

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-201913

(P2008-201913A)

(43) 公開日 平成20年9月4日(2008.9.4)

(51) Int.Cl.
C08G 59/68 (2006.01)F1
C08G 59/68テーマコード (参考)
4J036

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-40026 (P2007-40026)
(22) 出願日 平成19年2月20日 (2007.2.20)(71) 出願人 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100076439
弁理士 飯田 敏三
(74) 代理人 100118131
弁理士 佐々木 渉
(74) 代理人 100131288
弁理士 宮前 尚祐
(72) 発明者 川村 浩一
神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
富士フイルム株式会社内
Fターム(参考) 4J036 AA01 AB01 AB07 GA22 GA26
HA02

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 高感度でかつ着色の少ない光重合性組成物を提供する。

【解決手段】 カチオン重合性化合物と下記一般式(1)で表されるカチオン発生剤とを含む光重合性組成物。

一般式(1) D - L - A

(式中、Dは、300nmより長波長領域に吸収係数1000以上の吸収を有する光吸収部を表し、Aは、光励起された光吸収部Dと相互作用してカチオンを発生させる活性部を表し、Lは、光吸収部Dと活性部Aとを連結する連結基を表す。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン重合性化合物と下記一般式(1)で表されるカチオン発生剤とを含むことを特徴とする光重合性組成物。



(式中、Dは、300nmより長波長領域に吸収係数1000以上の吸収を有する光吸収部を表し、Aは、光励起された光吸収部Dと相互作用してカチオンを発生させる活性部を表し、Lは、光吸収部Dと活性部Aとを連結する連結基を表す。)

【請求項 2】

前記の一般式(1)における光吸収部Dが、シアニン色素、ヘミシアニン色素、メロシアン色素、クマリン色素またはヘミオキソノール色素を含むことを特徴とする、請求項1記載の光重合性組成物。

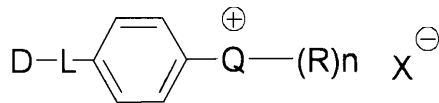
10

【請求項 3】

前記一般式(1)で表されるカチオン発生剤が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の光重合性組成物。

【化 1】

一般式(2)



20

(式中、Dは、300nmより長波長領域に吸収係数1000以上の吸収を有する光吸収部を表し、Lは、光吸収部DとQとを連結する連結基を表す。Qはヨウ素原子又はイオウ原子を表す。Rは、置換基を有していても良いアルキル又はアリール基を表す。nは1又は2を表す。X[⊖]は対アニオンを表す。)

【請求項 4】

カチオン重合性化合物が、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有する化合物であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の光重合性組成物。

【請求項 5】

カチオン重合性化合物の含有量が、光重合性組成物の全量に対して40～75質量%であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の光重合性組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光に対して高感度を示すカチオン重合性組成物に関し、詳しくはインキ、カラーフィルタ、ホログラム、ブルーフ、封止剤、接着剤、平板印刷、樹脂凸版、フォトレジスト、三次元造形等をはじめとする広い分野で好適に使用できる光重合性組成物に関する。特に、三次元造形と言われる光学的造形に有利に使用される高感度カチオン重合性組成物に関する。

【背景技術】

40

【0002】

放射線硬化性の液状物質(液状樹脂組成物)に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、当該硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物を形成する光学的立体造形法が知られている(例えば、特許文献1～4を参照)。この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、次のとおりである。

まず、容器内に収容された放射線硬化性液状樹脂組成物の液面に、紫外線レーザ等の光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の放射線硬化性液状樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを変化させ

50

ながらあるいは変化させずに上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。

【0003】

従来、光学的立体造形法に使用される放射線硬化性液状樹脂組成物としては、下記〔イ〕～〔ハ〕のような樹脂組成物が紹介されている。

〔イ〕 ウレタン(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、チオール及びエン化合物、感光性ポリイミド等のラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物(例えば、特許文献5～7を参照。)

〔ロ〕 エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物等のカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物(例えば、特許文献8を参照。)

〔ハ〕 ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物とを含有する樹脂組成物(例えば、特許文献9～14を参照。)

これらの〔イ〕～〔ハ〕の組成物のうち、特に〔ロ〕のカチオン重合性化合物を含むカチオン性重合組成物が、体積収縮がなく、ひずみのない造形物を与える点で有用である。

【0004】

この光学的立体造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができる。本技術は、自動車や家電産業の新製品開発における試作過程において極めて有用であり、開発期間の短縮とコスト削減に不可欠な手段になりつつある。そして、このような光学的立体造形法により得られる立体形状物は、これまでデザインを検討するための形状確認モデルとして多用されてきた。

【0005】

しかしながら、近年の市場動向では光学部品等の透明な造形物に対する要請が高く、特に、得られた立体造形物が、できるだけ着色がないものが求められていた。また、製造時間短縮の観点から、できるだけ高感度な組成物が求められていた。

【0006】

【特許文献1】特開昭60-247515号公報

【特許文献2】特開昭62-35966号公報

【特許文献3】特開昭62-101408号公報

【特許文献4】特開平5-24119号公報

【特許文献5】特開平1-204915号公報

【特許文献6】特開平2-208305号公報

【特許文献7】特開平3-160013号公報

【特許文献8】特開平1-213304号公報

【特許文献9】特開平2-28261号公報

【特許文献10】特開平2-75618号公報

【特許文献11】特開平6-228413号公報

【特許文献12】特開平11-310626号公報

【特許文献13】特開平11-228610号公報

【特許文献14】特開平11-240939号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、高感度でかつ着色の少ない光重合性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定のカチオン発生剤を使用することにより、高感度でかつ着色の少ない光重合性組成物を提供できることを見出した。本発明はこのような知見に基づきなされるに至ったものである。

本発明の課題は、下記的手段によって解決された。

[1] カチオン重合性化合物と下記一般式 (1) で表されるカチオン発生剤とを含むことを特徴とする光重合性組成物。



(式中、D は、300 nm より長波長領域に吸収係数 1000 以上の吸収を有する光吸収部を表し、A は、光励起された光吸収部 D と相互作用してカチオンを発生させる活性部を表し、L は、光吸収部 D と活性部 A とを連結する連結基を表す。)

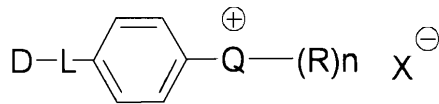
[2] 前記の一般式 (1) における光吸収部 D が、シアニン色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、クマリン色素またはヘミオキソノール色素を含むことを特徴とする、[1] 項に記載の光重合性組成物。

