

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-529200

(P2005-529200A)

(43) 公表日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 283/02

C08G 59/17

C08G 65/18

F I

C08F 283/02

C08G 59/17

C08G 65/18

テーマコード (参考)

4J005

4J026

4J036

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2004-502060 (P2004-502060)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月1日 (2003.5.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年12月28日 (2004.12.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/NL2003/000320
 (87) 国際公開番号 W02003/093901
 (87) 国際公開日 平成15年11月13日 (2003.11.13)
 (31) 優先権主張番号 60/377, 239
 (32) 優先日 平成14年5月3日 (2002.5.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503220392
 ディーエスエム アイビー アセツ ビー、ブイ、
 オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 ティエス, ジェンス, クリストフ
 オランダ国, 6229 エイエル マーストリヒト, ホイゲメル モレンストラート 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 照射硬化可能な樹脂組成物及びそれを用いるラビッドプロトタイピング法

(57) 【要約】

本発明は、(A) 0 ~ 29 重量% の、結合する脂肪族エステル基を有する、カチオンの硬化可能な成分、(B) 10 ~ 85 重量% の、A 以外のエポキシ基含有成分、(C) 1 ~ 50 重量% の、オキセタン基含有成分、(D) 1 ~ 25 重量% の多官能性アクリレート及びラジカル光開始剤、及びカチオン性光開始剤を含む照射硬化可能な組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物の合計重量に対して、

A 0 ~ 29 重量%の、結合する脂肪族エステル基を有する、カチオンの硬化可能な成分

B 10 ~ 85 重量%の、A 以外のエポキシ基含有成分

C 1 ~ 50 重量%の、オキセタン基含有成分

D 1 ~ 25 重量%の多官能性アクリレート

E ラジカル光開始剤

F カチオン性光開始剤

を含む照射硬化可能な組成物。

10

【請求項 2】

成分Aが2つのシクロヘキセンオキシド基を含むところの、請求項1に記載の照射硬化可能な組成物。

【請求項 3】

成分Aの量が0 ~ 15 重量%であるところの、請求項1又は2のいずれか1項に記載の照射硬化可能な組成物。

【請求項 4】

成分Bがグリシジルエーテル基を含むところの、請求項1又は2のいずれか1項に記載の照射硬化可能な組成物。

20

【請求項 5】

組成物の合計重量に対して30 ~ 75 重量%の、グリシジル基を有する成分B、10 ~ 25 重量%の成分C、及び2 ~ 15 重量%の多官能性アクリレート化合物Dを含むところの、請求項1又は2のいずれか1項に記載の照射硬化可能な組成物。

【請求項 6】

オキセタン：グリシジルエーテルのモル比が0.1 ~ 1.5であるところの、請求項4又は5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

オキセタンが、式2により定義された成分からなる群から選択され、 R^1 はC1 ~ C4のアルキル基、 Z = 酸素及び R^2 = H、C1 ~ C8のアルキル基、又はフェニル基である；
3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)ベンゼン、2 - エチルヘキシル(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、1, 4 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル及びビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテルであるところの、請求項1 ~ 6のいずれか1項に記載の照射硬化可能な成分。

30

【請求項 8】

組成物が水素化ビスフェノールAのグリシジルエーテルを含むところの請求項4 ~ 7のいずれか1項に記載の照射硬化可能な組成物。

40

【請求項 9】

組成物が化学照射及び60分のUV後硬化による完全硬化の後に以下の性質、

(i) 1000 ~ 10000 MPaの範囲の曲げ弾性率、

(ii) 少なくとも4%の破断時平均伸び、及び

(iii) 少なくとも25 MPaの引張強度

の少なくとも1を有するところの請求項1 ~ 8のいずれか1項に記載の照射硬化可能な組成物。

【請求項 10】

組成物の層を形成する工程、及び該組成物の該層を化学照射で選択的に照射する工程を繰

50

り返すことにより得られ、続いて後硬化装置における60分間の後硬化及び、続いて48時間の間20の温度及び80%RHの相対湿度においてコンディショニングされた、光造形された物体が以下の性質、

- (i) 500～1000MPaの範囲の曲げ弾性率、
- (ii) 少なくとも3%の破断時平均伸び、及び/又は
- (iii) 少なくとも25MPaの引張り強度

の少なくとも1を有するところの、請求項1～8のいずれか1項に記載の照射硬化可能な組成物。

【請求項11】

結合する脂肪族エステル基を有する成分の量が100gの組成物当たり100meq未満のエステル結合であるところの、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物。 10

【請求項12】

結合する脂肪族エステル基を有する成分の量が100gの組成物当たり25meq未満のエステル結合であるところの、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項13】

グリシジルエーテル：結合する脂肪族エステル基を有するエポキシ基含有成分の重量比が1.5より大きいところの請求項4～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項14】

組成物の合計重量に対して

- A 結合する脂肪族エステル基を有する、カチオンの硬化可能な成分 20
- B 10～85重量%の、A以外のエポキシ基含有成分
- C 1～50重量%の、オキセタン基含有成分
- D 1～25重量%の多官能性アクリレート
- E ラジカル光開始剤
- F カチオン性光開始剤

を含む照射硬化可能な組成物において、結合する脂肪族エステル基を有する成分の量が100gの組成物当たり100meq未満のエステル結合であるところの組成物。

【請求項15】

オキセタン、グリシジルエーテル、カチオン性光開始剤を含む照射硬化可能な組成物において、該組成物が化学照射による硬化、及び60分間のUV後硬化の後に以下の性質、 30

- (i) 長さ10cm、高さ1cm、及び幅1cmを有する部品の37の温度及び相対湿度90%における48時間の暴露の後、1重量%未満の水吸収、
- (ii) 500～10000MPaの範囲の曲げ弾性率、及び
- (iii) 少なくとも3%の破断時平均伸び

を示すところの組成物。

【請求項16】

組成物の合計重量に対して、1～29重量%のオキセタン化合物、10～85重量%のグリシジルエーテル、1～25重量%の多官能性アクリレート化合物、ラジカル光開始剤及びカチオン性光開始剤を含むところの、請求項15に記載の照射硬化可能な組成物。

【請求項17】

組成物の合計重量に対して

- A 0～25重量%の、結合するエステル基及び2つのシクロヘキセンオキシド基を有する成分
- B 10～85重量%の、A以外のエポキシ基含有成分
- C 1～29重量%の、オキセタン基含有成分
- D 1～25重量%の多官能性アクリレート
- E 0.1～10重量%のラジカル光開始剤
- F 0.1～10重量%のカチオン性光開始剤

を含む照射硬化可能な組成物において、該組成物の層を形成する工程及び該組成物の該層を選択的に化学照射で照射する工程を繰り返し、続いて後硬化装置において60分間後硬 50

化し、続いて該製品を 20 の温度及び 80 % R H の相対湿度において 48 時間、コンディショニングすることにより得られる光造形された製品が、以下の性質、

(i) 500 ~ 10000 MP a の範囲の曲げ弾性率

(i i) 少なくとも 3 % の破断時平均伸び、及び

(i i i) 少なくとも 25 MP a の引張強度

の少なくとも 1 つを有するところの組成物。

【請求項 18】

組成物が 30 ~ 75 重量 % の、グリシジルエーテル基を有する成分 B、10 ~ 25 重量 % の成分 C 及び 2 ~ 15 重量 % の多官能性アクリレート化合物 D を含むところの、請求項 17 に記載の照射硬化可能な組成物。

10

【請求項 19】

オキセタン、グリシジルエーテル、カチオン性光開始剤を含む照射硬化可能な組成物において、該組成物は化学照射及び 60 分間の UV 後硬化で物体へと硬化され、そして該物体は $F_{wet} / F_{dry} > 0.5$ の比を有するところの組成物、ただし F_{dry} は硬化後の曲げ棒の曲げ弾性率であり、 F_{wet} は硬化、及び該物体が 20 の水に 48 時間に浸される水処理後の曲げ棒の曲げ弾性率である。

【請求項 20】

組成物がフィラーを含むところの、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 21】

(1) 表面の上に組成物の層を被覆すること、ここで請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項において定義された組成物が使用される；

20

(2) 該薄層を像形成的に化学照射に暴露させて、画像形成された断面を形成すること、ここで照射は、暴露された範囲において層の実質的な硬化を起こさせるのに十分な強度を有する；

(3) 前に暴露された像形成された断面の上に組成物の層を被覆すること；

(4) 工程 (3) からの該薄層を像形成的に化学照射に暴露させて、追加的な像形成された断面を形成すること、ここで照射は、暴露された範囲において該薄層の実質的な硬化を起こさせ、前に暴露された像形成された断面に接着させるのに十分な強度を有する；

(5) 3 次元の物体を作り上げるために工程 (3) 及び (4) を十分な回数繰り返すこと

30

を含む 3 次元の物体を作る方法。

【請求項 22】

化学照射が 280 ~ 650 nm の範囲であるところの、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

暴露エネルギーが 10 ~ 150 m J / c m の範囲であるところの、請求項 21 又は 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ステレオリソグラフィーによる 3 次元の成型品の製造に特に適する照射硬化可能な組成物、硬化された製品の製造方法、そして特に、この組成物から優れた耐湿性を有する 3 次元の成型品をステレオリソグラフィー的に製造する方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ステレオリソグラフィーによる複雑な形状の 3 次元製品の生産は、何年も前から公知である。この技術において、繰り返し交互に起きる一連の 2 つの工程 (a) 及び (b) により照射硬化可能な組成物から所望される成型された製品が作り上げられる。工程 (a) において、照射硬化可能な組成物の層、その 1 つの境界は組成物の表面である、が、形成されるべき成型品の所望される断面領域 (cross-sectional area) に相当する表面領域内で、適切なイメージング照射 (imaging radiation)、好ましくはコンピュータで制御されたス

50

キャニングレーザービームからのイメージング照射により硬化され、そして工程 (b) において、硬化された層が照射硬化可能な組成物の新しい層で覆われ、そして所望される形のいわゆるグリーンモデルが完成するまで工程 (a) 及び (b) の連続が繰り返される。このグリーンモデルは、一般的に、まだ完全には硬化されておらず従って後硬化に付されうるが、そのような後硬化は必要とされない。

【0003】

同等の方法により、フォトポリマーがインクジェット又はマルチプルインクジェット法により像形成的に噴射されることができる。フォトポリマーを噴射する間、あるいはフォトポリマーが施与された後、重合化を開始するために化学暴露が付与され得る。多種多様な材料 (例えば、非反応性のワックス、弱く反応するフォトポリマー、様々な物理的性質のフォトポリマー、様々な色又は色形成体を有するフォトポリマー等) が噴射あるいは施与され得、支持台又は代替の硬化された性質を付与する。

10

【0004】

グリーン強度 (green strength) ともまた呼ばれる、グリーンモデルの機械的強度 (弾性率、破壊応力 (fracture strength)) はグリーンモデルの重要な性質を構成し、使用されたステレオリソグラフィ装置のタイプ及び部品造形の間に付与された暴露の程度と組み合わせ、使用されたステレオリソグラフィ樹脂組成物の性質により基本的に決定される。ステレオリソグラフィ樹脂組成物の他の重要な性質は、硬化の間に使用される照射の高い感度、及びグリーンモデルの高い形状定義 (shape definition) を許す最小量のカール又は縮み変形を含む。さらに、例えば該方法の間にステレオリソグラフィ樹脂組成物の新しい層を被覆することが相対的に容易であるべきである。そしてもちろん、グリーンモデルばかりでなく最終的な硬化製品が最適な機械的性質を有するべきである。

