

(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
2019年3月14日(14.03.2019)



(10) 国際公開番号

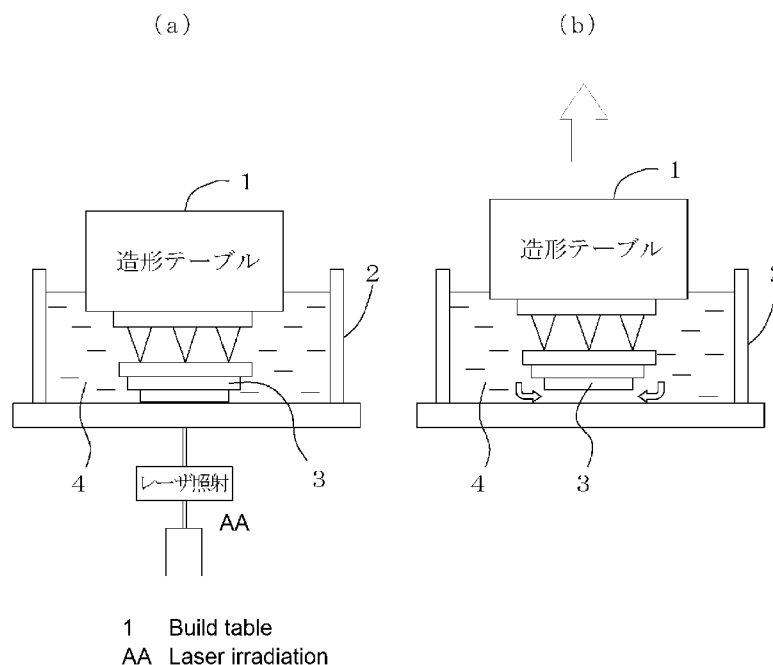
WO 2019/049463 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/46 (2006.01) *C08F 226/02* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 292/00* (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/023281
- (22) 国際出願日: 2018年6月19日(19.06.2018)
- (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 2017-170498 2017年9月5日(05.09.2017) JP
特願 2018-091857 2018年5月11日(11.05.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社エンプラス (ENPLAS CORPORATION) [JP/JP]; 〒3320034 埼玉県川口市並木2丁目30番1号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 上本 紘平 (JOHMOTO, Kohei); 〒3320034 埼玉県川口市並木2丁目30番1号 株式会社エンプラス内 Saitama (JP). 石田 毅一郎 (ISHIDA, Kiichiro); 〒3320034 埼玉県川口市並木2丁目30番1号 株式会社エンプラス内 Saitama (JP). 小橋 一輝 (KOBASHI, Itsuki); 〒3320034 埼玉県川口市並木2丁目30番1号 株式会社エンプラス内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人大貫小竹国際特許事務所 (OHNUKI & KOTAKE); 〒1010041 東京

(54) Title: STEREOLITHOGRAPHY COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光造形用組成物

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide a stereolithography composition capable of improving the mechanical properties of a formed object in a high temperature environment and of sufficiently reducing viscosity during formation. [Solution] A stereolithography composition comprises a photocurable resin, an inorganic filler, and an additive which is a compound having an amide bond and a C=C unsaturated double bond in the molecule. The additive is preferably selected from an N-vinylformamide and a 4-acryloylmorpholine. The inorganic filler is preferably a layered silicate compound such as

[続葉有]

都千代田区神田須田町二丁目25番地 山
崎須田町ビル5階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

talc, silica, or mica. The above enables the formed object to have a storage modulus of 2000 MPa or higher in a high temperature environment and enables the viscosity during formation to be less than 2000 mPa·s.

(57) 要約: 【課題】造形物において高温環境下での機械的物性を高くでき、且つ、造形時においては、粘度を十分に低くすることが可能な光造形用組成物を提供する。【解決手段】光造形用組成物は、光硬化性樹脂と、無機フィラーと、分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有する化合物である添加剤と、を含む。添加剤としては、N-ビニルホルムアミド、及び、4-アクリロモルホリンから選択するとよい。また、無機フィラーとしては、タルク、シリカ、マイカ等の層状ケイ酸塩化合物を用いるとよい。造形物の高温環境下において、貯蔵弾性率を2000MPa以上とすることができ、また、造形時において、粘度を2000mPa・s未満とすることが可能となる。