[3] 前記一般式 (1) で表されるカチオン発生剤が、下記一般式 (2) で表される化合物であることを特徴とする、[1] 又は [2] 項に記載の光重合性組成物。

10

【化 1】

一般式 (2)



(式中、D は、300 nm より長波長領域に吸収係数 1000 以上の吸収を有する光吸収部を表し、L は、光吸収部 D と Q とを連結する連結基を表す。Q はヨウ素原子又はイオウ原子を表す。R は、置換基を有していても良いアルキル又はアリール基を表す。n は 1 又は 2 を表す。X⁻ は対アニオンを表す。)

20

[4] カチオン重合性化合物が、1 分子中に 2 個以上の脂環式エポキシ基を有する化合物であることを特徴とする、[1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の光重合性組成物。

[5] カチオン重合性化合物の含有量が、光重合性組成物の全量に対して 40 ~ 75 質量 % であることを特徴とする、[1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の光重合性組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明の光重合性組成物は高感度でかつ着色が少なく、しかも光重合させることで光学部品等の透明な光学的立体造形物を比較的短時間で得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

[カチオン発生剤]

本発明に用いられるカチオン発生剤は下記一般式 (1) で表される化合物である。



(式中、D は、300 nm より長波長領域に吸収係数 1000 以上の吸収を有する光吸収部を表し、A は、光励起された光吸収部 D と相互作用してカチオンを発生させる活性部を表し、L は、光吸収部 D と活性部 A とを連結する連結基を表す。)

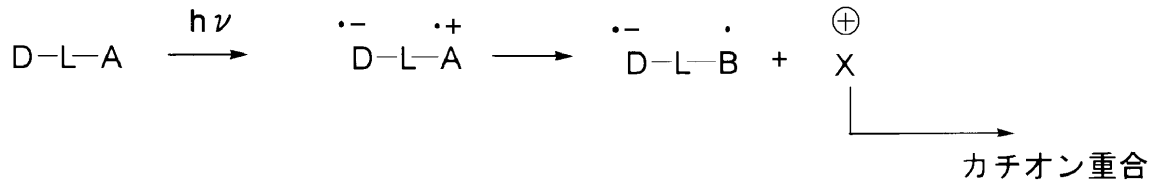
本発明に用いられる前記一般式 (1) で表されるカチオン発生剤がカチオンを発生する機構の概要は、以下のとおりである。

40

【0011】

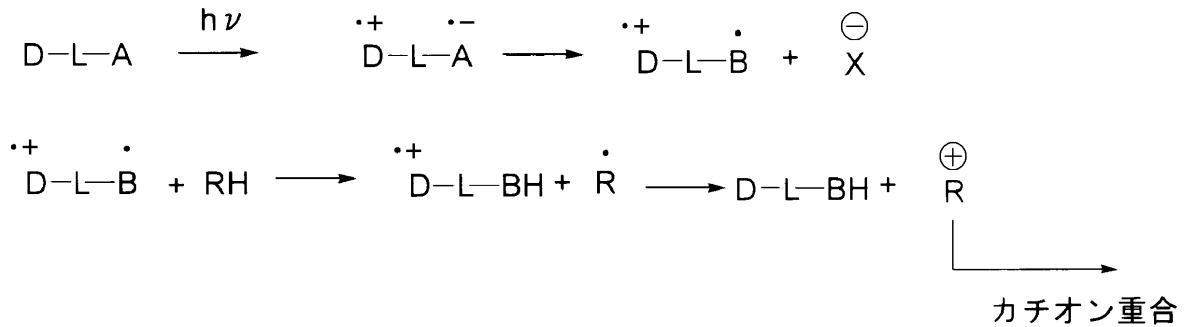
【化2】

ケース1 (活性部Aから光吸収部Dへの分子内電子移動反応)



10

ケース2 (光吸収部Dから活性部Aへの分子内電子移動反応)



20

【0012】

ケース1においては、前記一般式(1)で表されるカチオン発生剤(D-L-A)が照射されると、光吸収部Dが光励起して活性部Aから光吸収部Dへの分子内電子移動が起こり、活性部Aがカチオンラジカルになる。カチオンラジカルになったとき活性部Aは、ある一定の確率でカチオンBとラジカルXに分解する。ここで、上記ケース1の式中、B及びXはAが分解して生じた残基を表し、具体的には、BはAが分解したラジカルを表し、XはAが分解したカチオンを表す。このような機構により、活性部AからカチオンXが発生する。

また、ケース2においては、前記一般式(1)で表されるカチオン発生剤(D-L-A)が照射されると、まず光吸収部Dが光励起し、光吸収部Dから活性部Aへの分子内電子移動が起こり、活性部Aがアニオンラジカルになり、ラジカルBとアニオンXに分解する。ここで、上記ケース2の式中、B及びXはAが分解して生じた残基を表し、具体的には、BはAが分解したラジカルを表し、XはAが分解したアニオンを表す。次いで、活性部Aが分解して発生したラジカルBが、媒体にある化合物RHから水素を引き抜き、その化合物の酸化反応によりカチオンRが生じる。

30

ケース1又は2のいずれが起こるかは、前記一般式(1)で表されるカチオン発生剤の活性部Aと光吸収部Dとの酸化還元電位や反応性などにより支配される。

【0013】

本発明に用いられる前記一般式(1)で表されるカチオン発生剤(光重合開始剤)は、活性部Aと光吸収部Dとが共有結合により近い部分に配置されているため光電子移動が効率的に起こり、それゆえ、活性部Aと光吸収部Dとが非連結のもの(活性部Aを有する化合物と光吸収部Dを有する化合物とを併用した場合)と比較して高いカチオン発生効率を示す。また、その効果は添加量が低くても低下することなく、低添加濃度領域で高いカチオン発生を示す。したがって、色素部分による着色が少ない硬化物を作製することができる。また、本来の色味を損なわないで可視光硬化が可能であり、厚膜系や希薄系での硬化を効率よく行うことができる。

40

【0014】

前記一般式(1)中、Dは、300nmより長波長領域に吸収係数1000以上の吸収を有する光吸収部を表す。光吸収部Dは、光吸収部Dを有する化合物から連結基Lとの結

50

合部分を除いた残基を意味する。吸収波長領域は400～900nmが好ましい。

光吸収部Dを有する化合物としては、各種色素や縮合多環芳香族化合物、縮合多環ヘテロ芳香族化合物及び芳香族ケトン化合物等を挙げることができる。

【0015】

前記色素としてはカチオン色素及びノニオン色素が好ましい。カチオン色素は、色素分子の発色共役系の中に第四級アンモニウムが存在するものである。具体的には、シアニン色素、ヘミシアニン色素、トリアリールメタン色素、スチリル色素、ジアリールメタン色素、フルオラン色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ノニオン色素は対アニオンを持たない色素のことであり、アニオンと塩を形成しない色素のことを表す。具体的には、メロシアニン色素、オキソノール色素、クマリン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スチリルベース色素、スチルベン色素、ヘミオキソノール色素、ビニルケトン結合を有する色素、キノン色素、フタロシアニン色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記色素の中でもシアニン色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、クマリン色素、ヘミオキソノール色素が、高感度の点で好ましい。

