

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 8 日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/116103 A1

(51) 国際特許分類: C08G 59/18, B29C 67/00, C08K 5/13, 5/524, C08L 63/00 // B29K 35:00, 63:00

目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 小宮 全 (KOMIYA, Zen) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009645

(22) 国際出願日: 2005 年 5 月 26 日 (26.05.2005)

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-156251 2004 年 5 月 26 日 (26.05.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP). 日本特殊コーティング株式会社 (JAPAN FINE COATINGS CO. LTD.) [JP/JP]; 〒3004104 茨城県新治郡新治村大字沢辺 5 7 番地 1 Ibaraki (JP). デーエスエム アイピーアセツペー・ヴェー. (DSM IP ASSETS BV) [NL/NL]; 6411 テーエーヘルレンヘットオーフェルローン 1 TE Heerlen (NL).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高瀬 勝行 (TAKASE, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 多田 羅了嗣 (TATARA, Ryouji) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 杉本 雅信 (SUGIMOTO, Masanobu) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RADIATION CURABLE LIQUID RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL THREE-DIMENSIONAL MOLDING AND OPTICAL MOLDED ARTICLE OBTAINED BY PHOTOCURING SAME

(54) 発明の名称: 光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物及びそれを光硬化させて得られる光造形物

(57) Abstract: Disclosed is a radiation curable liquid resin composition for optical three-dimensional molding having small lateral step and excellent surface smoothness which enables to obtain a high-precision optical molded article. Such a radiation curable liquid resin composition for optical three-dimensional molding contains the following components (A)-(F): (A) a compound having a phenolic hydroxy group and/or a phosphite group; (B) a cationically polymerizable compound; (C) a cationic polymerization initiator; (D) a radically polymerizable compound; (E) a radical polymerization initiator; and (F) a polyether polyol compound. Relative to the total amount of the composition, the content of the component (A) is 0.1-10 mass% and the content of the polyether polyol compound (F) is 1-35 mass%.

(57) 要約: 側面段差が小さく、表面平滑性に優れ、高精度の光造形物を得ることができる、下記成分 (A) から (F): (A) フェノール性水酸基及び/又は亜リン酸エステル基を有する化合物、(B) カチオン重合性化合物、(C) カチオン性重合開始剤、(D) ラジカル重合性化合物、(E) ラジカル重合開始剤、及び (F) ポリエーテルポリオール化合物を含有し、組成物全量に対する (A) 成分の含有量が 0.1 ~ 10 質量% であり、(F) ポリエーテルポリオール化合物の含有量が 1 ~ 35 質量% である光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物を提供する。

明 細 書

光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物及びそれを光硬化させて得られる光造形物

技術分野

[0001] 本発明は、光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物及びそれを光硬化させて得られる光造形物に関する。

背景技術

[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（特開昭60-247515号公報、特開昭62-35966号公報、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報参照）。この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、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、紫外線レーザー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。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。

[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

物を含む樹脂組成物(特開平1-204915号公報、特開平2-208305号公報、特開平3-160013号公報参照)。

[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む樹脂組成物(特開平1-213304号公報参照)。

[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む樹脂組成物(特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報、特開平6-228413号公報、特開平11-310626号公報、特開平11-228610号公報、特開平11-240939号公報参照)。

[0004] このような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。しかしながら、近年の市場動向として、より高い立体造形精度、特に造形物の各積層間の側面段差に起因する表面の平滑性の改善を重視する傾向がある。

[0005] ところが、[イ]の組成では、硬化収縮が大きく、高い造形精度を得ることは非常に困難である。[ロ]の組成では、高い造形精度を得ることができるものの、靱性の低い脆い硬化物を与える傾向にある。また、光硬化後の初期強度(グリーン強度)や硬化速度において[イ]より劣り、速い造形速度を達成しにくい。[ハ]は、上記2つの手法の欠点を補う形で、高い造形精度と優れた機械的特性を達成している。しかしながら、汎用樹脂と比較して一部の機械的・熱的特性が劣っている。特に破壊靱性において汎用樹脂より低いことが、問題となっている。

[0006] 一方、立体造形精度を改善するためには光硬化後の寸法歪みを低減させる必要があるため、光硬化後の初期強度(グリーン強度)を増加させるために放射線硬化性を高める必要があるところ、光硬化速度の大きい放射線硬化性液状樹脂組成物を用いた場合、光照射後の短時間に硬化反応がほぼ完了してしまい、又は遅延硬化反応の寄与が少ないため、各積層間に側面段差を生じる場合が多く、結果的に光造形物の表面、特にその側面において十分な平滑性を得ることが困難であった。

