

(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2006-336006

(P2006-336006A)

(43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int.C1.

F 1

テーマコード(参考)

C08F 299/08 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

C08F 299/08
G03F 7/027 502
G03F 7/027 513
G03F 7/027 512
G03F 7/075 511

2 H 025

4 J 011

4 J 127

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L 外国語出願 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2006-101807(P2006-101807)

(22) 出願日

平成18年4月3日(2006.4.3)

(31) 優先権主張番号

11/096,739

(32) 優先日

平成17年4月1日(2005.4.1)

(33) 優先権主張国

米国(US)

(71) 出願人 597013711

スリーディー システムズ インコーポレーテッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91355 ヴァレンシア アヴェニュー ホール 26081

(74) 代理人 100073184

弁理士 柳田 征史

(74) 代理人 100090468

弁理士 佐久間 剛

(72) 発明者 ピンヨン シュ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91354 ヴァレンシア サヴォリー プレイス 23229

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イメージ・プロジェクション・システムに有用な放射線硬化性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】イメージ・プロジェクション・システムに有用な放射線硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】少なくとも一種類のウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物を10~30質量%、少なくとも一種類のジアクリレートモノマーを20~40質量%、少なくとも一種類のアミン修飾ポリエステルポリアクリレート化合物を15~20質量%、少なくとも一種類のポリエステルポリアクリレート化合物を15~30質量%、少なくとも一種類のシリコーンポリアクリレート化合物を0.1~3質量%、少なくとも一種類の可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤を0.5~7質量%及び少なくとも一種類の紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤を0.5~7質量%を含む樹脂組成物。質量%の全ては組成物の総質量に基づく。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- (A) 少なくとも一種類のウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物、
- (B) 少なくとも一種類のポリ(メタ)アクリレート化合物、
- (C) 少なくとも一種類のポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物、
- (D) 少なくとも一種類のシリコーンポリ(メタ)アクリレート化合物、
- (E) 少なくとも一種類の可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤、および
- (F) 少なくとも一種類の紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤、

を含む放射線硬化性組成物。

【請求項 2】

前記ウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物がウレタンジ(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする請求項1記載の組成物。 10

【請求項 3】

前記ウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物がウレタンジアクリレートオリゴマーであることを特徴とする請求項1記載の組成物。 20

【請求項 4】

前記ウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物が、前記組成物の総質量に基づいて、約10質量%から約30質量%の量で存在することを特徴とする請求項1記載の組成物。 20

【請求項 5】

前記ポリ(メタ)アクリレート化合物がジアクリレートモノマーであることを特徴とする請求項1記載の組成物。 20

【請求項 6】

前記ポリ(メタ)アクリレート化合物がトリシクロデカンジメタノールジアクリレートモノマーであることを特徴とする請求項1記載の組成物。 20

【請求項 7】

前記ポリ(メタ)アクリレート化合物が、前記組成物の総質量に基づいて、約20質量%から約40質量%の量で存在することを特徴とする請求項1記載の組成物。 20

【請求項 8】

前記ポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物が一種類以上のポリエステルポリアクリレートであることを特徴とする請求項1記載の組成物。 30

【請求項 9】

前記ポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物が、前記組成物の総質量に基づいて、約20質量%から約50質量%の量で存在することを特徴とする請求項1記載の組成物。 30

【請求項 10】

前記ポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物が、少なくとも一種類のアミン修飾ポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物と少なくとも一種類のポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物との混合物であることを特徴とする請求項1記載の組成物。 40

【請求項 11】

前記アミン修飾ポリエステルポリアクリレート化合物が、前記組成物の総質量に基づいて、約5質量%から約20質量%の量で存在し、前記ポリエステルポリアクリレート化合物が、前記組成物の総質量に基づいて、約15質量%から約35質量%の量で存在することを特徴とする請求項10記載の組成物。 40

【請求項 12】

前記シリコーンポリ(メタ)アクリレート化合物がシリコーンポリアクリレートであることを特徴とする請求項1記載の組成物。 40

【請求項 13】

前記シリコーンポリ(メタ)アクリレート化合物が、前記組成物の総質量に基づいて、約0.1質量%から約3質量%の量で存在することを特徴とする請求項1記載の組成物。 50

【請求項 14】

前記可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤がビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項15】