20

【0005】

この技術領域における進歩は、ポリプロピレン及びエンジニアリングタイプのポリマーのような製品の材料の性質をよりよくシミュレートするために、よりよい機械的性質を有する組成物へ向かう。部品を作るための時間を減少させるために、より速い硬化及びプロセス速度に対する必要性もまた存在する。これは、高いエネルギー出力、非常に速いレーザースキャニング、及びより速い再コーティングプロセスを有する固体レーザー (solid state laser) を有する新しいステレオリソグラフィ機をもたらした。より古い従来の機械の 200 ~ 300 mW に比較して、該新しい機械は約 800 mW 以上の出力を有する UV 光を供給する。スキャニング時間もまた 3 ~ 4 倍短縮される。これらの高い出力、高いスキャニングスピード、及び短い再コーティング時間は、樹脂及び部品の造形中の重合化発熱のためにより高い温度をもたらす。典型的な温度は 50 ~ 90 の値まで上昇し、それは部品のゆがみ及び過剰な色の発現に繋がる。

30

【0006】

該進歩は、他の成分例えばポリオール、アクリレート、及びグリシジルエーテルとともに実質的な量の 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 を有する組成物をもたらした。そのような組成物の例は例えば米国特許第 5, 476, 748 号において見出されることができる。そのような組成物の欠点は、湿気の高い環境に付されたとき、あるいは長時間水に浸されたとき、硬化された部品の機械的性質が劣ることである。

40

【0007】

日本特開平 11 - 199647 号は、オキセタン、38 ~ 50 重量% の 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及び 35 重量% 超のアクリレートを含むハイブリッド型組成物の例を示す。これらの組成物は、グリーンモデル部品が、高出力固体ステレオリソグラフィ装置において製造されたとき、受容され得ない高いゆがみを示し、そのことにより該部品もまた水及び高い湿気に非常に敏感であるという欠点を有する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 8 】

発明の目的

完全硬化の後に水分又は湿気に対して改善された耐性を示す樹脂組成物を提供することが本発明の目的である。

【 0 0 0 9 】

長い時間、水又は高湿度の条件に付されたとき、その機械的性質を実質的に保つ樹脂組成物から製造された物を提供することはもう1つの目的である。

【 0 0 1 0 】

固体レーザーステレオリソグラフィー機械において容易に使用されることのできる樹脂組成物を提供することもまた本発明の目的である。

10

【 0 0 1 1 】

ステレオリソグラフィー機械で硬化されたとき、優れた機械的性質（例えば弾性率、アイゾッド、及び可撓性）及び低いカール挙動を示す樹脂組成物を提供することは本発明のさらなる目的である。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

発明のまとめ

本発明は

A 0 ~ 2 9 重量%の、結合する脂肪族エステル基を有する、カチオンの硬化可能な成分

20

B 1 0 ~ 8 5 重量%の、A以外のエポキシ基含有成分

C 1 ~ 5 0 重量%の、オキセタン基含有成分

D 1 ~ 2 5 重量%の多官能性アクリレート

E ラジカル光開始剤

F カチオン性光開始剤

を含む照射硬化可能な組成物に関する。

【 0 0 1 3 】

結合する脂肪族エステル基を有する、カチオンの硬化可能な成分とは、カチオンの硬化可能な官能基を少なくとも2つ、及び1つのエステル基を有する成分であり、該エステル基は2つのカチオンの硬化可能な官能基の間に存在し、両側で脂肪族炭素原子に結合されている。該少なくとも2つの、カチオンの硬化可能な官能基は、同じであるか又は異なってもよい。カチオンの硬化可能な官能基の例は、エポキシ、オキセタン、及び水酸基である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

本発明の好ましい実施態様は、組成物の合計に対して、

A 0 ~ 2 5 重量%の、結合するエステル基及び2つのシクロヘキセンオキシド基を有する成分

B 1 0 ~ 8 0 重量%の、A以外のエポキシ基含有成分

C 1 ~ 5 0 重量%の、オキセタン基含有成分

40

D 1 ~ 2 5 重量%の多官能性アクリレート

E 0 . 1 ~ 1 0 重量%のラジカル光開始剤

F 0 . 1 ~ 1 0 重量%のカチオン性光開始剤

を含む照射硬化可能な組成物を含み、ここで該組成物の層を形成する工程及び該組成物の該層を選択的に化学照射で照射する工程を繰り返し、続いて後硬化装置において60分間後硬化し、続いて該製品を20の温度及び相対湿度、RH, 80%において48時間、コンディショニングすることにより得られる光造形された製品は、以下の性質、

(i) 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 M P a の範囲の曲げ弾性率

(i i) 少なくとも3%の破断時平均伸び、及び/又は

(i i i) 少なくとも25 M P a の引張強度

50

の少なくとも１つを有する。

【００１５】

本発明の異なる実施態様は、オキセタン、グリシジルエーテル、カチオン性光開始剤を含む照射硬化可能な組成物に関し、ここで該組成物は、化学照射及び６０分のＵＶ後硬化で厚さ５．５ｍｍ、幅１２．５ｍｍ、及び長さ１５０ｍｍのおよその大きさを有する曲げ棒（flexural bar）へと硬化され、そして該物体は $F_{wet}/F_{dry} > 0.5$ の比を有する。ここで F_{dry} は硬化後の曲げ棒の曲げ弾性率であり、 F_{wet} は硬化、そして該物体が２０の水に４８時間に浸される水処理後の曲げ棒の曲げ弾性率である。

【００１６】

更なる実施態様において、本発明は、オキセタン、グリシジルエーテル、カチオン性光開始剤を含む照射硬化可能な組成物を特徴とし、ここで該組成物は化学照射及び６０分のＵＶ後硬化の後に以下の性質、

(i) 長さ１５ｃｍ、高さ０．５５ｃｍ、及び幅１．２５ｃｍを有する部品を４８時間及び２０の温度、相対湿度８０％においてコンディショニングした後、１重量％未満の水吸収、

(ii) ５００～１０００ＭＰａの範囲の曲げ弾性率、及び

(iii) 少なくとも３％の破断時平均伸びを示す。

【００１７】

好ましくは、該照射硬化可能な組成物は、オキセタン、グリシジルエーテル、カチオン性光開始剤、０～２０重量％の、結合する脂肪族エステル基を有するカチオンの硬化可能な成分を含み、ここで該組成物は化学照射及び６０分のＵＶ後硬化による完全硬化の後に以下の性質、

(i) １０００～１００００ＭＰａの範囲の曲げ弾性率、

(ii) 少なくとも４％の平均破断時伸び、及び

(iii) 少なくとも２５ＭＰａの引張強度

の少なくとも１を有する。

【００１８】

本発明は、本組成物を硬化させるための方法、例えばラピッドプロトタイピング法をもまた提供する。さらに本発明はそのような方法によって得られた物体、例えば３次元の物体を提供する。

【００１９】

本発明の詳細な説明

いかなる特定の理論によっても制限されることを希望しないが、結合する脂肪族エステル基を分子内に有する成分の高い量の存在は、該組成物の硬化後の物体中に化学架橋を形成し、該物体の耐水蒸気（例えば水）性にとって好ましくない可能性があると思われる。そのような脂肪族エステル基は、酸の存在下、加水分解的に不安定であると思われ、水又は高湿度の条件に、より長い期間、及び／又はより高い温度において付された後、機械的強度の損失をもたらし得る。従って本発明は、制限された量の、そのような脂肪族エステル基を有するカチオンの硬化可能な成分を含む照射硬化可能な組成物に関する。

【００２０】

(Ａ) カチオンの重合化可能な成分

本発明は、カチオンの重合化可能な成分として少なくとも１のエポキシド基含有化合物を含む。

【００２１】

エポキシ物質ともまた呼ばれるエポキシド含有物質は、カチオンの硬化可能であり、カチオンの硬化可能によりエポキシ基の重合化及び／又は架橋及び他の反応がカチオンにより開始され得ることが意味される。これらの物質はモノマー、オリゴマー、又はポリマーであり得、「樹脂」と呼ばれることもある。そのような物質は脂肪族、芳香族、環状脂肪族、芳香脂肪族、又はヘテロ環構造を有し得る。それらはエポキシド基を側基又は脂環

10

20

30

40

50

式又は複素環式リングシステムの一部を形成する基としてエポキシド基を含むことができる。それらのタイプのエポキシ樹脂は、一般的に公知であるもの及び市販入手可能なものを含む。

【 0 0 2 2 】

該組成物は 1 以上のエポキシ樹脂を含み得る。好ましくは、該組成物は、物質の組み合わせが液体であるように、少なくとも 1 の液状成分（室温、23 において）を含む。従ってエポキシド含有物質は好ましくは単独の液状のエポキシ物質、液状のエポキシ物質の組み合わせ、又は液状のエポキシ物質及び該液体に可溶である固体のエポキシ物質の組み合わせである。しかしある種の他の好ましい実施態様、例えばエポキシド物質が該組成物の他の成分に可溶である実施態様においては、該エポキシド物質は、室温において固体である物質のみから構成され得る。また、固体組成物が使用されるとき、該組成物は使用の前又は間に溶解され得る。せん断(shear)がない場合は相対的に高い粘度を示すが、せん断の間及び（少し後）にずっと低い粘度を示すシアニング（shear thinning）性組成物を使用することもまた可能である。

10

【 0 0 2 3 】

結合する脂肪族エステル基を有するエポキシ基含有成分の量は、好ましくは組成物の合計重量の 25 重量%より下である。好ましくは、結合する脂肪族エステル基を有するエポキシ基含有成分の量は、組成物の合計重量の 20 重量%より下、より好ましくは 15 重量%より下である。

【 0 0 2 4 】

1 つの実施態様において、エステル結合する基を有する、カチオンの硬化可能な化合物の量は、合計組成物の 100 グラムにつき当量又はミリ当量エステル基に換算して記載され得る。組成物のエステルミリ当量は以下の式により計算される。

20

【 0 0 2 5 】

【 数 1 】

$$\text{成分 Z のエステルミリ当量} = \frac{\text{重量\%} \times 1000}{N \times \text{Mwt}}$$

30

【 0 0 2 6 】

ここで w t % = 合計組成物に対する成分 Z の重量%、N = 成分 Z の結合するエステル基の数、及び M w t は成分 Z の分子量である。

【 0 0 2 7 】

合計組成物のエステルミリ当量は、結合するエステル基を有するカチオンの硬化可能な成分の個々のミリ当量数を合計することにより計算される。

【 0 0 2 8 】

組成物中の結合するエステル基のミリ当量は、好ましくは 100 g の組成物当たり 100 m e q のエステル結合より下である。より好ましくは、結合するエステル基の量は 100 g の組成物当たり 50 m e q より下である。最も好ましくは（加水分解の安定性の観点において）結合するエステル基の量は 100 g の組成物当たり 25 m e q より下である。

40

【 0 0 2 9 】

部品のさらに改善された加水分解安定性のため、該組成物は結合する脂肪族エステル基を有するカチオンの硬化可能な化合物を有しないことが好ましい。

【 0 0 3 0 】

結合する脂肪族エステル基を有するエポキシ基含有成分の例は、結合する脂肪族エステル基及び 2 つのシクロヘキセンオキシド基を有する成分、例えば 3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル - 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、ジ（3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル）ヘキサジオエート、ジ（3, 4 -

