(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
2024年5月2日(02.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/090478 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *B29C 64/124* (2017.01)
B33Y 80/00 (2015.01) *B29C 64/314* (2017.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/038515

(22) 国際出願日： 2023年10月25日(25.10.2023)

(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 2022-172965 2022年10月28日(28.10.2022) JP

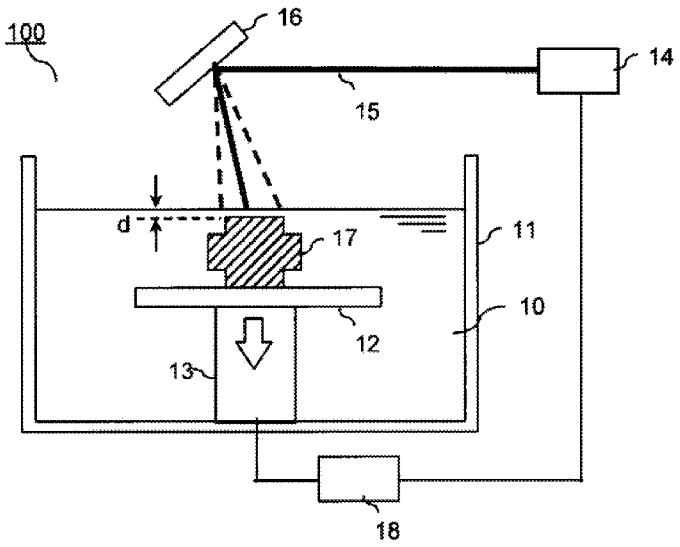
(71) 出願人: キヤノン株式会社 (**CANON KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大石 江美(**OISHI Emi**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 原田 涼平(**HARADA Ryohei**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 三浦 潤(**MIURA Jun**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 金井 健一(**KANAI Kenichi**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 津田 健人(**TSUDA Kento**); 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： 光硬化性樹脂組成物

［図1］



(57) **Abstract:** Provided is a photocurable resin composition which can yield a cured product that exhibits flame retardancy and has excellent mechanical strength, and which is suitable for a shaping method that involves photocuring. This photocurable resin composition is characterized by containing a component (A): a radical-cyclization polymerizable compound, a component (B): a polyfunctional radical-polymerizable compound having a polyalkylene glycol skeleton and/or a diisocyanate skeleton, a component (C): a polyfunctional radical-polymerizable compound, a component (D): ammoni-

WO 2024/090478 A1

［続葉有］

(74) 代理人：岡 部　譲，外 (**OKABE Yuzuru** et al.)；〒1070062 東京都港区南青山１－１－１新青山ビル東館８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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

um polyphosphate, and a component (E): a radical polymerization initiator.

(57) 要約：難燃性を有し、機械的強度に優れた硬化物を得ることができる、光硬化を利用した造形方式に対応が可能な光硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の光硬化性樹脂組成物は、成分（Ａ）：ラジカル環化重合性化合物と、成分（Ｂ）：ポリアルキレングリコールエーテル骨格及び／又はジイソシアネート骨格を有する多官能ラジカル重合性化合物と、 成分（Ｃ）：多官能ラジカル重合性化合物と、成分（Ｄ）：ポリリン酸アンモニウムと、成分（Ｅ）：ラジカル重合開始剤と、を含有することを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： 光硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性樹脂組成物、硬化物、物品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、三次元積層造形法（Ａｄｄｉｔｉｖｅ　Ｍａｎｕｆａｃｔｕｒｉｎｇ（ＡＭ））は、造形材料の多様化や装置技術の進化を背景に、製品の製造手段としての活用が進んでいる。この中で、液層光重合法（Ｖａｔ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ）や光造形法（Ｓｔｅｒｅｏｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ）と呼ばれる造形方式がある。この造形方式は液状の光硬化性樹脂をレーザービームやランプで硬化させて立体形状を形成するもので、高精細かつ高精度の造形が可能であることを特徴とする。一方で、光硬化性樹脂からなる造形物は、高い機械的強度や耐環境性能に加え、曲げ弾性率、耐衝撃性、耐熱性等の材料物性の改良や多機能化として難燃性の改良が進んでいる。

特許文献１には、環化重合性モノマーならびにオリゴマー硬化性材料を含むインクを３Ｄプリンターによる造形に使用することで、熱可塑性樹脂と同様の機械的特性を有する造形物が得られることが記載されている。特許文献２には、ウレタンアクリレート化合物ならびに難燃剤としてのグアニジン構造を有する化合物と無機オキソ酸との塩または塩の縮合物からなる光造形用樹脂組成物により、難燃性かつ耐熱性、耐衝撃性を有する硬化物が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表２０２０－５０５２５５号公報

特許文献2：特開２０２１－１４６６８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、光硬化性樹脂からなる造形物を、例えば電気電子機器、ＯＡ機器、カメラ、コンピュータ等の製品に用いる場合、ＩＥＣ規格やＩＳＯ規格、各国の規格に準じた高難燃特性が要求される。部品の厚肉化により難燃性を担保することは可能であるが、一方で、形状自由度の観点から薄肉化、ひいては造形材料にさらなる難燃化が要求される。

樹脂の難燃化においては環境影響低減の観点からハロゲンフリーの難燃剤または無機フィラーが選択される。しかし、アクリル樹脂などの、酸素指数の高い樹脂においては難燃性を発現する上で多量の添加が必要であり、結果として造形物の機械的強度の低下をもたらす。

本発明は、難燃性を有し、機械的強度に優れた硬化物を得ることができる、光硬化を利用した造形方式に対応が可能な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

[0005] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の光硬化性組成物は、

成分（Ａ）：ラジカル環化重合性化合物と、

成分（Ｂ）：ポリアルキレングリコールエーテル骨格及び／又はジイソシアネート骨格を有する多官能ラジカル重合性化合物と、

成分（Ｄ）：ポリリン酸アンモニウムと、

成分（Ｅ）：ラジカル重合開始剤と、

を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物である。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、光硬化を利用した造形方式にて、高い難燃性と高い機械的強度とを有する造形物を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]自由液面法を用いた造形装置の構成例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本実施形態は、例えば、ラジカル重合により環状構造を含む重合物を形成するラジカル環化重合性化合物（成分（Ａ））、ポリアルキレングリコールエーテル骨格及び／又はジイソシアネート骨格を有する多官能ラジカル重合性化合物（成分（Ｂ））、多官能ラジカル重合性化合物（成分（Ｃ））、ポリリン酸アンモニウム（成分（Ｄ））、ラジカル重合開始剤（成分（Ｅ））を含有する光硬化性樹脂組成物に関する。成分（Ａ）はラジカル重合により共重合構造を形成する。成分（Ｂ）もラジカル重合により共重合構造を形成する。重合後の硬化物において、成分（Ａ）が重合して形成される環状構造、特に５員環エーテル構造は衝撃を吸収する機能を有し、耐衝撃性を実現する。成分（Ａ）が重合して形成される環状構造に加え、成分（Ｂ）が衝撃を吸収する機能を有していると、更なる耐衝撃性を実現する。成分（Ｃ）はラジカル重合により共重合構造を形成する。そして、成分（Ｃ）は、成分（Ａ）、成分（Ｂ）の共重合により架橋点を形成し、耐熱性を向上する機能を有する。成分（Ｄ）は燃焼時の脱水反応によりポリリン酸を主成分とする安定な炭化層を促進することで難燃化を発現する機能を有する。成分（Ｂ）のポリアルキレングリコールエーテル骨格又はジイソシアネート骨格を有するラジカル重合性化合物を含有、好ましくは相溶させることで、成分（Ｄ）の分散安定性が向上し、高い難燃性と耐衝撃性が得られることを見出した。