明 細 書

発明の名称：光造形用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性樹脂に無機フィラーと添加剤を含有させて、造形物の高温環境下での貯蔵弾性率を向上させると共に、造形時の粘度を低く抑えることが可能な光造形用組成物に関する。

背景技術

[0002] 光造形においては、造形テーブルを昇降自在に配置したビルトトレイ内に液状の光硬化性樹脂を充填し、この造形テーブルに沿って供給された光硬化性樹脂に光を照射することにより硬化させ、造形テーブルをZ方向（鉛直方向）に積層ピッチ分移動させて次の層の液状光硬化樹脂を硬化層の表面に流動供給し、以後同様の操作を繰り返して積層造形していく。

[0003] このような光造形としては、特許文献1に示されるように、造形テーブルを光硬化性樹脂の液面から積層ピッチ分降下（沈降）させることにより、硬化層の上面に光硬化性樹脂を流動供給して液状薄層を形成し、この薄層に対して光を照射させることで順次硬化層を形成する方式や、図1に示されるように、造形テーブル1をビルトトレイ2の底面から積層ピッチ分上昇させることにより、硬化層3の下面（硬化層3とビルトトレイ2との間の間隙）に光硬化性樹脂4を流動供給して液状薄層を形成し、この薄層に対して光（レーザー）を照射させることで順次硬化層を形成する方式等が考えられている。

[0004] 上述した光造形に用いられる液状の光硬化性樹脂は、造形物の高温環境下での貯蔵弾性率等の機械的物性を向上させるためにフィラーを添加させるが、フィラーを添加すると、通常においては、機械的物性の向上効果に伴い造形材料自体の粘度も上昇してしまう。このため、上述したいずれの造形方式においても、造形テーブルをZ方向（鉛直方向）に積層ピッチ分移動させた際に光硬化性樹脂を硬化層の表面にスムーズに流動供給できなくなり（新たな液状層を形成できなくなり）、光造形材料としては使用できなくなる。

[0005] そこで、従来においては、高温環境下での機械的物性を高くしつつ光造形用組成物の粘度を比較的低くするために、特許文献2又は3に示される光造形用組成物が提案されている。

これは、液状光硬化性樹脂に、アミノシラン、エポキシシラン、アクリルシラン等のシランカップリング剤で処理されたものを配合し、高温時において高い機械的特性を持たせつつ、光造形用組成物の粘度を5000cps～10000cpsの範囲としたり（特許文献2）、1000cps～10000cpsの範囲としたりするものである（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-248026号公報

特許文献2：特開平7-26060号公報

特許文献3：特開平7-26062号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、造形時における光造形用組成物の粘度は、造形速度や造形精度を高める観点からは、できるだけ低くすることが望ましい。例えば、造形テーブルを数10 μ mの積層ピッチでZ方向に移動させた場合に、硬化層の表面に光造形用組成物をスムーズに流動供給させるためには、光造形用組成物の粘度は、2000mPa $\cdot$ s（2000cps）未満、より好ましくは1000mPa $\cdot$ s未満とすることが望ましい。このため、従来の光造形用組成物では、必ずしも十分に低い粘度が得られるものではなかった。

[0008] 本発明は、係る事情に鑑みてなされたものであり、造形物において高温環境下での機械的物性を高くでき、且つ、造形時において、十分に低い粘度が得られる光造形用組成物を提供することを主たる課題としている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、造形物の高温環境下での機械的物性の向上と、造形時におけ

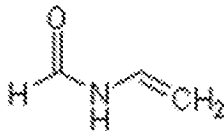
る光造形用組成物の低粘度化という二律背反の要請を満たすために、光硬化性樹脂にフィラーを添加させた組成物の諸特性について鋭意研究を重ねた結果、光硬化性樹脂に、無機フィラーと共に所定の添加剤を配合したところ、造形物の高温環境下での高い機械的特性を損なうことなく、造形時の組成物の粘度が予想を超えて著しく低下することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明にかかる光造形用組成物は、光硬化性樹脂と、無機フィラーと、分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有する化合物である添加剤と、を含むことを特徴としている。

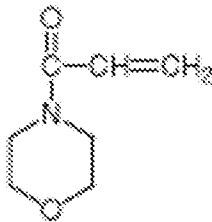
ここで、アミド結合とは、カルボニル基と窒素との結合したものであるが、 $-NH-C(=O)-$ や $>NC(=O)-$ を結合単位に含むものである。