50

エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、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ニカルボキシレート及びエチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサニカルボキシレート)である。

【0031】

好ましくは、本発明の組成物は実質的な量のエポキシ物質(成分B)を結合する脂肪族エステル基を有するエポキシ基含有成分以外に含む。

【0032】

適切な(成分B)エポキシ物質の例は、芳香族ポリカルボン酸のポリグリシジル及びポリ(メチルグリシジル)エステル、又はポリエーテルのポリ(オキシラニル)エーテルを含む。芳香族ポリカルボン酸の例はフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、又はピロメリット酸である。ポリエーテルは例えばポリ(テトラメチレンオキシド)であり得る。

10

【0033】

適する(成分B)エポキシ物質は、少なくとも1の遊離のアルコール性ヒドロキシ基及び/又はフェノール性のヒドロキシ基、及び適切に置換されたエピクロルヒドリンを有する化合物の反応により得られ得るポリグリシジル又はポリ(-メチルグリシジル)エーテルをもまた含む。該アルコールは非環式アルコール、例えばC₂~C₃₀のアルカノール、アルコキシ化されたアルコール、ポリオール例えば1, 4 - ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ジブロモネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、及びより高次のポリ(オキシエチレン)グリコール; 環状脂肪族、例えば1, 3 - 又は1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、又は1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキセ - 3 - エンであり得; 又は芳香族核、例えばN, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アニリン又はp, p' - ビス(2 - ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンを含む。

20

【0034】

他の適する(成分B)エポキシ化合物は、単核フェノール、例えばレゾルシノール又はハイドロキノンから誘導され得るものを含むか、あるいは多核フェノール、例えばビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)S(ビスフェノールS)、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、アルコキシ化ビスフェノールA、F、又はS、トリオール延長されたビスフェノールA、F又はS、及び臭素化ビスフェノールA、F、又はS; フェノール及びペンダント状の基及び鎖を有するフェノールのグリシジルエーテル; 又はフェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドの酸性条件下で得られ得る縮合生成物、例えばフェノールノボラック及びクレゾールノボラック、並びにジシクロペンタジエン骨格フェノールグリシジルエーテル及びトリス(ヒドロキシフェニル)メタンベースのエポキシに基づき得る。

30

【0035】

適切な(成分B)エポキシ物質は、例えば少なくとも2のアミン水素原子を含むアミン、例えばn - ブチルアミン、アニリン、トルイジン、m - キシレンジアミン、ビス(4 - アミノフェニル)メタン又はビス(4 - メチルアミノフェニル)メタンとエピクロルヒドリンとの反応生成物の脱塩化水素により得られ得るポリ(N - グリシジル)化合物をもまた含む。適するポリ(N - グリシジル)化合物は、シクロアルキレンウレア、例えば、エチレンウレア、又は1, 3 - プロピレンウレアのN, N' - ジグリシジル誘導体、及びヒダントインのN, N' - ジグリシジル誘導体例えば5, 5' - ジメチルヒダントインをもまた含む。

40

【0036】

適する(成分B)エポキシ物質の例は、ジチオール、例えばエタン - 1, 2 - ジチオール又はビス(4 - メルカプトメチルフェニル)エーテルから誘導されるS - グリシジル誘導体であるところのポリ(S - グリシジル)化合物を含む。

【0037】

好ましい成分Bエポキシは飽和及び不飽和のビスフェノールA, F, 及びSのグリシジル

50

エポキシド、例えばアルコキシル化ビスフェノール A , F , 及び S , トリオール延長されたビスフェノール、及び臭素化ビスフェノール; C 2 - C 3 0 アルキルのグリシジルエーテル; C 3 - C 3 0 アルキルの 1 , 2 エポキシド、例えばテトラデカンオキシド; フェノール及びペンダント状基及び鎖を有するフェノールのグリシジルエーテル; アルコール及びポリオール、例えば 1 , 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ジブromoネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ポリ - THF , ポリエチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリセロール、及びアルコキシル化アルコール及びポリオールのモノ及びマルチグリシジルエーテルである。また好ましいのは、エポキシ化されたフェノール性、クレゾール性及びビスフェノールベースのノボラック、並びに、ジシクロペンタジエン骨格フェノールグリシジルエーテル及びトリス(ヒドロキシフェニル)メタンベースのエポキシである。

10

【0038】

好ましいエポキシドの他の例は、オルト - グリシジルフェニルグリシジルエーテル、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、フロログルシノール及び置換されたフロログルシノールのトリグリシジルエーテル、2 , 6 - (2 , 3 - エポキシプロピル) フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンのジグリシジルエーテル、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) ノナデカンのジグリシジルエーテル、4 , 4 - ビス(2 , 3 - エポキシプロピル) フェニルエーテル、テトラクロルビスフェノール A のジグリシジルエーテル、テトラブromoビスフェノール A のジグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルのトリグリシジルエーテル、テトラグリシドキシビフェニル、ビスレゾルシノール F のテトラグリシジルエーテル、レゾルシノールケトンのテトラグリシジルエーテル、3 , 9 - ビス[2 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) フェニルエチル] - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ[5 , 5]ウンデカン、トリグリシドキシ - 1 , 1 , 3 - トリフェニルプロパン、テトラグリシドキシテトラフェニルエタン、1 , 3 - ビス[3 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) プロピル] テトラメチルジシロキサン、ポリエピクロルヒドリンジ(2 , 3 - エポキシプロピルエーテル、ポリアリルグリシジルエーテル、エポキシ化環状シラン、例えば 2 , 4 , 6 , 8 , 1 0 - ペンタキス[3 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) プロピル] - 2 , 4 , 6 , 8 , 1 0 - ペンタメチルシクロペンタシロキサン、クロレンジックジオールのジグリシジルエーテル、ジオキサンジオールのジグリシジルエーテル、エンドメチレンシクロヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、2 , 2 - ビス[4 - 2 , 3 エポキシプロピル] シクロヘキシル) プロパン、1 , 1 , 1 - トリス(パラーヒドロキシフェニル) エタングリシジルエーテル及び 2 , 2 - (4 - [3 - クロロ - 2 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) プロポキシ] シクロヘキシル) プロパンである。

20

30

【0039】

好ましい成分 B 環状脂肪族エポキシドの例は、ビニルシクロヘキサレンジオキシド、リモネンオキシド及びジオキシド、2 , 2 - ビス(3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) プロパン、ビス(2 , 3 - エポキシシクロペンチル) エーテル、エタンジオールジ(3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、ジシクロペンタジエンジオキシド、1 , 2 エポキシ - 6 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) ヘキサヒドロ - 4 , 7 - メタノインダン、パラ - (2 , 3 - エポキシ) シクロペンチルフェニル - 2 , 3 - エポキシプロピルエーテル、エポキシジシクロペンテニルフェニルグリシジルエーテル、オルト - エポキシシクロペンテニルフェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールのビスエポキシジシクロペンチルエーテル及び 2 - (3 , 4 - エポキシ) シクロヘキシル 5 , 5 - スピロ(3 , 4 - エポキシ) シクロヘキサン メタ ジオキサンである。

40

【0040】

エポキシ物質は、広い範囲に渡って変動する分子量を有しうる。一般的に、エポキシ当量重量、即ち反応性エポキシ基の数により割られた数平均分子量は好ましくは 6 0 ~ 1 0 0 0 の範囲である。

【0041】

好ましくは、本発明の組成物は 1 より大きい、好ましくは 1 . 5 より大きい、より好まし

50

くは2より大きいグリシジルエーテル：結合する脂肪族エステル基を有するエポキシ基含有成分の比を有する。

【0042】

本発明の組成物は好ましくは、該組成物の合計に対して10～85重量%、より好ましくは20～80重量%、最も好ましくは30～75重量%のグリシジルエーテル化合物を含む。

【0043】

(C) オキセタン基含有成分

本発明の組成物は好ましくはオキセタンを含む。グリシジルエーテルと組み合わせたオキセタンの存在は、グリシジルエーテルのみを有しオキセタンを有しない組成物に対して該組成物の硬化の速度を高める。従って、本発明の樹脂組成物は固体レーザーを有する高出力ステレオリソグラフィー機械において有利に使用され得る。また、オキセタンの存在は該組成物から製造された物の可撓性を改善する。さらに、驚いたことにオキセタンの存在は物の形成の高い正確性、部品製造中のより少ないカーリング及び変形を与えることが見出された。意外なことに、部品のグリーン強度はオキセタンが1～29重量%の範囲で組成物中に存在するときかなり増加することもまた見出された。

10

【0044】

驚いたことに、オキセタン：グリシジルエーテルのモル比は、もしオキセタン：グリシジルエーテルのモル比が0.1～1.5、より好ましくは0.2～1.0であるならば反応性の観点から好ましいことが見出された。この範囲内において、該組成物の化学照射に対する予想外に高い反応性が観察される。

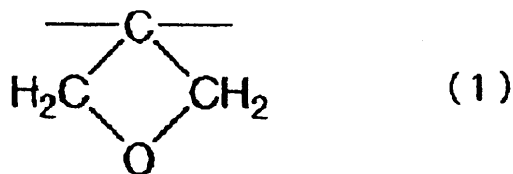
20

【0045】

オキセタン化合物は、以下の式(1)により示される少なくとも1つのオキセタン環を含む。

【0046】

【化1】



30

【0047】

オキセタン化合物は、カチオンの重合化可能な光開始剤の存在下、光による照射により重合化又は架橋されることができる。オキセタン又はオキセタン化合物は1以上のオキセタン環を含み得る。

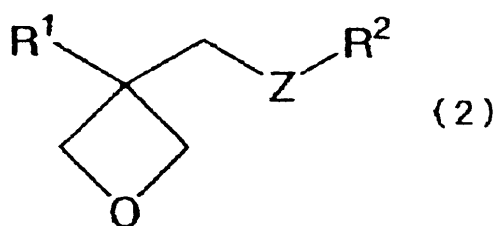
【0048】

1のオキセタン環を分子内に有するオキセタンの例は以下の式(2)により示される：

40

【0049】

【化 2】



10

【0050】

ここでZは酸素原子又は硫黄原子をあらわす；R¹は水素原子、弗素原子、1～6の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基、1～6の炭素原子を有するフルオロアルキル基、例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、及びパーフルオロプロピル基、6～18の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル基、及びナフチル基、フリル基又はチエニル基を表す；そしてR²は水素原子、1～6の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基、2～6の炭素原子を有するアルケニル基、例えば1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、及び3-ブテニル基、6～18の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、及びフェナントリル基、7～18の炭素原子を有する置換された又は非置換のアラルキル基、例えばベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、エトキシベンジル基、他の芳香環を有する基、例えばアリールオキシアルキル例えばフェノキシメチル基及びフェノキシエチル基、2～6の炭素原子を有するアルキルカルボニル基、例えばエチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基、2～6の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、例えばエトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、2～6の炭素原子を有するN-アルキルカルバモイル基、例えばエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基、又は2～1000の炭素原子を有するポリエーテル基を表す。