[0009] ＜成分（Ａ）：ラジカル環化重合性化合物＞

ラジカル環化重合性化合物は、分子内重合により環状構造を形成する化合物である。具体的には、ジアリル４級アンモニウム塩、１，６―パーフルオロジエン、単官能２－（アリルオキシメチル）アクリル酸またはそのエステルなどの１，６―ジエン類が挙げられる。成分（Ｂ）や成分（Ｃ）との相溶性または、重合反応性の観点から、単官能２－（アリルオキシメチル）アクリル酸またはそのエステルが好適に用いられる。

[0010] ＜単官能２－（アリルオキシメチル）アクリル酸またはそのエステル＞

単官能２－（アリルオキシメチル）アクリル酸またはそのエステルは、下

記一般式（１）で示される。

[0011] [化1]



一般式（１）

[0012] 一般式（１）中、Ｒは、水素または炭化水素基であり、好ましくは水素または炭素数１以上４以下の炭化水素基である。炭化水素基は、飽和または不飽和の炭化水素基であり、置換基を有していても良い。炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよく、エーテル結合を含んでいてもよい。

[0013] 炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ビニル基、アリル基、メタリル基、クロチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、ビニルオキシエチル基、エポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。炭化水素基としては、特に、炭素数１以上２以下の炭化水素基が好適に用いられる。

[0014] 炭化水素基が有していても良い置換基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、クロチル基などの鎖状不飽和炭化水素基；エポキシ基、グリシジル基、オキセタニル基などの環状エーテル構造；メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基などのアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基などのアルキルチオ基；アセチル基、プロピオニル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；メチルチオカルボニル基、エチルチオカルボニル基などのアルキルチオカルボニル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；ウレイド基；アミド基；シアノ基；水酸基；トリメチルシリル基などが挙げられる。

[0015] 成分（Ａ）としては、市販品を用いることができ、例えば、ＡＯＭＡ（株

式会社日本触媒製）などが挙げられる。

[0016] 成分（Ａ）が重合して形成される環構造を含むことで、硬化物の耐衝撃性が向上する。そのため、成分（Ａ）の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して１０質量％以上４５質量％以下が好適であり、好ましくは２０質量％以上４５質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以上４０質量％以下である。

[0017] ＜成分（Ｂ）：ポリアルキレングリコールエーテル骨格及び／又はジイソシアネート骨格を有する多官能ラジカル重合性化合物＞

成分（Ｂ）は、ポリアルキレングリコールエーテル骨格またはジイソシアネート骨格のいずれかを有する化合物、好ましくはオリゴマーである。成分（Ｂ）は２個以上のラジカル重合性基を有することが好ましい。ラジカル重合性基は、好ましくは炭素－炭素二重結合を有する基であり、より好ましくは（メタ）アクリロイル基である。

＜アルキレングリコールエーテル＞

成分（Ｂ）に含有されるポリアルキレングリコールエーテル骨格において、アルキレングリコールの種類は、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールに加え、ポリエステル、ポリカプロラクトン変性、ポリカーボネート変性により付加される化合物が挙げられ、エーテル結合を介してイソシアネート基や（メタ）アクリル基等と結合を形成する。耐衝撃性の観点から、アルキレングリコールが２以上連続したポリアルキレングリコール構造を形成することが望ましい。

例えば、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）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、ノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラ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ペンタ（メタ）アクリレートのポリアルキレンオキサイド付加物、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートビスフ

ェノールＡのポリアルキレンオキサイド付加物、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタアクリレート）ポリカプロラクトン変性ジ（メタ）アクリレート、ポリカーボネートジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、などを挙げることができる。

＜ジイソシアネート骨格を有する化合物＞

成分（Ｂ）に含有されるジイソシアネート骨格を有する化合物において、多官能ウレタン（メタ）アクリレートを好適に用いることができる。

＜多官能ウレタン（メタ）アクリレート＞

成分（Ｂ）である多官能ウレタン（メタ）アクリレートは、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基を有する化合物、好ましくはオリゴマーである。成分（Ｂ）は２官能であることが好ましい。成分（Ｂ）としては、例えば、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物と多価イソシアネート系化合物とを反応させてなるもの、イソシアネート基含有（メタ）アクリレート系化合物とポリオール系化合物とを反応させてなるもの、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物と多価イソシアネート系化合物とポリオール系化合物とを反応させてなるもの等が挙げられる。中でも特に、高い耐衝撃性を付与する観点から、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物と多価イソシアネート系化合物とポリオール系化合物とを反応させてなるものが好ましい。

[0018] 成分（Ｂ）は、好ましくは、硬化物の耐熱性と耐衝撃性を両立させるために、少なくともイソホロンジイソシアネート骨格、１，４－ブタンジオール骨格及び／或いはネオペンチルグリコール骨格を含有し、それぞれの骨格が互いにエステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合から選ばれる結合を繰り返して得られる、オリゴマーの両末端が水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルで処理されているポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレートである。成分（Ｂ）は、より好ましくは、耐衝撃性を改善させるために、少なくともイソホロンジイソシアネート骨格、１，４－ブタンジオール骨格及び／或いはネオペンチルグリコール骨格を含有し、それぞれの骨格が互いにエステル結合、ウレタン結合から選ばれる結合を繰り返して得

られる、オリゴマーの両末端が水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルで処理されているポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレートである。

[0019] イソホロンジイソシアネート骨格は、耐衝撃性の改善に寄与するウレタン結合を形成できる一方で環状骨格による耐熱性の改善も期待できる。ネオペンチルグリコール骨格は、イソホロンジイソシアネート骨格とウレタン結合を形成して耐衝撃性の改善に寄与しつつ、メチル基を２つ有することで分子運動を制限し耐熱性の改善にも寄与している。また、１，４－ブタンジオール骨格は、イソホロンジイソシアネート骨格とウレタン結合を形成して耐衝撃性の改善に寄与しつつ、材料の粘度の上昇を抑え、適度にポリエステル結合の繰り返し単位を形成することで耐熱性と耐衝撃性の両立に寄与している。

[0020] ウレタン（メタ）アクリレートは、オリゴマーを調整後に（メタ）アクリレート化すると分子量分布を有しているが、オリゴマーの分子量は、硬化物の耐熱性と耐衝撃性が両立するのであれば特に制限はなく、好ましくは４００以上３０，０００以下である。オリゴマーの分子量が小さいと耐衝撃性が低くなる可能性があり、また大きいと熱変形温度が低くなる可能性があるため、より好ましくは１，０００以上１０，０００以下、さらに好ましくは４，０００以上８，０００以下である。

[0021] 成分（Ｂ）の含有量は、耐熱性と耐衝撃性を両立することができれば特に制限はないが、成分（Ｂ）の含有量が多くなると光硬化性樹脂組成物の粘度が上がる可能性があり、光学的立体造形や注型造形において材料の流動性が低く造形不良の発生や泡の巻き込みの増加につながる可能性がある。そのため、成分（Ｂ）の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して１０質量％以上４０質量％以下であることが好ましい。成分（Ｂ）の含有量は、より好ましくは、耐熱性と耐衝撃性の両立、ならびに造形安定性を考慮すると、５質量％以上３５質量％以下であり、さらに好ましくは１５質量％以上３５質量％以下である。

