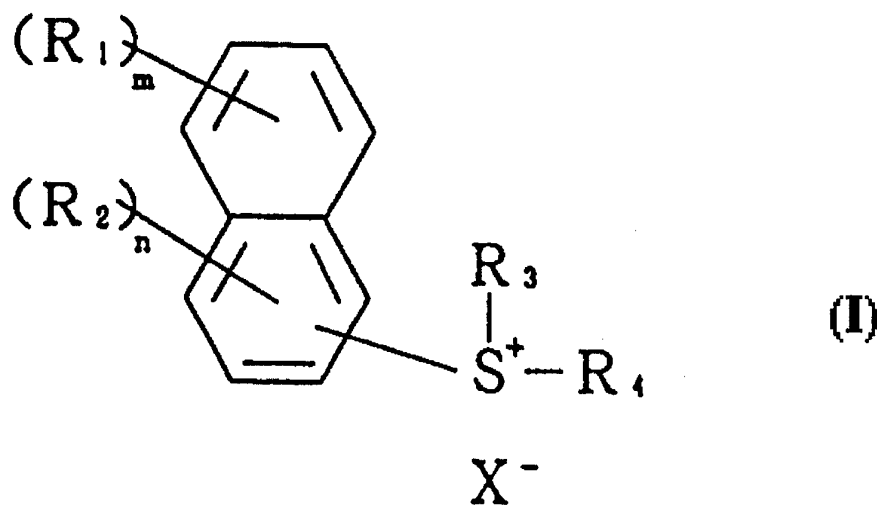




<p>(51) 国際特許分類6 C07C 381/12, C08G 59/68, G03F 7/031</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/08141</p> <p>(43) 国際公開日 1997年3月6日(06.03.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02333</p> <p>(22) 国際出願日 1996年8月21日(21.08.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/236140 1995年8月22日(22.08.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高橋栄治(TAKAHASHI, Eiji)(JP/JP) 〒290 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: NOVEL SULFONIUM SALT COMPOUNDS, POLYMERIZATION INITIATOR, CURABLE COMPOSITION, AND CURING METHOD

(54)発明の名称 新規スルホニウム塩化合物、重合開始剤、硬化性組成物および硬化方法

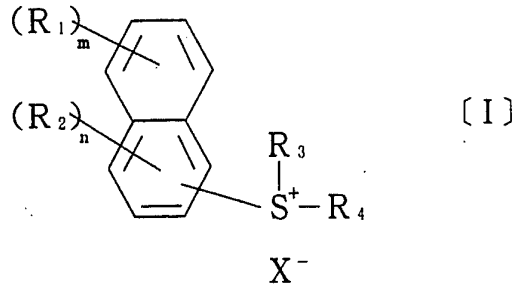


(57) Abstract

Sulfonium salt compounds represented by general formula (I): wherein R₁ and R₂ represent each alkyl, hydroxy, alkoxy, alkylcarbonyl, aromatic carbonyl, aromatic thio or halogeno; R₃ represents alkyl; R₄ represents optionally substituted alkyl, alkenyl or cycloalkyl; m and n are each 0, 1, 2 or 3; and X represents a non-nucleophilic anionic residue; a cationic polymerization initiator containing the compound; and a curable composition which contains the compound and a cationically polymerizable compound optionally together with a sensitizer and is usable appropriately in coatings, adhesives, photoresists, etc.

(57) 要約

本発明は、塗料、接着剤、フォトレジスト等に好適に用いられる硬化性組成物を提供することを目的とし、一般式〔I〕



〔式中、R₁、R₂ はそれぞれアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、芳香族カルボニル基、芳香族チオ基またはハロゲン原子を、R₃ はアルキル基を、R₄ は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基またはシクロアルキル基を、mおよびnは0、1、2または3を示す。Xは非求核性のアニオン残基を示す〕で表されるスルホニウム塩化合物、該化合物を含有するカチオン重合開始剤及び該化合物、カチオン重合性化合物、所望により添加される増感剤を含有する硬化性組成物により達成できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
CA	カナダ	IE	アイルランド	VA	ヴァチカン共和国	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CN	中国	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
		KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

新規スルホニウム塩化合物、重合開始剤、硬化性組成物および硬化方法

技術分野：

本発明は、新規スルホニウム塩化合物、該化合物を含有するカチオン重合開始剤、該カチオン重合開始剤を含有する硬化性組成物及び硬化方法に関し、更に詳しくは、加熱または光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、極めて薄い膜から厚手の膜まで短時間で硬化するカチオン硬化性組成物に関する。該組成物による硬化物は優れた物性を有するため、塗料、接着剤、インキ、フォトレジスト及び光造形用の感光性樹脂等として好適に用いられる。

背景技術：

本発明に類似のスルホニウム塩化合物として、特開昭50-151997号、特開昭50-158680号、特開平2-178303号が知られており、光、電子線、X線等の放射線によりエポキシ化合物等のカチオン重合性化合物を硬化させる開始剤として使用できることが記載されている。

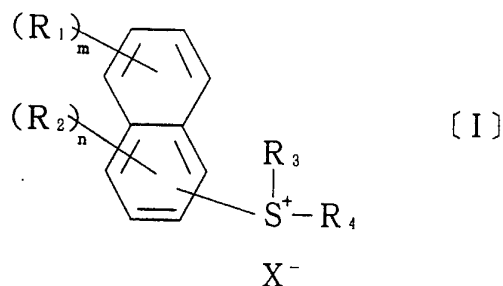
しかし、特開昭50-151997号等に記載されているスルホニウム塩化合物は、光活性の高い重合開始剤として知られているが、紫外線硬化に有効とされる360nmよりも長波長にほとんど吸収をもっていないため透明な組成物を光硬化するには有効であるが、長波長のレーザー光を使用する光造形や顔料等を多く含むような組成物を光硬化するには適していない。この解決方法として増感剤の検討が行われ、フェノチアジン、アントラセン、ペリレン等の化合物が見いだされたが未だ不十分であり、問題は解決されていない。また熱重合開始剤として殆ど作用しないため、厚膜の硬化には適用が困難であり、さらに合成方法が複雑で高価であるとともに、モノマーに対する溶解性が低い等の問題点がある。一方、特開平2-178303号等に記載されている化合物は、熱重合開始剤として作用するため厚膜硬化が可能であるが、光重合開始剤としての性能が著しく低く、モノマーに対する溶解性も低い。更に、遠藤等によって報告されている脂肪族

のスルホニウム塩化合物 [IUPAC MACRO 88 Prepr. 90 (1988)] も、熱開始剤として作用するため、厚膜硬化が可能であるが、光開始剤としての性能が著しく低い。

本発明は、これらの事情からみてなされたもので、加熱または光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射に高感度で感応、特に360nmよりも長波長の光でも感光することが可能なカチオン重合開始剤を提供すると共に、極めて薄い膜から厚手の膜まで短時間で硬化することが可能で、かつ得られた硬化物が優れた硬化物物性を有するカチオン硬化性組成物及び硬化方法を提供することを目的としている。

発明の開示：

本発明は、一般式〔I〕



〔式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ C_{1-18} アルキル基、ヒドロキシ基、 C_{1-18} アルコキシ基、 C_{1-18} アルキルカルボニル基、芳香族カルボニル基、芳香族チオ基またはハロゲン原子を表す。 R_3 は C_{1-8} アルキル基を表す。 R_4 は C_{1-24} アルキル基（但し、無置換の場合は C_{5-24} アルキル基）、 C_{2-24} アルケニル基または C_{3-20} シクロアルキル基を表し、それぞれ置換基としてヒドロキシ基、カルボニル基、ニトリル基、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキレンオキシ基、ハロゲン原子、インダニル基を有してもよい。 m および n は0、1、2または3を示す。 X は非求核性のアニオン残基を示す。〕で表されるスルホニウム塩化合物である。また、該化合物を含有するカチオン重合開始剤及び硬化性組成物並びに硬化方法である。

一般式〔I〕において、 R_1 および R_2 の C_{1-18} アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基

