



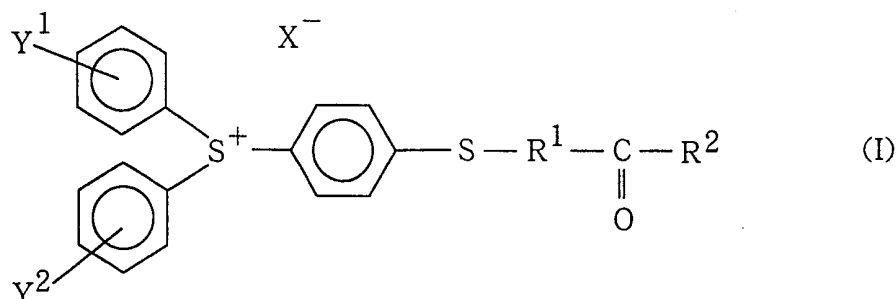
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07C 381/12, C08F 2/50, 20/20, 299/00, C08G 59/40, G03F 7/004	A1	(11) 国際公開番号 WO99/28295 (43) 国際公開日 1999年6月10日(10.06.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05472 (22) 国際出願日 1998年12月4日(04.12.98) (30) 優先権データ 特願平9/334529 1997年12月4日(04.12.97) JP 特願平10/291898 1998年10月14日(14.10.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒116-0012 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大川和夫(OHKAWA, Kazuo)[JP/JP] 立川裕之(TACHIKAWA, Hiroyuki)[JP/JP] 近岡里行(CHIKAOKA, Satoyuki)[JP/JP] 〒116-0012 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 本多一郎(HONDA, Ichiro) 〒101-0065 東京都千代田区西神田2丁目5番7号 神田中央ビル2階201号室 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: NOVEL AROMATIC SULFONIUM COMPOUNDS, PHOTOACID GENERATORS COMPRISING THE SAME, PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME, STEREOLITHOGRAPHIC RESIN COMPOSITIONS, AND STEREOLITHOGRAPHIC PROCESS (54)発明の名称 新規な芳香族スルホニウム化合物、これからなる光酸発生剤およびこれを含む光重合性組成物、光造形用樹脂組成物ならびに光学的立体造形法 (I) (57) Abstract Novel aromatic sulfonium compounds of general formula (I), photoacid generators comprising the same, and photopolymerizable compositions containing the same, capable of providing stereolithographic resin compositions which do not suffer from the hindrance to curing by oxygen, can easily give shaped articles having desired sizes by virtue of the high accuracy thereof in curing, and can attain a satisfactory curing depth owing to the high sensitivity thereof for radiant energy; and a stereolithographic process.		

(57)要約

下記一般式 (I)、



で表される新規な芳香族スルホニウム化合物、これからなる光酸発生剤およびこれを含む光重合性組成物を用いることにより、酸素による硬化阻害が起こらず、硬化時の精度が良く、容易に所望の寸法の造形物を得ることができ、しかも照射エネルギーに対して高感度で、硬化深度が十分である、光学的立体造形用樹脂組成物、ならびに光学的立体造形方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア				

明 細 書

新規な芳香族スルホニウム化合物、これからなる光酸発生剤およびこれを含む光重合性組成物、光造形用樹脂組成物ならびに光学的立体造形法

技術分野

本発明は、新規な芳香族スルホニウム化合物、これからなる光酸発生剤およびこの光酸発生剤を含む光重合性組成物、光造形用樹脂組成物並びに光学的立体造形法に関する。

背景技術

米国特許第4, 058, 401号明細書にフェナシルジアルキルスルホニウムあるいはトリアリルスルホニウムのヘキサフロロアンチモネートのようなスルホニウム化合物が、また米国特許第4, 173, 476号明細書には4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム化合物が、いずれもエポキシ樹脂のカチオン重合用光開始剤として開示されている。また、特開昭55-125104号公報および特開昭55-125105号公報には、カチオン重合用光開始剤としてのスルホニウム塩の実用的な製造方法が開示されて使用されている。

また、特開平7-61694号公報、特開平7-25922号公報および特開平7-10914号公報には、光カチオン重合開始剤として、4'位にカルボニル基を有するジフェニルスルフィド構造を持ったスルホニウム塩が開示されている。

ここで、光学的立体造形について見ると、光学的立体造形とは、特開昭60-247515号公報に記載されている様に、光硬化性を有する各種樹脂を容器に入れ、上方からアルゴンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、半導体レーザ等のビームを該樹脂の任意の部位に照射し、照射を連続的に行うことによって、樹脂の上記ビーム照射部位を硬化させ、これにより目的とする平面を創生して硬化層を形成する。続いて、該硬化層上に前述の光硬化性を有する樹脂をさらに1層分供給して、これを上記と同様にして硬化させ、前述の硬化層と連続した硬化層を

得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって目的とする三次元の立体物を得る方法である。

従来、上記光学的立体造形に用いられていた樹脂としては、まずラジカル重合性樹脂組成物があり、例えば特開平 2-228312 号公報や特開平 5-279436 号公報には、(メタ)アクリル樹脂を中心とした立体造形用樹脂組成物が開示されている。また、特開平 2-145616 号公報には、変形の低減を目的として、液状樹脂と見かけ上比重差が 0.2 未満である微小粒子を含む光学的立体造形用樹脂が開示されている。さらに、造形物の精度向上のために特開平 3-15520 号公報には、エチレン系不飽和モノマー、光開始剤及び不溶性潜在放射線偏光物質からなる組成物の報告がなされており、また特開平 3-41126 号公報には、エチレン系不飽和モノマー、光開始剤及び可溶性潜在放射線偏光物質からなる組成物の報告がなされている。さらにまた、特開平 4-85314 号公報には、シリコンウレタンアクリレート、多官能エチレン性不飽和結合を有する化合物及び重合開始剤を含む樹脂組成物が開示されている。

また、上述のラジカル重合性樹脂組成物以外の光学的立体造形用樹脂としては、カチオン重合性樹脂組成物が知られている。例えば、特開平 1-213304 号公報には、エネルギー線硬化型カチオン重合性有機化合物とエネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする発明が記載されている。また、特開平 2-28261 号公報にはエネルギー線硬化型カチオン重合性有機化合物に一部エネルギー線硬化型ラジカル重合性有機化合物を配合した低収縮率、高解像度の樹脂が開示されている。さらに、特開平 2-80423 号公報には、エポキシ樹脂にビニルエーテル樹脂と、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と、ラジカル硬化性樹脂と、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤とを配合した樹脂組成物が開示されている。さらにまた、特開平 2-75618 号公報には、エネルギー線硬化性カチオン重合性有機化合物、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、エネルギー線硬化性ラジカル重合性有機化合物、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤及び水酸基含有ポリエステルを含有することを特徴とする光学的造形用樹脂組成物が開示されている。

さらに、特開平 9-87311 号公報と特開平 9-278935 号公報や特開

平10-168107号公報には、4'位にベンゾイル基を有するジフェニルスルフィド構造を持ったスルホニウム塩を光開始剤に用いた光造形用樹脂が開示されている。

しかしながら、上記米国特許第4,058,401号明細書に開示される化合物は、光源として一般的に使用される水銀ランプの短波長部には感光するもののエポキシ樹脂などと混合して使用する場合には樹脂自身による光の吸収のため、開始剤の活性化に必要な紫外線が遮断され、満足な光硬化性能を得ることが困難であった。

この課題の解決手段として米国特許第4,173,476号明細書、特開昭55-125104号公報、特開昭55-125105号公報には、吸収する波長を長波長まで延長したスルホニウム塩が開示され、使用されているが、その硬化性は未だ十分とはいえない。

また、特開平7-61694号公報、特開平7-25922号公報および特開平7-10914号公報には、光カチオン重合開始剤として、4'位にカルボニル基を有するジフェニルスルフィド構造を持ったスルホニウム塩が開示されており、これを用いた組成物は保存安定性、ビニルエーテルとの相溶性および硬化性が良好で、硬化物の臭気が少ないことが報告されているが、その硬化性は十分とはいえない。

一方、ラジカル重合性樹脂やそれを主成分とした光学的立体造形用樹脂組成物は、ラジカル重合を用いているため、何れの樹脂（組成物）を用いた場合でも酸素による硬化阻害が起こり、硬化時の硬化率が低くなってしまうことから、造形時に必ず硬化に関与する光または熱を与える「後硬化処理」をする必要があり、この後硬化処理に際して造形物に変形しやすい欠点を有していた。またこれらの樹脂は硬化時の収縮も大きく、所望の寸法の造形物を得ることが困難であった。