[0022] ＜成分（Ｃ）：多官能ラジカル重合性化合物＞

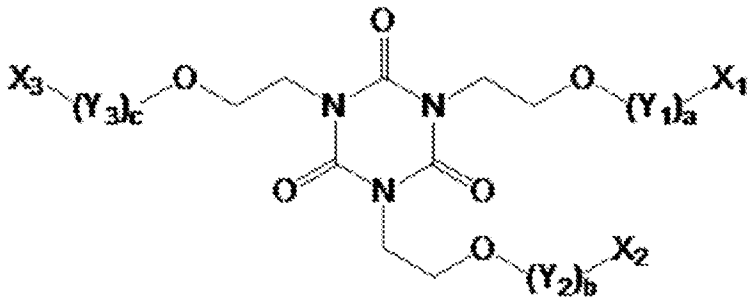
成分（Ｃ）は、成分（Ｂ）とは異なる多官能ラジカル重合性化合物である。成分（Ｃ）は、成分（Ａ）とも異なるラジカル重合性化合物である。成分（Ｃ）である多官能ラジカル重合性化合物は、一分子内に、ラジカル重合性基を２個以上有する。ラジカル重合性基は、好ましくは炭素－炭素二重結合を有する基であり、より好ましくは（メタ）アクリロイル基である。成分（Ｃ）である多官能ラジカル重合性化合物は、成分（Ｂ）のようなポリアルキレングリコールエーテル骨格及び／又はジイソシアネート骨格を有しないことが好ましい。成分（Ｃ）である多官能ラジカル重合性化合物は、具体的には、側鎖に含まれるアルキレングリコールエーテルが２未満、１個以下であり、ジイソシアネート骨格を含まないことが好ましい。特に、成分（Ｃ）である多官能ラジカル重合性化合物は、ポリアルキレングリコールエーテル骨格及びジイソシアネート骨格を有しないことが好ましい。

[0023] 成分（Ｃ）としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサメチレンジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ε－カプロラクトン変性トリス－（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのε－カプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート、フッ素原子を有する多官能（メタ）アクリレート、シロキサン構造を有する多官能（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

[0024] また、成分（Ｃ）としては、光造形物の耐熱性と耐衝撃性を両立する観点

から、イソシアヌレート環を有する化合物、例えば、下記一般式（２）で表されるイソシアヌレート誘導体を好適に用いることができる。

[0025] [化2]



一般式（２）

[0026] 一般式（２）中のX_1乃至X_3は、硬化物の耐熱性と耐衝撃性を両立し、光学的立体造形や注型造形が可能であれば特に制限はない。具体的には、X_1乃至X_3は、それぞれ独立に、水素原子、（メタ）アクリロイル基から選ばれ、それぞれは同じであっても異なっていても良い。硬化物の耐熱性と耐衝撃性を両立するため、X_1乃至X_3の少なくとも二つは（メタ）アクリロイル基であることが好ましい。

[0027] また、一般式（２）中のY_1乃至Y_3は、カプロラクトン変性基（－Ｃ（＝Ｏ）－（CH_2）$_5$－Ｏ－）を表し、ａ乃至ｃは、０以上２未満の数を表す。ａ乃至ｃの合計の平均値は、耐熱性の観点より０以上３未満が好ましく、０以上１以下がより好ましく、耐熱性と耐衝撃性の観点より０以上０．５以下がさらに好ましい。

[0028] 成分（Ｃ）の含有量は、硬化物の耐熱性と耐衝撃性を両立し、光学的立体造形や注型造形が可能であれば特に制限はない。成分（Ｃ）の含有量が多くなると硬化物の耐衝撃性が低下する可能性があり、成分（Ｃ）の含有量が少なくなると硬化物の熱変形温度が低くなる可能性があり、場合によっては、硬化物の常温での弾性率が低くなる可能性もある。さらに成分（Ｃ）の含有量に応じて光硬化性樹脂組成物の粘度も変化する。そのため、成分（Ｃ）の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して５質量％以上５０質量％以下が好ましい。成分（Ｃ）の含有量は、より硬化物の耐熱性と耐衝撃性を両立し、光学的立体造形や注型造形へのさらなる好適化を図るためには、２０質

量％以上４０質量％以下がより好ましい。硬化物を常温で使用する場合など、それほど高い耐熱性が必要でなければ、成分（Ｃ）は必須ではない。成分（Ｃ）を含有しない場合には、成分（Ｃ）の含有量は０質量％である。つまり、成分（Ｃ）の含有量は０質量％以上である。

[0029] ＜成分（Ｄ）：ポリリン酸アンモニウム＞

成分（Ｄ）であるポリリン酸アンモニウムは、リン酸重合体のアンモニウム塩であり、重合分子量としては、８００から２００，０００程度であるが、特に限定されるものではない。成分（Ｄ）は製造方法により、その結晶構造としてＩ型、ＩＩ型、ＩＩＩ型、ＩＶ型、Ｖ型があるが、それらのいずれも使用することができる。

[0030] 未硬化の状態での液中の分散安定性の観点から、成分（Ｄ）の個数平均粒子径は、０．０１μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、０．０１μｍ以上２０μｍ以下であることが特に好ましい。個数平均粒子径の測定は、ポリリン酸アンモニウムを抽出できる場合は、レーザー回折式の粒度分布測定装置を用いて測定することができる。ポリリン酸アンモニウムが硬化物の中に含まれている状態の場合は、断面のＳＥＭ像にて複数の粒子について粒子径を計測し、それらの平均値として算出することができる。成分（Ｄ）は表面処理の有無にかかわらず用いることができるが、成分（Ａ）と成分（Ｂ）、成分（Ｃ）の組み合わせの観点から、表面処理のないものを好適に使用することができる。

[0031] 成分（Ｄ）の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して１０質量％以上３０質量％以下が好ましく、さらには１５質量％以上２５％質量％以下が好ましい。成分（Ｄ）の含有量が少なくなると難燃性が低下する可能性があり、含有量が多くなると耐衝撃性が低下する可能性がある。

[0032] ＜成分（Ｅ）：ラジカル重合開始剤＞

成分（Ｅ）であるラジカル重合開始剤は、硬化性樹脂の硬化条件（照射波長、照射量）に応じて適宜選択することができる。

[0033] 光照射によりラジカル種を発生する重合開始剤としては、例えば、２，４

，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニルフォスフィンオキサイド、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－１－ブタノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、４－フェニルベンゾフェノン、４－フェノキシベンゾフェノン、４，４’－ジフェニルベンゾフェノン、４，４’－ジフェノキシベンゾフェノンなどが挙げられるがこれらに限定されない。

[0034] また、熱によりラジカル種を発生する重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチルニトリル（ＡＩＢＮ）などのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシネオヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオデカノエートなどの過酸化物が挙げられるがこれらに限定されない。

[0035] ラジカル重合開始剤は、１種類のみで使用することもできるし、２種類以上を併用して使用することもできる。ラジカル重合開始剤の添加量は、ラジカル重合性化合物１００質量部に対して、０．０１質量部以上１０．００質量部以下の範囲が好ましい。なお、ラジカル重合開始剤の添加比率は、光照射量、さらには、付加的な加熱温度に応じて適宜選択してもよい。また、得られる重合体の目標とする平均分子量に応じて、調整してもよい。