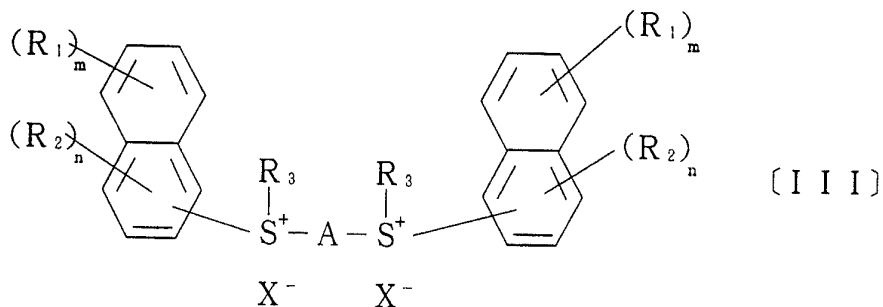
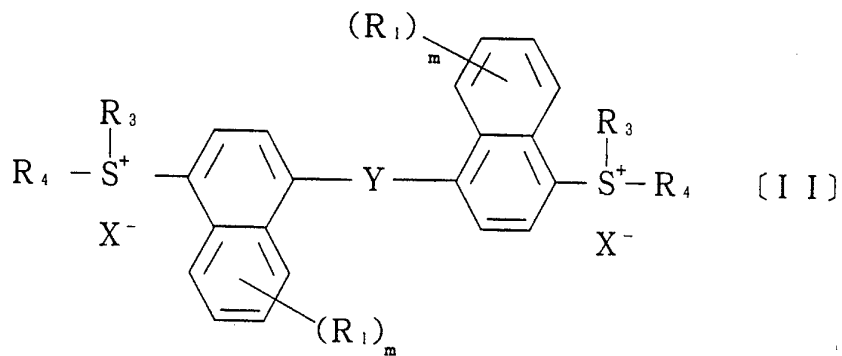
、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、デシル基、ドデシル基などが、
C₁₋₁₈アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基などが、
C₁₋₁₈アルキルカルボニル基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基などが、
芳香族カルボニル基としては、ベンゾイルオキシ基などが、
芳香族チオ基としては、フェニルチオ基などが、
ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示できる。

R₃のC₁₋₈アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが例示される。

R₄で表される置換基としては、
ペンチル基、デシル基、ドデシル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、2-フェノキシエチル基、2-フェニル-2-ヒドロキシエチル基、2-フェニル-2-アセトキシエチル基、2-フェニル-2-メトキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシカルボニルプロピル基、シクロヘキシル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-インダニル基、1-ヒドロキシ-2-インダニル基、1-アセナフテニル基、ビスクロノニル基、ノルボルニル基、クマリニル基、ジヒドロベンゾフラニル基、アリル基、2-ブテニル基、シンナミル基、1-カルボキシエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-(*n*-プロポキシカルボニル)エチル基、1-(*iso*-プロポキシカルボニル)エチル基、1-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロポキシカルボニル)エチル基、1-(3-アセトキシ-2-ヒドロキシプロポキシカルボニル)エチル基、1-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシカルボニル)エチル基、1-(3-ベンゾイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシカルボニル)エチル基、1-(3-クロロ-2-アセトキシプロポキシカルボニル)エチル基、1-(*n*-ブトキシカルボニル)エチル基、1-ドデシルオキシカルボニルエチル基、1-フェノキシカルボニルエチル基、1-ベンジルオキシカル

ポニルエチル基、1-(N-メチル-4-メトキシカルボニルアニリノカルボニル)エチル基、1-カルボキシプロピル基、1-メトキシカルボニルプロピル基、1-エトキシカルボニルプロピル基、1-ドデシルオキシカルボニルプロピル基、1-カルボキシブチル基、1-メトキシカルボニルブチル基、1-エトキシカルボニルブチル基、1-ドデシルオキシカルボニルブチル基、1-カルボキシペンチル基、1-メトキシカルボニルペンチル基、1-エトキシカルボニルペンチル基、1-ドデシルオキシカルボニルペンチル基、 α -エトキシカルボニルベンジル基、フェナシル基、1-ベンゾイルエチル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、エトキシカルボニルアセチルメチル基、2-インダノニル基、2-シクロヘキサノニル基、カンファー基、 γ -ブチロラクトニル基等が例示できる。

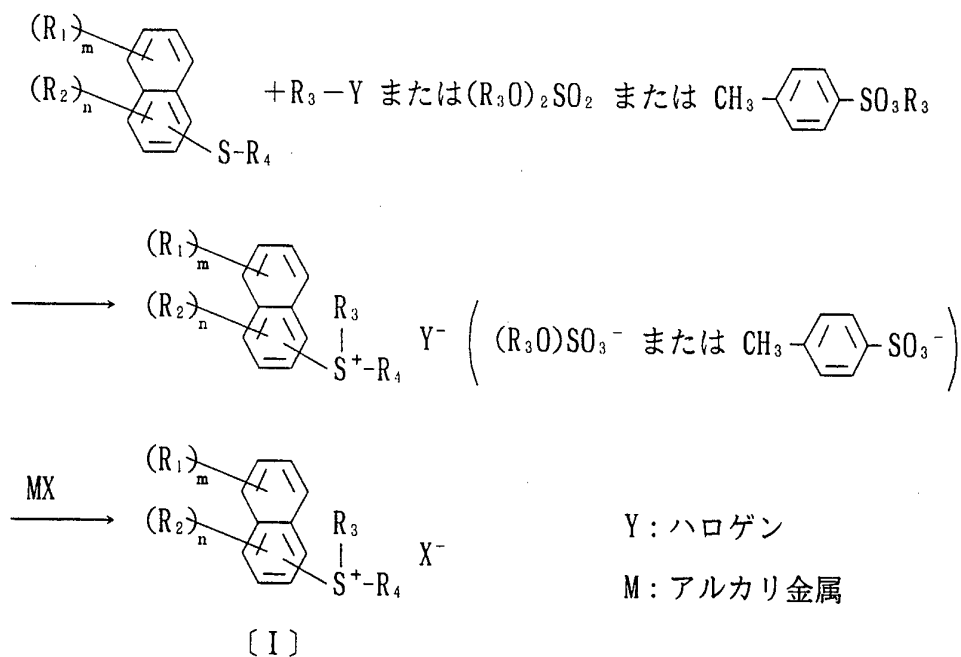
また、本発明には、一般式〔I〕で表されるスルホニウム塩構造を一分子内に二個有する化合物も含有され、例えば一般式〔II〕や一般式〔III〕で表されるスルホニウム塩化合物などが挙げられる。



[ここで、Yは酸素または硫黄原子を表す。]

Aはシクロアルキレン基、フェニレン基、アルキレン基、アルケニレン基を表し、さらにそれらは水酸基、カルボニル基、エステルおよびエーテル結合を有していてもよい。]

本発明のスルホニウム塩化合物は、下記反応式に従って製造することができる。



反応は、必要によりアセトニトリル、ジオキサン、エタノールなどの有機溶媒中、室温から150℃、好ましくは40℃～90℃の温度で1時間から数十時間行われる。反応終了後、反応液に水およびMXを加え、攪拌する。析出した化合物を濾取または有機溶媒で抽出し、目的物を得る。

本発明のスルホニウム塩化合物は、熱のみならず、光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射によりカチオン重合性化合物を硬化することができる。

本発明の一般式〔I〕で表される化合物の内、一般式〔I〕のR₄がC₈～C₂₄アルキル基、硫黄原子からみてβ位の炭素に芳香環を有するアルキル基、シクロアルキル基、インダニル基であるスルホニウム塩化合物はモノマーへの相溶性がよく好ましい。

R₄としては、デシル基、ドデシル基、2-フェニルエチル基、2-フェニ

ルプロピル基、2-フェノキシエチル基、2-フェニル-2-ヒドロキシエチル基、2-フェニル-2-アセトキシエチル基、2-フェニル-2-メトキシエチル基、シクロヘキシル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-インダニル基、1-ヒドロキシ-2-インダニル基、1-アセナフテニル基、ビスクロニル基、ノルボルニル基、クマリニル基、ジヒドロベンゾフラニル基が例示される。

