

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/020175 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/50 (2006.01) *B29C 67/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070950
- (22) 国際出願日: 2014年8月7日(07.08.2014)
- (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 2013-166145 2013年8月9日(09.08.2013) JP
特願 2014-070128 2014年3月28日(28.03.2014) JP
特願 2014-070265 2014年3月28日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: ブラザー工業株式会社 (BROTHER KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4678561 愛知県名古屋市中区瑞穂区苗代町15番1号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 川口 隆 (KAWAGUCHI Takashi); 〒4678561 愛知県名古屋市中区瑞穂区苗代町15番1号 ブラザー工業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 辻丸 光一郎, 外 (TSUJIMARU Koichiro et al.); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町134 京都リサーチパーク1号館301号室 Kyoto (JP).

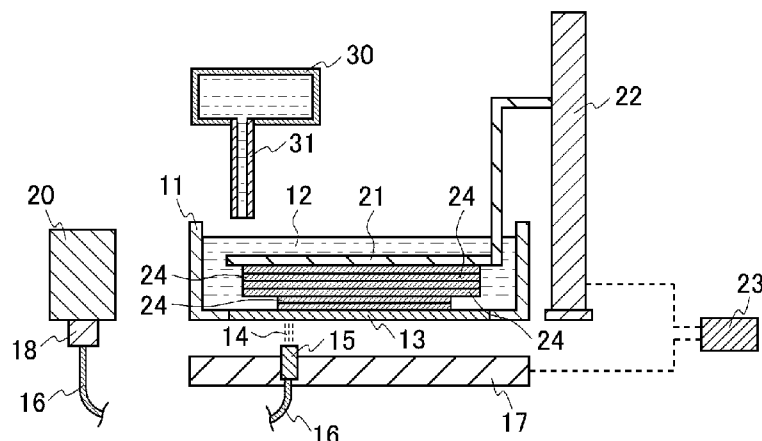
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTO-CURABLE RESIN COMPOSITION, CONTAINER, THREE-DIMENSIONAL MOLDED OBJECT PRODUCTION DEVICE, AND PRODUCTION METHOD FOR THREE-DIMENSIONAL MOLDED OBJECT

(54) 発明の名称: 光硬化性樹脂組成物、容器、立体造形物製造装置及び立体造形物の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photo-curable resin composition for a three-dimensional molded object having excellent molding precision. This photo-curable resin composition is used in optical three-dimensional molding using a surface-exposure method, and is characterized by including A-C1. A: an acylphosphine oxide compound; B: a photopolymerizable monomer; C1: a tertiary organic phosphine compound.

(57) 要約: 造形精度に優れた立体造形物用の光硬化性樹脂組成物の提供目的とする。本発明の光硬化性樹脂組成物は、面露光方式による光学的立体造形に用いる光硬化性樹脂組成物であって、下記A～C1を含むことを特徴とする光硬化性樹脂組成物。A: アシルホスフィンオキシサイド化合物 B: 光重合性モノマー C1: 第3級有機ホスフィン化合物

WO 2015/020175 A1

明 細 書

発明の名称：

光硬化性樹脂組成物、容器、立体造形物製造装置及び立体造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性樹脂組成物、容器、立体造形物製造装置及び立体造形物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、三次元C A Dに入力されたデータに基づいて液状の光硬化性樹脂組成物を立体的に光学造形する方法が広く採用されるようになっている。この造形方法によれば、金型等を作製することなく目的とする立体造形物を良好な寸法精度で製造し得る。

[0003] 特許文献1では、このような立体造形物の製造方法に用いる光硬化性樹脂組成物として、ジメタクリレート系ラジカル重合性モノマーと、アシルホスフィンオキサイド系ラジカル重合開始剤とを含む面露光方式による光学的立体造形用樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-189782号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1記載の組成物では、ラジカル反応が進行しにくく、十分な造形精度が得られない。

[0006] そこで、本発明は、造形精度に優れた面露光方式による光学的立体造形に用いる光硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記目的を達成するために、本発明の光硬化性樹脂組成物は、面露光方式による光学的立体造形に用いる光硬化性樹脂組成物であって、下記A～C 1を含むことを特徴とする。

A：アシルホスフィンオキサイド化合物

B：光重合性モノマー

C 1：第3級有機ホスフィン化合物

発明の効果

[0008] 本発明によれば、前記A、B、及びC 1を併用することで、造形精度を向上させることが可能である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、立体造形物製造装置の構成の一例を示す断面図である。

[図2]図2は、立体造形物製造装置の構成のその他の例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の光硬化性樹脂組成物について説明する。前述のとおり、本発明の光硬化性樹脂組成物は、面露光方式による光学的立体造形に用いる光硬化性樹脂組成物であって、前記A～C 1を含む。

[0011] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記A及び前記C 1を併用することで、ラジカル反応を促進することができるため、高速造形（低光量造形）が可能となる。一般に、面露光方式による光学的立体造形には、波長380nm以上の紫外域から近紫外域では硬化性に劣るので、波長380nm以下の光が必要である。しかしながら、波長380nm以下の光は、取扱いが困難である。波長380nm以下の短波長は、高エネルギーであり、光が当たってしまう材料の変質を引き起こしてしまう場合がある。このため、前記光学的立体造形物の製造において、外部との遮光が必要となる。加えて、波長380nm以下の光では、深部重合が困難である。これは、波長が短くなると、光硬化性樹脂組成物の深さ方向へ光が進入出来なくなり、造形可能な厚みが薄

くなり、積層造形に時間を要する事となるためである。さらに、着色材料が、光硬化性樹脂組成物に混入されていると、前記光の反射率及び吸収率が飛躍的に上昇するため、より短波長光の深さ方向への侵入が困難となる。これに対し、前記A、前記B及び前記C 1を全て含む本発明の光硬化性樹脂組成物は、例えば、波長380nm以上の比較的低エネルギーの近紫外光であっても、光重合反応は深部でも進行し、十分な硬化性が得られ、さらに、微細部分の造形精度に優れる。

[0012] このため、本発明の光硬化性樹脂組成物は、光学的立体造形の造形精度を向上させることが可能である。

[0013] また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記A及びC 2（ラジカル捕捉剤）を併用することで、前記C 2が、発生したラジカルを捕捉するため、過剰な重合反応を抑制し、寸法精度の優れた立体造形物を製造する事が可能となる。また、前記C 2の色合いは、白色～微淡黄色であるため、淡黄色に着色された光エネルギー吸収剤よりも前記製造された立体造形物の着色を抑制することができる。従来、例えば、特開平8-224790号公報に記載の光硬化性樹脂組成物では、光エネルギー吸収剤を含むことにより、寸法精度に優れた立体造形物を得ていた。しかしながら、前記公報に記載の前記樹脂組成物に含まれる光エネルギー吸収剤は、淡黄色に着色しているため、立体造形物が黄色味を帯びてしまうという問題がある。これに対して、本発明では、前述の通り、前記A及び前記C 2を併用する事で、前記製造された立体造形物の着色を抑制可能であるため、前記問題を解決可能である。このため、本発明では、前記C 1に代えてC 2を用いた場合であっても造形精度を向上する事が可能となる。

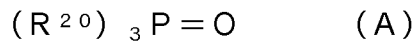
[0014] 尚、本発明において、前記C 1に代えてC 2を用いた場合には、前記Aは、アシルホスフィンオキサイド化合物に限定されず、従来公知の光重合開始剤であればよい。

[0015] 尚、本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記A、B、C 1及びC 2を併用することにより、造形精度に加え、さらに寸法精度の優れ且つ着色の抑制可能

な立体造形物を製造する事が可能である。

[0016] [物質 A]

前記 A において、アシルホスフィンオキサイド化合物は、式 (A) で表される化合物である。



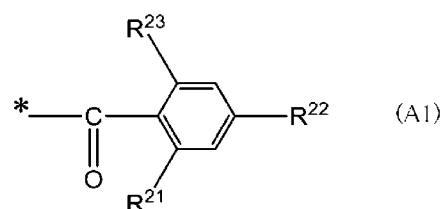
式 (A) において、

3つの R^{20} は、それぞれ、有機基であり、3つの R^{20} は同一でも異なってもよく、少なくとも1つの R^{20} は、アシル基である。

[0017] 式 (A) において、少なくとも1つの R^{20} が、アシル基以外の基であることが好ましい。前記アシル基以外の基は、フェニル基等のアリール基（芳香族基）であることが好ましい。

[0018] また、式 (A) において、少なくとも1つの R^{20} が、アロイル基（芳香族カルボニル基）であることが好ましい。前記アロイル基は、式 (A1) で表される基であることが好ましい。

[化1]



式 (A1) において、

R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ、直鎖もしくは分岐アルキル基であり、同一でも異なってもよい。