[0036] ＜単官能ラジカル重合性化合物＞

本実施形態の光硬化性樹脂組成物には、硬化物の著しい性能低下が生じない範囲で、成分（Ａ）以外の単官能ラジカル重合性化合物を添加することができる。

[0037] 成分（Ａ）以外の単官能ラジカル重合性化合物として、例えば、以下の単官能（メタ）アクリレートなどが挙げられる。単官能（メタ）アクリレート

としては、例えば、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサノール（メタ）アクリレート、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシ－１－（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、１－アダマンチル（メタ）アクリレート、２－メチル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタエニル（メタ）アクリレート、２－イソプロピルアダマンタン－２－イル（メタ）アクリレート、テトラヒドロジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、α－（メタ）アクリロキシ－γ－ブチロラクトン、２－ヒドロキシ－ｏ－フェニルフェノールプロピル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、ジエチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェニルグリシジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、トリシクロデカン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエンオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレートなどが挙げられるがこれらに限定されない。

[0038] 単官能ラジカル重合性化合物は、硬化物の機械特性が低下しない範囲で、

一種類のみを追加しても良いし複数種類を組合せても良い。硬化物の機械特性を損なわない範囲として、単官能ラジカル重合性化合物の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して５質量％以上３０質量％以下が好適である。

[0039] ＜その他の重合性化合物＞

粘度調整や機能付与のため、その他の重合性材料を添加しても構わない。その他の重合性化合物の制限は特になく、例えば、単官能或いは２官能以上のエポキシ乃至オキセタン化合物などのカチオン重合性化合物が挙げられる。

[0040] 単官能或いは２官能以上のエポキシ、オキセタン化合物としては、例えば、水素添加ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールＡＤジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールＺジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、トリシクロデカンジメタノール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サンカルボキシレート、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキシル－３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、６－メチル－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－６－メチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－３－メチルシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－３－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－５－メチルシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－５－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、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）シクロヘキサン－メタジオキサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、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）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ－２－エチルヘキシル、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、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）メタン、２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロパン、１，１－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）エタン、アルファピネンオキサイド、カンファレンアルデヒド、リモネンモノオキサイド、リモネンジオキサイド、４－ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、４－ビニルシクロヘキセンジオキサイド、３－ヒドロキシメチル－３－メチルオキセタン、３－ヒドロキシメチル－３－エチルオキセタン、３－ヒドロキシメチル－３－プロピルオキセタン、３－ヒドロキシメチル－３－ノルマルブチルオキセタン、３－ヒドロキシメチル－３－プロピルオキセタンなどを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0041] その他の重合性化合物の含有量は、硬化物の機械特性を損なわない範囲、具体的には光硬化性樹脂組成物の総量に対して５質量％以上３０質量％以下が好適である。

[0042] また、カチオン重合性化合物を添加する場合は、光硬化性樹脂組成物に光照射によりカチオン種を発生する重合開始剤、光酸発生剤や光塩基発生剤を添加してカチオン重合性化合物の重合反応を促進しても良い。光照射によりカチオン種を発生する重合開始剤としては、ヨードニウム（４－メチルフェニル）［４－（２－メチルプロピル）フェニル］－ヘキサフルオロホスフェートが好適な重合開始剤として挙げられるが、これに限定されない。光酸発生剤としては、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ビス－［４－（ジフェニルスルフォニオ）フェニル］スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビス－［４－（ジ４’－ヒドロキシエトキシフェニルスルフォニォ）フェニル］スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビス－［４－（ジフェニルスルフォニォ）フェニル］スルフィドビスジヘキサフルオロフォスフェ

ート、テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0043] カチオン種を発生する重合開始剤の添加量は、カチオン重合性化合物１００質量部に対して、０．０１質量部以上１０．００質量部以下の範囲が好ましい。

[0044] ＜その他の添加剤＞

本実施形態の光硬化性樹脂組成物には、硬化物の著しい性能低下が生じない範囲で、重合禁止剤、光増感剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、硬化助剤などを添加することができる。

[0045] 重合禁止剤には、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノエチルエーテル、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、ヒドロキノンモノブチルエーテル、ヒドロキノンモノペンチルエーテル、ヒドロキノンモノヘキシルエーテル、ヒドロキノンモノオクチルエーテル、ヒドロキノンモノヘプチルエーテルなどのヒドロキノン系の重合禁止剤、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネートなどの置換基を有するフェノール系の重合禁止剤が挙げられる。但し、ヒドロキノンなどのヒドロキノン系の重合禁止剤、ベンゾキノンなどのベンゾキノン系の重合禁止剤は、ＵＶ照射で黄変することがあるためコーティングなどの薄膜硬化物を得る際に好適である。重合禁止剤には、反応時や保存時の重合抑制剤として上述したものが挙げられるがそれらに限定されない。添加量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して、０．０１質量％以上１．００質量％以下の範囲が好ましい。また、一つの重合禁止剤のみを使用しても良いし２種類以上の重合禁止剤を組み合わせて使用しても良い。着色の少なさを考慮すると具体的にはヒドロキノン系重合禁止剤を組み合わせて利用することが好ましい。

[0046] 光増感剤にはベンゾフェノン、４，４－ジエチルアミノベンゾフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、４－ジメチルアミノ安息香酸メチル、ベンゾイン、ベンゾイ

ンエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、アシルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。添加量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して、０．０１質量％以上１０．００質量％以下の範囲が好ましい。

[0047] 耐光安定剤には硬化物の特性に大きな影響を及ぼさないものであれば特に制限は無く、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－ｐ－クレゾール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ビス（１－メチル－１－フェニルエチル）フェノール、２－［５－クロロ（２Ｈ）－ベンゾトリアゾール－２－イル］－４－メチル－６－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェノール、２，２’－メチルレンビス［６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）］－４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－ドデシル－４－メチルフェノール等のベンゾトリアゾール系の化合物、２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリル酸エチル、２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリル酸２－エチルヘキシル等のシアノアクリレート系の化合物、トリアジン系の化合物、オクタベンゾン、２，２’－４，４’－テトラヒドロベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系の化合物などが挙げられる。耐光安定剤が光増感剤の役割を果たす場合もあり、その場合には光増感剤は添加しなくても良い。添加量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して、０．０１質量％以上１０．００質量％以下の範囲が好ましい。

[0048] 耐熱安定剤には硬化物の特性に大きな影響を及ぼさないものであれば特に制限は無く、ペンタエリスリトールテトラキス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）］プロピオネート、オクタデシル－

３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシベンゼンプロパン酸の側鎖を有する炭素数７から９のアルキルエステル、４，６－ビス（オクチルチオメチル）－ｏ－クレゾール、４，６－ビス（ドデシルチオメチル）－ｏ－クレゾール、エチレンビス（オキシエチレン）ビス［３－（５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ｍ－トリル）］プロピオネート、ヘキサメチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）］プロピオネート等のヒンダードフェノール系の化合物、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト等のリン系の化合物、ジオクタデシル－３，３’－チオジプロピオネートなどの硫黄系の化合物などが挙げられる。添加量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して、０．０１質量％以上１０．００質量％以下の範囲が好ましい。

[0049] 酸化防止剤には硬化物の特性に大きな影響を及ぼさないものであれば特に制限は無く、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）［［３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドリキシフェニル］メチル］ブチルマロネート等のヒンダードアミン系の化合物などが挙げられる。添加量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して、０．０１質量％以上１０．００質量％以下の範囲が好ましい。

[0050] 連鎖移動剤、硬化助剤としては、例えば、β－メルカプトプロピオン酸、２－エチルヘキシル－３－メルカプトプロピオネート、ｎ－オクチル－３－メルカプトプロピオネート、メトキシブチル－３－メルカプトプロピオネート、ステアリル－３－メルカプトプロピオネート、１－ブタンチオール、シクロヘキサンチオール、３－メルカプトプロピオン酸シクロヘキシル、１－デカンチオール、２，４－ジフェニル－４メチル１－ペンテン、１－ドデカンチオール、３－メルカプトプロピオン酸ドデシル、メルカプト酢酸２－エチルヘキシル、３－メルカプトプロピオン酸２－エチルヘキシル、メルカプト酢酸エチル、１－ヘキサデカンチオール、３－メルカプトプロピオン酸ヘ