また、本発明の一般式〔I〕で表される化合物の内、
一般式〔I〕のR₄が



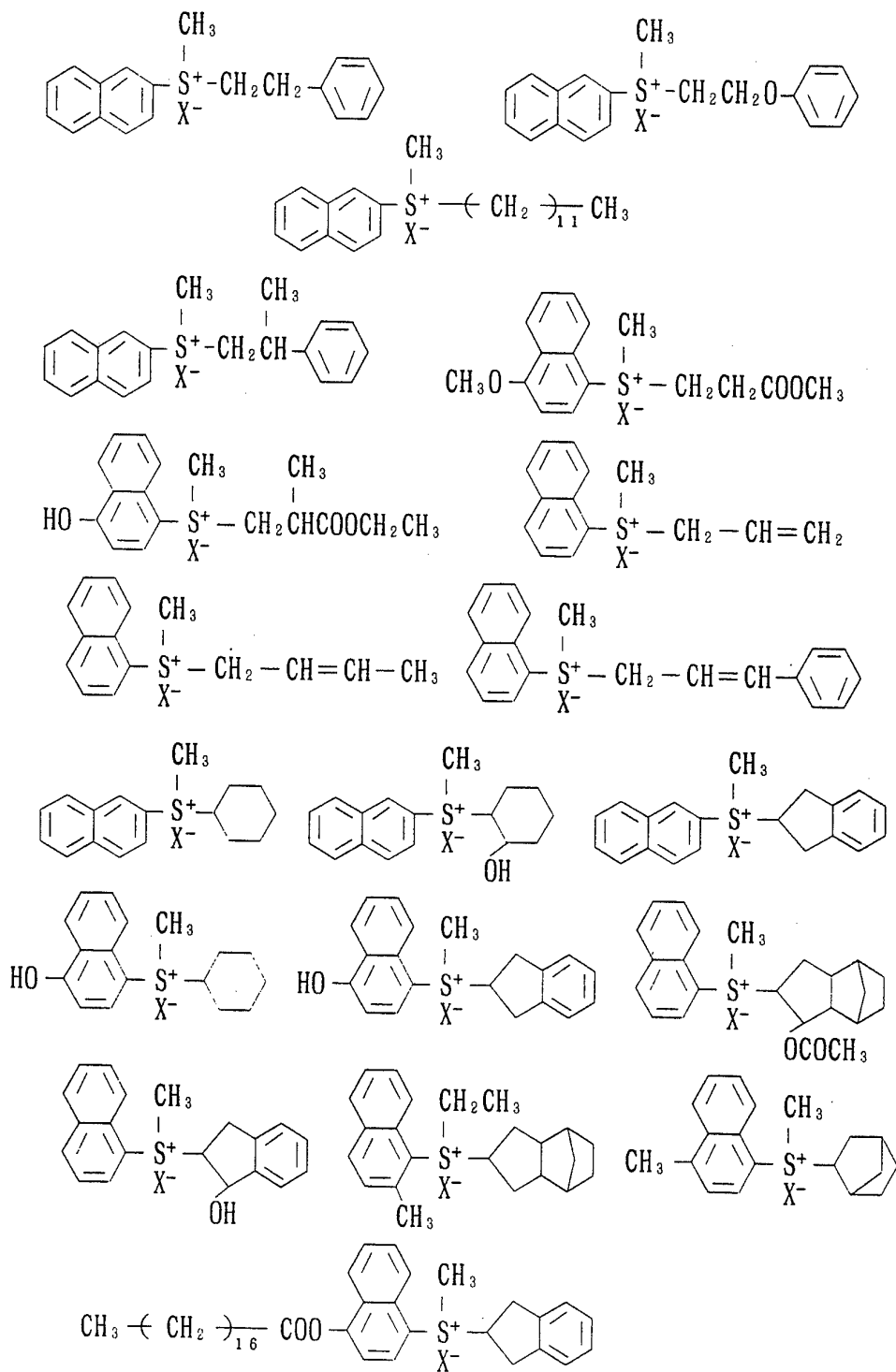
〔式中、R₅はC₁₋₂₄アルキル基、C₂₋₂₄アルケニル基またはC₃₋₂₀シクロアルキル基、C₁₋₂₄アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、アミノ基を表し、それぞれ置換基としてヒドロキシ基、カルボニル基、ニトリル基、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキレンオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基を有してもよい。R₆、R₇は水素原子、C₁₋₈アルキル基、フェニル基を表す。ここでR₅とR₆は結合して環を形成してもよく、環にはヒドロキシ基、カルボニル基、ニトリル基、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキレンオキシ基を置換基として有してもよい。またR₅とR₆は一緒になってインダノンを形成してもよい。また、R₆が水素原子でない時、R₅は水酸基を表してもよい。mおよびnは0、1、2または3を示す。Xは非求核性のアニオン残基を示す。〕で表されるスルホニウム塩化合物は特に増感剤との組み合わせにより著しく光反応性が向上し顔料系の硬化性組成物の硬化に適しており好ましい。

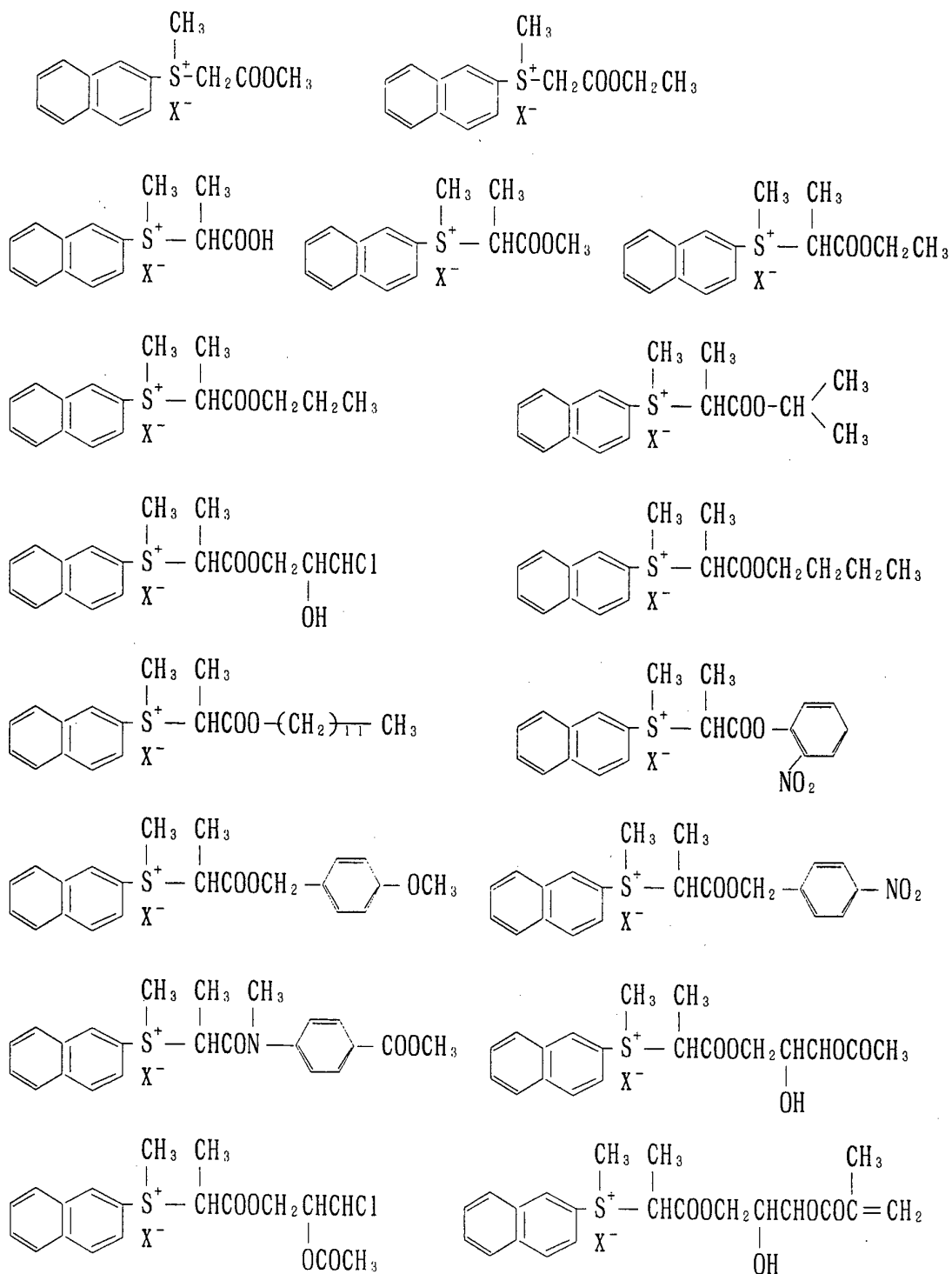
R₅としては、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロポキシ基、3-アセトキシ-2-ヒドロキシプロポキシ基、3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ基、3-ベンゾイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ基、3-クロロ-2-アセトキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、1-ドデシルオキシ基、フェノ

