

(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2018-517034
(P2018-517034A)

(43) 公表日 平成30年6月28日(2018.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/68 (2006.01)	CO8G 59/68	4 J 0 3 6
CO8G 59/20 (2006.01)	CO8G 59/20	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2017-560959 (P2017-560959)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月8日 (2016.6.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年1月16日 (2018.1.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/036483
 (87) 国際公開番号 W02016/200972
 (87) 国際公開日 平成28年12月15日 (2016.12.15)
 (31) 優先権主張番号 62/172,489
 (32) 優先日 平成27年6月8日 (2015.6.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503220392
 ディーエスエム アイピー アセツ ビー・ブイ
 オランダ国, 6411 ティーイーハーレン, ヘット オーバーレーン 1
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎
 (72) 発明者 リー, タイ イオン
 アメリカ合衆国, イリノイ州, クリストル レイク, ヴィレッジ ロード 1048

最終頁に続く

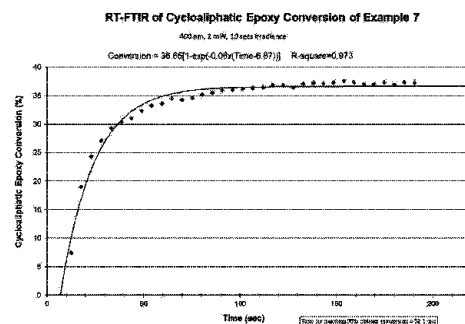
(54) 【発明の名称】 付加造形用液状ハイブリッドUV/VIS線硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

UV/VIS領域にピークスペクトル強度を有する化学線源を利用する付加造形装置により処理した時にハイブリッド(すなわち、カチオンおよびフリーラジカル)重合に好適な液状放射線硬化性組成物が開示される。また、ハイブリッド重合に好適な液状放射線硬化性組成物を利用してUV/VIS領域にピークスペクトル強度を有する化学線源を利用する付加造形プロセスにより三次元部品を形成する方法およびそれにより硬化させた部品が開示される。

【選択図】 図11

FIG. 11



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン重合を行うカチオン硬化性構成要素であって、環式脂肪族エポキシ成分とオキセタン成分とをさらに含むカチオン硬化性構成要素と、

フリーラジカル重合を行うフリーラジカル硬化性構成要素と、

以下のもの、すなわち、

カチオン光開始剤と、

ビニルエーテル希釈剤モノマーと、

フリーラジカル光開始剤と、

をさらに含む光開始パッケージと、

を含み、

400nmにピークスペクトル出力を有する放射線を放出するUV/VIS光学素子でかつ10秒間にわたる2mW/cm²の液状UV/VIS線硬化性組成物表面への照射量で液状UV/VIS線硬化性組成物を露光した時、

前記環式脂肪族エポキシ成分が、以下の性質、すなわち、

i. 約70秒以下、より好ましくは約55秒以下、より好ましくは約53秒以下、より好ましくは約50秒以下のT₉₅値と、

ii. 少なくとも約20%、より好ましくは少なくとも約30%、より好ましくは少なくとも約36%、より好ましくは少なくとも約43%のプラトー転化率と、

を達成し、

前記オキセタン成分が、以下の性質、すなわち、

i. 約50秒以下、より好ましくは約42秒未満、より好ましくは約34秒未満、より好ましくは約23秒未満のT₉₅値と、

ii. 少なくとも約29%、より好ましくは少なくとも約34%、より好ましくは少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約59%のプラトー転化率と、

を達成する、付加造形用液状UV/VIS線硬化性組成物。

【請求項 2】

前記光開始パッケージが光増感剤をさらに含む、請求項1に記載の付加造形用液状UV/VIS線硬化性組成物。

【請求項 3】

前記組成物全体を基準にして、

前記カチオン硬化性構成要素が、約30wt%～約80wt%、より好ましくは約50wt%～約75wt%の量で存在し、

前記フリーラジカル硬化性構成要素が、約8wt%～約50wt%、より好ましくは約15wt%～約25wt%の量で存在し、

前記光増感剤が、約0.05wt%～約5wt%、より好ましくは約0.1wt%～約1wt%の量で存在し、かつ

前記光開始パッケージが、約3wt%～約20wt%、より好ましくは約5wt%～約10wt%の量で存在する、請求項1または2に記載の付加造形用液状UV/VIS線硬化性組成物。

