

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 6 月 4 日(04.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/080159 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081264
- (22) 国際出願日: 2014 年 11 月 26 日(26.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-248240 2013 年 11 月 29 日(29.11.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 坂根正憲(SAKANE, Masanori); 〒7390695 広島県大竹市東栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTO-CURABLE COMPOSITION FOR STEREOLITHOGRAPHY, AND METHOD FOR PRODUCING 3D STRUCTURE

(54) 発明の名称: 光学的立体造形用光硬化性組成物、及び立体造形物の製造方法

(57) Abstract: Provided is a photo-curable composition for stereolithography with outstanding curing properties (reactivity), and with which it is possible to obtain a 3D structure having excellent heat resistance and mechanical properties through application to stereolithography. The present invention pertains to a photo-curable composition for stereolithography, characterized by containing: an epoxy compound (a); a (meth)acrylic compound (b); and a photopolymerization initiator (c), wherein a compound containing an alicyclic epoxy group but not containing a carboxylic group within the molecule is contained as epoxy compound (a). The epoxy compound (a) is preferably at least one compound selected from the group consisting of: a compound having an alicyclic epoxy group within the molecule; an aromatic epoxy compound; and a compound having an alicyclic group and glycidyl ether within the molecule.

(57) 要約: 本発明の目的は、硬化性（反応性）に優れ、光学的立体造形法に付すことによって耐熱性及び機械特性に優れた立体造形物を得ることができる光学的立体造形用光硬化性組成物を提供することにある。本発明は、（a）エポキシ化合物、（b）（メタ）アクリル化合物、及び（c）光重合開始剤を含み、（a）エポキシ化合物として、分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物を含有することを特徴とする光学的立体造形用光硬化性組成物に関する。（a）エポキシ化合物は、分子内に脂環エポキシ基を有する化合物、芳香族エポキシ化合物、及び分子内に脂環とグリシジルエーテル基とを有する化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。

WO 2015/080159 A1

明 細 書

発明の名称：

光学的立体造形用光硬化性組成物、及び立体造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光学的立体造形法に用いられる光硬化性組成物、及び該光硬化性組成物を用いた立体造形物の製造方法に関する。本願は、2013年11月29日に日本に出願した特願2013-248240号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、三次元CADデータに基づいて、液状の光硬化性組成物に対して選択的に光を照射することによって立体造形物を作製する、光学的立体造形法に注目が集められている。このような光学的立体造形法の実例としては、例えば、容器内に充填された光硬化性組成物の液面に光を選択的に照射して所望の形状パターンを有する硬化物層（樹脂硬化物層）を形成し、引き続き、当該硬化物層の上に一層分の光硬化性組成物を供給して同様に光照射により所望の形状パターンを有する硬化物層を形成し、さらに、このような積層操作（先行して形成した硬化物層上に新たな硬化物層を連続して形成する積層操作）を繰り返すことによって、所望の立体形状を有する立体造形物を作製する方法が知られている。また、上述の硬化物層の形成を、インクジェット方式によりノズルから光硬化性組成物の微小液滴を所望の形状パターンを描画するように吐出し、これを光照射により硬化させることにより行う、インクジェット法による光学的立体造形法も知られている。このような光学的立体造形法は金型を使用する必要がなく、また、複雑な立体形状を有するものであっても容易に短時間で作製することができるため、各種製品の開発期間の大幅な短縮やコスト削減に資する技術として期待されている。

[0003] 上述の光学的立体造形法に用いられる光硬化性組成物（光学的立体造形用光硬化性組成物）としては、例えば、23℃において液体であり、開環反応

によって重合しうるモノマー又はオリゴマーあるいはモノマーとオリゴマーの混合物を含む樹脂組成物；メチルメタクリレートから構成される少なくとも1つのブロックを有する1種類以上のブロックコポリマーを含む耐衝撃性改良剤；及び1種類以上の重合開始剤を含む硬化性組成物が知られている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2010-520949号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 光学的立体造形法に用いられる光硬化性組成物には、光照射により速やかに硬化物層を形成できるだけの十分な硬化性（反応性）を有することが求められる。また、光学的立体造形法により得られる立体造形物は、近年、各種製品や部材等のモデルとしてだけではなく、それ自身が金型や部材等として使用されたり、評価用テストパーツ等として使用されることが増えているために、優れた耐熱性及び機械特性を兼ね備えることが要求される。しかしながら、特許文献1に記載の光硬化性組成物は、このような硬化性、耐熱性、及び機械特性の全てを充足するという観点では、不十分であった。特に、上記光硬化性組成物は硬化性に劣っており、光学的立体造形法に際して硬化不良が生じやすいという問題を有していた。

[0006] 従って、本発明の目的は、硬化性（反応性）に優れ、かつ光学的立体造形法に付すことによって耐熱性及び機械特性に優れた立体造形物が得られる、光学的立体造形用光硬化性組成物を提供することにある。

[0007] なお、近年、各種分野において、環境や人体に及ぶ悪影響を低減するために、アンチモンを含まない製品の開発が求められている。このため、光学的立体造形法に用いられる光硬化性組成物においても同様に、上述の硬化性、耐熱性、及び機械特性を満足することに加え、アンチモンを含まない材料設

計が可能であることが望まれている。

課題を解決するための手段

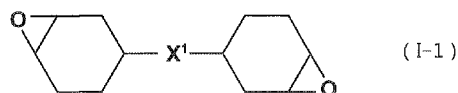
[0008] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、エポキシ化合物と、（メタ）アクリル化合物と、光重合開始剤とを含み、上記エポキシ化合物として特定のエポキシ化合物を含む光硬化性組成物が、硬化性（反応性）に優れ、かつ光学的立体造形法に付すことによって耐熱性及び機械特性に優れた立体造形物を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、（a）エポキシ化合物、（b）（メタ）アクリル化合物、及び（c）光重合開始剤を含み、（a）エポキシ化合物として、分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物を含有することを特徴とする光学的立体造形用光硬化性組成物を提供する。

[0010] さらに、（a）エポキシ化合物が、分子内に脂環エポキシ基を有する化合物、芳香族エポキシ化合物、及び分子内に脂環とグリシジルエーテル基とを有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である前記の光学的立体造形用光硬化性組成物を提供する。

[0011] さらに、分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物が、下記式（I-1）

[化1]



[式（I-1）中、X¹は、単結合、又はカルボニル基を有しない二価の基を示す。]

で表される化合物である前記の光学的立体造形用光硬化性組成物を提供する。

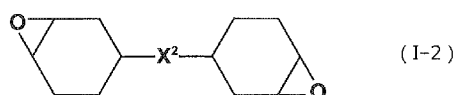
[0012] さらに、分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物が、3，4，3'，4'-ジエポキシビスクロヘキシル、2，2-ビス（3，4-エポキシクロヘキシル）プロパン、1，2-ビス（3，4-エポキシシ

クロヘキシル) エタン、2, 3-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) オキシラン、及びビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) エーテルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である前記の光学的立体造形用光硬化性組成物を提供する。

[0013] さらに、(a) エポキシ化合物として、さらに、分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物を含む前記の光学的立体造形用光硬化性組成物を提供する。

[0014] さらに、分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物が、下記式 (I-2)

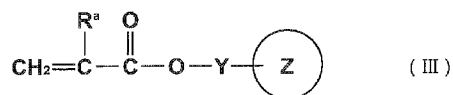
[化2]



[式 (I-2) 中、X²は、カルボニル基を有する二価の基を示す。]
で表される化合物である前記の光学的立体造形用光硬化性組成物を提供する。

[0015] さらに、(b) (メタ) アクリル化合物として、下記式 (III)

[化3]



[式 (III) 中、R^aは、水素原子又はメチル基を示す。Yは、単結合、炭素数1～10のアルキレン基、又は、炭素数1～10のアルキレン基の1以上とエーテル結合の1以上とが連結して形成された二価の基を示す。環Zは、環状脂肪族炭化水素基、又は脂環エポキシ基を示す。]

で表される化合物、及び多官能の脂肪族 (メタ) アクリル化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含む前記の光学的立体造形用光硬化性組成物を提供する。

[0016] また、本発明は、前記の光学的立体造形用光硬化性組成物を使用して光学

的立体造形法により立体造形物を作製することを特徴とする立体造形物の製造方法を提供する。

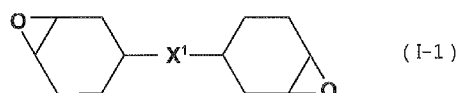
[0017] 即ち、本発明は以下に関する。

[0018] [1] (a) エポキシ化合物、(b) (メタ) アクリル化合物、及び(c) 光重合開始剤を含み、(a) エポキシ化合物として、(i-1) 分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物を含有することを特徴とする光学的立体造形用光硬化性組成物。

[2] (a) エポキシ化合物が、(i) 分子内に脂環エポキシ基を有する化合物、芳香族エポキシ化合物、及び(i i i) 分子内に脂環とグリシジルエーテル基とを有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である[1]に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[3] (i-1) 分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物が、下記式(i-1)

[化4]



[式(i-1)中、X¹は、単結合、又はカルボニル基を有しない二価の基を示す。]

で表される化合物である[1]又は[2]に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[4] 式(i-1)におけるX¹が、単結合；炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基；炭素数2～4のエポキシ化アルケニレン基、又は；炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基の1以上とエーテル結合(—O—)の1以上とが連結して形成された総炭素数2～10の二価の基である[3]に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

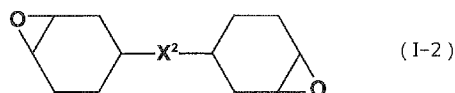
[5] (i-1) 分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物が、3, 4, 3', 4'-ジエポキシビスクロヘキシル、2, 2-ビス

(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、1, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エタン、2, 3-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)オキシラン、及びビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である[1]～[4]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[6] (a) エポキシ化合物として、さらに、(i-2) 分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物を含む[1]～[5]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[7] (i-2) 分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物が、下記式(1-2)

[化5]