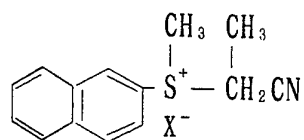
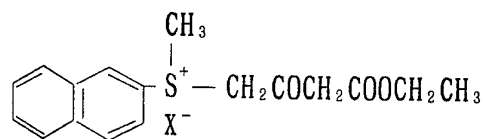
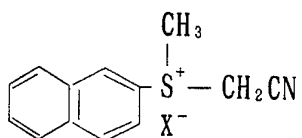
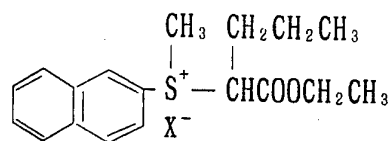
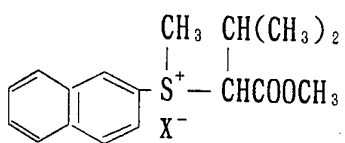
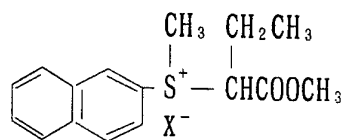
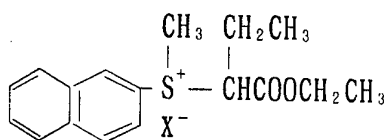
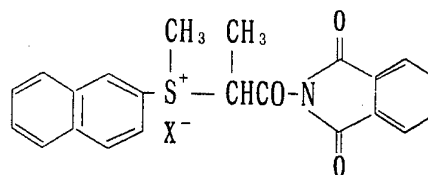
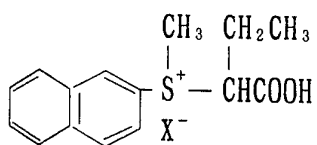
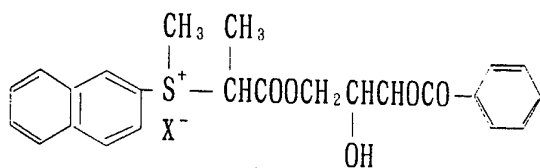
キシ基、ベンジルオキシ基、N-メチル-4-メトキシカルボニルアニリノ基、フェニル基、エトキシカルボニルオキシメチル基などが例示できる。

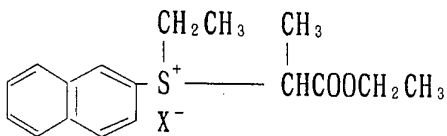
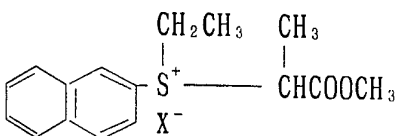
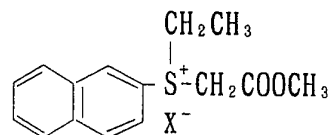
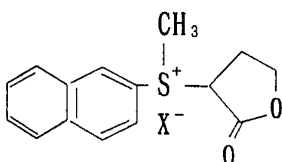
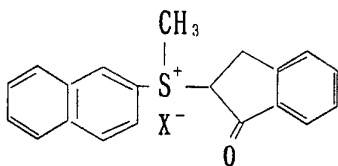
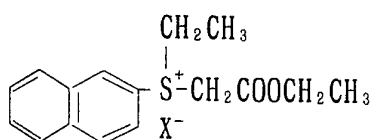
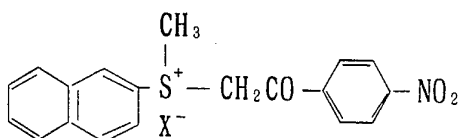
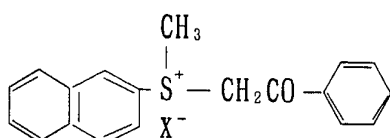
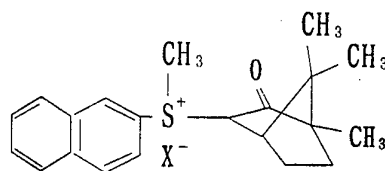
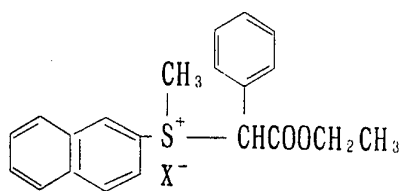
式中Xの非求核性のアニオン残基としては SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- および BF_4^- が好ましく例示できる。

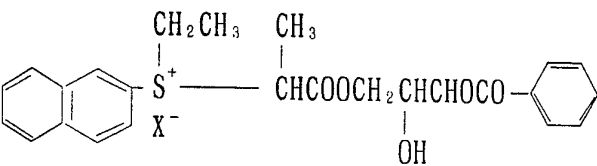
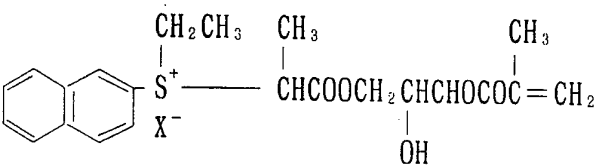
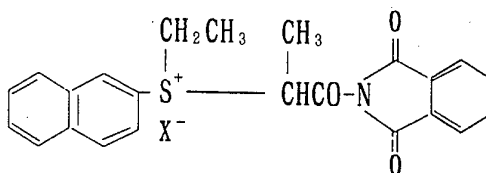
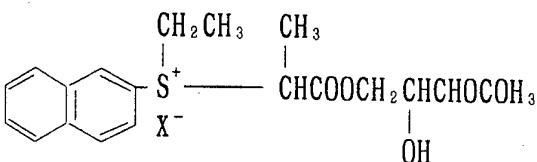
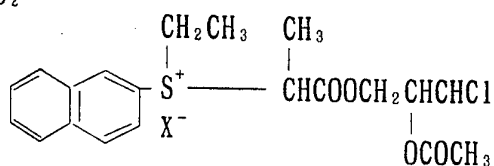
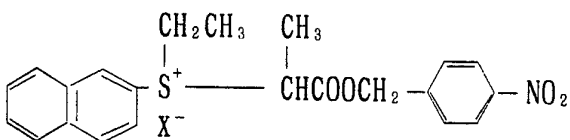
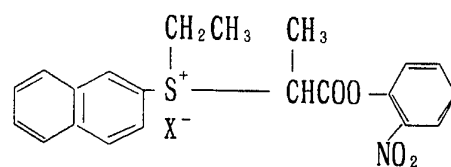
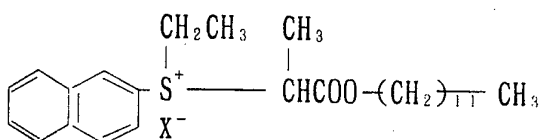
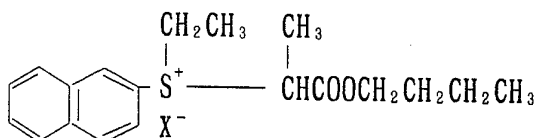
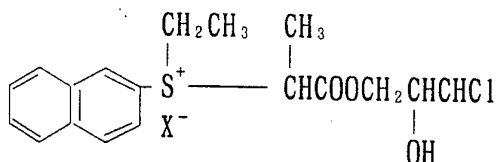
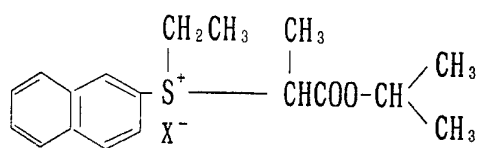
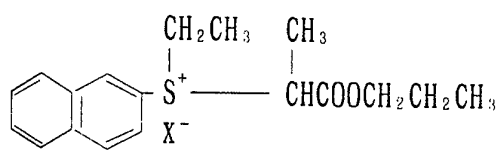
本発明のスルホニウム塩化合物の代表例を以下に示す。但し、式中のXは、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- または BF_4^- 等の非求核性のアニオン残基を示す。