また、上記特開平1-213304号公報、特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報記載のようなカチオン硬化型光学的立体造形用樹脂は、酸素による硬化阻害が起こらず、樹脂中の活性子により光遮断後も硬化が進行することから、後硬化処理が不要であり、変形が少ないという優れた特徴を有し、また硬化時の収縮も小さく、所望の寸法の造形物を得ることが容易である

が、機械物性が十分ではなく、また照射エネルギーに対して感度が十分ではない欠点があった。

さらに、上記特開平 9-87311 号公報、特開平 9-278935 号公報や特開平 10-168107 号公報に記載の発明もまだ照射エネルギーに対して感度が十分とはいえない。

そこで本発明の目的は、光源からの光を効率的に吸収し、迅速で良質な硬化物を与える良好な光重合開始剤として有用な新規化合物、これからなる光酸発生剤およびこれを含有する光重合性組成物を提供することにある。

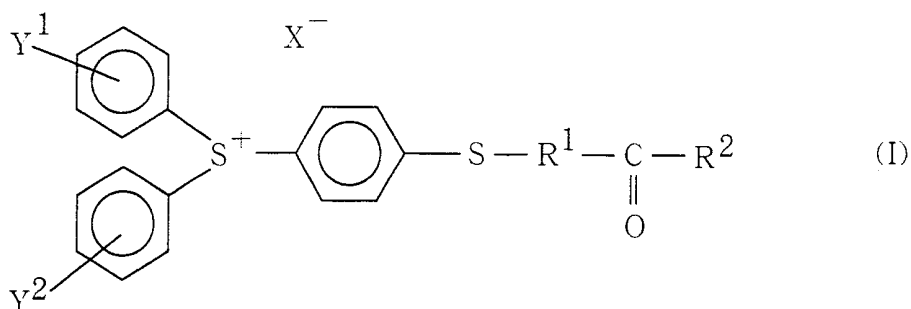
また、本発明の他の目的は、上述の従来技術の欠点を解消し、酸素による硬化阻害が起こらず、硬化時の精度が良く、容易に所望の寸法の造形物を得ることができ、しかも照射エネルギーに対して高感度で、硬化深度が十分である、光学的立体造形用樹脂組成物およびこれを用いた光学的立体造形方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者は上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記一般式 (I) で表される新規な芳香族スルホニウム化合物を合成するにいたり、またこの化合物が各種樹脂に対して相溶性が良好であり、また効率良く長波長部の光を吸収し活性化されることを見出し、さらにこれを含有する光重合性組成物は迅速に硬化し良質な硬化物物性を与え、またこれを含有するフォトレジストが高感度、高解像度を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

また、カチオン重合性有機物質と、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として下記一般式 (I) の芳香族スルホニウム塩化合物を含有する光学的立体造形用樹脂組成物を使用し、照射エネルギーとして特定条件の光を使用して光造形を行ったところ、酸素による硬化阻害が起こらず、硬化時の精度が良く容易に所望の寸法の造形物を得ることができ、しかも照射エネルギーに対して高感度であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の芳香族スルホニウム化合物は、下記一般式 (I) 、



(式中、 R^1 は、その水素原子の1つまたはそれ以上がハロゲン原子、あるいはアルキル基により置換されたp-フェニレン基であり、 R^2 は、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、 Y^1 および Y^2 は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、 X は1価のアニオンになりうる原子団)で表されることを特徴とするものである。

また本発明は、前記芳香族スルホニウム化合物からなることを特徴とする光酸発生剤である。

更に本発明は、前記光酸発生剤を含有することを特徴とする光重合性組成物である。

更に本発明は、

- (1) カチオン重合性有機物質と
- (2) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として前記酸発生剤を含有する光学的立体造形用樹脂組成物である。

更にまた、本発明は、上記光学的立体造形用樹脂組成物の任意の表面に、250～400nmの波長間の光の総合計エネルギー量に対して345～360nmの波長間の光の合計エネルギー量が70%以上である光を照射し、該樹脂組成物の光照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、該硬化層上に前述の光学的立体造形用樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させ前述の硬化層と連続した硬化物を得る積層操作を行ない、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得ることを特徴とするものである。

必須の構成成分として更に(3)ラジカル重合性有機物質と、(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤とを含めることができる。

また、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物においては、任意の成分として1分子中に2個以上の水酸基を含有する有機化合物を含めることができる。

図面の簡単な説明

第1図は光学的立体造形システムにおいて、未硬化樹脂層を形成する工程を示す説明図である。

第2図は光学的立体造形システムにおいて、第1硬化層を得る工程を示す説明図である。

第3図は光学的立体造形システムにおいて、第1硬化層上にさらに未硬化樹脂を形成する工程を示す説明図である。

第4図は光学的立体造形システムにおいて、第2硬化層を得る工程を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を具体的に説明する。

前記一般式(I)で表される化合物において、 R^1 はその水素原子の1つまたはそれ以上がハロゲン原子、あるいはアルキル基により置換されたp-フェニレン基である。例えば、水素原子の1つまたはそれ以上がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、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、ターシャリブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ターシャリペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等により置換されたp-フェニレン基が挙げられる。これら置換基の数は1から4の範囲であり、また場所は特に限定されない。

R^2 は酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示す。例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、ハロゲン化フェニル基、フェノキシ基、ヒドロキシフェニル基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

前記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、ターシャリブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ターシャリペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等が挙げられる。また、これらの基の1つ以上の水素原子がフェニル基、アシル基で置換されていてもよい。

前記ハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の1つ以上の水素原子をハロゲン原子で置換したものが挙げられる。

前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、ミリスチルオキシ基、パルミチルオキシ基、ステアリルオキシ基等が挙げられる。

ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基においては炭素数1～12のものが好ましい。

また、前記炭化水素基がフェニル基を有するものにあつては、フェニル基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、水酸基、エステル基（アルコキシカルボニル基）、アシル基等で置換されていてもよく、これらの置換基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子、水酸基などで置換されていてもよい。これらのアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、水酸基、エステル基（アルコキシカルボニル基）、アシル基等は前述の基であってもよい。

次に、前記一般式(I)で表される化合物において Y^1 、 Y^2 は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよいアルキル基を示す。酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよいアルキル基にあつては、前記で R^2 の項で前述した基であつてよく、その他にポリオキシアルキレン基であつてよい。 Y^1 、 Y^2 の位置は特に限定されない。

前記一般式 (I) において X は 1 価のアニオンになりうる原子団である。これらの中でも X⁻としては、SbF₆⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、SbCl₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃SO₃⁻、FSO₃⁻、F₂PO₂⁻、p-トルエンスルフォネート、カンファースルフォネート、ノナフロブタンスルフォネート、アダマンタンカルボキシレート、テトラアリールボレート等が合成上特に好ましい。

テトラアリールボレートの具体例としては、例えば、テトラフェニルボレート、及びこれのフェニル基上の少なくとも 1 つの水素原子がアルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基で置換された化合物等を挙げることができ、好ましいものとしてはテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (4-フルオロフェニル) ボレート、テトラフェニルボレート等を挙げることができる。

本発明における前記一般式 (I) で表されるスルホニウム塩として好ましいものは、

4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-メチルフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4- (β-ヒドロキシエトキシ) フェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4- (2-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4- (3-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

- 4- (2-フロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2, 3, 5, 6-テトラメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2, 6-ジクロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2, 6-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2, 3-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (3-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2-フロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2, 3, 5, 6-テトラメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2, 6-ジクロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2, 6-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2, 3-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロアンチモネート
- 4- (2-クロロ-4-アセチルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウ

ムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-メチルベンゾイル)フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-フロロベンゾイル)フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-ドデカノイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-アセチルフェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-メチルベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-フロロベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-ドデカノイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-アセチルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-メチルベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-フロロベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

4-(2-クロロ-4-ドデカノイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフロロホスフェート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムテトラフロロボレート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムパークロレート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムトリフロロメタンスルホネート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロホスフェート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムテトラフロロボレート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムパークロレート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムトリフロロメタンスルホネート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムp-トルエンスルフォネート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムカンファースルフォネート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フロロフェニル) スルホニウムノナフロロブタンスルフォネート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフロロホスフェート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムテトラフロロボレート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムパークロレート
- 4- (2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフ

フェニル) スルホニウムトリフロロメタンスルホネート
などが挙げられる。

上記の化合物は、例えば硫酸中で置換されたジフェニルスルフィドとジフェニル
スルホキシドの脱水縮合によってスルホニウム塩を調製し、その後塩交換する
ことによって得られる。

本発明の光酸発生剤は、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などの活性エ
ネルギー線の照射によりルイス酸を放出する特性を有し、カチオン重合性有機物
質に作用して重合を開始することができる。従って、本発明の光酸発生剤は、カ
チオン性光重合開始剤として有用である。