[式(1-2)中、X²は、カルボニル基を有する二価の基を示す。]
で表される化合物である[6]に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[8] (i-2) 分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物が、後述の式(1-2-1)で表される化合物及び式(1-2-7)で表される化合物(特に、mが1である式(1-2-7)で表される化合物)からなる群より選択される少なくとも1種である[6]又は[7]に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[9] (a) エポキシ化合物として、(iii) 分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物を含む[1]～[8]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[10] (a) エポキシ化合物の含有量が、光硬化性組成物の全量(100重量%)に対して、30～95重量%である[1]～[9]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[11] (a) エポキシ化合物の全量(100重量%)に対する脂環式エ

ポキシ化合物の割合が、60～100重量%である[2]～[10]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[12] (i) 分子内に脂環エポキシ基を有する化合物と(iii)分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物の全量(100重量%)に対する(i)分子内に脂環エポキシ基を有する化合物の割合が、60～95重量%である[9]～[11]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

[13] (a) エポキシ化合物の全量(100重量%)に対する(i-1)分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物の割合が、1～50重量%である[1]～[12]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

[14] (i-1) 分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物と(i-2)分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物の全量(100重量%)に対する(i-1)分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物の割合が、5～50重量%である[6]～[13]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

[15] (a) エポキシ化合物以外のカチオン重合性化合物(その他のカチオン重合性化合物)を含む[1]～[14]のいずれか1つに記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

[16] その他のカチオン重合性化合物が、オキセタン化合物(特に、単官能オキセタン化合物)である[15]に記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

[17] その他のカチオン重合性化合物の含有量が、光硬化性組成物に含まれる(a)エポキシ化合物及びその他のカチオン重合性化合物の全量(100重量%)に対して、1～40重量%である[15]又は[16]に記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

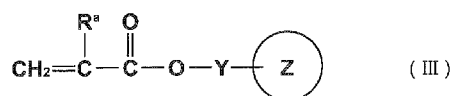
[18] オキセタン化合物(特に、単官能オキセタン化合物)の含有量が、(a)エポキシ化合物の全量100重量部に対して、5～30重量部であ

る〔１６〕又は〔１７〕に記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

〔１９〕（ｂ）（メタ）アクリル化合物が分子内に有する（メタ）アクリロイル基の数（総数）が１～６個である〔１〕～〔１８〕のいずれか１つに記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

〔２０〕（ｂ）（メタ）アクリル化合物として、脂環式（メタ）アクリル化合物、芳香族（メタ）アクリル化合物、及び脂肪族（メタ）アクリル化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含む〔１〕～〔１９〕のいずれか１つに記載の光学的立体造形用硬化性組成物。

〔２１〕（ｂ）（メタ）アクリル化合物として、下記式（ⅠⅠⅠ）
〔化６〕



〔式（ⅠⅠⅠ）中、 R^a は、水素原子又はメチル基を示す。Ｙは、単結合、炭素数１～１０のアルキレン基、又は、炭素数１～１０のアルキレン基の１以上とエーテル結合の１以上とが連結して形成された二価の基を示す。環Ｚは、環状脂肪族炭化水素基、又は脂環エポキシ基を示す。〕

で表される化合物、及び多官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含む〔１〕～〔２０〕のいずれか１つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔２２〕多官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物が、３又は４官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物である〔２１〕に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔２３〕（ｂ）（メタ）アクリル化合物の含有量が、（ａ）エポキシ化合物の全量１００重量部に対して、５～５０重量部である〔１〕～〔２２〕のいずれか１つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔２４〕（ｂ）（メタ）アクリル化合物として、多環の脂環（特に橋架け炭素環）を有する単官能の（メタ）アクリル化合物（特に、Ｚが多環構造（特に、橋架け炭素環構造）を有する環状脂肪族炭化水素基である式（ⅠⅠⅠ

）で表される化合物）を含み、該化合物の割合が、（b）（メタ）アクリル化合物の全量（100重量%）に対して、10～50重量%である〔21〕～〔23〕のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔25〕（b）（メタ）アクリル化合物として、脂環エポキシ基を有する単官能の（メタ）アクリル化合物（特に、Zが脂環エポキシ基である式（11）で表される化合物）を含み、該化合物の割合が、（b）（メタ）アクリル化合物の全量（100重量%）に対して、10～50重量%である〔21〕～〔24〕のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔26〕（b）（メタ）アクリル化合物として、多官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物（特に、3又は4官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物）を含み、該化合物の割合が、（b）（メタ）アクリル化合物の全量（100重量%）に対して、40～80重量%である〔1〕～〔25〕のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔27〕（c）光重合開始剤として、光カチオン重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤のいずれか一方又は両方を含有する〔1〕～〔26〕のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔28〕光カチオン重合開始剤が、非アンチモン系光カチオン重合開始剤である〔27〕に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔29〕光ラジカル重合開始剤が、非アンチモン系光ラジカル重合開始剤である〔27〕又は〔28〕に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔30〕（c）光重合開始剤の含有量が、光硬化性組成物に含まれる重合性化合物の全量100重量部に対して、1～20重量部である〔1〕～〔29〕のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔31〕光カチオン重合開始剤の含有量が、光硬化性組成物に含まれる（a）エポキシ化合物及びその他のカチオン重合性化合物の全量100重量部に対して、1～15重量部である〔27〕～〔30〕のいずれか1つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

〔32〕光ラジカル重合開始剤の含有量が、光硬化性組成物に含まれる（

b) (メタ) アクリル化合物及びその他のラジカル重合性化合物の全量 100 重量部に対して、1～30 重量部である [27]～[31] のいずれか 1 つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[33] 25℃で液体である [1]～[32] のいずれか 1 つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[34] 25℃における粘度が 0.1～10000 mPa・s である [1]～[33] のいずれか 1 つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[35] [1]～[34] のいずれか 1 つに記載の光学的立体造形用光硬化性組成物を使用して光学的立体造形法により立体造形物を作製することを特徴とする立体造形物の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明の光学的立体造形用光硬化性組成物は上記構成を有するため、光を照射した際の硬化性に優れ、該光硬化性組成物を光学的立体造形法に付すことによって、速やかに所望の形状の立体造形物を得ることができる。上記立体造形物は、耐熱性及び機械特性に優れる。

発明を実施するための形態

[0020] <光学的立体造形用光硬化性組成物>

本発明の光学的立体造形用光硬化性組成物（以下、単に「本発明の光硬化性組成物」と称する場合がある）は、(a) エポキシ化合物、(b) (メタ) アクリル化合物、及び (c) 光重合開始剤を必須成分として含む、光学的立体造形に用いられる光硬化性組成物（光硬化性樹脂組成物）である。本発明の光硬化性組成物は、後述のように、(a) エポキシ化合物として分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物を必須成分として含有する。

[0021] なお、本明細書においては、(a) エポキシ化合物、(b) (メタ) アクリル化合物、(c) 光重合開始剤を、それぞれ、成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) と称する場合がある。また、本明細書において「(メタ) アクリル」は、アクリル及び／又はメタクリル（アクリル及びメタクリルのいずれ

か一方又は両方)を意味するものとし、「(メタ)アクリロイル」等についても同様である。

[0022] [(a) エポキシ化合物]

本発明の光硬化性組成物の必須成分である(a)エポキシ化合物は、分子内(一分子中)に1個以上のエポキシ基(オキシラニル基)を有する化合物である。但し、(a)エポキシ化合物には、(b)アクリル化合物に該当する化合物(即ち、分子内に1個以上のエポキシ基と1個以上の(メタ)アクリロイル基とを有する化合物)は含まれない。

[0023] (a)エポキシ化合物としては、例えば、脂環式エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等が挙げられる。

[0024] 上記脂環式エポキシ化合物は、分子内に1個以上の脂環(脂肪族炭化水素環)と1個以上のエポキシ基とを有する化合物である。上記脂環式エポキシ化合物としては、公知乃至慣用の脂環式エポキシ化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、(i)分子内に脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基(「脂環エポキシ基」と称する)を有する化合物；(i i)脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物；(i i i)分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物(グリシジルエーテル型エポキシ化合物)等が挙げられる。

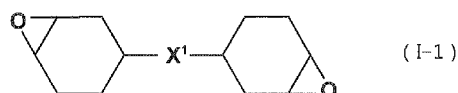
[0025] 上記脂環式エポキシ化合物における脂環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロドデカン環等の単環の脂環(好ましくは3~15員、より好ましくは5員又は6員程度のシクロアルカン環等)；デカリン環(パーヒドロナフタレン環)、パーヒドロインデン環(ビスシクロ[4.3.0]ノナン環)、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロフェナントレン環、ノルボルナン環(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン環)、イソボルナン環、アダマンタン環、ビスシクロ[3.3.0]オクタン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカン環等の多環(2~4環程度)の脂環(縮合炭素環や橋架け炭素環等)等が挙げられる。また、上記脂環式エ

ポキシ化合物が分子内に有する脂環には、例えば、上述の脂環エポキシ基を構成する脂環の意味も含まれる。

[0026] 上述の（i）分子内に脂環エポキシ基を有する化合物としては、公知乃至慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。（i）分子内に脂環エポキシ基を有する化合物における脂環エポキシ基としては、例えば、エポキシシクロペンチル基、3，4－エポキシシクロヘキシル基、3，4－エポキシトリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン8－（又は9）イル基（エポキシ化ジシクロペンタジエニル基）等が挙げられる。中でも上記脂環エポキシ基としては、立体造形物の耐熱性及び機械強度の観点で、3，4－エポキシシクロヘキシル基が好ましい。即ち、（i）分子内に脂環エポキシ基を有する化合物としては、3，4－エポキシシクロヘキシル基を有する化合物が好ましい。

[0027] 本発明の光硬化性組成物は、硬化性、立体造形物の耐熱性及び機械物性の観点で、（a）エポキシ化合物の中でも、（i－1）脂環エポキシ基を有する化合物であって、分子内にカルボニル基を有しない化合物（即ち、分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物）を必須成分として含む。上述の分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物としては、硬化性、立体造形物の耐熱性及び機械物性の観点で、特に下記式（I－1）で表される化合物が特に好ましい。

[化7]



[0028] 式（I－1）中、X¹は、単結合、又はカルボニル基を有しない二価の基を示す。上記カルボニル基を有しない二価の基としては、例えば、二価の炭水素基、炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、エーテル結合、これらが複数個連結した基等が挙げられる。