前記可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤が、前記組成物の総質量に基づいて、約0.5質量%から約7質量%の量で存在することを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項16】

前記紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤が1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項17】

前記紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤が、前記組成物の総質量に基づいて、約0.5質量%から約7質量%の量で存在することを特徴とする請求項1記載の組成物。 10

【請求項18】

前記組成物が少なくとも一種類の着色剤を追加に含有することを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項19】

前記着色剤が少なくとも一種類の顔料であることを特徴とする請求項18記載の組成物。
。

【請求項20】

可視光プロジェクション・システムによって三次元固体物品を製造するのに有用な放射線硬化性組成物であって、該組成物が、 20

(A) 少なくとも一種類のウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物を約10質量%から約30質量%、

(B) 少なくとも一種類のジアクリレートモノマーを約20質量%から約40質量%、

(C1) 少なくとも一種類のアミン修飾ポリエステルポリアクリレート化合物を約15質量%から約20質量%、

(C2) 少なくとも一種類のポリエステルポリアクリレート化合物を約15質量%から約30質量%、

(D) 少なくとも一種類のシリコーンポリアクリレート化合物を約0.1質量%から約3質量%、 30

(E) 少なくとも一種類の可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤を約0.5質量%から約7質量%、

(F) 少なくとも一種類の紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤を約0.5質量%から約7質量%、

を含み、前記質量%の全てが前記組成物の総質量に基づくものである硬化性組成物。

【請求項21】

前記組成物が、少なくとも一種類の顔料タイプの着色剤を約0.005質量%から約1質量%追加に含有することを特徴とする請求項20記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光イメージ・プロジェクション・システムに有用な放射線硬化性組成物に関する。本発明は、より詳しくは、可視光範囲と紫外光範囲の両方における2種類以上のフリーラジカル光開始剤を含有する(メタ)アクリレートベースの組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

可視光イメージ・プロジェクション・システムは、三次元固体イメージング分野における最近の発展の結果である。そのようなシステムは、レーザ走査を用いたステレオリソグラフィー固体イメージング・システムの代替品である。イメージ・プロジェクション・システムでは、可視光を使用して光硬化を開始するものであり、光硬化を開始するためにレ 50

ーバームを使用するステレオリソグラフィー・システムと比較してコストが非常に安い、固体イメージング法である。イメージ・プロジェクション・システムでは、樹脂で被覆された、柔軟な光透過性エンドレス・ベルトを用いる。このベルトは露光ステーションに通して動かされる。露光ステーションでは、デジタル式光プロジェクタが、光透過性ベルトを通して、樹脂を画像様に露光して、画像様に固化させ、硬化樹脂層を形成する。その光源は、ベルトと、エンドレス・ベルトの下で固化した樹脂層を支持する構築台の上にある。この画像様の露光と硬化の後に、画像が形成され硬化された樹脂層は、ベルトから分離され、先に露光された層の頂部で構築台に付着したままである。次いで、所望の三次元物体が製造されるまで、このプロセスが繰り返される。樹脂層は、エンドレス・ベルト上に繰り返し被覆され、次いで、画像様に露光される。次いで、各固体樹脂層は、ベルトから分離され、完成物体が形成されるまで、後で露光された層を有する支持台に付着したままである。

10

【0003】

イメージ・プロジェクション・システムに用いられる硬化性樹脂は、所望の性質の組合せを有する必要がある。そのような樹脂は、べつきがほとんどまたは全くなく、エンドレス・ベルトから容易に除去できるように接着性が低下しており、それでもまだ、有用な三次元物体を形成するほど十分な物理的性質を有することが好ましい。さらに、形成された三次元物品と皮膚が接触することによる感作の虞がなく、エンド・ユーザがイメージ・プロジェクション装置から手で取り外すことのできる乾燥部品がそのシステムにより製造されることが望ましい。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

これらのイメージ・プロジェクション・システムで働く良好に機能する樹脂組成物が今日必要とされている。本発明はこの必要性に対する解決策を提案する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

したがって、本発明のある態様は、可視光イメージ・プロジェクション・システムによって三次元固体物品を製造するのに有用な放射線硬化性組成物であって、

- (A) 少なくとも一種類のウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物、
- (B) 少なくとも一種類のポリ(メタ)アクリレート化合物、
- (C) 少なくとも一種類のポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物、
- (D) 少なくとも一種類のシリコーンポリ(メタ)アクリレート化合物、
- (E) 少なくとも一種類の可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤、および
- (F) 少なくとも一種類の紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤、