[0007] 特開平8-256062号公報及び特開2003-73457号公報には、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に添加することができる成分として酸化防止剤が記載されているが、光造形物の造形精度、特に側面段差との関係については記載されていない。

[0008] 本発明の目的は、側面段差が小さく、表面平滑性に優れ、高精度の光造形物を得ることができる光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物を提供することである。

発明の開示

[0009] 即ち、本発明は、下記の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物及び光造形物を提供する。

1. 下記成分(A)から(F):

(A)フェノール性水酸基及び／又は亜リン酸エステル基を有する化合物、

(B)カチオン重合性化合物、

(C)カチオン性重合開始剤、

(D)ラジカル重合性化合物、

(E)ラジカル重合開始剤、及び

(F)ポリエーテルポリオール化合物

を含有し、

組成物全量に対する前記(A)成分の含有量が0.1～10質量%であり、前記(F)ポリエーテルポリオール化合物の含有量が1～35質量%である光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物。

2. 組成物全量に対する前記(B)から(E)成分の含有量が下記の通りである上記1に記載の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物。

(B)カチオン重合性化合物 15～85質量%、

(C)カチオン性重合開始剤 0.1～10質量%、

(D)ラジカル重合性化合物 0.1～25質量%、

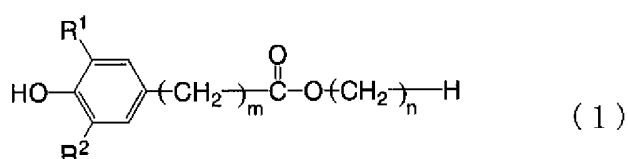
(E)ラジカル重合開始剤 0.01～10質量%

3. (G)電子顕微鏡法で測定した数平均粒径10～1000nmのエラストマー粒子を組成物全量の1～35質量%含有する上記1又は2に記載の光学的立体造形用放射線

硬化性液状樹脂組成物。

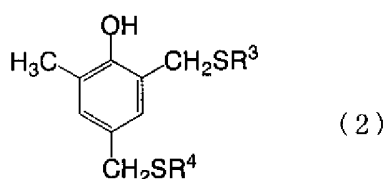
4. (A)フェノール性水酸基及び／又は重リン酸エステル基を有する化合物が、下記式(1)、式(2)及び式(3)で示される化合物からなる群から選択される一以上の化合物である上記1～3のいずれかーに記載の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物。

[化1]



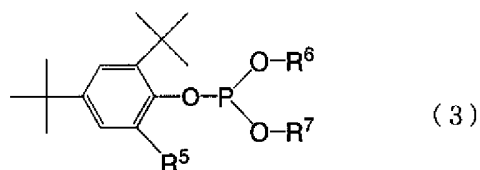
[式(1)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数1～4の分岐していてもよいアルキル基であり、 m 及び n は、各々独立に、1又は2である。]

[化2]



[式(2)中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、炭素数6～10の分岐していてもよいアルキル基である。]

[化3]



[式(3)中、 R^5 は、水素又はメチル基であり、 R^6 及び R^7 は、各々独立に、有機基であり、 R^6 と R^7 が結合して環状構造を形成していてもよい。]

5. 上記1～4のいずれか一つに記載の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物に光を照射することにより得られる光造形物。

[0010] 本発明の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物(以下、本発明の組成物という)は、側面段差が小さく、表面平滑性に優れ、高精度の光造形物を得ること

ができるという利点がある。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

I. 光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物

本発明の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物(以下、本発明の組成物という)は、上記(A)～(F)成分を必須構成成分とする。以下、(A)～(F)成分及び任意成分である(G)成分等についてそれぞれ説明する。

[0012] (A)成分

本発明の組成物に用いられる(A)成分は、フェノール性水酸基及び／又は亜リン酸エステル基を有する化合物である。(A)成分としては、公知の酸化防止剤等を挙げることができる、特にヒンダードフェノール系化合物又は、リン系化合物が好ましい。(A)成分を添加することにより、ラジカル重合性化合物の硬化が一定の阻害を受け、このため光照射後においてもカチオン重合性化合物等の重合が徐々に進行し(遅延硬化性)、造形物側面の積層段差が低減する。