*は、結合手を表す。

式 (A1) で表されるアロイル基は、式 (A) 中に複数存在する場合は、同一でも異なってもよい。

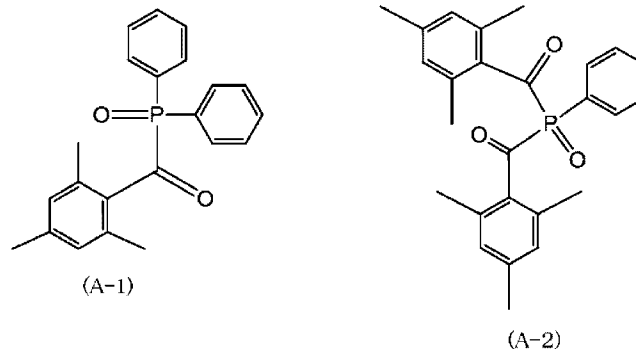
[0019] 式 (A 1) において、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、全てメチル基であることが好ましい。

[0020] 前記 A は、下記 A-1 及び下記 A-2 の少なくとも一方を含むことが好ましい。

A-1 : 下記式 (A-1) で表される化合物

A-2 : 下記式 (A-2) で表される化合物

[化2]



[0021] 前記 A は、自家調製してもよいし、市販品を用いてもよい。前記市販品は、例えば、BASF 社製の「IRGACURE (登録商標) 819」及び「Lucirin (登録商標) TPO」等があげられる。前記 A は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

[0022] 前記光硬化性樹脂組成物全量に対する前記 A の配合量 (A 割合) は、特に限定されず、例えば、0.1 重量%~6 重量%である。前記 A 割合が、前記範囲内であれば、前記光硬化性樹脂組成物は、適度に硬化される。また、前記 A 割合は、6 重量%以下であれば、前記 A による立体造形物の着色が低減される。前記 A 割合は、好ましくは、0.5 重量%~5 重量%であり、より好ましくは、1 重量%~4 重量%である。

[0023] [物質 B]

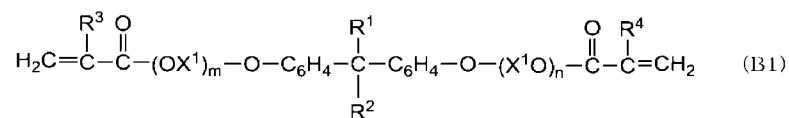
前記 B (光重合性モノマー) は、特に限定されないが、例えば、分子中に

アクリロイル基及びメタクリロイル基等の官能基を少なくとも一つ含む化合物があげられる。

[0024] 前記Bは、下記B 1を含むことが好ましい。

B 1：下記式（B 1）で表される化合物

[化3]



式（B 1）において、

R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ、水素原子、メチル基、エチル基又はCF₃基であり、R¹、R²、R³及びR⁴は同一でも異なってもよい。

2つのX¹は、それぞれ、エチレン基又はプロピレン基であり、2つのX¹は同一でも異なってもよい。

m及びnは、それぞれ、1～10であり、m及びnは同一でも異なってもよい。

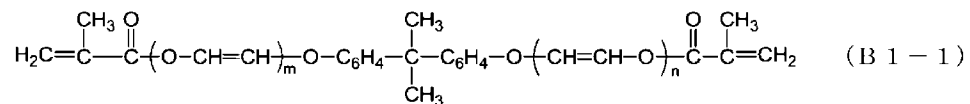
[0025] B 1は、自家調製してもよいし、市販品を用いてもよい。前記市販品としては、例えば、日立化成（株）製の「FA-320M（R¹、R²、R³及びR⁴：メチル基、X¹：エチレン基、m+n=2）」、「FA-321M（R¹、R²、R³及びR⁴：メチル基、X¹：エチレン基、m+n=10）」、「FA-3218M（R¹、R²、R³及びR⁴：メチル基、X¹：エチレン基、m+n=18）」、「FA-321A（R¹及びR²：メチル基、R³及びR⁴：水素原子、X¹：エチレン基、m+n=10）」及び「FA-324A（R¹及びR²：メチル基、R³及びR⁴：水素原子、X¹：エチレン基、m+n=4）」；SARTOMER社製の「SR348（R¹、R²、R³及びR⁴：メチル基、X¹：エチレン基、m+n=2）」、「SR540（R¹、R²、R³及びR⁴：メチル基、X¹：エチレン基、m+n=4）」、「SR480（R¹、R²、

R^3 及び R^4 ：メチル基、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=10$ ）」、「SR349（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=3$ ）」、「SR601（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=4$ ）」及び「SR602（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=10$ ）」；新中村化学工業（株）製の「ABE-300（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=3$ ）」、「ABPE-10（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=10$ ）」、「ABPE-20（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=17$ ）」、「ABPE-4（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=4$ ）」、「BPE-80N（ R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 ：メチル基、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=2.3$ ）」、「BPE-100（ R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 ：メチル基、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=2.6$ ）」、「BPE-200（ R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 ：メチル基、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=4$ ）」、「BPE-500（ R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 ：メチル基、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=10$ ）」及び「BPE-900（ R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 ：メチル基、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=17$ ）」；第一工業製薬（株）製の「BPE-4（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=4$ ）」、「BPE-10（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=10$ ）」、「BPE-20（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=20$ ）」、「BPP-4（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：プロピレン基、 $m+n=4$ ）」及び「BPPEM-10（ R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 ：メチル基、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=10$ ）」；東亜合成（株）製の「M-211B（ R^1 及び R^2 ：メチル基、 R^3 及び R^4 ：水素原子、 X^1 ：エチレン基、 $m+n=4$ ）」；等があげられる。式（B1）で表される化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0026] B 1 は、下記 B 1 - 1 であることが好ましい。

B 1 - 1 : 下記式 (B 1 - 1) で表される化合物

[化4]



前記式 (B 1 - 1) 中、

m 及び n の和 (m + n) が、2、4、10 又は 18 である。

[0027] 式 (B 1) において、m + n が、2、4、10 又は 18 である化合物全量における、m + n が、2 又は 4 である化合物の占める割合が、30 重量%以上であることが好ましい。また、式 (B 1 - 1) において、m + n が、2、4、10 又は 18 である化合物全量における、m + n が、2 又は 4 である化合物の占める割合が、30 重量%以上であることがさらに好ましい。m + n が 2 又は 4 である化合物が占める割合を 30 重量%以上とすることで、立体造形物の表面硬度を向上させることが可能となる。また、式 (B 1 - 1) において、m + n が、2、4、10 又は 18 である化合物全量における、m + n が、2 である化合物が占める割合が 30 重量%以上であることが特に好ましい。また、式 (B 1 - 1) において、m + n が、2、4、10 又は 18 である化合物全量における、m + n が、2 である化合物が占める割合を 30 重量%以上とすることで、立体造形物の表面硬度をさらに向上させることが可能となる。

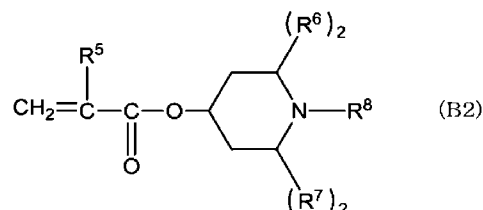
[0028] 式 (B 1) において、m + n が、2、4、10 又は 18 である化合物全量における、m + n が、2 又は 4 である化合物の占める割合が、30 ~ 70 重量%であることがさらに好ましい。式 (B 1 - 1) において、m + n が、2

、4、10又は18である化合物全量における、 $m+n$ が、2又は4である化合物の占める割合が、30～70重量%であることがさらに好ましい。 $m+n$ が2又は4である化合物が占める割合を70重量%以下とすることで、前記光硬化性樹脂組成物の粘度が適度なものとなり、立体造形物の製造が容易となる。具体的には、例えば、後述する図1及び図2に示す立体造形物製造装置の工作台21を所定ピッチだけ上昇、又は下降させた際の前記光硬化性樹脂組成物の工作台21の移動方向への追従性が向上し、工作台21の移動方向における立体造形物の寸法精度が向上する。前記光硬化性樹脂組成物の粘度は、25℃での測定値が、約700 mPa・s以下が好ましく、より好ましくは、200～700 mPa・sであり、さらに好ましくは、230～370 mPa・sである。前記測定値が、約700 mPa・s以下であれば、前記光硬化性樹脂組成物の取り扱いが容易となる。また、造形時におけるステージ移動時の液追従性が良くなり、液面が平滑になる。

[0029] 前記Bは、下記B2及び下記B3の少なくとも一方を含むことがより好ましい。これにより、前記光硬化性樹脂組成物が、物性（例えば、余剰硬化オーバーハング、細部造形、硬化性、造形性等）のバランスが取れたものとなる。

B2：式（B2）で表される化合物

[化5]



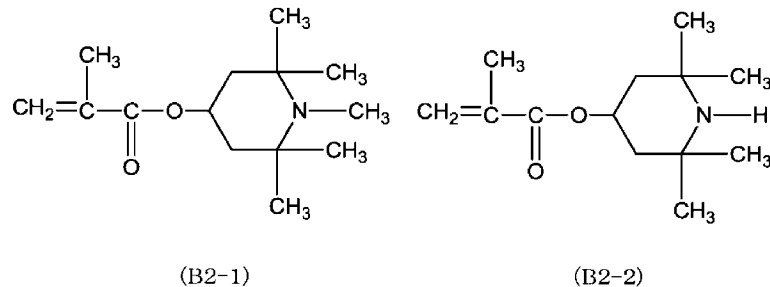
式（B2）において、

R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、水素原子、メチル基、エチル基又はC

B 2 - 1 : 下記式 (B 2 - 1) で表される化合物

B 2 - 2 : 下記式 (B 2 - 2) で表される化合物

[化7]



