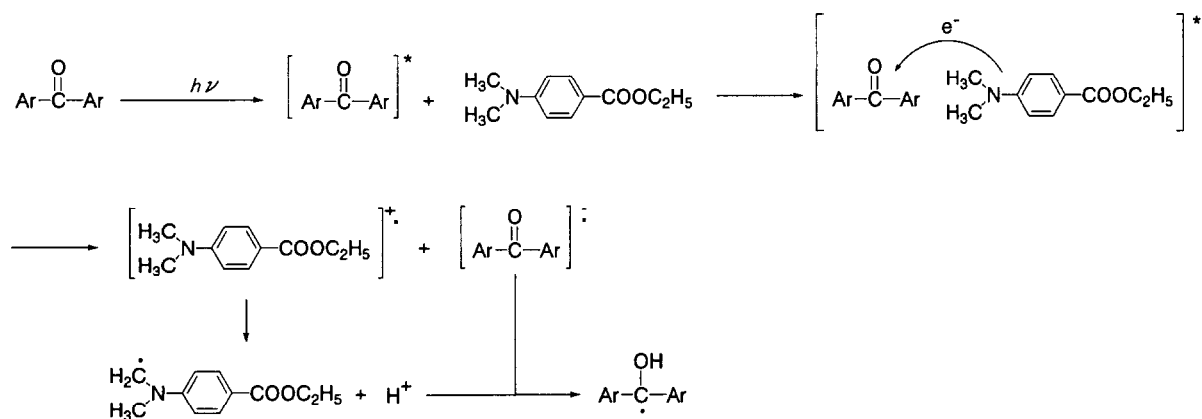
・脂肪族スルホニウム塩の光増感ラジカル重合

本節で合成したスルホニウム塩の光ラジカル重合開始剤としての活性は低い結果が得られているため、光カチオン重合で良好な増感作用が認められた増感剤をこの系に応用した。ベンジルスルホニウム塩 **4a** に EC、PT、MP、MNT、EDMA、DPPDA、DMAB を併用した場合の M-210 の反応性を検討した。Figure 3-1-5 (P-162 参照) に示したように、光カチオン重合の場合と同様に増感作用が確認され、特に DMAB の効果が顕著であった。DMAB はベンゾフェノン類との組み合わせにより高い光ラジカル重合活性を示すことが一般に言われており、その反応機構は Scheme 3-1-6 に示した電子移動型である。

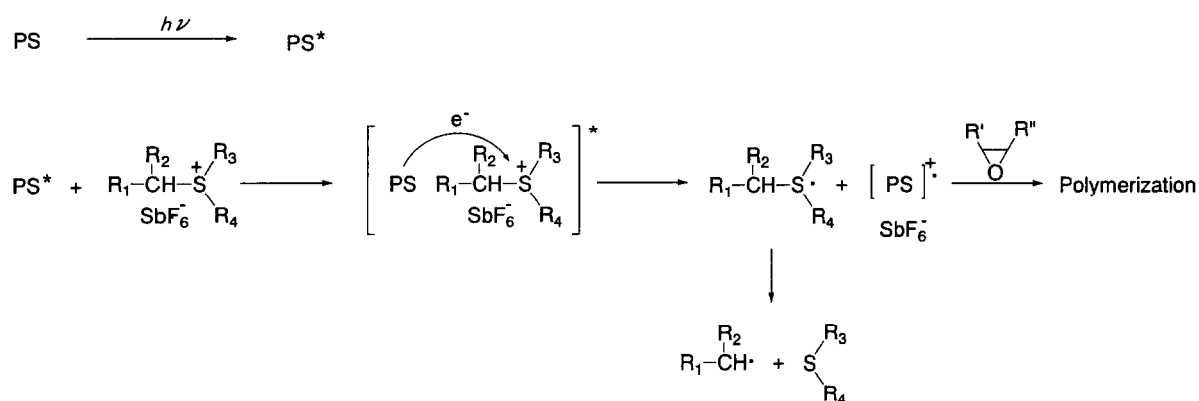
増感作用が光カチオン重合の場合と光ラジカル重合の場合とが異なった要因は増感剤の塩基性に起因しているものと考えられる。つまり、光ラジカル重合ではアミノ基による重合阻害を受けないため、本来の増感作用が現れたものと思われる。

スルホニウム塩 **1a-4c** と増感剤として EC を使用した M-210 の光反応速度の結果を Figure 3-

1-6 (P-163 参照) に示した。光カチオン重合系と同様に、EC による増感効果は全てのスルホニウム塩で確認された。Scheme 3-1-7 にスルホニウム塩への増感剤による増感機構⁹⁾を示した。増感作用は電子移動を伴う反応と考えており、基本的に第二章・第一節に示した増感機構と同様と推定している。



Scheme 3-1-6



Scheme 3-1-7

1-5 まとめ

本節では、シンナミル基、1-ナフチルメチル基および9-フルオレニル基を有するスルホニウム塩が熱および光カチオン重合開始剤として高い活性を有していることを明らかにした。更に、その活性は弱いながら光ラジカル重合開始剤としても作用することを示した。一方、光重合系に

においては EC、PT、MP、MNT、EDMA、DPPDA、DMAB のような芳香族化合物を併用すると活性が向上し、その増感作用が電子移動を伴う可能性が高いことを述べた。

これらのスルホニウム塩は、熱および光カチオン重合系の硬化剤として、また光カチオン重合および光ラジカル重合のハイブリッド系の硬化剤としてその可能性が高いことが見出された。

実験の部

試 薬

9-ブロモフルオレン、シンナミルプロマイド、1-クロロメチルナフタレン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド、六フッ化アンチモン酸カリウム、および溶媒は試薬会社（アルドリッチまたは東京化成、特級品）より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

ベンジ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ネート [$\lambda_{\max} = 262 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\max} = 300$ ($c = 43.0 \text{ mg/L}$, ethanol)] (4 a)、4-ニトロベンジ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ネート [$\lambda_{\max} = 258 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\max} = 11,200$ ($c = 46.6 \text{ mg/L}$, ethanol)] (4 b)、4-メトキシベンジ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ネート [$\lambda_{\max} = 239 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\max} = 14,100$ ($c = 46.4 \text{ mg/L}$, ethanol)] は文献¹⁰⁾に従い合成した。

開始剤合成

1-ナフチルメチルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (1a)

1-クロロメチルナフタレン (17.7 g, 0.1 mol) をジメチルスルフィド (20 mL) に溶解させ、室温で20日間反応させた後、溶液を100 mL の蒸留水に添加した。水溶液を30 mL トルエンで洗浄し、水層に六フッ化アンチモン酸カリ (27.5 g, 0.1 mol) を加え、析出した化合物を水洗、濾別し、40℃で乾燥させた後、メタノールから再結晶することにより精製した。収率：30%。融点：132–135℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3036, 1515, 1433, 803, 777, 656. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.88 (s, 6H), 5.14 (s, 2H), 7.58–7.75 (m, 4H), 8.03–8.12 (m, 2H), 8.39 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{SSb}$: C: 35.56, H: 3.44, S: 7.30. Found: C: 35.35, H: 3.62, S: 7.28. UV spectrum ($c = 42.4 \text{ mg/L}$, ethanol): $\lambda_{\max} = 286 \text{ nm}$ ($\varepsilon_{\max} = 7600$).

1-ナフチルメチ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ネート (1b)

1-クロロメチルナフタレンとテトラヒドロチオフェンを使用し (1a) と同様な方法 (50℃ × 24時間反応) で合成した。収率：37%。融点：146–148℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1514, 1426, 804, 779, 662. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.16–2.28 (m, 2H), δ 2.39–2.50 (m, 2H), 3.35–3.55 (m, 4H), 5.02 (s, 2H), 7.60 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.67 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.75 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H), 7.81 (d, $J =$

6.9 Hz, 1H), 8.04–8.13 (m, 2H), 8.47 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H). Anal. Calcd for $C_{15}H_{17}F_6SSb$: C: 35.74, H: 3.68, S: 6.89. Found: C: 38.82, H: 3.89, S: 6.86. UV spectrum($c = 45.8$ mg/L, ethanol): $\lambda_{\max} = 286$ nm, $\varepsilon_{\max} = 8,200$.

シンナミルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (2a)

シンナミルブロマイドとジメチルスルフィドを使用し (1a) と同様な方法 (50 °C × 24 時間反応) で合成した。収率: 79%。融点: 45–48 °C。IR (KBr, cm^{-1}): 1648, 1429, 1248, 979, 758, 660. ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ 2.84 (s, 6H), 4.20 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.32–6.41 (m, 1H), 6.87 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 7.35 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.40 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H). Anal. Calcd for $C_{11}H_{15}F_6SSb$: C: 31.83, H: 3.64, S: 7.73. Found: C: 31.69, H: 3.99, S: 7.69. UV spectrum($c = 41.2$ mg/L, ethanol): $\lambda_{\max} = 259$ nm, $\varepsilon_{\max} = 20,200$.

シンナミ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ネート (2b)

シンナミルブロマイドとテトラヒドロチオフェンを使用し (1a) と同様な方法 (50 °C × 24 時間反応) で合成した。収率: 84%。融点: 98–100 °C。IR (KBr, cm^{-1}): 1650, 1493, 1240, 974, 757, 657. ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ 2.10–2.27 (m, 4H), 3.37–3.54 (m, 4H), 4.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.35–6.44 (m, 1H), 6.94 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 7.34 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.40 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H). Anal. Calcd for $C_{13}H_{17}F_6SSb$: C: 35.40, H: 3.88, S: 7.27. Found: C: 35.51, H: 3.97, S: 7.27. UV spectrum($c = 44.4$ mg/L, ethanol): $\lambda_{\max} = 259$ nm, $\varepsilon_{\max} = 22,200$.

9-フルオレニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (3a)

9-ブロモフルオレンとジメチルスルフィドを使用し (1a) と同様な方法 (50 °C × 24 時間反応) で合成した。収率: 56%。融点: 154 °C (分解)。IR (KBr, cm^{-1}): 1606, 1478, 1454, 1429, 1336, 1043, 999, 790, 740, 656. ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ 2.62 (s, 6H), 6.15 (s, 1H), 7.52 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.64 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H). Anal. Calcd for $C_{15}H_{15}F_6SSb$: C: 38.90, H: 3.26, S: 6.92. Found: C: 38.64, H: 3.56, S: 6.94. UV spectrum($c = 48.0$ mg/L, ethanol): $\lambda_{\max} = 271$ nm, $\varepsilon_{\max} = 12,200$.

9-フルオレ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ネート (3b)

9-ブロモフルオレンとテトラヒドロチオフェンを使用し (1a) と同様な方法 (50℃×10日間反応) で合成した。収率：60%。融点：143℃(分解)。IR (KBr, cm^{-1}): 2948, 1607, 1455, 1422, 784, 741, 660。 ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 1.83–1.93 (m, 2H), 1.98–2.08 (m, 2H), 3.27–3.35 (m, 2H), 3.48–3.56 (m, 2H), 6.26 (s, 1H), 7.50 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.64 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J=7.8$ Hz, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{SSb}$: C: 41.74, H: 3.50, S: 6.56. Found: C: 41.45, H: 3.68, S: 6.55。UV spectrum ($c=43.8$ mg/L, ethanol): $\lambda_{\text{max}}=275\text{nm}$, $\epsilon_{\text{max}}=11,100$ 。

参考文献

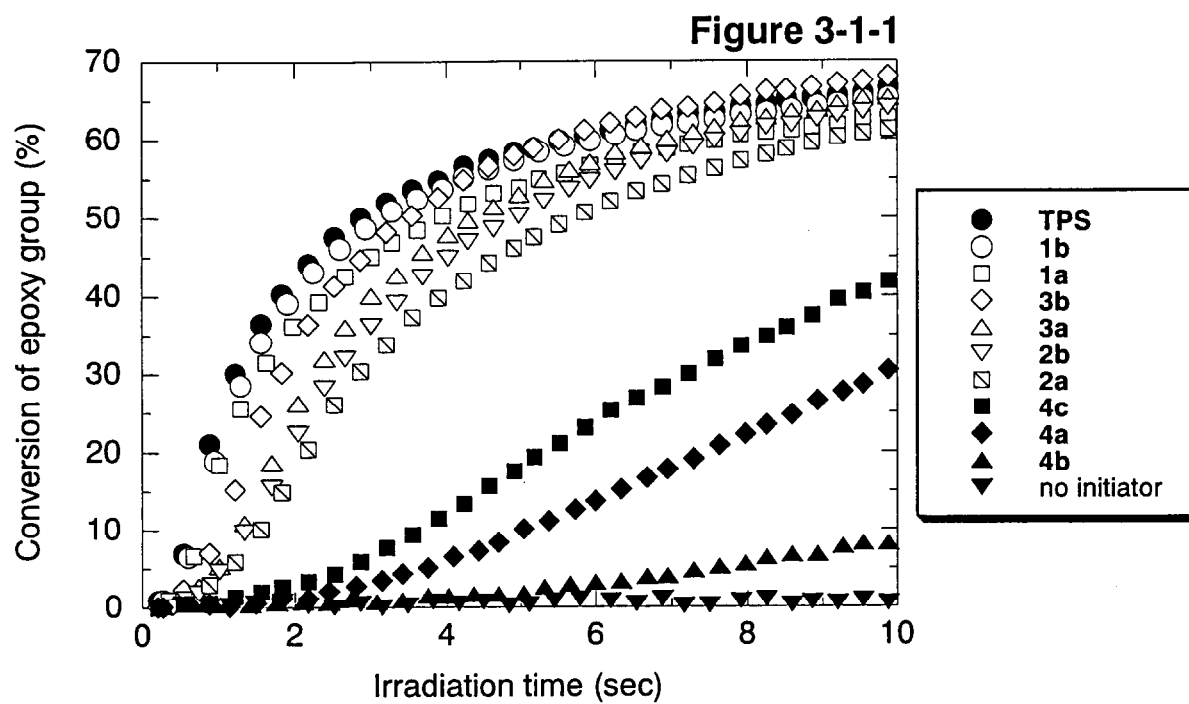
- (1) H. Uno and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **26**, 453 (1988)
- (2) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1675 (1991)
- (3) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1845 (1991)
- (4) F. Hamazu, T. Takata, and T. Endo, *J. Adhesion Soc. Japan*, **28**, 263 (1992)
- (5) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1023 (1993)
- (6) T. Endo and F. Hamazu, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **72**, 406 (1995)
- (7) S. P. Pappas, L. W. Hill, *J. Coat. Tech.*, **53**, 43 (1981)
- (8) J. V. Crivello; J. L. Lee, *Macromolecules*, **16**, 864 (1983)
- (9) J. V. Crivello; H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1059 (1979)
- (10) T. Endo and H. Uno, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 359 (1985)