このような添加剤は、例えば、下記の化1で示すN-ビニルホルムアミド(NVFA)、及び、化2で示す4-アクリロモルホリン(4AMP)から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

[0011] [化1]



[化2]



[0012] このうち、特に、N-ビニルホルムアミドであることが好ましい。

また、前記無機フィラーは、層状ケイ酸塩化合物であることが好ましい。ここで、層状ケイ酸塩化合物は、タルク、シリカ、マイカ、及び、これらの混

合物からなる群から選択されるものを用いるとよい。

上述した添加剤を用いることで、20℃での粘度を2000 mPa・s未満とし、且つ、150℃での貯蔵弾性率を2000 MPa以上にすることが可能となる。

発明の効果

[0013] 以上述べたように、本発明に係る光造形用組成物を用いれば、造形物の高温環境下での機械的物性を高くしつつ、造形時には、十分に低い粘度にすることが可能となり、造形テーブルをZ方向（鉛直方向）に積層ピッチ分移動させた際に、新たな液状層を迅速に形成することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、既存の光造形用装置の一例を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本実施例に係る光造形用組成物は、液状の光硬化性樹脂と、無機フィラーと、添加剤とを配合したものである。

[0016] （光硬化性樹脂）

ベースレジンとなる液状の光硬化性樹脂としては、エポキシ系の光硬化性樹脂又はアクリル系の光硬化性樹脂を用いることができる。中でもアクリル系の光硬化性樹脂を用いることが好ましい。

[0017] エポキシ系の光硬化性樹脂としては、例えば、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-2-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ンカルボキシレート、 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ンカルボキシレート、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、メチレンビス（3，4－エポキシシクロヘキサン）、ジ（3，4－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（3，4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、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サイ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、ポ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サイ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等のエポキシ系モノマーが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。また、これらを重合したオリゴマーやポリマーを使用してもよい。

[0018] アクリル系光硬化性樹脂としては、例えば、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2－ヒド

ロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、プロピレングリコールアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.02,6]デカンジアクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.02,6]デカンジメタクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.13,6.02,7.09,13]ペンタデカンジメタクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.13,6.02,7.09,13]ペンタデカンジメタクリレート、2,2-ビス(4-(アクリルオキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタクリルオキシジエトキシ)フェニル)プロパン、トリシクロ[5.2.1.02,6]デカン-3,8-ジイルジメチルジアクリレート、トリシクロ[5.2.1.02,6]デカン-3,8-ジイルジメチルジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペ

ンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアネートトリアクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリメタクリレート等のアクリル系モノマーが挙げられる。

これらは単独で使用してもよく、また２種以上を混合して使用してもよい。また、これらを重合したオリゴマーやポリマーを使用してもよい。

[0019] 光硬化性樹脂の実際の製品としては、例えば、ディーメック社のSCR712X、SCR735、SCR737、SCR780、SCR785、SCR955、KC1281、シーフォース社のDWS用樹脂であるDL360、シーメット社のTSR-883W、TSR-884B、TSR-832、DMS社のSomos Nano Toolなどが挙げられる。

[0020] 光硬化性樹脂の含有量は、光造形用組成物の全質量に対して、50質量％～72質量％が好ましい。

[0021] （無機フィラー）

無機フィラーとしては、層状ケイ酸塩化合物を用いるとよい。ここで、層状ケイ酸塩化合物は、ケイ酸塩化合物のうち、板状または鱗片状の結晶が層状になった粒子、又は、層が剥がれて板状または鱗片状になった粒子であり、例えば、タルク、シリカ、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、有機ベントナイト、ヘクトライト、バイデライト、バーミキュライト、サポナイト、ノントロナイト、ボルコンスコアイト、マガタイト、ケニアイト、セリサイト、カオリナイト、ハロイサイト、ディッカイト、ナクライト、アロフェン、イモゴライト、パイロフィライト、スメクタイト、クロライト、サーペンティン、セピオライトおよびパリゴルスカイト等があげられる。このうち、タルク、シリカ、マイカ、及び、これらを適宜組み合わせた混合物からなる群から選択されたものが好ましい。