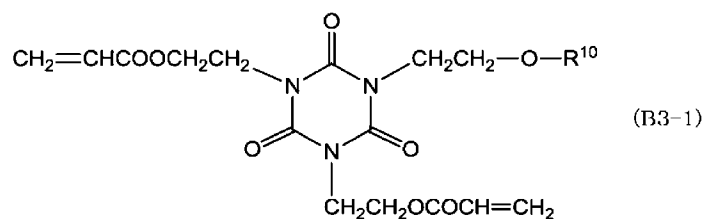
[0032] 前記 B 2 は、自家調製してもよいし、市販品を用いてもよい。前記市販品としては、例えば、日立化成（株）製の「F A - 7 1 1 M M (B 2 - 1)」及び「F A - 7 1 2 H M (B 2 - 2)」等があげられる。前記 B 2 は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

[0033] 前記光硬化性樹脂組成物全量に対する前記 B 2 の配合量は、特に限定されないが、例えば、0 ～ 2 0 重量％であり、好ましくは、1 ～ 1 0 重量％であり、より好ましくは、2 ～ 7 重量％である。

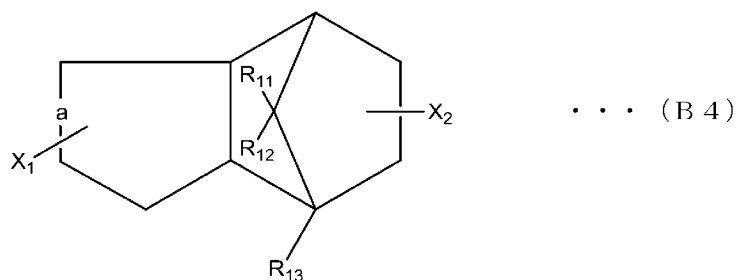
[0034] 前記 B 3 は、特に限定するものではないが、B 3 - 1 を含むことが好ましい。式 (B 3 - 1) において、R¹⁰は、式 (B 3) で説明したとおりである。

B 3 - 1 : 下記式 (B 3 - 1) で表される化合物

[化8]



[化9]



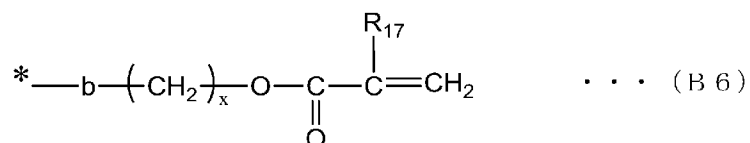
前記式 (B 4) 中、

a は単結合又は二重結合を表し、

R₁₁、R₁₂、及び R₁₃ は、メチル基又は水素原子であり、同一でも異なっても良い。

X₁ 及び X₂ は、それぞれ、下記式 (B 6) で表される置換基又は水素原子であり、同一でも異なっても良く、X₁ 及び X₂ の少なくとも一方は、下記式 (B 6) で表される置換基である。

[化10]



前記式 (B 6) 中、

b は、単結合又はエーテル結合を表す。

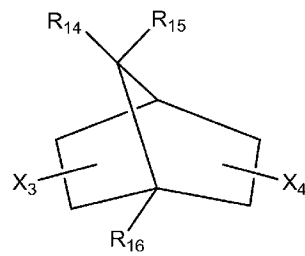
x は、0 以上の整数である。

R₁₇ は、C_rH_{2r+1} で表される置換基であり、r は、0 以上の整数である。

* は結合手を表す。

B 5 : 下記式 (B 5) で表される化合物

[化11]



... (B 5)

前記式 B 5 中、

R_{14} 、 R_{15} 、及び R_{16} は、メチル基又は水素原子であり、同一でも異なっても良い。

X_3 及び X_4 は、それぞれ、上記式 B 6 で表される置換基又は水素原子であり、同一でも異なっても良い。

X_3 及び X_4 の少なくとも一方は、前記式 B 6 で表される置換基である。

[0038] 前記光硬化性樹脂組成物において、光重合性モノマー化合物として B 4 及び B 5 の少なくとも一方を含む事により、前記光硬化性樹脂組成物のガラス転移点が高くなり、粘度が適度なものとなる。これにより、立体造形物の製造が容易となる。具体的には、例えば、後述する図 1 及び図 2 に示す立体造形物製造装置の工作台 2 1 を所定ピッチだけ上昇、又は下降させた際の前記光硬化性樹脂組成物の工作台 2 1 の移動方向への追従性が向上し、工作台 2 1 の移動方向における立体造形物の寸法精度が向上する。

[0039] 前記光硬化性樹脂組成物のガラス転移点は、示差走査熱量計を用いて光硬化性樹脂のガラス転移に伴う熱変化を検出することにより測定した時の測定値が、 30°C 以上が好ましく、より好ましくは、 60°C 以上であり、さらに好ましくは、 80°C 以上である。

[0040] 前記光硬化性樹脂組成物の粘度は、回転粘度計を用いて、 25°C 、ローター No. 2、 60rpm の条件にて測定した時の測定値が、約 $700\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $200\sim 700\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、さらに好ましくは、 $230\sim 370\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。前記測定値が、約 7

00 mPa・s 以下であれば、前記光硬化性樹脂組成物の取り扱いが容易である。また、造形時におけるステージ移動時の液追従性が良くなり、液面が平滑になる。

[0041] 前記 B において、B 4 を含む場合、前記 X_1 及び X_2 のいずれか一方が、水素原子であり、かつ前記 B において、B 5 を含む場合、前記 X_3 及び X_4 のいずれか一方が、水素原子であることが好ましい。具体的な化合物としては、例えば、下記 B 7 ～ B 11 が挙げられる。これにより、前記光硬化性樹脂組成物の粘度がさらに低下するため、取り扱いが一層容易となる。

B 7 : 下記式 (B 7) で表される化合物

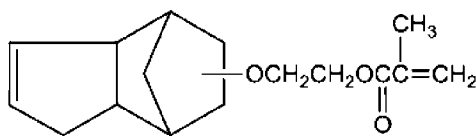
B 8 : 下記式 (B 8) で表される化合物

B 9 : 下記式 (B 9) で表される化合物

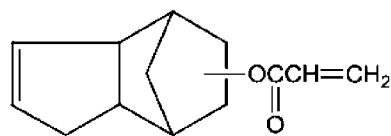
B 10 : 下記式 (B 10) で表される化合物

B 11 : 下記式 (B 11) で表される化合物

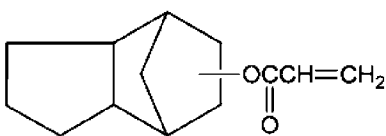
[化12]



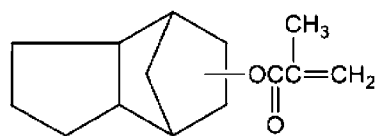
(B 7)



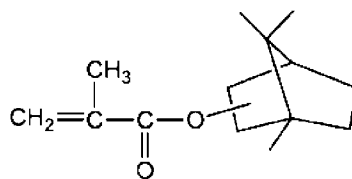
(B 8)



(B 9)



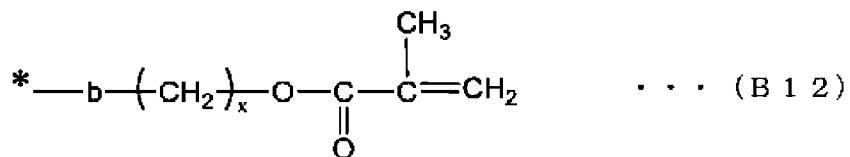
(B 10)



(B 11)

[0042] さらに、前記式B 6において、下記式B 1 2で表されるように、 R_7 が、メチル基であることが好ましい。これにより、酸素が存在しない環境下（例えば、光を空気と接触する上面とは反対の下面から照射する環境下）におけるラジカル重合反応において、より余剰硬化を少なくし、微細造形を可能とする。

[化13]



[0043] さらに、前記B が、B 4 であり、前記式 (B 4) 中、 a が単結合であることが好ましい。具体的には、前記B 7 ~ B 1 1 の中でも、前記 a が単結合である前記B 9 若しくはB 1 0 が挙げられる。これにより、前記光重合開始剤

により発生したラジカルがビニル基を攻撃し、光重合反応が進みやすくなり、前記光硬化性樹脂組成物の硬化性が向上する。これにより、余剰硬化を少なくし、微細造形を可能とする。また、造形物の硬度が向上する。

[0044] 前記Bが、B5であることが好ましい。前記B5として、具体的には、前記B11が挙げられる。これにより、前記光硬化性樹脂組成物の粘度がさらに低下するとともに、硬化性がさらに向上する。また、造形物の硬度が向上する。