Table 3-1-1

Thermal polymerization of epoxy monomers with sulfonium salts

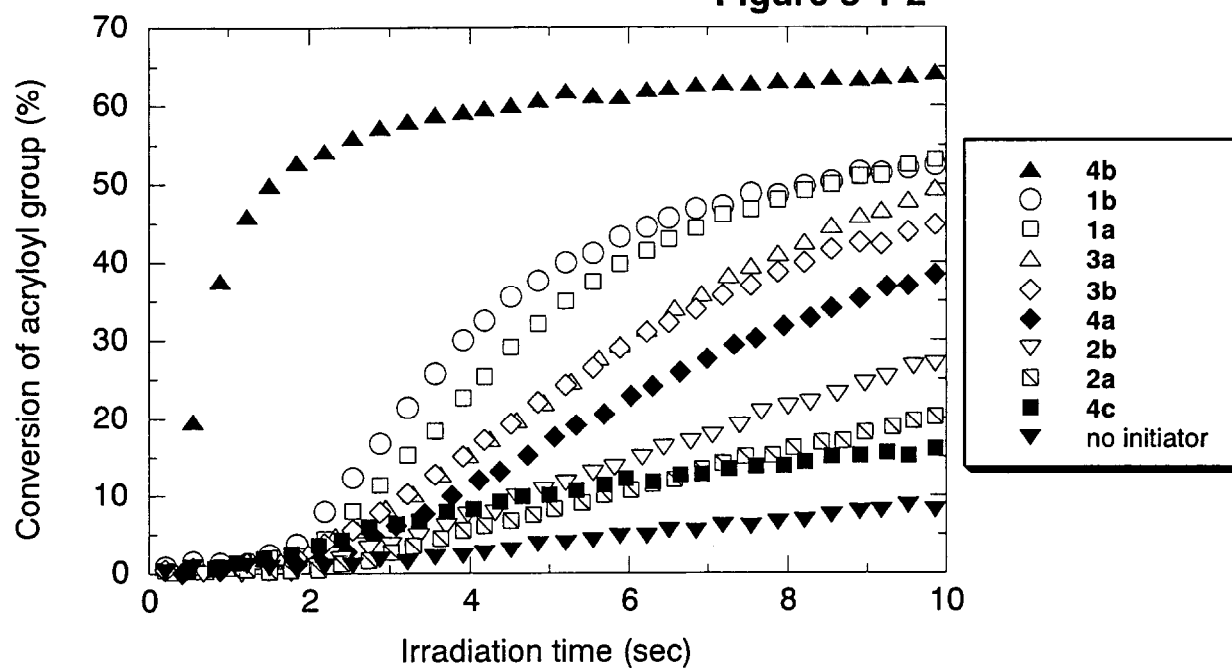
Sulfonium salt ^{a)}	UVR-6110		YD-128	
	DSC		DSC	
	Temp. (°C)	ΔH (J/g)	Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1a	134	-787	151	-236
1b	129	-781	141	-294
2a	116	-793	126	-412
2b	113	-774	124	-442
3a	114	-805	133	-346
3b	108	-762	129	-172
4a	150	-738	198	-611
4b	163	-707	219	-340
4c	95	-768	109	-404

a) 0.5mol% per epoxy group

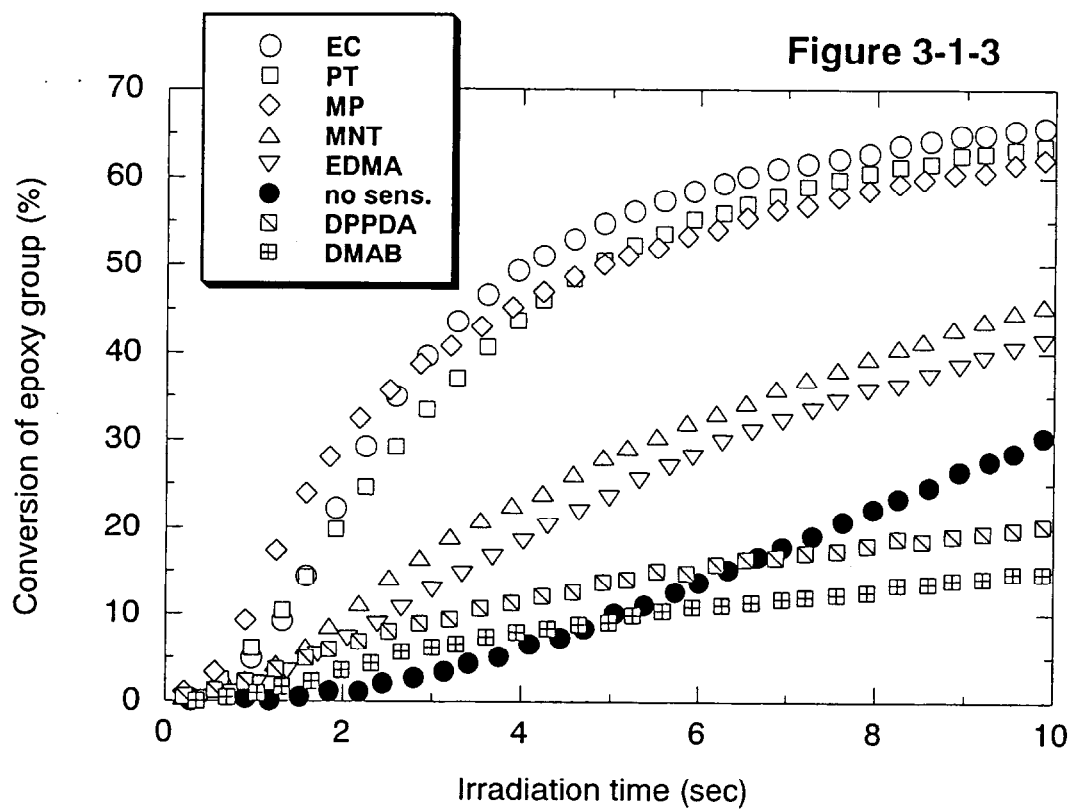


Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of sulfonium salts under light with the intensity of 50 mW/ cm².

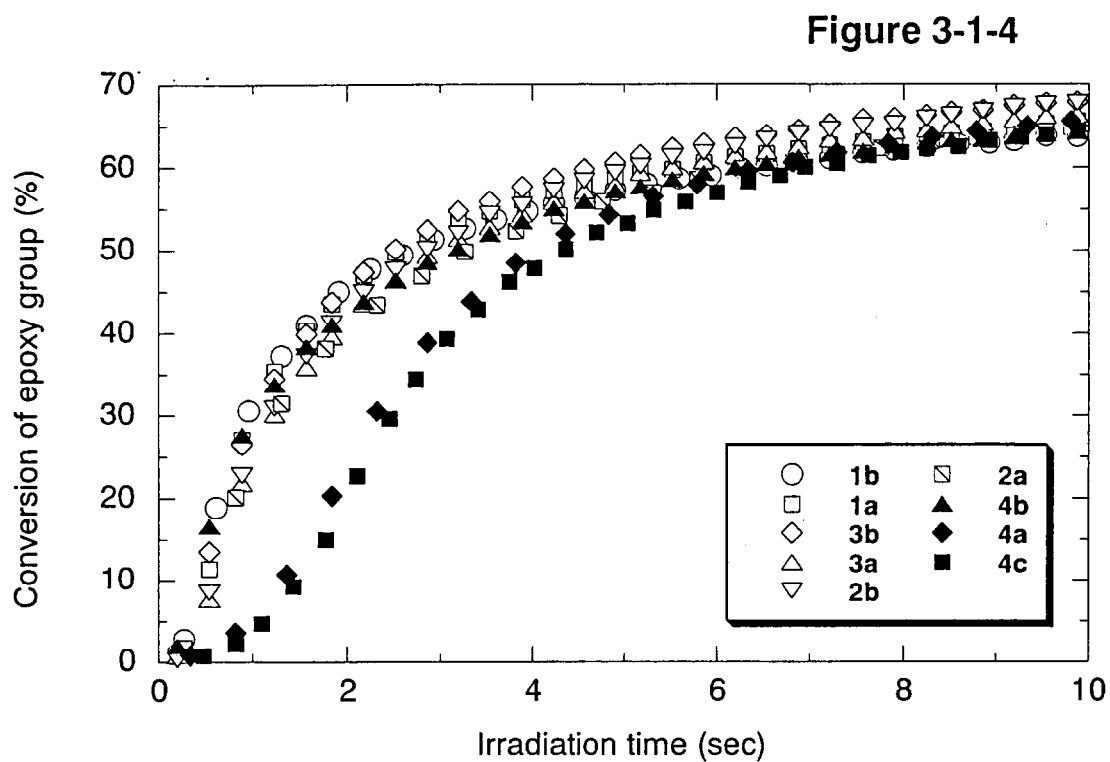
Figure 3-1-2



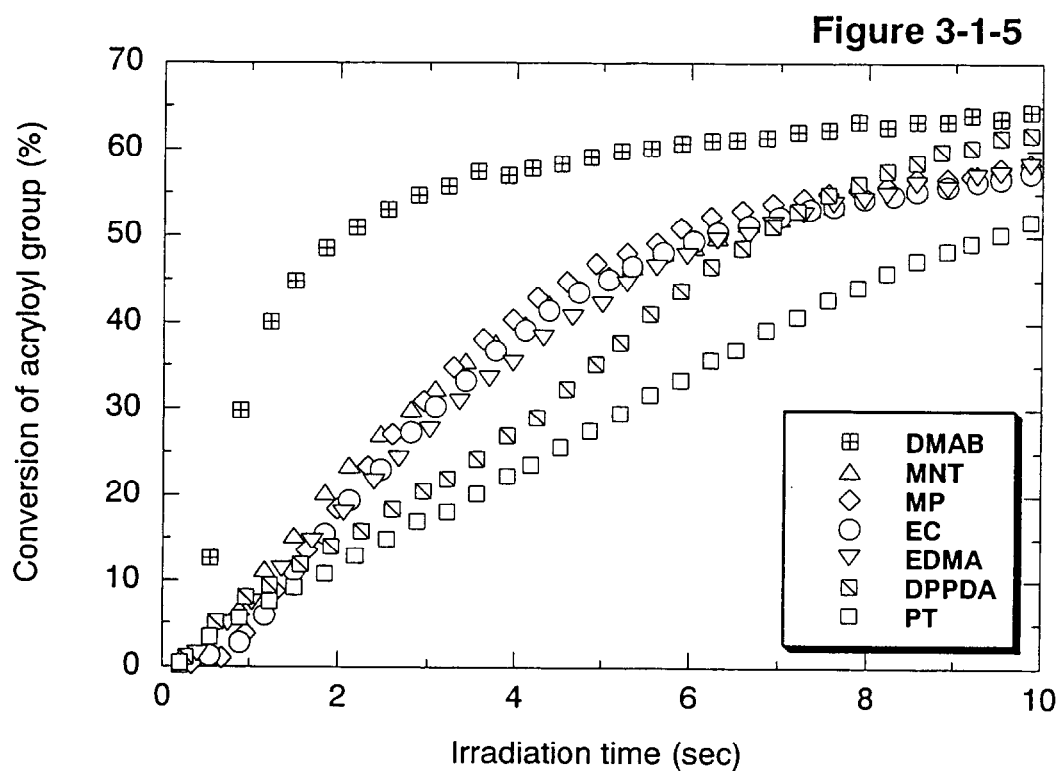
Time-conversion relationships of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of sulfonium salts under light with the intensity of 50 mW/ cm².



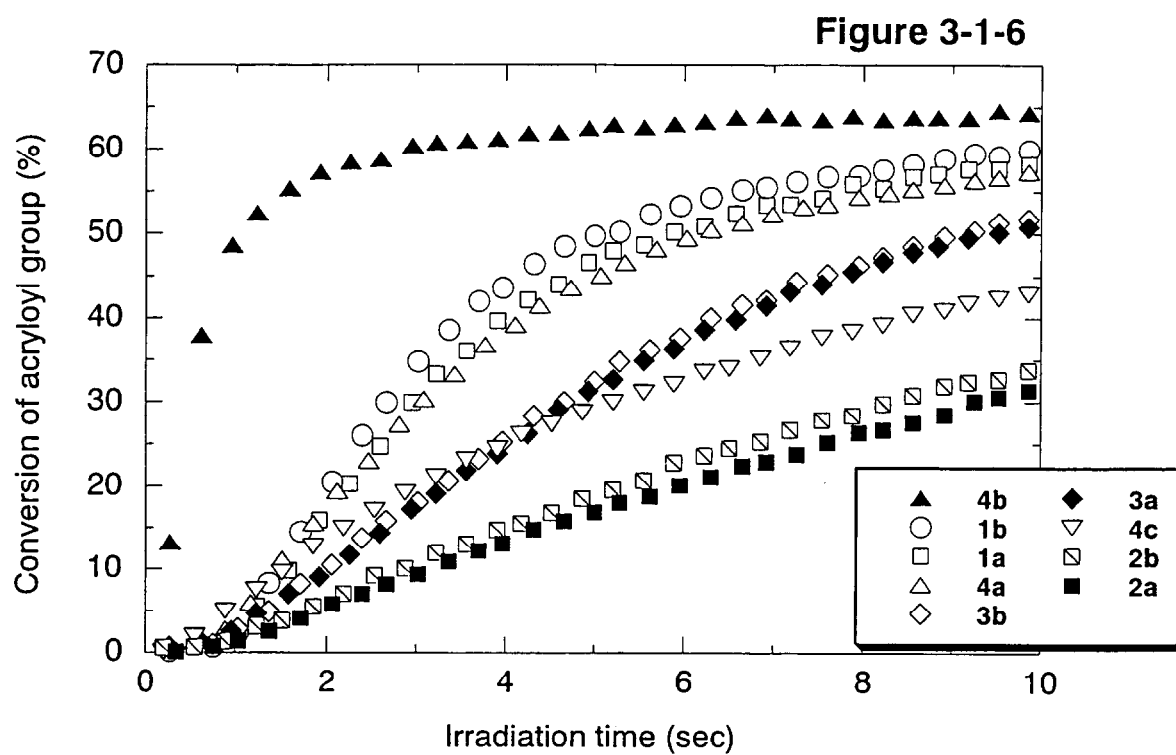
Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 4a and 0.5 mol% of sensitizers under light with the intensity of 50 mW/cm².



Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% sulfonium salts and 0.5 mol% of EC under light with the intensity of 50 mW/ cm².



Time-conversion relationships of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% 4a and 0.5 mol% of sensitizers under light with the intensity of 50 mW/ cm².



Time-conversion relationships of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% sulfonium salts and 0.5 mol% of EC under light with the intensity of 50 mW/ cm².

第二節 新規芳香族スルホニウム塩の合成とその活性評価

2-1 序論

前節では脂肪族スルホニウム塩でも設計次第では芳香族スルホニウム塩並みの光活性の発現と高い熱活性を両立できることを述べた。本節では、トリアリールスルホニウム塩並の光活性と高いシェルフライフを持ち脂肪族スルホニウム塩並の熱活性を同時に示す芳香族スルホニウム塩の分子設計について検討を行った。

芳香族スルホニウム塩の光潜在性カチオン重合開始剤への応用の試みとしては、Crivello 等によるトリアリールスルホニウム塩¹⁾や4-ヒドロキシフェニルジアルキルスルホニウム塩²⁾、脂肪族スルホニウム塩としてはフェナシルスルホニウム塩³⁾などを挙げることができ、何れも優れた光カチオン重合開始剤として機能することが述べられている。しかし、トリアリールスルホニウム塩は熱活性をほとんど示すことはなく、4-ヒドロキシフェニルジアルキルスルホニウム塩やフェナシルスルホニウム塩の熱活性についての言及はほとんどなされていない。一方、これまで報告されている脂肪族スルホニウム塩⁴⁾の多くは、熱的活性に優れているもののトリアリールスルホニウム塩並みの光活性を示す報告例はほとんどなされていない。芳香族スルホニウム塩の熱潜在性カチオン重合開始剤への応用の試みとしては、濱津らによるベンジル基とフェニル基を有するスルホニウム塩^{5)~9)}がある。しかし、この開始剤はシェルフライフが短いという欠点と光活性が低いという欠点を有している。

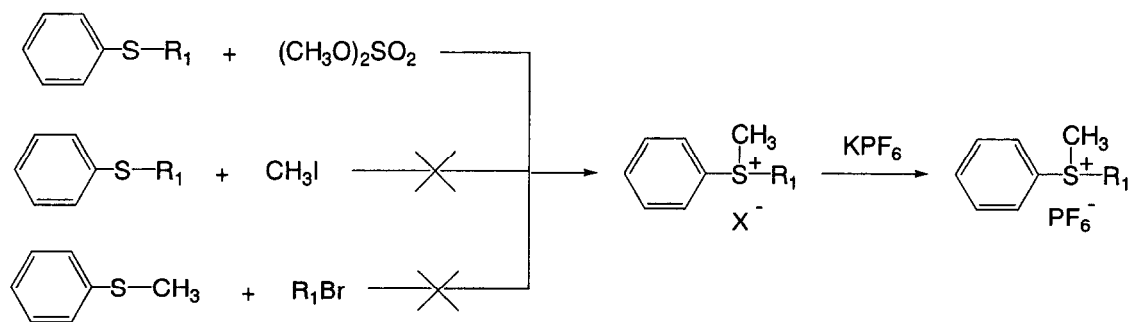
2-2 芳香族スルホニウム塩の合成

本節では、光活性と熱活性を両立するためにフェニル基とアルキル基を有する芳香族スルホニウム塩の合成 (Scheme 3-2-1) を行った。ジメチル硫酸はメチル化剤としてスルホニウム塩の収率を向上させるために使用した。スルフィド類とジメチル硫酸との反応および引き続きの塩交換は、一部を除き65~90%とおおむね良好な収率で進行し、対応するスルホニウム塩を得ることが出来た。¹H-NMR、IR、元素分析により、スルホニウム塩の構造を確認した。

スルフィド化合物の硫黄原子をアルキル化しスルホニウム塩とする場合にハロゲン化合物を使用することがあるが、この反応は使用するスルフィド化合物の硫黄原子の塩基性が高い場合に限られる。従って、Scheme 3-2-1 に示したように本節で合成したような化合物ではほとんど反応が

進行しないことは確認している。

本節では、硬化性（重合）は劣ることになるが PF_6 を使用した。 SbF_6 は熱硬化等で高い硬化物物性が要求される分野で使用されることが多いが、アンチモンを含有する化合物のほぼ全ては劇物扱いになる。従って、一般的に使用されている光開始剤は食品分野等に適応されることが多いため安全性を考慮して PF_6 を使用している。