【請求項 4】

前記光開始パッケージ全体を基準にして、

前記カチオン光開始剤が、約8wt%～約50wt%、より好ましくは約30wt%～約45wt%の量で存在し、

前記ビニルエーテル希釈剤モノマーが、約25wt%～約90wt%、より好ましくは約40wt%～約60wt%の量で存在し、かつ

前記フリーラジカル光開始剤が、約8wt%～約30wt%、より好ましくは約10wt%～約25wt%の量で存在し、

前記カチオン光開始剤が、0.1:1～1:1の比で前記ビニルエーテル希釈剤モノマーと共に溶液に少なくとも部分的に溶解される、請求項1～3のいずれか一項に記載の付

10

20

30

40

50

加造形用液状UV/VIS線硬化性組成物。

【請求項5】

(a) カチオン重合性成分と、
 (b) ヨードニウム塩カチオン光開始剤と、
 (c) 成分(b)を光増感するための光増感剤と、
 (d) 成分(b)を還元するための第1の還元剤と、
 (e) フリーラジカル重合性成分と、
 (f) 任意選択的にフリーラジカル光開始剤と、
 (g) ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する、成分(b)を還元するための第2の還元剤と、

10

を含み、
 20 mJ/cm²の線量を与えるかつピークスペクトル強度で約375 nm～約500 nm、より好ましくは約380 nm～約450 nm、より好ましくは約390 nm～約425 nm、より好ましくは約395 nm～約410 nmの放射線を放出するUV/VIS光学素子により硬化可能である、付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項6】

前記(d)第1の還元剤が、UV/VIS波長の化学線を受けて解離後にフリーラジカルを生成すると成分(b)を還元するように構成されたフリーラジカル光開始剤である、請求項5に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

20

【請求項7】

(b)前記ヨードニウム塩カチオン光開始剤と、(c)成分(b)を光増感するための前記光増感剤と、(d)成分(b)を還元するための前記第1の還元剤と、(g)ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する、成分(b)を還元するための前記第2の還元剤と、の比が、約2:2:1:2～約20:1:5:25、最も好ましくは約10:1:2:12である、請求項5または6に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項8】

前記カチオン硬化性成分(a)が環式脂肪族エポキシドとオキセタンとをさらに含み、しかも前記液状放射線硬化性組成物が、約400 nmにピーク強度を有する放射線を放出するUV/VIS光学素子により20 mJ/cm²のエネルギー線量を受けた時、

30

前記環式脂肪族エポキシドが、以下の性質、すなわち、

i. 約55秒未満、より好ましくは50秒未満のT₉₅値と、

ii. 少なくとも約30%、より好ましくは少なくとも約40%のプラトー転化率と

を達成し、かつ

前記オキセタンが、以下の性質、すなわち、

i. 約45秒未満、より好ましくは約25秒未満のT₉₅値と、

ii. 少なくとも約33%、より好ましくは少なくとも約55%のプラトー転化率と、

を達成する、請求項5～7のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項9】

成分(a)が、ビスフェノールA系グリシジルエーテル、ビスフェノールS系グリシジルエーテル、およびビスフェノールF系グリシジルエーテルからなる群から選択されるグリシジルエーテルエポキシを追加的に含む、請求項5～8のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

40

【請求項10】

前記ジフェニルヨードニウム塩が、(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、[4-(1-メチルエチル)フェニル](4-メチルフェニル)-,テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(1-), (ビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)、および(ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート)からなる群から選択される、請求項5～9のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線

50

硬化性組成物。

【請求項 1 1】

前記光増感剤がチオキサントンである、請求項 5 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項 1 2】