30

を含む硬化性組成物に関する。

【0006】

本発明のさらに別の態様は、イメージ・プロジェクション・システムにより上述した硬化性組成物から製造された三次元固体物品に関する。

40

【0007】

本発明はいくつかの利点を提示する。上述した組成物は、様々な転写フィルムから容易に剥離され、比較的迅速に硬化して、不粘着性となる。本発明の別の態様は、物理的性質の所望の組合せを有する硬化した三次元部品を提供することにある。別の利点は、本発明の組成物が、高品質の三次元部品を製造するために信頼性のあるイメージ・プロジェクション・プロセスを使用できる樹脂材料を提供することである。

【0008】

本発明の明細書と特許請求の範囲に用いられる「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレートとメタクリレートの両方を称する。

【0009】

本発明の明細書に用いられる「ポリ(メタ)アクリレート」という用語は、複数のアクリ

50

リレートまたはメタクリレート官能基を有するアクリレートおよびメタクリレートの両方を称する。その例としては、ジアクリレート、トリアクリレート、テトラアクリレート、ペンタアクリレート、ジメタクリレート、トリメタクリレート、テトラメタクリレートおよびペンタメタクリレートが挙げられる。

【0010】

「光」は、約186,281マイル毎秒すなわち約300,000キロメートル毎秒の速度で真空を伝わる、赤外、可視、紫外およびX線を含む波長範囲の電磁放射線を意味するものと理解すべきである。

【0011】

本発明の新規の組成物は、(A)から(F)として上述した6つの別個の成分または化合物の混合物を含有する。これらの組成物は、可視光イメージ・プロジェクション・システムにおける放射線硬化性組成物として有用な任意の比率でこれらの6つの別個の成分を含有してもよい。これらの組成物は、着色剤および他の添加剤を必要に応じてさらに含有してもよい。

【0012】

(A) ウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物

本発明の組成物は、少なくとも一種類のウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物を含有する。この化合物はウレタンジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。この化合物は、ペンシルベニア州、エクストン所在のサートマー社(Sartomer Company)から市販されているSartomer PRO 6817などのウレタンジアクリレートオリゴマーであることがより好ましい。

【0013】

このウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物は、好ましくは、全組成の約10質量%から30質量%、より好ましくは、全組成の約18質量%から約25質量%を構成する。

【0014】

(B) ポリ(メタ)アクリレート化合物

本発明の組成物は、少なくとも一種類のポリ(メタ)アクリレート化合物を含有する。この成分(B)は、本発明の組成物の他の成分とは異なる。この成分は、フリーラジカルにより重合されるであろうジアクリレートモノマーであることが好ましい。この成分は、サートマー社から市販されているSartomer SR833Sなどのトリシクロデカンジメタノールジアクリレートモノマーであることがより好ましい。この化合物は、柔軟性と韌性の両方が必要とされる様々な用途で使用できる。

【0015】

ポリ(メタ)アクリレート化合物は、好ましくは、全組成の約20質量%から40質量%、より好ましくは、全組成の約25質量%から約36質量%を構成する。

【0016】

(C) ポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物

上述した二成分に加えて、本発明は、少なくとも一種類のポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物も含有する。

【0017】

このポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物は、好ましくは、全組成の約20質量%から50質量%、より好ましくは、全組成の約25質量%から約45質量%を構成する。

【0018】

本発明の好ましい実施の形態の1つは、そのような化合物を2種類含む。第1の化合物は、ジョージア州、スミュルナ所在のユー・シー・ビー・ケミカルズ社(UCB Chemicals Corp.)から市販されているEbecryl 83などの低粘度のアミン修飾ポリアクリレートポリエステルオリゴマーである。第2の化合物は、サートマー社から市販されているSartomer PR 6169(CN2302としても知られている)などのポリエステルアクリレートである。この好ましい実施の形態において、アミン修飾ポリエステルポリ(メタ)アクリレート化合物は