キシル、２－メルカプトエタノール、３－メルカプト－１、２－プロパンジオール、メルカプト酢酸、２－メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム、３－メルカプトプロピオン酸、メルカプト酸メチル、メルカプトこはく酸、３－メルカプトプロピオン酸メチル、３－メルカプトプロピオン酸オクタデシル、３－メルカプトプロピオン酸オクチル、１－オクタンチオール、１－オクタデカンチオール、３－メルカプトプロピオン酸トリデシル、チオフェノール、多官能チオールとしてビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、３，６－ジオキサ－１，８－オクタンジチオール、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオナート）、１，４－ブタンジオールビス（チオグリコラート）ペンタエリスリトールテトラ（３－メルカプトプロピオナート）、１，４－ベンゼンチオール、３，７ジチア－１，９－ノナンオール、ＤＬ－１，４－ジメルカプト－２，３－ブタンジオール、１，５－ジメルカプトナフタレン、ジチオエリスリトール、エチレンビスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトアセタート、トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシエチル）－イソシアヌレート、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、３，３‘－チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、ラウリルチオプロピオン酸（ドデシルチオプロピオン酸）、また市販品として、ＴＳ－Ｇ、Ｃ３ＴＳ－Ｇ、ＴＡ－Ｇ、ＬＤＡＩＣ（四国化成工業株式会社製）、カレンズＭＴＰＥ１、ＢＤ１、ＮＲ１、ＴＰＭＢ、（昭和電工株式会社製）などを挙げることができる。添加量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して、０．０１質量％以上１０．００質量％以下の範囲が好ましい。

[0051] さらに、粘度調整や機能付与のため色素、フィラーなどを添加しても構わない。フィラーとしては特に制限はなく、硬化物の機械特性を劣化させなければ良い。フィラーの種類は、金属塩、金属酸化物、ポリマー微粒子、ゴム粒子、無機ファイバー、有機ファイバー、カーボン等である。金属酸化物としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウムなどでありこれらに限

定されない。ポリマー微粒子としては、アクリル微粒子、ポリスチレン微粒子、ナイロン粒子などであるがこれらに限定されない。ゴム粒子としてはブタジエンゴム粒子、スチレン・ブタジエンゴム共重合粒子、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム粒子、またはこれらのジエンゴムを水素添加または部分水素添加した飽和ゴム粒子、架橋ブタジエンゴム粒子、イソプレンゴム粒子、クロロプレンゴム粒子、天然ゴム粒子、シリコンゴム粒子、エチレン／プロピレン／ジエンモノマー三元共重合ゴム粒子、アクリルゴム粒子、アクリル／シリコーン複合ゴム粒子などが挙げられるが、これらに限定されない。有機ファイバーとしては、ナイロンファイバー、セルロースナノファイバーなどであるがこれらに限定されない。添加量は、光硬化性樹脂組成物の機械特性を損なわない範囲であればよく、光硬化性樹脂組成物の総量に対して、０．０１質量％以上３０質量％以下の範囲が好ましい。

[0052] ＜光硬化性樹脂組成物の調製方法＞

光硬化性樹脂組成物の調製方法は特に制限されず、すべての材料を秤量した後、加熱撹拌する方法が最も簡便である。ただし、加熱による重合の懸念がある場合は適宜重合禁止剤を添加しても良い。また加熱だけでは均一に混合することが困難な場合はアセトンなどの溶剤に全ての材料を溶解させた後、溶媒留去することで調製しても良い。さらに、超音波ホモジナイザー、ボールミル、ディスクミルなどの分散機による撹拌を利用しても良い。

[0053] ＜物品の造形方法＞

光硬化性樹脂組成物の硬化工程において、硬化物の形状や硬化方法については特に限定されない。硬化方法としては、例えば、基材上に光硬化性樹脂組成物を塗布した後に光照射する方法や型に組成物を注入した後に光照射する方法、薄膜の硬化物を積み重ねる光学的立体造形法（光造形法）などが挙げられる。

[0054] 光硬化性樹脂組成物を基材上に塗布する方法は、特に限定されない。例えば、ロールコーター、リバースコーター、バーコーター、スリットコーターなどの接触転写型塗布装置や、スピンナー（回転式塗布装置）、カーテンフ

ローコーター等の非接触型塗布装置を用いて、組成物を基材上に、所望の膜厚となるよう塗布して塗布膜を形成しても良い。本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて光造形を行うには、従来既知の光造形方法および装置のいずれもが使用できる。好ましくは、光硬化性樹脂組成物を所定の厚さで光硬化させて硬化層を形成する工程を複数回繰り返して積層する方法である。好ましい光造形法の代表例としては、光硬化性樹脂組成物を所定の厚さで供給する工程と、製造目的物（立体モデル）の三次元形状データに基づいて生成したスライスデータに基づいて、光硬化性樹脂組成物を所定の厚さで硬化させる工程を複数回繰り返す方法が挙げられる。

[0055] 光造形法には、大きく分けて自由液面法と規制液面法の２種類がある。

図１に、自由液面法を用いた造形装置１００の構成例を示す。造形装置１００は、液状の光硬化性樹脂組成物１０を収容する槽１１を有している。槽１１の内側には、造形ステージ１２が、駆動軸１３によって鉛直方向に駆動可能に設けられている。光源１４から射出された光硬化性樹脂組成物１０を硬化するための活性エネルギー光線１５は、ガルバノミラー１６によって照射位置が変更され、槽１１の表面を走査される。図１では、走査範囲を太い破線で示している。ガルバノミラー１６は、スライスデータに従って制御部１８によって制御される。

[0056] 活性エネルギー光線１５によって硬化される光硬化性樹脂組成物１０の厚さｄは、スライスデータの生成時の設定に基づいて決まる値で、得られる物品の精度（造形する物品の三次元形状データの再現性）に影響を与える。厚さｄは、制御部１８が駆動軸１３の駆動量を制御することによって達成される。

[0057] まず、制御部１８が設定に基づいて駆動軸１３を制御し、造形ステージ１２の上に厚さｄで光硬化性樹脂組成物が供給される。造形ステージ１２上の液状の光硬化性樹脂組成物に、所望のパターンを有する硬化層が得られるように、スライスデータに基づいて活性エネルギー光線１５が照射され、硬化層が形成される。次いで、造形ステージ１２が白抜きの矢印の方向に移動さ

れ、硬化層の表面に厚さｄで未硬化の光硬化性樹脂組成物が供給される。そして、スライスデータに基づいて活性エネルギー光線１５が照射され、先に形成した硬化層と一体化した硬化物が形成される。この層状に硬化させる工程を繰り返すことによって目的とする立体的な造形物１７を得ることができる。

[0058] 光硬化性樹脂組成物よりなる面に活性エネルギー光線を照射して、所定の形状パターンの硬化層を形成するに当たっては、点状あるいは線状に絞られた光エネルギー線を使用して、点描方式または線描方式で樹脂を硬化させることができる。あるいは、液晶シャッターまたはデジタルマイクロミラーシャッターなどのような微小光シャッターを複数配列して形成した面状描画マスクを通して、活性エネルギー線を面状に照射して樹脂を硬化させてもよい。