[0045] 前記B4及び前記式B5は、自家調製してもよいし、市販品を用いてもよい。

[0046] 前記式(B4)で表され、かつaが二重結合である化合物の前記市販品としては、例えば、日立化成(株)製の「FA-511AS ($R_1 \sim R_3$: 水素原子、 X_1 : 水素原子、 X_2 : 式(B3)で表され、bは単結合であり、xは0であり、 R_7 は、水素原子)」、「FA-512AS ($R_1 \sim R_3$: 水素原子、 X_1 : 水素原子、 X_2 : 式(B6)で表され、bは、エーテル結合であり、xは2であり、 R_7 は、水素原子)」、「FA-512M ($R_1 \sim R_3$: 水素原子、 X_1 : 水素原子、 X_2 : 式(B6)で表され、bは、エーテル結合であり、xは2であり、 R_7 は、メチル基)」、「FA-512MT ($R_1 \sim R_3$: 水素原子、 X_1 : 水素原子、 X_2 : 式(B3)で表され、bは、エーテル結合であり、xは2であり、 R_7 は、メチル基)」等が挙げられる。

[0047] また、前記式B4で表され、かつaが単結合である化合物の前記市販品としては、例えば、日立化成(株)製の「FA-513M ($R_1 \sim R_3$: 水素原子、 X_1 : 水素原子、 X_2 : 式(B6)で表され、bは、単結合であり、xは0であり、 R_7 は、メチル基)」、「FA-513AS ($R_1 \sim R_3$: 水素原子、 X_1 : 水素原子、 X_2 : 式(B6)で表され、bは単結合であり、xは0であり、 R_7 は、水素原子)」；新中村化学工業(株)製の「DCP ($R_1 \sim R_3$: 水素原子、 X_1 及び X_2 : 式(B6)で表され、bは単結合であり、xは1であり、 R_7 は、メチル基)」、「A-DCP ($R_1 \sim R_3$: 水素原子、 X_1 及び X_2 : 式(B6)で表され、bは単結合であり、xは1であり、 R_7 は、水

素原子)」等が挙げられる。

[0048] 前記式 B 5 で表される化合物の前記市販品としては、例えば、アーク（株）製の「イソボニルアクリレート（ $R_4 \sim R_6$ ：メチル基、 X_3 ：式（B 6）で表され、 b は単結合であり、 x は0であり、 R_7 は、水素原子、 X_2 ：水素原子」、「イソボニルメタアクリレート（ $R_4 \sim R_6$ ：メチル基、 X_3 ：式（B 6）で表され、 b は単結合であり、 x は0であり、 R_7 は、メチル基、 X_2 ：水素原子）」等が挙げられる。

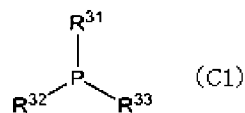
[0049] 前記 B 4 及び前記 B 5 は、それぞれ、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

[0050] 前記光硬化性樹脂組成物全量に対する前記 B の配合量（B 割合）は、特に限定されないが、例えば、0.1～20 重量%であり、好ましくは、1.0～10 重量%であり、より好ましくは、2～7 重量%である。前記 B 割合が、0.1 重量%以上であれば、適度な粘度が得られ、硬化物の硬度が向上する。一方、前記 B 割合が、20 重量%以下であれば、適度な寸法精度を得ることが出来る。

[0051] [物質 C 1]

前記 C 1（第3級有機ホスフィン化合物）とは、式（C 1）で表される化合物である。

[化14]



式（C 1）において、

R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ、有機基であり、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は同一でも異なってもよい。

[0052] 式（C 1）において、前記有機基は、アリール基（芳香族基）であることが好ましい。これにより、より余剰硬化なく硬化性促進ができる。前記アリール基は、フェニル基であることが好ましい。これにより、さらに、余剰硬

化なく硬化性促進ができる。前記フェニル基は、1又は複数の炭化水素基で置換されていても置換されていなくてもよい。前記炭化水素基は、直鎖もしくは分岐アルキル基であることが好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

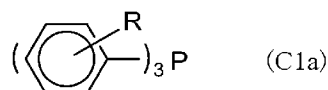
[0053] 式(C1)において、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} が、それぞれ、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基又は*p*-トリル基であることがより好ましい。

[0054] 前記C1は、C1aを含むことがさらに好ましい。前記C1は、C-1、C-2、C-3及びC-4からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことがさらに好ましい。前記C1は、式(C-1)で表される化合物を含むことが特に好ましい。式(C-1)で表される化合物を含ませることで、反り部における余剰硬化オーバーハング等の造形精度をさらに向上させることが可能となる。

[0055]

C1a：下記式(C1a)で表される化合物

[化15]



式(C1a)において、

Rは、水素原子、 $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ (pは、1～4の整数)又は $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}\text{O}$ (qは、1～4の整数)である。

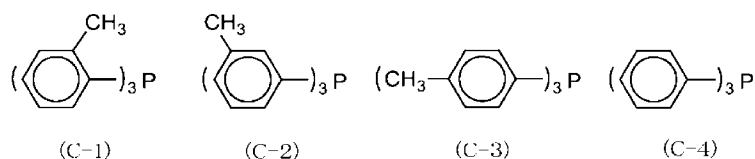
C-1：下記式(C-1)で表される化合物

C-2：下記式(C-2)で表される化合物

C-3：下記式(C-3)で表される化合物

C-4：下記式(C-4)で表される化合物

[化16]



[0056] 前記C 1は、自家調製してもよいし、市販品を用いてもよい。前記市販品としては、例えば、北興化学工業（株）製の「TOTP（登録商標）（C-1、トリオルトリルホスフィン）」、「TMTP（登録商標）（C-2、トリメタトリルホスフィン）」、「TPTP（登録商標）（C-3、トリパラトリルホスフィン）」、「ホクコー T P P（登録商標）（C-4、トリフェニルホスフィン）」が挙げられる。さらに、前記式（C-1）で表される化合物は、「TPAP（登録商標）（トリスパラメトキシフェニルホスフィン）」、「DPCP（登録商標）（ジフェニルシクロヘキシルホスフィン）」、「TCHP（登録商標）（トリシクロヘキシルホスフィン）」、「ホクコー T B P（登録商標）（トリ-n-ブチルホスフィン）」、「TTBuP（登録商標）（トリターシャリーブチルホスフィン）」、「TOCP（登録商標）（トリ-n-オクチルホスフィン）」、「DPPST（登録商標）（パラスチリルジフェニルホスフィン）」、「Amphos（[4-（N，N-ジメチルアミノ）フェニル]ジ-tert-ブチルホスフィン）」及び「DPPC（登録商標）（ジフェニルホスフィナスクロライド）」等があげられる。前記C 1は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0057] 前記光硬化性樹脂組成物全量に対する前記C 1の配合量は、特に限定されないが、例えば、0.005重量%～0.5重量%であり、好ましくは、0.01重量%～0.1重量%であり、より好ましくは、0.02重量%～0.07重量%である。

[0058] [物質C 2]

前記C 2において、ラジカル捕捉剤とは、生成したラジカルを捕捉し、連

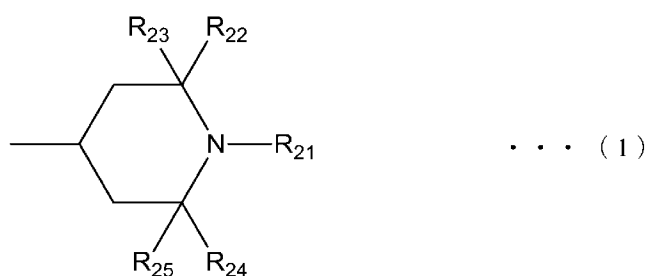
鎖反応を断つものであれば、特に制限されず、従来公知のものを使用できる。前記ラジカル捕捉剤として、具体的には、例えば、ヒンダードアミン化合物が挙げられる。

[0059] 前記ラジカル捕捉剤は、特に制限されないが、塩基性の低いものが好ましい。具体的には、例えば、前記ラジカル捕捉剤の塩基性解離定数 pK_b が、4.8以上であることが好ましい。前記ラジカル捕捉剤は、例えば、BASF社製の「TINUVIN（登録商標） 111 FDL（ pK_b 値：7.5（平均分子量が3100～4000）、 pK_b 値：4.8（平均分子量が2000以上）」、「TINUVIN（登録商標） 123（ pK_b 値：9.6）」、「TINUVIN（登録商標） 144（ pK_b 値：5.5）」、「TINUVIN（登録商標） 152（ pK_b 値：7.0～9.4）」、「TINUVIN（登録商標） 292（ pK_b 値：5.1）」、「TINUVIN（登録商標） 5100（ pK_b 値：5.1）」等が挙げられる。

[0060] （ヒンダードアミン化合物）

前記ヒンダードアミン化合物とは、下記構造式（1）を分子中に少なくとも一つ有する化合物をいう。ヒンダードアミン化合物中、前記構造式（1）を一つ有しても良く、複数有してもよいが、複数有することがラジカル捕捉剤としてより機能を発揮する上で好ましい。