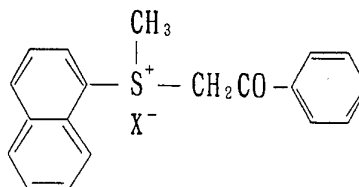
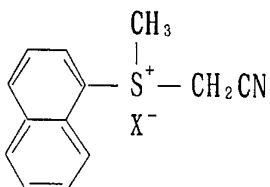
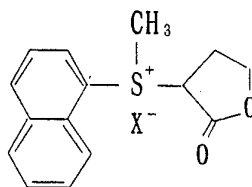
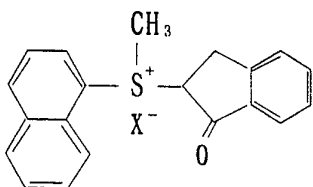
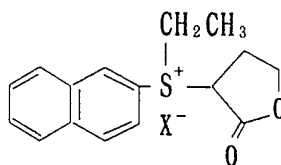
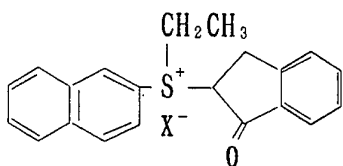
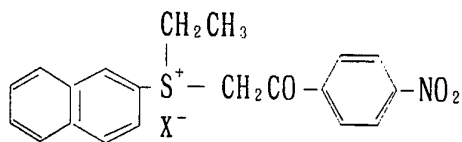
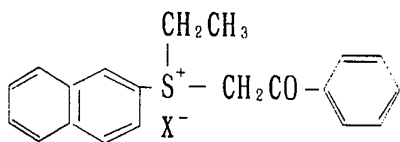
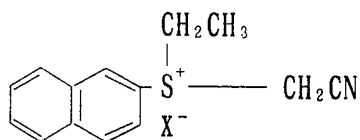
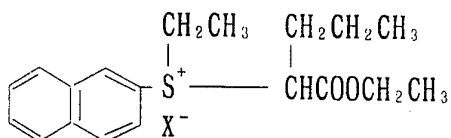
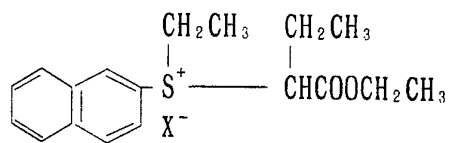
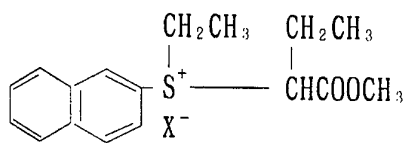


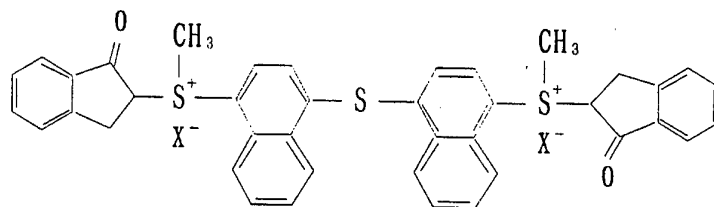
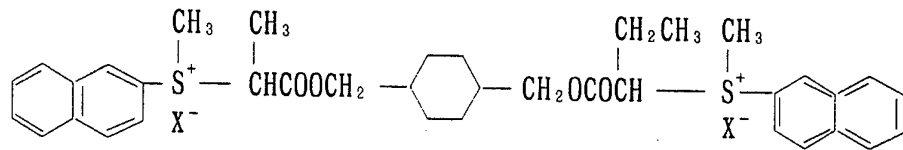
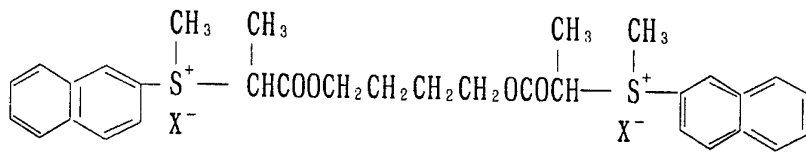
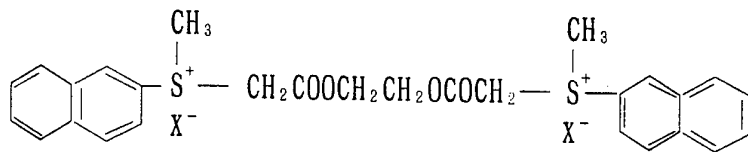
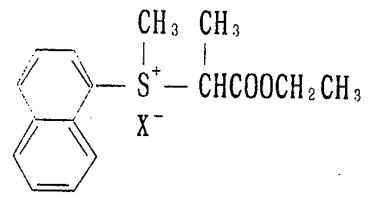
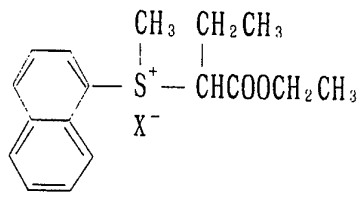








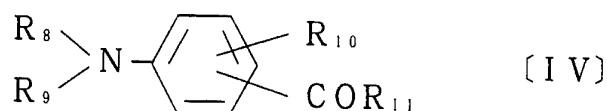




本発明のスルホニウム塩化合物は増感剤とともに使用することができ、増感剤を使用した場合は著しく短時間で硬化することができる。また酸化チタンなどの顔料として含む硬化性組成物を硬化させる際、極めて有効である。

本発明に使用される増感剤は、上記スルホニウム塩化合物の光反応を促進する化合物を言う。例えば、水素ラジカルを容易に放出する化合物、ラジカル重合禁止剤、スルホニウム塩化合物の光反応過程でスルホニウム塩化合物と反応して結果的にプロトン放出する化合物、電子供与体等が挙げられる。具体的には、チオール化合物、炭化水素化合物等の水素ラジカルを容易に放出する化合物、4-メトキシフェノール、4-ベンジルオキシフェノール、4-メトキシ-2-(*t*-ブチル)フェノール、ハイドロキノン、4-メトキシ-1-ナフトール、2-ヒドロキシジベンゾフラン等のフェノール誘導体、1-ナフトール、2-ナフトール、1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、1-ヒドロキシフェナントレン、グリシジル-1-ナフチルエーテル、2-(2-ナフトキシ)エチルビニルエーテル、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジメトキシナフタレン、1,1'-チオビス(2-ナフトール)、1,1'-ビ-2-ナフトール、1,5-ナフチルジグリシジルエーテル、2,7-ジ(2-ビニルオキシエチル)ナフチルエーテル、4-メトキシ-1-ナフトール、ESN-175(新日鉄化学社製のエポキシ樹脂)またはそのシリーズ、ナフトール誘導体とホルマリンの縮合体、フェノチアジン等のラジカル重合禁止剤、ナフトキノン、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-ヒドロキシメチルアントラキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、ナフタセンキノン、9,10-フェナントレンキノン、カンファーキノン等のキノン化合物、9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-*t*-ブチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9-メトキシ-10-メチルアントラセン、1,4-ジメトキシクリセン、9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-*t*-ブチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-