球状のシリカや球状のシリコーン樹脂など球状の粒子であって粒子中に層と

層の境界が無いものは除外される。また、針状のもの（例えば、ウォラストナイトなど）も除外される。

[0022] 層状ケイ酸塩化合物は、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $4\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

層状ケイ酸塩化合物の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であると、光造形用組成物の粘度が高くなりすぎることを抑制する点で有利である。一方、層状ケイ酸塩化合物の粒子径が $50\ \mu\text{m}$ 以下であると、造形物の1層あたりの厚みを薄くする点で有利である。

[0023] 層状ケイ酸塩化合物の含有量は、光造形用組成物の全質量に対して、20質量%～30質量%が好ましい。

層状ケイ酸塩化合物の含有量が20質量%以上であると、造形物の高温環境下における機械的物性を高くする点で有利である。一方、層状ケイ酸塩化合物の含有量が30質量%以下であると、光造形用組成物の粘度が高くなりすぎることを抑制する点で有利である。

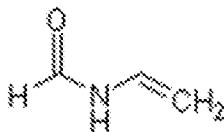
[0024] (添加剤)

添加剤としては、分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有する化合物を用いるとよい。

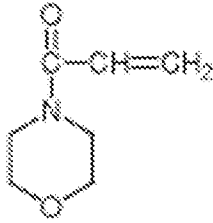
ここで、アミド結合とは、カルボニル基と窒素との結合したものであるが、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ や $>\text{NC}(=\text{O})-$ を結合単位に含むものである。

このような添加剤は、例えば、下記の化3で示すN-ビニルホルムアミド(NVFA)、及び、化4で示す4-アクリロモルホリン(4AMP)から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

[0025] [化3]



[化4]



このうち、特に、N-ビニルホルムアミドであることが好ましい。

[0026] 添加剤の含有量は、8～20質量%が好ましい。8質量%以上であると、光造形用組成物の粘度を低くする点で有利である。一方、添加量が20質量%以下であると、造形物の高温環境下における機械的物性が低くなりすぎることを抑制する点で有利である。

[0027] (光重合開始剤)

光造形用組成物は、光重合開始剤を含んでいてもよい。

光重合開始剤は、光を吸収して重合開始種（例えば、ラジカル、カチオン）を生成する化合物である。

光重合開始剤としては、公知の化合物を使用することができる。光重合開始剤の例としては、芳香族ケトン類等のカルボニル化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、オキシムエステル化合物、アゾ化合物、アルキルアミン化合物、オニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、およびピリジニウム塩等が挙げられる。

これらの光重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、光重合開始剤は、光硬化性樹脂と別々に添加してもよく、例えば、光重合開始剤を含む光硬化性樹脂として市販されているものであれば、光硬化性樹脂と光重合開始剤を同時に添加してもよい。

[0028] (光造形用組成物の製造方法)

光造形用組成物を製造するためには、液状の光硬化性樹脂に無機フィラー

と添加剤を粉粒状の形態で機械的に混合させるとよい。例えば、タンブラー、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー等の混合装置を用いて行っても、容器内に液状の光硬化性樹脂と粉状体の層状ケイ素塩化合物を入れて手動で攪拌、振動等を行って均一に混ぜてもよい。

実施例

[0029] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例においては、光硬化性樹脂として、アクリル系光硬化性樹脂を用いた場合について説明する。

[光造形用組成物の評価方法]

光造形用組成物の物性を測定するにあたり、それぞれの光造形用組成物について、造形時の環境下である20℃の環境下で粘度(mPa・s)を測定し、また、それぞれの組成物を用いて造形した後に150℃の大気雰囲気中で貯蔵弾性率(MPa)を測定した。

[0030] <粘度の測定方法>

測定機種：回転粘度計 TV-22形粘度計 コーンプレートタイプ（東機産業（株）製）

測定方式：コーンロータとプレートとの間に試料を満たし、所定の回転速度における抵抗値を計測することで試料の粘度を測定した。

測定条件：コーン回転数 2.5rpm

数値読取条件 回転を始めてから90sec経過し、数値が安定していること

温度条件 20.0℃

[0031] <貯蔵弾性率の測定方法>

測定機種：固体粘弾性測定装置DMA Q800 (TA Instrument製)

測定方式：3点曲げモードで、試料に周期的(Sinカーブ、1Hz)に変化する歪を与え、その時の変位量と負荷を計測することで貯蔵弾性率を算出した。

測定条件：試料形状 14.0mm×3.0mm×1.0mm

温度条件 150℃

雰囲気 大気雰囲気

[0032] [結果]