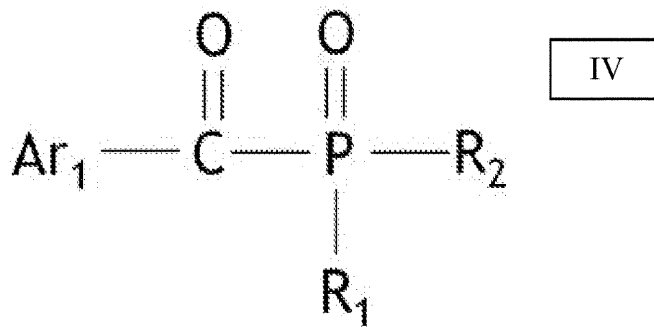
前記チオキサントンが、クロロプロポキシチオキサントンおよびイソプロピルチオキサントンからなる群からさらに選択される、請求項 1 1 に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項 1 3】

成分 (b) を還元するための前記 (d) 第 1 の還元剤が、以下の式 (I V) :

10

【化 1】



20

(式中、 Ar_1 は、置換または非置換の芳香族基であり、 R_1 は、 Ar_1 または $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 脂肪族鎖であり、かつ R_2 は、 R_1 であるかまたは 1 個以上の置換もしくは非置換のアシルフェニル基を含有する)

により表される、請求項 5 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項 1 4】

前記フリーラジカル光開始剤が任意選択的でなくヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである、請求項 5 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

30

【請求項 1 5】

ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する前記第 2 の還元剤 (g) が、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルチオエーテル、 n -ビニルカルバゾール、 n -ビニルピロリドン、 n -ビニルカプロラクタム、アリルエーテル、およびビニルカーボネートからなる群から選択される、請求項 5 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項 1 6】

ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する前記第 2 の還元剤 (g) がビニルエーテルである、請求項 5 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

40

【請求項 1 7】

ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する前記第 2 の還元剤 (g) が多官能性である、請求項 1 5 または 1 6 に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項 1 8】

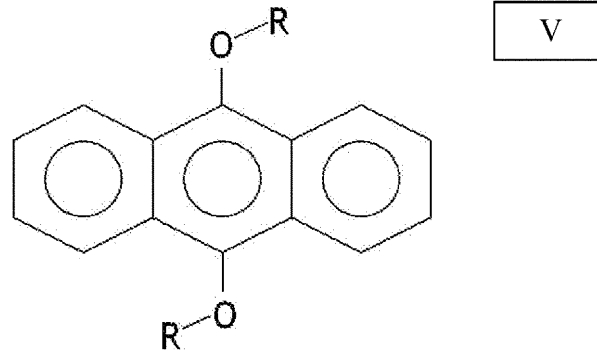
(a) 環式脂肪族エポキシドとオキサタンとをさらに含む約 3 0 w t . % ~ 約 8 0 w t . % の少なくとも 1 種のカチオン重合性成分と、

(b) 4 0 0 n m で 0 . 0 1 未満の吸光度を有する約 1 w t . % ~ 約 8 w t . % のスルホニウム塩カチオン光開始剤と、

(c) 以下の式 (V) :

50

【化 2】



10

(式中、RはC₁～C₂₀脂肪族鎖を含有する)

で示される約0.5wt.%～約3wt.%の化合物と、

(d)フリーラジカル重合性成分と、

(e)ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドフリーラジカル光開始剤と、

を含み、

20mJ/cm²の線量を与えるかつピークスペクトル強度で約375nm～約500nm、より好ましくは約380nm～約450nm、より好ましくは約390nm～約425nmの放射線を放出するUV/vis光学素子により硬化可能である、付加造形用液状放射線硬化性組成物。

20

【請求項19】

約400nmにピーク強度を有する放射線を放出するUV/vis光学素子により20mJ/cm²のエネルギー線量を受けた時、前記環式脂肪族エポキシドが約55秒未満のT₉₅値と少なくとも約30%のプラトー転化率とを達成し、かつ前記オキセタンが約45秒未満のT₉₅値と少なくとも約33%のプラトー転化率とを達成する、請求項18に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

【請求項20】

前記フリーラジカル光開始剤成分が、前記組成物中に存在するフリーラジカル光開始剤の全量を基準にして、2個以上のカルボキシル基を含有する50%未満の化合物、好ましくは2個以上のカルボキシル基を含有する33%未満の化合物を有する、請求項18または19に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