[0029] 上記式（I－1）中のX¹が単結合である化合物としては、3，4，3′，4

’-ジエポキシビスクロヘキシル（3，4，3’，4’-ジエポキシビスクロヘキサン）が挙げられる。

[0030] 上記二価の炭化水素基としては、例えば、炭素数が1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1，2-シクロペンチレン基、1，3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1，2-シクロヘキシレン基、1，3-シクロヘキシレン基、1，4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

[0031] 上記炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2～8の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数2～4のアルケニレン基である。

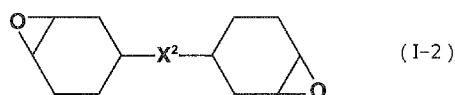
[0032] 上述の（i-1）分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物としては、特に光硬化性組成物の硬化性の観点で、特に、X¹が単結合；炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基；炭素数2～4のエポキシ化アルケニレン基、又は；炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基の1以上とエーテル結合（-O-）の1以上とが連結して形成された総炭素数2～10の二価の基である化合物が好ましく、より好ましくは3，4，3’，4’-ジエポキシビスクロヘキシル、2，2-ビス（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロパン、1，2-ビス（3，4-エポキシシクロヘキシ

ル)エタン、2, 3-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)オキシラン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテルである。

[0033] 本発明の光硬化性組成物は、脂環式エポキシ化合物として、(i-2)脂環エポキシ基を有する化合物であって、分子内にカルボニル基を有する化合物(即ち、分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物)を含んでいてもよい。特に、硬化性と、立体造形物の耐熱性及び機械物性とのバランスの観点で、本発明の光硬化性組成物は、(i-1)分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物と、(i-2)分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物の両方を含むことが好ましい。

[0034] 上述の(i-2)分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物としては、特に立体造形物の耐熱性及び機械物性のバランスの観点で、特に下記式(1-2)で表される化合物が好ましい。

[化8]

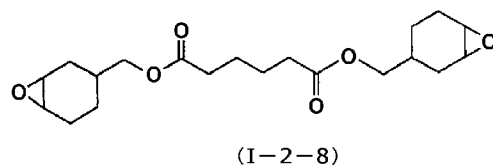
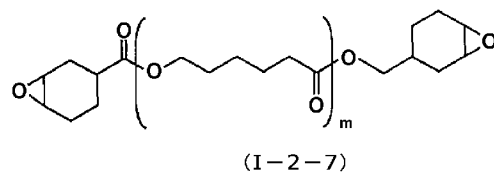
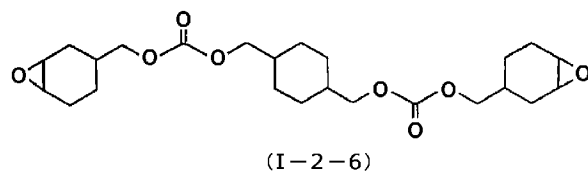
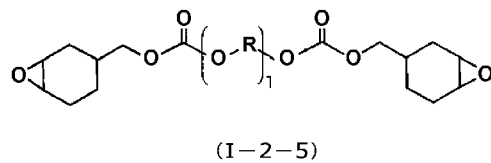
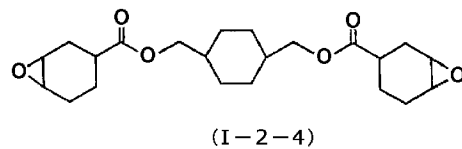
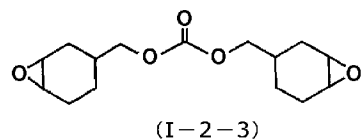
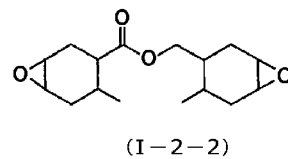
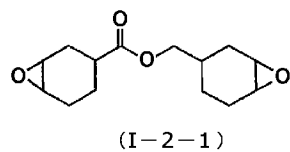


[0035] 式(1-2)中、 X^2 は、カルボニル基を有する二価の基を示す。上記カルボニル基を有する二価の基としては、例えば、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、カーボネート結合、これらが複数個連結した基等のカルボニル基を有する二価の基；これらのカルボニル基を有する二価の基の1以上と、カルボニル基を有しない二価の基の1以上とが連結して形成された二価の基等が挙げられる。上記カルボニル基を有しない二価の基としては、例えば、二価の炭化水素基、エポキシ化アルケニレン基、エーテル結合、これらが複数個連結した基等の上記式(1-1)中の X^1 として例示した基等が挙げられる。

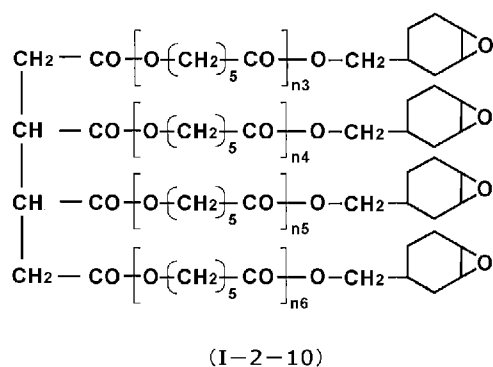
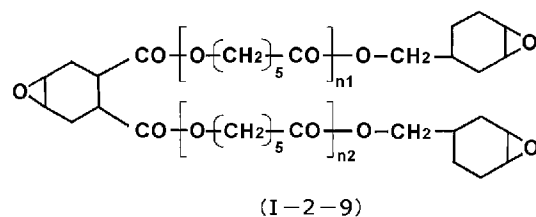
[0036] 上記式(1-2)で表される化合物の代表的な例としては、下記式(1-2-1)～(1-2-10)で表される化合物等が挙げられる。なお、下記式(1-2-5)、(1-2-7)中の l 、 m は、それぞれ1～30の整数

を表す。下記式（I-2-5）中のRは炭素数1～8のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。下記式（I-2-9）、（I-2-10）中の $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ1～30の整数を示す。

[化9]



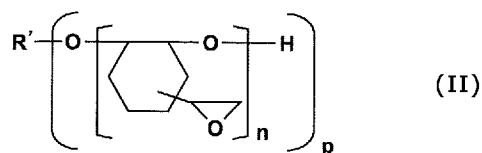
[化10]



[0037] 上記式（１－２）で表される化合物としては、立体造形物の耐熱性と機械物性とをより高いレベルで両立させる観点で、特に、上記式（１－２－１）で表される化合物、上記式（１－２－７）で表される化合物（特に、 m が１である式（１－２－７）で表される化合物）が好ましく、より好ましくは m が１である式（１－２－７）で表される化合物である。

[0038] 上述の（ｉｉ）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば、下記式（１１）で表される化合物等が挙げられる。

[化11]



[0039] 式（１１）中、 R' は、 p 価のアルコールの構造式から p 個の水酸基（ $-OH$ ）を除いた基（ p 価の有機基）であり、 p 、 n はそれぞれ自然数を表す。
 p 価のアルコール [$R' (OH)_p$] としては、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノール等の多価アルコール（炭素数１～１５のアルコール等

）等が挙げられる。pは1～6が好ましく、nは1～30が好ましい。pが2以上の場合、それぞれの（ ）内（外側の括弧内）の基におけるnは同一でもよく異なってもよい。上記式（11）で表される化合物としては、具体的には、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〔例えば、商品名「EHPE3150」（（株）ダイセル製）等〕等が挙げられる。

[0040] 上述の（iii）分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物としては、例えば、脂環式アルコール（特に、脂環式多価アルコール）のグリシジルエーテルが挙げられる。より詳しくは、（iii）分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物としては、例えば、2, 2-ビス〔4-（2, 3-エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン、2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-（2, 3-エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン等のビスフェノールA型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールA型エポキシ化合物）；ビス〔o, o-（2, 3-エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔o, p-（2, 3-エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔p, p-（2, 3-エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔3, 5-ジメチル-4-（2, 3-エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン等のビスフェノールF型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールF型エポキシ化合物）；水素化ビスフェノール型エポキシ化合物；水素化フェノールノボラック型エポキシ化合物；水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；ビスフェノールAの水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；水素化ナフタレン型エポキシ化合物；トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物の水素化エポキシ化合物等が挙げられる。

[0041] 上記芳香族エポキシ化合物としては、分子内に1個以上の芳香環と1個以上のエポキシ基とを有する公知乃至慣用の化合物を使用でき、特に限定されない。上記芳香族エポキシ化合物が有する芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環、スチ

ルベン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環等が挙げられる。

[0042] 上記芳香族エポキシ化合物としては、具体的には、例えば、ビスフェノール類〔例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール等〕と、エピハロヒドリンとの縮合反応により得られるエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；これらのエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を上記ビスフェノール類とさらに付加反応させることにより得られる高分子量エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノール類〔例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等〕とアルデヒド〔例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等〕とを縮合反応させて得られる多価アルコール類を、さらにエピハロヒドリンと縮合反応させることにより得られるノボラック・アルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フルオレン環の9位に2つのフェノール骨格が結合し、かつこれらフェノール骨格のヒドロキシ基から水素原子を除いた状態における酸素原子に、それぞれ、直接又はアルキレンオキシ基を介してグリシジル基が結合しているエポキシ化合物等が挙げられる。

[0043] 上記脂肪族エポキシ化合物としては、分子内に芳香環や脂環等の環状構造を有しない公知乃至慣用のエポキシ化合物を使用でき、特に限定されない。上記脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、q 価の環状構造を有しないアルコール（q は自然数である）のグリシジルエーテル；一価又は多価カルボン酸〔例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸等〕のグリシジルエステル；エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油等の二重結合を有する油脂のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン等のポリオレフィン（ポリアルカジエンを含む）のエポキシ化物等が挙げられる。なお、上記 q 価の環状構造を有しないアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1

ープロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール等の一価のアルコール；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の二価のアルコール；グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等の三価以上の多価アルコール等が挙げられる。また、q 価のアルコールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等であってもよい。