[0059] 自由液面法と同様に、規制液面法による造形も好ましい。規制液面法を用いる造形装置は、図１の造形装置１００の造形ステージ１２が造形物１７を液面の上方に引き上げるように設けられ、光照射手段が槽１１の下方に設けられた構成となる。規制液面法の代表的な造形例は、次のとおりである。まず、昇降自在に設けられた支持ステージの支持面と光硬化性樹脂組成物を収容した槽の底面とが所定の距離となるように設置され、支持ステージの支持面と槽の底面との間に光硬化性樹脂組成物が供給される。次いで、光硬化性樹脂組成物を収容した槽の底面側から、レーザー光源あるいは、プロジェクターによって、ステージ支持面と槽の底面との間の光硬化性樹脂組成物に、スライスデータに従って選択的に光が照射される。光の照射により、ステージ支持面と槽の底面との間の光硬化性樹脂組成物が硬化し、固体状の硬化層が形成される。その後、支持ステージを上昇させることにより、硬化層は槽の底面から引きはがされる。

[0060] 続いて、支持ステージの上に形成された硬化層と槽の底面との間が所定の距離となるように支持ステージの高さが調整される。そして、上記と同様に、槽の底面と硬化層との間の光硬化性樹脂組成物を供給し、スライスデータ

に従って光を照射することによって、硬化層と槽の底面との間に新しい硬化層を形成する。この工程を複数回繰り返すことにより、複数の硬化層が一体的に積層されてなる造形物１７を得ることができる。

[0061] このようにして得られる造形物１７を槽１１から取り出し、その表面に残存する未反応の光硬化性樹脂組成物を除去した後、必要に応じて後加工を施すことにより目的とする物品を得ることができる。

[0062] 後加工としては、洗浄やポストキュアー、切削や研磨、組立などが挙げられる。

洗浄に用いる洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類に代表されるアルコール系有機溶剤を用いることができる。他に、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどに代表されるケトン系有機溶剤や、テルペン類に代表される脂肪族系有機溶剤を用いても良い。

[0063] 洗浄した後、必要に応じて光照射や熱照射、またはその両方によるポストキュアーを行っても良い。ポストキュアーは、造形物の表面及び内部に残存することのある未反応の光硬化性樹脂組成物を硬化させることができ、立体造形物の表面のべたつきを抑えることができる他、立体造形物の初期強度を向上させることができる。

[0064] 活性エネルギー光線としては、紫外線、電子線、Ｘ線、放射線、高周波などを挙げることができる。その中でも、３００ｎｍから４３０ｎｍの波長を有する紫外線は汎用性が高いため好ましく用いられ、その際の光源としては、紫外線レーザー（例えば半導体励起固体レーザー、Ａｒレーザー、Ｈｅ－Ｃｄレーザーなど）、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、紫外線ＬＥＤ（発光ダイオード）、蛍光灯などを使用することができる。なかでも、紫外線レーザーは、集光性に優れ、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮することができ、高い造形精度を得ることができるため好ましく採用される。

[0065] ＜用途＞

本発明の光硬化性樹脂組成物は、三次元積層造形法、特に光造形法に好適に用いることができる。また、本発明の硬化物、３Ｄプリンターにより得られる造形物は、光学的立体造形分野に幅広く用いることができる。応用分野としては、何ら限定されるものではないが、代表的な分野として、電気電子機器、ＯＡ機器、カメラ、コンピュータなどの製品をはじめとする工業製品のプロトタイプモデル、デザインモデル、ワーキングモデル、金型を制作するためのベースモデル、試作金型用の直接型、サービスパーツ、筐体、工業製品の部品などが挙げられる。特に、本発明の光硬化性樹脂組成物は、難燃性と耐衝撃性が求められる工業製品や部品などの製造に用いることができる。

実施例

[0066] ≪実施例１乃至１９、比較例１乃至５≫

＜成分＞

実施例、及び比較例で用いた各成分を表１に示す。

[0067] [表1]

		化合物名	社名	製品名
成分（A）	A-1	2-（アリルオキシ）アクリル酸メチル	日本触媒	FX-AO-MA
成分（B）	B-1	多官能ウレタンアクリレート イソホロンジイソシアネート骨格、1,4-ブタンジオール骨格およびネオペンチルグリコール骨格から構成されるポリエステル系ウレタンアクリレート	日本化薬	KAYARAD UX-8101
	B-2	多官能ウレタンアクリレート	サートマー	CN-9001
	B-3	多官能ウレタンアクリレート	東亞合成	M-1100
	B-4	多官能ウレタンアクリレート	新中村化学工業	UA-160TM
	B-5	多官能ウレタンアクリレート	新中村化学工業	UA-290TM
	B-6	ポリエチレングリコールジアクリレート エチレングリコール骨格　n=23	新中村化学工業	A-1000
	B-7	エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート エチレングリコール骨格　n=35	新中村化学工業	ATM-35E
	B-8	ポリテトラメチレングリコールジアクリレート テトラメチレングリコール骨格　n=9	新中村化学工業	APTMG-75
成分（C）	C-1	トリス(2-アクリロキシエチル）イソシアヌレ	新中村化学工業	A-9300S
成分（D）	D-1	ポリリン酸アンモニウム （個数平均粒子径:8μm）	クラリアント	Exolit AP423
	D-2	ポリリン酸アンモニウム （個数平均粒子径:15μm）	鈴裕化学	FCP-790
成分（E）	E-1	ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフェートオキサイド	I.G.M Resins	Omnirad819
成分（F）	F-1	縮合リン酸エステル	大八化学工業	DAIGUARD880
	F-2	ポリリン酸メラミン	三井化学ファイン	ブラネロンNP

[0068] ＜光硬化性樹脂組成物の製造＞

各成分を表２に示す配合比で配合し、均一に混合した。尚、表２に示す配合比（組成）は、光硬化性樹脂組成物の総量に対する質量％である。

[0069] ＜試験片用硬化物の製造＞

調製した光硬化性樹脂組成物を用いて、下記の方法で硬化物を作製した。３Ｄプリンター（ＦｌａｓｈＦｏｒｇｅ製、商品名「Ｆｏｔｏ８．９」）を使用し、積層厚１００μｍ、一次硬化として１層当たりの照射時間を１０秒とし、試験片の幅方向に積層することで、硬化物を作製した。硬化物を有機溶剤で洗浄し、二次硬化装置（Ｆｏｒｍｌａｂｓ製、商品名「Ｆｏｒｍｃｕｒｅ」）により、１時間の二次硬化処理を実施した。さらに、１００℃の加熱オーブン内に入れて１時間熱処理を行い、試験片用の硬化物を得た。

[0070] ＜難燃性の評価＞

作製した試験片（長さ１２５ｍｍ、幅１３ｍｍ、厚さ１．５ｍｍまたは３ｍｍ）を用いてＵＬ９４－２０ｍｍ垂直燃焼性試験に基づき、接炎後の試料の残炎時間または残じん時間、燃焼物または落下物の有無からＶ－０，Ｖ－１，Ｖ－２を判定した。評価Ａが評価Ｂよりも良好であり、評価Ｂが評価Ｃよりも良好である。

Ａ：試験片厚み１．５ｍｍでＶ－１またはＶ－０。

Ｂ：試験片厚み３ｍｍでＶ－１またはＶ－０。

Ｃ：燃焼、判定なし。

[0071] ＜耐衝撃性の評価＞

作製した試験片（長さ８０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ４ｍｍ）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　７１１１に準じて、切欠き形成機（東洋精機製作所製、商品名「ノッチングツールＡ－４」）にて中央部に深さ２ｍｍ、４５°の切欠き（ノッチ）を入れた。その後、衝撃試験機（東洋精機製作所製、商品名「ＩＭＰＡＣＴ　ＴＥＳＴＥＲ　ＩＴ」）を用い、試験片の切欠きの背面から２Ｊのエネルギーで破壊する。１５０°まで振り上げたハンマーが試験片破壊後に振りあがる角度から破壊に要したエネルギーを算出し、このシャルピー衝撃