10

【0016】

また、縮合多環芳香族化合物としては、アントラセン、フェナンスレン、ピレン等、及びこれらの誘導体が挙げられ、また、縮合多環ヘテロ芳香族化合物としては、アクリジン、カルバゾール、フェノチアジン等、及びこれらの誘導体が挙げられる。また、芳香族ケトン化合物としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、アントラキノン、ナフトキノン、アクリドン、フルオレノン等のケトン化合物、及びこれらの誘導体が挙げられる。また、カチオン色素残基、ノニオン色素残基、縮合多環芳香族化合物残基、縮合多環ヘテロ芳香族化合物残基、芳香族ケトン化合物残基には、置換基が置換してもよい。

20

【0017】

置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、炭素数2～30のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基）、炭素数2～30のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数2～30のアシルアミノスルホニル基、炭素数1～30のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等）、炭素数1～30のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ドデシルチオ基等）、炭素数6～30のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等）、ニトロ基、炭素数1～30のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、

30

【0018】

炭素数2～30のアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等）、炭素数2～30のアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等）、炭素数6～30のアリール基（例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、-ナフチル基等）、置換アミノ基（例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基等）、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基およびホスホノ基は、塩の状態であってもよい。

40

【0019】

前記一般式(1)中、Aは、光励起された光吸収部Dと相互作用してカチオンを発生させる活性部を表す。活性部Aは、活性部Aを有する化合物から連結基Lとの結合部分を除いた残基を意味する。

50

活性部 A を有する化合物としては、ビスイミダゾール化合物、ジフェニルヨードニウム、ヒドロキシアルキルケトン、トリフェニルスルホニウム塩等のオニウム化合物、トリクロロメチル置換 - S - トリアジン化合物、N - フェニルグリシンの他トリエタノールアミン、ヒドラジン等のアミン類、トリフェニルホスフィン、トリ - n - ブチルホスフィン等のリン化合物、p - トルエンスルフィン酸ナトリウム等のスルフィン酸類、p - トルエンスルホン酸メチルエステル等のスルホン酸エステル類、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール等のヘテロ環化合物、ジメドン等のエノレート化合物、トリブチルベンジルスズ等のスズ化合物、1 - メトキシ - 4 - カルボメトキシピリジニウムテトラフルオロボレート等のピリジニウム塩（これについては“Research Disclosure” Vol.200, 1980年12月, Item20036に記載されている。）、アリルチオウレアまたオキシムエステル、トリフェニル - n - ブチルボレート等のボレート化合物等を代表例として挙げる事ができる。

10

これらのうち好ましいものは、活性部 A としてトリクロロメチル基を有する化合物、もしくはスルホニウム、ヨードニウムなどのオニウム基を有する化合物である。

【0020】

前記一般式(1)中、Lは、光吸収部Dと活性部Aとを連結する連結基を表し、2価の連結基又は単結合を表す。Lで表される2価の連結基としては、炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち少なくとも1種を含む原子あるいは原子団からなるものが好ましい。好ましくは、アルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン）、アリーレン基（例えば、フェニレン、ナフチレン）、アルケニレン基（例えば、エテニレン、プロペニレン）、アルキニレン基（例えば、エチニレン、プロピニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、-N(Ra)-基（ここで、Raは水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基を表す。）、複素環2価基（例えば、6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル基、ピリミジン - 2, 4 - ジイル基、キノキサリン - 2, 3 - ジイル基）を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上20以下の2価の連結基を挙げられる。これらの2価の連結基は、更に置換されていてもよく、置換基としては、前述の芳香族ケトン化合物残基の置換基として挙げられたものが同様に挙げられる。

20

30

【0021】

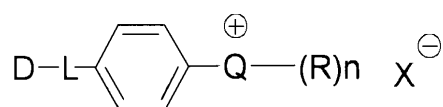
Lで表される2価の連結基又は単結合として、更に好ましくは、炭素数1以上20以下のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン）、炭素数6以上20以下のアリーレン基（例えば、フェニレン、ナフチレン）、炭素数2以上20以下のアルケニレン基（例えば、エテニレン、プロペニレン）を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上20以下の2価の連結基、又は単結合が挙げられる。

【0022】

前記一般式(1)で表される化合物のうち、特に好ましくは下記一般式(2)で表されるスルホニウム又はヨードニウムのオニウム塩化合物である。

【化3】

一般式(2)



40

【0023】

一般式(2)中、D及びLは、一般式(1)中のD及びLと同義であり、好ましい範囲も同様である。Qはヨウ素原子又はイオウ原子を表す。Rは、置換基を有していても良いアルキル又はアリール基を表す。nは1又は2を表す。X⁻は対アニオンを表し、好ましくはBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻又はSbF₆⁻である。