Scheme 3-2-1

本節で合成したスルホニウム塩の構造

No.	構造	No.	構造
1a		1f	
1b		1g	
1c		2a	
1d		3a	
1e			

2-3 芳香族スルホニウム塩による熱カチオン重合

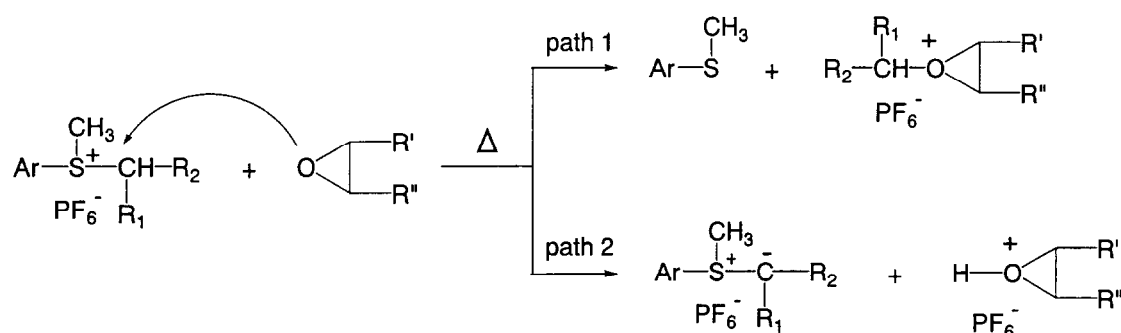
濱津らはベンジル基とフェニル基を有するスルホニウム塩 **2a** の潜在性カチオン重合開始剤への検討結果を報告^{5)~9)} しており、この中でこれらスルホニウム塩は高活性ながらエポキシモノマーと混合した場合の所謂シャルフライフが短い（ビスフェノールAジグリシジルエーテルに1%添加し、30℃で保存した場合、数日で初期粘度の2倍以上になる）と述べている。これはベンジル基を有する脂肪族スルホニウム塩よりも芳香族ベンジルスルホニウム塩の方が室温付近でのベンジル基の脱離が起こりやすいことを示している。これを解決するためにはベンジル基にニトロ基のような電子吸引力を導入することが考えられるが、これについては濱津らが検討を行っており、十分とは言えないがシャルフライフの向上を確認している。本節（スルホニウム塩 **1a** ~ **1g**）では別のアプローチとして、脱離するカチオン種をベンジルカチオンよりも不安定にし脱離しにくくする手法をフェニル基と硫黄との間のアルキル基の長さを変えることにより達成することとした。この長さはあまり長すぎると通常アルキル基と変わりなくなり、スルホニウム塩の熱活性は著しく低下することは容易に類推できるので、フェニル基の安定化効果を期待できるのは炭素数2程度（フェネチル基）までが適当と考えた。

合成したスルホニウム塩をUVR-6110のエポキシ基に対して1.0モル%添加した混合物のDSC測定を行い、結果をTable 3-2-1（P-177参照）に示した。熱活性は概ね脂肪族ベンジルスルホニウム塩 **3a** と同等以上を示し、活性の順は **1g** > **1c** > **1f** > **1a** > **1b** > **1e** > **1d** となった。この結果から以下に示すような熱活性を左右するポイントが明らかとなり、脱離するカルボカチオンの安定化はI効果と二級炭素の効果で説明される結果となった。

- （1） 2-フェネチル基のエチル基部分にメチル基を導入するとその導入量に比例して熱活性が向上する
- （2） 2-フェネチル基のフェニル基にメトキシ基を導入すると熱活性が向上し、エチル基部分にメチル基を導入する硬化よりも大きい。
- （3） 硫黄原子との結合は二級炭素にすると熱活性が向上する

これらは、ベンジル基のようにカルボカチオンをうまく安定化できないような基でも、設計次第では十分な熱活性を発現できるようになることを明らかにした結果と考えている。熱開始反応機構はScheme 3-2-2に示したようにpath 1が主反応と考えられるが、**1b**はpath 2で進行して

いる可能性があると思われる。



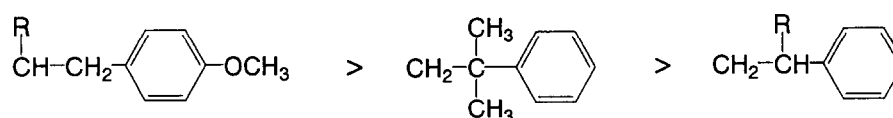
Scheme 3-2-2

一方、芳香族ベンジルスルホニウム塩 **2a** は、本節で合成したスルホニウム塩と比較し低温度でエポキシを重合するが ΔH の値が小さく、生成した4-ヒドロキシチオアニソールの塩基性が高いため重合停止反応が起こりやすいことが明らかになった。本節のスルホニウム塩では ΔH 値が大きく、従って硬化（重合率）がよく進んでおり、良好な硬化物物性が期待できる結果となった。尚、Table 3-2-2（P-178 参照）に示したように、UVR-6110 および YD-128 に **1a**～**1f** を添加した配合物の 25℃におけるシャルフライフ試験で1ヶ月後でもほとんど増粘（初期粘度の1.2倍以下）が観測されておらず、**1g** を YD-128 に3%含有した配合物は70℃×30分で硬化できるにもかかわらず、25℃におけるシャルフライフ試験で1週間後でもほとんど増粘（初期粘度の1.2倍以下）が観測されていない。このように本節の開始剤は熱活性とシャルフライフのバランスがとれた設計になっていることが明らかとなった。

2-4 芳香族スルホニウム塩による光カチオン重合

本節で合成した芳香族スルホニウム塩 **1a**-**1g** の UVR-6110 に対する光活性は、リアルタイム FT-IR で測定(25-26℃, 29-30%RH)した。Figure 3-2-1（P-179 参照）に示したように、芳香族スルホニウム塩の光活性の順は **1f, 1g** > **1a, 1c** > **1e, 1d** > **1b** のようになった。詳細にその中を検討すると、Scheme 3-2-3 のようになる。つまり、熱活性と同様に生成するカルボカチオンの安定性に比例してスルホニウム塩の光活性が向上していることがわかった。この検討結果の中で重要な点は、スルホニウム塩 **1f, 1g** のように、その共鳴効果が途切れていると考えられる位置のフェニル基

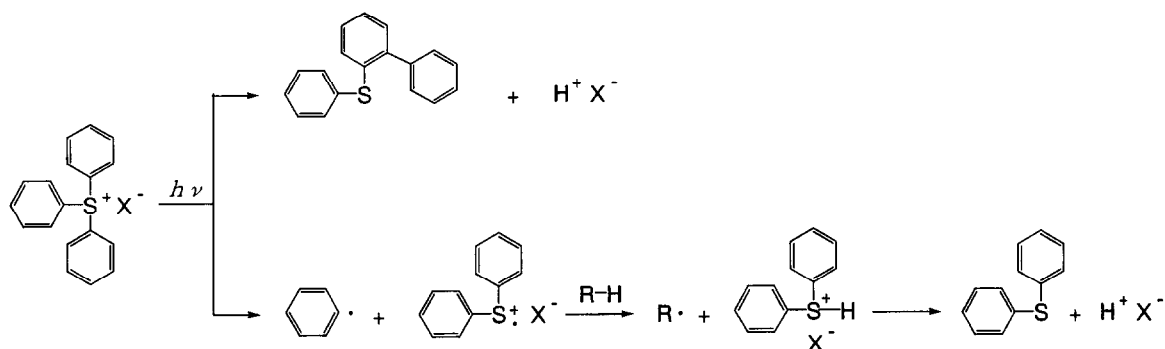
にメトキシ基のように電子供与性基を導入しても活性を著しく向上させられる点にあり、これは新たな知見である。しかし、トリフェニルスルホニウム塩（TPS）よりも高い活性を示したものは見出せなかった。



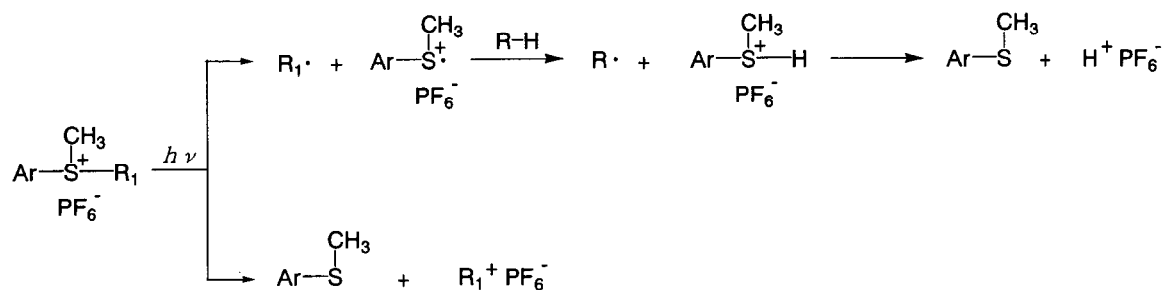
Scheme 3-2-3

Figure 3-2-2 (P-180 参照) には芳香族スルホニウム塩 **1a**–**1g** の光ラジカル重合活性についての検討結果を示した。一般に本節のスルホニウム塩は光ラジカル活性が低く、光カチオン重合の場合と逆になる傾向を示した。その中で、1-エトキシカルボニルエチル基を有するスルホニウム塩は、他の置換基を有するスルホニウム塩よりも高い活性を示した。これは他のラジカルに比較して、生成するアクリロイルラジカルの高い安定性と反応性によるものと考えられる。前節の脂肪族スルホニウム塩の検討において、ニトロベンジル基を有するスルホニウム塩が高い光ラジカル重合活性を示したことを述べた。これらの結果は、スルホニウム塩に高い光ラジカル重合活性を持たせるには、スルホニウム塩が光分解して生成する活性種がラジカル的に安定な構造持つように分子設計する必要性を示唆している。

光カチオン重合開始剤であるトリアリールスルホニウム塩の光反応機構は、二つのルートがあることが報告¹⁰⁾されており、Scheme 3-2-4 に示したように、一つは分子内反応によりブレンステッド酸を生成するルートともう一つは分子間反応によりブレンステッド酸を生成するルートである。本節の芳香族スルホニウム塩の光反応機構は、トリアリールスルホニウム塩の光反応機構と類似な形で進行するものと考えているが、光カチオン重合活性と光ラジカル重合活性とが同時に進行し、その構造によりそれらの活性が異なることから Scheme 3-2-5 に示したように二つのルートで光反応が進行しているものと考えている。即ち、炭素–硫黄結合が均一に切れてラジカルを生成した後ブレンステッド酸を生成する **path 1** と炭素–硫黄結合が不均一にきれてカチオン重合活性種であるカルボカチオンを直接生成する **path 2** である。これは推測であるが、スルホニウム塩 **1b** は主に **path 1** で、他のものは主に **path 2** で反応が起こっているものと思われる。



Scheme 3-2-4



Scheme 3-2-5

・芳香族スルホニウム塩の光増感重合

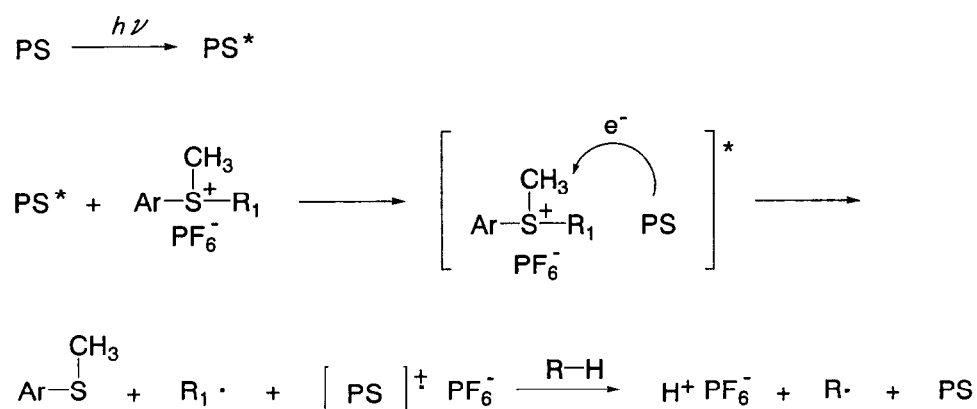
フェニル基を有するスルホニウム塩はおよそ 300 nm よりも長波長に吸収をもっていないため、光反応効率が低く増感剤の併用が不可避と考えられる。Figure 3-2-3 (P-181 参照) に 1a と種々の増感剤との組合せによるエポキシモノマーの光反応結果を示した。EDMA、EC、MNT、PT、DMTX などの増感剤で増感できることがわかった。特に、DMTX 以外は良好な結果を示した。

Figure 3-2-4 (P-182 参照) に増感剤として EC を使用し、本節のスルホニウム塩の光反応結果について示した。スルホニウム塩間の光活性差がほとんどみられなくなる程、何れのスルホニウム塩においても増感効果が観測された。

Figure 3-2-5 (P-183 参照) に増感剤として EC を使用し、本節のスルホニウム塩によるアクリルモノマーの光重合結果について示した。何れのスルホニウム塩においても増感効果が観測され、アクリルモノマーの重合速度の向上が認められた。但し、光カチオン重合の場合とは異なり、ス

ルホニウム塩間の光活性差は縮小するものの Figure 3-2-2 における活性の順の傾向とほとんど変化はなかった。

スルホニウム塩の増感機構については Scheme 3-2-6 に示したように、前章のアンモニウム塩と増感剤(PS)の増感機構^{11) ~ 14)}と同様と考えられる。つまり、増感剤からスルホニウム塩に電子移動が起こり、スルホニウム塩はスルフィド類とラジカル種を生成、増感剤はカチオンラジカルになりこれがモノマーからの水素引抜き、ブレンステッド酸を生ずる機構である。



Scheme 3-2-6

2-6 まとめ

本節では、熱活性と光活性のバランスの取れたスルホニウム塩の分子設計について試み、目的がほぼ達成することができた。つまり、フェニル置換アルキル基とフェニル基を有するスルホニウム塩のアルキル基の長さや置換基の調整および増感剤との組合せにより、熱カチオン重合、光カチオン重合、光ラジカル重合を同時に開始でき、かつ各々優れた活性を有する開始剤の分子設計ができることを明らかにした。また、本節のスルホニウム塩は熱活性とシャルフライフのバランスにも気を配り設計したもので、実用性のある特性を有しているものと思われる。

実験の部

試 薬

スチレン、4-メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、アネトール、インデン、チオフェノール、1-クロロ-2-メチル-2-フェニルプロパン、ベンジルブロマイド、ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、 α -ブロモプロピオン酸エチル、ジメチル硫酸、テトラブチルアンモニウムブロマイド (T B A B)、水酸化ナトリウム、六フッ化リン酸カリウム、および溶媒は試薬会社 (アルドリッチまたは東京化成、特級品) より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (2a) は文献⁶⁾ に従い合成した。

開始剤合成

2-インダニルフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1a)

チオフェノール(11.0 g, 0.1 mol)と BPO (0.5 g, 2 mmol)をインデン(23.2 g, 0.12 mol)に溶解させ、80℃で10時間攪拌した。その溶液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を加え、50℃で10時間攪拌した。この溶液を蒸留水300 mLに注ぎ、50 mLの酢酸エチルで洗浄した。水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え攪拌した。析出した固形物を40℃で乾燥させた後、メタノールから再結晶することにより精製した。収率：90%。融点：148-149℃。IR (KBr, cm^{-1}): 1479, 1449, 992, 843, 760, 684. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 3.06 (dd, $J=5.1, 17.4$ Hz, 1H), 3.23 (dd, $J=7.8, 17.4$ Hz, 1H), 3.46(s, 3H), 3.51-3.61(m, 2H), 4.78-4.84(m, H), 7.18-7.25(m, 3H), 7.30 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.74(t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.82(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.10(d, $J=7.3$ Hz, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{SF}_6\text{P}$: C: 49.74, H: 4.44, S: 8.30. Found: C: 49.44, H: 4.43, S: 8.27. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=265\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=2000$)。

1-エトキシカルボニルエチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1b)

チオフェノール(11.0 g, 0.1 mol)と α -ブロモプロピオン酸エチル(19.9 g, 0.11 mol)を100 mLのトルエンに溶解させ、水酸化カリウム(5.6 g, 0.1 mol)とT B A B(0.3 g, 1 mmol)を100 mL

の蒸留水に溶解させた水溶液を加え、80℃で10時間攪拌させた。その溶液を分液し、トルエン層を30mLの蒸留水で洗浄後、濃縮した。この濃縮液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を加え、50℃で10時間攪拌した後、溶液を100mLの蒸留水に添加した。この水溶液を30mLの酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え、攪拌した。この水溶液を酢酸エチルで抽出、濃縮して得られた化合物を40℃で乾燥させた。収率：35%。融点：(粘稠液体)。IR (KBr, cm^{-1}): 1732, 1450, 1314, 1198, 1078, 839, 753. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 1.06 and 1.22(t, $J=7.3$ Hz, 3H), 1.37 and 1.64(d, $J=7.3$ Hz, 3H), 3.4 (s, 3H), 4.08 and 4.24(q, $J=6.9$ Hz, 2H), 5.01-5.10(m, H), 7.72-7.79 (m, 2H), 7.80-7.88 (m, 1H), 8.01-8.05(m, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{SF}_6\text{P}$: C: 38.92, H: 4.63, S: 8.66. Found: . UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=266\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1500$).

フェニルメチル-2-メチル-2-フェニルプロピルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1c)

チオフェノール(11.0 g, 0.1 mol)、1-クロロ-2-メチル-2-フェニルプロパン(16.9 g, 0.1 mol)、炭酸カリウム(10.6 g, 0.1 mol)およびTBAB(0.3 g, 1 mmol)を100mLのN,N-ジメチルホルムアミドアセトンに溶解させ、還流条件下で23時間攪拌した。この溶液を500mLの蒸留水に落とし、酢酸エチルで抽出し、水洗後濃縮した。得られた2-メチル-2-フェニルプロピルフェニルスルフィドとジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を混合し、50℃で24時間攪拌した後、溶液を300mLの蒸留水に添加した。水溶液を50mLの酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え、攪拌した。析出した固形物を40℃で乾燥させた後、メタノールから再結晶することにより精製した。収率：80%。融点：114-116℃。IR (KBr, cm^{-1}): 2981, 1449, 983, 838, 759, 711, 668. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 1.40(s, 3H), 1.45(s, 3H), 3.15(s, 3H), 4.11 and 4.22(d, $J=13.3$ Hz, 2H), 7.18(t, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.23(t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.33(t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.57(t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.69(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.83(d, $J=3.3$ Hz, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{SF}_6\text{P}$: C: 50.74, H: 5.26, S: 7.97. Found: C: 50.35, H: 5.23, S: 8.09. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=265\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1100$).