上記測定方法で得られた粘度と貯蔵弾性率に基づき、以下の基準によって評価した。

まず、造形速度や造形精度を高める観点から、造形時の環境下では、粘度はできるだけ低いことが望ましい。このため、造形テーブルを積層ピッチである数10μm降下（沈降）、又は、上昇させた場合において、硬化層の表面（上面または下面）に光造形用組成物をスムーズに流動供給させて均一な厚みの液状層を形成できるようにするために、造形時の環境下である20℃での粘度が2000mPa・s未満となること、より好ましくは1000mPa・s未満となることを適合条件とした。なお、粘度は、1000mPa・s未満をA、1000mPa・s以上2000mPa・s未満をB、2000以上mPa・sをCとして評価した。

[0033] 次に、それぞれの光造形用組成物を用いて造形した造形物が高温下（150℃下）で実用上問題がない機械的物性を備える必要があることから、造形物の150℃での貯蔵弾性率が、2000MPa以上であること、より好ましくは、2700MPa以上であることを適合条件とした。なお、貯蔵弾性率は、2700MPa以上をA、2000MPa以上2700MPa未満をB、2000MPa未満をCとして評価した。

[0034] 評価結果は、Aを優、Cを劣として、粘度および貯蔵弾性率の劣る方を結果として採用し、評価結果がA又はBの場合を合格とし、評価結果がCの場合を不合格とした。

[0035] 以上の評価を、ベースレジンのみからなる光造形用組成物（比較例1）と、ベースレジンに無機フィラーとして層状ケイ酸塩化合物のみを配合させた光造形用組成物（比較例2）と、ベースレジンに、無機フィラーとして層状ケイ酸塩化合物を配合し、さらに、分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有する化合物である添加剤を配合して得られた光造形用組成物（実

施例 1 ～ 10) と、ベースレジンに、無機フィラーとして層状ケイ酸塩化合物を配合し、さらに、分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有さない化合物である添加剤を配合して得られた光造形用組成物（比較例 3 ～ 5）と、に対して行った結果を表 1 に示す。

なお、下記表 1 におけるアクリル系光硬化性樹脂は、アクリル系モノマーを 60 質量%、光重合開始剤を 5 質量%、その他の成分を 35 質量%含む樹脂組成物である。

[0036]

[表1]

	光硬化性樹脂		無機フィラー				添加剤		評価			
	種類	含有量 (質量%)	種類	粒子形状	組成	粒子径 (μm)	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	粘度	貯蔵弾性率	結果
比較例1	アクリル系 光硬化性樹脂	100	-	-	-	-	-	-	-	A	C	C
比較例2	アクリル系 光硬化性樹脂	70	SJ-010	板状	マイカ	10	30	-	-	C	A	C
比較例3	アクリル系 光硬化性樹脂	55	SJ-010	板状	マイカ	10	30	A-HD-N	15	C	A	C
実施例1	アクリル系 光硬化性樹脂	55	SJ-010	板状	マイカ	10	30	NVFA (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ ～及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	15	B	A	B
実施例2	アクリル系 光硬化性樹脂	50	SJ-010	板状	マイカ	10	30	NVFA (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	20	A	A	A
実施例3	アクリル系 光硬化性樹脂	72	SJ-010	板状	マイカ	10	20	NVFA (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	8	A	A	A
実施例4	アクリル系 光硬化性樹脂	64	SJ-010	板状	マイカ	10	20	NVFA (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	16	A	A	A
実施例5	アクリル系 光硬化性樹脂	60	SJ-010	板状	マイカ	10	20	NVFA (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	20	A	A	A
実施例6	アクリル系 光硬化性樹脂	60	PH106	板状	タルク	6	20	NVFA (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	20	A	B	B
実施例7	アクリル系 光硬化性樹脂	62	SUNLOVELY	鱗片状	シリカ	4	26	NVFA (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	12	B	B	B
実施例8	アクリル系 光硬化性樹脂	72	SJ-010	板状	マイカ	10	20	4AMP (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	8	A	A	A
実施例9	アクリル系 光硬化性樹脂	64	SJ-010	板状	マイカ	10	20	4AMP (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	16	A	A	A
実施例10	アクリル系 光硬化性樹脂	60	SJ-010	板状	マイカ	10	20	4AMP (分子中に $>\text{N}(\text{C}=\text{O})$ 及び $\text{C}=\text{O}$ 不飽和二重結合を有する化合物)	20	A	B	B
比較例4	アクリル系 光硬化性樹脂	64	SJ-010	板状	マイカ	10	20	IBA	16	A	C	C
比較例5	アクリル系 光硬化性樹脂	64	SJ-010	板状	マイカ	10	20	A-DOD-N	16	A	C	C