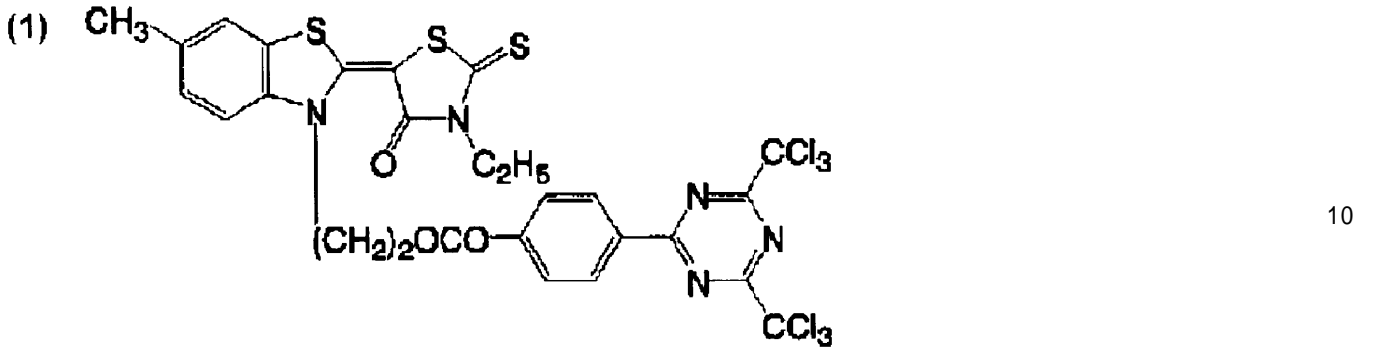
【0024】

50

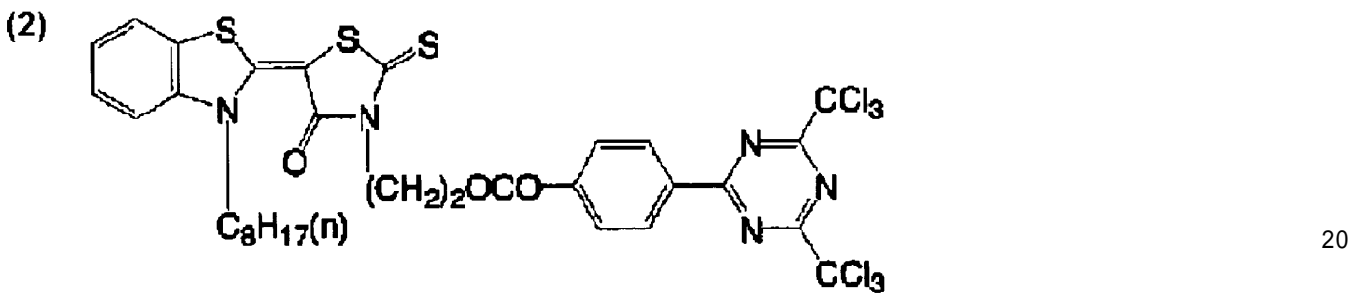
以下に、前記一般式(1)又は(2)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】

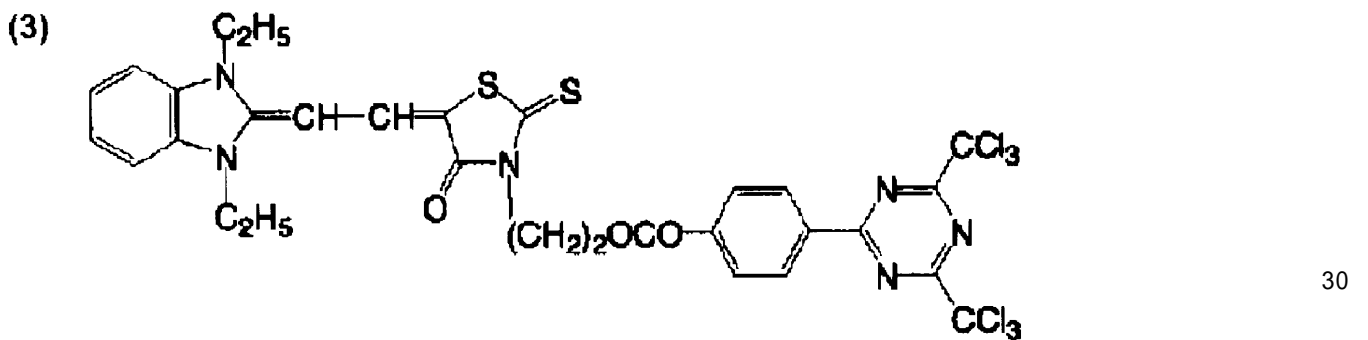
【化4】



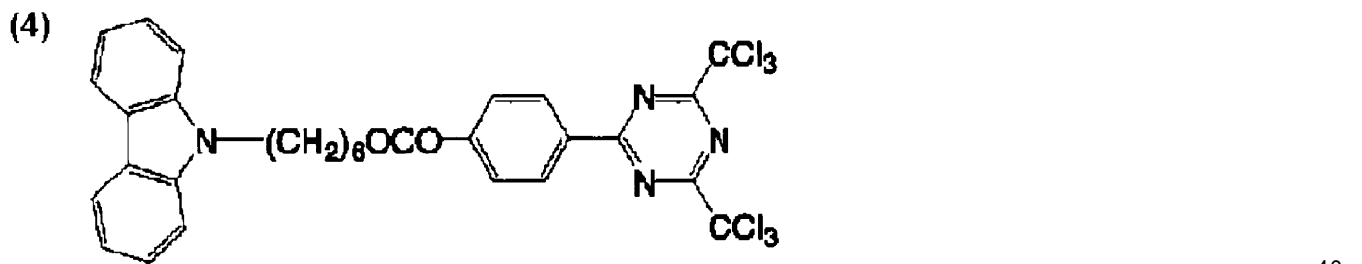
10



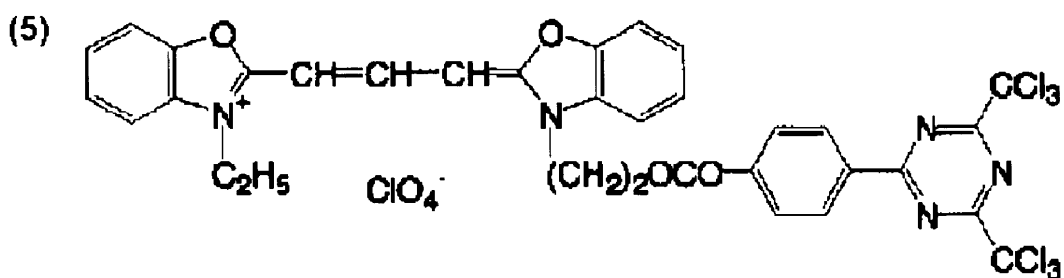
20



30



40

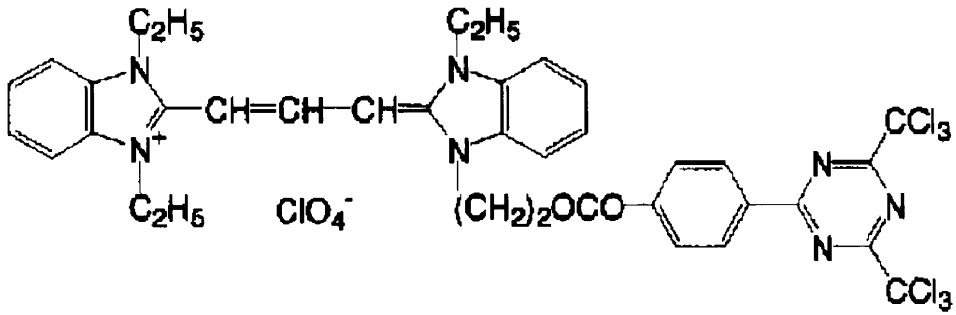


50

【0026】

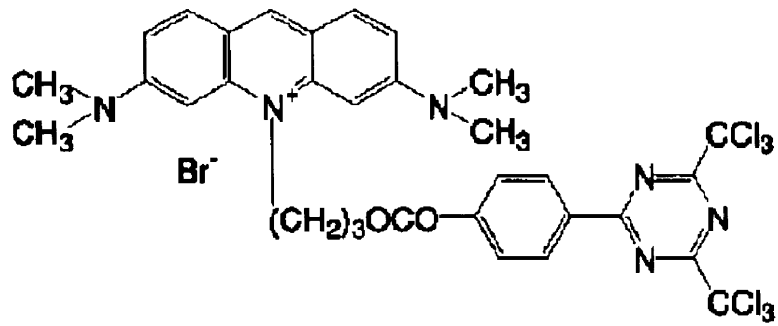
【化5】

(6)