10

20

30

40

50

、全組成の約5質量%から約20質量%を構成し、ポリエステルポリアクリレートは、全組成の約15質量%から約35質量%を構成する。

【0019】

(D) シリコーンポリ(メタ)アクリレート化合物

本発明の組成物の第4の成分は、少なくとも一種類のシリコーンポリ(メタ)アクリレート化合物である。この成分は、配合物にスリップ性または剥離性を与える、硬化製品が不粘着性の表面を有することを確実にするのに役立つ。好ましい化合物の1つは、ユー・シー・ビー・ケミカルス社から市販されているEbecryl 350シリコーンポリアクリレートである。

【0020】

このシリコーンポリ(メタ)アクリレート化合物は、全組成の約0.1質量%から約3質量%の量で存在することが好ましく、全組成の約0.5質量%から約2質量%の量で存在することがより好ましい。

【0021】

(E) 可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤

可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤は、約350ナノメートルから約500ナノメートルを含むスペクトル範囲の放射線に露光されたときに、フリーラジカル反応を開始する任意のフリーラジカル重合開始剤であって差し支えない。好ましい可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤は、チバ・スペシャルティー・ケミカルス社(Ciba Specialty Chemicals, Inc.)からIRGACURE 819として市販されている、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドである。

【0022】

この可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤は、組成物の全質量に基づいて、好ましくは、約0.5質量%から約7質量%の量で、より好ましくは、約1質量%から約5質量%の量で存在する。

【0023】

(F) 紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤

紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤は、紫外光スペクトル(約260ナノメートルから約380ナノメートルを含む)の放射線に露光されたときに、フリーラジカル反応を開始する任意のフリーラジカル重合開始剤であって差し支えない。好ましい紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤は、チバ・スペシャルティー・ケミカルス社からIRGACURE I-184として市販されている、1-ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトンである。

【0024】

この紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤は、好ましくは、全組成の約0.5質量%から約7質量%の量で、より好ましくは、全組成の約1質量%から約5質量%の量で存在する。

【0025】

(G) 隨意的な添加剤

必要であれば、本発明によるイメージング用途の樹脂組成物は、本発明の効果が悪影響を受けない限り、適切な量で他の物質を含有してもよい。そのような物質の例としては、顔料や染料などの着色剤、消泡剤、均展剤、増粘剤、難燃剤および酸化防止剤が挙げられる。

【0026】

添加剤の好ましい群の1つは、着色剤、特に顔料である。これらは、得られた硬化製品に色を与るために加えられる。適切な顔料の2種類は、両方ともペン・カラー社(Penn Color Corp.)から市販されている、Penn Color 9W7白色顔料およびPenn Color 9S4青色顔料である。そのような顔料を、全組成の約0.005質量%から約1質量%の量で使用することが好ましい。

【0027】

配合物の調製

10

20

30

40

50

本発明の新規の組成物は、例えば、所望であれば、わずかに高温で、光のない状態において、攪拌容器などの慣習的な装置を用いて、全成分を混合することによって、または個々の成分を予備混合し、次いでこれらの予備混合物を混合することによって、公知の様式で調製することができる。

【0028】

硬化三次元物品を製造するプロセス

本発明のこれらの組成物は、BenQ PB7230プロジェクタを用いたものを含む、任意の適切なイメージ・プロジェクション・システムによって、硬化した三次元固体物品に作製できる。これらの組成物は、可視光範囲のフリーラジカル重合開始剤と紫外光範囲のフリーラジカル重合開始剤の両方を含有しているので、イメージ・プロジェクション・システムと共に紫外光源を使用することが望ましい。紫外光源（すなわち、樹脂組成物をその紫外光源に露光できる）は、イメージ・プロジェクション・システムの可視光源と共にまたはその前か後に使用しても差し支えない。紫外光源は、部品がイメージ・プロジェクション・システム内にある間に、構築部品の後硬化において部品の粘着性を取り除き、それゆえ、オペレータのための乾燥部品取扱システムが形成される。もちろん、最も望ましい結果を得るために、選択された各光源について、適切な光開始剤と上述した成分の化学種を選択し、好ましい動作条件でイメージ・プロジェクション・システムを運転することが必要であるのが当業者には分かるであろう。