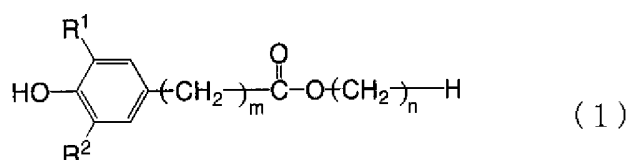
[0013] (A)成分の具体例としては、下記化合物等を挙げることができる。ヒンダードフェノール性化合物としては、例えば、ペンタエリスリチルチルーテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](イルガノックス 1010)、チオジェチレン-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](イルガノックス 1035FF)、ベンゼンプロパン酸-3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート](イルガノックス 245)、オクタデシル-3-(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(イルガノックス 1076)、3, 3', 3'', 5, 5', 5"-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a"- (メシチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-p-クレゾール(イルガノックス 1330)、1, 3, 5-トリ(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン(イルガノックス 3114)、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール(イルガノックス 1520L)、9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テ

トラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン(スマライザー GA-80)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(スマライザー BHT)等が挙げられる。(上記において、イルガノックスは、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)の登録商標、スマライザーは、住友化学工業(株)の登録商標である。)

- [0014] リン系化合物としては、例えば、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト(イルガフォス 168)、ビス[2, 4-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル亜リン酸(イルガフォス 38)、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルベンズ[d, f][1, 3, 2]-ジオキサホスフェピン(スマライザー GP)等が挙げられる。(上記において、イルガフォスは、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)の登録商標、スマライザーは、住友化学工業(株)の登録商標である。)
- [0015] ヒンダードフェノール系の(A)成分の市販品としては、例えばIrganox 1010、1035FF、245、1076、1330、3114、1520L、3125(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、Sumilizer BHT、GA-80(住友化学株式会社製)、Cyanox 1790(サイテック株式会社製)、等が挙げられる。
- [0016] リン系の(A)成分の市販品としては、例えばIrgafos 168、12、38(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、ADK STAB 329K、PEP36、PEP-8(以上、旭電化工業株式会社製)、Sandstab P-EPQ(クラリアント社製)、Weston 618、619G、Ultrinox 626(以上、ジェネラルエレクトリック社製)、Sumilizer GP(住友化学製)等が挙げられる。
- [0017] 以上挙げた(A)成分の中で、ペンタエリスリチルチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ベンゼンプロパン酸-3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、ビス[2, 4-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル亜リン酸、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルベンズ[d, f][1, 3, 2]-ジオキサホスフェピンが優れた遅延硬化性を示すため好ましい。

[0018] 本発明の組成物における(A)成分としては、下記式(1)、式(2)及び式(3)で示される化合物からなる群から選択される一以上の化合物を用いることが特に好ましい。

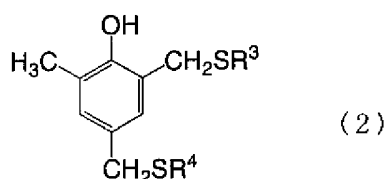
[化4]



式(1)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数1～4の分岐していてもよいアルキル基であり、 m 及び n は、各々独立に、1又は2である。

上記式(1)で示される構造を有する化合物の市販品としては、前記のIrganox1010, 1035, 245, Sumilizer GA-80が挙げられる。

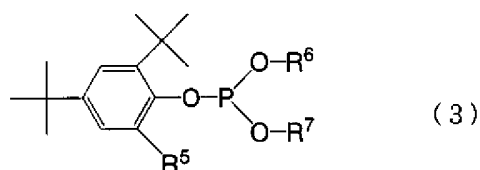
[化5]



式(2)中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、炭素数6～10の分岐していてもよいアルキル基である。

上記式(2)で示される構造を有する化合物の市販品としては、Irganox1520Lが挙げられる。

[化6]



式(3)中、 R^5 は、水素又はメチル基であり、 R^6 及び R^7 は、各々独立に、有機基であり、 R^6 と R^7 が結合して環状構造を形成していてもよい。

上記式(3)で示される構造を有する化合物の市販品としては、Irgafos38, Sumilizer GPが挙げられる。

[0019] 本発明の組成物中における(A)成分の含有量は、組成物全量に対して、通常0.1

～10質量%であり、好ましくは、0.1～5質量%であり、特に好ましくは1.0～5.0質量%である。

[0020] (B)成分

本発明の組成物に用いられる(B)成分は、カチオン重合性化合物であり、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。

[0021] (B)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(B)成分の全量中に50質量%以上含有することにより、良好な硬化速度や機械的強度を保つことができる。