本発明の光酸発生剤は、前記一般式 (I) で表される化合物中にアシル基を導
入した効果により、従来の芳香族スルホニウム塩と比較して、吸収波長領域が長
波長部にシフトし、一般に使用される光源のなかでも、高圧水銀灯の最も強い発
光波長である 365 nm の光を効率よく吸収する。その結果、本発明の芳香族ス
ルホニウム化合物を配合したカチオン重合性組成物やフォトレジストは従来の芳
香族スルホニウム化合物を配合したカチオン重合組成物やフォトレジストに比較
してその感度が大幅に向上する。また本発明の芳香族スルホニウム化合物はアシ
ル基のカルボニル基と、スルフィド構造のイオウ原子に挟まれたフェニレン基上
に置換基を導入したことによって反応性が向上している。

本発明の光重合性組成物の成分である (1) カチオン重合性有機物質とは、光
照射により活性化したカチオン性重合開始剤により高分子化または、架橋反応を
起こす化合物をいう。

例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、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、スピロオルトエステル化合物、ビニル
化合物などであり、これらの 1 種または 2 種以上使用することができる。中でも
入手するのが容易であり、取り扱いに便利なエポキシ化合物が適している。該エ
ポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族
エポキシ化合物などが適している。

前記脂環族エポキシ樹脂の具体例としては、少なくとも 1 個の脂環族環を有す
る多価アルコールのポリグリシジルエーテルまたはシクロヘキセンやシクロペン

テン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。たとえば、水素添加ビスフェノールA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サンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、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、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、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)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

前記脂環族エポキシ樹脂として好適に使用できる市販品としてはUVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200（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、セロキサイド2000、セロキサイド3000、サイクロマーA200、サイクロマーM100、サイクロマーM101、エポリッドGT-301、エポリッドGT-302、エポリッド401、エポリッド403、ETHB、エポリッドHD300（以上、ダイセル化学工業（株）製）、KRM-2110、KRM-2199（以上、旭電化工業（株）製）などを挙げる事ができる。

前記脂環族エポキシ樹脂の中でも、シクロヘキセンオキシド構造を有するエポキシ樹脂は硬化性（硬化速度）の点で好ましい。

前記芳香族エポキシ樹脂の具体例としては、少なくとも1個の芳香族環を有する多価フェノールまたは、そのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、またはこれらに更にアルキレンオキサイドを付加した化合物のグリシジルエーテルやエポキシノボラック樹脂などが挙げられる。

また前記脂肪族エポキシ樹脂の具体例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物として、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、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキサイドを付加することによっ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、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

前記芳香族及び脂肪族エポキシ樹脂として好適に使用できる市販品としてはエピコート801、エピコート828（以上、油化シェルエポキシ社製）、PY-306、0163、DY-022（以上、チバガイギー社製）、KRM-

2720、EP-4100、EP-4000、EP-4080、EP-4900、ED-505、ED-506（以上、旭電化工業（株）製）、エポライトM-1230、エポライトEHDG-L、エポライト40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト400P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト80MF、エポライト100MF、エポライト4000、エポライト3002、エポライトFR-1500（以上、共栄社化学（株）製）、サントートST0000、YD-716、YH-300、PG-202、PG-207、YD-172、YDPN638（以上、東都化成（株）製）などを挙げる事ができる。

前記オキセタン化合物の具体例としては、例えば以下の化合物を挙げる事ができる。3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメ

チル) エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、3, 3'-((1, 3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、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、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、1, 4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1, 6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジトリメチロールプロパントテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、

ルメチル) エーテル、E O変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、P O変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、E O変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、P O変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、E O変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテルなどを例示することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これら、オキセタン化合物は特に可撓性を必要とする場合に使用すると効果的であり好ましい。

本発明の光造形用樹脂組成物に使用する(1)カチオン重合性有機物質としては、上記の光重合性組成物の成分としてのカチオン重合性有機物質を同様に使用することができる。

また、光造形用樹脂組成物としては、上記のエポキシ化合物の中では分子中にシクロヘキセンオキシド構造を有するエポキシ化合物を、カチオン重合性有機物質全量に対して30重量%以上用いるのが硬化性(硬化速度)、造形精度の点で特に好ましい。残りの70重量%未満のカチオン重合性有機物質成分は、その他のエポキシ樹脂や、以下に例示するエポキシ化合物以外のカチオン重合性有機物質であってよい。なお、エポキシ化合物以外のカチオン重合性有機物質と上記シクロヘキセンオキシド化合物の混合物も好ましい。

本発明で用いることができる(1)カチオン重合性有機物質のエポキシ化合物以外の具体例としては、上記オキセタン化合物、テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフランなどのオキサラン化合物、トリオキサン、1,3-ジオキサラン、1,3,6-トリオキサシクロオクタンなどの環状アセタール化合物、 β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの環状ラクトン化合物、エチレンスルフィド、チオエピクロルヒドリンなどのチイラン化合物、1,3-プロピンスルフィド、3,3-ジメチルチエタンなどのチエタン化合物、テトラヒドロチオフェン誘導体などの環状チオエーテル化合物、エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、2-クロロ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、トリエチレングリコールジビニル

エーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、プロピレングリコールのプロペニルエーテルなどのビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンの反応によって得られるスピロオルトエステル化合物、スチレン、ビニルシクロヘキセン、イソブチレン、ポリブタジエンなどのエチレン性不飽和化合物および上記誘導体などが挙げられる。

また、光造形用樹脂組成物として、特に可撓性を必要とする場合は、(1) カチオン重合性有機物質として上記オキセタン化合物を、カチオン重合性有機物質全量に対して30重量%以上用いるのが好ましい。その他の70重量%未満のカチオン重合性有機物質の成分は、エポキシ樹脂等、オキセタン化合物以外の上記カチオン重合性有機物質であってよい。

なお本発明においては、(1) カチオン重合性有機物質として、上述したカチオン性有機化合物のうち1種または2種以上を配合して使用することができる。

本発明の光酸発生剤を光重合開始剤として使用する場合の量は、通常用いられている範囲で制限なく使用できるが、カチオン重合性有機物質100重量部に対して0.05~10重量部の割合で用いることが好ましい。但し、カチオン重合性有機物質の性質、光の照射強度、硬化に要する時間、硬化物の物性、コストなどの要因により、配合量を上述の範囲より増減させて用いることも可能である。

本発明の光重合性組成物には必要に応じてアクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などラジカル重合性の光重合組成物を混合して用いることもできる。

本発明の光重合性組成物には必要に応じて、あるいは所望により、アントラセン誘導体、ピレン誘導体などの光増感剤、熱感応カチオン重合開始剤、充填剤、希釈剤、溶剤、顔料、可撓性付与剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、安定剤、難燃剤、酸化防止剤などの添加剤を加えることができる。

本発明の光重合性組成物は広範囲の応用分野に有用であり、例えば平版、凸版用印刷板の作成、プリント基板やIC、LSI作成のためのフォトレジスト、レリーフ像や画像複製等の画像形成、光硬化性のインキ、塗料、接着剤などに用いることができる。

また、光造形用樹脂として用いる場合、以上のような(2) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤は、(1) カチオン重合性有機物質に対して、好ましくは

0.05～10重量%、より好ましくは0.1～10重量%配合されるのがよい。この範囲を上回ると十分な強度を有する硬化物が得られず、下回ると樹脂が十分硬化しない場合がある。

本発明に使用する(3)ラジカル重合性有機物質とは、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下、エネルギー線照射により高分子化または架橋反応するラジカル重合性有機物質で、好ましくは1分子中に少なくとも1個以上の不飽和二重結合を有する化合物である。

かかる化合物としては、例えばアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アリルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物、スチレン系化合物等が挙げられる。

かかるラジカル重合性有機物質の中でも(メタ)アクリル基を有する化合物は、合成、入手が容易であり、取り扱いが容易であり好ましい。例えばエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

ここで、エポキシ(メタ)アクリレートとは、例えば、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などと、(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるアクリレートである。これらのエポキシ(メタ)アクリレートのうち、特に好ましいものは、芳香族エポキシ樹脂の(メタ)アクリレートであり、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレートである。例えば、ビスフェノールA、またはそのアルキレンオキサイド付加体をエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレート、エポキシノボラック樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られる(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ウレタン(メタ)アクリレートとして好ましいものは、1種または2種以上の水酸基含有ポリエステルや水酸基含有ポリエーテルに水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる(メタ)アクリレート

や、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる（メタ）アクリレート等である。

ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の脂肪族多価アルコールと、1種または2種以上の多塩基酸との反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、例えば1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。