[0044] (a) エポキシ化合物としては、中でも特に、光硬化性組成物の硬化性、立体造形物の耐熱性及び機械特性の観点で、(i) 分子内に脂環エポキシ基を有する化合物、芳香族エポキシ化合物、(iii) 分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物が好ましく、より好ましくは、(i) 分子内に脂環エポキシ基を有する化合物、(iii) 分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物である。特に、本発明の光硬化性組成物は、(i) 分子内に脂環エポキシ基を有する化合物と (iii) 分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物との両方を含むことが好ましい。なお、(i) 分子内に脂環エポキシ基を有する化合物としては、上述のように、(i-1) 分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物と、(i-2) 分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物の両方を含むことが好ましい。

[0045] 本発明の光硬化性組成物において (a) エポキシ化合物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、(a) エポキシ化合物は、公知乃至慣用の方法により製造できる。なお、(a) エポキシ化合物としては、例えば、商品名「セロキサイド 2021P」、「エポリードGT401」（以上、(株)ダイセル製）；商品名「

YX-8000」(三菱化学(株)製)等の市販品を使用することもできる。

[0046] 本発明の光硬化性組成物における(a)エポキシ化合物の含有量(配合量)は、特に限定されないが、光硬化性組成物の全量(100重量%)に対して、30~95重量%が好ましく、より好ましくは40~90重量%、さらに好ましくは50~85重量%である。含有量を30重量%以上とすることにより、立体造形物の寸法精度、耐熱性及び機械物性がより向上する傾向がある。一方、含有量を95重量%以下とすることにより、光硬化性組成物の硬化性がより向上する傾向がある。

[0047] 本発明の光硬化性組成物に含まれる(a)エポキシ化合物の全量(100重量%)に対する脂環式エポキシ化合物((a)エポキシ化合物である脂環式エポキシ化合物)の割合は、特に限定されないが、60重量%以上(例えば、60~100重量%)が好ましく、より好ましくは70~95重量%、さらに好ましくは80~90重量%である。上記割合を60重量%以上とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0048] 本発明の光硬化性組成物が(a)エポキシ化合物として、(i)分子内に脂環エポキシ基を有する化合物と(iii)分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物の両方を含む場合、(i)分子内に脂環エポキシ基を有する化合物と(iii)分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物の全量(100重量%)に対する(i)分子内に脂環エポキシ基を有する化合物の割合は、特に限定されないが、60~95重量%が好ましく、より好ましくは65~90重量%、さらに好ましくは70~90重量%である。上記割合を60重量%以上とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記割合を95重量%以下とすることにより、立体造形物の機械物性がより向上する傾向がある。

[0049] 本発明の光硬化性組成物に含まれる(a)エポキシ化合物の全量(100重量%)に対する(i-1)分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物の割合は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく

、より好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%である。上記割合を1重量%以上とすることにより、光硬化性組成物の硬化性がより向上する傾向がある。一方、上記割合を50重量%以下とすることにより、立体造形物の機械物性がより向上する傾向がある。

[0050] 本発明の光硬化性組成物が(i)分子内に脂環エポキシ基を有する化合物として、(i-1)分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物と(i-2)分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物の両方を含む場合、(i-1)分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物と(i-2)分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物の全量(100重量%)に対する(i-1)分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物の割合は、特に限定されないが、5～50重量%が好ましく、より好ましくは8～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%である。上記割合を5重量%以上とすることにより、光硬化性組成物の硬化性がより向上する傾向がある。一方、上記割合を50重量%以下とすることにより、光硬化性組成物の硬化性と立体造形物の機械物性とがバランスよく向上する傾向がある。

[0051] [その他のカチオン重合性化合物]

本発明の光硬化性組成物は、(a)エポキシ化合物以外のカチオン重合性化合物(「その他のカチオン重合性化合物」と称する場合がある)を含んでもよい。その他のカチオン重合性化合物としては、例えば、オキセタン化合物(分子内に1個以上のオキセタニル基を有する化合物)、ビニルエーテル化合物(分子内に1個以上のビニルエーテル基を有する化合物)等が挙げられる。

[0052] 上記オキセタン化合物としては、具体的には、例えば、3,3-ビス(ビニルオキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-[(フェノキシ)メチル]オキセタン、3-エチルー3-(ヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-(クロロメチル)

ル) オキセタン、3, 3-ビス (クロロメチル) 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、ビス { [1-エチル (3-オキセタニル)] メチル} エーテル、4, 4'-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシメチル] ビシクロヘキシル、1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシメチル] シクロヘキサ 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、3-エチル-3 { [(3-エチルオキセタン-3-イル) メト キシ] メチル) } オキセタン、キシリレンビスオキセタン、3-エチル-3 - { [3- (トリエトキシシリル) プロポキシ] メチル} オキセタン、オキ セタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキセタン等が挙げら れる。

[0053] 上記ビニルエーテル化合物としては、具体的には、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、1-メチル-3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、1-メチル-2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、1-ヒドロキシメチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールモノビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、1, 3-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 3-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、1, 2-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 2-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、p-キシレングリコールモノビニルエーテル、p-キシレングリコールジビニルエーテル、m-キシレングリコールモノビニルエーテル、m-キシレングリコールジビニルエーテル、o

ーキシレングリコールモノビニルエーテル、ーキシレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノビニルエーテル、ペンタエチレングリコールジビニルエーテル、オリゴエチレングリコールモノビニルエーテル、オリゴエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、テトラプロピレングリコールモノビニルエーテル、テトラプロピレングリコールジビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールモノビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールジビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールモノビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、イソソルバイドジビニルエーテル、オキサノルボルネンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキノンジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等が挙げられる。

[0054] 中でも、その他のカチオン重合性化合物としては、光硬化性組成物の硬化性及び硬化物の靱性向上の観点で、オキセタン化合物が好ましく、より好ましくは分子内に1個のオキセタン環を有するオキセタン化合物（単官能オキセタン化合物）である。

[0055] なお、本発明の光硬化性組成物においてその他のカチオン重合性化合物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、その他のカチオン重合性化合物は、公知乃至慣用の方

法により製造できる。なお、その他のカチオン重合性化合物としては、例えば、商品名「アロンオキセタンOXT-101」（東亜合成（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0056] 本発明の光硬化性組成物におけるその他のカチオン重合性化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、光硬化性組成物に含まれる（a）エポキシ化合物及びその他のカチオン重合性化合物の全量（100重量%）に対して、1～40重量%が好ましく、より好ましくは5～30重量%である。その他のカチオン重合性化合物の含有量を1重量%以上とすることにより、光硬化性組成物の硬化性がより向上する傾向がある。一方、その他のカチオン重合性化合物の含有量を40重量%以下とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0057] 本発明の光硬化性組成物におけるオキセタン化合物（特に、単官能オキセタン化合物）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（a）エポキシ化合物の全量100重量部に対して、5～30重量部が好ましく、より好ましくは8～20重量部である。オキセタン化合物（特に、単官能オキセタン化合物）の含有量を5重量部以上とすることにより、光硬化性組成物の硬化性及び硬化物の靱性がより向上する傾向がある。一方、オキセタン化合物（特に、単官能オキセタン化合物）の含有量を30重量部以下とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0058] [(b) (メタ) アクリル化合物]

本発明の光硬化性組成物における（b）（メタ）アクリル化合物は、分子内に1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物である。（b）（メタ）アクリル化合物が分子内に有する（メタ）アクリロイル基の数（総数）は、特に限定されないが、1～6個が好ましく、より好ましくは1～3個である。即ち、（b）（メタ）アクリル化合物は、分子内に1個の（メタ）アクリロイル基を有する単官能の（メタ）アクリル化合物であってもよいし、分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能の（メタ）アクリル化合物であってもよい。

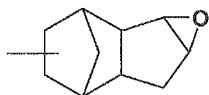
[0059] (b) (メタ) アクリル化合物としては、例えば、脂環式 (メタ) アクリル化合物、芳香族 (メタ) アクリル化合物、脂肪族 (メタ) アクリル化合物等が挙げられる。

[0060] 上記脂環式 (メタ) アクリル化合物は、分子内に 1 個以上の脂環 (脂肪族炭化水素環) と 1 個以上の (メタ) アクリロイル基とを有する化合物である。上記脂環式 (メタ) アクリル化合物が有する脂環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロドデカン環等の単環の脂環；デカリン環 (パーヒドロナフタレン環)、パーヒドロインデン環 (ビスクロ [4. 3. 0] ノナン環)、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロフェナントレン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環 (ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン環)、イソボルナン環、アダマンタン環、ビスクロ [3. 3. 0] オクタン環、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン環、トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカン環等の多環の脂環 (縮合炭素環や橋架け炭素環等) 等が挙げられる。また、上記脂環式 (メタ) アクリル化合物が分子内に有する脂環には、例えば、上述の脂環エポキシ基を構成する脂環の意味も含まれる。即ち、上記脂環式 (メタ) アクリル化合物には、分子内に (メタ) アクリロイル基と脂環エポキシ基とを有する化合物も包含される。

[0061] 中でも、立体造形物の耐熱性の観点で、上記脂環式 (メタ) アクリル化合物が分子内に有する脂環としては、多環の脂環 (特に、橋架け炭素環)、脂環エポキシ基を構成する脂環が好ましい。即ち、上記脂環式 (メタ) アクリル化合物としては、多環の脂環 (特に、橋架け炭素環) を有する (メタ) アクリル化合物、脂環エポキシ基を有する (メタ) アクリル化合物が好ましく、より好ましくは脂環エポキシ基を有する (メタ) アクリル化合物である。なお、脂環エポキシ基を有する (メタ) アクリル化合物が有する脂環エポキシ基としては、例えば、エポキシシクロペンチル環、3, 4-エポキシシクロヘキシル環、下記式で表される 3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン 8- (又は 9-) イル基等が挙げられる。中でも、3, 4-エ

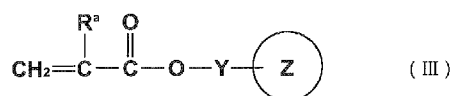
ポキシシクロヘキシル環、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]
デカン8-（又は9-）イル基が好ましい。

[化12]



[0062] 上記脂環式（メタ）アクリル化合物としては、例えば、下記式（ⅠⅠⅠ）
で表される化合物（単官能の脂環式（メタ）アクリル化合物）が挙げられる。
。

[化13]