強さを耐衝撃性の指標とした。また、以下の基準で耐衝撃性を評価した。評価Ａが評価Ｂよりも良好であり、評価Ｂが評価Ｃよりも良好である。

Ａ：シャルピー衝撃強さが３ｋＪ／m^2以上。

Ｂ：シャルピー衝撃強さが１ｋＪ／m^2以上３ｋＪ／m^2未満。

Ｃ：１ｋＪ／m^2未満。

[0072] ＜耐熱性の評価＞

作製した試験片（長さ８０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ４ｍｍ）を用いてＪＩＳ　７１９１－１　Ａ法およびＪＩＳ　７１１１－１に準じて、ＨＤＴ試験機（株式会社東洋精機製作所製）を用い荷重たわみ温度を測定した。また、以下の基準で荷重たわみ温度を評価した。評価Ａが評価Ｂよりも良好であり、評価Ｂが評価Ｃよりも良好である。

Ａ：荷重たわみ温度が７０℃以上。

Ｂ：荷重たわみ温度が５０℃以上７０℃未満。

Ｃ：荷重たわみ温度が５０℃未満。

[0073] ＜総合評価＞

Ａ：難燃性評価、耐衝撃性評価、耐熱性評価においてすべてＡが得られている。

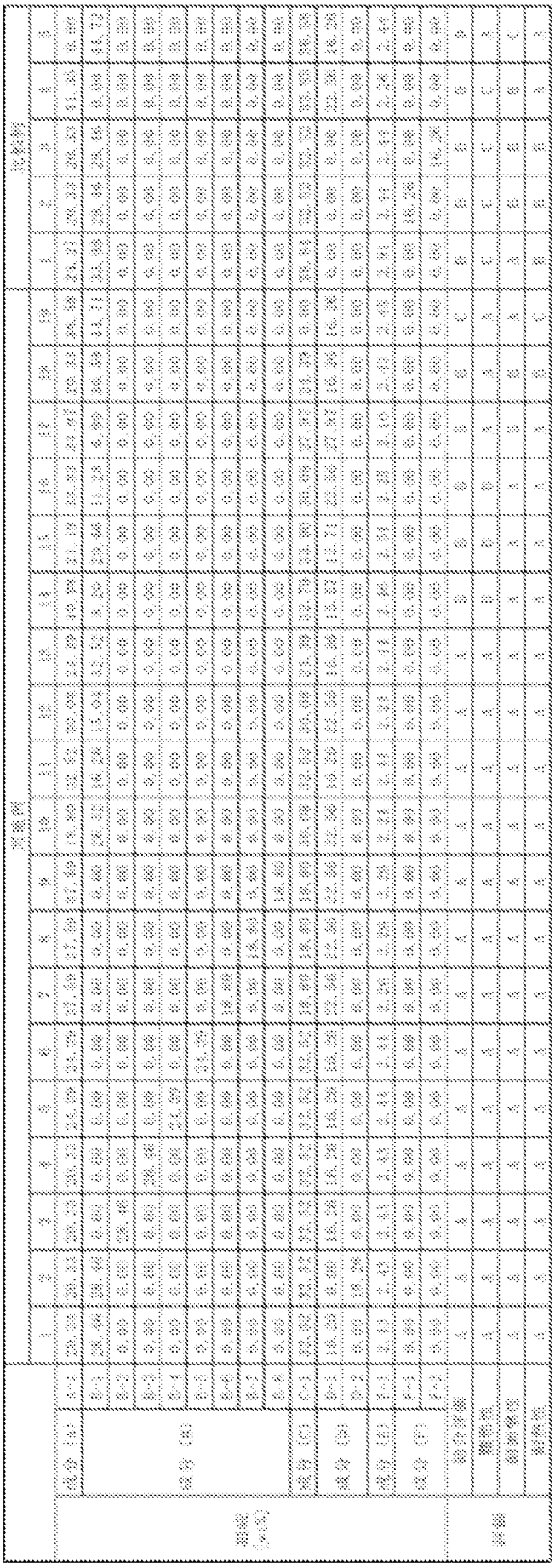
Ｂ：難燃性評価、耐衝撃性評価、耐熱性評価においてＡまたはＢであり、Ｂが一つ以上ある。

Ｃ：難燃性、耐衝撃性評価においてＡまたはＢであり、耐熱性評価がＣである。

Ｄ：難燃性、耐衝撃性評価においてＣが一つ以上ある。

[0074]

[表2]



[0075] 表２より、実施例１乃至１９と、成分（Ｄ）を含まない比較例１、成分（Ｄ）の代わりに縮合リン酸エステル（Ｆ－１）を用いた比較例２、成分（Ｄ）の代わりにポリリン酸メラミン（Ｆ－２）を用いた比較例３、成分（Ｂ）を含まない比較例４とを比較すると、実施例１乃至１９の硬化物は高い難燃性を有している。成分（Ｃ）を含む実施例１乃至１８と、成分（Ｃ）を含まない実施例１９とを比較すると、実施例１乃至１８の硬化物は高い耐熱性を有している。なお、成分（Ａ）を含まない比較例５では、光硬化性樹脂組成物の粘度が高いために、３Ｄプリンター造形時に造形不良が発生し、３Ｄプリンター造形では評価に必要な硬化物を得ることが出来なかった。また、成分（Ｃ）を含まない実施例１９では一次硬化物の弾性率が低いために、３Ｄプリンター造形時に造形不良が発生し、３Ｄプリンター造形では評価に必要な硬化物を得ることが出来なかった。しかし、比較例５と実施例１９については、３Ｄプリンターで造形した試験片と同形のキャビティを有する型に樹脂組成物を流し込んで注型造形で作製した試験片を評価することができた。

[0076] 以上の様に、高い難燃性と耐衝撃性及び耐熱性に優れた造形物を得ることができる。

[0077] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0078] 本願は、２０２２年１０月２８日提出の日本国特許出願特願２０２２－１７２９６５を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

符号の説明

[0079] １０：硬化性樹脂組成物

１１：槽

１２：ステージ

１３：駆動軸

１４：光源

１５：活性エネルギー線

１６：ガルバノミラー

１７：造形物

１８：制御部

１００：造形装置

請求の範囲

[請求項1] 成分（Ａ）：ラジカル環化重合性化合物と、

成分（Ｂ）：ポリアルキレングリコールエーテル骨格及び／又はジイソシアネート骨格を有する多官能ラジカル重合性化合物と、

成分（Ｄ）：ポリリン酸アンモニウムと、

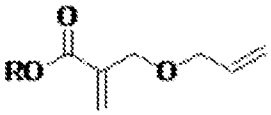
成分（Ｅ）：ラジカル重合開始剤と、

を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記成分（Ａ）は、１，６－ジエン類の化合物であって、その構造中にエーテル結合を有することを特徴とする請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記成分（Ａ）は、単官能２－（アリルオキシメチル）アクリル酸、又はそのエステルであって、下記一般式（１）で示される構造を有することを特徴とする請求項１又は２に記載の光硬化性樹脂組成物。

[化1]