[化17]



式（1）において、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基であ

り、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、互いに同一であってもよく、異なっても良い。

[0061] 前記C2において、前記ヒンダードアミン化合物の融点は、特に制限されないが、例えば、50℃以上、好ましくは、60℃以上である。前記融点が60℃以上であれば、前記ヒンダードアミン化合物が、高温環境下においても外部に揮発若しくは溶出することがないので、効率良く生成したラジカルを捕捉する事が出来る。

[0062] 前記ヒンダードアミン化合物としては、具体的には、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]-2-ブチルプロパン二酸ビス[1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル]、1-[2-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 2, 3-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、コハク酸ジメチル-2-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、ポリ[(6-モルホリノー-トリアジン-2, 4-ジイル)[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1, 2

、3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-(2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、1,2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-メタクリレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-メタクリレート、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール等が挙げられる。

[0063] 前記C2は、自家調製してもよいし、市販品を用いても良い。前記市販品としては、例えば、三共ライフテック(株)製の「サノールLS-765(ビス(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート)」、「サノールLS-770(ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート)」、BASF社製の「TINUVIN(登録商標) 111 FDL」、「TINUVIN(登録商標) 123」、「TINUVIN(登録商標) 144」、「TINUVIN(登録商標) 152」、「TINUVIN(登録商標) 292」、「TINUVIN(登録商標) 5100」、「CHIMASSORB(登録商標) 944LD」、ADEKA(株)製の「LA-77Y若しくはLA-77G(ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート)」、ADEKA(株)製の「アデカスタブLA-52(テトラキス(1,2

、2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート)」、「アデカスタブル A-57 (テトラキス (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート)」、「アデカスタブル A-62」、「アデカスタブル A-63」、「アデカスタブル A-67」、「アデカスタブル A-68」、日立化成(株)社製の「FA-711MM」、「FA-711HM」等が挙げられる。

[0064] 前記光硬化性樹脂組成物全量に対する前記 C2 の配合量 (C2 割合) は、特に限定されないが、例えば、0.1 重量%~10 重量%であり、好ましくは、1.0 重量%~5.0 重量%である。前記 C2 割合が、5.0 重量%以下であれば、光重合反応の阻害が抑制され、良好な硬化性が得られるため好ましい。

[0065] [添加剤]

前記光硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、さらに、従来公知の添加剤を含んでもよい。前記添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤等があげられる。

[0066] [光硬化性樹脂組成物の製造方法]

前記光硬化性樹脂組成物は、例えば、前記 A~B 並びに C1 及び／又は C2 と、必要に応じて他の添加剤とを、従来公知の方法で均一に混合することにより調製できる。

[0067] [容器]

つぎに、本発明の容器について説明する。本発明の容器は、面露光方式による光学的立体造形に用いる容器であって、前記容器は、光硬化性樹脂組成物を含み、前記光硬化性樹脂組成物が、本発明の光硬化性樹脂組成物であることを特徴とする。本発明の容器は、例えば、カートリッジ、ボトル等があげられる。本発明の容器は、光硬化性樹脂組成物が充填されるものであることから、遮光性を有していることが好ましい。

[0068] [立体造形物製造装置及び立体造形物の製造方法]

つぎに、立体造形物製造装置及び立体造形物の製造方法について例をあげて説明する。

[0069] 本例の立体造形物製造装置は、面露光方式による光学的立体造形に用いる立体造形物製造装置であって、上部開口、又は上面もしくは下面が光透過性を有し、内部に光硬化性樹脂組成物が充填された液槽と、前記液槽内を上下に移動可能な工作台と、前記液槽の上部又は下部において、前記光硬化性樹脂組成物の表面に光を照射する照射手段とを含む立体造形物製造装置であって、前記光硬化性樹脂組成物が、本発明の光硬化性樹脂組成物であることを特徴とする。

[0070] 本例の立体造形物の製造方法は、面露光方式による光学的立体造形に用いる立体造形物の製造方法であって、本発明の光硬化性樹脂組成物に光を照射して立体造形物を製造することを特徴とする。

[0071] 前述の立体造形物の製造方法は、例えば、前述の立体造形物製造装置を用いて実施可能である。

[0072] 図 1 に、前述の立体造形物製造装置の構成の一例を示す。図 1 に示すとおり、この立体造形物製造装置は、内部に本発明の光硬化性樹脂組成物 12 が充填される液槽 11 と、液槽 11 に本発明の光硬化性樹脂組成物 12 を供給するカートリッジ 30 と、液槽 11 内を上下に移動可能な工作台 21 と、液槽 11 の下部において、光硬化性樹脂組成物 12 の表面に光 14 を照射する照射手段 15 とを主要な構成要素として含む。本発明の光硬化性樹脂組成物 12 は、一端がカートリッジ 30 に連結したチューブ 31 を介して、カートリッジ 30 から液槽 11 へと供給される。

[0073] 液槽 11 の底面には、石英ガラス等の透光板からなる透光窓 13 が設けられている。照射手段 15 は、透光窓 13 に向けて光 14 を照射するためのレンズを内蔵している。照射手段 15 は、光ファイバー 16 及び光シャッター 18 を介して、光源 20 に接続している。照射手段 15 は、移動手段 17 により水平面内の X-Y 方向（図 1 において、X 方向は、左右方向、Y 方向は、紙面に垂直な方向）に移動可能とされている。工作台 21 は、エレベータ

２２により上下方向に移動可能とされている。移動手段１７及びエレベータ２２は、コンピュータ２３により制御される。

[0074] 図１に示す立体造形物製造装置を用いた立体造形物の製造は、例えば、つぎのようにして実施される。まず、工作台２１を透光窓１３よりもわずかに上方に位置させ、光１４を目的とする立体造形物の水平断面に沿って走査させる。光１４の光量は、特に制限されないが、例えば、 $0.1 \text{ mW} \cdot \text{s} / \text{mm}^2 \sim 0.9 \text{ mW} \cdot \text{s} / \text{mm}^2$ である。この走査は、コンピュータ２３により制御された移動手段１７により行われる。

[0075] 目的とする立体造形物の一つの水平断面（底面又は上面に相当する部分）の全てに光１４を照射した後、工作台２１を所定ピッチだけ上昇させ、硬化樹脂層２４と透光窓１３との間に未硬化の光硬化性樹脂組成物１２を流入させる。その後、前述と同様にして、光１４を照射する。この操作を繰り返すことにより、立体造形物が多層積層体として得られる。本発明の光硬化性樹脂組成物１２により製造された立体造形物は、造形精度に優れる。本例の立体造形物製造装置及び立体造形物の製造方法は、光硬化性樹脂組成物１２の使用量が少なく済み、その組成の自由度も高いが、立体造形物が透光窓１３に貼り付くため、小型の立体造形物の製造に向いている。本発明の光硬化性樹脂組成物１２は、反り部における余剰硬化オーバーハング等の造形精度に優れるため、このような小型の立体造形物の製造にも好適に利用可能である。

[0076] 図２に、前述の立体造形物製造装置の構成のその他の例を示す。図２において、図１と同一部分には、同一符号を付している。図１に示す立体造形物製造装置が液槽１１の底面側から光１４を照射するものであるのに対し、図２に示す立体造形物製造装置は、本発明の光硬化性樹脂組成物１２の液面１２ａの上方から光１４を照射するものである。図２に示す立体造形物製造装置を用いた立体造形物の製造は、例えば、工作台２１又はその上の硬化樹脂層２４と液面１２ａとの間に所定の厚さとなるように光硬化性樹脂組成物１２を介在させた後、光１４を照射して目的とする立体造形物の一水平断面の

硬化物を形成した後、工作台 21 を所定ピッチだけ下降させるようにしたものであり、その他の操作は図 1 に示す立体造形物製造装置を用いたのと同様である。本例の立体造形物製造装置及び立体造形物の製造方法によれば、多量の光硬化性樹脂組成物 12 を要し、その組成の自由度も低いものの、大型の立体造形物を製造可能である。

[0077] 図 1 及び図 2 に示した立体造形物製造装置及びそれらを用いた立体造形物の製造方法について説明したが、本例の立体造形物製造装置及び立体造形物の製造方法は、これらの例に限定されない。

[0078] [光硬化方法]

本発明の一側面として、下記光硬化方法とすることもできる。すなわち、本発明は、光硬化性樹脂組成物を硬化させる光硬化方法であって、前記方法が、前記光硬化性樹脂組成物を用いた面露光方式による光学的立体造形により立体造形物を造形する造形工程を含み、前記造形工程において、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いる光硬化方法である。

[0079] [光硬化方法への使用]

また、本発明の別の一側面として、下記光硬化性樹脂組成物の使用とすることもできる。すなわち、本発明は、面露光方式による光学的立体造形により立体造形物を造形するための本発明の光硬化性樹脂組成物の使用である。

実施例

[0080] つぎに、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。なお、本発明は、下記の実施例及び比較例により限定及び制限されない。

[0081] [実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 8]