[0022] (B)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)シクロヘキサノ-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、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ノカルボキシレート、 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サノカルボキシレート、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ノカルボキシレート、 β -メチル- δ -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ノカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサノ)、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ノカルボキシレート)、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-ヘキサン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;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シ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のパリ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;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シ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;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(B)成分を構成することができる。

- [0023] 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、 β -メチル- δ -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等が好ましい。
- [0024] さらに好ましくは、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

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。良好な硬化速度や機械的強度を保つためには、このエポキシ化合物が成分(B)中に50質量%以上の割合で含有していることが望ましい。

[0025] (B)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、エポリッドGT-300、エポリッドGT-301、エポリッドGT-302、エポリッドGT-400、エポリッド401、エポリッド403(以上、ダイセル化学工業(株)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(株)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株式会社製)、XDO(以上、東亜合成株式会社製)、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。

[0026] 本発明の組成物中における成分(B)の含有量は、組成物全量に対して、通常15～85質量%であるが、30～80質量%がより好ましく、40～75質量%がさらに好ましい。成分(B)の含有量が85質量%を超えると光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%未満の場合は光造形物の十分な機械的、熱的特性が得られない傾向にある。

[0027] (C)成分

本発明の組成物に用いられる(C)成分は、カチオン性重合開始剤であり、放射線を受けることによって、前記成分(B)のカチオン重合を開始させることができる化合物である。ここで、放射線とは可視光、紫外光、赤外光、電子線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等を意味する。

[0028] (C)カチオン性重合開始剤の具体例としては、下記一般式(4)で表される化合物等を挙げることができる。

[0029]
$$[R_a^8 R_b^9 R_c^{10} R_d^{11} W]^{+p} [MX_{p+q}]^{-q} \quad (4)$$

[式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl又はN=Nであり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なる有機基であり、a、b、c及びdは各々0～3の整数であつて、 $(a+b+c+d)$ はWの価数に等しい。Mはハロゲン化物錯体 $[MX_{p+q}]$ の中心原子を構成する金属又はメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xは、例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子であり、qはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、pはMの原子価である。]で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。上記一般式(4)中におけるアニオン $[MX_{p+q}]^{-q}$ の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)等が挙げられる。

[0030] (C)カチオン性重合開始剤の市販品としては、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990(以上、ユニオンカーバイド社製)、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-172(以上、旭電化工業(株)製)、Irgacure 261(以上、チバスペシアルティケミカルズ(株)製)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達(株)製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012(以上、サートマー社製)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103(以上、みどり化学(株)製)、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T(以上、日本化薬(株)製)、CPI-110A(以上、サンアプロ株式会社製)、CPI-6976(以上、アセトコーポレーション社製)等を挙げることができる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオプトマーSP-170、SP-172、CD-1012、MPI-103、CPI-110Aは、これらを含有一してなる樹脂組成物に高い光硬化感度を発現させることができることから特に好ましい。上記のカチオン性光重合開始剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせて成分(C)を構成することができる。

[0031] 本発明の組成物中における(C)成分の含有量は、組成物全量に対して、通常0.1～10質量%であり、好ましくは0.2～5質量%、さらに好ましくは1～5質量%である

。(C)成分の含有割合が0.1質量%未満である場合には、得られる樹脂組成物の放射線硬化性が低下し、十分な機械的強度、を有する立体形状物を造形することができない。一方、10質量%を超える場合には、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性を得ることができず硬化深さの制御が困難となり、得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。

[0032] (D)成分

本発明の組成物に用いられる(D)成分は、ラジカル重合性化合物である。具体的にはエチレン性不飽和結合($C=C$)を有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、及び1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーを挙げることができる。

[0033] 単官能モノマー及び多官能モノマーは、各々1種単独で又は2種以上組み合わせるか、あるいは単官能モノマーの少なくとも1種と多官能モノマーの少なくとも1種とを組み合わせる成分(D)を構成することができる。

[0034] (D)成分中には3官能以上、即ち1分子中に3個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーが、(D)成分全量を100質量%として、60質量%以上の割合で含有されていることが好ましい。この3官能以上の多官能モノマーのさらに好ましい含有割合は70質量%以上であり、特に好ましくは80質量%以上、最も好ましくは100質量%である。3官能以上の多官能モノマーの含有割合が60質量%以上であると、得られる樹脂組成物の放射線硬化性がより向上すると共に、造形される立体形状物の経時的変形が生じにくくなる傾向がある。

[0035] (D)成分の単官能性モノマーの具体例としては、アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、*t*-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチ

ル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(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、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブロモフェノキシエチル(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、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール(メタ)アクリレートで表される化合物等を挙げることができる。