[0037] 表1中のフィラーの種類は、以下の通りである。

S J - 0 1 0 : 白雲母 (マイカ) (マスコバイト MUSCOVITE)、平均粒子サイズ $10 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 20 ; 株式会社ヤマグチマイカ製

F H 1 0 6 : タルク 平均粒子サイズ $6 \mu\text{m}$; 富士タルク工業株式会社製

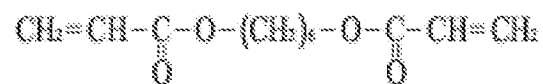
S U N L O V E L Y : シリカ微粒子、平均粒子径 $4.1 \mu\text{m}$; A G C エスアイテック株式会社製

[0038] また、表1中の添加剤において、添加剤は以下の通りである。

A - H D - N : 化5で示す、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (1,6-Hexaned

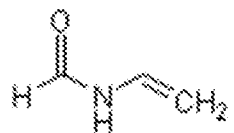
iol Diacrylate) ; 新中村化学工業株式会社製

[化5]



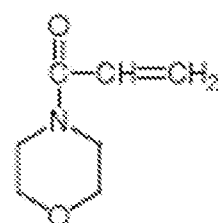
N V F A : 化6で示す、N-ビニルホルムアミド (N-Vinylformamide) ; 東京化成工業株式会社製

[化6]



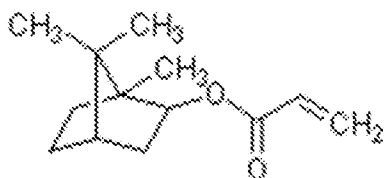
4 A M P : 化7で示す、4-アクリロイルモルホリン (4-Acryloylmorpholine) ; 東京化成工業株式会社製

[化7]



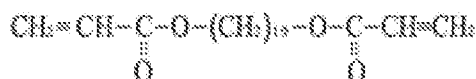
I B A : 化 8 で示す、アクリル酸イソボルニル (Isobornyl Acrylate) ;
東京化成工業株式会社製

[化8]



A-DOD-N : 化 9 で示す、1, 10-デカンジオールジアクリレート
(1,10-Decanediol Diacrylate) ; 新中村化学工業株式会社製

[化9]



[0039] 実施例 1 ～ 5 は、無機フィラー（マイカ）と添加剤（NVFA）の含有量を変化させて幅を持たせた場合でも効果が得られることを示す例である。

実施例 6 ～ 7 は、10 μm の板状のマイカ以外の無機フィラー（タルク、シリカ）でも、効果があることを示す例である。

実施例 8 ～ 10 は、分子中にアミド結合及び C=C 不飽和二重結合を有する他の化合物（4AMP）を添加剤とした例である。

比較例 1 は、ベースレジンに無機フィラーも添加剤も添加させない場合の例である。

比較例 2 は、ベースレジンに無機フィラー（マイカ）のみを添加させた場合の例である。

比較例 3 ～ 5 は、「分子中にアミド結合及び C=C 不飽和二重結合を有する化合物」でない化合物を用いた例である。

[0040] （評価）

表 1 から分かるように、添加剤が「分子中にアミド結合及び C=C 不飽和

二重結合を有する化合物」である「NVFA」、「4AMP」では、いずれも効果を奏することを示している（20℃での粘度が2000mPa・s未満であり、且つ、150℃での貯蔵弾性率が2000MPa以上である）。

「分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有する化合物」でないA-HD-Nを用いた場合には、粘度をあまり下げることができず、光造形用組成物としては、採用できないものであった。また、「分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有する化合物」でないIBAやA-DOD-Nは、粘度を1000mPa・sにすることができたが、同時に貯蔵弾性率も大きく低下するため、高温下での機械的物性を満たすことができないものであった。