[0063] 上記式（ⅠⅠⅠ）中、R^aは水素原子又はメチル基を示し；Yは、単結合、炭素数1～10のアルキレン基、又は、炭素数1～10のアルキレン基の1以上とエーテル結合（-O-）の1以上とが連結して形成された二価の基を示す。上述の炭素数1～10のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基等が挙げられる。

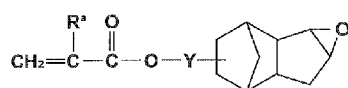
[0064] 上記式（ⅠⅠⅠ）中のYとしては、特に、単結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～6のアルキレンオキシ基（酸素原子が右端）、又は、炭素数1～6のアルキレンオキシ基が複数個（例えば、2～20程度）結合して形成されたポリ（アルキレンオキシ）基（末端酸素原子が右端）が好ましい。

[0065] 上記式（ⅠⅠⅠ）中、環Zは、環状脂肪族炭化水素基、又は脂環エポキシ基を示す。上記環状脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基等のシクロアルキル基；パーヒドロナフタレニル基、パーヒドロインデニル基（ビスクロ[

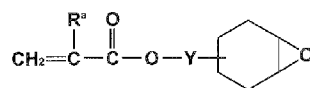
4. 3. 0] ノニル基)、パーヒドロアントラセニル基、パーヒドロフルオレニル基、パーヒドロフェナントレニル基、パーヒドロアセナフテニル基、パーヒドロフェナントレニル基、ノルボルニル基(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプチル基)、イソボルニル基、アダマンチル基、ビスクロ[3. 3. 0]オクチル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デシル基、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2,7}]ウンデシル基等が挙げられる。上記脂環エポキシ基としては、例えば、エポキシシクロペンチル環、3, 4-エポキシシクロヘキシル環、3, 4-エポキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン8-(又は9-)イル基等が挙げられる。

[0066] 上記式(III)で表される化合物の具体例としては、例えば、下記式(III-1)～(III-3)で表される化合物等が挙げられる。

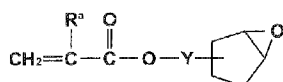
[化14]



(III-1)



(III-2)



(III-3)

[上記式(III-1)～(III-3)中、Ra及びYは、式(III)におけるものと同じ。]

[0067] 上記脂環式(メタ)アクリル化合物としては、より具体的には、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキサメタノール(メタ)アクリレート、1-アダマンタノール(メタ)アクリレート、1-アダマンタンメタノール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンメタノール(メタ)アクリレート[=ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート]、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能の脂環式(メタ)アクリル化合物；1, 4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロ

ヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3-アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の多官能の脂環式（メタ）アクリル化合物；3, 4-エポキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-9-イル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0068] 中でも、上記脂環式（メタ）アクリル化合物としては、立体造形物の耐熱性向上の観点で、上記式（I I I）で表される化合物が好ましく、より好ましくはジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-9-イル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートであり、さらに好ましくは3, 4-エポキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-9-イル（メタ）アクリレートである。

[0069] 上記芳香族（メタ）アクリル化合物は、分子内に1個以上の芳香環と1個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物である。上記芳香族（メタ）アクリル化合物が有する芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環、スチルベン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環等が挙げられる。

[0070] 上記芳香族（メタ）アクリル化合物としては、具体的には、例えば、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フルオレンビスフェノール等）の（メタ）アクリル酸エステル；上記ビスフェノール類のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの付加体の（メタ）アクリル酸エステル；フルオレン環の9位に2つのフェノール骨格が結合し、か

つこれら2つのフェノール骨格のヒドロキシ基から水素原子を除いた状態における酸素原子に、それぞれ直接又はアルキレンオキシ基を介して（メタ）アクリロイル基が結合している（メタ）アクリル酸エステル〔ビスアリールフルオレン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル〕；ビフェノールの2つのヒドロキシ基から水素原子を除いた状態における酸素原子に、それぞれ、直接又はアルキレンオキシ基を介して（メタ）アクリロイル基が結合している（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0071] 上記脂肪族（メタ）アクリル化合物としては、分子内に芳香環や脂環等の環状構造を有しない公知乃至慣用の（メタ）アクリル化合物を使用でき、特に限定されない。上記脂肪族（メタ）アクリル化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の単官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物；エ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、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（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、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、グリセリンジ（又はトリ）（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加体のジ（又はトリ）（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（又はトリ）（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加体のジ（又はトリ）（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（又はトリ、又はテトラ）（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのエチレンオキシド付加体のジ（又はトリ、又はテトラ）（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（又はトリ、又はテトラ、又はペンタ、又はヘキサ）（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのエチレンオキシド付加体のジ（又はトリ、又はテトラ、又は

ペンタ、又はヘキサ）（メタ）アクリレート等の多官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物等が挙げられる。

[0072] （b）（メタ）アクリル化合物としては、中でも特に、立体造形物の機械特性の観点で、多環の脂環（特に、橋架け炭素環）を有する単官能の（メタ）アクリル化合物、脂環エポキシ基を有する単官能の（メタ）アクリル化合物、多官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物が好ましく、より好ましくは式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物、多官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物である。特に、本発明の光硬化性組成物は、式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物（Zが環状脂肪族炭化水素基であるもの、又はZが脂環エポキシ基であるもの）と多官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物（特に、3又は4官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物）との両方を含むことが好ましい。

[0073] 本発明の光硬化性組成物において（b）（メタ）アクリル化合物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。また、（b）（メタ）アクリル化合物は、公知乃至慣用の方法により製造できる。なお、（b）（メタ）アクリル化合物としては、例えば、商品名「FA-129AS」、「FA-513AS」（以上、日立化成工業（株）製）；商品名「SR499」（サートマー社製）；商品名「E-DCPA」、「サイクロマー」シリーズ（以上、（株）ダイセル製）等の市販品を使用することもできる。

[0074] 本発明の光硬化性組成物における（b）（メタ）アクリル化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（a）エポキシ化合物の全量100重量部に対して、5～50重量部が好ましく、より好ましくは10～40重量部、さらに好ましくは15～30重量部である。（b）（メタ）アクリル化合物の含有量を5重量部以上とすることにより、光硬化性組成物の硬化性がより向上する傾向がある。一方、（b）（メタ）アクリル化合物の含有量を50重量部以下とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0075] 本発明の光硬化性組成物が（b）（メタ）アクリル化合物として、多環の

脂環（特に、橋架け炭素環）を有する単官能の（メタ）アクリル化合物（特に、Zが多環構造（特に、橋架け炭素環構造）を有する環状脂肪族炭化水素基である式（I I I）で表される化合物）を含む場合、該化合物の割合は、

（b）（メタ）アクリル化合物の全量（100重量%）に対して、10～50重量%が好ましく、より好ましくは20～40重量%である。上記割合を10重量%以上とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記割合を50重量%以下とすることにより、立体造形物の機械物性がより向上する傾向がある。

[0076] 本発明の光硬化性組成物が（b）（メタ）アクリル化合物として、脂環エポキシ基を有する単官能の（メタ）アクリル化合物（特に、Zが脂環エポキシ基である式（I I I）で表される化合物）を含む場合、該化合物の割合は、（b）（メタ）アクリル化合物の全量（100重量%）に対して、10～50重量%が好ましく、より好ましくは20～40重量%である。上記割合を10重量%以上とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記割合を50重量%以下とすることにより、立体造形物の機械強度がより向上する傾向がある。

[0077] 本発明の光硬化性組成物が（b）（メタ）アクリル化合物として、多官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物（特に、3又は4官能の脂肪族（メタ）アクリル化合物）を含む場合、該化合物の割合は、（b）（メタ）アクリル化合物の全量（100重量%）に対して、40～80重量%が好ましく、より好ましくは50～70重量%である。上記割合を40重量%以上とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記割合を80重量%以下とすることにより、立体造形物の機械強度がより向上する傾向がある。

[0078] [その他のラジカル重合性化合物]

本発明の光硬化性組成物は、（b）（メタ）アクリル化合物以外のラジカル重合性化合物（「その他のラジカル重合性化合物」と称する場合がある）を含んでいてもよい。その他のラジカル重合性化合物としては、例えば、ス

チレン系化合物〔例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等〕、オレフィン系化合物〔例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン等〕、ビニルエステル系化合物〔例えば、酢酸ビニル等〕等の公知乃至慣用のラジカル重合性化合物を使用することができる。

[0079] なお、本発明の光硬化性組成物においてその他のラジカル重合性化合物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。本発明の光硬化性組成物はその他のラジカル重合性化合物を含まなくてもよい。また、その他のラジカル重合性化合物は、公知乃至慣用の方法により製造できる。なお、その他のラジカル重合性化合物としては、市販品を使用することもできる。

[0080] 本発明の光硬化性組成物におけるその他のラジカル重合性化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、光硬化性組成物に含まれる（a）（メタ）アクリル化合物及びその他のラジカル重合性化合物の全量（100重量％）に対して、10重量％以下（例えば、0～5重量％）が好ましく、より好ましくは3重量％以下である。その他のラジカル重合性化合物の含有量を10重量％以下とすることにより、立体造形物の耐熱性がより向上し、着色等の不具合が抑制される傾向がある。

[0081] [(c) 光重合開始剤]

本発明の光硬化性組成物の必須成分である（c）光重合開始剤は、光照射により光硬化性組成物中の成分（a）や成分（b）等の重合性化合物（カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物）の重合反応を開始乃至進行させる化合物である。（c）光重合開始剤としては、公知乃至慣用の光重合開始剤を使用することができ、特に限定されないが、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤等が挙げられる。中でも、硬化物をより効率的に形成する観点で、本発明の光硬化性組成物は（c）光重合開始剤として、光カチオン重合開始剤と光ラジカル重合開始剤の両方を含有することが好ましい。

[0082] 上記光カチオン重合開始剤としては、公知乃至慣用の光カチオン重合開始剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、スルホニウム塩（

スルホニウムイオンとアニオンとの塩)、ヨードニウム塩(ヨードニウムイオンとアニオンとの塩)、セレンニウム塩(セレンニウムイオンとアニオンとの塩)、アンモニウム塩(アンモニウムイオンとアニオンとの塩)、ホスホニウム塩(ホスホニウムイオンとアニオンとの塩)、遷移金属錯体イオンとアニオンとの塩等が挙げられる。