0-ジエトキシアントラセン、9-エトキシ-10-メチルアントラセン、1,4-ジエトキシクリセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、2-t-ブチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、9-イソプロポキシ-10-メチルアントラセン、1,4-ジプロポキシクリセン、9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2-t-ブチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、9-ベンジルオキシ-10-メチルアントラセン、1,4-ジベンジルオキシクリセン、9,10-ジ- α -メチルベンジルオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジ- α -メチルベンジルオキシアントラセン、2-t-ブチル-9,10-ジ- α -メチルベンジルオキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジ- α -メチルベンジルオキシアントラセン、9-(α -メチルベンジルオキシ)-10-メチルアントラセン、1,4-ジ- α -メチルベンジルオキシクリセン、9-ヒドロキシフェナントレン、キサントン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等の(チオ)キサントン誘導体、カルバゾール、N-ビニルカルバゾール、N-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、N,N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等の芳香族アミン化合物および下記一般式〔IV〕で示される化合物等を使用することができる。



〔式中、 R_8 および R_9 は、同一または相異なる直鎖または分枝の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基を表し、 R_8 と R_9 は一体となって結合してもよく、 R_{10} は、水素原子、低級アルキル基、またはハロゲン原子を表し、 R_{11} は、水素原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基または置換基を有してもよいベンジルオキシ基を表す〕

上記一般式〔I V〕で表される化合物としては、例えば、*p*-ジメチルアミノ安息香酸、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸（2-*n*-ブトキシエチル）、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、*p*-ジエチルアミノ安息香酸、*p*-ジエチルアミノベンズアルデヒド等を挙げる事ができる。

これらの増感剤の中でカチオン重合開始剤との組み合わせとして特に好ましくは、フェノチアジン、2-エチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン等の9, 10-ジアロコキシアントラセン誘導体、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体、*N*-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、1-ナフトール、2-メトキシナフタレン等の少なくとも一つの水酸基またはアルコキシ基を有するナフタレン誘導体である。

本発明に使用されるカチオン重合性化合物としては、次の化合物を挙げる事ができる。

(a) ビニル化合物として、メチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-フェノキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2-アセトキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物、アリルビニルエーテル、2-メタクリロイルオキシエチルビニルエーテル、2-アクリロイルオキシエチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル化合物、フェニルビニルエーテル、*p*-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル化合物、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物、ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオ

ールジビニルエーテル、1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、ハイドロキノンジビニルエーテル、サゾルシノールジビニルエーテル等の多官能ビニル化合物。

(b) エポキシ化合物として、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1, 2-ブチレンオキサイド、1, 3-ブタジエンモノオキサイド、1, 2-ドデシレンオキサイド、エピクロロヒドリン、1, 2-エポキシデカン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンオキサイド等の単官能のモノマー、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、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、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物。

(c) ビシクロオルソエステル化合物として、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン等の化合物。

(d) スピロオルソカーボネート化合物として、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 5]デカン等の化合物が挙げられる。

なお、これらは、単独もしくは2種以上を併用して用いても差し支えない。特に本発明のスルホニウム塩化合物は脂環型エポキシ化合物またはビニルエーテル

化合物を硬化させるのに好適である。

本発明において、一般式〔I〕で表されるスルホニウム塩化合物とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対し、スルホニウム塩化合物0.01~20部、好ましくは0.1~10部である。このスルホニウム塩化合物が少ないと、カチオン重合性化合物の硬化性が低下し、過剰であると硬化物の特性が低下する。

一方、前記増感剤とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対し、増感剤0.001~10部、好ましくは0.01~5部の割合で配合する。この増感剤が少ないと、スルホニウム塩化合物の光反応性が低下し、過剰であると組成物の特性が低下する。

本発明の硬化性組成物は、光により容易に硬化することができる。

光による硬化は、波長500nm以下の光、特に紫外線が好適に使用されるため、光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、クセノンランプ、カーボンアーク灯等が用いられる。また、半導体レーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザー等のレーザー光を用いることもできる。特に酸化チタンのような顔料含有の硬化性組成物に使用する際は、ガリウム入りのメタルハライドランプが好適に用いられる。

本発明の硬化性組成物は、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に硬化することができる。電離性放射線による硬化の場合は、通常0.5~60Mradの線量の範囲が使用でき、1~50Mradの範囲が好ましい。

本発明の硬化性組成物は、加熱により容易に硬化することができる。加熱は、80℃~250℃、好ましくは、100℃~200℃の範囲で使用される。なお、光、電離性放射線及び熱を併用して硬化させることも可能である。

発明を実施するための最良の形態：

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが本発明は以下のもののみ限定されるものではない。

実施例 1

2-ナフチル(2-インダニル)メチルスルホニウムヘキサフロロホスホネートの合成:

2-ナフチル(2-インダニル)スルフィド27.64gとジメチル硫酸13.24gを混合し、50℃で10時間反応させた後、蒸留水100gに溶解させ、六フッ化リン酸カリウム18.41gを加え、激しく攪拌した。析出した化合物を水洗後40℃で減圧乾燥させた。収率:81%

実施例 2

2-ナフチル-2-フェニルプロピルメチルスルホニウムヘキサフロロホスホネートの合成:

2-ナフチル-2-フェニルプロピルスルフィド27.84gとジメチル硫酸13.24gを混合し、50℃で10時間反応させた後、蒸留水100gに溶解させ、六フッ化リン酸カリウム18.41gを加え、激しく攪拌した。析出した化合物を酢酸エチルで抽出し、水洗後酢酸エチルを除去し40℃で減圧乾燥させた。収率:86%

実施例 3

2-ナフチルドデシルメチルスルホニウムヘキサフロロホスホネートの合成:

2-ナフチルドデシルスルフィド32.86gとジメチル硫酸13.24gを混合し、80℃で1時間後50℃で10時間反応させた。その反応物を蒸留水100gに溶解させ、六フッ化リン酸カリウム18.41gを加え、激しく攪拌した。析出した化合物を酢酸エチルで抽出し、水洗後酢酸エチルを除去し40℃で減圧乾燥させた。収率:93%

実施例 4 2-ナフチルエトキシカルボニルメチルメチルスルホニウムヘキサフロロホスホネートの合成

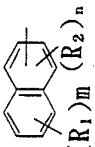
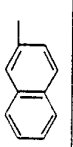

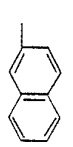
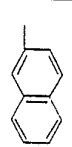
2-ナフチルエトキシカルボニルメチルスルフィド24.63gとジメチル硫酸13.24gを混合し、80℃で10時間反応させた。この反応物を蒸留水3

00 ml と酢酸エチル 100 ml に溶解させ、攪拌後、水溶液層を取り出し、六フッ化リン酸カリウム 18.41 g と酢酸エチル 300 ml を加え攪拌した。酢酸エチル層を蒸留水 100 ml で 2 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで酢酸エチル層の水分を除去後、酢酸エチルをエバポレートし、更に 40 °C で減圧乾燥させ、目的物を得た。収量：36.4 g

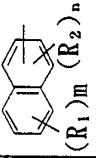
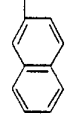
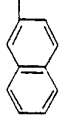
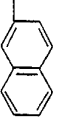
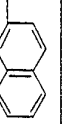
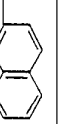
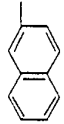
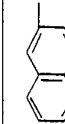
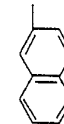
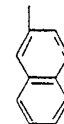
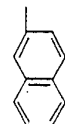
実施例 5 ～ 27 上記実施例と同様に製造した。