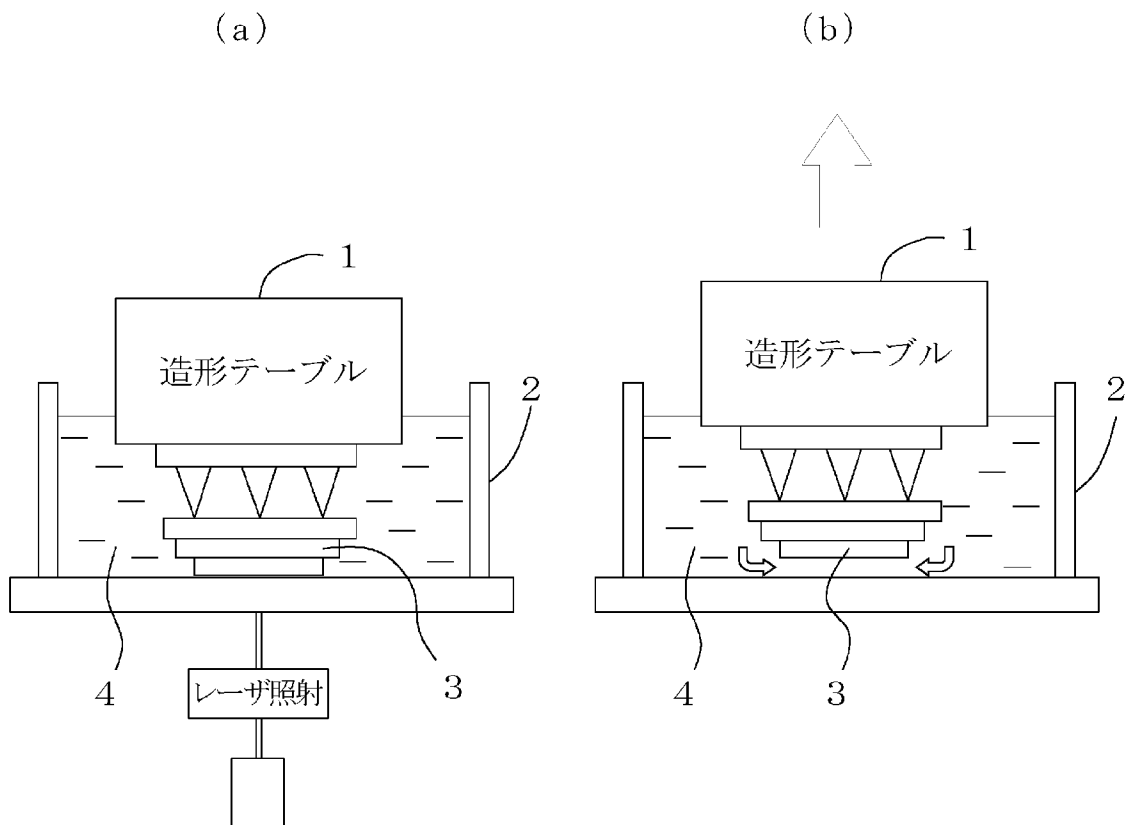
[0041] なお、「分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有する化合物」であるNVFAと4AMPについて、同じ条件である、実施例3と8、実施例4と9、実施例5と10の評価を比較すると、実施例3、4、5（NVFAの実施例）の方が、粘度が低く、貯蔵弾性率が高い傾向にある。また、添加剤の含有量を多くすると、粘度も低下してくるが、4AMPでは、添加剤の含有量が多くなるほど貯蔵弾性率も低下する傾向が見られるが、NVFAでは、添加剤の含有量を多くすると、低下剤の含有量が少ない場合に比べて貯蔵弾性率が高くなる場合もあった。このことから、低い粘度を保ちつつ、高温下での貯蔵弾性率を高くする効果は、NVFAの方が優れていると考えられる。

