

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成28年2月12日(2016.2.12)

【公開番号】特開2015-89943(P2015-89943A)

【公開日】平成27年5月11日(2015.5.11)

【年通号数】公開・登録公報2015-031

【出願番号】特願2014-225478(P2014-225478)

【国際特許分類】

C 08 G	59/68	(2006.01)
B 29 C	67/00	(2006.01)
C 08 L	63/00	(2006.01)
C 08 K	7/18	(2006.01)
C 08 K	7/20	(2006.01)
C 08 L	71/02	(2006.01)
C 08 K	5/101	(2006.01)
C 08 K	5/375	(2006.01)

【F I】

C 08 G	59/68	
B 29 C	67/00	
C 08 L	63/00	Z
C 08 K	7/18	
C 08 K	7/20	
C 08 L	71/02	
C 08 K	5/101	
C 08 K	5/375	

【手続補正書】

【提出日】平成27年12月15日(2015.12.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) カチオン重合性脂肪族エポキシドと、
- (b) 多官能性(メタ)アクリレート成分と、
- (c) カチオン光開始剤と、
- (d) フリーラジカル光開始剤と、
- (e) 充填マトリックスであって、

複数の無機ナノ粒子を含むナノ粒子成分と、

複数の無機マイクロ粒子を含むマイクロ粒子成分と、

を含み、前記マイクロ粒子成分と前記ナノ粒子成分との重量比は、1:1~12:1であり、かつ前記マイクロ粒子成分中の無機マイクロ粒子の平均粒子サイズと前記ナノ粒子成分中の無機ナノ粒子の平均粒子サイズとの比は、2.41:1~200:1である、充填マトリックスと

を含む、付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項2】

前記ナノ粒子成分の無機ナノ粒子が、50ナノメートル~100ナノメートルの平均粒

子サイズを有し、かつ前記マイクロ粒子成分の無機マイクロ粒子が、2マイクロメートル～8マイクロメートルの平均粒子サイズを有する、請求項1に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項3】

前記マイクロ粒子成分または前記ナノ粒子成分の少なくとも一方が球状粒子を含み、前記球状粒子が、セラミックス、ガラス、および金属からなる群から選択される、請求項2に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項4】

前記マイクロ粒子成分と前記ナノ粒子成分との重量比が、4：1～8：1であり、かつ前記マイクロ粒子成分中の無機マイクロ粒子の平均粒子サイズと前記ナノ粒子成分中の無機ナノ粒子の平均粒子サイズとの比が、6.46：1～100：1である、請求項3に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項5】

前記脂肪族エポキシド成分が、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、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-1,4-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、ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、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、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、-カプロラクトン修飾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修飾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)、ビシクロヘキシル-3,3'-エポキシド、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CBr<sub>2</sub>-、-C(CBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CCl<sub>3</sub>-、または-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-の結合を有するビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、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)、およびエポキシヘキサヒドロジオクチルフタレートからなる群から選択される脂環式エポキシである、請求項4に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項6】

前記マイクロ粒子成分と前記ナノ粒子成分との体積比が、1：1～12：1である、請求項5に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項7】

前記ナノ粒子成分中の無機ナノ粒子と前記マイクロ粒子成分中の無機マイクロ粒子との数比が、50：1～1,000,000：1である、請求項6に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項8】

前記ナノ粒子成分中の無機ナノ粒子と前記マイクロ粒子成分中の無機マイクロ粒子との数比が、5,000：1～50,000：1である、請求項7に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項9】

前記組成物の全重量を基準として、

成分(b)が、2重量%～10重量%の量で存在し、

成分(c)が、1重量%～10重量%の量で存在し、

成分(d)が、0.1重量%～5重量%の量で存在し、かつ

成分(e)が、30重量%～80重量%の量で存在する、

請求項 7 に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 10】

シクロヘキサン基がない多官能性グリシジルエーテルをさらに含む、請求項 9 に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 11】

前記シクロヘキサン基がない多官能性グリシジルエーテルがネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルである、請求項 10 に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 12】

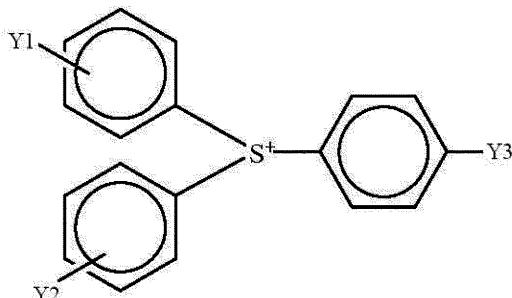
オキセタンをさらに含み、かつ

成分 (c) が、テトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ホウ酸アニオンと、次式 (1)