本発明のスルホニウム塩化合物の実施例を第 1 表に示した。

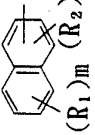
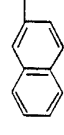
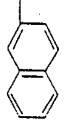
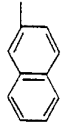
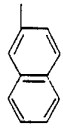
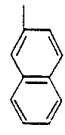
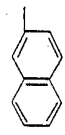

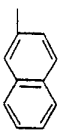
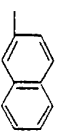
第 1 表

実施例		R ₃	R ₄	X	IR (cm ⁻¹)
1		CH ₃		PF ₆	3063, 2944, 1481, 1414, 1078, 984, 876, 836, 808, 764, 558
2		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	PF ₆	2973, 1496, 1455, 1422, 839, 765, 704, 559
3		CH ₃	$-(\text{CH}_2)_1-\text{C}_6\text{H}_5$	PF ₆	2926, 2855, 1467, 1424, 1076, 987, 839, 751, 559


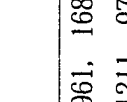
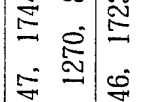
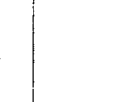
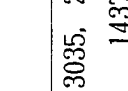

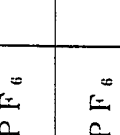

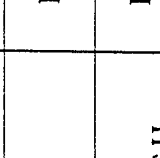

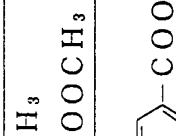


第 1 表 (続き)

実施例		R ₃	R ₄	X	I R (cm ⁻¹)
4		CH ₃	-CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	PF ₆	3006, 2952, 1725, 1313, 1201, 1076, 831
5		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOH} \end{matrix}$	PF ₆	3043, 2955, 1737, 1433, 1273, 1076, 835
6		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_3 \end{matrix}$	PF ₆	3042, 2956, 1737, 1455, 1316, 1207, 1077, 840
7		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2 \text{ CH}_3 \end{matrix}$	PF ₆	3041, 2947, 1730, 1455, 1313, 1198, 1077, 842
8		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_3 \end{matrix}$	PF ₆	3042, 2972, 1732, 1460, 1317, 1196, 1076, 840
9		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \end{matrix}$	PF ₆	3042, 2986, 1727, 1456, 1311, 1201, 1076, 840
10		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_3 \end{matrix}$	PF ₆	3042, 2963, 1732, 1459, 1313, 1194, 1079, 840
11		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOO} \langle \text{CH}_2 \rangle_{\text{I}} \text{CH}_3 \end{matrix}$	PF ₆	3035, 2926, 2855, 1734, 1459, 1250, 1196, 1076, 844
12		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOO} \langle \text{CH}_2 \rangle_{\text{II}} \text{CH}_3 \end{matrix}$	SbF ₆	3035, 2926, 2855, 1734, 1458, 1245, 1196, 1076, 661
13		CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_2 \text{ CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_3 \end{matrix}$	PF ₆	3041, 2947, 1738, 1357, 1273, 1076, 839

第 1 表 (続き)

実施例		R ₃	R ₄	X	I R (cm ⁻¹)
14		CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2 \text{ CH}_3 \end{array}$	PF ₆	3042, 2945, 1732, 1260, 1191, 1013, 840
15		CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NO}_2 \\ \quad \\ -\text{CHCOO} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	PF ₆	3045, 2954, 1762, 1531, 1353, 1211, 1160, 836
16		CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2 \text{ CHCH}_2 \text{ C I} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	PF ₆	3583, 3040, 2947, 1741, 1455, 1313, 1191, 1077, 840
17		CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3 \end{array}$	PF ₆	3035, 2947, 1737, 1512, 1459, 1249, 1076, 840
18		CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \end{array}$	PF ₆	3040, 2947, 1742, 1523, 1349, 1186, 1076, 840
19		CH ₃		PF ₆	3066, 2955, 1780, 1385, 1219, 1170, 838
20		CH ₃	-CH ₂ CN	PF ₆	3047, 2950, 1421, 1076, 834
21		CH ₃	-CH ₂ COCH ₂ COOCH ₂ CH ₃	PF ₆	3036, 2945, 1746, 1724, 1373, 1201, 839

第 1 表 (続き)

実施例		R ₃	R ₄	X	I R (cm ⁻¹)
22		CH ₃	-CH ₂ CO - 	PF ₆	3058, 2961, 1681, 1452, 1302, 1211, 979, 838
23		CH ₃	-CH ₂ CO - 	PF ₆	3055, 2942, 1689, 1531, 1349, 1209, 835
24		CH ₃		PF ₆	3043, 2943, 1717, 1467, 1277, 837
25		CH ₃		PF ₆	2965, 1749, 1273, 1192, 843
26		CH ₃		PF ₆	3035, 2947, 1744, 1719, 1437, 1270, 840
27		CH ₃		PF ₆	3035, 2946, 1723, 1655, 1456, 1272, 1078, 840

試験例 1 (透明タイプ)

(1) 光硬化性テスト

ERL-4221 (UCC社製脂環型エポキシ) に増感剤として 2, 4-ジエチルチオキサントン (2, 4-DET X) とスルホニウム塩化合物を γ -ブチロラクトンに溶解させ、増感剤は、純分として 1. 0 部になるように、スルホニウム塩化合物は、純分として 2. 0 部になるように、配合物を調製した。この配合物を、ブリキ板に厚さ 3 μ m になるように塗布し、下記の条件で光硬化させた。この時、配合物が硬化しタックフリーになったものは○印、タックが残ったもの、または硬化しなかったものには×印で第 2 表に示した。

UV照射機器：ベルトコンベア型UV照射機器

ランプ：2 Kw (80 w/cm) 平行光型高圧水銀灯、距離 15 cm

コンベア速度：10 m/分

照射回数：1回

(2) 熱硬化性テスト

上記の配合物を、サンプルびんに 0. 5 g 秤量し、150℃のオーブン中に 30 分間置いた。この時、配合物が硬化したのものには○印、硬化しなかったものには×印で表した。その結果を第 2 表に示した。

(3) 保存安定性テスト

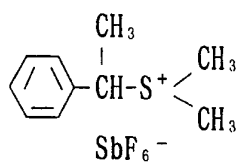
上記の配合物を、サンプルびんに 100 g 秤量し、25℃のオーブン中に 1 ヶ月間置いた。この時、配合物の粘度が初期の 2 倍以下のものには○印、2 倍以上の増粘および硬化したものには×印で表した。その結果を第 2 表に示した。

第 2 表

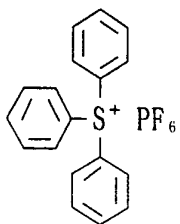
スルホニウム塩	増感剤	光硬化性	熱硬化性	保存安定性
実施例 1	—	○	○	○
実施例 1	2,4-DETX	○	○	○
実施例 4	—	○	○	○
実施例 4	2,4-DETX	○	○	○
比較化合物 1	—	×	○	×
比較化合物 2	—	○	×	○

注)

比較化合物 1 [IUPAC MACRO 88 Prepr. 90(1988) 記載化合物]



比較化合物 2 [特開昭50-151997号記載化合物]



試験例 2 (顔料タイプ)

(1) 光硬化性テスト

UVR-6110 (UCC社製脂環型エポキシ) 100部と酸化チタン (石原産業社製CR-58) 100部に、スルホニウム塩化合物3部と各増感剤1部を溶解させ、ロール混練をし、配合物を調製した。この配合物を、ブリキ板に厚さ3 μ mになるように塗布し、下記の条件で光硬化させた。この時、配合物が硬化したものは○印、硬化しなかったものには×印で第3表に示した。

UV照射機器 : オーク製作所製HMW-450

ランプ : 水冷式3kW-超高压水銀灯

照射光量 : 200mJ/cm²

(2) 熱硬化性テスト

上記の配合物を、サンプルびんに0.5g秤量し、150℃のオーブン中に30分間置いた。この時、配合物が硬化したのものには○印、硬化しなかったものには×印で表した。その結果を第3表に示した。