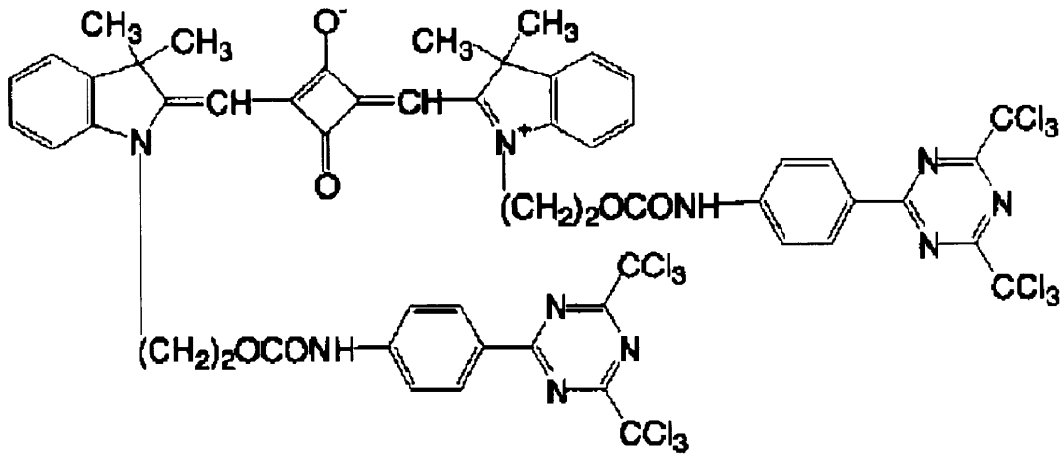
10

(7)



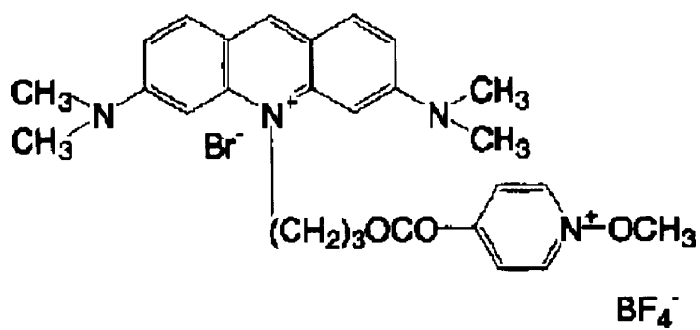
20

(8)



30

(9)

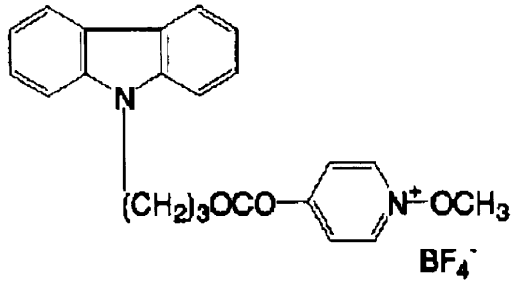


40

【0027】

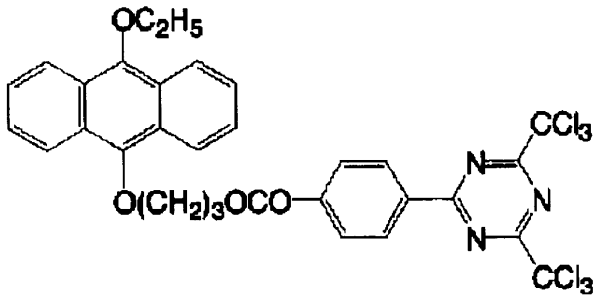
【化6】

(10)



10

(11)

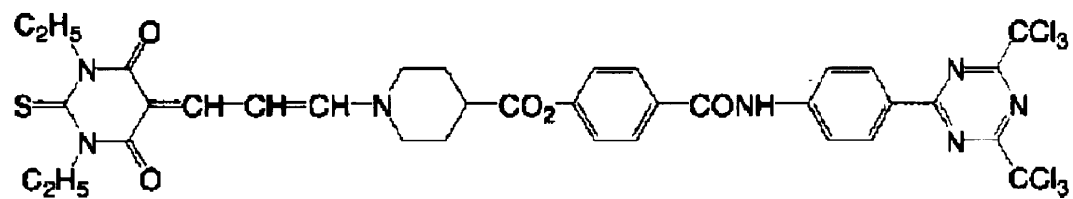


【0028】

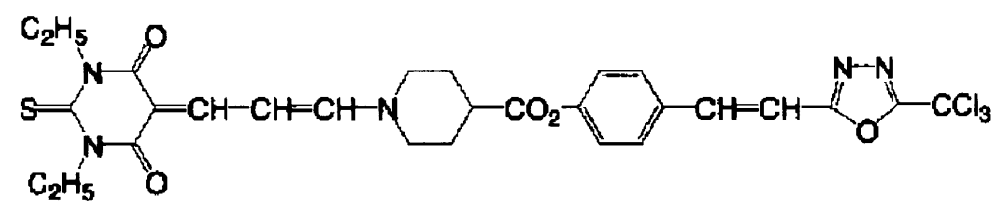
20

【化7】

(12)

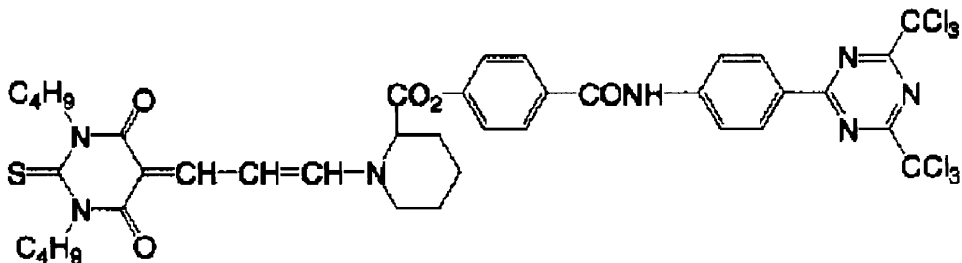


(13)