20

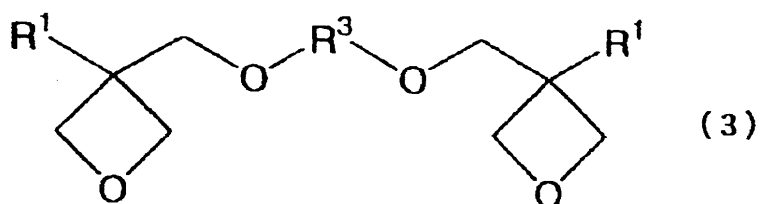
30

【0051】

分子内に2つのオキセタン環を有するオキセタン化合物の例は、以下の式(3)により示される化合物である。

【0052】

【化 3】



40

【0053】

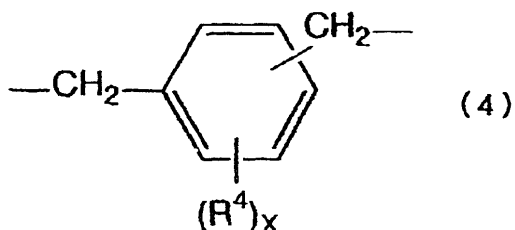
ここでR¹は、式(2)に対して定義されたのと同じである；R³は1～20の炭素原子を有する直線又は分岐のアルキレン基、例えばエチレン基、プロピレン基、及びブチレン基、1～120の炭素原子を有する直線又は分岐のポリ(アルキレンオキシ)基、ポリ(

50

エチレンオキシ)基及びポリ(プロピレンオキシ)基、直線又は分岐の不飽和炭化水素基、例えばプロペニレン基、メチルプロペニレン基、及びブチレン基を表す；そしてR³は以下の式(4)、(5)、及び(6)により示される基から選択される多価基であり得る。

【0054】

【化4】



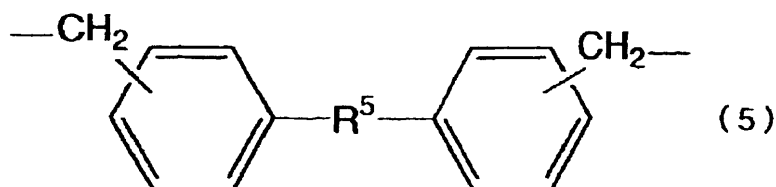
10

【0055】

ここでR⁴は1～4の炭素原子を有するアルキル基、1～4の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン原子、例えば塩素原子又は臭素原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、又はカルバモイル基を表し、Xは0～4の整数である；

【0056】

【化5】



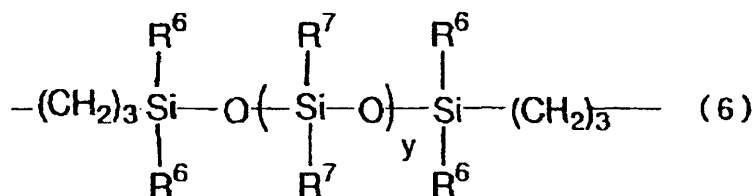
20

【0057】

ここでR⁵は酸素原子、硫黄原子、メチレン基、-NH-、-SO-、SO₂-、-C(CF₃)₂-、又は-C(CH₃)₂-を表す；

【0058】

【化6】



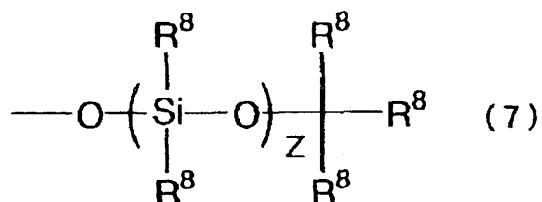
40

【0059】

ここでR⁶は1～4の炭素原子を有するアルキル基、又は6～18の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル基、又はナフチル基を表し、yは0～200の整数であり、そしてR⁷は1～4の炭素原子を有するアルキル基、6～18の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル基又はナフチル基、又は以下の式(7)により示される基を表す；

【0060】

【化 7】



【0061】

10

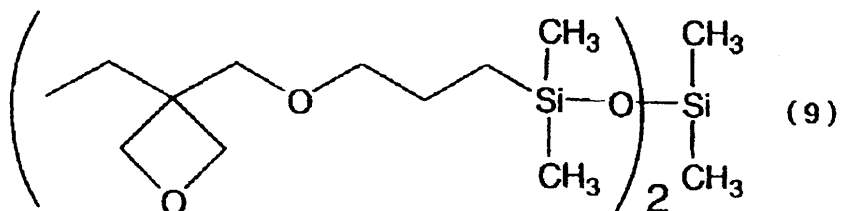
ここで、R⁸は1～4の炭素原子を有するアルキル基又は6～18の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル基又はナフチル基を表し、zは0～100の整数である。

【0062】

分子内に2つのオキセタン環を有する化合物の具体例として、以下の式(9)及び(10)により示される化合物が与えられる。

【0063】

【化 8】

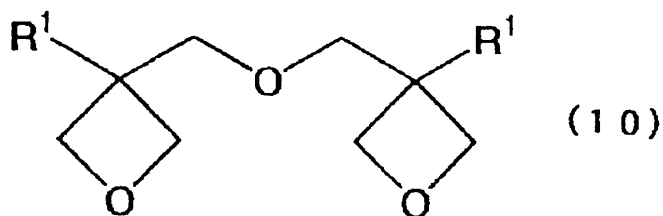


20

【0064】

【化 9】

30



【0065】

40

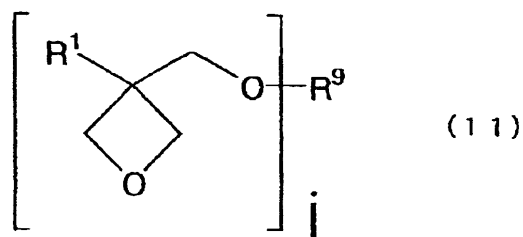
式(10)において、R¹は上の式(2)に対して定義されたのと同じである。

【0066】

分子内に3以上のオキセタン環を有する化合物の例は式(11)により表される化合物である：

【0067】

【化 1 0】



10

【 0 0 6 8】

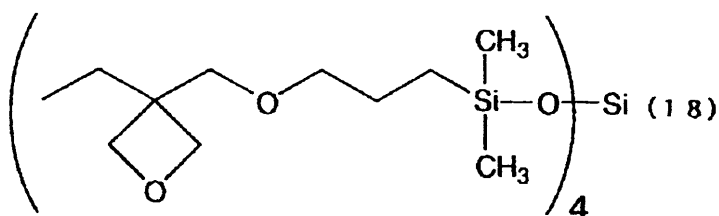
R 1 は上の式 (2) に対して定義されたのと同じである ; R 9 は 3 ~ 1 0 の原子価を有する有機基を表す。

【 0 0 6 9】

3 以上のオキセタン環を分子内に有する化合物の具体例は以下の式 (1 8) により示される化合物である :

【 0 0 7 0】

【化 1 1】



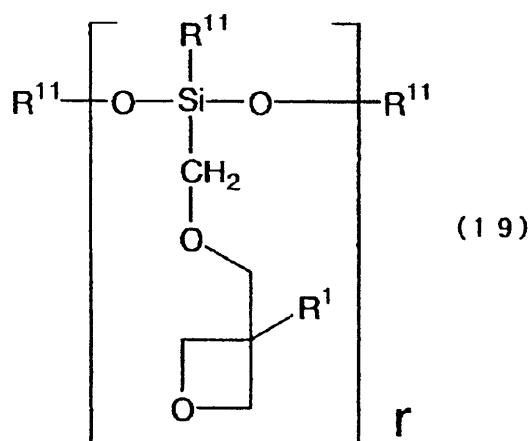
20

【 0 0 7 1】

以下の式 (1 9) により示される化合物は 1 ~ 1 0 のオキセタン環を含み得る ;

【 0 0 7 2】

【化 1 2】



40

【 0 0 7 3】

ここで R 1 は式 (2) に対して定義されたのと同じである、R 8 は式 (7) に対して定義されたのと同じである、R 1 1 は 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル基又はトリアルキルシリル基 (ここで各アルキル基は個々に 1 ~ 1 2 の炭素原子を有するアルキル基である) 、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、又はトリブチルシリル基を表し、r は 1 ~ 1 0 の整数である。

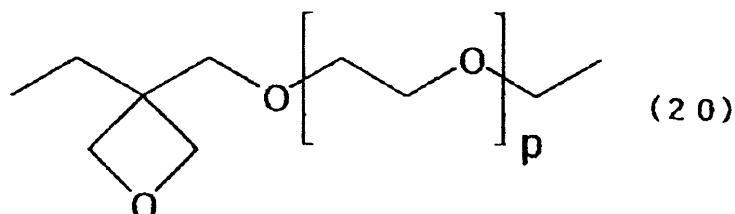
50

【 0 0 7 4 】

さらに上述された化合物以外に、1,000～5,000の、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算された数平均分子量を有する化合物がオキセタン化合物(A)の例として与えられることができる。そのような化合物の例として以下の式(20)、(21)、及び(22)により示された化合物が与えられ得る：

【 0 0 7 5 】

【化13】



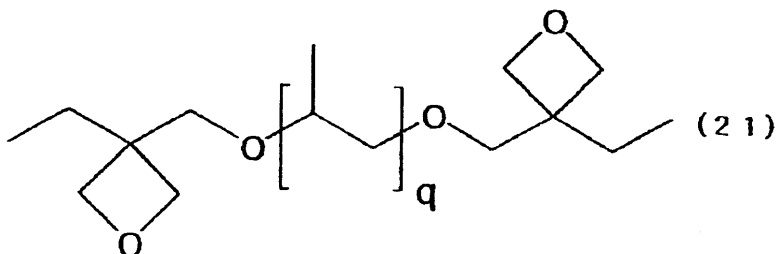
10

【 0 0 7 6 】

ここでpは20～200の整数である：

【 0 0 7 7 】

【化14】



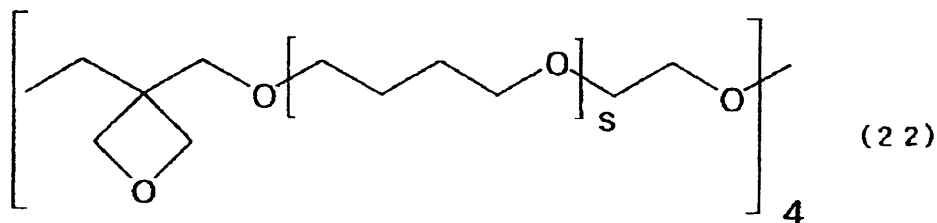
20

【 0 0 7 8 】

ここでqは15～100の整数である：

【 0 0 7 9 】

【化15】



30

40

【 0 0 8 0 】

ここでsは20～200の整数である。

【 0 0 8 1 】

上述されたオキセタン化合物の具体例は下に与えられる。

【 0 0 8 2 】

分子内に1つのオキセタン環を含む化合物：3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン，3-(メタ)アリロキシメチル-3-エチルオキセタン，(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン，(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ベンゼン

50

, 4 - フルオロ - [1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン ,
 4 - メトキシ - [1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン , [1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) エチル] フェニルエーテル , イソブトキシメチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , イソボルニルオキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , イソボルニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , 2 - エチルヘキシル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , エチルジエチレングリコール (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ジシクロペンタジエン (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ジシクロペンテニルオキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ジシクロペンテニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , テトラヒドロフルフリル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , テトラブプロモフェニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , 2 - テトラブプロモフェノキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , トリブプロモフェニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , 2 - トリブプロモフェノキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , 2 - ヒドロキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , 2 - ヒドロキシブプロピル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ブトキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ペンタクロロフェニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ペンタブプロモフェニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ボルニル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル。