:

【化 1】

(1)



(式中、Y1、Y2、およびY3は、同一であるかまた異なっており、かつY1、Y2、またはY3は、Rがアセチル基またはハロゲン基であるR置換芳香族チオエーテルである)

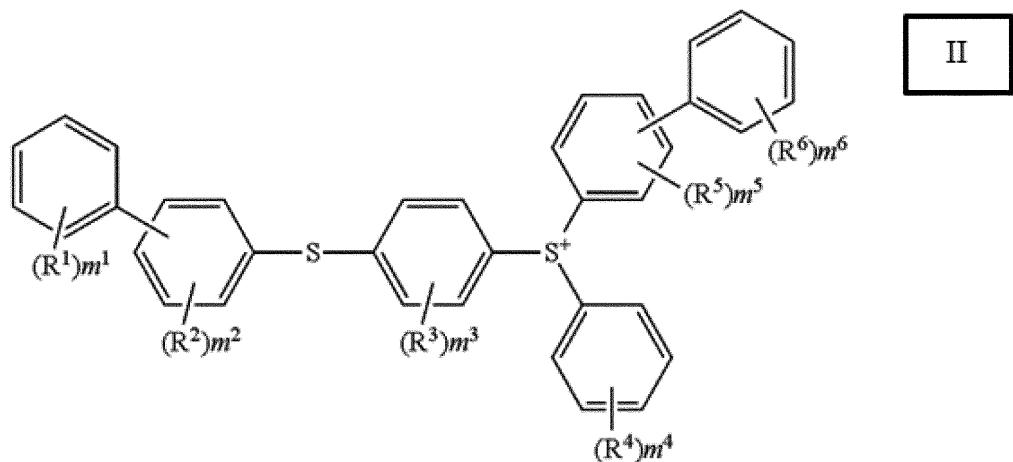
で示されるカチオンと、を有するR置換芳香族チオエーテルトリアリールスルホニウムまたはヨードニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレートカチオン光開始剤である、請求項 11 に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 13】

オキセタンをさらに含み、かつ

成分 (c) が、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ga<sup>-</sup>、((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ga<sup>-</sup>、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、メタンスルホネート、ブタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、またはp-トルエンスルホネートにより表されるアニオンと、次式 (II) :

## 【化2】



(式(II)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、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、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択で置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、R<sup>4</sup>は、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、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択で置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、m<sup>1</sup>～m<sup>6</sup>は、それぞれ、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>のそれぞれの出現回数を表し、m<sup>1</sup>、m<sup>4</sup>、およびm<sup>6</sup>は、それぞれ、0～5の整数を表し、m<sup>2</sup>、m<sup>3</sup>、およびm<sup>5</sup>は、それぞれ、0～4の整数を表す)

で示されるカチオンと、を有する、請求項11に記載の液状放射線硬化性組成物。

## 【請求項14】

前記組成物が、600cPs～1200cPsの粘度を有し、かつ化学放射線および60分間UVおよび熱後硬化による完全硬化の後、次の性質、すなわち、

(a) 1.82MPaで80～120の熱歪み温度、

(b) 8,000MPa～12,000MPaの曲げ弾性率、

を有する、請求項11に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

## 【請求項15】

請求項1に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物の層を形成して化学放射線で選択的に硬化させる工程と、請求項1に記載の付加造形用の液状放射線硬化性組成物の層を形成して選択的に硬化させる工程を複数回繰り返して三次元物体を取得する工程と、を含む三次元物体の形成方法。

## 【請求項16】

化学放射線源が、340nm～415nmの波長を放出する1つ以上のLEDである、請求項15に記載の方法。

## 【請求項17】

- (a) カチオン重合性成分と、
- (b) (メタ)アクリレート成分と、
- (c) カチオン光開始剤と、
- (d) フリーラジカル光開始剤と、

(e) 充填マトリックスであって、少なくとも 50 ナノメートルの平均粒子サイズを有する複数のシリカナノ粒子で構成されたナノ粒子成分と溶媒とを含有する充填粒子ディスパージョンと、複数の無機マイクロ粒子で構成されたマイクロ粒子成分と、を含み、前記マイクロ粒子成分と前記ナノ粒子成分との重量比は 1 : 1 ~ 12 : 1 であり、前記マイクロ粒子成分中の無機マイクロ粒子の平均粒子サイズと前記ナノ粒子成分中の無機ナノ粒子の平均粒子サイズとの比は、2.41 : 1 ~ 200 : 1 であり、かつ前記充填粒子ディスパージョンは 5.5 超の粒子ディスパージョン pH を有する、充填マトリックス、を含む付加造形用の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 18】