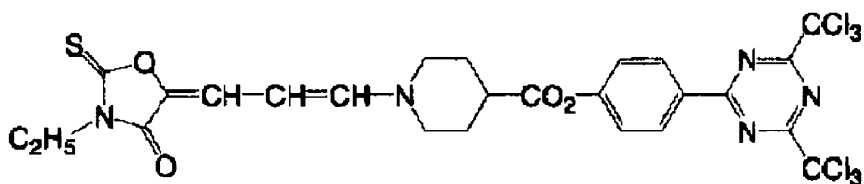
30

(14)



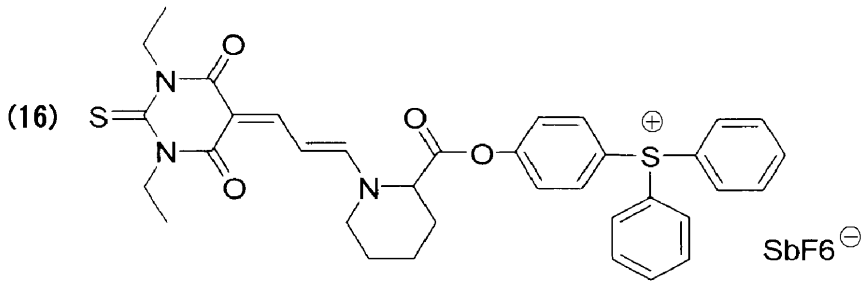
40

(15)

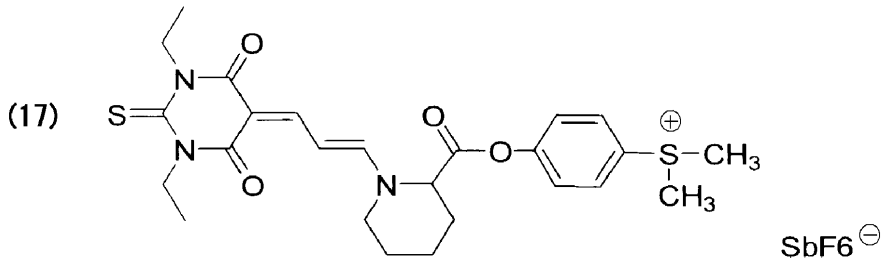


【0029】

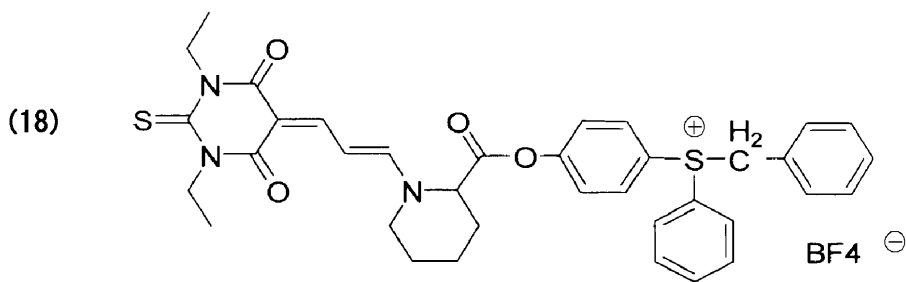
【化 8】



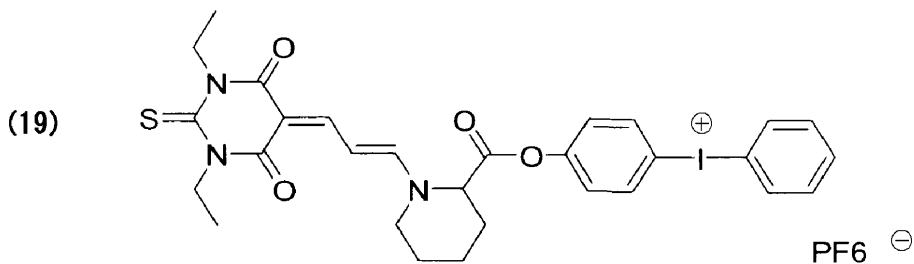
10



20



30



【 0 0 3 0 】

前記一般式(1)又は(2)で表される化合物は、下記合成スキームに示したように、前記の光吸収部Dを有する化合物と前記の活性部Aを有する化合物とを反応させ、縮合させることにより得ることができる。縮合反応としては、一般的な縮合反応を用いることができ、通常、加熱、触媒もしくは縮合剤を使用して反応させることができる。

【 0 0 3 1 】

【化 9】



40

【 0 0 3 2 】

ここで、D-L₁は、前記の光吸収部Dを有する化合物(色素等)を表し、L₂-Aは前記の活性部Aを有する化合物(オニウム塩等)を表す。L₁及びL₂はそれぞれ反応性基を表し、縮合して連結基Lを形成する。L₁及びL₂としては、具体的にはカルボキシル基、水酸基、イソシアネート基、アミノ基などが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明の光重合性組成物における前記一般式(1)又は(2)で表されるカチオン発生剤の含有量は、光重合性組成物の全量(100質量%)に対して、好ましくは0.001~15質量%、より好ましくは0.01~5質量%、さらに好ましくは0.1~3質量%以下である。本発明に用いられるカチオン発生剤は少量でも高いカチオン発生効率を示す

50

ため、これを含む本発明の光重合性組成物は高感度でかつ着色が少なく、しかも光重合させることで光学部品等の透明な光学的立体造形物を比較的短時間で得ることができる。

【0034】

[カチオン重合性化合物]

本発明の光重合性組成物に用いられるカチオン重合性化合物は、カチオン性光重合開始剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす化合物である。

カチオン重合性化合物としては、特に限定されるものではないが、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有する化合物が好ましい。1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有する化合物を、カチオン重合性化合物の全量(100質量%)に対して40質量%以上の含有量で含むことによって、特に良好な硬化速度、機械的強度及び耐熱性を得ることができる。

10

【0035】

カチオン重合性化合物の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、

20

【0036】

3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、-カプロラクトン変性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サンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性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サンカルボキシレート、-メチル- -バレロラクトン変性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サンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類、

30

【0037】

エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール類のポリグリシジルエーテル類、

40

【0038】

フェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類、

【0039】

高級脂肪酸のグリシジルエステル類、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン等のオキセタン

50

化合物等を挙げることができる。

上記のカチオン重合性化合物は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0040】

これらのカチオン重合性化合物のうち、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、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、 ϵ -カプロラクトン変性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、トリメチルカプロラクトン変性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サンカルボキシレート、 ϵ -メチル- ϵ -バレロラクトン変性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サンカルボキシレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン等が好ましい。