[0083] 上記スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウム塩、トリ-p-トリルスルホニウム塩、トリ-o-トリルスルホニウム塩、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム塩、1-ナフチルジフェニルスルホニウム塩、2-ナフチルジフェニルスルホニウム塩、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウム塩、トリ-1-ナフチルスルホニウム塩、トリ-2-ナフチルスルホニウム塩、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム塩、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩、4-(p-トリルチオ)フェニルジ-(p-フェニル)スルホニウム塩等のトリアリールスルホニウム塩；ジフェニルフェナシルスルホニウム塩、ジフェニル4-ニトロフェナシルスルホニウム塩、ジフェニルベンジルスルホニウム塩、ジフェニルメチルスルホニウム塩等のジアリールスルホニウム塩；フェニルメチルベンジルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩等のモノアリールスルホニウム塩；ジメチルフェナシルスルホニウム塩、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム塩、ジメチルベンジルスルホニウム塩等のトリアルキルスルホニウム塩等が挙げられる。

[0084] 上記ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩としては、商品名「C P I - 1 0 1 A」(サンアプロ(株)製、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート50%炭酸プロピレン溶液)、商品名「C P I - 1 0 0 P」(サンアプロ(株)製、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロホスファート50%炭酸プロピレン溶液)、商品名「K 1 - S」(サンアプロ(株)製、非アンチモン系トリアリールスルホニウム塩)等の市販

品を使用してもよい。

[0085] 上記ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウム塩、ジ

p

ートリルヨードニウム塩、ビス（4ードデシルフェニル）ヨードニウム塩、ビス（4ーメトキシフェニル）ヨードニウム塩等が挙げられる。

[0086] 上記セレンニウム塩としては、例えば、トリフェニルセレンニウム塩、トリ

p

ートリルセレンニウム塩、トリー

o

ートリルセレンニウム塩、トリス（4ーメトキシフェニル）セレンニウム塩、1ーナフチルジフェニルセレンニウム塩等のトリアリールセレンニウム塩；ジフェニルフェナシルセレンニウム塩、ジフェニルベンジルセレンニウム塩、ジフェニルメチルセレンニウム塩等のジアリールセレンニウム塩；フェニルメチルベンジルセレンニウム塩等のモノアリールセレンニウム塩；ジメチルフェナシルセレンニウム塩等のトリアルキルセレンニウム塩等が挙げられる。

[0087] 上記アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩、エチルトリメチルアンモニウム塩、ジエチルジメチルアンモニウム塩、トリエチルメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、トリメチルー

n

ープロピルアンモニウム塩、トリメチルー

n

ーブチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム塩；N，Nージメチルピロリジウム塩、NーエチルーNーメチルピロリジウム塩等のピロリジウム塩；N，N'ージメチルイミダゾリニウム塩、N，N'ージエチルイミダゾリニウム塩等のイミダゾリニウム塩；N，N'ージメチルテトラヒドロピリミジウム塩、N，N'ージエチルテトラヒドロピリミジウム塩等のテトラヒドロピリミジウム塩；N，Nージメチルモルホリニウム塩、N，Nージエチルモルホリニウム塩等のモルホリニウム塩；N，Nージメチルピペリジニウム塩、N，Nージエチルピペリジニウム塩等のピペリジニウム塩；Nーメチルピリジニウム塩、Nーエチルピリジニウム塩等のピリジニウム塩；N，N'ージメチルイミダゾリニウム塩等のイミダゾリニウム塩；Nーメチルキノリウム塩等のキノリウム塩；Nーメチルイソキノリウム塩等のイソキノリウム塩；ベンジルベンゾチアゾニウム塩等のチアゾニウム塩；ベンジルアクリジウム塩等のアクリジウム塩等が挙げら

れる。

- [0088] 上記ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウム塩、テトラ-*p*-トリルホスホニウム塩、テトラキス(2-メトキシフェニル)ホスホニウム塩等のテトラアリールホスホニウム塩；トリフェニルベンジルホスホニウム塩等のトリアリールホスホニウム塩；トリエチルベンジルホスホニウム塩、トリブチルベンジルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、トリエチルフェナシルホスホニウム塩等のテトラアルキルホスホニウム塩等が挙げられる。
- [0089] 上記遷移金属錯体イオンの塩としては、例えば、(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^6 -トルエン)Cr⁺、(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^6 -キシレン)Cr⁺等のクロム錯体カチオンの塩；(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^6 -トルエン)Fe⁺、(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^6 -キシレン)Fe⁺等の鉄錯体カチオンの塩等が挙げられる。
- [0090] 上記カチオンと塩を形成するためのアニオン(対イオン)としては、例えば、SbF₆⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、(CF₃CF₂)₃PF₃⁻、(CF₃CF₂CF₂)₃PF₃⁻、(C₆F₅)₄B⁻、(C₆F₅)₄Ga⁻、スルホン酸アニオン(トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、*p*-トルエンスルホン酸アニオン)、(CF₃SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン化スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、アルミン酸イオン、ヘキサフルオロビスマス酸イオン、カルボン酸イオン、アリールハウ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。
- [0091] 本発明の光硬化性組成物において光カチオン重合開始剤は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、上記光カチオン重合開始剤としては、例えば、商品名「サイラキュアUVI-6970」、「サイラキュアUVI-6974」、「サイラキュアUVI-6990」、「サイラキュアUVI-950」(以上、米国ユニオ

ンカーバイド社製)；商品名「イルガキュア250」、「イルガキュア261」、「イルガキュア264」、「CG-24-61」(以上、BASF社製)；商品名「SP-150」、「SP-151」、「SP-170」、「オプトマーSP-171」(以上、(株)ADEKA製)；商品名「DAICATII」((株)ダイセル製)；商品名「UVAC1590」、「UVAC1591」(以上、ダイセル・サイテック(株)製)；商品名「CI-2064」、「CI-2639」、「CI-2624」、「CI-2481」、「CI-2734」、「CI-2855」、「CI-2823」、「CI-2758」、「CIT-1682」(以上、日本曹達(株)製)；商品名「PI-2074」(ローディア社製、ペンタフルオロフェニルボレートトリルクミルヨードニウム塩)；商品名「FFC509」(3M社製)；商品名「BBI-102」、「BBI-101」、「BBI-103」、「MPI-103」、「TPS-103」、「MDS-103」、「DTS-103」、「NAT-103」、「NDS-103」(以上、ミドリ化学(株)製)；商品名「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」(以上、米国、サートマー社製)；商品名「CPI-100P」、「CPI-101A」(以上、サンアプロ(株)製)等の市販品を使用することもできる。

[0092] 中でも、上記光カチオン重合開始剤としては、環境や人体に及ぶ悪影響を低減する観点で、アンチモンを構成原子として含まない光カチオン重合開始剤(非アンチモン系光カチオン重合開始剤；例えば、 SbF_6^- を含まないもの等)が好ましい。

[0093] 上記光ラジカル重合開始剤としては、公知乃至慣用の光ラジカル重合開始剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、ベンジルジメチルケトン、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、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチ

ルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、アセトフェノン、ジメトキシアセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル(例えば、オルトベンゾイル安息香酸メチル等)、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-アミノ-2-ベンゾイル-1-フェニルアルカン化合物(例えば、2-ジメチルアミノ-2-(4-モルホリノ)ベンゾイル-1-フェニルプロパン等)、アミノベンゼン誘導体(例えば、4,4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等)、イミダゾール化合物(例えば、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール等)、ハロメチル化トリアジン化合物(例えば、2,6-ビス(トリクロロメチル)-4-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-1,3,5-トリアジン等)、ハロメチルオキサジアゾール化合物(2-トリクロロメチル-5-(2-ベンゾフラン2-イル-エテニル)-1,3,4-オキサジアゾール等)、ベンジル、ジフェニルジサルファイト等が挙げられる。

[0094] なお、本発明の光硬化性組成物において光カチオン重合開始剤は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、上記光カチオン重合開始剤としては、例えば、商品名「カヤキュアEPA」、「カヤキュアDETX」(以上、日本化薬(株)製);商品名「B-CIM」(保土谷化学(株)製);商品名「イルガキュア187」、「イルガキュア907」(以上、BASF社製)等の市販品を使用することもできる。

[0095] 上記光ラジカル重合開始剤としては、中でも、環境や人体に及ぶ悪影響を低減する観点で、アンチモンを構成原子として含まない光ラジカル重合開始剤（非アンチモン系光ラジカル重合開始剤）が好ましい。

[0096] 本発明の光硬化性組成物における（c）光重合開始剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、光硬化性組成物に含まれる重合性化合物の全量〔（a）エポキシ化合物、その他のカチオン重合性化合物、（b）（メタ）アクリル化合物、及びその他のラジカル重合性化合物の全量〕100重量部に対して、1～20重量部が好ましく、より好ましくは2～15重量部である。（c）光重合開始剤の含有量を1重量部以上とすることにより、光学的立体造形法によりいっそう効率的に立体造形物を製造できる傾向がある。一方、（c）光重合開始剤の含有量を20重量部以下とすることにより、立体造形物の耐熱性及び機械物性がより向上し、着色等の不具合が抑制される傾向がある。

[0097] 中でも、本発明の光硬化性組成物における光カチオン重合開始剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、光硬化性組成物に含まれる（a）エポキシ化合物及びその他のカチオン重合性化合物の全量100重量部に対して、1～15重量部が好ましく、より好ましくは2～10重量部である。光カチオン重合開始剤の含有量を1重量部以上とすることにより、光学的立体造形法によりいっそう効率的に立体造形物を製造できる傾向がある。一方、光カチオン重合開始剤の含有量を15重量部以下とすることにより、得られる立体造形物の耐熱性及び機械物性がより向上し、着色等の不具合が抑制される傾向がある。

[0098] また、本発明の光硬化性組成物における光ラジカル重合開始剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、光硬化性組成物に含まれる（b）（メタ）アクリル化合物及びその他のラジカル重合性化合物の全量100重量部に対して、1～30重量部が好ましく、より好ましくは2～20重量部である。光ラジカル重合開始剤の含有量を1重量部以上とすることにより、光学的立体造形法によりいっそう効率的に立体造形物を製造できる傾向がある。一