- [0036] (D)成分の多官能性モノマーの具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(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、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(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、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、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、ペンタエリスリトールトリ(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、ポリエステルジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)

)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0037] これらの中で、3官能以上の多官能モノマーに該当する上記に例示されたトリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ペンタ(メタ)アクリレート化合物、ヘキサ(メタ)アクリレート化合物等が好ましく、中でもトリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0038] (D)成分の単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックス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))、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)等を挙げることができる。

[0039] (D)成分の多官能性モノマーの市販品としては、例えば、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、TMPTA、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、BR-42M、GX-8345(以上、第一工業製薬(株)製)、ASF-400(以上、新日鐵化学(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)等を挙げることができる。

[0040] 本発明の組成物中における(D)成分の含有量は、組成物全量に対して、通常0.1～25質量%であり、好ましくは0.1～15質量%である。(D)成分を添加することにより得られる樹脂組成物の放射線硬化性が向上するとともに、造形される立体形状物の経時的変形が生じにくくなる傾向にあるが、その含有量が25質量%を超えると立体形状物の耐衝撃性や破壊靱性が低下する点で不都合がある。

[0041] (E)成分

本発明の組成物に用いられる(E)成分は、ラジカル重合開始剤であり、光等の放射線を受けることにより分解し、発生するラジカルによって(D)成分のラジカル重合反応を開始させる化合物である。

[0042] (E)ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、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ン-2-オン、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)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシライド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベ

ンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、及びBTTBとキサントゲン、チオキサントゲン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせ等を挙げることができる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、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)-ブタン-1-オン等が特に好ましい。上記のラジカル重合開始剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせて(E)成分を構成することができる。

[0043] 本発明の組成物中における(E)成分の含有量は、組成物全量に対して、通常0.01~10質量%であり、好ましくは0.1~5質量%である。(E)成分の含有割合が0.01質量%未満である場合には、得られる樹脂組成物のラジカル重合反応速度(硬化速度)が低くなって造形に時間を要したり、解像度が低下したりする傾向がある。一方、(E)成分の含有割合が10質量%を超える場合には、過剰量の重合開始剤が樹脂組成物の硬化特性を低下させたり、立体形状物の耐湿性や耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。

[0044] (F)成分

本発明の組成物に用いられる(F)成分は、ポリエーテルポリオールである。成分(F)を添加することにより、樹脂組成物の放射線硬化性を改善し、本願組成物に光を照射して得られる硬化物の機械的特性、特に弾性率を向上させることにより光造形により得られる立体造形物の形状や機械的特性の経時的変化を抑制することができる。

[0045] (F)ポリエーテルポリオールは、1分子中に3個以上の水酸基を有するものが好ましく、1分子中に3~6個の水酸基を有するものが特に好ましい。1分子中に有する水酸基の数が3個以上のポリエーテルポリオールを用いることにより、十分な放射線硬化性の向上効果が得られ、また、得られる立体形状物の機械的特性、特に弾性率が安定する傾向がある。

[0046] (F)ポリエーテルポリオールの具体例としては、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、ソルビトール、スクロース、クオドロール等の3価以上の多価ア

ルコールを、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールを挙げることができ、具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、EO変性ペンタエリスリトール、PO変性ペンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ペンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性スクロース、EO変性クオドール等を挙げることができる。上記のポリエーテルポリオールは、1種単独で、又は2種以上組み合わせて成分(F)を構成することができる。

[0047] (F)ポリエーテルポリオールの市販品としては、サンニックスTP-400、サンニックスGP-600、サンニックスGP-1000、サンニックスSP-750、サンニックスGP-250、サンニックスGP-400、サンニックスGP-600(以上、三洋化成(株)製)、TMP-3Glycol、PNT-4 Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8(以上、日本乳化剤(株)製)、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800(以上、旭電化工業(株)製)、SCP-400、SCP-1000、SP-1600(以上、阪本薬品工業株式会社製)等を挙げることができる。

[0048] 本発明の組成物中における(F)成分の含有量は、組成物全量に対して、通常1～35質量%であり、好ましくは1～25質量%、特に好ましくは3～15質量%である。成分(F)の含有量が1質量%未満である場合には、樹脂組成物の遅延硬化性が低下するほか、放射線硬化性の向上効果を十分に図ることができず、また、形状安定性及び物性安定性の良好な立体形状物を得ることができない場合がある。一方、成分(F)の含有割合が35質量%を超える場合にも、得られる樹脂組成物の放射線硬化性が低下し、光造形により得られる立体形状物の弾性率が低下する傾向がある。