水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが挙げられる。

水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。

かかる水酸基含有（メタ）アクリル酸のうち、脂肪族二価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルは特に好ましく、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

イソシアネート類としては、分子中に1個以上のイソシアネート基を持つ化合物が好ましく、トリレンジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの2価のイソシアネート化合物が特に好ましい。

ポリエステル（メタ）アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエ

ステルと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるポリエステル（メタ）アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の脂肪族多価アルコールと、1種または2種以上の1塩基酸、多塩基酸、及びフェノール類とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。1塩基酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、ブチルカルボン酸、安息香酸等が挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸等が挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、p-ノニルフェノール、ビスフェノールA等が挙げられる。ポリエーテル（メタ）アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエーテルと、メタ（アクリル）酸とを反応させて得られるポリエーテル（メタ）アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。

アルコール類の（メタ）アクリル酸エステルとして好ましいものは、分子中に少なくとも1個の水酸基を持つ芳香族または脂肪族アルコール、及びそのアルキレンオキサイド付加体と（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる（メタ）アクリレートであり、例えば、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）

アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、 ε -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの（メタ）アクリレートのうち、多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類が特に好ましい。

これらラジカル重合性有機物質の市販品としては、単官能の例として、アロニックスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD TC-110S、R-564、R-128H（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F（以上、大阪有機化学工業（株）製）などを挙げるができる。

また、多官能の例として、SA1002（以上、三菱化学（株）製）、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700（以上、大阪有機化学工業（株）製）、カヤラッドR-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMP TA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、

M-6400（以上、東亜合成（株）製）、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A（以上、共栄社化学（株）製）、ニューフロンティアBPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345（以上、第一工業製薬（株）製）、ASF-400（以上、新日鉄化学（株）製）、リポキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060（以上、昭和高分子（株）製）、NKエステルA-BPE-4（以上、新中村化学工業（株）製）などを挙げることができる。

これらのラジカル重合性有機物質は1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて、配合して使用することができる。

ラジカル重合性有機物質のうち50重量%以上が、分子中に（メタ）アクリル基を有する化合物であることが好ましい。

本発明におけるラジカル重合性有機物質の配合は、カチオン重合性有機物質100重量部に対して200重量部以下であることが好ましく、10～100重量部であることが特に好ましい。

本発明に使用する（4）エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は、エネルギー線照射を受けることによってラジカル重合を開始させることが可能となる化合物であればよく、例えば、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、チオキサントン系化合物などのケトン系化合物を好ましいものとして例示することができる。

アセトフェノン系化合物としては例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-

ブタノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等が挙げられる。

ベンジル系化合物としては、ベンジル、アニシル等が挙げられる。

ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

その他のエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフェインオキシライド、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)]チタニウムなどが挙げられる。

これらのエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

以上のような(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は、(3)ラジカル重合性有機物質に対して化学量論的必要量を使用すればよいが、好ましくは(3)ラジカル重合性有機物質に対して0.05~10重量%、さらに好ましくは0.1~10重量%配合するのがよい。この範囲を上回ると十分な強度を有する硬化物が得られず、下回ると樹脂が十分硬化しない場合がある。

これら(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤と(3)ラジカル重合性有機物質とを配合した本発明の樹脂組成物は、これらを配合しない場合に比べて、光学的立体造形を行った際の硬化速度が更に上昇し、光学的立体造形用樹脂組成物として好ましいものとなる。

本発明に使用する光学的立体造形用樹脂組成物には任意の成分として(5)1分子中に2個以上の水酸基を有する有機化合物、(6)熱可塑性高分子化合物な

どを配合することができる。

上記(5) 1分子中に2個以上の水酸基を含有する有機化合物としては、多価アルコール、水酸基含有ポリエーテル、水酸基含有ポリエステル、多価フェノールなどが好ましい。

多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、4, 8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2, 6}]デカン等が挙げられる。

水酸基含有ポリエーテルとは、1種または2種以上の多価アルコールまたは多価フェノールに1種または2種以上のアルキレンオキシドを付加して得られる化合物である。これに用いられる多価アルコール、多価フェノールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。またアルキレンオキシドの例としては、プロピレンオキシド、エチレンオキシドなどが挙げられる。

水酸基含有ポリエステルとしては、1種または2種以上の多価アルコール及び／又は多価フェノールと1種または2種以上の1塩基酸、多塩基酸などとのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステル、および1種または2種以上のラクトン類と、1種または2種以上の多価アルコールとのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルが挙げられる。多価アルコール、多価フェノールの例としては、前述のものと同様のものが挙げられる。1塩基酸としては、例えばギ酸、酢酸、ブチルカルボン酸、安息香酸などが挙げられる。多塩基酸としては、例えばアジピン酸、テレフタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。ラクトン類としては、 β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。多価フェノールとは、芳香環に直接結合した水酸基を1分子中に2個

以上含有する化合物である。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などが挙げられる。

これらの(5) 1分子中に2個以上の水酸基を含有する有機化合物は、単独あるいは2種以上の物を所望の性能に応じて使用することができる。

この、(5) 1分子中に2個以上の水酸基を含有する有機化合物の好ましい配合量は、樹脂組成物中の(1) カチオン重合性有機物質100重量部に対して1～50重量部である。

上記(6) 熱可塑性高分子化合物としては、室温において液体または固体であり、室温において樹脂組成物と均一に混和する高分子化合物である。

かかる熱可塑性高分子化合物の代表的なものとしては、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリカーボナート、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブテン、スチレンブタジエンブロックコポリマー水添物などが挙げられる。

また、これらの熱可塑性高分子化合物に水酸基、カルボキシル基、ビニル基、エポキシ基などの官能基が導入されたものを用いることもできる。

かかる熱可塑性高分子化合物について本発明に対して望ましい数平均分子量は1000～50000であり、さらに好ましい数平均分子量は5000～100000である。この範囲外であっても使用できないわけではないが、あまり低分子量であると強度を改善するという効果が十分得られず、あまり高分子量であっては樹脂組成物の粘度が高くなり、光学的立体造形用樹脂組成物として好ましいものとは言えなくなる。

また、かかる熱可塑性高分子化合物の配合量は、組成物全体を基準にして5～50重量%、好ましくは5～30重量%がよい。これより少ないと、熱可塑性高分子化合物を添加しない場合と有意な差がなく、逆にこれより多いと樹脂組成物の粘度が高くなり、光学的立体造形用樹脂組成物として好ましいものとは言えなくなる。

熱可塑性高分子化合物を配合した本発明の樹脂組成物は、これらを配合しない場合に比べて、光学的立体造形を行った際の硬化物の機械物性が更に上昇し、光

学的立体造形用樹脂組成物として好ましいものとなる。

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物には、必須ではないが必要に応じて光増感剤などを配合することができる。例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体等の光増感剤を併用することにより、これらを配合しない場合に比べて光造形を行った際の硬化速度がさらに向上し、樹脂組成物として好ましいものになる。

また、本発明の硬化を損なわない限り、必要に応じて熱感応性カチオン重合開始剤、無機フィラー、有機フィラー、顔料、染料などの着色剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤等の各種樹脂添加物等を添加することができる。上記熱感応性カチオン重合開始剤としては、例えば特開昭57-49613号、特開昭58-37004号公報記載の脂肪族オニウム塩類が挙げられる。

本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲で所望により、上記のような熱感応性カチオン重合開始剤、無機フィラー、有機フィラー、顔料、染料などの着色剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤等の各種樹脂添加物等を通常の使用の範囲で併用することができるが、造形物の歪みの点で、本発明の光造形用樹脂組成物の総量に対して150重量%以下とするのが好ましい。

本発明において上記光学的立体造形用樹脂組成物に照射する光は、紫外のレーザー光であることが好ましく、具体的にはHe-Cdレーザー、Arイオンレーザー、Nd発振の固体レーザーに非線形結晶を組み合わせることで1/3の波長にしたもの等が挙げられる。また、250～400nmの波長間の光の総合計エネルギー量に対して345～360nmの波長間の光の合計エネルギー量が70%以上であることがさらに好ましい。

この場合、250nm未満、或いは400nmを超える波長の光は上記光学的立体造形用樹脂組成物の硬化、即ち(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の活性化に関与しないので不要であるが、所望により併用しても差し支えない。

従って、上記光学的立体造形用樹脂組成物の硬化、即ち(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の活性化には250～400nmの波長間の光の総合計

エネルギー量が、その必要量以上あればよい。

250～400nmの波長間の光の総合計エネルギー量に対して345～360nmの波長間の光の合計エネルギー量が70%以上でないと、光が十分に吸収されず、所望とする硬化深度が大きくなり、非設計部位を硬化させる、所謂余剰硬化部が大きくなってしまう。