方、光ラジカル重合開始剤の含有量を30重量部以下とすることにより、得られる立体造形物の耐熱性及び機械物性がより向上し、着色等の不具合が抑制される傾向がある。

[0099] [光増感剤]

本発明の光硬化性組成物は、(c) 光重合開始剤の感度を向上させるための増感剤(光増感剤)を含んでいてもよい。上記増感剤としては、光重合開始剤の増感剤として公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、アミン系化合物(トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン等)、チオキサントン、チオキサントンの誘導体(2-クロロチオキサントン等)、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ピレン、ピレンの誘導体、アクリジン、アクリジンの誘導体(アクリジンオレンジ等)、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフラビン等が挙げられる。なお、増感剤は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。増感剤の含有量(配合量)は、特に限定されず、使用する(c) 光重合開始剤の種類やその含有量等に応じて適宜設定することができる。

[0100] [その他の成分]

本発明の光硬化性組成物は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて上述した成分以外の成分(「その他の成分」と称する場合がある)を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、染料、顔料、耐衝撃性付与剤(例えば、ゴム粒子、熱可塑性エラストマー等)、タルク等のフィラー、硬化膨張性モノマー、樹脂、密着性向上剤、補強剤、軟化剤、可塑剤、粘度調整剤、チクソトロピー性付与剤、溶剤、無機又は有機粒子(ナノスケール粒子等)、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤(例えば、シランカップリング剤等)、界面活性剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤等の各種安定化剤、イオン吸着体、蛍光体、離型剤、顔料分散剤(例えば、高分子分散剤等)、分散助剤(例えば、顔料誘導体

等)等の慣用の添加剤等が挙げられる。本発明の光硬化性組成物におけるその他の成分の含有量(総量)は、特に限定されないが、光硬化性組成物の全量(100重量%)に対して10重量%未満が好ましく、より好ましくは5重量%未満である。

[0101] 本発明の光硬化性組成物の製造方法は特に限定されず、公知乃至慣用の組成物の製造方法を適用できる。本発明の光硬化性組成物は、例えば、上述の各成分を必要に応じて加熱しながら攪拌して、均一に混合することにより調製することができる。なお、上記攪拌に際しての各成分の配合は、一括で実施することもできるし、逐次実施することもできる。上記攪拌の方法は特に限定されず、例えば、ディゾルバー、ホモジナイザー等の各種ミキサー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式攪拌装置等の公知乃至慣用の攪拌手段を使用できる。また、必要に応じて攪拌・混合後、真空下にて脱泡することもできる。

[0102] 本発明の光硬化性組成物は、25℃において液状を呈するものであること(液体であること)が好ましい。具体的には、本発明の光硬化性組成物の25℃における粘度は、特に限定されないが、0.1~10000 mPa・sが好ましく、より好ましくは1~8000 mPa・sである。25℃における粘度を0.1 mPa・s以上とすることにより、光硬化性組成物の取り扱い性がいっそう向上する傾向がある。一方、25℃における粘度を10000 mPa・s以下とすることにより、例えば、粘度が適度に低いためにインクジェット方式に適用可能である等、より広範な光学的立体造形法に適用できる傾向がある。なお、本発明の光硬化性組成物の25℃における粘度は、例えば、デジタル粘度計(型番「DVU-E11型」、(株)トキメック製)を用いて、ローター:標準1°34'×R24、温度:25℃、回転数:0.5~10 rpmの条件で測定することができる。

[0103] <立体造形物の製造方法>

本発明の光硬化性組成物を使用して光学的立体造形法により、当該光硬化性組成物の硬化物より形成された立体造形物が製造(作製)できる。光学的

立体造形法としては、周知の光学的立体造形法が挙げられ、特に限定されないが、具体的には例えば、本発明の光硬化性組成物（液状）に対して、所望の形状パターンを有する硬化物の層（硬化物層）が形成されるように光を選択的に照射して硬化物層を形成し、引き続き、当該硬化物層の上に一層分の本発明の光硬化性組成物を供給して同様に光照射により所望の形状パターンを有する硬化物層を形成し、さらに、このような積層操作（先行して形成した硬化物層上に新たな硬化物層を連続して形成する積層操作）を繰り返すことによって、所望の立体形状を有する立体造形物を作製する方法；インクジェット方式によりノズルから本発明の光硬化性組成物の微小液滴を所望の形状パターンを描画するように吐出し、ここに光を照射して硬化物層を形成し、引き続き、当該硬化物層の上に一層分の本発明の光硬化性組成物をインクジェット方式により供給して同様に光照射により所望の形状パターンを有する硬化物層を形成し、さらに、このような積層操作（先行して形成した硬化物層上に新たな硬化物層を連続して形成する積層操作）を繰り返すことによって、所望の立体形状を有する立体造形物を作製する方法等が挙げられる。

[0104] 光学的立体造形法において本発明の光硬化性組成物を硬化させるために照射する光は、特に限定されず、例えば、紫外線、可視光線、赤外線、電子線、X線、放射線、高周波等が挙げられる。中でも、取り扱い性やコスト面で、紫外線が好ましい。紫外線を用いる場合の光源としては、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光、LEDランプ、レーザー等が使用できる。

[0105] 光学的立体造形法において本発明の光硬化性組成物に対して選択的に光を照射する方法は、特に限定されず、例えば、レーザー光等の点状に絞られた光を使用して点描又は線描方式で光を照射する方法や、面状描画マスクを通して光を面状に照射する方法等の公知乃至慣用の選択的光照射方法が挙げられる。なお、面状描画マスクとしては、例えば、液晶シャッター又はデジタルマイクロミラーシャッター（DMD）等のような微小光シャッターを複数配置して形成したもの等が挙げられる。

[0106] 本発明の立体造形物の製造方法においては、光学的立体造形法により立体造形物を作製した後、さらに、当該立体造形物に対して後硬化処理を施すこともできる。後硬化処理の方法としては、公知乃至慣用の方法が挙げられ、特に限定されないが、例えば、さらに光照射を行う方法、加熱処理を行う方法、光照射と加熱処理の両方を行う方法等が挙げられる。光照射や加熱処理の方法は、特に限定されず、周知の条件から適宜選択することが可能である。このような後硬化処理を行うことにより、立体造形物に生じる歪みや変形を低減することができ、立体造形物の外観、耐熱性、機械物性等が向上する場合がある。なお、本発明の光硬化性組成物は硬化性に優れており、光学的立体造形法における光照射によって十分に硬化反応を進行させることができるため、必ずしも上述の後硬化処理を施す必要はない。

[0107] また、本発明の立体造形物の製造方法においては、光学的立体造形法により得られた立体造形物の表面に本発明の光硬化性組成物が残存する場合には、これを除去し、必要に応じて洗浄することもできる。立体造形物の洗浄は、特に限定されず、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸エチル等のエステル；テルペン類等の脂肪族炭化水素の各種有機溶剤を使用して実施することができる。また、上記有機溶剤の代わりに、低粘度の熱硬化性樹脂や活性エネルギー線硬化性樹脂（例えば、本発明の光硬化性組成物等）を使用して上記立体造形物を洗浄することもできる。特に、熱硬化性樹脂や活性エネルギー線硬化性樹脂を使用して洗浄した場合には、洗浄後、さらに硬化処理を行うこともできる。

[0108] 本発明の光硬化性組成物は、光学的立体造形分野において広く使用することができ、特に限定されないが、例えば、各種製品や該製品に使用される部品等、テストパーツ（形状確認モデルや機能試験モデル等）、金型・鋳型製造用のマスターモデル、金型・鋳型等を作製するための原料として使用できる。本発明の光硬化性組成物を用いて得られる立体造形物は各種分野において使用することができ、特に限定されないが、例えば、医療分野（例えば、

人工骨、人工関節、人体模型、医療機器及びその部材等として）、精密機器分野、電気・電子分野、建築分野、自動車分野、航空機分野、船舶分野、航空宇宙分野、食品分野、生活用品分野等において使用される。

実施例

[0109] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、表1における「－」は、当該成分の配合を行わなかったことを意味する。また、以下の記載及び表1における商品名「CPI－100P」及び「CPI－101A」の配合量は、商品そのものの量で示した。

[0110] 実施例1

[光硬化性組成物の製造]

表1に示すように、3，4，3'，4'－ジエポキシビスクロヘキシル（化合物1）10重量部、商品名「セロキサイド2021P」（（株）ダイセル製）55重量部、商品名「アロンオキセタンOXT－101」（東亜合成（株）製）10重量部、商品名「YX－8000」（三菱化学（株）製）10重量部、商品名「FA－129AS」（日立化成工業（株）製）5重量部、商品名「FA－513AS」（日立化成工業（株）製）5重量部、商品名「SR499」（サートマー社製）5重量部、商品名「CPI－100P」（サンアプロ（株）製）6重量部、及び商品名「イルガキュア184」（BASF社製）2重量部を、自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎AR－250」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し、脱泡して、光硬化性組成物（光学的立体造形用光硬化性組成物）を製造した。

[0111] [立体造形物の製造]

立体造形物の製造は、光学的立体造形法（光造形）により行った。

具体的には、上記で得た光硬化性組成物を樹脂槽に入れ、UVランプにより樹脂槽中の光硬化性組成物をUV照射量13.30mJ/cm²、積層ピッチ0.1mmで硬化させることにより、長さ100mm、幅100mm、厚さ4mmの立体造形物（硬化物）を製造した。

[0112] 実施例 2 ～ 7、比較例 1、2

光硬化性組成物の組成を表 1 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様に、光硬化性組成物及び立体造形物を製造した。

なお、比較例 1、2 においては、上述の製造方法では光硬化性組成物を硬化させることができず、立体造形物を得ることができなかった。このため、表 1 には「硬化不良」と記載した。

[0113] 上記で得られた立体造形物について、以下の評価を行った。

[0114] [耐熱性]

上記で得られた立体造形物を、長さ 10 mm、幅 5 mm、厚さ 4 mm のサイズに加工し、試験片を作製した。当該試験片のガラス転移温度 (T_g 、 $^{\circ}\text{C}$) を熱機械測定装置 (TMA) (セイコーインスツルメント (株) 製) を使用して測定し、これを硬化物の耐熱性の指標とした。結果を表 1 に示す。