[0049] (G)成分

本発明の組成物に用いられる(G)成分は、電子顕微鏡法で測定した数平均粒子径10～1000nmのエラストマー粒子である。(G)成分を添加することにより、本発明の組成物に光を照射して得られる硬化物の耐衝撃性や破壊靱性を向上させることが

できる。

- [0050] (G) 数平均粒子径10～1000nmのエラストマー粒子の具体例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／イソプレン共重合体、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／ α -オレフィン系共重合体、エチレン／ α -オレフィン／ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン／(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン／ブタジエンブロック共重合体、スチレン／イソプレンブロック共重合体等をベース成分とするエラストマー粒子等を挙げることができる。また、コア／シェル型の粒子であってもよく、前記エラストマー粒子の内、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／イソプレン共重合体、ブタジエン／(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン／ブタジエンブロック共重合体、スチレン／イソプレンブロック共重合体等を部分架橋したコアに、メチルメタアクリレートポリマーで被覆したエラストマー粒子、メチルメタアクリレート／グリシジルメタアクリレート共重合体で被覆した粒子が特に好ましい。
- [0051] (G) 成分のうち、上記のようなコア／シェル型エラストマー粒子の市販品としては、例えば、レジナスボンドRKB(レジナス化成(株)製)、テクノMBS-61、MBS-69(以上、テクノポリマー(株)製)等を挙げることができる。
- [0052] 本発明の組成物中における(G)成分の含有割合は、組成物全量に対して、通常1～35質量%であり、好ましくは2～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。(G)成分の含有割合が1重量%未満である場合には、耐衝撃性や破壊靱性が低下し、一方、35質量%を超える場合には、粘度が高くなり造形時に気泡が発生したり、得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。
- [0053] 本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物には、さらに光増感剤(重合促進剤)、反応性希釈剤等を含有させることができる。光増感剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン等のアミン系化合物;チオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル等が挙げられる。

[0054] また本発明の光造形用放射線硬化性液状樹脂組成物には、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、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、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、ポリクロロプレン、ポリエステル、スチレンー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；顔料；染料等を挙げることができる。本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物は、上記成分(A)～成分(G)、及び必要ならば上記任意成分を均一に混合することによって製造することができる。このようにして得られる放射線硬化性液状樹脂組成物の粘度(25℃)は、10～20, 000cpsであることが好ましく、更に好ましくは50～10, 000cpsであり、特に好ましくは50cps～5, 000cpsである。

[0055] 次に、本発明の組成物の製造方法について説明する。本発明の組成物は、上記成分(A)～(G)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。

[0056] 本発明の組成物を用いれば、側面段差が少なく、表面平滑性に優れ、高精度の光造形物を製造することができる。

[0057] II. 光造形物

本発明の光造形物は、前記本発明の組成物に光を照射することにより得られることを特徴とする。

[0058] 以上のようにして得られる本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物は、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、本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物に対して、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。

[0059] 放射線硬化性液状樹脂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。例えば、レーザー光、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、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、多数の光ファイバー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ー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、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。以上において、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、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ー光を走査する手段を採用することが好ましい。なお、容器内に収容されている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。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。

- [0060] 前記の光学的立体造形法においては、通常、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何れかを移動させたり当該容器に樹脂組成物を追加供給する等の方法を挙げることができる。前記の光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、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樹脂組成物の液面から微小量降下（沈降）させることにより、当該支持ステージ上に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）上に放射線硬化性液状樹脂組成物を供給してその薄層（2）を形成し、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(n)が一体的に積層されてなる立体形状物が造形される。

[0061] 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、表面平滑性の良好な立体形状物を製造する場合には、前記熱硬化性樹脂又は放射線硬化性樹脂を使用して洗浄することが好ましく、この場合には、洗浄に使用した硬化性樹脂の種類に応じて、熱照射又は光照射によるポストキュアを行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるだけでなく、立体形状物の内部に残存することのある未反応の樹脂組成物をも硬化させることができるので、有機溶剤により洗浄した場合にもポストキュアを行うことが好ましい。

[0062] 本発明の光造形物は、高精度で、側面段差が少なく、表面平滑性に優れている。
<実施例>

[0063] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0064] [液状樹脂組成物の調製]

表1に示す配合処方に従って各成分を攪拌容器内に仕込み、60℃で3時間攪拌することにより、実施例1～8及び比較例1～6の液状樹脂組成物を調製した。表1の配合処方は、質量%で示す。