【0029】

そのような硬化製品は、様々なステレオリソグラフィー・システムの硬化製品と同じ様式で有用であると考えられる。

【0030】

別記しない限り、全ての部およびパーセントは質量基準であり、全ての温度は摂氏である以下の実施例によって、本発明をさらに詳しく説明する。

【実施例】

【0031】

以下の実施例に示した成分の商標名は、以下の表1に述べた化学物質に相当する。

【表1】

表1. 材料の素性および化学組成物のリスト

商標名	化学名
SARTOMER PRO 6817	脂肪族ウレタンジアクリレートオリゴマー
SARTOMER SR 833S	トリシクロデカンジメタノールジアクリレートモノマー
UCB EBECRYL 83	多分岐アミン修飾多官能価アクリル化 ポリエステルオリゴマー
SARTOMER PRO 6169	多分岐ポリエステルアクリレートオリゴマー
UCB EBECRYL 350	シリコーンポリアクリレート
CIBA IRGACURE I-184	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
CIBA IRGACURE I-819	ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド
PENN COLOR 9W7	白色顔料ペースト
PENN COLOR 9S4	青色顔料ペースト

【0032】

以下の実施例に示した配合物は、均質な組成物が得られるまで、ガラス容器中において60で攪拌機により成分を混合することによって調製した。これらの配合物に関する物理的データは以下のように得た。

【0033】

配合物の特定の測定した後硬化の機械的性質は、BenQ PB7230プロジェクタ可視光イメージ・プロジェクション・システムを用いて製造した実施例2の三次元検体について求めた。

【0034】

引張弾性率(ksi)、引張強度(psi)、破断点伸び(%)の全てを、ISO527法にしたがって測定した。

【0035】

実施例1

以下の成分を混合して、均質な液体組成物を製造した。

10

20

30

【表2】

表2. 成分、質量部および質量%のリスト

成分	部(質量)	パーセント(質量)
SARTOMER PRO 6817	4.8	22.79
SARTOMER SR 833S	7.1	33.71
UCB EBECRYL 83	2.4	11.40
SARTOMER PRO 6169	5.2	24.69
UCB EBECRYL 350	0.21	1.00
CIBA IRGACURE I-184	0.75	3.56
CIBA IRGACURE I-819	0.6	2.85
合計	21.06	100

10

20

30

40

【0036】

実施例2

以下の成分を混合して、均質な液体組成物を製造した。

【表3】

表3. 成分、質量部および質量%のリスト

成分	部(質量)	パーセント(質量)
SARTOMER PRO 6817	4.8	22.71
SARTOMER SR 833S	7.1	33.60
UCB EBECRYL 83	2.4	11.36
SARTOMER PRO 6169	5.2	24.61
UCB EBECRYL 350	0.21	0.99
CIBA IRGACURE I-184	0.75	3.55
CIBA IRGACURE I-819	0.6	2.84
PENN COLOR 9W7	0.07	0.33
PENN COLOR 9S4	0.003	0.01
合計	21.133	100.00

【0037】

実施例2の配合物の測定した機械的性質が表4に示されている。

【0038】

可視光硬化後の機械的性質

50

【表4】

表4. 機械的性質

性質	1
引張弾性率(ksi)	223
引張強度(psi)	4274
破断点伸び(%)	3.7

10

【0039】

本発明を、特定の実施の形態を参照して説明してきたが、ここに開示された発明の概念から逸脱せずに、様々な変更、改変および変種を実施できることが明らかである。したがって、添付の特許請求の範囲に入るそのような変更、改変および変種の全てを包含することが意図されている。ここに引用した全ての特許出願、特許および他の出版物は、参照によって全てが含まれるものとする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 08 F 2/50	G 03 F 7/031	
C 08 F 2/44	G 03 F 7/004 5 1 1	
	G 03 F 7/004 5 0 3 Z	
	G 03 F 7/004 5 0 5	
	G 03 F 7/075 5 0 1	
	C 08 F 2/50	
	C 08 F 2/44	C

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA03 AA04 AC01 AC08 AD01 BC13 BC42 BC65 BC66
BC77 BC83 CA00 CA02 CA35 CA41 CC11
4J011 QA12 QB13 QB24 QB25 SA84 TA03 UA06 WA10
4J127 AA03 BA02 BB032 BB034 BB041 BB043 BB091 BB093 BB112 BB221
BB222 BB223 BB224 BC022 BC024 BC061 BC063 BC122 BC151 BC153
BC154 BD141 BD143 BD294 BD422 BD452 BE24Y BE242 BE34Y BE341
BE343 BE344 BF62Y BF622 BF78Y BF784 BG17Y BG171 BG18X BG181
BG183 BG23Y BG233 CB281 CC021 EA13 FA06

【外國語明細書】

2006336006000001.pdf