2-フェニルエチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1d)

チオフェノール(11.0 g, 0.1 mol)と BPO (0.5 g, 2 mmol)をスチレン(11.5, 0.11 mol)に溶解させ、80℃で10時間攪拌した。その溶液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を加え、50℃で10時間攪拌した。この溶液を蒸留水300 mLに注ぎ、50 mLの酢酸エチルで洗浄した。水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え攪拌した。この水溶液を酢酸エチルで抽出、濃縮して得られた化合物を40℃で乾燥させた。収率：91%。融点：78-81℃。IR (KBr, cm^{-1}): 2949, 1450, 836, 748, 705, 686. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.83~3.03(m, 2H), 3.34(s, 3H), 3.93~4.10(m, 2H), 7.16~7.30(m, 3H), 7.34(t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.75(t, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.83(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.06(d, $J=8.3$ Hz, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{SF}_6\text{P}$: C: 48.13, H: 4.58, S: 8.57. Found: C: 48.21, H: 4.68, S: 8.53. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=265\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1100$).

2-フェニルプロピルフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1e)

チオフェノール(11.0 g, 0.1 mol)と BPO (0.5 g, 2 mmol)を α -メチルスチレン(13.0, 0.11 mol)に溶解させ、80℃で10時間攪拌した。その溶液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を加え、50℃で10時間攪拌した。この溶液を蒸留水300 mLに注ぎ、50 mLの酢酸エチルで洗浄した。水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え攪拌した。この水溶液を酢酸エチルで抽出、濃縮して得られた化合物を40℃で乾燥させた。収率：82%。融点：77-80℃。IR (KBr, cm^{-1}): 2982, 1449, 835, 776, 708, 686. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 1.30 and 1.37(d, $J=6.9$ Hz, 3H), 2.82~2.95 and 2.96~3.09 (m, 1H), 3.25 and 3.31(s, 3H), 3.98~4.15(m, 2H), 7.18~7.44(m, 5H), 7.63~7.89(m, 3H), 7.98(t, $J=6.4$ Hz, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{SF}_6\text{P}$: C: 49.48, H: 4.93, S: 8.26. Found: C: 49.24, H: 4.88, S: 8.24. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=264\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1000$).

2-(4-メトキシフェニル)エチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1f)

チオフェノール(11.0 g, 0.1 mol)を4-メトキシスチレン(13.4, 0.1 mol)に溶解させ、80℃で10時間攪拌した。その溶液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を加え、50℃で10時間攪拌した。この溶液を蒸留水300 mLに注ぎ、50 mLの酢酸エチルで洗浄した。水層に六フッ化リン酸

カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え攪拌した。この水溶液を酢酸エチルで抽出、濃縮して得られた化合物を40℃で乾燥させた。収率：81%。融点：102-105℃。IR (KBr, cm^{-1}): 2943, 1612, 1517, 1449, 1250, 1178, 1026, 843, 756, 711, 686. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 2.75~2.96(m, 2H), 3.33(s, 3H), 3.73(s, 3H), 3.90~4.05(m, 2H), 6.89 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.74(t, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.82(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J=7.8$ Hz, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{SOF}_6\text{P}$: C: 47.53, H: 4.74, S: 7.93. Found: C: 47.09, H: 4.76, S: 7.87. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=267\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=2800$)。

3-(4-メトキシフェニル)-2-プロピルフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1g)

チオフェノール(11.0 g, 0.1 mol)とBPO (0.5 g, 2 mmol)をアネトール(14.8, 0.1 mol)に溶解させ、80℃で10時間攪拌した。その溶液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を加え、50℃で10時間攪拌した。この溶液を蒸留水300 mLに注ぎ、50 mLの酢酸エチルで洗浄した。水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え攪拌した。この水溶液を酢酸エチルで抽出、濃縮して得られた化合物を40℃で乾燥させた。収率：64%。融点：粘稠液体。IR (KBr, cm^{-1}): 2942, 1612, 1514, 1449, 1252, 1181, 1030, 839, 752, 687. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 1.06 and 1.30(d, $J=6.9$ Hz, 3H), 2.70, 2.81, 2.96 and 3.18 (dd, $^2J_{\text{HH}}=13.8$, $^3J_{\text{HH}}=5.1$ and 9.2 Hz, 2H), 3.40 and 3.44(s, 3H), 3.73 and 3.75(s, 3H), 4.17~4.26(m, 1H), 6.89(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 6.94(d, $J=9.7$ Hz, 1H), 7.12(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 7.24(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 7.72~7.80(m, 2H), 7.81~7.88(m, 1H), 8.04(t, $J=9.2$ Hz, 2H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{SOF}_6\text{P}$: C: 48.80, H: 5.06 S: 7.66. Found: C: 47.83, H: 5.08, S: 7.66. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=267\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=3200$)。

ベンジルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (3a)

ベンジルブロマイド(17.1 g, 0.1 mol)をジメチルスルフィド(20 mL)に溶解させ、室温で24時間反応させた後、溶液を100 mLの蒸留水に添加した。水溶液を30 mLトルエンで洗浄し、水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え、析出した化合物を水洗、濾別し、40℃で乾燥させた後、メタノールから再結晶することにより精製した。収率：74%。融点：67-69℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3046, 1459, 1433, 838, 703. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.78 (s, 6H), 4.63 (s, 2H),

7.43-7.53 (m, 5H). Anal. Calcd for $C_9H_{13}SF_6P$: C: 36.25, H: 4.39, S: 10.75. Found: C: 36.03, H: 4.26, S: 10.82. UV spectrum: $\lambda_{\max}=262\text{nm}$, $\varepsilon_{\max}=300$).

参考文献

- (2) J. V. Crivello, H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 977 (1979)
- (3) J. V. Crivello, J. L. Lee, *Macromolecules*, **14**, 1141 (1981)
- (4) J. V. Crivello, J. L. Lee, *Macromolecules*, **16**, 864 (1983)
- (5) T. Endo and H. Uno, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 359 (1985)
- (6) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1675 (1991)
- (7) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1845 (1991)
- (8) F. Hamazu, T. Takata, T. Endo, *J. Adhesion Soc. Japan*, **28**, 263 (1992)
- (9) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1023 (1993)
- (10) T. Endo, F. Hamazu, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **72**, 406 (1995)
- (11) N. P. Hacker, K. M. Welsh, *Macromolecules*, **24**, 2137 (1991)
- (12) J. V. Crivello; H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2441 (1978)
- (13) G. Manvannan, J. P. Fouassier, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1113 (1991)
- (14) E. W. Nelson, T. P. Carter, A. B. Scranton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 247 (1995)
- (15) J. P. Fouassier, D. Durr, J. V. Crivello, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A31**, 677 (1994)

Table 3-2-1

Thermal polymerization of UVR-6110 with sulfonium salts.

Sufonium salt ^{b)}	DSC	
	Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1 a	153	-642
1 b	172	-639
1 c	143	-721
1 d	197	-646
1 e	180	-540
1 f	148	-495
1 g	96	-572
2 a	151	-576
2 b	122	-358
3 a	178	-552

a) 1.0mol% per epoxy group

Table 3-2-2

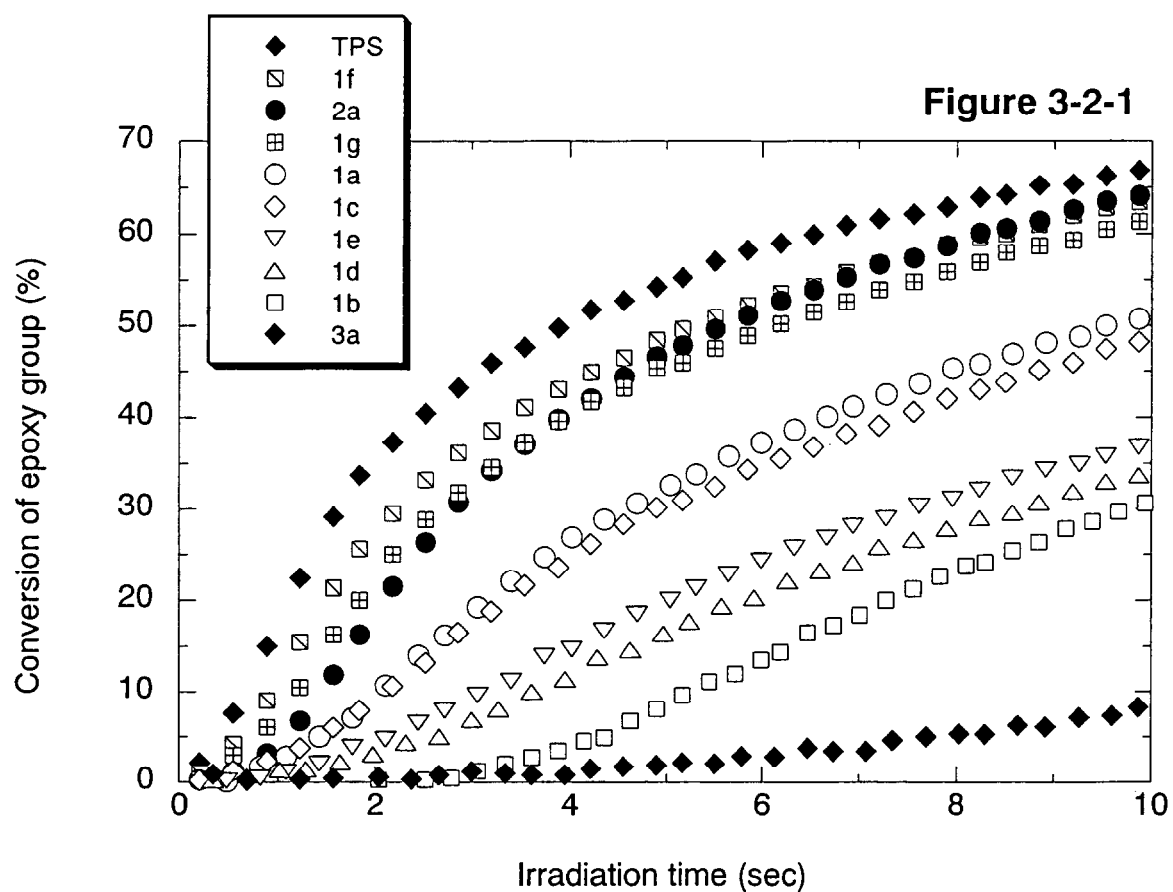
Storage stability ^{a)} of epoxy monomers having sulfonium salts at 25°C

Sufonium salt	UVR-6110		YD-128	
	parts	viscosity ratio ^{c)}	parts	viscosity ratio ^{c)}
1 a	3	1.02	—	—
1 b	2	1.19	—	—
1 c	2	1.09	—	—
1 d	3	1.01	—	—
1 e	3	1.08	3	1.00
1 f	2	1.10	—	—
1 g	—	—	3	1.13 ^{b)}

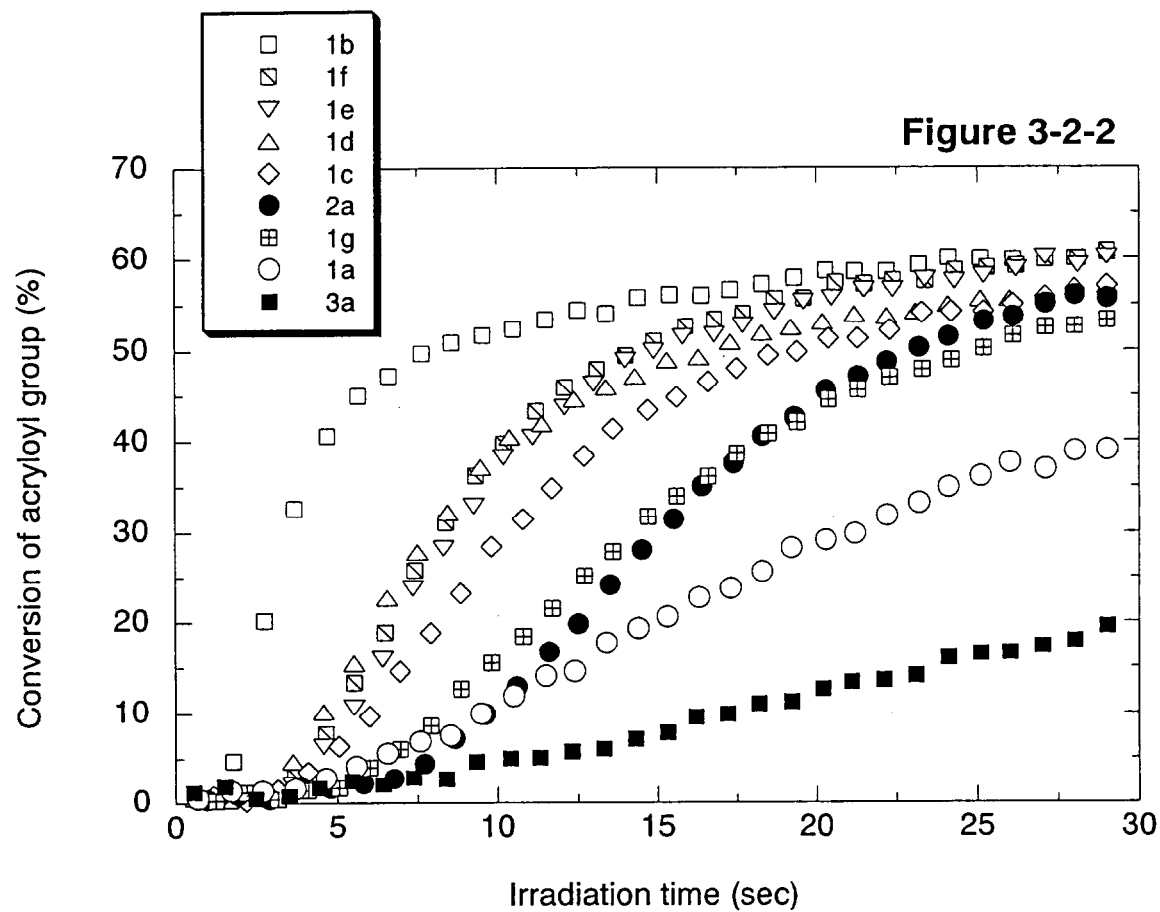
a) after one month

b) after one week

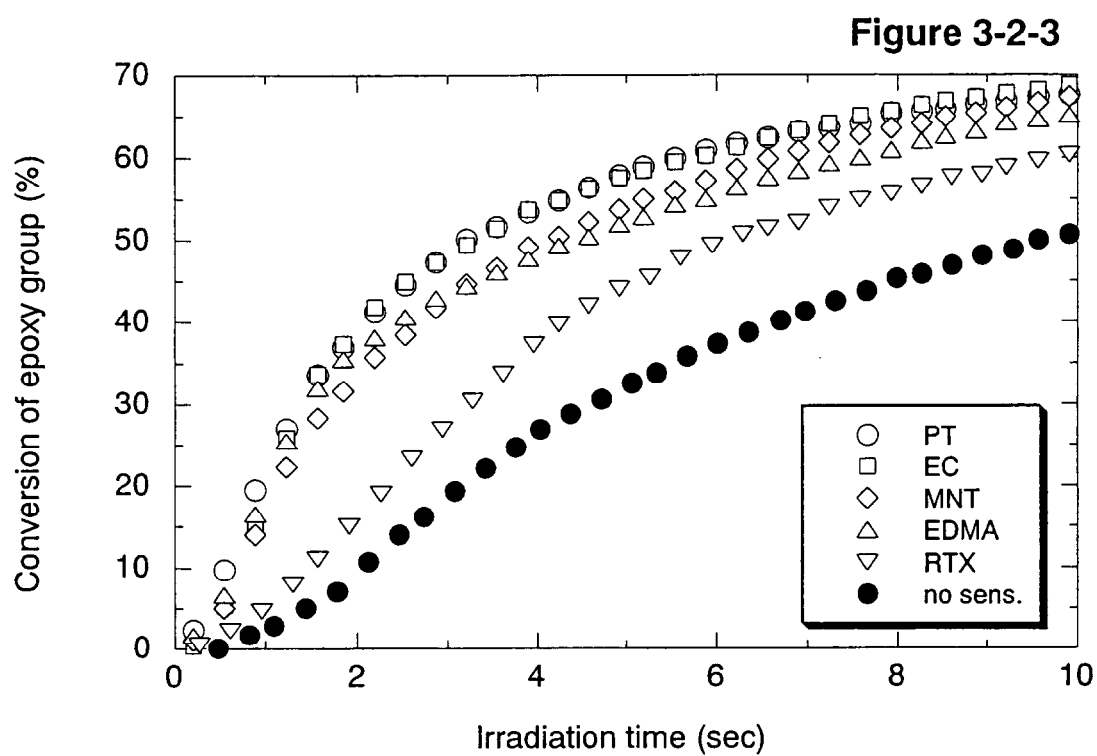
c) (viscosity after one month / initial viscosity) ratios