光硬化性樹脂組成（表 1 及び表 2）の各成分を、均一に混合することで、実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 8 の光硬化性樹脂組成物を得た。

[0082] 実施例及び比較例の光硬化性樹脂組成物について、（a）余剰硬化オーバーハング評価、（b）細部造形評価、（c）硬化性評価、（d）造形性評価、（e）バランス評価、（f）粘度測定及び（g）硬度測定を、下記方法により実施した。

[0083] (a) 余剰硬化オーバーハング評価

図 1 に示す立体造形物製造装置の液槽 11 に、実施例及び比較例の光硬化性樹脂組成物 12 を充填し、前述の方法にて立体造形物（チェスの駒）を製造した。このようにして得た立体造形物（チェスの駒）の深さ 1 mm の凹部における余剰硬化を、下記評価基準に従って評価した。なお、立体造形物（チェスの駒）製造時の光量は、 $0.2 \text{ mW} \cdot \text{s} / \text{mm}^2$ とした。

[0084] 余剰硬化オーバーハング評価 評価基準

- A：凹部の深さが 1 mm であった
- B：凹部の深さが 0.5 mm 以上 1 mm 未満であった
- C：凹部の深さが 0.5 mm 未満であった

[0085] (b) 細部造形評価

(a) 余剰硬化オーバーハング評価と同様にして製造した立体造形物（チェスの駒）内部に形成した螺旋部分の造形を、下記評価基準に従って評価した。

[0086] 細部造形評価 評価基準

- A：太さ 0.8 mm 以下の螺旋を造形可能であった
- B：太さ 0.8 mm を超える螺旋を造形可能であった
- C：螺旋部分を造形できなかった

[0087] (c) 硬化性評価

光量を $0.1 \text{ mW} \cdot \text{s} / \text{mm}^2$ としたこと以外は (a) 余剰硬化オーバーハング評価と同様にして立体造形物（チェスの駒）を製造した際の硬化性を、下記評価基準に従って評価した。なお、光の照射時間は、(a) 余剰硬化オーバーハング評価時と同じとした。

[0088] 硬化性評価 評価基準

- A：立体造形物（チェスの駒）の寸法変化が 10% 未満であった
- B：立体造形物（チェスの駒）の寸法変化が 10% 以上であった
- C：立体造形物（チェスの駒）を造形できなかった

[0089] (d) 造形性評価

光量を $0.1 \text{ mW} \cdot \text{s} / \text{mm}^2$ から $0.7 \text{ mW} \cdot \text{s} / \text{mm}^2$ に変化させて、
(a) 余剰硬化オーバーハング評価と同様にして立体造形物（チェスの駒）
を製造した際の造形性を、下記評価基準に従って評価した。

[0090] 造形評価 評価基準

A：立体造形物（チェスの駒）に寸法変化が無かった

B：立体造形物（チェスの駒）の寸法変化が10%未満であった

C：立体造形物（チェスの駒）の寸法変化が10%以上であった

[0091] (e) バランス評価

前記(a)～(d)の評価結果が、それぞれ、「A」であれば2点、「B」
であれば1点、「C」であれば0点とし、その合計点でバランス評価を行
った。

[0092] (f) 粘度測定

実施例及び比較例の光硬化性樹脂組成物の粘度を、回転粘度計を用いて、
 25°C 、ローターNo. 2、 60 rpm の条件にて測定した。

[0093] (g) 硬度測定

(a) 余剰硬化オーバーハング評価と同様にして製造した立体造形物（チ
ェスの駒）の硬度を、JIS K 7215-1986に準拠したタイプD
デュロメータを用いて、 23°C で測定した。

[0094] 実施例及び比較例の光硬化性樹脂組成物の組成及び評価・測定結果を、表
1及び表2に示す。

[0095]

[表2]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
光硬化性樹脂組成	SR348 (*1)	30	30	30	30	30	78.5	—	—
	FA-321M (*2)	42	41.5	42.4	40.5	41	—	78.5	—
	FA-3218M (*3)	7	7	7	7	7	—	—	78.5
	FA-121M (*7)	4	4	4	4	4	4	4	4
	4G (*8)	8	8	8	8	8	8	8	8
	FA-400M(100) (*9)	8	8	8	8	8	8	8	8
	IRGACURE [®] 819 (*15)	—	—	0.6	—	1.5	—	—	—
	Lucirin [®] TPO (*16)	1	1	—	2	—	1	1	1
	Sumisorb 300 (*17)	—	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	余剰硬化オーバーハング	C	A	C	B	A	A	B	B
評価・測定	細部造形	B	A	B	A	A	A	A	C
	硬化性	A	C	B	B	C	C	C	C
	造形性	B	A	B	C	B	B	C	C
	バランス	4	6	3	4	5	5	3	1
	粘度 (mPa・s)	225	230	225	225	215	300	200	195
		D76	D74	D78	D75	D78	D82	D63	D33

*1: 式(B1)で表される化合物(R¹、R²、R³及びR⁴:メチル基、

X¹:エチレン基、m+n=2); SARTOMER社製

*2: 式(B1)で表される化合物(R¹、R²、R³及びR⁴:メチル基、

X¹:エチレン基、m+n=10); 日立化成(株)製

*3: 式(B1)で表される化合物(R¹、R²、R³及びR⁴:メチル基、

X¹:エチレン基、m+n=18); 日立化成(株)製

*7: エチレングリコールジメタクリレート; 日立化成(株)製

*8: ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート; 新中村化学工業(株)製

*9: メトキシポリエチレングリコール#400メタクリレート; 日立化成(株)製

*15: BASF社製

*16: BASF社製

*17: 紫外線吸収剤; 住化ケムテックス(株)製

光硬化性樹脂組成の単位は、重量%

[0097] 表1に示すとおり、前記A、前記B及び前記C1若しくは／及びC2を全て含む実施例1～20の光硬化性樹脂組成物では、余剰硬化オーバーハング評価、細部造形評価、硬化性評価及び造形性評価の結果が全て「B」以上であり、造形精度に優れていた。また、C-1を用いた実施例1では、C-2を用いたこと以外同条件の実施例3と比べて、余剰硬化オーバーハングの評価結果が優れていた。そして、式(B1)において、m+nが、2、4、10又は18である化合物全量における、m+nが、2又は4である化合物が占める割合を30重量%以上とした実施例1～12及び15～20では、立体造形物の硬度がD70以上と高かった。さらに、式(B1)において、m+nが、2、4、10又は18である化合物全量における、m+nが、2又は4である化合物が占める割合を70重量%以下とした実施例1～15及び16～20では、光硬化性樹脂組成物の粘度が700mPa・s以下と適度であり、立体造形物の製造が容易であった。さらに、B2又はB3を用いた

実施例 1 1 及び 2 0 では、バランス評価の結果が優れていた。一方、表 2 に示すとおり、前記 C 1 若しくは／及び C 2 を用いなかった比較例 1 ～ 8 では、余剰硬化オーバーハング評価、細部造形評価、硬化性評価及び造形性評価の結果のいずれかが「C」となった。

[0098] また、本発明の実施例 2 0、比較例 2 及び 4 について、前記製造した立体造形物を製造直後から 2 4 時間放置まで、着色性評価を目視評価により行ったところ、本実施例 2 0 では、変色も濁りも見られなかった。これに対し、比較例 2 及び 4 では、変色しており、濁りも見られた。すなわち、C 2 を用いた実施例 2 0 については、寸法精度だけでなく外観においても優れていた。

産業上の利用可能性

[0099] 以上のように、本発明の光硬化性樹脂組成物は、造形精度、又は寸法精度及び着色性に優れたものである。本発明の光硬化性樹脂組成物の用途は、特に限定されず、各種の面露光方式による光学的立体造形に広く適用可能である。

[0100] この出願は、2 0 1 3 年 8 月 9 日に出願された日本出願特願 2 0 1 3 - 1 6 6 1 4 5 並びに 2 0 1 4 年 3 月 2 8 日に出願された日本出願特願 2 0 1 4 - 7 0 1 2 8 及び日本出願特願 2 0 1 4 - 7 0 2 6 5 を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0101] 1 1 液槽
1 2 光硬化性樹脂組成物
1 2 a 液面
1 3 透光窓
1 4 光
1 5 露光手段
1 6 光ファイバー
1 7 移動手段

1 8	光シャッター
2 0	光源
2 1	工作台
2 2	エレベータ
2 3	コンピュータ
2 4	硬化樹脂層
3 0	カートリッジ
3 1	チューブ

請求の範囲

[請求項1] 面露光方式による光学的立体造形に用いる光硬化性樹脂組成物であって、
下記A～C1を含むことを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

A：アシルホスフィンオキサイド化合物

B：光重合性モノマー

C1：第3級有機ホスフィン化合物

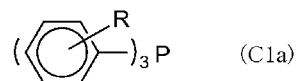
[請求項2] 前記C1に加え、若しくはC1に代えて下記C2を含み、且つ前記C1に代えて下記C2を含む場合、前記Aは、光重合開始剤であることを特徴とする請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