250～400nmの波長間の光の総合計エネルギー量に対して345～360nmの波長間の光の合計エネルギー量が70%以上である光は、具体的には例えば、Nd発振固体レーザー（例えばNd-YVO₄レーザー、Nd-YAGレーザー等）に非線形結晶を組み合わせることで1/3の波長（355nm）に変換した光（レーザー光）や、アルゴンイオンレーザー（333nm、351nm、364nmの波長の光からなる）光をフィルター処理などして351nmリッチにした光等として得ることができる。

本発明の光学的立体造形方法を行なうには、まず上記光学的立体造形用樹脂組成物の必須構成成分、必要に応じて任意の成分、その他の材料から上記光学的立体造形用樹脂組成物を得る。

この工程は周知の工程によるのがよいが、例えば、これらの材料を十分混合する。具体的な混合方法としては、例えば、プロペラの回転に伴う攪拌力を利用する攪拌法やロール練り混込み法などが挙げられる。上記（１）～（４）の好ましい配合比、また必要に応じて配合される添加剤の種類及びその配合比は、上述した本発明の光学的立体造形用樹脂組成物と同じ範囲または種類を使用することができる。このようにして得られた光学的立体造形用樹脂組成物は概ね常温で液状である。

次に、上記樹脂組成物の任意の表面に、エネルギー線を照射し、該樹脂組成物のエネルギー線照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、該硬化層上に前述のエネルギー線硬化性樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させて前述の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得る。

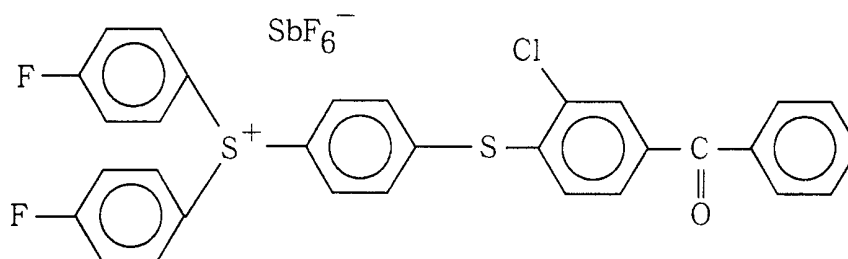
さらに図を参照して具体的に説明すると、図1に示すように、NCテーブル2を樹脂5中に位置させ、テーブル2上に所望ピッチに相当する深度の未硬化樹脂

層を形成する。次にCADデータを元に制御部1からの信号に従って光学系3を制御してレーザー4からのレーザー光線6を未硬化樹脂表面に走査照射して第1硬化層7を得る(図2参照)。次に制御部1からの信号に従ってNCテーブル2を降下させ、第1硬化層7上にさらに所望ピッチに相当する深度の未硬化樹脂層を形成する(図3参照)。同様にレーザー光線6を走査照射して第2硬化層8を得る(図4参照)。以下同様にして積層する。

以下に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

合成例－1

4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート(化合物I:下記構造)の合成



以下の3段階の手順にて合成した。

(1) 3,4-ジクロロベンゾフェノンの合成

500 mLの三口フラスコに塩化アルミニウム93.3 g、1,2-ジクロロベンゼン147 gを仕込んだ。ここへ塩化ベンゾイル70.3 gを加え、120℃で12時間反応を行った。次いで5000 mLのビーカー中へ氷1000 gを入れておき、この中に反応物を注ぎ入れた。さらにここにトルエンを1000 gを加えた。トルエン層を1000 gの水で3回洗浄した。トルエン層を減圧濃縮することにより、3,4-ジクロロベンゾフェノンが87 g(収率69%)得られた。

(2) 3-クロロ-4-フェニルチオベンゾフェノンの合成

500 mLの三口フラスコにジメチルホルムアミド150 g、ベンゼンチオール27.5 g、水酸化ナトリウム20.0 gを入れ、100℃に加熱した。攪拌

しながら3、4-ジクロロベンゾフェノン62.8 gを4回に分けて仕込み3時間攪拌を続けた。冷却後、トルエン500 gを添加し、トルエン層を500 gの水で5回洗浄した。トルエン層を減圧濃縮することにより、3-クロロ-4-フェニルチオ-ベンゾフェノンが76 g (収率94%) 得られた。

(3) 4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

1000 mLの三口フラスコに硫酸を300 g仕込み、攪拌しながら4, 4'-ジフルオロジフェニルスルフィド47.7 g仕込んだ。4, 4'-ジフルオロジフェニルスルフィドが完全に溶解するのを確認した後、3-クロロ-4-フェニルチオ-ベンゾフェノン65.0 gを5回に分けて添加した。

添加と同時に反応物は暗褐色となった。そのまま室温で24時間攪拌を続けた。次いで3000 mLのビーカーに氷500 gとメタノール500 gを混合しておき、ここに反応液を投入し、さらにトルエン300 gを加えた。下層を取り出し、40%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後に酢酸エチル1500 gを加え攪拌した。

ここに K Sb F_6 66 gを添加し、2時間攪拌した。酢酸エチル層を水1000 gで2回洗浄後、減圧濃縮することによって4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフロロアンチモネート139 g (収率89%) が白色粉末として得られた。

生成物の分析結果を以下に示す。

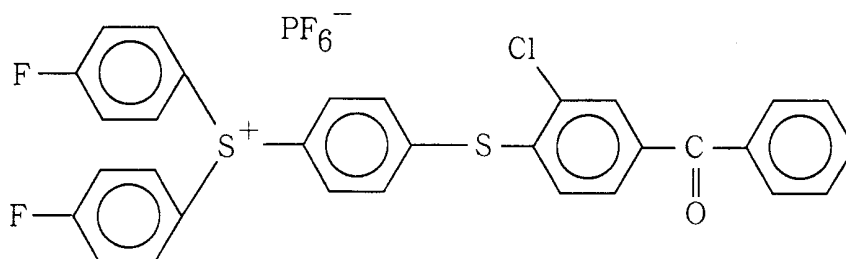
赤外吸収スペクトル (ケトン) $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1760 cm^{-1}

元素分析	計算値	分析値
C	47.7%	48.5%
H	2.6%	3.2%
S	8.2%	8.5%
Sb	15.6%	13.8%
Cl	4.5%	6.5%

その他、 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ により構造を同定した。

合成例-2

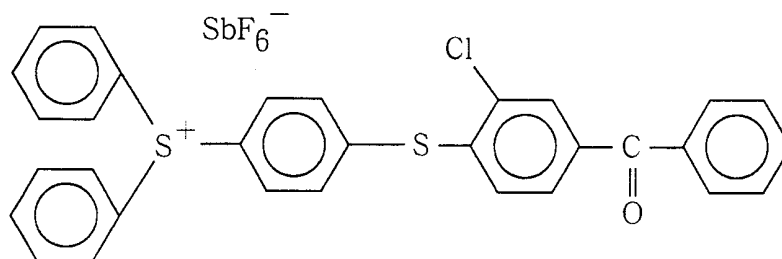
4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート(化合物II:下記構造)の合成



合成例-1で KSbF_6 に代えて KPF_6 を使用することにより白色粉末として得られた。同定は赤外吸収スペクトル、元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ によって行った。

合成例-3

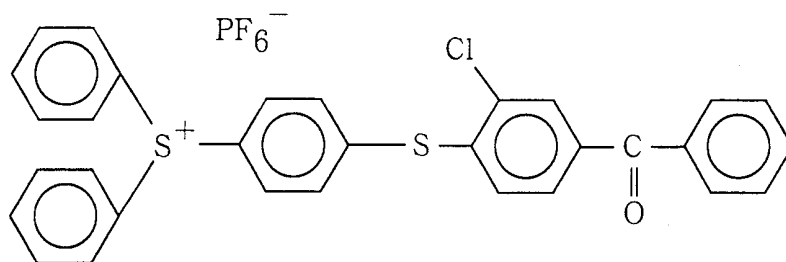
4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(化合物III:下記構造)の合成



合成例-1で4,4'-ジフルオロジフェニルスルフィドに代えてジフェニルスルフィドを使用することにより白色粉末として得られた。同定は赤外吸収スペクトル、元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ によって行った。