10

【0041】

さらに好ましくは、上述のとおり、良好な硬化速度、機械的強度及び耐熱性を得る観点から、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、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等の、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有する化合物である。

20

【0042】

カチオン重合性化合物の市販品としては、UVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216(以上、ユニオンカーバイド社製)、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、エポリードGT-300、エポリードGT-301、エポリードGT-302、エポリードGT-400、エポリード401、エポリード403(以上、ダイセル化学工業社製)、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750(以上、旭電化工業社製)、Rapi-cure DVE-3、CHVE、PEPC(以上、ISP社製)エピコート828、エピコート812、エピコート1031、エピコート872、エピコートCT508(以上、ジャパンエポキシレジン社製)、XDO(以上、東亜合成社製)、VECOMER 2010、2020、4010、4020(以上、アライドシグナル社製)等を挙げることができる(いずれも商品名)。

30

【0043】

本発明の光重合性組成物におけるカチオン重合性化合物の含有量は、光重合性組成物の全量(100質量%)に対して、好ましくは15~98質量%、より好ましくは30~80質量%、特に好ましくは40~75質量%である。カチオン重合性化合物の含有量が85質量%を超えると、立体造形物の反り等の変形が大きくなる傾向にあり、一方、15質量%未満の場合には、立体造形物の機械的特性及び熱的特性が低下する傾向がある。

40

【0044】

[その他]

また、本発明の組成物には、本発明の目的及び効果を損なわない限りにおいて、その他の任意成分として各種の添加剤が含有されていてもよい。かかる添加剤としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリ

50

ゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等のポリマーあるいはオリゴマー；フェノチアジン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等の重合禁止剤；重合開始助剤；レベリング剤；濡れ性改良剤；界面活性剤；可塑剤；紫外線吸収剤；シランカップリング剤；無機充填剤；エラストマー粒子；顔料；染料等を挙げることができる。

【0045】

[本発明の光重合性組成物の製造方法]

本発明の光重合性組成物は、前記一般式(1)又は(2)で表されるカチオン発生剤、カチオン重合性化合物、及びその他の添加剤等の適量を攪拌容器に仕込み、通常30~70、好ましくは50~60の温度で、通常1~6時間、好ましくは1~2時間攪拌することによって製造することができる。

10

【0046】

以上のようにして得られる本発明の光重合性組成物は、光学的立体造形法における放射線硬化性液状樹脂組成物として好適に使用される。すなわち、本発明の光重合性組成物に対して、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して硬化に必要なエネルギーを供給する光学的立体造形法により、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

本発明の光重合性組成物を用いれば、着色の少ない透明な光学的立体造形物を比較的短時間で製造することができる。

【0047】

本発明の組成物に光を選択的に照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を採用することができる。

20

例えば、(a)レーザ光、あるいはレンズ、ミラー等を用いて得られた収束光等を走査させながら組成物に照射する手段、(b)所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を組成物に照射する手段、(c)多数の光ファイバを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバを介して光を組成物に照射する手段、等を採用することができる。

また、上記(b)のマスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、所定のパターンに従って、光透過領域と光不透過領域とからなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることもできる。

目的とする立体形状物が、微細な部分を有するもの、又は高い寸法精度が要求されるものである場合には、液状樹脂組成物に選択的に光を照射する手段として、スポット径の小さいレーザ光を走査する手段を採用することが好ましい。

30

なお、容器内に収容されている液状樹脂組成物における光の照射面(例えば収束光の走査平面)は、当該液状樹脂組成物の液面、透光性容器の器壁との接触面の何れであってもよい。液状樹脂組成物の液面又は器壁との接触面を光の照射面とする場合には、容器の外部から直接又は器壁を介して光を照射することができる。

【0048】

前記の光学的立体造形法においては、通常、液状樹脂組成物の特定部分を硬化させた後、光の照射位置(照射面)を、既硬化部分から未硬化部分に連続的に又は段階的に移動させることにより、硬化部分を積層させて所望の立体形状とする。ここで、照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、樹脂組成物の収容容器、樹脂組成物の既硬化部分のいずれかを移動させたり、当該容器に樹脂組成物を追加供給したりする等の方法を挙げることができる。

40

【0049】

前記の光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、次のとおりである。

まず、収容容器内において昇降自在に設けられた支持ステージを、液状樹脂組成物の液面から微量降下(沈降)させることにより、当該支持ステージ上に液状樹脂組成物を供給して、その薄層(1)を形成する。

次いで、この薄層(1)に対して選択的に光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層(1)を形成する。

次いで、この硬化樹脂層(1)上に液状樹脂組成物を供給してその薄層(2)を形成し

50

、この薄層（２）に対して選択的に光照射することにより、前記硬化樹脂層（１）上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層（２）を形成する。

そして、光照射されるパターンを変化させながら或いは変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層（１，２，・・・，*n*）が一体的に積層されてなる立体形状物が造形される。

【００５０】

このようにして得られる立体形状物を収容容器から取り出し、その表面に残存する未反応の樹脂組成物を除去した後、必要に応じて洗浄する。ここで、洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類に代表されるアルコール系有機溶剤；アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等に代表されるケトン系有機溶剤；テルペン類に代表される脂肪族系有機溶剤；低粘度の熱硬化性樹脂及び放射線硬化性樹脂を挙げることができる。

なお、洗浄剤で洗浄した後には必要に応じて、熱照射又は光照射によるポストキュアを行っても良い。

ポストキュアは、立体形状物の表面及び内部に残存することのある未反応の樹脂組成物を硬化させることができ、造形物の表面のべたつきを抑えることができる他、造形物の初期強度を向上させることができる。