10

20

【 0 0 8 3 】

分子内に 2 以上のオキセタン環を含む化合物 :

3 , 7 - ビス (3 - オキセタニル) - 5 - オキサ - ノナン , 3 , 3 ' - (1 , 3 - (2 - メチレニル) プロパンジイルビス (オキシメチレン)) ビス - (3 - エチルオキセタン) , 1 , 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン , 1 , 2 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] エタン , 1 , 3 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] プロパン , エチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ジシクロペンテニルビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , トリエチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , テトラエチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , トリシクロデカンジイルジメチレン (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , トリメチロールプロパントリス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , 1 , 4 - ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) ブタン , 1 , 6 - ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) ヘキサン , ペンタエリスリトールトリス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ペンタエリスリトールテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ポリエチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ジペンタエリスリトールペンタキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ジペンタエリスリトールテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , カプロラクトン - 変性ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , カプロラクトン - 変性ジペンタエリスリトールペンタキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , ジトリメチロールプロパントテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , E O - 変性ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , P O - 変性ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , E O - 変性水素化ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , P O - 変性水素化ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル , E O - 変性ビスフェノール F (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル。

30

40

【 0 0 8 4 】

50

これらの化合物は個別にあるいは2以上の組み合わせで使用されることができる。

【0085】

好ましいオキセタンは、式2により定義された成分からなる群から選択され、ここで R^1 はC1～C4のアルキル基、Z＝酸素及び $R^2 = H$ 、C1～C8のアルキル基、又はフェニル基である；3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ベンゼン、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル及びビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル。

10

【0086】

オキセタン化合物は個別にあるいは2以上の組み合わせで使用されることができる。

【0087】

本発明の樹脂組成物におけるオキセタン化合物の含有量は合計組成物に対して好ましくは1～50重量%、より好ましくは3～29重量%、いっそうより好ましくは10～25重量%である。

【0088】

本発明の組成物において使用され得る他のカチオンのに重合化可能な成分は、例えば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、スピロオルトエステル化合物、及びビニルエーテル化合物を含む。

20

【0089】

本発明に従う組成物においてカチオンのに重合化可能成分の混合物を使用することはもちろん可能である。

【0090】

本発明の組成物は好ましくは、該組成物の合計重量に対して少なくとも20重量%、より好ましくは少なくとも40重量%、最も好ましくは少なくとも60重量%のカチオンのに硬化可能な成分を含む。

【0091】

好ましくは本発明の組成物は該組成物の合計重量に対して、95重量%未満、より好ましくは90重量%未満のカチオンのに硬化可能な成分を含む。

30

【0092】

(D) 多官能性アクリレート化合物

本発明の組成物は、ラジカル的に重合化可能な化合物をもまた含み得る。ラジカル的に重合化可能な化合物の適する例は、1以上のエチレン性不飽和基を有する化合物、例えばアクリレート又はメタクリレート基を有する化合物である。

【0093】

単官能性のエチレン性不飽和化合物の例は、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ROMフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブROMフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロ

40

50

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)アクリレート及びメチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートを含む。

【0094】

ラジカル的に重合化可能な多環式化合物の例は、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エリジメチレンジ(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(以後"EO"と省略され得る)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(以後"PO"と省略され得る)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グリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸のアダクト, 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, ジトリメチロールプロパントラ(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-変性水素化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート, PO-変性水素化ビスフェノール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)アクリレートなどを含む。

【0095】

好ましいラジカル的に重合化可能な化合物はビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート及びモノアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシ化ジアクリレート及びイソボルニルアクリレートから成る群から選択される。

【0096】

上述されたラジカル的に重合化可能な各化合物は、個別に又は2以上の組み合わせあるいは少なくとも1のモノ官能性モノマー及び少なくとも1の多官能性モノマーの組み合わせにおいて使用され得る。

【0097】

本発明の光硬化可能な樹脂組成物において使用され得るラジカル的に重合化可能な化合物の含有量は、通常0~45重量%、好ましくは3~35重量%である。好ましくは2~6の官能性を有する多官能性アクリレートが合計組成物に対して1~30、より好ましくは2~20、最も好ましくは3~15重量%の量において本発明の組成物において使用される。

【0098】

(E) ラジカル光開始剤

本発明の組成物は1以上のフリーラジカル光開始剤を使用し得る。光開始剤の例は、ベンゾイン類、例えばベンゾイン、ベンゾインエーテル類、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、及びベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、及びベンゾインアセテート、アセトフェノン類、例えばアセトフェノン、2, 2-ジメトキシアセトフェノン, 4-(フェニルチオ)アセトフェノン、及び1, 1-

ジクロロアセトフェノン、ベンジル類、ベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタール、及びベンジルジエチルケタール、アントラキノン類、例えば2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tertブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、及び2-アミルアントラキノン、また、トリフェニルホスフィン、ベンゾイルホスフィンオキシド、例えば、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ド(LucirinTP0)、ベンゾフェノン類、例えばベンゾフェノン、ジメトキシベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノン、及び4,4'-ビス(N,N'-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、チオキサントン類及びキサントン類、アクリジン誘導体類、フェナゼン誘導体類、キノキサリン誘導体類又は1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-O-ベンゾイルオキシム、1-アミノフェニルケトン類又は1-ヒドロキシフェニルケトン類、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル(1-ヒドロキシイソプロピル)ケトン及び4-イソプロピルフェニル(1-ヒドロキシイソプロピル)ケトン、又はトリアジン化合物、例えば、4'''-メチルチオフェニル-1-ジ(トリクロロメチル)-3,5-S-トリアジン、S-トリアジン-2-(スチルベン)-4,6-ビストリクロロメチル、及びパラメトキシスチリルトリアジンを含み、そのすべては公知物質である。

10

【0099】

照射源として例えば325nmにおいて動作する(operating)He/Cdレーザー、351nm、又は351nmおよび364nm又は333nm、351nm、及び364nmにおいて動作するアルゴンイオンレーザー、又は351又は355nmの出力を有する周波数3倍YAG固体レーザーと組み合わせて通常使用される、特に適するフリーラジカル光開始剤は、アセトフェノン類、例えば2,2-ジアルコキシベンゾフェノン及び1-ヒドロキシフェニルケトン、例えば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-1-{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-2-メチル-1-プロパノン、ベンゾフェノン、又は2-ヒドロキシイソプロピルフェニルケトン(2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルアセトフェノンともまた呼ばれる)であるが、特に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。フリーラジカル光開始剤のもう1つのクラスはベンジルケタール類、例えばベンジルジメチルケタールを含む。

20

【0100】

特にアルファ-ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール又は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ドが光開始剤として使用され得る。

30

【0101】

適するフリーラジカル光開始剤のもう1つのクラスは、イオン性色素-カウンターイオン化合物を含み、該イオン性色素-カウンターイオン化合物は化学線を吸収し、そしてフリーラジカルを生成することができ、該フリーラジカルはアクリレートの重合化を開始させることができる。イオン性色素-カウンターイオン化合物を含む本発明に従う組成物は、従って400~700ナノメートルの範囲の調節可能な波長における可視光を使用してより変動可能な方法において硬化され得る。イオン性色素カウンターイオン化合物及びその作用の態様は、例えば公開された欧州特許出願第223587号及び米国特許第4,751,102号、4,772,530号及び4,772,541号から公知である。

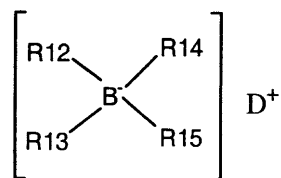
40

【0102】

適するイオン性色素-カウンターイオン化合物の例として、以下の式(10)のアニオン色素-ヨウドニウムイオン錯体、アニオン性色素-ピリリウムイオン錯体及び特にカチオン性色素-ホウ酸アニオン化合物が挙げられ得る。

【0103】

【化 16】



(10)

【0104】

10

ここで、 D^+ はカチオン性色素であり、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} はそれぞれ他から独立してアルキル、アリール、アルアリール、アリル、アラルキル、アルケニル、脂環式、又は飽和又は不飽和の複素環基である。ラジカル $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{15}$ の好ましい定義は、例えば公開された欧州特許出願第223587号において見出されうる。

【0105】

好ましいフリーラジカル光開始剤は、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-1-オン、2,2-ジメトキシアセトフェノン、ベンゾフェノン、及び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ドを含む。単独での又は互いの組み合わせにおけるこれらの光開始剤は、相対的により少なく黄化(yellowing)する傾向がある。

20

【0106】

好ましくは、本組成物は、該組成物の合計重量に対して、0.1~15重量%、より好ましくは1~10重量%の1以上のフリーラジカル光開始剤を含む。

【0107】

(F) カチオン性光開始剤

本発明に従う組成物において、化学照射に暴露されると、カチオンの重合化可能な化合物、例えばエポキシ物質の反応を開始するカチオンを形成する任意の適するタイプの光開始剤が使用され得る。多くの、適切である、公知かつ技術的に証明されているカチオン性光開始剤がある。それらは例えば弱い親核性のアニオンを有するオニウム塩を含む。ハロニウム塩の例は、ヨードシル塩又はスルホニウム塩例えば公開された欧州特許出願公開第153904号及び国際公開第98/28663号において記載されるもの、スルホキシニウム塩、例えば公開された欧州特許出願第35969号、44274号、54509号及び164314号において記載されたもの、又はジアゾニウム塩、例えば米国特許第3,708,296号及び5,002,856号において記載されたものである。これらの開示の8つのすべては参照することにより完全に本明細書に取り込まれる。他のカチオン性光開始剤は、メタロセン塩、例えば公開された欧州特許出願第94914号及び94915号において記載されたものであり、該出願は両者とも参照することにより本明細書に完全に取り込まれる。

30

【0108】

他の慣例のオニウム塩開始剤及び/又はメタロセン塩の研究は、「UV硬化、科学及び技術(UV Curing, Science and Technology)」、(S. P. Pappas編集、テクノロジーマーケティング社(Technology Marketing Corp.)、アメリカ合衆国、コネチカット州、スタンフォード、ウェストオーバーロード642番、(642 Westover Road, Stamford, Conn., USA)又は「コーティング、インク、及び塗料のためのUV及びEB配合の化学及び技術(Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints)」、第3巻(P. K. T. Oldring編集)において見出され、そして両方の本は参照することにより完全に本明細書に取り込まれる。

40

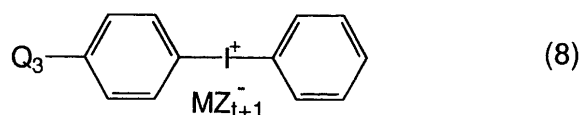
【0109】

好ましい開始剤は、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などを含む。典型的な光重合化開始剤は、以下の式(8)及び(9)により表される：

50

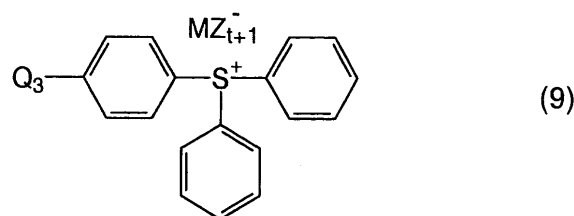
【 0 1 1 0 】

【 化 1 7 】



【 0 1 1 1 】

【 化 1 8 】



10

【 0 1 1 2 】

ここで、

Q_3 は水素原子、1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル基、又は1 ~ 18 の炭素原子を有するアルコキシ基を表す；