[0065] 実施例1～8及び比較例1～6の各液状樹脂組成物を用いて、遅延硬化性及び造形側面段差の評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

[0066] 評価方法

[遅延硬化性] 各樹脂液を用いて、光造形機SCS-300P(ディーメック株式会社)を用いてライン描画(照射面(液面)におけるレーザーパワー100mWで、走査速度8

70mm/秒で照射光量が硬化幅 $160\mu\text{m}$ とした場合約 $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように長さ4cmを1回だけ描画することで、硬化ラインを1本製作した。)し、光照射の直後及び20分経過後に、それぞれ樹脂液からライン状の硬化物を取り出して、硬化幅、硬化深度を光学顕微鏡で測定した。光照射直後の硬化深度を D_0 、20分経過後の硬化深度を D_{20} とした場合に、 $D_{20} - D_0$ で表される硬化深度の増加量を求めた。硬化深度の増加量が $40\mu\text{m}$ 以上である場合を○、 $20\sim 40\mu\text{m}$ である場合を△、 $20\mu\text{m}$ 以下である場合を×と判定した。

[0067] [造形側面段差(μm)]

ソリッドクリエイターSCS-300P(ソニーマニュファクチャリングシステムズ(株)製)を使用し、照射面(液面)におけるレーザーパワー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、放射線硬化性樹脂組成物に対して選択的にレーザー光を照射して硬化樹脂層(厚さ0.10mm)を形成する工程を繰り返すことにより、評価用試料を造形した。次いで、この試験片をソリッドクリエイターから取り出し、外表面に付着している樹脂組成物を洗浄除去した。試験片は温度 23°C 、湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置したのち、測定を行った。造形物側面の凹凸部(段差)をレーザー顕微鏡(ニコン株式会社製OPTIPHOT-POL)により計測した。

[0068] [表1]

表1

成分	組成 (質量%)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A	Irganox 1010	1.15	-	-	-	-	-	-	1.27	-	1.15	1.31	0.00047	12.30	-
	Irganox 1520L	-	2.28	3.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.28
	Irganox 245	-	-	-	2.28	3.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Igafas 38	-	-	-	-	-	1.15	-	-	-	-	-	-	-	-
B	Sumilizer CP	-	-	-	-	-	-	1.15	-	-	-	-	-	-	-
	3,4-ジメチルベンジル-3,4-ジメチルベンジルエーテル	23.1	22.8	22.6	22.8	22.6	23.1	23.1	25.4	23.4	-	25.23	23.4	20.5	22.8
	ビス(3,4-ジメチルベンジル)ジエーテル	27.7	27.4	27.1	27.4	27.1	27.7	27.7	30.5	28.0	-	31.48	28.0	24.6	27.4
	ビス(7,7,7-トリメチル-3-エチル-5-ノルボルネン-2-イル)ジエーテル	8.3	8.2	8.1	8.2	8.1	8.3	8.3	9.2	8.4	-	9.44	8.4	7.4	8.2
C	1,6-ヘキサンジオールジメチルジエーテル	3.7	3.7	3.6	3.7	3.6	3.7	3.7	4.1	3.7	-	4.20	3.7	3.3	3.7
	CPI-6976	4.6	4.6	4.5	4.6	4.5	4.6	4.6	5.1	4.7	4.6	5.25	4.7	4.1	4.6
D	トリ(2,2,2-トリフルオロエチル)ジエーテル	12.0	11.9	11.7	11.9	11.7	12.0	12.0	13.2	12.1	74.8	-	12.1	10.7	11.9
E	1-ヒドキシベンジルジエーテル	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.0	1.9	1.8	2.10	1.9	1.6	1.8
F	PO変性トリ(2,2,2-トリフルオロエチル)ジエーテル	8.3	8.2	8.1	8.2	8.1	8.3	8.3	9.2	8.4	8.3	9.44	8.4	7.4	-
G	イソド-粒子	9.2	9.1	9.0	9.1	9.0	9.2	9.2	-	9.3	9.2	10.49	9.3	8.2	9.1
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	透過硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
	造形側面収縮率(μm)	5	6	6	6	6	6	6	5	12	14	16	15	16	16

[0069] Irganox1010:ペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製)

Irganox1520L:4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製)

Irganox245:トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製)

Irgafos38:ビス[2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル亜りん酸 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製)

SumilizerGP:6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスペピン (住友化学工業株式会社製)

CPI-6976:(1)ジフェニル(フェニルチオフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネートと、(2)ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルファイドビスヘキサフルオロアンチモネートの混合物(アセトコーポレーション製)