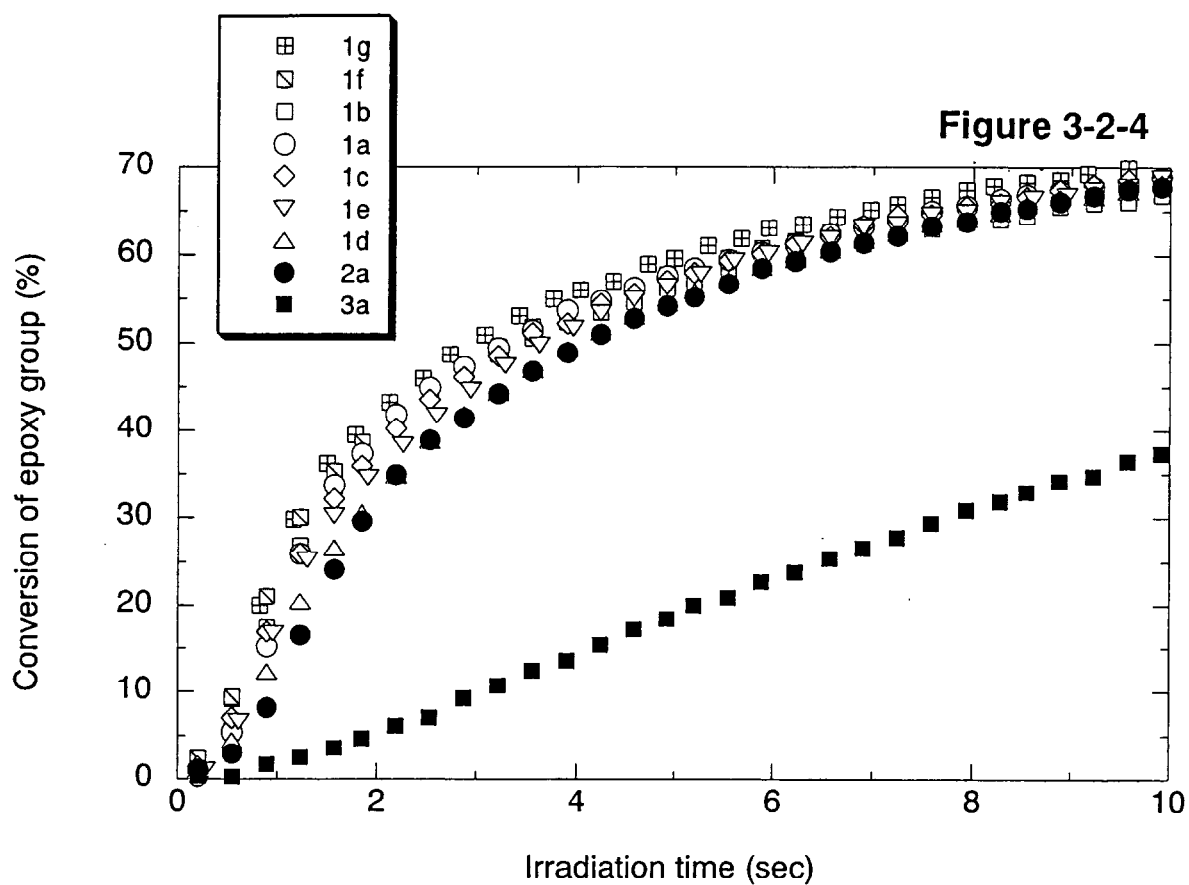
Time-conversion relationships of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of sulfonyl salts under light with the intensity of 50 mW/ cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of sulfonium salts under the light intensity of 50 mW/ cm².

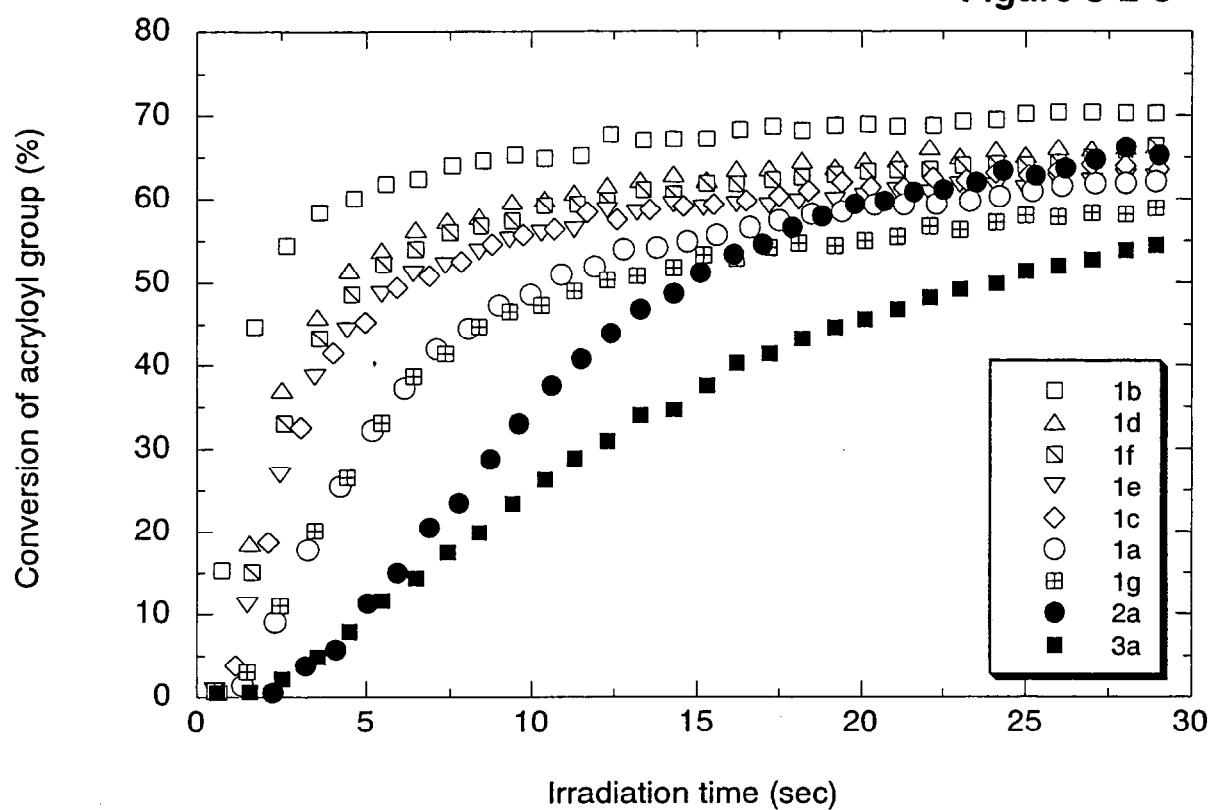


Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1a and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 50 mW/ cm².



Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% sulfonium salts and 0.5 mol% of EC under the light intensity of 50 mW/cm².

Figure 3-2-5



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of sulfonium salts and 0.5 mol% of EC under the light intensity of 50 mW/cm².

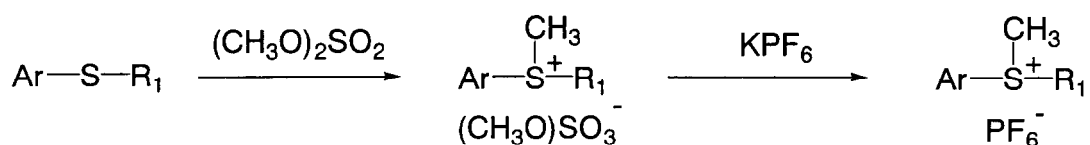
第三節 新規高活性ナフチル基含有スルホニウム塩の合成とその活性評価

3-1 序論

前節では芳香族スルホニウム塩の熱活性を硫黄原子とフェニル基間のアルキルを調整することによりコントロールすることが可能であることを明らかにした。更に、これらの開始剤は増感剤を併用すると高い光活性を示すことも明らかにした。しかし、開始剤単独の光活性はトリアリールスルホニウム塩には及ばず、光硬化分野での実用化を考えた場合、更に高い光活性を有するスルホニウム塩を設計する必要がある。本節では、前節でのスルホニウム塩の分子設計の考え方をベースに高光活性のスルホニウム塩の設計としてスルホニウム塩の置換基としてナフチル基の導入を行い、その活性について検討した。光活性を向上させるには基本的に量子収率を上げることであるが、その方法は分子設計上種々考えられる。その一つに光の吸収波長を広げて吸収効率を向上させる方法がある。ナフチル基の導入はこの範疇に入るものである。

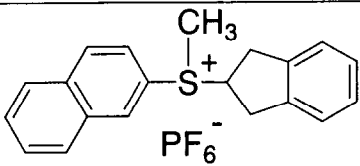
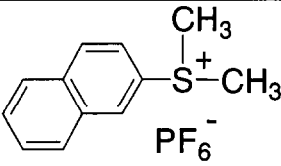
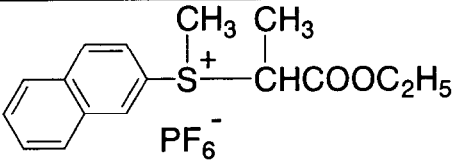
3-2 ナフチル基含有スルホニウム塩の合成

チオフェノールを2-ナフタレンチオールに変えて前節と同様な方法で合成した。反応は前節のスルホニウム塩と同様にスムーズに進行し、トータル収率約70%とおおむね良好な収率で、対応するスルホニウム塩を得る (Scheme 3-3-1) ことが出来た。¹H-NMR、IR、元素分析により、スルホニウム塩の構造を確認した。



Scheme 3-3-1

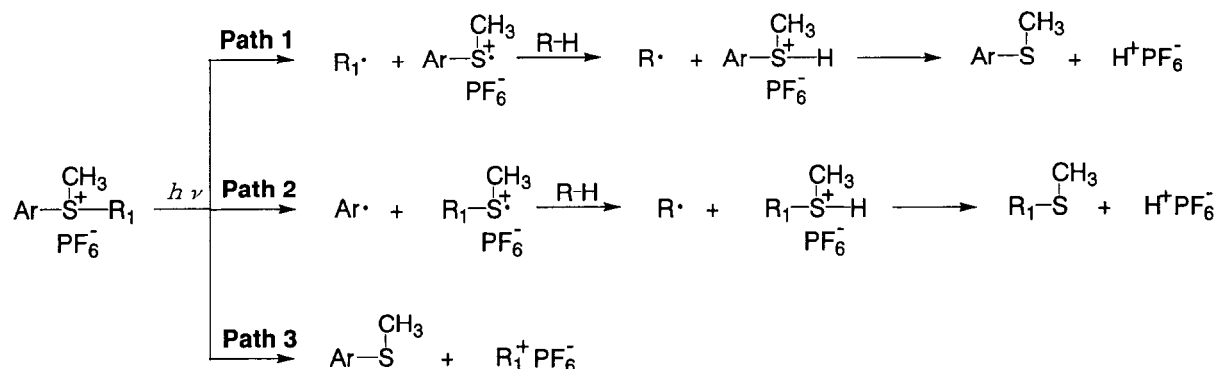
本節で合成したスルホニウム塩の構造

No.	構 造	No.	構 造
1a		1c	
1b			

3-3 ナフチル基含有スルホニウム塩による光カチオン重合

合成したスルホニウム塩をUVR-6110のエポキシ基に対して0.5モル%添加し、リアルタイムFT-IRによる光重合検討(測定雰囲気:24-25°C, 27-28%RH)結果を比較のために第二節のフェニル基ベーススルホニウム塩の結果とともにFigure 3-3-1(P-191 参照)に示した。本節で合成したスルホニウム塩は、前節の同型のフェニル基を有するスルホニウム塩およびトリフェニルスルホニウム塩よりも光活性が高いことが明らかになった。ナフチル基を導入することにより、スルホニウム塩の吸収領域が長波長に伸び、効率的に光を利用できるようになったことを示すものであり、当初の分子設計のコンセプトが正しかったことが証明された。

芳香族スルホニウム塩 1a-1c の光ラジカル重合活性についての検討結果を比較のために第二節のスルホニウム塩の結果とともにFigure 3-3-2(P-192 参照)に示した。エポキシモノマーの光カチオン重合同様にナフチル基を導入したスルホニウム塩はアクリルモノマーをスムーズに重合させた。芳香族スルホニウム塩 1a-1c において、光カチオン重合と光ラジカル重合との間で活性の順が異なった理由としてはScheme 3-3-2に示したように光反応機構がそれぞれ異なる(3ルートを想定)ためと考えている。即ち、炭素-硫黄結合が均一に切れてラジカルを生成した後ブレンステッド酸を生成する path 1 および path 2 と炭素-硫黄結合が不均一にきれてカチオン重合活性種であるカルボカチオンを直接生成する path 3 である。芳香族スルホニウム塩 1a は主に path 3 で、1b は主に path 1 で、1c は主に path 2 で反応が起こっているものと推測している。



Scheme 3-3-2

・ナフチル基含有スルホニウム塩の光増感重合

前節と同様に本節のスルホニウム塩の増感について検討した。UV R-6110のエポキシ基に対して0.5モル%のスルホニウム塩 **1b** および0.5モル%の増感剤を添加したときの光反応結果を Figure 3-3-3 (P-193 参照) に示した。アンモニウム塩では有効であったフェナントレンキノン (PQ)、ベンズアンスロン (BA) および1, 2-ベンズアントラキノン (BAQ) では増感できなかったが、EDMA、EC およびDMTXなどで増感できることがわかった。**1a** (Figure 3-3-4, P-194 参照) および **1c** についても増感効果が認められたEDMA、EC およびDMTXで検討 (Figure 3-3-5, P-195 参照) を行った。**1a** ではと **1b** 同様、増感効果が認められたが、**1c** ではDMTXの増感効果は認められなかった。

トリアリールスルホニウム塩は単独でも優れた光活性を示すが、実用上有効な増感剤がほとんどないことが欠点とされている。特に、光カチオン重合開始剤の代表的なスルホニウム塩であるUVI-6990 (市販品で業界のスタンダード品になっている) には良い増感剤はほとんどないとされている。その一方、ジアリールヨードニウム塩は種々の増感剤で増感可能であり、その代表的なものにチオキサントン類がある。Table 3-3-1 (P-190 参照) に **2b** とDMTXを組合せた場合の相対感度を示した。UVI-6990 (DMTXでは増感不可) の感度を1とした場合のDBPIとDMTXを組合せは2.8であり、**2b** とDMTXを組合せは5.6となり、この系はUVI-6990の5.8倍、DBPIとDMTXを組合せの2倍という高感度を示すことがわかった。

Figure 3-2-6~8 (P-196~P-198 参照) にEDMA、EC およびDMTXを使用したときの各

スルホニウム塩によるアクリルモノマーの光重合結果を示した。何れの増感剤においても増感効果が観測され、特にDMTXの効果が優れていることがわかった。スルホニウム塩の増感反応は、第二節と同様の機構で進むものと推測している。

3-4 ナフチル基含有スルホニウム塩による熱カチオン重合

合成したスルホニウム塩をUVR-6110のエポキシ基に対して0.5モル%添加し、得られた混合物のDSCを測定、結果をTable 3-3-2 (P-190 参照) に示した。1b および 1c は熱活性向上のための分子設計にはなっていないために開始温度は高い結果となったが、1a は前節における熱活性向上の分子設計の流れを継承しており比較的高い熱活性を示した。

3-5 まとめ

本節では、光活性の向上に主眼を置いたスルホニウム塩の分子設計について試み、目的がほぼ達成することができた。つまり、ナフチル基を導入することによりフェニル基を有する前節のスルホニウム塩やTPSよりも高い光活性を実現した。更に、増感剤との組合せにより市販のヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩よりも高い感度が発現され、EDMA や DMTX を増感剤として使用した場合は、これまで困難とされていた酸化チタンなどの顔料含有カチオン重合組成物の光硬化が可能（塗料メーカー等で確認済み）になった。また、熱カチオン重合や光ラジカル重合も同時に開始できることが可能となり、多機能でバランスが取れた開始剤の創出ができたと考えられる。

実験の部

試 薬

インデン、2-チオナフトール、 α -ブロモプロピオン酸エチル、ジメチル硫酸、テトラブチルアンモニウムブロマイド (TBAB)、水酸化ナトリウム、六フッ化リン酸カリウム、および溶媒は試薬会社 (アルドリッチまたは東京化成、特級品) より購入したものを精製することなくそのまま使用した。

開始剤合成

2-インダニル-2-ナフチルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1a)

2-チオナフトール(16.0 g, 0.1 mol)と BPO (0.5 g, 2 mmol)をインデン(23.2 g, 0.12 mol)に溶解させ、80℃で10時間攪拌した。その溶液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を加え、50℃で10時間攪拌した。この溶液を蒸留水300 mLに注ぎ、50 mLの酢酸エチルで洗浄した。水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え攪拌した。析出した固形物を40℃で乾燥させた後、メタノールから再結晶することにより精製した。収率: 67%。融点: 170℃(分解)。IR (KBr, cm^{-1}): 3063, 2944, 1481, 1414, 1078, 984, 876, 836, 808, 764, 558. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 3.08 (dd, $J=5.1, 17.5$ Hz, 1H), 3.25 (dd, $J=7.8, 17.4$ Hz, 1H), 3.56(s, 3H), 3.59(d, $J=6.5$ Hz, 2H), 4.90-4.96(m, 1H), 7.15-7.24(m, 3H), 7.31(d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.75-7.84(m, 2H), 8.14 (d, $J=8.7$ Hz, 3H), 8.32 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 8.78 (s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{SF}_6\text{P}$: C: 55.05, H: 4.39, S: 7.35. Found: C: 54.79, H: 4.27, S: 7.28. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=326\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1600$), $\lambda_{\text{max}}=271\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6000$)。