[0115] [曲げ強度試験 (曲げ弾性率及び曲げ強度)]

上記で得られた立体造形物を、長さ 80 mm、幅 10 mm、厚さ 4 mm のサイズに加工し、試験片を作製した。当該試験片の曲げ強度試験を JIS K 6911 に準拠し、曲げ速度 1 mm/分の条件で行い、曲げ弾性率及び曲げ強度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0116]

[表1]

(表 1)		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
光硬化性組成物	化合物1	重量部	-	-	10	-	-	-	10	-
	化合物2	重量部	-	-	10	-	-	-	-	-
	化合物3	重量部	-	-	-	10	-	-	-	10
	化合物4	重量部	-	-	-	-	10	-	-	-
	化合物5	重量部	-	-	-	-	-	10	-	-
	化合物6	重量部	-	-	-	-	-	-	-	5
	CELLOXIDE 2021P	重量部	65	65	55	55	55	55	40	50
	CELLOXIDE 2081	重量部	-	-	-	-	-	-	15	-
	OXT-101	重量部	-	10	10	10	10	10	10	10
	YX-8000	重量部	20	10	10	10	10	10	10	10
	FA-129AS	重量部	5	5	5	5	5	5	5	5
	FA-513AS	重量部	5	5	5	5	5	5	5	5
	SR499	重量部	5	5	5	5	5	5	5	5
	CPI-100P	重量部	6	6	6	6	6	6	6	6
立体造形物(硬化物)の物性	CPI-101A	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	イカ墨J184	重量部	2	2	2	2	2	2	2	2
	耐熱性	Tg(°C-TMA)	硬化不良		195	161	188	153	160	148
	機械特性	曲げ強度(MPa)	硬化不良		99	120	100	123	118	115
		曲げ弾性率(MPa)			3028	2460	3037	2426	2512	2370
										2872

[0117] 表 1 に示すように、本発明の光硬化性組成物を用いた場合（実施例）は、該光硬化性組成物が硬化性（反応性）に優れているため光学的立体造形法により速やかに立体造形物を製造でき、得られた立体造形物は耐熱性と機械特性の両方に優れていた。一方、比較例 1、2 で得られた光硬化性組成物の硬化性は不十分であり、上述の光学的立体造形法によっては立体造形物を製造することはできなかった。なお、実施例で得られた光硬化性組成物は、アンチモンを含まない非アンチモン系の組成物であるため、環境や人体に対して悪影響を及ぼしにくいものである。比較例 1、2 に示されるように、従来の組成では、非アンチモン系の材料設計と優れた硬化性とを両立させることはできなかった。

[0118] 実施例及び比較例で使用した成分は、以下の通りである。

化合物 1 : 3, 4, 3', 4'-ジエポキシシクロヘキシル

化合物 2 : 2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン

化合物 3 : 2, 3-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)オキシラン

化合物 4 : ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル

化合物 5 : 1, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エタン

化合物 6 : エポキシ化ジシクロペンテニルアクリレート (E-D C P A)

CELLOXIDE 2021P : 商品名「セロキサイド 2021P」((株)ダイセル製)、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

CELLOXIDE 2081 : 商品名「セロキサイド 2081」((株)ダイセル製)、 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 [式 (1-2-7) で表される化合物]

OXT-101 : 商品名「アロンオキセタン OXT-101」(東亞

合成（株）製）、３－エチル－３－（ヒドロキシメチル）オキセタン

YX-8000 : 商品名「YX-8000」（三菱化学（株）製）、
高純度水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂

FA-129AS : 商品名「FA-129AS」（日立化成工業（株）製）、ノナンジオールジアクリレート

FA-513AS : 商品名「FA-513AS」（日立化成工業（株）製）、ジシクロペンタニルアクリレート

SR499 : 商品名「SR499」（サートマー社製）、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート

CPI-100P : 商品名「CPI-100P」（サンアプロ（株）製）、PF₆トリアリールスルホニウム塩プロピレンカーボネート溶液

CPI-101A : 商品名「CPI-101A」（サンアプロ（株）製）、SbF₆トリアリールスルホニウム塩プロピレンカーボネート溶液

イルガキュア184 : 商品名「イルガキュア184」（BASF製）、
光ラジカル重合開始剤

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の光硬化性組成物は、光学的立体造形分野において広く使用することができ、例えば、各種製品や該製品に使用される部品等、テストパーツ（形状確認モデルや機能試験モデル等）、金型・鋳型製造用のマスターモデル、金型・鋳型等を作製するための原料として使用できる。

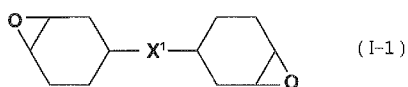
請求の範囲

[請求項1] (a) エポキシ化合物、(b) (メタ) アクリル化合物、及び(c) 光重合開始剤を含み、(a) エポキシ化合物として、分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物を含有することを特徴とする光学的立体造形用光硬化性組成物。

[請求項2] (a) エポキシ化合物が、分子内に脂環エポキシ基を有する化合物、芳香族エポキシ化合物、及び分子内に脂環とグリシジルエーテル基とを有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項1に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[請求項3] 分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物が、下記式(1-1)

[化1]



[式(1-1)中、X¹は、単結合、又はカルボニル基を有しない二価の基を示す。]

で表される化合物である請求項1又は2に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

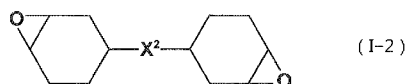
[請求項4] 分子内に脂環エポキシ基を有しカルボニル基を有しない化合物が、3, 4, 3', 4'-ジエポキシビスクロヘキシル、2, 2-ビス(3, 4-エポキシクロヘキシル)プロパン、1, 2-ビス(3, 4-エポキシクロヘキシル)エタン、2, 3-ビス(3, 4-エポキシクロヘキシル)オキシラン、及びビス(3, 4-エポキシクロヘキシルメチル)エーテルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[請求項5] (a) エポキシ化合物として、さらに、分子内に脂環エポキシ基及

びカルボニル基を有する化合物を含む請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[請求項6] 分子内に脂環エポキシ基及びカルボニル基を有する化合物が、下記式 (I-2)

[化2]

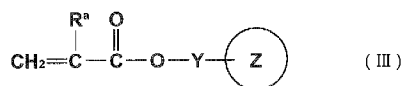


[式 (I-2) 中、X²は、カルボニル基を有する二価の基を示す。
]

で表される化合物である請求項 5 に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[請求項7] (b) (メタ) アクリル化合物として、下記式 (I I I)

[化3]



[式 (I I I) 中、R^aは、水素原子又はメチル基を示す。Yは、単結合、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、又は、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基の 1 以上とエーテル結合の 1 以上とが連結して形成された二価の基を示す。環 Z は、環状脂肪族炭化水素基、又は脂環エポキシ基を示す。]

で表される化合物、及び多官能の脂肪族 (メタ) アクリル化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含む請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の光学的立体造形用光硬化性組成物を使用して光学的立体造形法により立体造形物を作製することを特徴とする立体造形物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/20(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)

C08G59/00-59/72

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y	JP 10-156952 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 16 June 1998 (16.06.1998), claims; paragraphs [0005], [0020] to [0057], [0082], [0083]; examples 25 to 28 & US 5985510 A & EP 844262 A2	1-8 5-7
X Y	JP 2004-204228 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), claims; paragraphs [0009] to [0015]; examples 19 to 21 & US 2006/0009547 A1 & EP 1541567 A1 & WO 2004/035558 A1	1-8 5-7

☒ 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
25 February 2015 (25.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

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/JP2014/081264

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	JP 2005-75907 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), claims; paragraphs [0015] to [0042]; examples 14, 15 (Family: none)	1-8 5-7
X Y	JP 2003-73457 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 12 March 2003 (12.03.2003), claims; paragraphs [0013] to [0022], [0029] to [0058]; examples 8, 9 (Family: none)	1-8 5-7
X Y	JP 2007-23205 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims; paragraphs [0023] to [0033], [0043], [0051], [0059] to [0069]; examples (Family: none)	1-4, 8 5-7
X Y	WO 2013/153988 A1 (Daicel Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; paragraph [0080]; examples & TW 201406806 A	1-4, 8 5-7
Y A	JP 2005-240005 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims; paragraphs [0001], [0028]; examples (Family: none)	5-7 1-4, 8
A	WO 2013/038945 A1 (Daicel Corp.), 21 March 2013 (21.03.2013), entire text & EP 2757100 A1	1-8
P, A	WO 2014/181787 A1 (Daicel Corp.), 13 November 2014 (13.11.2014), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X Y	JP 10-156952 A（旭電化工業株式会社）1998.06.16, 【特許請求の範囲】、【0005】、【0020】－【0057】、【0082】、【0083】、実施例25－28 & US 5985510 A & EP 844262 A2	1-8 5-7
X Y	JP 2004-204228 A（ダイセル化学工業株式会社）2004.07.22, 【特許請求の範囲】、【0009】－【0015】、実施例19－21 & US 2006/0009547 A1 & EP 1541567 A1 & WO 2004/035558 A1	1-8 5-7

☒ 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

2 5 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤澤 高之

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 0 4 9

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	JP 2005-75907 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005.03.24, 【特許請求の範囲】、【0015】－【0042】、実施例14, 15 (ファミリーなし)	1-8 5-7
X Y	JP 2003-73457 A (旭電化工業株式会社) 2003.03.12, 【特許請求の範囲】、【0013】－【0022】、【0029】－【0058】、実施例8, 9 (ファミリーなし)	1-8 5-7
X Y	JP 2007-23205 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2007.02.01, 【特許請求の範囲】、【0023】－【0033】、【0043】、【0051】、【0059】－【0069】、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8 5-7
X Y	WO 2013/153988 A1 (株式会社ダイセル) 2013.10.17, 請求の範囲、【0080】、実施例 & TW 201406806 A	1-4, 8 5-7
Y A	JP 2005-240005 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005.09.08, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0028】、実施例 (ファミリーなし)	5-7 1-4, 8
A	WO 2013/038945 A1 (株式会社ダイセル) 2013.03.21, 全文 & EP 2757100 A1	1-8
PA	WO 2014/181787 A1 (株式会社ダイセル) 2014.11.13, 全文 (ファミリーなし)	1-8