前記複数のシリカナノ粒子が、50 ナノメートル ~ 100 ナノメートルの平均粒子サイズを有し、

前記複数の無機マイクロ粒子が 0.2 マイクロメートル ~ 20 マイクロメートルの平均粒子サイズを有し、

前記充填粒子ディスパージョンの粒子ディスパージョン pH が 6.0 ~ 7.5 である、請求項 17 に記載の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 19】

前記充填マトリックスが、全組成物を基準にして 50 重量 % ~ 70 重量 % の量で存在する、請求項 18 に記載の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 20】

前記マイクロ粒子成分中の無機マイクロ粒子の平均粒子サイズと前記ナノ粒子成分中のシリカナノ粒子の平均粒子サイズとの比が 6.46 : 1 ~ 100 : 1 であり、

前記マイクロ粒子成分と前記ナノ粒子成分との重量比が 4 : 1 ~ 8 : 1 である、請求項 19 に記載の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 21】

前記溶媒が、メチルエチルケトン、イソプロパノール、エポキシド、オキセタン、およびアクリレートからなる群に属する 1 種以上から選択される、請求項 20 に記載の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 22】

前記溶媒が 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である、請求項 21 に記載の液状放射線硬化性組成物。

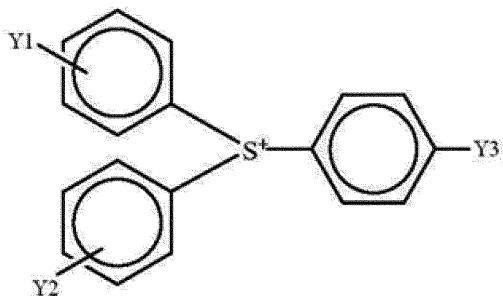
【請求項 23】

成分 (c) が、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸アニオンと、次式 (I)

:

【化 3】

I



(式中、Y1、Y2、およびY3は、同一であるかまた異なっており、かつY1、Y2、

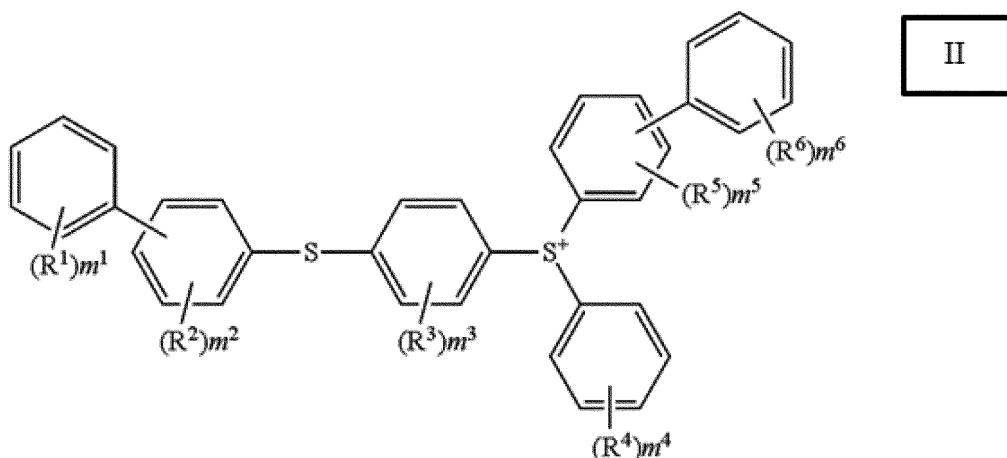
またはY3は、Rがアセチル基またはハロゲン基であるR置換芳香族チオエーテルである。)

で示されるカチオンと、を有するR置換芳香族チオエーテルトリアリールスルホニウムまたはヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートカチオン光開始剤である、請求項22に記載の液状放射線硬化性組成物。

【請求項24】

成分(c)が、次式(II)：

【化4】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、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、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択で置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、R<sup>4</sup>は、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、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択で置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、m<sup>1</sup>～m<sup>6</sup>は、それぞれ、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>のそれぞれの出現回数を表し、m<sup>1</sup>、m<sup>4</sup>、およびm<sup>6</sup>は、それぞれ、0～5の整数を表し、m<sup>2</sup>、m<sup>3</sup>、およびm<sup>5</sup>は、それぞれ、0～4の整数を表す)

で示されるカチオンを有するフルオロアルキル置換フルオロホスフェートである、請求項22に記載の液状放射線硬化性組成物。