[0042] また、上述においては、光硬化性樹脂として、アクリル系の光硬化性樹脂を用いた例を示したが、光硬化する際には、NVFAや4AMPの末端ビニル基が光硬化性樹脂のモノマーと反応して、末端にNVFAや4AMPの残基が取込まれたポリマーができ、このNVFA残基や4AMP残基のNC=OのN部分と、無機フィラー表面のOHと、が水素結合することで硬化後の貯蔵弾性率を向上させる（貯蔵弾性率の低下を抑制する）と考えられるので、NVFAや4AMPが取込まれるような構造であれば、アクリル系以外の光硬化性樹脂でも、同様の効果を発現するものと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 光硬化性樹脂と、無機フィラーと、分子中にアミド結合及びC=C不飽和二重結合を有する化合物である添加剤と、を含むことを特徴とする光造形用組成物。
- [請求項2] 前記添加剤は、N-ビニルホルムアミド、及び、4-アクリロモルホリンから選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載の光造形用組成物。
- [請求項3] 前記無機フィラーは、層状ケイ酸塩化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の光造形用組成物。
- [請求項4] 前記層状ケイ酸塩化合物は、タルク、シリカ、マイカ、及び、これらを組み合わせた混合物からなる群から選択されるものであることを特徴とする請求項3記載の光造形用組成物。
- [請求項5] 20℃での粘度が2000 mPa・s未満であり、且つ、150℃での貯蔵弾性率が2000 MPa以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の光造形用組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F2/46(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08F220/58(2006.01)i, C08F226/02(2006.01)i, C08F292/00(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)

Int.Cl. C08F2/46, C08F220/10, C08F220/58, C08F226/02, C08F292/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-310918 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 06 November 2001, claims, paragraphs [0006], [0023], [0039]-[0041], examples 7, 8 (Family: none)	1-2, 5 3-4
X Y	JP 2004-238597 A (CMET INC.) 26 August 2004, claims, paragraphs [0008], [0033]-[0035], [0046], examples 9, 10 (Family: none)	1-2, 5 3-4



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
29.08.2018

Date of mailing of the international search report
11.09.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 103755889 A (SHANGHAI NAHENG NEW MATERIAL CO., LTD.) 30 April 2014, claims, paragraphs [0009], [0018], [0064], examples (Family: none)	1-2, 5 3-4
X Y A	JP 10-030002 A (OLYMPUS OPTICAL CO., LTD.) 03 February 1998, claims, paragraphs [0014], [0015], [0020], [0021], examples (Family: none)	1-2 3-4 5
X A	JP 2017-114701 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 29 June 2017, claims, examples (Family: none)	1-2 3-5
Y A	JP 2017-024260 A (RICOH KK) 02 February 2017, claims, paragraphs [0015], [0016], examples & US 2017/0008228 A1, claims, paragraphs [0072]-[0078], examples & EP 3115183 A1	3-4 1-2, 5
Y A	JP 2016-060048 A (TEIJIN LTD.) 25 April 2016, paragraph [0083] (Family: none)	3-4 1-2, 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/46(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08F220/58(2006.01)i, C08F226/02(2006.01)i, C08F292/00(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 (IPC))

Int.Cl. C08F2/46, C08F220/10, C08F220/58, C08F226/02, C08F292/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

CAlus/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
X Y	JP 2001-310918 A (三菱レイヨン株式会社) 2001.11.06, [特許請求の範囲], [0006], [0023], [0039]-[0041], 実施例 7-8 (ファミリーなし)	1-2, 5 3-4
X Y	JP 2004-238597 A (シーメット株式会社) 2004.08.26, [特許請求の範囲], [0008], [0033]-[0035], [0046], 実施例 9-10 (ファミリーなし)	1-2, 5 3-4

☑ 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

29.08.2018

国際調査報告の発送日

11.09.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

7884

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X Y	CN 103755889 A (SHANGHAI NAHENG NEW MATERIAL CO LTD) 2014. 04. 30, 特許請求の範囲, [0009], [0018], [0064], 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 5 3-4
X Y A	JP 10-030002 A (オリンパス光学工業株式会社) 1998. 02. 03, [特許請求の範囲], [0014]-[0015], [0020]-[0021], 実施例 (ファミリーなし)	1-2 3-4 5
X A	JP 2017-114701 A (日本電気硝子株式会社) 2017. 06. 29, [特許請求の範囲], 実施例 (ファミリーなし)	1-2 3-5
Y A	JP 2017-024260 A (株式会社リコー) 2017. 02. 02, [特許請求の範囲], [0015]-[0016], 実施例 & US 2017/0008228 A1 Claims, [0072]-[0078], Examples & EP 3115183 A1	3-4 1-2, 5
Y A	JP 2016-060048 A (帝人株式会社) 2016. 04. 25, [0083] (ファミリーなし)	3-4 1-2, 5