1-エトキシカルボニルエチル-2-ナフチルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート

(1b)

2-チオナフトール(16.0 g, 0.1 mol)と α -ブロモプロピオン酸エチル(19.9 g, 0.11 mol)を100 mLのトルエンに溶解させ、水酸化カリウム(5.6 g, 0.1 mol)とTBAB(0.3 g, 1 mmol)を100 mLの蒸留水に溶解させた水溶液を加え、80℃で10時間攪拌させた。その溶液を分液し、トルエン層を30 mLの蒸留水で洗浄後、濃縮した。この濃縮液にジメチル硫酸(12.6 g, 0.1 mol)を

加え、50℃で10時間攪拌した後、溶液を100mLの蒸留水に添加した。この水溶液を30mLの酢酸エチルで洗浄し、水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え、攪拌した。この水溶液を酢酸エチルで抽出、濃縮して得られた化合物を40℃で乾燥させた。収率：70%。融点：97-99℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3041, 2947, 1730, 1455, 1313, 1198, 1077, 842。 $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6): δ 1.09 and 1.30 (t, $J=7.3$ Hz, 3H), 1.62 and 1.91 (d, $J=7.4$ Hz, 3H), 3.58 and 3.73 (s, 3H), 4.16 and 4.35 (q, $J=7.3$ Hz, 2H), 5.15-5.26 (m, H), 7.73-7.90 (m, 2H), 8.05-8.21 (m, 3H), 8.30-8.39 (m, H), 8.75-8.85 (m, H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{SF}_6\text{P}$: C: 45.72, H: 4.56, S: 7.63. Found: 。UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=326\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1600$), $\lambda_{\text{max}}=271\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=6000$)。

2-ナフチルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (1c)

2-チオナフトール(16.0 g, 0.1 mol) と水酸化ナトリウム(10.6 g, 0.1 mol) を100mLのメタノールに溶解させ、攪拌しながらジメチル硫酸 (12.6 g, 0.1 mol)を滴下した。この溶液を室温で3時間、引続き55℃で2時間攪拌した。この溶液を500mLの蒸留水に落とし、酢酸エチルで抽出、水洗し、濃縮した。得られた2-メチルチオナフタレンとジメチル硫酸 (12.6 g, 0.1 mol) を50℃で24時間反応させ、その後300mLの蒸留水に落とし、酢酸エチルで洗浄した。水層に六フッ化リン酸カリ(18.4 g, 0.1 mol)を加え攪拌した。析出した固形物を40℃で乾燥させた後、メタノールから再結晶することにより精製した。収率：85%。融点：178-180℃。IR (KBr, cm^{-1}): 3063, 1433, 1010, 984, 835, 809, 558。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 3.35 (s, 6H), 7.73-7.81 (m, 2H), 8.09-8.17 (m, 3H), 8.30 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.70 (s, 1H)。Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{SF}_6\text{P}$: C: 43.12, H: 3.92, S: 9.59. Found: C: 42.88, H: 3.84, S: 9.64. UV spectrum: $\lambda_{\text{max}}=325\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=1500$), $\lambda_{\text{max}}=275\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}=4600$)。

Table 3-3-1

Relative sensitivity of cationic initiators

Run No.	Onium salt	Sensitizer	Relative sensitivity ^{a)}
1	UVI-6990	—	1.0
2	DBPI	DMTX	2.8
3	2b	DMTX	5.6

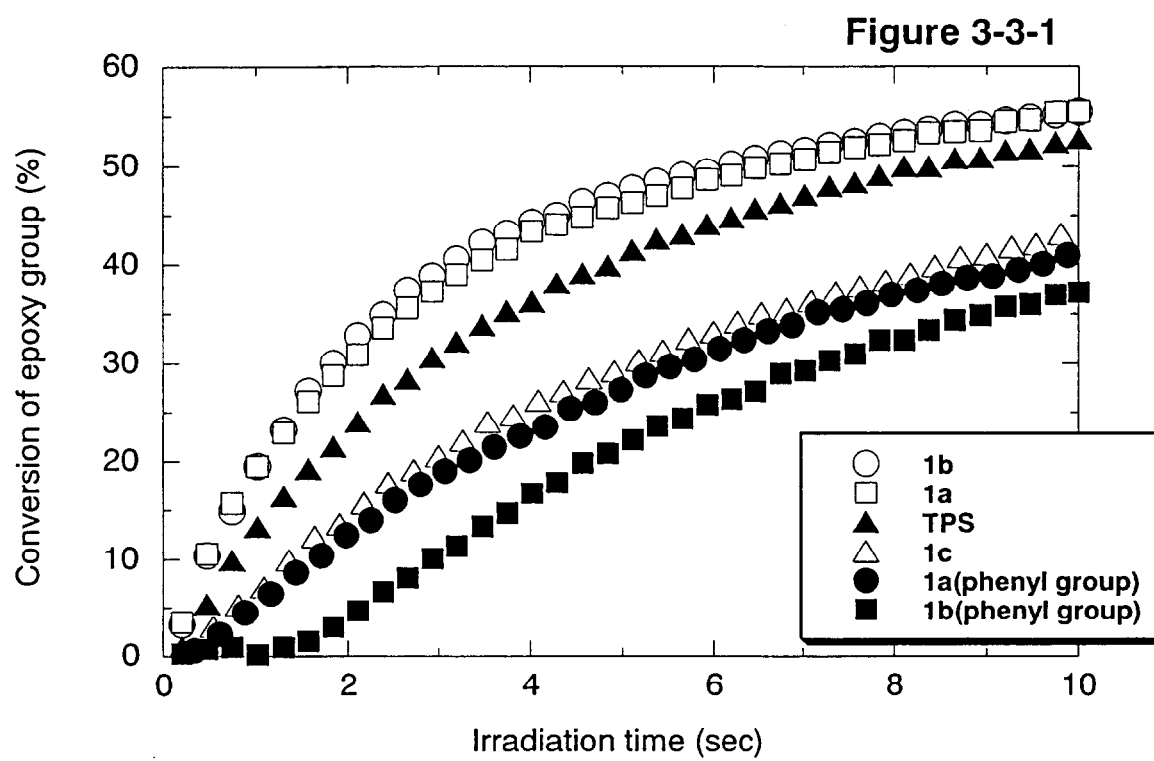
a) based on run 1.

Table 3-3-2

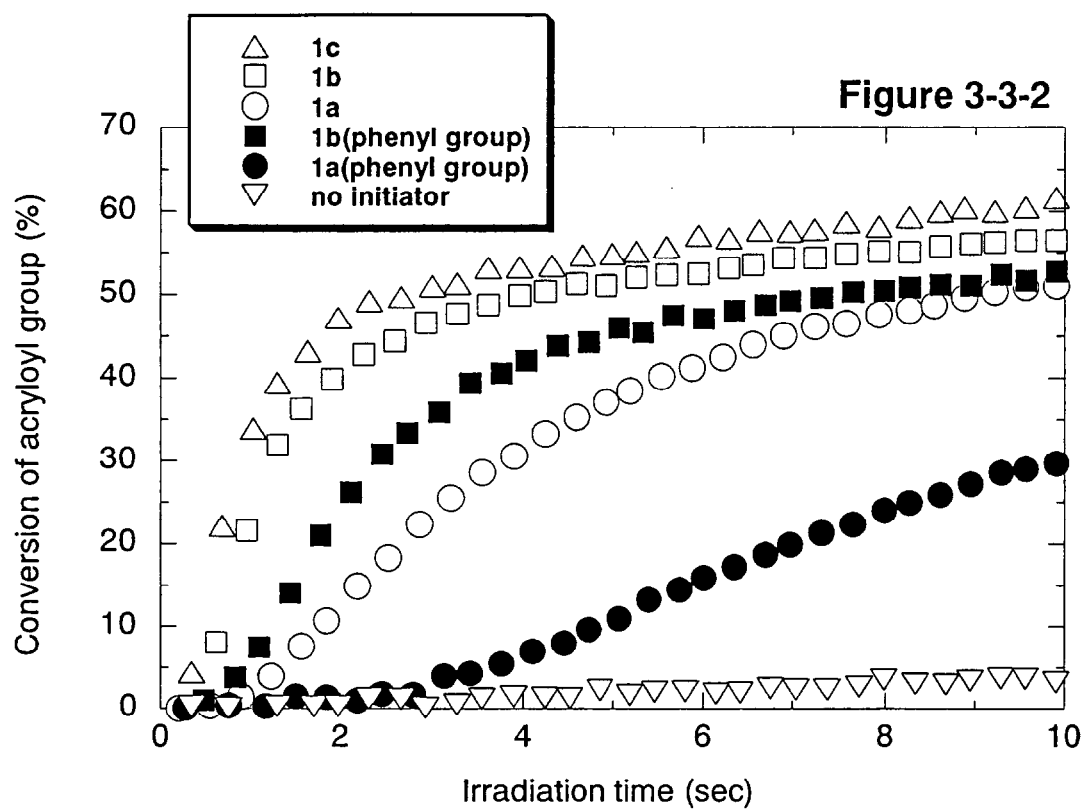
Thermal polymerization of UVR-6110 with sulfonium salts

Sufonium salt ^{a)}	DSC	
	Temp. (°C)	ΔH (J/g)
1a	165	-320
1b	179	-221
1c	223	-620

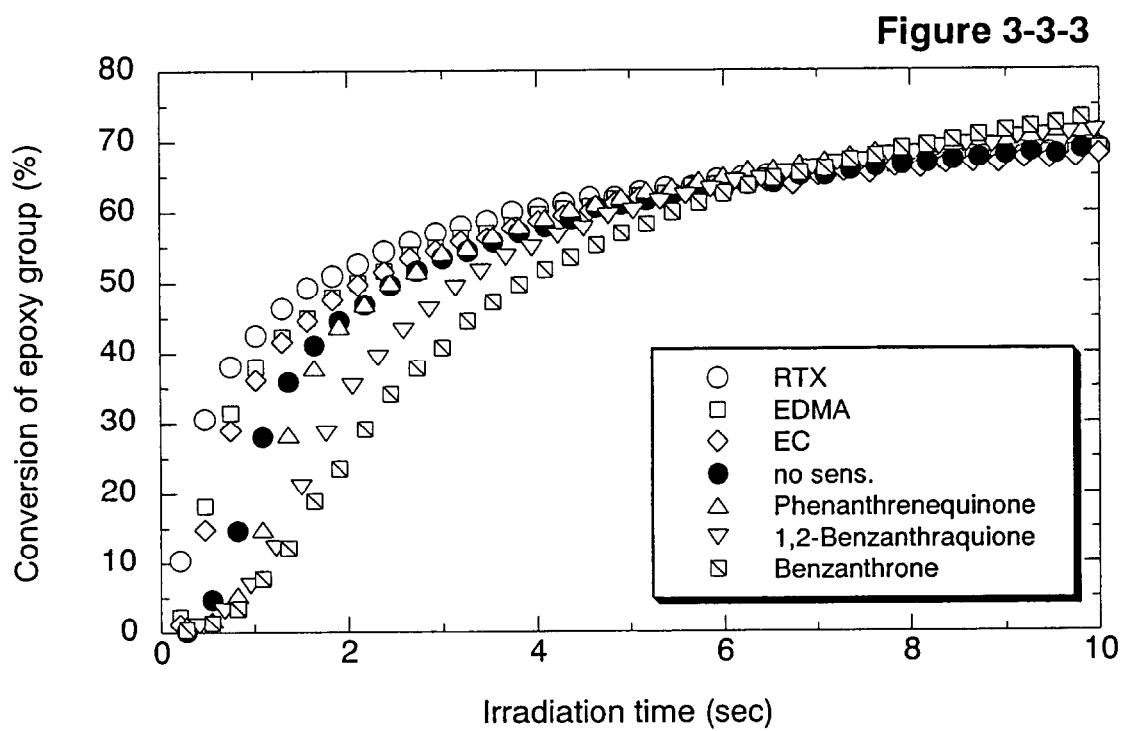
a) 0.5mol% per epoxy group



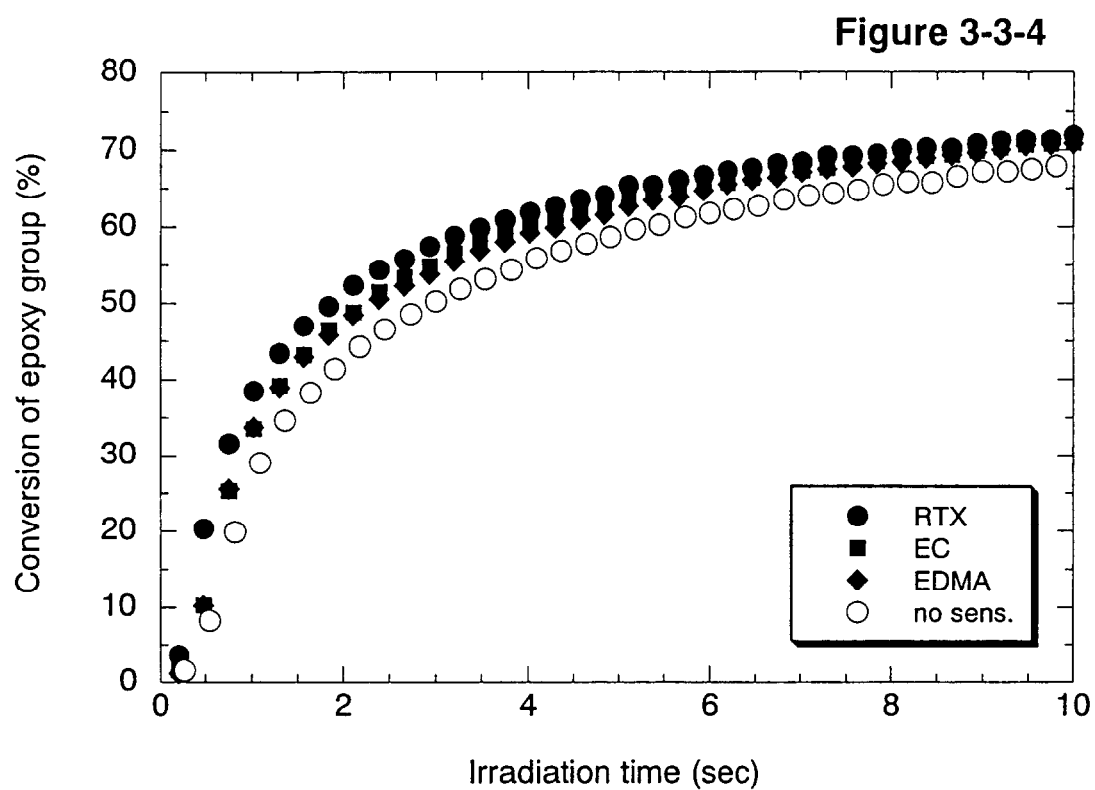
Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% of sulfonium salts under the light intensity of 50 mW/ cm².



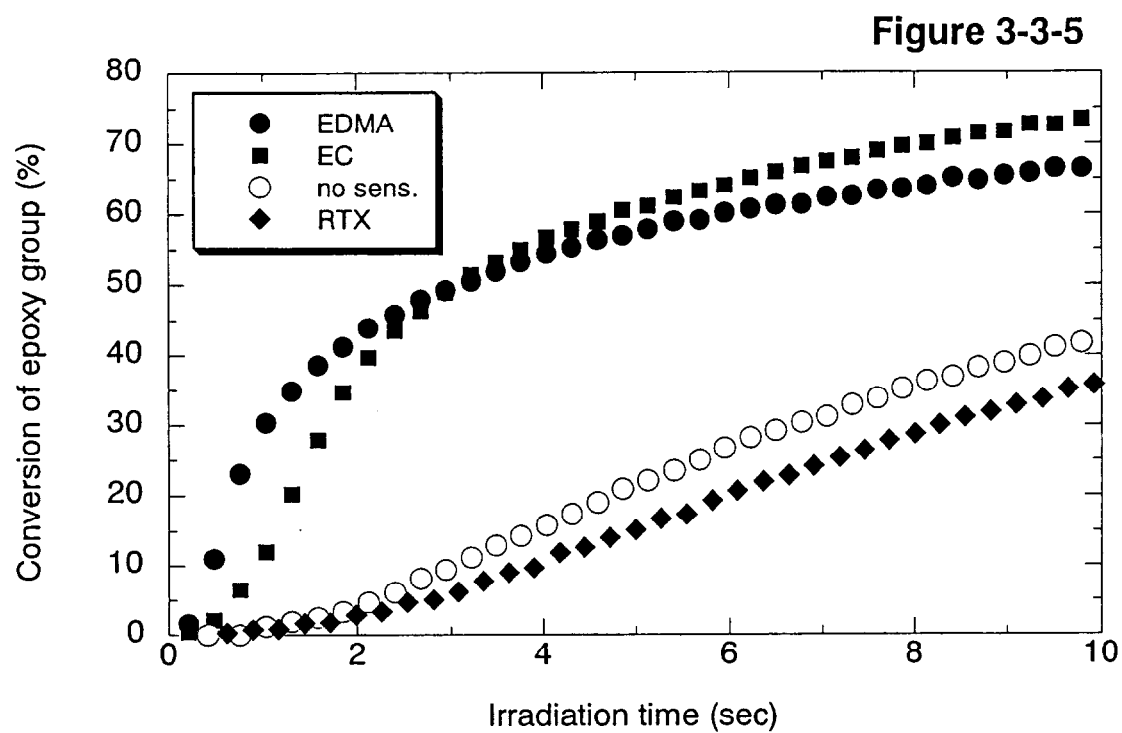
Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% of sulfonium salts under the light intensity of 50 mW/ cm².