C2：ラジカル捕捉剤

[請求項3] 前記C1が、下記C1aを含む請求項1又は2記載の光硬化性樹脂組成物。

C1a：下記式（C1a）で表される化合物

[化1]



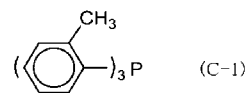
前記式（C1a）において、

Rは、水素原子、 C_pH_{2p+1} （pは、1～4の整数）又は $C_qH_{2q+1}O$ （qは、1～4の整数）である。

[請求項4] 前記C 1 aが、下記C－1を含む請求項3記載の光硬化性樹脂組成物。
。

C－1：下記式（C－1）で表される化合物

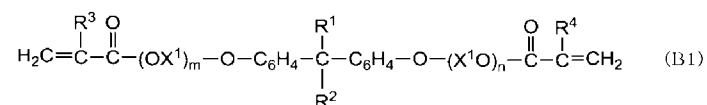
[化2]



[請求項5] 前記Bが、下記B 1を含む請求項1から4のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

B 1：下記式（B 1）で表される化合物

[化3]



前記式（B 1）において、

R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ、水素原子、メチル基、エチル基又はCF₃基であり、R¹、R²、R³及びR⁴は同一でも異なってもよい。

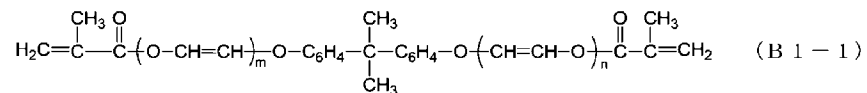
2つのX¹は、それぞれ、エチレン基又はプロピレン基であり、2つのX¹は同一でも異なってもよい。

m及びnは、それぞれ、1～10であり、m及びnは同一でも異なってもよい。

[請求項6] 前記 B 1 が、下記 B 1 - 1 である請求項 5 記載の光硬化性樹脂組成物。
。

B 1 - 1 : 下記式 (B 1 - 1) で表される化合物

[化4]



前記式 (B 1 - 1) 中、
m 及び n の和 (m + n) が、2、4、10又は18である。

[請求項7] 前記式 (B 1 - 1) において、m 及び n の和 (m + n) が、2、4、10又は18である化合物全量における、m 及び n の和 (m + n) が、2又は4である化合物の占める割合が30重量%以上である請求項 6 記載の光硬化性樹脂組成物。

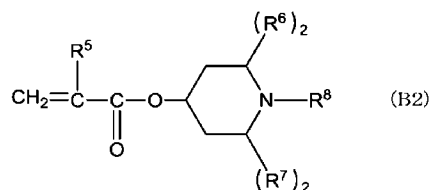
[請求項8] 前記式 (B 1 - 1) において、m 及び n の和 (m + n) が、2、4、10又は18である化合物全量に対し、m 及び n の和 (m + n) が、2である化合物の占める割合が30重量%以上である請求項 7 記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 前記式 (B 1 - 1) において、m 及び n の和 (m + n) が、2、4、10又は18である化合物全量に対し、m 及び n の和 (m + n) が、2又は4である化合物の占める割合が、30～70重量%である請求項 7 記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 前記 B が、下記 B 2、B 3、B 4、及び B 5 からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を含む請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

B 2 : 下記式 (B 2) で表される化合物

[化5]

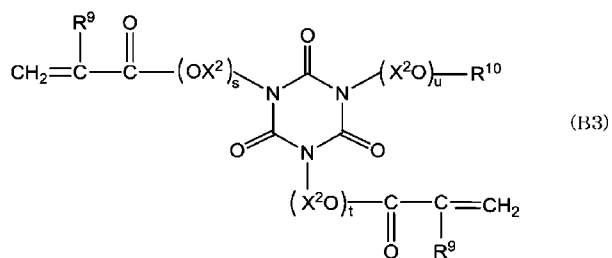


前記式（B2）において、

R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ、水素原子、メチル基、エチル基又はCF₃基であり、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は同一でも異なってもよい。

B 3 : 下記式 (B 3) で表される化合物

[化6]



前記式（B3）において、

2つのR⁹は、それぞれ、水素原子、メチル基、エチル基又はCF₃基であり、2つのR⁹は同一でも異なってもよい。

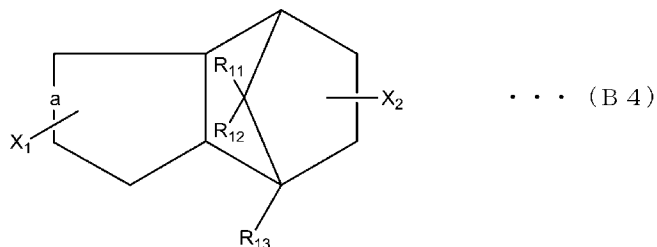
R¹⁰は、水素原子又はCOCR¹¹=CH₂基（R¹¹は、水素原子、メチル基、エチル基又はCF₃基）である。

3つのX²は、それぞれ、エチレン基又はプロピレン基であり、3つのX²は同一でも異なってもよい。

s、t 及び u は、それぞれ、1～10であり、s、t 及び u は同一でも異なってもよい。

B 4：下記式（B 4）で表される化合物

[化7]



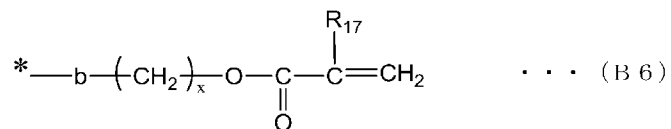
前記式（B 4）中、

a は単結合又は二重結合を表し、

R₁₁、R₁₂、及び R₁₃ は、メチル基又は水素原子であり、同一でも異なっても良い。

X₁ 及び X₂ は、それぞれ、下記式（B 6）で表される置換基又は水素原子であり、同一でも異なっても良く、X₁ 及び X₂ の少なくとも一方は、下記式（B 6）で表される置換基である。

[化8]



前記式（B 6）中、

b は、単結合又はエーテル結合を表す。

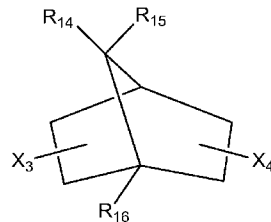
x は、0 以上の整数である。

R₁₇ は、C_rH_{2r+1} で表される置換基であり、r は、0 以上の整数である。

* は結合手を表す。

B 5 : 下記式 (B 5) で表される化合物

[化9]



... (B 5)

前記式 (B 5) 中、

R₁₄、R₁₅、及びR₁₆は、メチル基又は水素原子であり、同一でも異なっても良い。

X₃及びX₄は、それぞれ、上記式 (B 6) で表される置換基又は水素原子であり、同一でも異なっても良い。

X₃及びX₄の少なくとも一方は、前記式 (B 6) で表される置換基である。

[請求項11] 前記Bが、前記B 4 及びB 5 の少なくとも一方を含み、
前記B 4 を含む場合、前記X₁及びX₂のいずれか一方が、水素原子であり、かつ前記B 5 を含む場合、前記X₃及びX₄のいずれか一方が、水素原子である請求項 1 0 記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 前記Bが、前記B 4 及びB 5 の少なくとも一方を含み、
前記式 B 6 において、R₁₇がメチル基である請求項 1 0 又は 1 1 記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項13] 前記Bが、前記B 4 であり、
前記式 (B 4) 中、a が単結合である請求項 1 0 から 1 2 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項14] 前記Bが、前記B 5 である請求項 1 0 から 1 2 のいずれか一項に記載

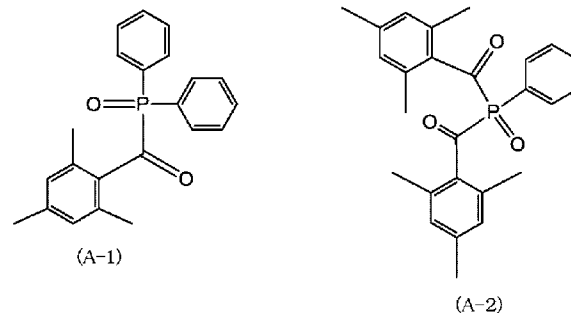
載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項15] 前記Aが、下記A-1及び下記A-2の少なくとも一方を含む請求項1から14のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

A-1：下記式（A-1）で表される化合物

A-2：下記式（A-2）で表される化合物

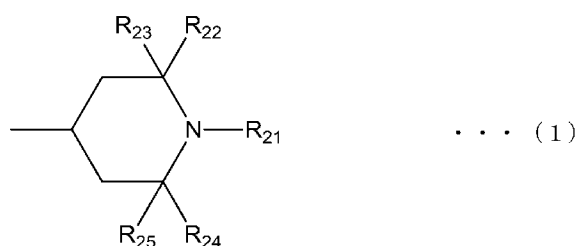
[化10]



[請求項16] 前記C2を含み、
前記C2の塩基性解離定数 pK_b が、4.8以上である請求項2から15のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項17] 前記C2を含み、
前記C2は、ヒンダードアミン化合物を含み、
前記ヒンダードアミン化合物は、下記式（1）で表される構造を分子中に少なくとも一つ有する化合物である請求項2から16のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[化11]