合成例-4

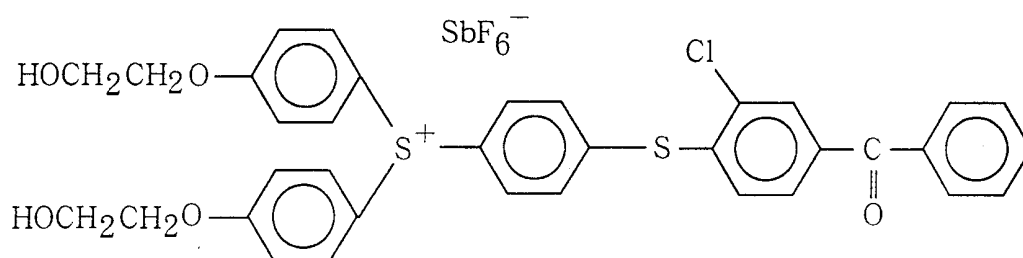
4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート(化合物IV:下記構造)の合成



合成例－３で K Sb F_6 に代えて K P F_6 を使用することにより白色粉末として得られた。同定は赤外吸収スペクトル、元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ によって行った。

合成例－５

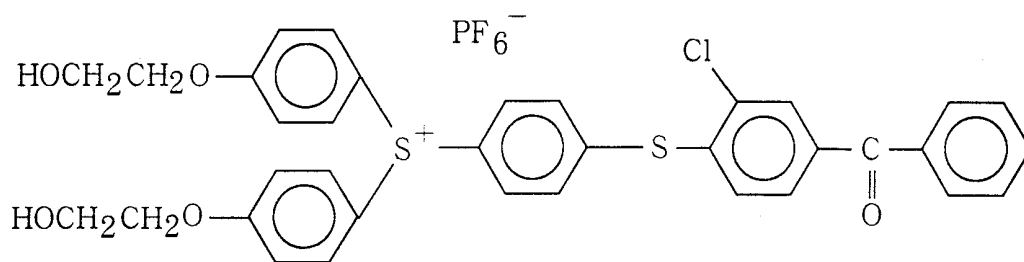
４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（４－ヒドロキシエトキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（化合物Ⅴ：下記構造）の合成



合成例－１で４，４’－ジフルオロジフェニルスルフィドに代えて４，４’－ビスヒドロキシエトキシフェニルスルフィドを使用することにより白色粉末として得られた。同定は赤外吸収スペクトル、元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ によって行った。

合成例－６

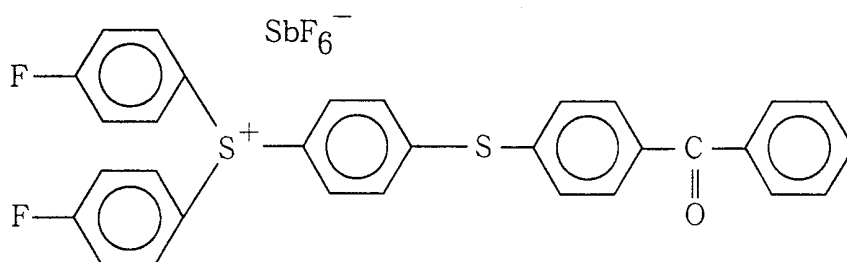
４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（４－ヒドロキシエトキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート（化合物Ⅵ：下記構造）の合成



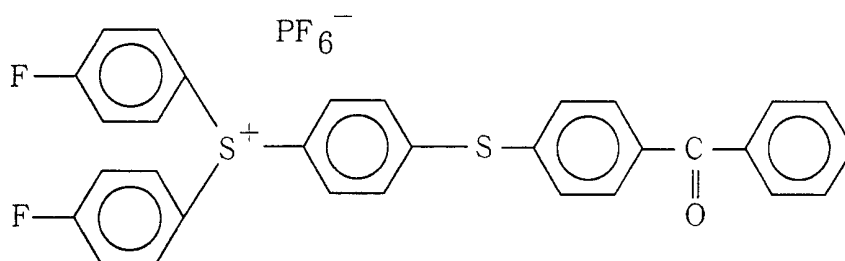
合成例－５でK S b F₆に代えてK P F₆を使用することにより白色粉末として得られた。同定は赤外吸収スペクトル、元素分析、¹H-NMR、¹³C-NMRによって行った。

なお、以下の実施例では、比較のために以下の化合物についても評価を行った。

化合物（V I I）



化合物（V I I I）



実施例－１

分光照射試験

上記芳香族スルホニウム塩構造を有する化合物からなる光酸発生剤を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１００ｇに対して、下記表１に示す量で添加して光重合性樹脂組成物を得

た。これをバーコーター（No. 6）を用いてガラス版上に約10ミクロンの厚さに塗布して、日本分光株式会社製の分光照射装置CT-25CPを用いて上記光重合性組成物の365nmにおける分光感度を測定した。

この分光照射装置は500W超高圧水銀ランプと回折格子を内蔵し、365nmの単色光を取り出すことができ、またその単色光を設定された時間露光できるシャッターで照射エネルギーを調節できる。シャッター出射口の直下には前記光重合性組成物を塗布したガラス板をセットできる移動ステージが設置され、シャッターと連動して移動し、13段階の異なるエネルギーを光重合性組成物に照射することができる。照射された光重合性組成物を塗布したガラス板はメタノールで現像した。365nmの光において硬化に必要な最小の硬化エネルギーをガラス板上に残った硬化膜段数と365nmの射出光量・シャッター開放時間より、求めた。得られた結果を表1に示す。

表1

化合物	添加量 (mmol)	感度 (必要硬化エネルギー) (365nm) (mJ/cm ²)
I	1.0	22
II	4.0	22
III	1.0	22
IV	4.0	22
V	1.0	22
VI	4.0	22
VII	1.0	39
VIII	4.0	39

表1の結果から明らかな如く、従来公知であったスルホニウム塩VII、VIIIIに比較して、本発明による新規なスルホニウム塩（I～VI）はいずれも、長波長である365nmの光に対して、感度が優れていることが判明した。

実施例-2

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 80 g、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 20 g を混合した物に、上記表 1 に記載の化合物 I ~ V I を光開始剤として同表 1 の添加量で添加し、良く攪拌して均一にした。これをアルミコート紙上に # 3 のバーコーターで塗布した。これに、ベルトコンベア付の光照射装置を使用して 80 W / cm の高圧水銀灯の光を照射した。ランプからベルトコンベアまでの距離は 10 cm、ベルトコンベアのラインスピードは 5 cm / 分とした。

硬化後 24 時間室温に放置後、MEK（メチルエチルケトン）を付けた綿棒で塗膜を擦った。何れの樹脂でも 200 往復しても塗膜は侵されず、硬化が十分進行し、耐溶剤性の良好であることが分かった。

実施例 - 3

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 80 g、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 20 g を混合した物に、上記表 1 に記載の化合物 I ~ V I を光開始剤として同表 1 の添加量で添加し、良く攪拌して均一にした。これを厚さ 50 マイクロメートルのポリエチレンテレフタレートフィルムに # 3 のバーコーターで塗布した。これに、ベルトコンベア付の光照射装置を使用して 80 W / cm の高圧水銀灯の光を照射した。ランプからベルトコンベアまでの距離は 10 cm、ベルトコンベアのラインスピードは 5 cm / 分とした。

硬化後 24 時間室温に放置後、鉛筆硬度試験機を用い、荷重 1 kg で鉛筆硬度を測定した。その結果、何れも 2 H の硬度であった。

次に、光造形用樹脂組成物並びに光造形法に関し、本発明の実施例と比較例を記載する。なお、本実施例、比較例では部は重量部を意味する。

本実施例、比較例で行った実験を説明する。

実験 1：造形精度（縦横方向）および造形性試験

樹脂組成物を可動 NC テーブル、光学系（レーザーを含む）、制御用コンピュータからなる光造形用実験システムに入れ、この樹脂組成物から CAD データを元に、0.1 mm ピッチで縦 100 mm、横 100 mm、高さ 10 mm の中実の箱を作成し、縦横の長さの CAD データからのずれを測定した。また、このときの造形性や得られたモデルの外観も観察した。

実験 2：感度測定実験

実験 1 と同様の実験システムを用い、文献（高速 3 次元成型の基礎、P a u l F. J a c o b s 編、著、日経 B P 出版センター（1993 年）、258 ページ）に記されている方法を用いて樹脂の感度測定を行った。

実験 3：造形精度試験（深さ方向の余剰硬化部の厚さ）

実験 1 と同様に、但し図 1 のような形状の試験片を作成した。この試験片で中央部は支えがない。中央部の硬化時には光が十分吸収されないと下層へ達して余剰硬化部を形成する。余剰硬化部は硬化性が悪く他の部分と比較して硬度が低いので、造形後中央部の凹部の厚さをノギスで測定し、次いでナイフで軽く削り余剰硬化部を取り除き再び厚さを測定し、この差から余剰部の厚さを求めた。