一般式（１）

［一般式（１）中、Ｒは、水素原子または炭化水素基である。］

[請求項4] 前記Ｒは、水素原子または炭素数１以上４以下の炭化水素基であることを特徴とする請求項３に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記成分（Ｂ）がジイソシアネート骨格を含む多官能ウレタン(メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記成分（Ｂ）は、少なくともイソホロンジイソシアネート骨格、１，４－ブタンジオール骨格及び／或いはネオペンチルグリコール骨格を含有するポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記成分（Ｂ）の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して１

０質量％以上４０質量％以下であることを特徴とする請求項１乃至６のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 前記成分（Ｄ）の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して１０質量％以上３０質量％以下であることを特徴とする請求項１乃至７のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 前記成分（Ａ）の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して１０質量％以上４５質量％以下であることを特徴とする請求項１乃至８のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 成分（Ｃ）：前記成分（Ｂ）とは異なる多官能ラジカル重合性化合物

を含有することを特徴とする請求項１乃至９のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 前記成分（Ｃ）の含有量は、光硬化性樹脂組成物の総量に対して５質量％以上５０質量％以下であることを特徴とする請求項１乃至１０のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 前記成分（Ｃ）は、（メタ）アクリロイル基を有することを特徴とする請求項１０または１１に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項13] 前記成分（Ｃ）が、ポリアルキレングリコールエーテル骨格及び／又はジイソシアネート骨格を有しない多官能ラジカル重合性化合物であることを特徴とする請求項１０乃至１２のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項14] 前記成分（Ｃ）が、ポリアルキレングリコールエーテル骨格及びジイソシアネート骨格を有しない多官能ラジカル重合性化合物であることを特徴とする請求項１０乃至１３のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項15] 前記成分（Ｃ）として、イソシアヌレート環を有する化合物を有することを特徴とする請求項１０乃至１４のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項16] 請求項１乃至１５のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

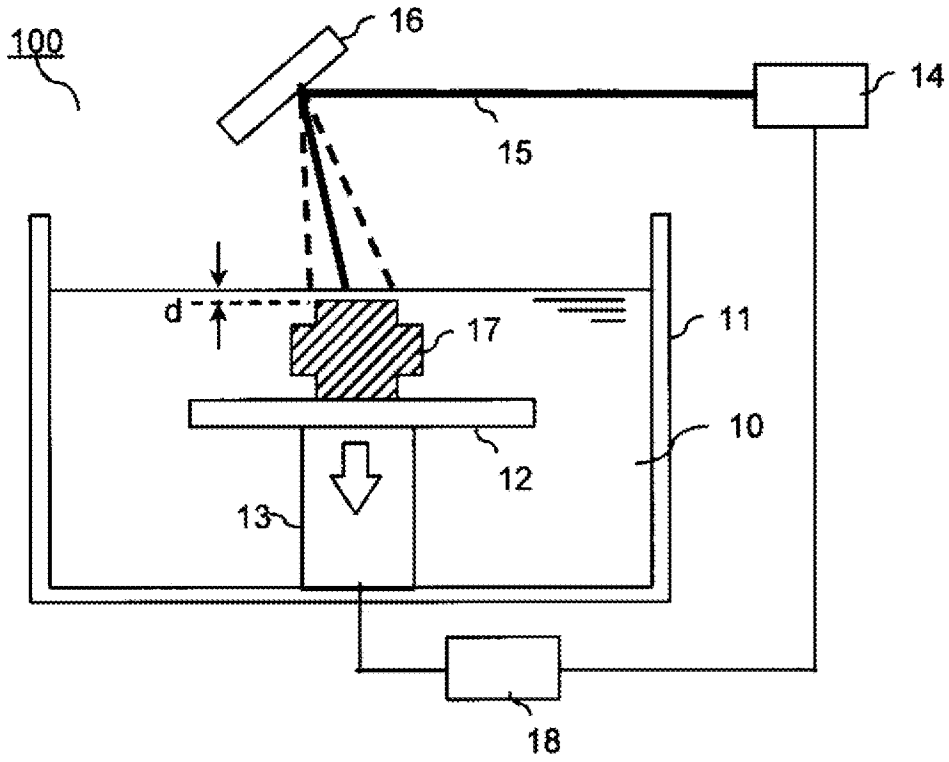
[請求項17] 請求項１乃至１５のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を所定の厚さで光硬化させて硬化層を形成する工程を複数回繰り返すことを特徴とする物品の製造方法。

[請求項18] 前記光硬化性樹脂組成物を所定の厚さで供給する工程と、立体モデルのスライスデータに基づいて、前記光硬化性樹脂組成物に光エネルギーを照射して硬化させる工程と、を含むことを特徴とする請求項１７に記載の物品の製造方法。

[請求項19] 前記光硬化性樹脂組成物を所定の厚さで供給する工程と前記光硬化性樹脂組成物に光エネルギーを照射して硬化させる工程とを複数回繰り返して得られた造形物を洗浄またはポストキュアーする工程をさらに含むことを特徴とする請求項１７に記載の物品の製造方法。

[請求項20] 請求項１６に記載の硬化物を用いた製品であって、前記製品が、電気電子機器、ＯＡ機器、カメラまたはコンピュータである、ことを特徴とする製品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/038515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/06(2006.01)i; ***B33Y 80/00***(2015.01)i; ***B29C 64/124***(2017.01)i; ***B29C 64/314***(2017.01)i
FI: C08F290/06; B29C64/124; B29C64/314; B33Y80/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/06; B33Y80/00; B29C64/124; B29C64/314

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
Y	WO 2022/114133 A1 (TAIYO INK MFG. LTD.) 02 June 2022 (2022-06-02) claims, paragraphs [0034], [0049]-[0057], [0072]-[0096], examples	1-20
Y	JP 2022-135918 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 15 September 2022 (2022-09-15) claims, paragraphs [0057], [0060], [0085], examples	1-20
Y	WO 2022/180566 A1 (CUBICURE GMBH) 01 September 2022 (2022-09-01) claims, p. 26, line 13	1-20
A	JP 2020-128526 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 27 August 2020 (2020-08-27)	1-20

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 December 2023	**16 January 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/038515

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/114133 A1	02 June 2022	CN 116547326 A	
JP 2022-135918 A	15 September 2022	US 2022/0282013 A1 claims, paragraphs [0060], [0065], [0100], examples	
WO 2022/180566 A1	01 September 2022	EP 4049841 A1	
JP 2020-128526 A	27 August 2020	US 2021/0363377 A1 WO 2020/162475 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/038515

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 290/06(2006.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i; B29C 64/124(2017.01)i; B29C 64/314(2017.01)i
FI: C08F290/06; B29C64/124; B29C64/314; B33Y80/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F290/06; B33Y80/00; B29C64/124; B29C64/314

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
Y	WO 2022/114133 A1 (太陽インキ製造株式会社) 02.06.2022 (2022-06-02) 請求の範囲、0034、0049－0057、0072－0096、実施例	1-20
Y	JP 2022-135918 A (キヤノン株式会社) 15.09.2022 (2022-09-15) 請求の範囲、0057、0060、0085、実施例	1-20
Y	WO 2022/180566 A1 (CUBICURE GMBH) 01.09.2022 (2022-09-01) Claims, p.26, line 13	1-20
A	JP 2020-128526 A (キヤノン株式会社) 27.08.2020 (2020-08-27)	1-20

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
20.12.2023	16.01.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
岡部　佐知子 4J 4149

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/038515

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/114133 A1	02.06.2022	CN 116547326 A	
JP 2022-135918 A	15.09.2022	US 2022/0282013 A1 Claims, 0060, 0065, 0100, Examples	
WO 2022/180566 A1	01.09.2022	EP 4049841 A1	
JP 2020-128526 A	27.08.2020	US 2021/0363377 A1 WO 2020/162475 A1	