30

【請求項21】

UV/vis光学素子を利用する付加造形システムにより三次元物品を形成するための方法であって、

1. 請求項1～20のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物を提供する工程と、

2. 前記液状放射線硬化性樹脂の第1の液状層を設ける工程と、

3. UV/vis光学構成を用いて前記第1の液状層を化学線で像様に露光して像形成断面体を形成することにより第1の硬化層を形成する工程と、

40

4. 前記第1の硬化層に接触した状態で液状放射線硬化性樹脂の新しい層を形成する工程と、

5. 前記新しい層を化学線で像様に露光して追加の像形成断面体を形成する工程と、

6. 三次元物品を構築するために工程(4)および(5)を十分な回数繰り返す工程と

を含み、

前記UV/vis光学素子がピークスペクトル強度で約375nm～約500nm、より好ましくは約380nm～約450nm、より好ましくは約395nm～約410nmの放射線を放出する、方法。

50

【請求項 2 2】

UV / vis 光学構成が、LED / DLP、レーザー / DLP、LED / LCD、およびレーザー / LCD からなる群から選択される、請求項 2 1 に記載の UV / vis 光学素子を利用する付加造形システムにより三次元物品を形成する方法。

【請求項 2 3】

請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の液状放射線硬化性組成物を用いて請求項 2 1 または 2 2 に記載のプロセスにより形成される三次元部品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[技術分野]

本発明は、UV または可視スペクトル域でハイブリッド硬化性の付加造形プロセス用液状組成物に関する。

【0002】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2015年6月8日出願の米国仮特許出願第62/172489号(その全体があたかも本明細書に完全に明記されたごとく本出願をもって参照により組み込まれる)に基づく優先権を主張する。

【0003】

[背景]

[001]三次元物体を製造するための付加造形プロセスは周知である。付加造形プロセスでは、物体のコンピューター支援設計(CAD)データを利用して三次元部品を構築する。この三次元部品は、液状樹脂、粉末、または他の材料から形成しうる。

【0004】

[002]限定されるものではないが付加造形プロセスの周知の例はステレオリソグラフィ(SL)である。ステレオリソグラフィは、ある特定の用途でモデル、プロトタイプ、パターン、および製造部品を迅速に製造するためのプロセスである。SLでは、物体のCADデータを使用し、このデータを三次元物体の薄い断面体に変換する。データをコンピューターにロードすることにより、バットに入っている液状放射線硬化性樹脂組成物を介して断面体のパターンをトレースするレーザーを制御し、断面体に対応する樹脂の薄層を凝固させる。凝固層を樹脂で再被覆し、レーザーにより他の断面体をトレースして前の層の上で他の樹脂層を硬化させる。このプロセスを三次元物体が完成するまで1層ずつ繰り返す。初期形成時、三次元物体は一般に完全硬化されておらず、「グリーンモデル」と呼ばれる。必要なわけではないが、完成部品の機械的性質を向上させるためにグリーンモデルを後硬化に付してもよい。SLプロセスの例は、たとえば米国特許第4,575,330号明細書に記載されている。

【0005】

[003]レーザーは、ステレオリソグラフィなどの付加造形プロセスに最適な放射線源として伝統的に機能してきた。液状放射線硬化性樹脂組成物を硬化させるためのガスレーザーの使用は周知である。ステレオリソグラフィシステムにおけるレーザーエネルギーの送達は、連続波(CW)またはQスイッチパルスでありうる。CWレーザーは連続レーザーエネルギーを提供し、高速走査プロセスで使用可能である。歴史的には、伝統的に193nm~355nmの波長範囲内にピークスペクトル出力を有するいくつかのタイプのレーザーがステレオリソグラフィに使用されてきたが、他の波長のものも存在する。レーザーから発せられる光は単色である。すなわち、全スペクトル出力のかなりの割合が非常に狭い波長範囲内に存在する。当業界におけるレーザーベースの付加製造システムでは、355nmのピークスペクトル出力で動作するものが最も優勢になってきた。

【0006】

[004]しかしながら、レーザーベースのシステム、とくに355nmまたはその近傍のピークスペクトル出力で動作するものに欠点がないわけではない。かかるレーザーベース