実験 4：機械強度測定

実験 1 と同様に、曲げ試験並びに衝撃試験用試験片を得た。得られた試験片を用い、J I S - 6 9 1 1 に従って曲げ強さ及びアイゾット衝撃強さ（ノッチ付）、引っ張伸びを測定した。

なお、実験に使用した材料は以下の通りである。

（1）カチオン重合性有機物質（「カチオン樹脂」と略記する）としては下記のカチオン樹脂 1～5 を用いた。

カチオン樹脂 1：3，4-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

カチオン樹脂 2：1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル

カチオン樹脂 3：ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート

カチオン樹脂 4：ビスフェノール A ジグリシジルエーテル

カチオン樹脂 5：1，4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン

（2）エネルギー線感受性カチオン重合開始剤（「カチオン開始剤」と略記する）としては下記のカチオン開始剤 1～5 を用いた。

カチオン開始剤 1：4-（2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート

カチオン開始剤 2：4-（2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ）フェニ

ルビス（４－フロロフェニル）スルホニウムヘキサフロロアンチモネート

カチオン開始剤３：４－（４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビスジフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート

カチオン開始剤４：４，４’－ビス（ジフェニルスルフォニオ）フェニルスルフィド－ビス－ヘキサフルオロアンチモネート

カチオン開始剤５：４，４’－ビス〔ビス（ β －ヒドロキシエトキシ）フェニル〕スルフォニオフェニルスルフィド－ビス－ヘキサフルオロアンチモネート

（３）ラジカル重合性有機物質（「ラジカル樹脂」と略記する）としては下記のラジカル樹脂１～３を用いた。

ラジカル樹脂１：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

ラジカル樹脂２：ビスフェノールＡエポキシ樹脂のアクリル化物

ラジカル樹脂３：トリメチロールプロパントリアクリレート

（４）エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤（「ラジカル開始剤」と略記する）としては下記のラジカル開始剤１～２を用いた。

ラジカル開始剤１：２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン

ラジカル開始剤２：１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン

実験に使用したレーザーは以下の３種類である。

Nd-YVO₄：Nd-YVO₄レーザーに非線形結晶を組み合わせで１／３の波長に変換したレーザー。波長３５５nm、パルス発振（スペクトラフィジックス社製、商品名：BLIO-355Q）

Ar-1：紫外線発振のArイオンレーザー。３３３、３５１、３６４nmの混合波（コヒーレント社製、商品名：INNOVA325。３５１nm波のエネルギー量割合は４４％）

Ar-2：紫外線発振のArイオンレーザー。３５１nmを主とし、３３３nmを少量含む混合波（コヒーレント社製、商品名：INNOVA325／0165-148-00。３５１nm波のエネルギー量割合は７６％）

実施例 1

表 2 に示した配合比で樹脂を充分混合して光学的立体造形用樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は淡黄色透明の液体である。得られた樹脂組成物を用い、表 2 に示したレーザーを用いて実験 1 ～ 4 を行った。得られた結果を下記の表 2 に示す。

同様に実施例 2 ～ 8、比較例 1 ～ 3 について行なった。得られた結果を下記の表 2 ～ 4 に示す。

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
カチオン樹脂 1	75	75	55	55	55	35
カチオン樹脂 2	25	25	15	15	15	20
カチオン樹脂 3	—	—	—	—	—	15
カチオン樹脂 4	—	—	—	—	—	20
カチオン開始剤 1	2	—	2	2	2	—
カチオン開始剤 2	—	2	—	—	—	2
カチオン開始剤 3	—	—	—	—	—	—
カチオン開始剤 4	—	—	—	—	—	—
カチオン開始剤 5	—	—	—	—	—	—
ラジカル樹脂 1	—	—	20	20	20	5
ラジカル樹脂 2	—	—	—	—	—	5
ラジカル樹脂 3	—	—	10	10	10	—
ラジカル開始剤 1	—	—	0.5	0.5	0.5	—
ラジカル開始剤 2	—	—	—	—	—	0.5
レーザーの種類	Ar-1	Ar-1	Ar-1	Ar-2	Nd-YVO ₄	Ar-1
曲げ強度 (kg/cm ²)	600	510	720	610	730	810
アイゾット (kg・cm/cm ²)	5.1	5.2	6.1	5.3	5.9	6.9
造形精度 (縦横方向) (mm)	0.011	0.012	0.010	0.015	0.014	0.011
感度 (mJ/cm ²)	9.8	9.9	8.3	9.0	7.6	8.1
造形精度 (余剰硬化部) (mm)	0.16	0.14	0.15	0.05	0.04	0.15

表 3

	実施例 7	実施例 8
カチオン樹脂 1	—	40
カチオン樹脂 5	100	50
カチオン開始剤 1	2	2
ラジカル樹脂 1	—	10
ラジカル開始剤 1	—	0.5
レーザーの種類	Nd-YVO ₄	Nd-YVO ₄
曲げ強度 (kg/cm ²)	600	710
アイゾット (kg・cm/cm ²)	9.0	7.5
造形精度 (縦横方向) (mm)	0.009	0.010
感度 (mJ/cm ²)	6.9	8.0
造形精度 (余剰硬化部) (mm)	0.05	0.04
引っ張り伸び (%)	10	14

表 4

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
カチオン樹脂 1	55	55	55
カチオン樹脂 2	15	15	15
カチオン樹脂 3	—	—	—
カチオン樹脂 4	—	—	—
カチオン開始剤 1	—	—	—
カチオン開始剤 2	—	—	—
カチオン開始剤 3	2	—	—
カチオン開始剤 4	—	2	—
カチオン開始剤 5	—	—	2
ラジカル樹脂 1	20	20	20
ラジカル樹脂 2	—	—	—
ラジカル樹脂 3	10	10	10
ラジカル開始剤 1	0.5	0.5	0.5
ラジカル開始剤 2	—	—	—
レーザーの種類	Ar-1	Ar-1	Ar-1
曲げ強度 (kg/cm^2)	550	380	400
アイゾット ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)	4.9	3.9	3.8
造形精度 (縦横方向) (mm)	0.013	0.015	0.020
感度 (mJ/cm^2)	17.1	27.5	29.4
造形精度 (余剰硬化部) (mm)	0.15	0.24	0.23

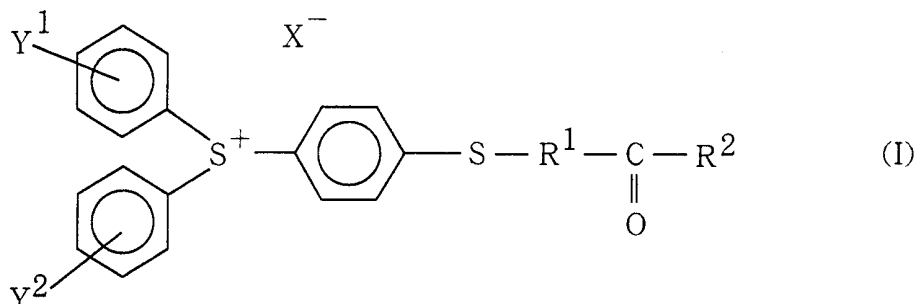
産業上の利用可能性

以上説明してきたように、本発明の芳香族スルホニウム化合物は効率のよい長波長部の光を吸収して活性化され、優れた光酸発生剤として作用する。また、こ

れを含有する光重合性組成物は迅速に硬化し、良質な硬化物物性を与え、よって、これを含有する光重合性組成物のフォトレジストは高感度、高解像度を有する。また、本発明の芳香族スルホニウム化合物を含有する光学的立体造形用樹脂組成物を用いることにより、従来技術の欠点を解消し、酸素による硬化阻害が起こらず、硬化時の精度がよく、余剰硬化部も小さく、容易に所望の寸法の造形物を得ることができ、しかも照射エネルギーに対して高感度で、硬化深度が十分であり層剥離のない、光学的立体造形方法を提供することができた。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式 (I)、



(式中、R¹は、その水素原子の1つまたはそれ以上がハロゲン原子、あるいはアルキル基により置換されたp-フェニレン基であり、R²は、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、Y¹およびY²は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、Xは1価のアニオンになりうる原子団)で表されることを特徴とする芳香族スルホニウム化合物。

2. R²が、a) 1つ以上の水素原子が水酸基、ハロゲン原子、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アシル基およびエステル基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよいアルキル基、またはb) 1つ以上の水素原子が水酸基、ハロゲン原子、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アシル基およびエステル基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよいフェニル基である請求の範囲第1項記載の芳香族スルホニウム化合物。

3. Y¹ および Y² が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ポリオキシアリキレン基およびエステル基からなる群から選ばれる、同一でも異なってもよいいずれかの基である請求の範囲第1項または第2項記載の芳香族スルホニウム化合物。