エラストマー粒子 (レジナス化成株式会社製レジナスボンドRKB)

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の組成物は、光学的立体造形用途に好適に用いられる。

本発明の組成物は、より高い立体造形精度、特に造形物の各積層間の側面段差に起因する表面の平滑性の改善が必要とされる用途に好適に用いられる。

請求の範囲

[1] 下記成分(A)から(F):

(A)フェノール性水酸基及び／又は亜リン酸エステル基を有する化合物、

(B)カチオン重合性化合物、

(C)カチオン性重合開始剤、

(D)ラジカル重合性化合物、

(E)ラジカル重合開始剤、及び

(F)ポリエーテルポリオール化合物

を含有し、

組成物全量に対する前記(A)成分の含有量が0.1～10質量%であり、前記(F)ポリエーテルポリオール化合物の含有量が1～35質量%である光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物。

[2] 組成物全量に対する前記(B)から(E)成分の含有量が下記の通りである請求項1記載の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物。

(B)カチオン重合性化合物 15～85質量%、

(C)カチオン性重合開始剤 0.1～10質量%、

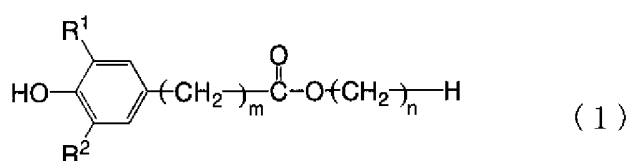
(D)ラジカル重合性化合物 0.1～25質量%、

(E)ラジカル重合開始剤 0.01～10質量%

[3] (G)電子顕微鏡法で測定した数平均粒径10～1000nmのエラストマー粒子を組成物全量の1～35質量%含有する請求項1に記載の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物。

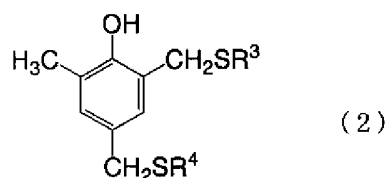
[4] (A)フェノール性水酸基及び／又は亜リン酸エステル基を有する化合物が、下記式(1)、式(2)及び式(3)で示される化合物からなる群から選択される一以上の化合物である請求項1に記載の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物。

[化7]



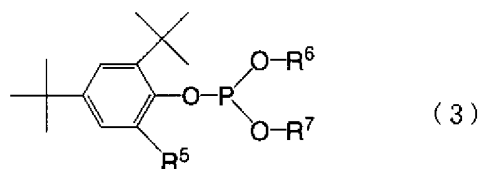
[式(1)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数1～4の分岐していてもよいアルキル基であり、 m 及び n は、各々独立に、1又は2である。]

[化8]



[式(2)中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、炭素数6～10の分岐していてもよいアルキル基である。]

[化9]



[式(3)中、 R^5 は、水素又はメチル基であり、 R^6 及び R^7 は、各々独立に、有機基であり、 R^5 と R^6 が結合して環状構造を形成していてもよい。]

- [5] 請求項1～4のいずれかーに記載の光学的立体造形用放射線硬化性液状樹脂組成物に光を照射することにより得られる光造形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08G59/18, B29C67/00, C08K5/13, 5/524, C08L63/00//B29K35:00, 63:00 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.Cl. ⁷ C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, B29C67/00-67/24 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-310626 A (JSR Corp.), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text & EP 938026 A1	1-4
X	JP 2003-238691 A (JSR Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 10-77331 A (JSR Corp.), 24 March, 1998 (24.03.98), Full text & WO 1998/010002 A1	1-4
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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		"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 23 August, 2005 (23.08.05)		Date of mailing of the international search report 06 September, 2005 (06.09.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-73457 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 March, 2003 (12.03.03), Full text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G59/18, B29C67/00, C08K5/13, 5/524, C08L63/00 // B29K35:00, 63:00

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.⁷ C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, B29C67/00-67/24

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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)

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
X	JP 11-310626 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 11. 09, 全文 & EP 938026 A1	1-4
X	JP 2003-238691 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 08. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-77331 A (ジェイエスアール株式会社) 1998. 03. 24, 全文 & WO 1998/010002 A1	1-4

☒ 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

23. 08. 2005

国際調査報告の発送日

06. 9. 2005

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100-8915

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)

加賀 直人

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9843

C (続き) . 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 2003-73457 A (旭電化工業株式会社) 2003.03.12, 全文 (ファミリーなし)	1-4