10

20

30

40

50

のシステムの有意なパワー出力は、照射点で過剰な熱を発生することがあるので、樹脂に損傷を与えるおそれがある。さらに、いずれの波長のレーザーを使用しても樹脂表面上の点ごとの走査が必要であり、硬化させる断面パターンが大きいまたは複雑な場合、とりわけ時間がかかる可能性のあるプロセスが必要である。また、355nmレーザーベースのシステムは高価であり、しかも高い保守コストおよびエネルギー消費を伴う。

【0007】

[005]レーザーベースのシステムに伴う欠点のいくつかを排除するために、他の付加造形システムでは化学線源として像投影技術が利用され始めている。この一例は、テレビやコンピューターモニターの製造などの他の産業で周知の技術である液晶ディスプレイ(LCD)である。限定されるものではないが他の例は、テキサス・インスツルメンツ(Texas Instruments)により開発されたものであり、デジタルライトプロセッシング(DLP(登録商標))と呼ばれる。DLPシステムは、マイクロチップにより制御されるかつそれに固定されたデジタルマイクロミラーデバイス(DMD)として知られるピクセル相当微小ミラーを用いて、入力源からの光を選択的に伝達しその光を所望の出力パターンまたはマスクで投影する。DLP技術は、LCDベースの技術に対する代替ディスプレイシステムとして像投影システムで使用するために開発された。DLPシステムに関連するとりわけ優れた像鮮明度、輝度、および均一性は、像分解能および精度が重要である付加造形に非常に役立つ。なぜなら、硬化させて生成される三次元物体の境界が投影された光の境界により最終的に規定されるからである。さらに、LCDやDLPなどの像投影システムは、断面層全体の露光および硬化を同時に行えるという点で理論速度上の利点を提供する。さらに、その点で、レーザーベースのシステムにおける所要の硬化時間は走査される断面体の複雑性に正比例するが、像投影システムは断面体非依存性であると言われる。つまり、所与の層の露光時間はいずれの所与の層の形状複雑性が増加しても変化しない。このため、付加造形により生成される部品が複雑かつ詳細なジオメトリーを有する場合にとくに好適である。

10

20

【0008】

[006]DLPおよびLCDは光自体を生成する代替法ではなく、既存の光源から発せられた光を処理してより望ましいパターンにする方法を提供する。それゆえ、結合入力光源も依然として必要とされる。像投影システムへの光入力とは伝統的なランプさらにはレーザーをはじめとする任意の光源から行いうるが、より一般的には入力光は1つ以上の発光ダイオード(LED)からコリメートされる。

30

【0009】

[007]LEDは、電界発光現象を利用して光を発生する半導体デバイスである。現在、付加造形システム用LED光源は一般に300~475nmの波長で発光し、365nm、375nm、395nm、401nm、405nm、および420nmが通常のピークスペクトル出力である。LED光源のより詳細な考察については、教科書「発光ダイオード(Light-Emitting Diodes)」、E. Fred Schubert著、第2版、(著作権)E. Fred Schubert 2006年、ケンブリッジ大学出版局(Cambridge University Press)刊を参照されたい。LEDは、他の光源よりも長い持続時間にわたりピーク効率近傍で理論的に動作するという利点を提供する。さらに、典型的にはよりエネルギー効率がよくかつ維持費が安いので、レーザーベースの光学システムよりも初期コストおよび継続所有コストが削減される。

40

【0010】

[008]したがって、種々の付加造形システムでは、限定されるものではないが次の光学構成例、すなわち、(1)レーザーのみ、(2)レーザー/DLP、(3)LEDのみ、(4)LED/DLP、または(5)LED/LCDの1つが利用される。DLP技術を利用しないシステムでも、光を液状樹脂上に選択的に方向付けるために他のコリメート用またはフォーカス用のレンズ/ミラーを組み込みうる。