【実施例】

【００５１】

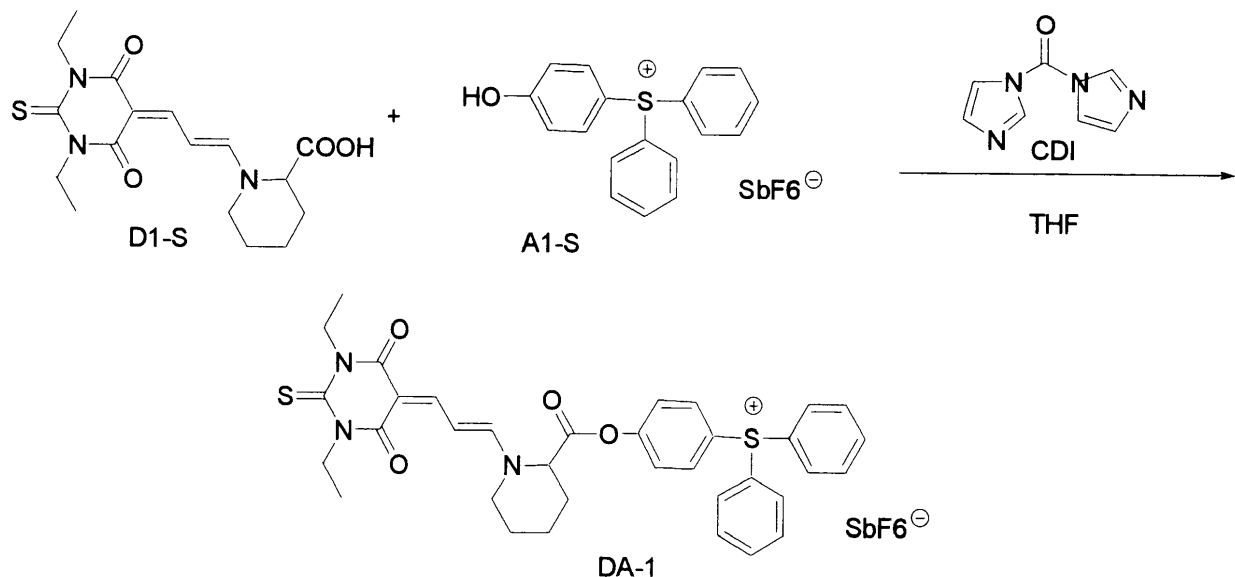
以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００５２】

実施例 1

（カチオン発生剤化合物の調製）

【化 1 0】



【００５３】

三口フラスコに化合物 D 1 - S 4 . 0 g、化合物 A 1 - S 5 . 1 g、テトラヒドロフラン（THF）100 ml を入れ、窒素気流下にて氷冷し、内温を 5 ~ 10 に保ちながら、カルボニルジイミダゾール（CDI）1 . 8 g を 15 分間かけて添加した。そのまま一時間攪拌したのち、室温下にて二時間攪拌を続けた。窒素を止め、析出した結晶を減圧ろ過し、水 100 ml で洗浄することで、目的のカチオン発生剤化合物 D A - 1 5 . 1 g を得た。収率 60 %。カチオン発生剤化合物 D A - 1 につき、UV 測定器（島津製作所製、UV - 3600、商品名）を使用してテトラヒドロフラン中での吸収係数及び最大吸収波長を測定したところ、吸収係数は 11 . 8 万、最大吸収波長は 432 nm であった。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

(光重合性組成物の調製)

セロキサイド 2021P〔商品名、ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂 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サンカルボキシレート〕100質量部に対し、カチオン発生剤 DA-1 1.75質量部を配合し感光液を調製した。

【 0 0 5 5 】

(光学的立体造形物の作製)

この感光液をガラス容器(直径10mm×高さ40mm)に40mmの高さまで注入した。次いで300Wのキセノンランプを光源に用い、色ガラスフィルタ(Y-44)を通した可視光を照射距離11.5cmの高さから約15分間照射し、立体造形物(円柱)を作製した。その結果、ガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚は、ガラス容器の限界である40mm(最大測定値)であった。

10

【 0 0 5 6 】

比較例 1

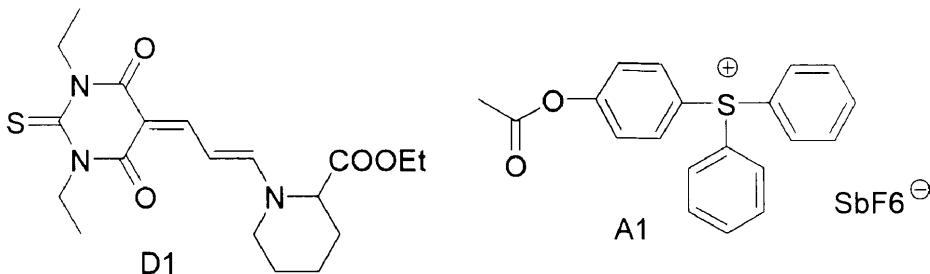
実施例 1において、カチオン発生剤 DA-1 1.75質量部を下記化合物 D1 0.80質量部および下記化合物 A1 1.13質量部に変更したこと以外は実施例 1と同様にして光重合性組成物を調製した。

該光重合性組成物を用いて実施例 1と同様にして光学的立体造形物の作製を行ったところ、ガラス容器内の樹脂は硬化せず、立体造形物は得られなかった。

20

【 0 0 5 7 】

【化 1 1】



30

【 0 0 5 8 】

実施例 1 と比較例 1 との対比

活性部 A を有する化合物と光吸収部 D を有する化合物とを併用した比較例 1 では、樹脂は硬化せず、立体造形物が得られなかった。これに対し、活性部 A と光吸収部 D とが共有結合により近い部分に配置されているカチオン発生剤を用いた実施例 1 では、樹脂が完全に硬化して立体造形物(円柱)を得ることができ、樹脂の肉厚は、ガラス容器の限界である40mm(最大測定値)であった。

このことから、本発明に用いられるカチオン発生剤は、活性部 A と光吸収部 D とが共有結合により近い部分に配置されているため光電子移動が効率的に起こり、それゆえ、活性部 A と光吸収部 D とが非連結のもの(場合)と比較して高いカチオン発生効率を示すことがわかった。また、本発明に用いられるカチオン発生剤は、少量でも高いカチオン発生効率を示すため、これを含む本発明の光重合性組成物は高感度でかつ着色が少なく、しかも光重合させることで光学部品等の透明な光学的立体造形物を比較的短時間で得ることができることがわかった。

40

【 0 0 5 9 】

実施例 2

液状樹脂組成物(実施例 1 の組成物)をガラス容器(直径10mm×高さ40mm)に40mmの高さまで注入し、ソリッドクリエーター SCS-300P(ソニーマニファクチュアリングシステムズ社製、商品名)を使用し、照射面(液面)におけるレーザ出力100mW、各組成において硬化深さが0.2mmとなる走査速度の条件で、液状樹脂組

50

成物（実施例 1 の組成物）に対して選択的に 405 nm のレーザー光を照射して硬化樹脂層（厚さ 0.1 mm）を形成する工程を繰り返すことにより、立体造形物（円柱）を作製した。得られた立体造形物について、色味を観察したところほとんど見られなかった。

【0060】

比較例 2

比較例 1 の組成物を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして立体造形物の作製を行ったが、硬化せず、立体造形物は得られなかった。