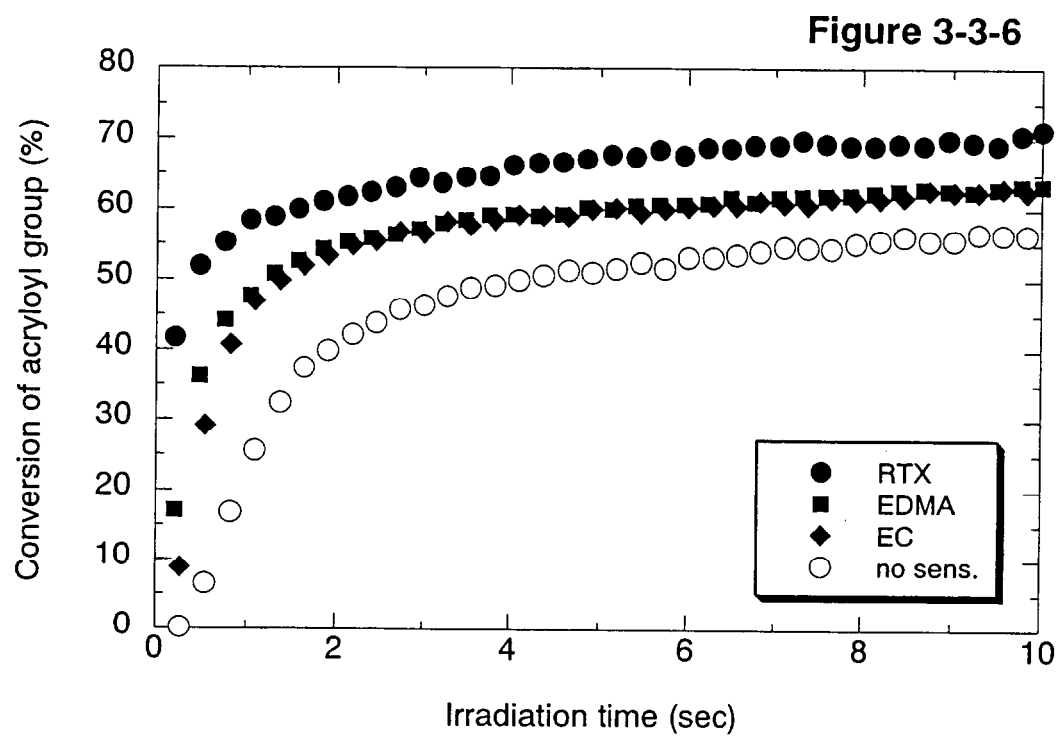
Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1b and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 50 mW/ cm².



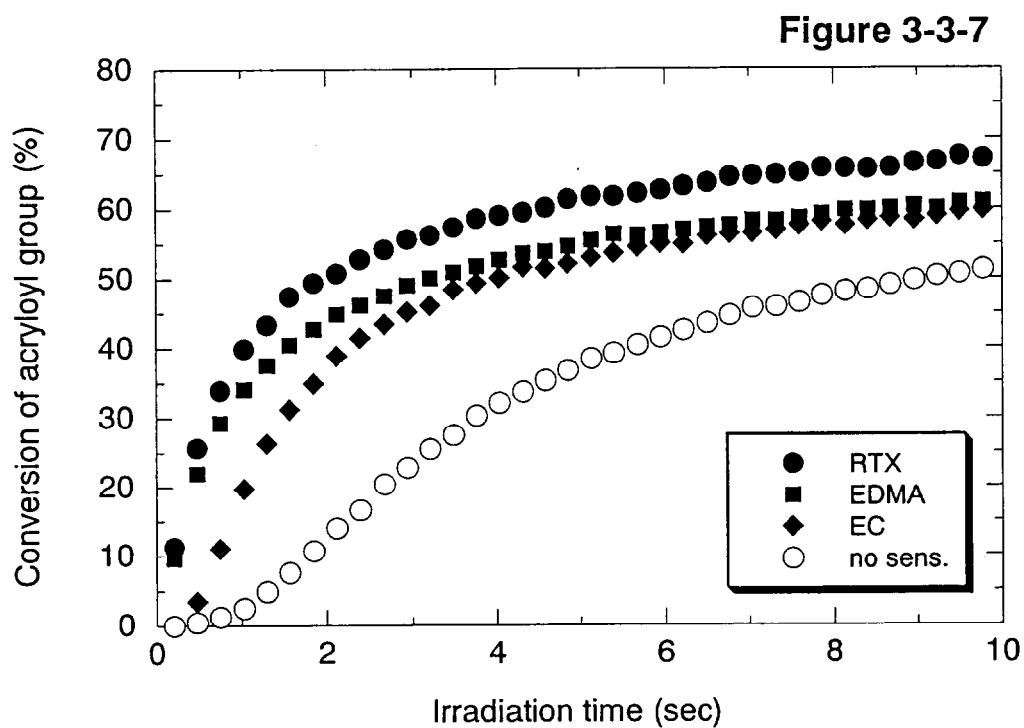
Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1a and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 50 mW/ cm².



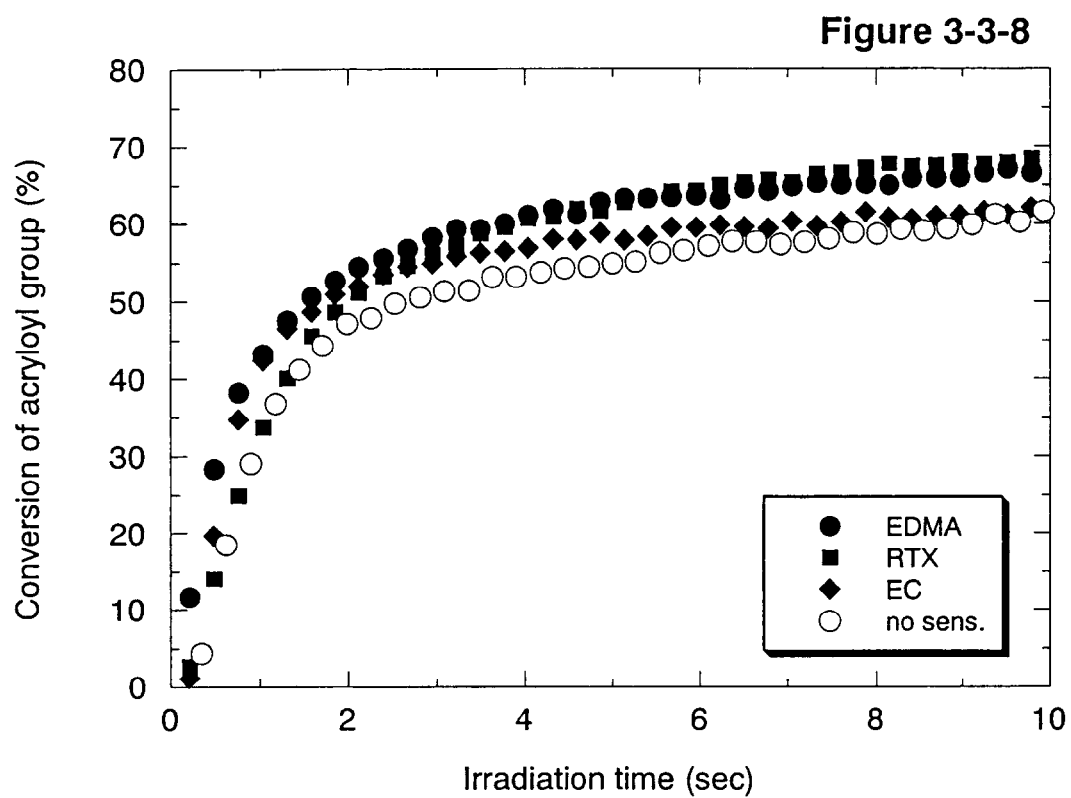
Time-conversion curves of epoxy group of UVR-6110 with 0.5 mol% 1c and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 50 mW/ cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% 1b and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 50 mW/ cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% 1a and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 50 mW/ cm².



Time-conversion curves of acryloyl group of M-210 with 0.5 mol% 1c and 0.5 mol% of sensitizers under the light intensity of 50 mW/ cm².

第四章 総括

本論文では、アンモニウム塩およびスルホニウム塩構造を基本骨格とする新規潜在性カチオン重合開始剤の設計と合成およびその特性について述べたものである。種々の構造のアンモニウム塩およびスルホニウム塩を設計および合成し、熱および光カチオン重合系において構造活性相関を評価する一方、増感剤の検討や光ラジカル重合開始剤への応用への可能性を探り、これらの開始剤の有用性を示した。

第一章では新規潜在性カチオン重合開始剤を研究する意義と目的について社会的背景をベースに述べ、現在の潜在性カチオン重合開始剤の問題点やその設計指針について概略した。

第二章では第一節から第八節までの各論の中で、新規アンモニウム塩系カチオン重合開始剤を種々合成し、その熱および光特性について基礎から応用までを実用性の視点から論じた。

第二章・第一節では、アンモニウム塩系潜在性カチオン重合開始剤の基礎的知見を得ることを主目的に最もシンプルなアンモニウム塩である新規*N*-メチルアンモニウム塩を合成し、その熱および光特性について検討を行った。即ち、ピリジン環、キノリン環、ベンゾチアゾール環を有する*N*-メチルアンモニウム塩が、熱および光カチオン重合開始剤として機能することを示し、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの増感剤を併用することでそれらの活性を著しく向上できることを明らかにした。また、これらアンモニウム塩は光ラジカル重合開始剤としても機能することも明らかにした。更に、母核となるアミノ化合物の窒素原子の部分電荷をMOPACを用いてシミュレーションし、その値とアミノ化合物の*pka* およびそこから誘導されるアンモニウム塩のDSC測定における開始温度とが良好な相関を示し、アンモニウム塩の熱的活性をある程度予測できることを示した。

第二章・第二節では、低温硬化性に優れた新規ピリジニウム塩の合成を主目的に検討を行い、アンモニウム塩の高活性化（低温重合開始化）が可能であることを明らかにした。即ち、脱離基成分として α -フェニルベンジル基、シンナミル基、1-ナフチルメチル基を有するピリジニウム塩の熱カチオン重合開始剤としての活性が、これまで報告されているベンジル基を有するピリジニウム塩に比較し高くなるとともに、光カチオン重合開始剤や光ラジカル重合開始剤としても機能することを明らかにした。更に、それら光活性が芳香族ケトン特にチオキサントン類で向上し、高い感度を発現することも示した。また、ピリジン環の置換基の種類や置換位置でそれら活

性が影響を受け、シアノ基のような電子吸引性基が α -位にあるものが最も活性が高くなることを示した。

第二章・第三節では、キノリン構造を有する新規アンモニウム塩合成し、その熱および光特性について検討を行った。これは、ピリジニウム塩以外のアンモニウム塩系潜在性カチオン重合開始剤の報告例がほとんどなく、特に多環アンモニウム塩のカチオン重合開始剤としての特性を把握することは重要という判断からである。キノリニウム塩の熱活性は、同脱離基を有するピリジニウム塩よりも低いものであったが、置換基の種類や導入位置をピリジニウム塩と同一にした場合、ピリジニウム塩よりも高活性になることは容易に推測できる結果となった。一方、光活性はピリジニウム塩よりも高活性となることを示した。

第二章・第四節では、第一節のシミュレーション結果をベースに高活性が期待できるアンモニウム塩としてベンゾチアゾリウム塩を選択し、その熱および光特性について検討した。脱離基成分としてベンジル基、 α -フェニルベンジル基、シンナミル基、1-ナフチルメチル基を有するベンゾチアゾリウム塩の熱活性が、同脱離基を有するピリジニウム塩よりも高活性になることを示した。また、MOPACによる計算によりニトロベンジル基を有するものはイリド経由で開始反応する可能性が高いことを示した。更に、増感剤を併用することでトリフェニルスルホニウム塩並みの光活性が得られることおよび、光ラジカル重合開始剤としても有効に機能することを明らかにした。ベンゾチアゾリウム塩の光分解物のGC/MSを測定することにより、その光開始機構をについても明らかにした。

第二章・第五節では、第一節のシミュレーション結果から高活性が期待できるアンモニウム塩としてピラジニウム塩と複素環以外のアンモニウム塩としてアニリニウム塩を選択し、その熱および光特性について検討した。シミュレーション結果同様にピラジニウム塩は高い熱活性を示すことを明らかにしたが、アニリニウム塩はこれまでの活性を上回るまでには到らないことがわかった。

第二章・第六節では、高い光活性を有するアンモニウム塩の設計の試みとしてフェナシル構造を有するアンモニウム塩を合成し、その光活性について検討した。 α -ベンゾイルベンジル基を有するアンモニウム塩、特にピリジニウム塩はトリフェニルスルホニウム塩並みの光活性を示し、Crivello らが報告しているフェナシルピリジニウム塩よりも極めて高い活性を示すことを明らか

にした。また、1-ベンゾイルエチル基を有するベンゾチアゾリウム塩は高い光ラジカル重合開始剤として機能することを示した。これまで報告されているアンモニウム塩の多くは光や熱活性が低く実用上の使用は困難であるが、本節で設計したアンモニウム塩は活性が高く実用性の可能性を示すものとなった。

第二章・第七節では、これまでとは異なった開始反応スタイルを取り、高い熱活性と光活性を同時に有するアンモニウム塩について、その合成と反応特性について検討した結果を示した。この開始剤は、チオエーテル構造を有するアンモニウム塩であり、従来のベンジルピリジニウム塩よりも高い熱活性を示すとともに、トリフェニルスルホニウム塩以上の高い光活性とこれまでのアンモニウム塩以上の高い光ラジカル重合活性を示した。一方、この開始剤は開始反応点がこれまでのアンモニウム塩のように窒素-炭素結合で起こるのではなく、アンモニウム塩でありながら硫黄-炭素結合で起こるユニークな特徴を有していることをアンモニウム塩の光分解物をGC/MS測定することにより明らかにした。これまではアンモニウム塩の光活性を向上させるためにフェナシル基のようにカルボニル基の導入が不可欠であったが、そのような光に官能な基を導入しなくともトリフェニルスルホニウム塩以上の光活性を発現できる分子設計が可能であることを明らかにした。

第二章・第八節では、添加剤によるアンモニウム塩の低温重合開始を実現するための検討として、過酸化物類併用時のアンモニウム塩の熱重合開始特性について検討した。即ち、光重合においては開始剤の活性の向上や感光領域の拡張に有効とされる増感剤の概念を熱重合に応用する検討を行い、過酸化物類が有効であることを明らかにした。過酸化物類の併用は、アンモニウム塩の重合開始温度を最大で30℃以上も低下させ、硬化（重合）に到るまでの時間や硬化物の特性までコントロールすることができるようになった。

過酸化物類の併用は、開始剤の分子設計を容易にするとともに、添加する過酸化物類の種類や使用量を調整することにより、カチオン重合開始剤の開始反応を制御できる点で極めて有意義であることを明らかにした。

第三章では新規スルホニウム塩系カチオン重合開始剤の合成とその熱および光活性について、基礎および応用研究の視点から論じた。

第三章・第一節では、低温硬化性に優れた新規脂肪族スルホニウム塩の合成を行い、スルホニウム塩の高活性化について述べた。脱離基成分としてシンナミル基、1-ナフチルメチル基および9-フルオレニル基を有するスルホニウム塩が熱カチオン重合開始剤として、これまで報告されているベンジルスルホニウム塩よりも高い活性を示すことを明らかにした。この開始剤は、光活性においても高い活性を示し、特に1-ナフチルメチル基を有するものはトリフェニルスルホニウム塩並みの活性であることを示した。更に、その活性は弱いながら光ラジカル重合開始剤としても作用することを示した。一方、スルホニウム塩系に使用できる EC、PT、MP、MNT、EDMA、DPPDA、DMAB のような増感剤を見出し、スルホニウム塩の光活性が向上させることができること、およびその増感作用が電子移動を伴う可能性が高いことを示した。

第三章・第二節では、熱活性とシェルフライフのバランスおよび光活性に優れた芳香族スルホニウム塩の分子設計の試みとして、硫黄原子とフェニル基までのアルキル基の長さを炭素数2とした種々のスルホニウム塩を合成し、その特性について検討した結果を示した。置換基の位置や種類を調整することにより、スルホニウム塩の熱重合開始温度をコントロールすることが可能となり、芳香族ベンジルスルホニウム塩よりも高活性でシェルフライフに優れた開始剤の合成に成功した。一方、光活性はトリフェニルスルホニウム塩並みの活性を発現することはできなかったが、この開始剤に有効な増感剤を見出し、それとの組合せにではトリフェニルスルホニウム塩並みの活性を実現させた。