【0011】

50

[009]最近、光学構成のいかにかわらずより新しい付加造形システムでは、伝統的な355nmの出力よりも長い波長の放射線を放出する光源が頻繁に利用され始めている。他のシステムでは、単色光源に変えてより広いスペクトル出力分布を有する光を発する光源を選ぶ方向にシフトしている。それゆえ、レーザー/DLP、LED、LED/DLP、またはLED/LCDをベースとする光学構成が組み込まれた、このようなより新しいシステムは、より長い波長のピークスペクトル出力でかつこれまで一般的であったよりも広いスペクトル分布で動作し始めている。そこで利用される波長は355nmに変えて可視スペクトルの方向にシフトしており、可視範囲内にピークスペクトル出力を有するものさえもある。かかるより長い波長(すなわち375nm~500nm)は従来から「UV/vis」と呼ばれている。

10

【0012】

[010]UV/vis領域における光学品の使用が現在増加傾向にあることに関して通常挙げられるいくつかの理由は、限定されるものではないが、(1)UV/vis範囲で動作する光源のコスト(初期コストおよび維持コストの両方)が削減されること、さらには(2)より深くUV領域に入り込んで発光する光源よりもUV/vis光源の方が低エネルギーの放射線を放出しかつ他のすべてが等しければヒト組織にそれほど損傷を与えないという事実である。このため、より深くUV領域に入り込んで動作するものよりも偶発的露光時にそれほど害を及ぼさない。消費者、「生産消費者」、および産業市場分野において付加製造の人气が高まり続けているので、液状フォトリソを硬化させるためのより低コストのそれほど危険でない化学線源を利用する付加造形システムの必要性はますます重要になるであろう。

20

【0013】

[011]しかしながら、UV/vis光源/光学システムの利用により得られる利益には、顕著なトレードオフがないわけではない。これまでのところ、最大の欠点は、UV/vis光学素子を利用するシステムに好適なフォトリソの開発に伴う困難が比較的大きいことである。この主な理由の1つとして、より長い波長の光ほどエネルギーが低いという自然現象のほかに、商用光源の強度が典型的にはピークスペクトル出力の波長の増加に伴って減少することも挙げられる。それゆえ、伝統的な355nmレーザーベースの光システムは樹脂表面に1500W/cm²の照射量を与えうが、約400nmで動作する商用システムは、概略でその値の約1/1000にすぎない照射量を樹脂表面に与えることが知られている。実際に、既存の365nmまたは405nmのDLPベースの商用付加造形システムでUV/vis光学素子により与えられる樹脂表面への照射量は、いくつかのより経済的なデスクトップユニットでは0.1W/cm²さらには0.0002W/cm²程度に低いこともある。こうした比較的低減された放射線エネルギー/強度であることから、露光時間が法外に長くなる限りかかるUV/vis光学素子により放射線硬化性樹脂の光重合反応を行うことがより困難になる。このためひいては部品構築時間が有意に増加し、その結果、フォトリソディスプレイシステムの理論速度上の利点はなくなる。さらに、かかるより長いUV/vis波長で光重合を促進するための光開始系とくにカチオン光開始系では、市場に存在するものはより少数である。

30

【0014】

[012]以上に挙げた課題があるため、355nmレーザーベースのシステムなどのより深くUV領域に入り込んで動作するシステムではさまざまな選択肢が利用可能であるのに対して、UV/vis領域で動作する現代の光学システムでは利用可能なフォトリソの数は限られている。

40

【0015】

[013]UV/vis光学素子を利用するシステム用のラジカル重合性樹脂が存在することが知られている。かかる樹脂は、一般に、ラジカル発生用のフリーラジカル光開始剤と共に1種以上の(メタ)アクリレート化合物(または他のフリーラジカル重合性有機化合物)からなる。米国特許第5,418,112号明細書にはかかるラジカル硬化性システムの1つが記載されている。ラジカル重合性樹脂はUV/vis光学素子により与えられ