前記式（１）において、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又は炭素数７～２０のアラルキル基であり、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、互いに同一であってもよく、異なっても良い。

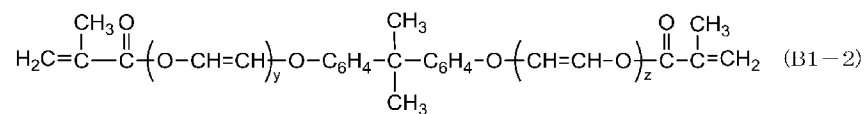
[請求項18] 前記ヒンダードアミン化合物の融点が６０℃以上である請求項１７記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項19] 前記Ａが、前記Ａ－１を含み、
前記Ｂが、前記Ｂ１を含み、且つ
前記Ｃ２を含む請求項２から１８のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項20] 前記Ｂ１が、下記Ｂ１－２である請求項１９記載の光硬化性樹脂組成物。

Ｂ１－２：下記式（Ｂ１－２）で表される化合物

[化12]



前記式（Ｂ１－２）中、
y及びzの和（y＋z）が、２、１０又は１８である。

[請求項21] さらに、前記Ｃ１を含む請求項１９又は２０記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項22] 前記Ｃ１が、前記Ｃ１aである請求項２１記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項23] 面露光方式による光学的立体造形に用いる容器であって、
前記容器は、光硬化性樹脂組成物を含み、
前記光硬化性樹脂組成物が、請求項１から２２のいずれか一項に記載

の光硬化性樹脂組成物であることを特徴とする容器。

[請求項24] 面露光方式による光学的立体造形に用いる立体造形物製造装置であって、

上部開口、又は上面もしくは下面が光透過性を有し、内部に光硬化性樹脂組成物が充填された液槽と、

前記液槽内を上下に移動可能な工作台と、

前記液槽の上部又は下部において、前記光硬化性樹脂組成物の表面に光を照射する照射手段とを含み、

前記光硬化性樹脂組成物が、請求項1から22のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物であることを特徴とする立体造形物製造装置。

[請求項25] 面露光方式による光学的立体造形に用いる立体造形物の製造方法であって、

請求項1から22のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物に光を照射して立体造形物を製造することを特徴とする立体造形物の製造方法。

[illegible]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/50(2006.01)i, B29C67/00(2006.01)i

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)

C08F2/50, B29C67/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/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 2008-189782 A (Cmet Inc.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; paragraphs [0027], [0035]; examples (Family: none)	1-25
A	JP 2008-189783 A (Cmet Inc.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; paragraphs [0027], [0035]; examples (Family: none)	1-25
A	JP 2008-088354 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 April 2008 (17.04.2008), claims; paragraph [0042]; examples (Family: none)	1-25



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

11 November, 2014 (11.11.14)

Date of mailing of the international search report

18 November, 2014 (18.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070950

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 2006-348214 A (JSR Corp.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims; examples (Family: none)	1-25
A	JP 2005-240005 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims; paragraphs [0001], [0041], [0055]; examples (Family: none)	1-25
A	JP 2010-006860 A (Fujifilm Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims; paragraph [0077]; examples (Family: none)	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070950

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
The parts of the inventions in claim 1 and claim 2 in the case where C2 is contained in addition to C1, and claims 3-25 referring to the part of the invention in claim 1 or claim 2 in the case where C2 is contained in addition to C1

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070950

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Of the invention in claim 2, which depends on claim 1, the case where the composition contains C2 in addition to C1 and the case where the composition contains C2 in place of C1 have a technical feature common therebetween which is "a photocurable resin composition for use in three-dimensional photomodeling based on areal exposure, the composition containing (A) an acylphosphine oxide and (B) a photopolymerizable monomer".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2008-189782 A (Cmet Inc.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; paragraphs [0027], [0035]; examples), the document 2 (JP 2008-189783 A (Cmet Inc.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; paragraphs [0027], [0035]; examples), and the document 4 (JP 2006-348214 A (JSR Corp.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims; examples).

Further, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

Accordingly, claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) the parts of the inventions in claim 1 and claim 2 in the case where C2 is contained in addition to C1, and claims 3-25 referring to the part of the invention in claim 1 or claim 2 in the case where C2 is contained in addition to C1

A photocurable resin composition for use in three-dimensional photomodeling based on areal exposure, the composition comprising (A) an acylphosphine oxide, (B) a photopolymerizable monomer, and (C1) a tertiary organic phosphine compound.

(Invention 2) the part of the invention in claim 2 in the case where C2 is contained instead of C1, and claims 3-25 referring to the part of the invention in claim 2 in the case where C2 is contained instead of C1

A photocurable resin composition for use in three-dimensional photomodeling based on areal exposure, the composition comprising (A) a photopolymerization initiator, (B) a photopolymerizable monomer, and (C2) a radical scavenger.

The part of the invention in claim 2 in the case where C2 is contained instead of C1, and claims 3-25 referring to the part of the invention in claim 2 in the case where C2 is contained instead of C1 are not relevant to the inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, the part of the invention in claim 2 in the case where C2 is contained instead of C1, and claims 3-25 referring to the part of the invention in claim 2 in the case where C2 is contained instead of C1 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on these claims together with the parts of the inventions in claim 1 and claim 2 in the case where C2 is contained in addition to C1, and claims 3-25 referring to the part of the invention in claim 1 or claim 2 in the case where C2 is contained in addition to C1, and consequently, it is impossible to classify these claims into Invention 1.

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
別紙参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項1及び請求項2に係る発明のうちC 1に加えてC 2を含む場合、及び、請求項1又は請求項2に係る発明のうちC 1に加えてC 2を含む場合を引用する請求項3～25

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/50(2006.01)i, B29C67/00(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08F2/50, B29C67/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/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 請求項の番号
A	JP 2008-189782 A（シーメット株式会社）2008.08.21, 特許請求の範囲、【0027】、【0035】、実施例 （ファミリーなし）	1-25
A	JP 2008-189783 A（シーメット株式会社）2008.08.21, 特許請求の範囲、【0027】、【0035】、実施例 （ファミリーなし）	1-25
A	JP 2008-088354 A（電気化学工業株式会社）2008.04.17,	1-25

☒ 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

1 1 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

細井 龍史

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 4 4 6

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 請求項の番号
	特許請求の範囲、【0 0 4 2】、実施例（ファミリーなし）	
A	JP 2006-348214 A（J S R株式会社）2006. 12. 28, 特許請求の範囲、 実施例（ファミリーなし）	1-25
A	JP 2005-240005 A（大日本インキ化学工業株式会社）2005. 09. 08, 特許請求の範囲、【0 0 0 1】、【0 0 4 1】、【0 0 5 5】、実施例 （ファミリーなし）	1-25
A	JP 2010-006860 A（富士フイルム株式会社）2010. 01. 14, 特許請求の範囲、【0 0 7 7】、実施例（ファミリーなし）	1-25

第Ⅲ欄の続き

請求項1を引用する請求項2に係る発明のうち、C1に加えてC2を含む場合と、C1に代えてC2を含む場合は「A：アシルホスフィンオキサイド、B：光重合性モノマーを含有する面露光方式による光学立体造形に用いる光硬化性樹脂組成物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は文献1（JP 2008-189782 A（シーメット株式会社）2008.08.21，特許請求の範囲、【0027】、【0035】、実施例）、文献2（JP 2008-189783 A（シーメット株式会社）2008.08.21，特許請求の範囲、【0027】、【0035】、実施例）、文献4（JP 2006-348214 A（JSR株式会社）2006.12.28，特許請求の範囲、実施例）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する2の発明に区分される。

（発明1）請求項1及び請求項2に係る発明のうちC1に加えてC2を含む場合、及び、請求項1又は請求項2に係る発明のうちC1に加えてC2を含む場合を引用する請求項3～25

A：アシルホスフィンオキサイド、B：光重合性モノマー、C1：第3級有機ホスフィン化合物を含有する面露光方式による光学立体造形に用いる光硬化性樹脂組成物。

（発明2）請求項2に係る発明のうちC1に代えてC2を含む場合、及び、請求項2に係る発明のうちC1に代えてC2を含む場合を引用する請求項3～25

A：光重合開始剤、B：光重合性モノマー、C2：ラジカル捕捉剤を含有する面露光方式による光学立体造形に用いる光硬化性樹脂組成物。

請求項2に係る発明のうちC1に代えてC2を含む場合、及び、請求項2に係る発明のうちC1に代えてC2を含む場合を引用する請求項3～25は、請求項1の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項2に係る発明のうちC1に代えてC2を含む場合、及び、請求項2に係る発明のうちC1に代えてC2を含む場合を引用する請求項3～25は、発明1に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項1及び請求項2に係る発明のうちC1に加えてC2を含む場合、及び、請求項1又は請求項2に係る発明のうちC1に加えてC2を含む場合を引用する請求項3～25とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項2に係る発明のうちC1に代えてC2を含む場合、及び、請求項2に係る発明のうちC1に代えてC2を含む場合を引用する請求項3～25を発明1に区分することはできない。