20

M は金属原子、好ましくはアンチモニーを表す；

Z はハロゲン原子、好ましくは弗素を表す、及び

t は金属の原子価、例えばアンチモニーの場合6である。

【 0 1 1 3 】

好ましいカチオン性光開始剤は、ヨードニウム光開始剤、例えばヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを含む、なぜなら特に感光剤例えば、n - エチルカルバゾールと組み合わせて使用されたとき、それらはより少なく黄化する傾向があるからである。

【 0 1 1 4 】

光効率を増加させるため、あるいはカチオン性光開始剤を特定の波長、例えば特定のレーザー波長あるいは特定のシリーズのレーザー波長に対して敏感にするため、開始剤のタイプに依存して、増感剤を使用することもまた可能である。例は多環式芳香族炭化水素、又は芳香族ケト化合物である。好ましい増感剤の具体的な例は、公開された欧州特許出願第153904において挙げられている。他の好ましい増感剤は、ベンゾペリレン、1, 8 - ジフェニル - 1, 3, 5, 7 - オクタテトラエン、及び米国特許第5, 667, 937号に記載される1, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - ヘキサトリエンであり、該米国特許第5, 667, 937号は参照することにより完全に本明細書に取り込まれる。増感剤の選択における追加の因子は、化学照射の源の性質及び1次波長であることが理解される。

30

【 0 1 1 5 】

好ましくは本発明の組成物は、該組成物の合計重量に対して、0.1 ~ 15 重量%、より好ましくは1 ~ 10 重量%の1以上のカチオン性光開始剤を含む。

40

【 0 1 1 6 】

(G) ヒドロキシ官能性成分

公知の組成物の大部分はヒドロキシ官能性化合物を使用して、該組成物から製造される部品の性質を向上させている。驚いたことに、エポキシ、オキセタン、又はアクリレートなどの他のカチオンの重合化可能な官能基を有しないヒドロキシ官能性化合物の存在は、優れた機械的性質を有する部品を得るために、本発明の組成物において必要とされないことが見出された。それにもかかわらず、本組成物は適するフリーラジカルではない重合化可能なヒドロキシ官能性化合物を含み得る。

【 0 1 1 7 】

50

本発明において使用され得るヒドロキシ含有物質は、少なくとも１のヒドロキシ官能性を有する任意の適する有機物質であり得る。該物質は好ましくは、硬化反応を妨げるいかなる基も、あるいは熱的あるいは光分解的に不安定であるいかなる基をも実質的に含まない。

【 0 1 1 8 】

任意のヒドロキシ基が特定の目的の為に使用され得る。好ましくはヒドロキシル含有物質は、１以上の１級又は２級の脂肪族ヒドロキシルを含む。ヒドロキシル基は、分子の内部又は末端にあり得る。モノマー、オリゴマー、又はポリマーが使用され得る。ヒドロキシル当量重量、即ちヒドロキシル基の数で割られた数平均分子量、は好ましくは 31 ~ 5000 の範囲である。

10

【 0 1 1 9 】

１のヒドロキシル官能性を有するヒドロキシル含有物質の代表的な例は、アルカノール、ポリオキシアルキレングリコールのモノアルキルエーテル、アルキレングリコールのモノアルキルエーテル、及びその他、及びそれらの混合物を含む。

【 0 1 2 0 】

有用なモノマー状ポリヒドロキシ有機物質の代表的な例は、アルキレン及びアリーラルキレングリコール及びポリオール、例えば 1, 2, 4 - ブタントリオール, 1, 2, 6 - ヘキサントリオール, 1, 2, 3 - ヘプタントリオール, 2, 6 - ジメチル - 1, 2, 6 - ヘキサントリオール, (2R, 3R) - (-) - 2 - ベンジルオキシ - 1, 3, 4 - ブタントリオール, 1, 2, 3 - ヘキサントリオール, 1, 2, 3 - ブタントリオール, 3 - メチル - 1, 3, 5 - ペントントリオール, 1, 2, 3 - シクロヘキサントリオール, 1, 3, 5 - シクロヘキサントリオール, 3, 7, 11, 15 - テトラメチル - 1, 2, 3 - ヘキサデカントリオール, 2 - ヒドロキシメチルテトラヒドロピラン - 3, 4, 5 - トリオール, 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール, 1, 3 - シクロペンタンジオール, trans - 1, 2 - シクロオクタンジオール, 1, 16 - ヘキサデカンジオール, 3, 6 - ジチア - 1, 8 - オクタンジオール, 2 - ブチン - 1, 4 - ジオール, 1, 3 - プロパンジオール, 1, 4 - ブタンジオール, 1, 5 - ペンタンジオール, 1, 6 - ヘキサンジオール, 1, 7 - ヘプタンジオール, 1, 8 - オクタンジオール, 1, 9 - ノナンジオール, 1 - フェニル - 1, 2 - エタンジオール, 1, 2 - シクロヘキサンジオール, 1, 5 - デカリンジオール, 2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオール, 2, 7 - ジメチル - 3, 5 - オクタジイン - 2 - 7 - ジオール, 2, 3 - ブタンジオール, 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール, 及びそれらの組み合わせを含む。

20

30

【 0 1 2 1 】

有用なオリゴマー状及びポリマー状ヒドロキシル含有物質の代表的な例は、約 200 ~ 約 10,000 の分子量のポリオキシエチレン、及びポリプロピレングリコール及びトリオール；変動する分子量のポリテトラメチレングリコール；ポリ（オキシエチレン-オキシブチレン）ランダム又はブロックコポリマー；ビニルアセテートコポリマーの加水分解又は部分加水分解により形成されたペンダント状のヒドロキシ基を含むコポリマー、ペンダント状のヒドロキシル基を含むポリビニルアセタール樹脂；ヒドロキシ末端ポリエステル及びヒドロキシ末端ポリラクトン；ヒドロキシ官能化されたポリアルカジエン、例えばポリブタジエン；脂肪族ポリカーボネートポリオール、例えば脂肪族ポリカーボネートジオール；及びヒドロキシ末端ポリエーテル、及びそれらの組み合わせを含む。

40

【 0 1 2 2 】

好ましいヒドロキシル含有モノマーは、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール及び脂肪族及び環状脂肪族モノヒドロキシアルカノールを含む。好ましいヒドロキシル含有オリゴマー及びポリマーは、ヒドロキシル、及びヒドロキシル/エポキシ官能化されたポリブタジエン、ポリカプロラクタンジオール及びトリオール、エチレン/ブチレンポリオール、及びモノヒドロキシ官能性モノマーを含む。ポリエーテルポリオールの好ましい例は様々な分子量のポリプロピレングリコール及びグリセロールプロポキシレート B - エトキシ

50

レートトリオールである。特に好ましいのは、様々な分子量、例えば 150 ~ 4000 g / モル、好ましくは 150 ~ 1500 g / モル、より好ましくは 150 ~ 750 g / モルの範囲において入手可能な、直線及び分岐のポリテトラヒドロフランポリエーテルポリオールである。

【0123】

もし存在するならば、該組成物は、該組成物の合計重量に対して少なくとも 1 重量 % の 1 以上のノンフリーラジカルの重合化可能ヒドロキシ官能性化合物、より好ましくは少なくとも 5 重量 %、最も好ましくは少なくとも 10 重量 % 含む。さらに、該組成物は好ましくは多くて 60 重量 % の、より好ましくは多くて 40 重量 %、最も好ましくは多くて 25 重量 % の 1 以上のノンフリーラジカル重合化可能なヒドロキシ官能性化合物を含む。

10

【0124】

(H) 添加剤

添加剤もまた本発明の組成物中に存在し得る。粘性のビルドアップ、例えば固体イメージング工程における使用の間の粘性のビルドアップを防ぐために安定化剤がしばしば該組成物に添加される。好ましい安定化剤は米国特許第 5,665,792 号において記載されるものを含み、該米国特許第 5,665,792 号の全体の開示は参照することにより本明細書に取り込まれる。そのような安定化剤は通常炭化水素カルボン酸の I A 及び I I A 金属の塩である。これらの塩の最も好ましい例は重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸ルビジウムである。

【0125】

炭酸ルビジウムは本発明の組成物の為に好ましく、推奨される量は組成物の 0.0015 ~ 0.005 重量 % の範囲である。代替りの安定化剤はポリビニルピロリドン及びポリアクリロニトリルである。他の可能性のある添加剤は、色素、顔料、フィラー、(例えばシリカ粒子、好ましくは円筒状又は球形シリカ粒子、タルク、ガラス粉末、アルミナ、アルミナハイドレート、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸塩ミネラル、珪藻土、シリカ砂、粉末シリカ、酸化チタン、粉末アルミニウム、粉末ブロンズ、粉末亜鉛、粉末銅、粉末鉛、粉末金、銀ダスト、ガラスファイバー、チタン酸カリウムウイスカー、カーボンウイスカー、サファイアウイスカー、酸化ベリリウム (beryllia) ウイスカー、ボロンカーバイドウイスカー、シリコンカーバイドウイスカー、シリコンナイトライドウイスカー、ガラスビーズ、中空ガラスビーズ、金属酸化物及びチタン酸カリウムウイスカー)、抗酸化剤、湿潤剤、フリーラジカル光開始剤の光増感剤、鎖移動剤、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤などを含む。

20

30

【0126】

用途

本発明の組成物は、広い種類の用途に適する。例えば該組成物はラピッドプロトタイピングによる 3 次元物体の製造のために使用され得る。ラピッドプロトタイピングは、しばしば「固体イメージング」又は「ステレオリソグラフィ」ともまた呼ばれ、光変形可能な組成物が薄層として表面の上に被覆され、像形成的 (imagewise) に化学照射に暴露され、その結果該組成物が像形成的に固化する方法である。この被覆は、もし該組成物が室温において液状であれば、最も簡便に行われるが、固体組成物もまた溶解されて、層を形成し得る、あるいは固体又はペースト状組成物は、もしシアニング挙動を示すならば被覆され得る。次に光形成可能な組成物の新しい薄層は暴露された及び暴露されなかった組成物の前の層の上に被覆される。次に、新しい層は像形成的に部分を固化するため、及び新しい硬化された領域及び前に硬化された領域の間の接着を誘起するために像形成的に暴露される。各像形成的な暴露は光硬化された物体の適切な断面に関連する形状を有し、その結果すべての層が被覆され、そしてすべての暴露が完了したとき、完全な、光硬化された物体が周りの組成物から取り外されることができる。

40

【0127】

したがってラピッドプロトタイピングは例えば

50

- (1) 表面の上に組成物の薄い層を被覆すること；
- (2) 該薄層を像形成的に化学照射に暴露させて、画像形成された断面を形成すること、ここで照射は、暴露された範囲において該薄層の実質的な硬化を起こさせるのに十分な強度及び時間を有する；
- (3) 前に暴露された像形成された断面の上に組成物の薄層をコーティングすること；
- (4) 工程 (3) からの薄層を像形成的に化学照射に暴露させて、追加的な像形成された断面を形成すること、ここで照射は、暴露された範囲において該薄層の実質的な硬化を起こさせ、前に暴露された像形成された断面に接着させるのに十分な強度及び時間を有する；
- (5) 3次元の物体を作り上げるために工程 (3) 及び (4) を十分な回数繰り返すこと
- として説明されることができる。