50

る比較的より低いエネルギーおよびより低い強度の下でさえも容易に硬化するであろうが、すべての付加造形用途に好適であるとは限らない。第1に、付加造形プロセスに好適であると考えられる(メタ)アクリレート系樹脂は、多くの最終用途に組み込むには機械的性質が不十分な硬化部品を伝統的に製造してきた。したがって、典型的には非プロトタイプ用途に十分なロバスト性を有していない部品が製造される。また、かかる樹脂は、硬化時の収縮差による残留歪みが原因で、典型的には反ったまたは形の悪い部品が製造されるなどの変形の問題を呈する。かかる問題は、より大きいプラットフォームの付加造形機では深刻化する。この場合、硬化物体が大きくなるにつれて、累積収縮差の影響により部品の反りまたは形の悪さが増幅される。こうした変形の問題は、固体三次元部品を生成するCADファイルを変更することにより既知の収縮率を補償するソフトウェアを介して部分的に是正可能である。しかしながら、ソフトウェア補正は、入り組んだ複雑な形状を有するまたは長距離にわたり厳密な寸法公差を必要とする部品の変形を完全に補償するには不十分である。

10

20

30

40

50

【0016】

[014]付加造形システムに使用するのに好適な他の周知のタイプの樹脂は、「ハイブリッド」硬化性樹脂、すなわち、(1)エポキシ、オキセタン、または他のタイプのカチオン重合性化合物と、(2)1種以上のカチオン光開始剤と、(3)アクリレート樹脂または他のタイプのフリーラジカル重合性化合物と、(4)1種以上のフリーラジカル光開始剤と、を含むものである。かかるハイブリッド硬化性システムの例は、たとえば米国特許第5,434,196号明細書に記載されている。かかる樹脂は、オールアクリレート系樹脂と比べて優れた機械的性質を有して付加造形プロセスにより製造される硬化部品をもたらすことが以前から知られている。さらに、ハイブリッド硬化性システムは、長きにわたりオールアクリレートシステムの悩みの種であった収縮差問題の影響をそれほど受けにくいという点でオールアクリレートシステムよりも優れている。

【0017】

[015]しかしながら、カチオン重合の開環プロセスは一般により低速で行われかつフリーラジカル重合よりも多くの活性化エネルギーを必要とするので、付加造形用途のかかる配合物の適正な硬化または三次元物体の満足すべき「構築」を保障することは本質的により困難である。また、ハイブリッド硬化性樹脂が化学線を受けた後に硬化が少なくとも部分的に行われたとしても、それから製造されるグリーンモデルは、たとえば弾性率または破壊強度により測定したとき、多くの付加製造用途で使用するには不十分な機械的強度(または「グリーン強度」)を有する。かかる問題は、より低いエネルギーおよび強度の放射線を放出するUV/VIS光学素子では従来のシステムよりもかなり深刻化する。

【0018】

[016]カチオン重合には制約があるため、UV/VIS光学素子を利用するより現代的な付加造形システムで使用するのに商業的に好適な既知の付加造形用ハイブリッド液状放射線硬化性樹脂はこれまで存在しない。さらに、UV/VIS光学素子を利用する付加造形システムに好適であるうえに(1)十分な高速硬化性と(2)硬化される三次元部品への十分な機械的強度および耐収縮変形性の付与可能性との両方を同時に有する付加造形用液状放射線硬化性樹脂(ハイブリッド硬化性のものなど)は存在しない。

【0019】

[017]以上のことから、伝統的なレーザーベースの355nmシステム用として設計された既存のハイブリッド硬化性材料に少なくとも匹敵する機械的性質を有する三次元部品を製造可能なUV/VIS光学素子を利用する付加造形システムに使用するのに好適なハイブリッド硬化性液状放射線樹脂組成物を提供するというこれまで満たされていない必要性が存在することは明らかである。

【0020】

[簡単な概要]

[018]本発明の第1の態様は、カチオン重合を行う環式脂肪族エポキシ成分をさらに含むカチオン硬化性構成要素と、フリーラジカル重合を行う少なくとも1種のフリーラ

ジカル硬化性構成要素と、カチオン光開始剤と、フリーラジカル光開始剤と、を含み、400nmにピークスペクトル出力を有する放射線を放出するUV/VIS光学素子および少なくとも10秒間で少なくとも2mW/cm²の液状UV/VIS線硬化性組成物表面への照射量で液状UV/VIS線硬化性組成物を露光した後、環式脂肪族エポキシ成分が約70秒以下のT₉₅値と少なくとも約20%のプラトー転化率とを達成する、付加造形用液状UV/VIS線硬化性組成物である。