第 3 表

スルホニウム塩化合物	増感剤	光硬化性	熱硬化性
実施例 1 の化合物	2,4-DETX	○	○
実施例 4 の化合物	IPTX	○	○
実施例 6 の化合物	EDMA	○	○
実施例 7 の化合物	2,4-DETX	○	○
実施例 8 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 10 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 13 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 14 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 15 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 16 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 18 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 19 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 20 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 22 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 23 の化合物	2,4-DMTX	○	○
実施例 24 の化合物	2,4-DMTX	○	○
比較例 1	2,4-DETX	×	○
比較例 2	2,4-DETX	×	×
比較例 3 	2,4-DMTX	×	○

2,4-DETX : 2,4-ジエチルチオキサントン

2,4-DMTX : 2,4-ジメチルチオキサントン

IPTX : イソプロピルチオキサントン

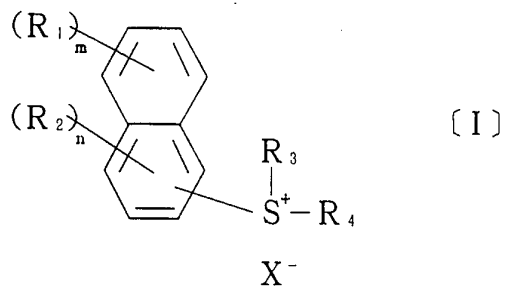
EDMA : 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン

産業上の利用可能性：

本発明のスルホニウム塩化合物は、熱および光活性に優れており、カチオン重合性化合物を、極めて薄い膜から厚手の膜まで、加熱および光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、短時間で硬化することができ、増感剤との併用では、更に光硬化性を向上することができる。また360nmよりも長波長の光でも硬化することができるため、顔料等を含む組成物にも高い硬化性を示す。該組成物の硬化物は優れた物性を有するため、塗料、接着剤、インキ、フォトレジスト、光造形用の感光性樹脂等として好適に用いられる。

請求の範囲

1. 一般式〔I〕



〔式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ C_{1-18} アルキル基、ヒドロキシ基、 C_{1-18} アルコキシ基、 C_{1-18} アルキルカルボニル基、芳香族カルボニル基、芳香族チオ基またはハロゲン原子を表す。 R_3 は C_{1-8} アルキル基を表す。 R_4 は C_{1-24} アルキル基（但し、無置換の場合は C_{5-24} アルキル基）、 C_{2-24} アルケニル基または C_{3-20} シクロアルキル基を表し、それぞれ置換基としてヒドロキシ基、カルボニル基、ニトリル基、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキレンオキシ基、ハロゲン原子、インダニル基を有してもよい。 m および n は 0、1、2 または 3 を示す。 X は非求核性のアニオン残基を示す。〕で表されるスルホニウム塩化合物。

2. 一般式〔I〕の X が SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- および BF_4^- から選ばれる一種である請求項 1 記載のスルホニウム塩化合物。

3. 一般式〔I〕の R_4 が $C_8 \sim C_{24}$ アルキル基、硫黄原子からみて β 位の炭素に芳香環を有するアルキル基、シクロアルキル基、インダニル基である請求項 1 または 2 記載のスルホニウム塩化合物。

4. 一般式〔I〕のR₄が



〔式中、R₅はC₁₋₂₄アルキル基、C₂₋₂₄アルケニル基またはC₃₋₂₀シクロアルキル基、C₁₋₂₄アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、アミノ基を表し、それぞれ置換基としてヒドロキシ基、カルボニル基、ニトリル基、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキレンオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基を有してもよい。R₆、R₇は水素原子、C₁₋₈アルキル基、フェニル基を表す。ここでR₅とR₆は結合して環を形成してもよく、環にはヒドロキシ基、カルボニル基、ニトリル基、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキレンオキシ基を置換基として有してもよい。またR₅とR₆は一緒になってインダノン形成してもよい。また、R₆が水素原子でない時はR₅は水酸基を表してもよい。mおよびnは0, 1, 2または3を示す。Xは非求核性のアニオン残基を示す。〕で表される請求項1または2記載のスルホニウム塩化合物。

5. 請求項1記載のスルホニウム塩化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするカチオン重合開始剤。

6. 請求項1記載のスルホニウム塩化合物の少なくとも一種および増感剤を含有することを特徴とするカチオン重合開始剤組成物。

7. 増感剤が少なくとも一つの水酸基またはアルコキシ基を有するナフタレン誘導体、チオキサントン誘導体または9, 10-ジアルコキシアントラセン誘導体である請求項6記載のカチオン重合開始剤組成物。

8. カチオン重合性化合物が脂環型エポキシ化合物またはビニルエーテル化合物であり、カチオン重合開始剤が請求項1記載のスルホニウム塩化合物の少なくとも

も一種である硬化性組成物。

9. 少なくとも一つの水酸基またはアルコキシ基を有するナフタレン誘導体、チオキサントン誘導体および9, 10-ジアルコキシアントラセン誘導体の中から選ばれる少なくとも一種を増感剤として含有することを特徴とする請求項8記載の硬化性組成物。

10. 顔料を含有していることを特徴とする請求項9記載の硬化性組成物。

11. 顔料として酸化チタンを用いることを特徴とする請求項10記載の硬化性組成物。

12. 次の(1)～(4)を含有することを特徴とする硬化性組成物。

(1) 重合性化合物として脂環型エポキシ化合物またはビニルエーテル化合物

(2) 顔料

(3) カチオン重合開始剤組成物として請求項4記載のスルホニウム塩化合物の少なくとも一種

(4) 増感剤として、少なくとも一つの水酸基またはアルコキシ基を有するナフタレン誘導体、チオキサントン誘導体および9, 10-ジアルコキシアントラセン誘導体の中から選ばれる少なくとも一種

13. 請求項8、9、10、11及び12記載の硬化性組成物を硬化させるにあたり、ガリウム含有ランプで光硬化させることを特徴とするカチオン重合性化合物の硬化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02333

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>Int. Cl⁶ C07C381/12, C08G59/68, G03F7/031</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>Int. Cl⁶ C07C381/12, C08G59/68, G03F7/031</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>CAS ONLINE</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 2-232215, A (CIBA-Geigy AG.), December 14, 1994 (14. 12. 94) & EP, 379464, A & US, 5013814, A & US, 5247113, A</td> <td>1 - 13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 2-149556, A (International Business Machines Corp.), June 8, 1990 (08. 06. 90) & EP, 369194, A & US, 5047568, A</td> <td>1 - 13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP, 2-232215, A (CIBA-Geigy AG.), December 14, 1994 (14. 12. 94) & EP, 379464, A & US, 5013814, A & US, 5247113, A	1 - 13	A	JP, 2-149556, A (International Business Machines Corp.), June 8, 1990 (08. 06. 90) & EP, 369194, A & US, 5047568, A	1 - 13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	JP, 2-232215, A (CIBA-Geigy AG.), December 14, 1994 (14. 12. 94) & EP, 379464, A & US, 5013814, A & US, 5247113, A	1 - 13									
A	JP, 2-149556, A (International Business Machines Corp.), June 8, 1990 (08. 06. 90) & EP, 369194, A & US, 5047568, A	1 - 13									
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>											
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>November 19, 1996 (19. 11. 96)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>November 26, 1996 (26. 11. 96)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.</p>		<p>Authorized officer Telephone No.</p>									

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ C07C381/12, C08G59/68, G03F7/031		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ C07C381/12, C08G59/68, G03F7/031		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-232215, A (チバーガイギー アクチェンゲゼルシャフト) 14. 12月. 1994 (14. 12. 94) &EP, 379464, A&US, 5013 814, A&US, 5247113, A	1-13
A	JP, 2-149556, A (インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポ レーション) 8. 6月. 1990 (08. 06. 90) &EP, 369194, A &US, 5047568, A	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19. 11. 96	国際調査報告の発送日 26.11.96	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 修 電話番号 03-3581-1101 内線 3445	4H 7106 印