【実施例 1】

【0128】

部品の加水分解安定性に対する、結合する脂肪族エステル基を有する、カチオンの硬化可能な成分の存在の効果は I R (赤外) 分析により測定され、機械的性質に対する影響は、T M A (熱機械的分析) により評価された。

【0129】

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 (U V I 1500) (結合するエステルエポキシ)、及び水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (E p o n e x 1510) (エポキシ 1) の混合物が 5 % の 3 - エチル - 3 - (ヒドロキシメチル) オキセタン (U V R 6000) (オキセタン 1)、及び 0.6 % のスルホニウム、(チオジ - 4, 1 - フェニレン) ビス [ジフェニル - ビス [(O C - 6 - 11) ヘキサフルオロアンチモネート (1 -)]] C P I - 6976 (カチオン開始剤 1) と混合された。

【0130】

結合するエステルエポキシのエポキシ 1 に対する比は、結合するエステルエポキシ 100 % からエポキシ 1100 % まで 20 % の増加量において変化した。

【0131】

I R の検討のため、各混合物の 1 g の分取量に、0.02 g の前もって完全重水素化されたドデカンが加えられた。A l d r i c h 社から入手可能な D 26 ドデカンが内部標準として選択された、なぜならそれは I R における明確な領域において吸収し、化学的に不活性であるからである。I R 検討のために、数滴の各重水素化された配合物がポリメチルペンテン板の間に置かれ、60 分間 10 バルブ P C A (3 D Systems 社の後硬化装置 (PostCuring Apparatus)) において硬化された。バルブは、~ 1500 時間使用された Phillips の TLK40W/05 であった。20 ~ 30 ミクロンの厚さのフィルムがよく分解された I R スペクトルを与えた。これらの薄膜は硬化された厚い板の間に置かれた。試料は底に水をためた、閉じられたプラスチックの容器内で 35 °C において 28 時間加熱された (該フィルムは液状の水と接触しなかった)。その後 I R スペクトルが該フィルムについて測定され、追加の 21 時間の湿気への暴露の後、該手順が繰り返された。参考として、いくつかの配合物のフィルムが乾燥された瓶の中で 35 °C において加熱された；I R スペクトルがこれらのフィルムについてもまた記録された。

【0132】

加水分解の程度は OH 伸縮吸収 (3100-3600 cm^{-1}) の領域における変化により示される：結合するエステルエポキシにおけるエステル基の加水分解はアルコールとカルボン酸を生じる (両方とも OH 領域において吸収する)。25 ミクロンの厚さのフィルムにおいて加水分解は 28 時間内に平衡値に到達する。エポキシ 1 の存在は結合するエステルエポキシの加水分解の程度に影響を与えないようである。

【0133】

80 及び 100 % の結合するエステルエポキシにおける薄いフィルムは、湿潤な条件の後

該厚い板にくっつくことが見出され、顕著によりもろかった。

【 0 1 3 4 】

湿潤な条件後のIRスペクトルにおいて最も明白な変化は、OH領域における吸収の増加であった。吸収の強度及び幅が増加し、低エネルギーの方への強度のシフトを伴った。ピーク面積はCD(炭素 - 重水素)伸縮吸収の面積及び - CH(炭素 水素)伸縮吸収に対して正規化された。 - CD吸収のピーク面積の測定における相対的に大きな誤差のため、 - CH吸収が内部基準として選択された。28時間における - OH吸収の増加対初期値の増加は、表1に示された配合物において結合するエステルエポキシの量に比例することが見出された：

【 0 1 3 5 】

【表1】

10

結合するエステルエポキシの%	28時間後のOH吸収の増加
100%	8,5
80%	9,2
60%	5,2
40%	5,2
20%	3,4
0%	3,1

表 1

20

【 0 1 3 6 】

この実験は、結合するエステルエポキシ及びエポキシ1の混合物から製造されたフィルムの加水分解は35及び高湿度において速く進行することを示す。

【 0 1 3 7 】

この加水分解は機械的強度の損失を伴う。

【 0 1 3 8 】

上述された結合するエステルエポキシ / エポキシ1の混合物(重水素化されたドデカンなし)は、曲げ弾性率に対する、湿気への暴露の影響を測定するために使用された。

30

【 0 1 3 9 】

約18グラムの各重水素化されていない配合物がポリメチルペンテンのシャーレ(NalgeNunc Internationalから入手可能、直径100mm及び高さ15mmの通常サイズを有する部品番号5500-0010)に注がれ、1時間PCA硬化された。長さ10mm×幅3mmの試料が硬化されたフィルムから切り取られた。試料は曲げプローブを用いてTA AssociatesのTMA2940で分析された。試料への応力は以下の式、

$$S = 3 L F / (2 b d^2)$$

ここで

S = 応力 (MPa)

L = 試料の長さ (mm)

F = TMAプローブにより加えられた力 (N)

b = 試料の幅 (mm)

d = 試料の厚さ (mm)

により与えられる。

【 0 1 4 0 】

試料のひずみは式、

$$r = 6 d D / L^2$$

により与えられ

ここでDは中央における試料の撓みである。

【 0 1 4 1 】

40

50

曲げ弾性率は、ひずみによって割られた応力である

$$E = (F / D) (L^3 / 4 b d^3)$$

【0142】

したがって所与の試料の形状に対して、弾性率はかけられた力対撓みのプロットの勾配に直接的に比例する。

【0143】

分析は30において、0.01～0.5Nそして逆を2回循環される力を部品にかけて行われた；曲げ弾性率はかけられた力0.05～0.1Nから計算された。2つのランプダウンサイクルの値の平均が分析のために使用された。分析の間、試料はオープン中で35に保たれた。試料の半分はデシケーター瓶に保存され、他の半分は高い湿度において保存された。弾性率は、高い湿度の条件下(28時間、35、及び相対湿度(RH)100%；湿潤条件)保存された試料について測定され、乾燥条件(10%未満のRHを有する35)下保存された試料の弾性率と比較された。弾性比(湿潤/乾燥)は湿潤条件下保存された試料の弾性率の値：乾燥条件下保存された試料の弾性率の値の比である。

10

【0144】

【表2】

エステルに結合されたエポキシの%	弾性率の比(湿潤/乾燥)
100	0.47
80	0.55
60	0.71
40	0.66
20	N.D.
0	0.85

20

表 2

TMAの結果：高い湿度において維持された試料の曲げ弾性率は35において乾燥に保たれたものより低い。表2に示されるように、エステル結合されたエポキシの含有量が高い試料は低い結合するエステル含有量試料より低く維持された弾性率を有する。

30

【実施例2】

【0145】

ハイブリッドステオリソグラフィ組成物に対する湿度の効果

59.4重量%の水素化ビスフェノールa-エピクロロヒドリンをベースとするエポキシ樹脂(エポキシ1)、20重量%の3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン(オキセタン1)、13重量%のジペンタエリスリトールペンタアクリレート(アクリレート1)及び1.75重量%の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び5.85重量%のスルホニウム、(チオジ-4,1-フェニレン)ビス[ジフェニル-ビス[(OC-6-11)ヘキサフルオロアンチモネート(1-)]]を含む本発明の組成物が樹脂Aとして製造された。

40

【0146】

5.5重量%の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(UVE1500)、18重量%のポリテトラヒドロフラン-ポリマー、15重量%のジペンタエリスリトールペンタアクリレート、5重量%のポロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、5重量%のスルホニウム、(チオジ-4,1-フェニレン)ビス[ジフェニル-ビス[(OC-6-11)ヘキサフルオロアンチモネート(1-)]]及び1.6重量%の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを含む比較組成物が樹脂Bとして製造された。

50

【 0 1 4 7 】

本発明(樹脂A)の組成物の対湿性は、実施的な量(55重量%)の結合するエステルエポキシを含む樹脂Bのそれに対して測定された。この実験においてASTM D790曲げ棒が以下の条件を用いてステレオリソグラフィーにより造形された：

【 0 1 4 8 】

製造された曲げ棒(flexbar)のサイズは約5.5mmの厚さ、12.5mmの幅、そして150mmの長さであった。被覆された層の厚さは~150ミクロンであった。各層に与えられた暴露は樹脂Aに対して51mJ/cm²、樹脂Bに対して47mJ/cm²であった。ステレオリソグラフィーによる造形後、曲げ棒はイソプロパノールで洗浄され、そして空气中で乾燥された。

10

【 0 1 4 9 】

すべての試料は60分間10バルブPCA(3D Systems社の後硬化装置(Post Cure Apparatus))において後硬化暴露された。

【 0 1 5 0 】

後硬化の後、各組成物の曲げ棒の2つが、保存のために望まれる湿度を達成するために飽和塩溶液あるいは水だけが入っている真空ベルジャーに入れられた。ベルジャーの基部の水で100%のRHが達成された；80%のRHは融解された硫酸水素カリウムの塩溶液で達成された；54%のRHは、硫酸水素ナトリウム1水和物で達成された；そして20%のRHは酢酸カリウム飽和水溶液で達成された。試料はベルジャー中に室温(これは約22である)において1ヶ月間貯蔵された。

20

【 0 1 5 1 】

1ヶ月後、試料はベルジャーから取り出され、ASTMD790にしたがってすぐに試験された(約22.6及び25%のRHにおいて)。以下が比較の結果である：

【 0 1 5 2 】

【表3】

湿気貯蔵試験 1月@ RH % 室温	樹脂A 曲げ弾性率 MPa	樹脂B 曲げ弾性率 Mpa
100 % RH	1666	97
80 % RH	1731	140
54 % RH	2110	741
20 % RH	2255	1508

30

【 0 1 5 3 】

本発明にしたがって樹脂Aから造形された曲げ棒は、20%RH及び100%RHの結果を比較すると、その曲げ弾性率の約74%を保つ。樹脂Bから製造された曲げ棒は20%RH及び100%RHの結果を比較すると、約6.4%しかその曲げ弾性率を保たない。

【 0 1 5 4 】

40

実施例3~20及び比較実験1

表3はより多くの非制限的な本発明の例を示す。示された成分を有する組成物が製造された。化学照射による硬化及び続く60分のUV後硬化による硬化の後、部品の機械分析が行われた。

【 0 1 5 5 】

【表 4】

成分	化学名	成分
結合する エステル エポキシ	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	UVR-1500
エポキシ 1	水素化ビスフェノール a-エピクロルヒドリンに基づく エポキシ樹脂	Eponex 1510
エポキシ 2	ビスフェノール a-エピクロルヒドリンに基づくエポキシ樹脂	Epon 825
エポキシ 3	テトラデカンオキシド	Vikolox 14
オキセタン 1	3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン	UVR-6000
アクリレート 1	ジベンタエリスリトールペンタアクリレート	SR-399
アクリレート 2	プロポキシ化 (2) ネオペンチルグリコールジアクリレート	SR-9003
フリーラジカル 開始剤	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	Ir-184
カチオン性 開始剤 1	スルホニウム, (チオジ-4, 1-フェニレン)ビス [ジフェニル-ビス [(OC-6- 11)ヘキサフルオロアンチモネート(1-)]]	CPI 6976
カチオン性 開始剤 2	スルホニウム, (チオジ-4, 1-フェニレン)ビス [ジフェニル-, ビス [ヘキサフルオロホスフェート(1-)]]	UVI-6990