4. 化合物のX⁻で表されるアニオン部がSbF₆⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、SbCl₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃SO₃⁻、FSO₃⁻、F₂PO₂⁻、p-トルエンスルフォネート、カンファースルフォネート、ノナフロブタンズルフォネート、アダマンタンカルボキシレート、テ

トラアリアルボレートからなる群から選ばれるいずれかの基である請求の範囲第1項ないし第3項のうちいずれか一項記載の芳香族スルホニウム化合物。

5. 請求の範囲第1項ないし第4項のうちいずれか一項記載の芳香族スルホニウム化合物からなることを特徴とする光酸発生剤。

6. 請求の範囲第5項記載の光酸発生剤からなる光重合開始剤と、1種または2種以上の(1)カチオン重合性有機物質とを含むことを特徴とする光重合性組成物。

7. 前記1種または2種以上の(1)カチオン重合性有機物質のうち少なくとも1種が、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する有機化合物である請求の範囲第6項記載の光重合性組成物。

8. 必須の構成成分として、(1)カチオン重合性有機物質と(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として請求の範囲第5項記載の光酸発生剤を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

9. 必須の構成成分として、更に(3)ラジカル重合性有機物質と(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする請求の範囲第8項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

10. 前記(1)カチオン重合性有機物質のうち30重量%以上が分子中にシクロヘキセンオキシド構造を有する化合物である請求の範囲第8項又は第9項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

11. 前記(1)カチオン重合性有機物質のうち30重量%以上が分子中にオキセタン構造を有する化合物である請求の範囲第8項又は第9項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

12. 前記(3)ラジカル重合性有機物質のうち50重量%以上が分子中に(メタ)アクリル基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第9項ないし第11項のいずれか一項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

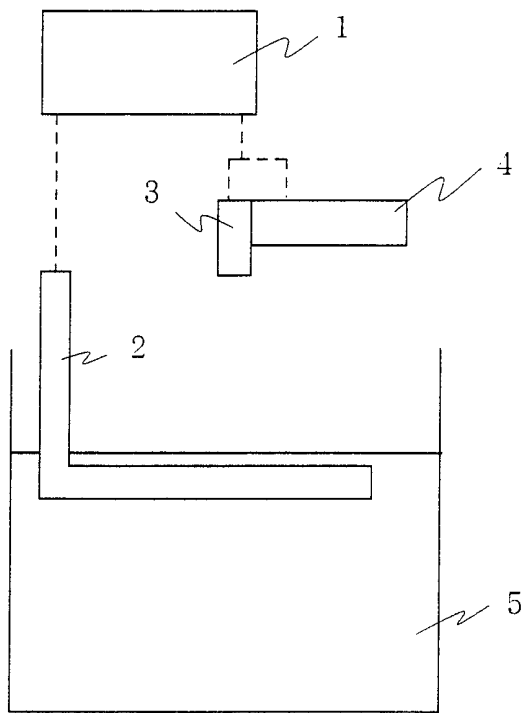
13. エネルギー線硬化性樹脂組成物の任意の表面にエネルギー線を照射し、該樹脂組成物のエネルギー線照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、該硬化層上に前述のエネルギー線硬化性樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させ前述の硬化層と連続した硬化物を得る積層操作を行い、この操作を

繰り返すことによって三次元の立体物を得る光学的立体造形法において、上記エネルギー線硬化性樹脂組成物が請求の範囲第 8 項ないし第 11 項のうちいずれか一項記載の光学的立体造形用樹脂組成物であることを特徴とする光学的立体造形法。

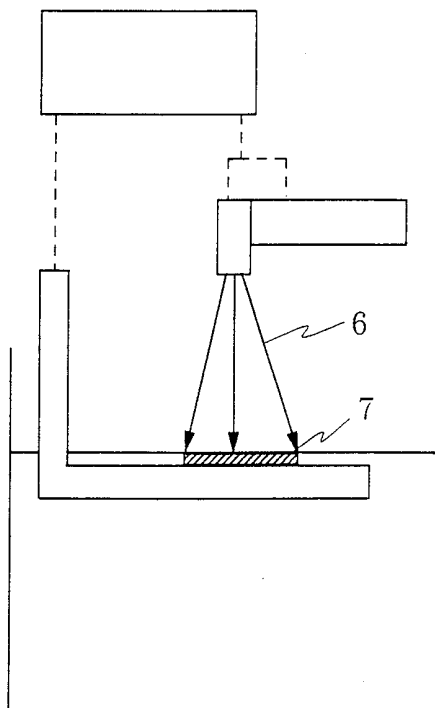
14. 照射するエネルギー線が、紫外光であることを特徴とする請求の範囲第 13 項記載の立体造形法。

15. 250～400nm の波長の波長間の光の総合計エネルギー量に対して、345nm～360nm の波長間の合計エネルギー量が 70% 以上である光を照射する請求の範囲第 13 項記載の光学的立体造形法。

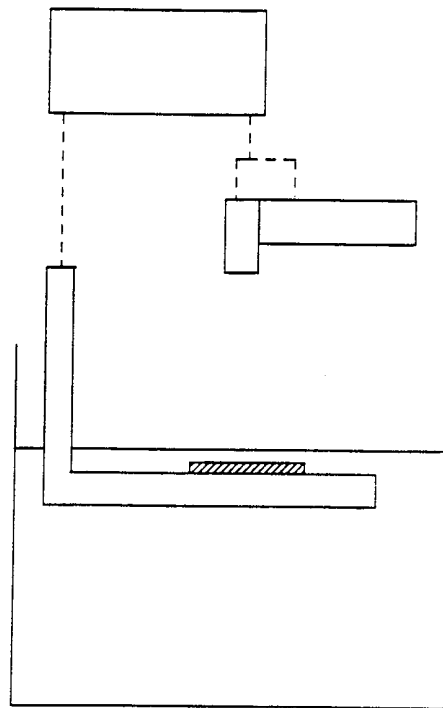
16. 照射するエネルギー線がレーザー光である請求の範囲第 13 項又は第 14 項記載の光学的立体造形法。



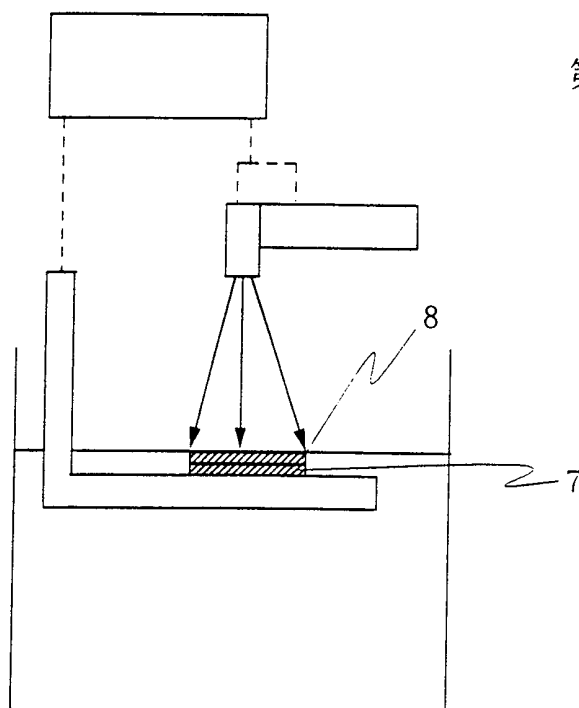
第1図



第2図



第3図



第4図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07C381/12, C08F2/50, C08F20/20, C08F299/00, C08G59/40,
G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07C381/12, C08F2/50, C08F20/20, C08F299/00, C08G59/40,
G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-61964, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 7 March, 1995 (07. 03. 95) & EP, 629613, A2 & US, 5502083, A & US, 5534557, A	1-16
PA	JP, 10-226658, A (Alain Vallee), 25 August, 1998 (25. 08. 98) & JP, 10-226707, A & EP, 834492, A2	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 February, 1999 (16. 02. 99)Date of mailing of the international search report
23 February, 1999 (23. 02. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/05472

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ C07C381/12, C08F2/50, C08F20/20, C08F299/00, C08G59/40, G03F7/004

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.⁶ C07C381/12, C08F2/50, C08F20/20, C08F299/00, C08G59/40, G03F7/004

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

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, 7-61964, A (日本化薬株式会社) 7.3月. 1995 (07.03.95) &EP, 629613, A2 &US, 5502083, A &US, 5534557, A	1 ~ 16
PA	JP, 10-226658, A (アラン・ヴァレー) 25.8月. 1998 (25.08.98) &JP, 10-226707, A &EP, 834492, A2	1 ~ 16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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

の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

16.02.99

国際調査報告の発送日

23.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

本堂 裕司



4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443