第三章・第三節では、光活性の向上に主眼を置いたスルホニウム塩の分子設計について試みとして、ナフチル基とアルキル基を有する芳香族スルホニウム塩を合成し、その特性について示した。ナフチル基を導入することによりフェニル基を有する第三章・第二節のスルホニウム塩やTPSよりも高い光活性を実現した。更に、増感剤との組合せにより市販のヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩よりも高い感度が発現され、EDMA や DMTX を増感剤として使用した場合は、これまで困難とされていた酸化チタンなどの顔料含有カチオン重合組成物の光硬化が可能になることを示した。また、熱カチオン重合や光ラジカル重合も同時に開始できることが可能となり、多機能でバランスが取れた開始剤の創出ができたことを示した。

本研究では、種々の特性を有するカチオン重合開始剤の設計と合成を行い、これまでにない機

能や活性を見出すことができた。基本的に本研究の開始剤の設計コンセプトは、一つの開始剤で潜在性を示し、かつ実用性に耐えうる高活性な光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤および熱カチオン重合開始剤として機能する多機能型開始剤を創出であり、本研究においてその可能性を明らかにし、その設計指針を示することである。本研究で見出された開始剤は、当初目的を達成し、これまでに適用が困難であった用途を含め、幅広い展開が可能なものと考えられる。

21世紀の産業は、特に環境に配慮したものでなくてはならないと言われている。我々はこの課題を社会の効率や産業の生産性を低下させることなく解決しなければならない。特に、化学産業では大量の化学物質を扱う性格上、率先して取り組む必要性があると言える。これを実現するためには、できるだけ触媒反応や連鎖反応を使用することが望ましい。また、反応のエネルギー源としては、適用範囲は限定されるもののエネルギーの効率性から電子線やUV、可視光等の電磁波が有利である。しかし、現実には景気の停滞や法の整備の遅れなどもあり、塗料、接着剤、インキ分野などは、大量の溶剤を使用しているにも拘らず、溶剤の回収や無用剤化は遅れているところもある。また、その硬化方法も高温、長時間加熱を要するものも少なくない。一方、国際競争にさらされ、国内の産業構造が変化する中で、硬化性材料にもこれまでにない新規な性能や多機能を有するものなどニーズにあった高付加価値ものが要求される時代に入っている。

カチオン硬化システムは環境問題の解決の一手段として、また高付加価値製品の創出という点で各分野において大きな可能性をもっている。本研究がこの硬化システムの普及への一助になれば幸いである。しかし、アクリルなどのラジカル硬化系に比較し硬化速度が遅いという欠点や扱える材料がまだ少なく高価であるという使い勝手の悪さなどがある。更なるカチオン硬化システムの発展を望むには、高機能高活性を有する開始剤や新規モノマーの研究開発が必要であると思われる。

共通モノマー、開始剤および増感剤一覧

・モノマー

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シルカルボキシレート (UVR-6110、エポキシ当量：136) およびビスフェノールAジグリシジルエーテル (UVR-6410、エポキシ当量：188)はダウ・ケミカル日本から、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(YD-128、エポキシ当量：186)およびαクレゾールノボラックグリシジルエーテル(YDCN-704P, n≒13, エポキシ当量：213) は東都化成から、1, 4-ブタンジオールジビニルオキシエチルエーテル (DEVE)は丸善ケミカルから、ビスフェノールAに4当量のエチレンオキサイドを付加させた化合物をアクリレート化したアクリルモノマー (M-210) は東亜合成から、各々入手した。

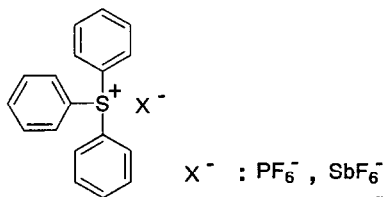
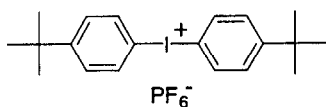
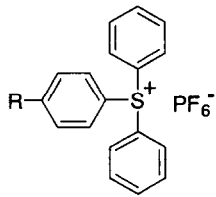
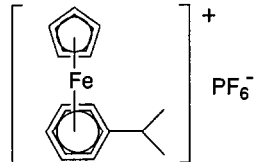
本節で使用したモノマーの構造

名 称	構 造
UVR-6110	
UVR-6410 YD-128	
YDCN-704P	
DEVE	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
M-210	

・開始剤

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート(T P S : m.p ; 177-178 °C、 $\lambda_{\max}$ =235nm、 ϵ =18600)、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスホネート(T P S : m.p;201-205 °C、 $\lambda_{\max}$ = 233nm、 $\epsilon_{\max}$ = 19400)、ジ-tert-ブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート(DBPI : m.p;171-174°C、 $\lambda_{\max}$ = 238nm、 $\epsilon_{\max}$ = 20000)はみどり化学から、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスホネート (UVI-6990) はダウ・ケミカル日本から、 η^6 -イソプロピルフェニル- η^5 -シクロペンタジエニルアイロンヘキサフルオロホスホネート(イルガキュア261)はチバガイギーから各々入手した。

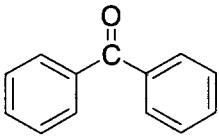
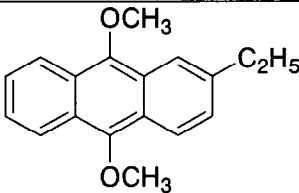
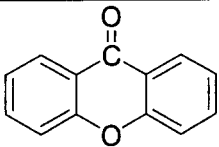
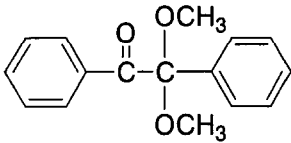
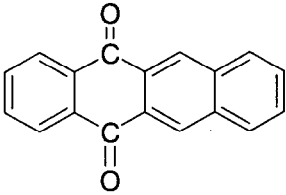
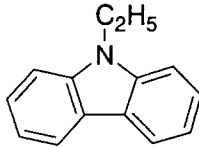
本節で使用了開始剤の構造

名 称	構 造
T P S	
D B P I	
U V I - 6 9 9 0	
イルガキュア261	

・増感剤

ベンゾフェノン(BP)、キサントン(XT)、5, 12-ナフタセンキノン(NQ)、フェナントレンキノン(PQ)、ベンズアンスロン(BA)、1, 2-ベンズアントラキノン(BAQ)、N-エチルカルバゾール(EC)、p-メトキシフェノール(MP)、4-メトキシ-1-ナフトール(MNT)、フェノチアジン(PT)、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル(DMAB)、N, N-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン(DPPDA)は東京化成から、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン(EDMA)はアルドリッチから購入したものを精製することなくそのまま使用した。2, 4-ジメチルチオキサントン(DMTX)は日本化薬から、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPA)はチバガイギーから、ベンゾイルパーオキシサイド(BPO)、ラウロイルパーオキシサイド(LPO)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(BPE)、t-ブチルパーオキシベンゾエート(BPB)、2, 2-ビス(4-t-ブチルパーオキシ)ブタン(BBP)、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(BCPC)、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド(PHP)は本油脂から各々入手した。

本節で使用した増感剤の構造

名 称	構 造	名 称	構 造
BP		EDMA	
XT		DMPA	
NQ		EC	

PQ		MNT	
BA		PT	
BAQ		DMAB	
DMTX		DPPDA	
MP			

本節で使用了たパーオキシサイドの構造

名 称	構 造	名 称	構 造
BPO		BBP	
LPO		BCPC	
BPE		PHP	
BPB			

機器および評価方法一覧

分析機器

融点、NMR、IR、UV-可視スペクトルは Mettler FP62、Bruker AMX-400、Nicolet MAGNA 760 FT-IR、Hitachi U-4000 を各々使用して測定した。

GC/MS (Gas chromatograph MASS spectrometer)

島津製作所社製の GC/MS : GC-17A/GCMS-QP5050 を使用し、下記の条件で測定した。

装置条件

[GC]

カラム	J&W Scientific DB-5MS	φ 0.25 mm×30 m	膜厚 0.25 μm
キャリアガス	He		
カラム入口圧	52 kPa		
カラム流量	0.9 mL/min		

[MS]

イオン化モード	EI
測定モード	SCAN
SCAN 範囲	m/z 10~900
SCAN 速度	2000 amu/sec (1 回の測定に 0.5 秒)
検出器ゲイン	1.20 kV

DSC (Differential scanning calorimetry)

セイコー電子工業社製の示差走査熱量計 DSC 220C または理学電機社製の示差走査熱量計 DSC 8230 を使用し、窒素ガス気流中、10℃/分の昇温速度で測定した。

ゲル化試験

ゲル化試験とは、エポキシ組成物を一定温度に保たれた窪みのある鉄板の上落とし、攪拌しながら落としたときからゲル化開始するまでの時間を測定する試験である。

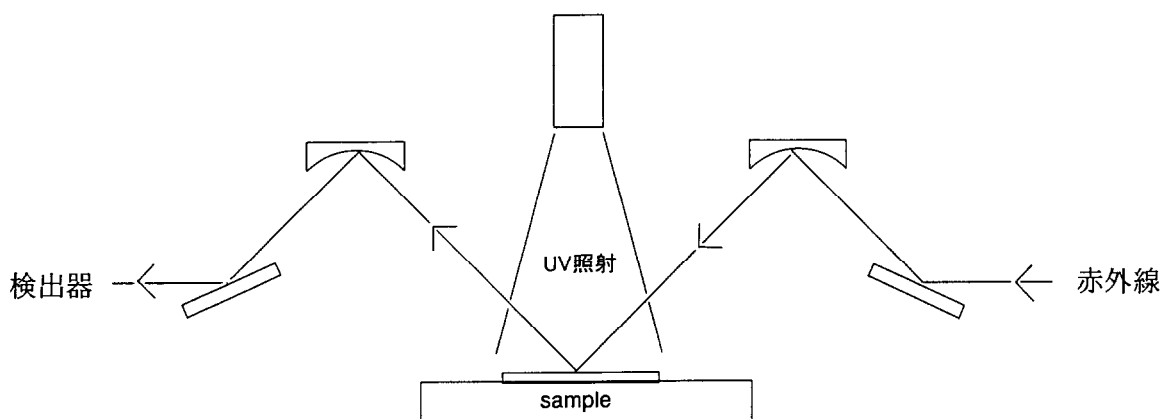
ゲル化時間は、日新科学社製のゲル化試験器 GT-D を使用して測定した。

リアルタイム FT-IR

リアルタイム FT-IR は、図に示したような装置であり、光照射しながら IR をリアルタイムで測定できる機器である。

脂環型エポキシモノマー（ 790 cm^{-1} のエポキシの吸収）およびアクリルモノマー（ 1635 cm^{-1} の二重結合の吸収）の光重合過程を Nicolet 製 MAGNA 760 FT-IR 分光計およびウシオ製スポットキュアタイプの UV 照射器（SP5-250U, UV lamp ; UXM-Q256BY、主波長： 365 nm で超高圧水銀灯と同じ発光スペクトル）を使用し、サンプリング速度： 70 ms / scan 、分解能： 8 cm^{-1} で測定した。サンプルはブリキ板に開始剤を配合したモノマーをバーコーターで塗布（硬化膜厚： $10\text{ }\mu\text{m}$ ）したものを使用した。モノマーフィルム表面の照度はウシオ製照度計（UNI METER UIT-101 radiometer、検出器：UVD-S365、検出波長： $310\text{--}390\text{ nm}$ ）を使用し測定した。リアルタイム FT-IR によるカチオン重合性モノマーの反応率を測定する場合、湿度や気温にカチオン重合が影響を受ける。従って、測定結果の信頼性や再現性を確保するために温度と湿度を一定にした条件下で実験を行った。アクリルモノマーの光重合測定時には酸素の影響を除外するために、 $32\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムをモノマーフィルム上面に密着させ測定した。

リアルタイム FT-IR 測定装置



相対感度

相対感度とは組成物の感度（光照射量と不溶化との関係）を相対的に表す指標である。この値が大きい程、高感度となり少量の光でも溶媒に不溶化できるようになる。

YDCN-704P (80 wt %) と UVR-6110 (20 wt %)、開始剤 (2 部)、増感剤 (1 部) をジオキサンに溶解させ、アルミ板にスピナーを使用して塗布し、60℃で20分乾燥させた (膜厚 8 μ m)。その上に Step Tablet No.2 (Eastman Kodak Co.) を置き、超高圧水銀灯で 1 J / cm^2 UV 照射し、60℃で15分加熱した。その後、1, 1, 1-トリクロロエタンで30秒間超音波現像した。

動的粘弾性 (DMA)

硬化物の動的粘弾性を測定することにより、ガラス転移温度 (T_g) や架橋密度など種々の情報が得られる。

DMA測定は、UVR-6110に開始剤0.15モル%、UVR-6410に開始剤0.80モル%各々溶解させ、各温度で30分間硬化させた試験片を粘弾性測定装置DMA983 (TA Instrument Japan Inc.) を使用し、昇温速度5℃/分 (1 Hz frequency) で行った。ガラス転移温度 (T_g) は損失弾性率の最大を示す温度とした。

コンピューターシミュレーション

コンピューターによる窒素原子上の電荷の偏り (部分電荷) や生成エネルギーは、富士通 (株) 製の CAChe 4.5 の MOPAC、パラメーターとして PM3 を使用して計算させた。

発表リスト

第二章・第一節

Thermal and Photo-Polymerization of Epoxy and Acrylate Monomers with *N*-Methylammonium Salts

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo, J Adhesion Soc Japan, **2002**, 38, 372.

第二章・第二節

Novel pyridinium salts as cationic thermal and photo-initiators and their photo-sensitization properties.

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **2002**, 40, 1037.

第二章・第三節

Synthesis of Network Polymer by Ammonium Salts : Study of Cationic Polymerizations of Epoxides by Novel Quinolinium Salts

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo, Network Polymer, **2002**, 23, 170

第二章・第四節

Cationic and radical polymerizations of epoxy and acrylate monomers by novel *N*-substituted benzothiazolium salts

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo, in preparation

第二章・第六節

Photo-cationic and radical polymerizations by novel *N*-phenacylammonium salts

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo, J. Appl. Polym. Sci., in submission

第二章・第七節

Novel *N*-methyl benzothiazolium salts as hardeners for epoxy and acrylate monomers

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo; Takakazu Yamamoto, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,
in submission

第二章・第八節

Cationic polymerization of epoxide by combined use of aromatic ammonium salts and
peroxides as accelerator of initiation step

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo, in preparation

第三章・第一節

Novel sulfonium salts as thermal and photo-initiators for epoxide and acrylate
polymerizations

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo, J. Appl. Polym. Sci., in submission

第三章・第二節

Photo-Cationic and Radical Polymerizations of Epoxides and Acrylates by Novel Sulfonium
salts

E. Takahashi; F. Sanda; T. Endo, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., in submission

第三章・第三節

Novel Sulfonium Salts and Their Properties

Eiji Takahashi, Akihiro Shirai, J. Photopolym. Sci. Technol., 12, No.1, 147-152 (1999)

その他（本論文に含まれない報文）

Novel Diaryliodonium Salts for Cationic Photopolymerization

Akihiro Shirai, Hideo Kubo, Eiji Takahashi, J. Photopolym. Sci. Technol., 15, No.1, 29-34
(2002)

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、本学入学以前から終始懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました山形大学教授遠藤先生、常に的確な御指導と温かい励ましをもって本研究を支えていただきました京都大学助教授三田先生に心から感謝いたします。

在学途中にもかかわらず指導教官を快く引き受けていただき、本研究への御指導、御鞭撻を頂きました本資源化学研究所教授山本先生、同助教授神原先生に深く感謝いたします。

さらに、遠藤・三田研究室および山本・神原研究室の皆様方、特に助手の須藤氏(現 近畿大学分子工学研究所講師)および福元氏、山口氏には本研究を遂行するに当たり色々な実務的な御指導、御助言を頂きました。また、石川薫代技官、大竹里美および米山和子補佐員には元素分析を測定いただき、本研究を陰ながら支えていただきました。ここに深く感謝いたします。

本研究を行う機会を与えて頂きました日本曹達(株)の皆様方、特に萩原取締役医薬品事業部長、久保田前取締役精密化学品事業部長(現、郡山化成(株)社長)、小田中前精密化学品開発部長(現、(株)共和テクノス常務取締役)に心から感謝いたします。本研究に理解を示し、多岐に渡り協力を頂きました蛭田取締役機能化学品事業部長、大橋参与機能化学品事業部副事業部長、帰山機能化学品開発1グループ長、高橋高機能材料研究所長、村本高分子研究部長の皆様方に心よりお礼申し上げます。また、(株)日曹分析センター千葉事業所の星真人課長補佐にはGC/MS、津田敬子研究員にはDSC、長谷川奈美研究員にはNMRを測定いただき、本研究を陰ながら支えていただきました。ここに心から感謝いたします。本研究を行うに当たり知的財産権の観点からアドバイスをいただきました松橋泰典弁理士にここに心から感謝いたします。

高橋 栄治