10

20

【0156】

任意的に、該組成物は少量の安定化剤、抗酸化剤、界面活性剤、及び消泡剤を含む。

【0157】

1 日硬化された弾性率は、ステレオリソグラフィー機で製造された引っ張り棒 (tensile bar) から得られた引っ張り弾性又はヤングの弾性率データからである。棒は 150 μm の厚さの層において製造された。引っ張り棒の各断面層は 250 μm の深さにおいて組成物を重合化させるために十分な暴露を与えられ (E10 暴露)、約 100 μm のオーバー硬化 (overcure) 又は嵌合硬化 (engagement cure) を付与して、前に被覆され、そして暴露された層への接着を確実にする。比較例 1、実施例 3 ~ 14 及び 18 ~ 20 は、355 nm における UV において放出するレーザーで暴露された。実施例 15 ~ 17 は、325 nm における UV において放出するレーザーで暴露された。引っ張り棒は約 150 mm の長さであり、約 1 平方 cm の狭くされた部分における断面を有した。引っ張り試験は、室温及び湿度を制御するために何の準備も行われず、棒は 2 日間平衡状態に置かれなかったことを除いて ASTM D638 にしたがって行われた。データは 1 日として記載されているが、週末及び祝日を斟酌してデータのうちのいくつかは 3 ~ 4 日目の棒から得られた。破断時平均伸び % データは、同じ引っ張り棒から得られる。一般的に 3 ~ 6 の棒が各実施例のデータを得るために使用された。強度因子 (toughness factor) は、弾性率と破断時平均伸び % の積であり、実施例の重合化された組成物の強さの尺度として解釈され得る。

30

40

【0158】

ピーク重合化温度 及び被覆表面温度 は、造形中の部品のほぼ中央に向けられた Linear Laboratories 社の C-600E 赤外温度計を用いて得られた。部品は 50 平方 mm であり、約 1.2 cm の厚さであった。部品は 150 mm の厚さの層において製造され、各層は暴露されて、実施例の組成物に対して約 250 μm の硬化深さ (E10 硬化) を生成した。走査速度は、1 方向においてのみ 75 μm 間隔でオーバーラップするスキャンで、1130 cm/秒において一定に保たれた。レーザー出力は、組成物の適切な硬化深さを保証するために制御された。ピーク重合化温度は、実施例の配合物の部品造形を通して達成

50

された最も高い温度である。被覆表面温度は、組成物の新しい層が前の層の上に被覆された直後に部品の表面で測定された最も高い温度である。温度デルタはピーク重合化温度及び被覆表温度との差である。使用されたスキャン速度及びレーザー出力は、高速スキャン及び高出力レーザーをスキャンを表す。

【 0 1 5 9 】

成分	比較例 1	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
結合するエステルエポキシ									
エポキシ1	79.645	74.645	69.095	64.995	59.395	54.895	49.895	44.905	39.905
エポキシ2									
エポキシ3		5	10	15	20	25	30	35	40
オキセタン1	13	13	13	13	13	13	13	13	13
アクリレート1									
アクリレート2									
フリーラジカル開始剤	1.65	1.65	1.8	1.6	1.75	1.8	1.8	1.94	1.94
カチオン性開始剤 1	5.7	5.7	6.1	5.4	5.85	5.3	5.3	5.15	5.15
カチオン性開始剤 2									
合計組成物	100	100	100	100	100	100	100	100	100
オキセタン／エポキシ比	0.00	0.10	0.22	0.35	0.52	0.70	0.92	1.19	1.53
1 日硬化された弾性率 MPa	1737	2275	2572	2792	2696	2661	2613	2558	1751
破断時平均伸び %	10	7.5	3.1	4.8	6	5.9	9.8	8	26.2
強度因子MPa X %	17375	17065	7972	13403	16175	15702	25609	20464	45884
Ec mJ/cm^2	7.56	12.61	9.49	13.63	11.36	10.53	11.4	10.14	10.09
深さ mm	0.123	0.164	0.134	0.175	0.151	0.153	0.162	0.153	0.155
E10 mJ/cm^2	59.78	59.31	62.99	58.2	61.15	55.45	54.85	53.04	52.18
ピーク重合化温度℃	74	64	70	76	78	81	74	73	67
被覆された表面温度℃	54	50	50	52	52	54	52	51	51
温度差℃	20	14	20	24	26	27	22	22	16

【表 6】

成分	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
結合するエステルエポキシ		7	10			7				
エポキシ 1	62.495	46.695	43.615	62.525	59.9275	48.7474	54.7505	61.025	57.1238	59.9925
エポキシ 2										
エポキシ 3										4
オキセタン 1	20	32	30	16.50	23.5	23.5	23.5	16.00	18.73	19.5
アクリレート 1	12	10	12	8	8	8	9	8	10	8
アクリレート 2				4	4	4	4	4	4	4
フリーラジカル開始剤	1.5	1.52	1.45	3.2	3	3.14	3.18	4	2.97	2.92
カチオン性開始剤 1	4	2.75	2.9	4.3	0.35	0.39	0.347			0.365
カチオン性開始剤 2								5.5	5.7012	
合計組成物	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
オキセタン／エポキシ比	0.49	1.06	1.06	0.40	0.60	0.69	0.62	0.40	0.50	0.47
1 日硬化された弾性率 MPa	3344	3344	3447	2592	2806	2634	2461	2372	2392	2448
破断時平均伸び %	3.4	3.1	3.2	12.4	8.4	3.7	14.3	10.3	10.3	12.8
強度因子 MPA X %	11370	10366	11032	32146	23572	9745	35198	24430	24643	31330
Ec mJ/cm ²	9.36	15.24	10.19	12.89	10.47	11.15	11.58	11.84	10.19	13.53
深さ mm	0.109	0.212	0.191	0.167	0.139	0.133	0.144	0.142	0.139	0.153
E10 mJ/cm ²	95.1	50.59	38.51	58.97	65.33	75.45	67.39	70.62	63.26	70.79
ピーク重合化温度℃				72						
被覆された表面温度℃				52						
温度差℃				20						

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/NL 03/00320
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03F7/00 G03F7/038		
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) IPC 7 G03F G03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199940 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1999-474112 XP002248633 & JP 11 199647 A (TEIJIN SEIKI CO LTD), 27 July 1999 (1999-07-27) cited in the application abstract & JP 11 199647 A (TEIJIN SEIKI) 27 July 1999 (1999-07-27) paragraph '0049!; example 3 ---	1-13, 21-23
Y	EP 0 938 026 A (DSM N.V.) 25 August 1999 (1999-08-25) page 4, line 53 - line 54 page 7, paragraph 47 claims 1,20 --- ---	1-13, 21-23
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 July 2003		Date of mailing of the international search report 31/07/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dupart, J.-M.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/NL 03/00320

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 83580 A (SHOWA DENKO K.K.) 8 November 2001 (2001-11-08) page 29; table 1 claims ---	1-13, 21-23
A	US 5 972 563 A (B. STEINMANN ETAL.) 26 October 1999 (1999-10-26) claims ---	1-13, 21-23
A	WO 96 41238 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 December 1996 (1996-12-19) claims -----	1-13, 21-23

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/NL 03/00320

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 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.: 14-20
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:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

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 II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

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.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/NL 03 00320

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 14-20

Although claims 1, 14, 15, 17 and 19 have been drafted as separate independent claims, they appear to relate effectively to the same subject-matter and to differ from each other only with regard to the definition of the subject-matter for which protection is sought and in respect of the terminology used for the features of that subject-matter. The aforementioned claims therefore lack conciseness. Moreover, lack of clarity of the claims as a whole arises, since the plurality of independent claims makes it difficult, if not impossible, to determine the matter for which protection is sought, and places an undue burden on others seeking to establish the extent of the protection. Hence, claims 1, 14, 15, 17, and 19 do not meet the requirements of Article 6 PCT.

Moreover, independent claims 15, 17, and 19 are unclear because they attempt to define their subject-matter by reference to the features of a second entity which is not part of the claim. Although directed to a radiation sensitive composition, these claims define not the composition per se, but some specific physical properties of a cured object obtainable from the claimed radiation sensitive composition (see the PCT Guidelines, Section IV, III-4.8a).

Claims 15 and 19 also do not meet the requirements of Article 6 PCT in that they attempt to define the subject-matter in terms of a result to be achieved which merely amounts to a statement of the underlying problem. The technical features necessary for achieving this result should be added.

A lack of clarity and conciseness within the meaning of Article 6 PCT arises to such an extent as to render a meaningful search of the claims impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the application which do appear to be clear and concise, namely:

- the radiation sensitive composition of claims 1-13, and
- the process of claims 21-23, restricted to the use of a radiation sensitive composition as defined in claims 1-13.

Claims 14-20 have not been searched.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/NL 03/00320

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11199647	A	27-07-1999	NONE	
EP 0938026	A	25-08-1999	JP 11228610 A	24-08-1999
			JP 11240939 A	07-09-1999
			JP 11310626 A	09-11-1999
			EP 0938026 A1	25-08-1999
			US 6287745 B1	11-09-2001
			US 2002048717 A1	25-04-2002
WO 0183580	A	08-11-2001	JP 2001310938 A	06-11-2001
			AU 4885501 A	12-11-2001
			EP 1237983 A2	11-09-2002
			WO 0183580 A2	08-11-2001
			US 2002161068 A1	31-10-2002
US 5972563	A	26-10-1999	AU 3157997 A	05-02-1998
			CA 2211628 A1	29-01-1998
			EP 0822445 A1	04-02-1998
			JP 10087791 A	07-04-1998
			AT 191090 T	15-04-2000
			AU 716984 B2	16-03-2000
			DE 59701299 D1	27-04-2000
			ES 2144836 T3	16-06-2000
WO 9641238	A	19-12-1996	US 5665792 A	09-09-1997
			DE 69615360 D1	25-10-2001
			DE 69615360 T2	04-07-2002
			EP 0830640 A1	25-03-1998
			JP 11506842 T	15-06-1999
			WO 9641238 A1	19-12-1996

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ディアス, アイリン, ジョルゲ, アンゲロ, アタナシウス
オランダ国, 6 2 2 1 ジェイディー マーストリヒト, スフィンクスルネット 1 1 エフ

(72)発明者 ロウトン, ジョン, アラン
アメリカ合衆国, ペンシルベニア州 1 9 3 5 0, ランデンバーグ, ノース クリーク ロード
2 5 5

(72)発明者 ウィンミル, デイビッド, エル.
アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 7 1 1 - 4 8 1 9, ニューアーク, ウォラル ドライブ 1
3 0

(72)発明者 シュ, ジゲン
アメリカ合衆国, ペンシルベニア州 1 9 0 6 1, ブースウィン, マリアム ドライブ 3 6 8 8

(72)発明者 ヨウ, シャオロン
アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 7 0 1, ベア, ディサイデッドリー レーン 3 5

F ターム(参考) 4J005 AA07 BB01 BB02

4J026 AB04 BA27 BA28 BA29 BA30 BA32 BA40 BA50 DB07 DB36
GA06

4J036 AA04 AA05 AC01 AD08 AD21 AF06 AF07 AG07 CA01 CA03
CA06 CA08 CD12 GA01 GA03 GA22 GA24 GA29 HA02 JA15
KA01