【0021】

[019]本発明の第1の態様は、カチオン重合を行うカチオン硬化性構成要素であって、環式脂肪族エポキシ成分とオキセタン成分とをさらに含むカチオン硬化性構成要素と、フリーラジカル重合を行うフリーラジカル硬化性構成要素と、カチオン光開始剤とビニルエーテル希釈剤モノマーとフリーラジカル光開始剤とをさらに含む光開始パッケージと、を含み、400nmにピークスペクトル出力を有する放射線を放出するUV/VIS光学素子でかつ10秒間にわたる2mW/cm²の液状UV/VIS線硬化性組成物表面への照射量で液状UV/VIS線硬化性組成物を露光した時、環式脂肪族エポキシ成分が、次の性質、すなわち、(i)約70秒以下、より好ましくは約55秒以下、より好ましくは約53秒以下、より好ましくは約50秒以下のT₉₅値と、(ii)少なくとも約20%、より好ましくは少なくとも約30%、より好ましくは少なくとも約36%、より好ましくは少なくとも約43%のプラトー転化率と、を達成し、かつオキセタン成分が、次の性質、すなわち、(i)約50秒以下、より好ましくは約42秒未満、より好ましくは約34秒未満、より好ましくは約23秒未満のT₉₅値と、(ii)少なくとも約29%、より好ましくは少なくとも約34%、より好ましくは少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約59%のプラトー転化率と、を達成する、付加造形用液状UV/VIS線硬化性組成物である。

10

20

【0022】

[020]本発明の第2の態様は、(a)カチオン重合性成分と、(b)ヨードニウム塩カチオン光開始剤と、(c)成分(b)を光増感するための光増感剤と、(d)成分(b)を還元するための還元剤と、(e)フリーラジカル重合性成分と、任意選択的に(f)フリーラジカル光開始剤と、を含み、20mJ/cm²の線量を与えるかつピークスペクトル強度で約375nm~約500nm、より好ましくは約380nm~約450nm、より好ましくは約390nm~約425nm、より好ましくは約395nm~約410nmの放射線を放出するUV/VIS光学素子により硬化可能である、付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

30

【0023】

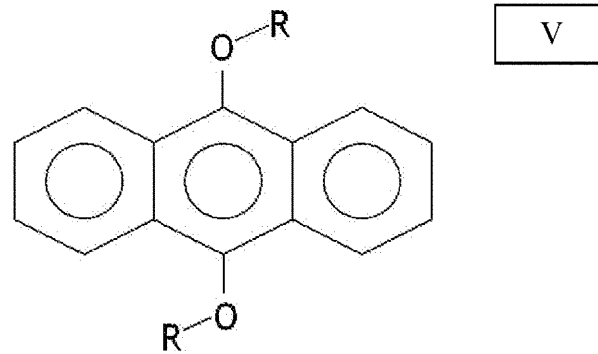
[021]本発明の第2の態様は、カチオン重合性成分と、ヨードニウム塩カチオン光開始剤と、ヨードニウム塩カチオン光開始剤を光増感するための光増感剤と、ヨードニウム塩カチオン光開始剤を還元するための第1の還元剤と、フリーラジカル重合性成分と、任意選択的にフリーラジカル光開始剤と、ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する、ヨードニウム塩カチオン光開始剤を還元するための第2の還元剤と、を含み、20mJ/cm²の線量を与えるかつピークスペクトル強度で約375nm~約500nm、より好ましくは約380nm~約450nm、より好ましくは約390nm~約425nm、より好ましくは約395nm~約410nmの放射線を放出するUV/VIS光学素子により硬化可能である、付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

40

【0024】

[022]本発明の第3の態様は、環式脂肪族エポキシドとオキセタンとをさらに含む約30wt.%~約80wt.%の少なくとも1種のカチオン重合性成分と、400nmで0.01未満の吸光度を有する約1wt.%~約8wt.%のスルホニウム塩カチオン光開始剤と、以下の式(V)：

【化 1】



10

(式中、RはC₁～C₂₀脂肪族鎖を含有する)

で示される約0.5wt.%～約3wt.%の化合物と、フリーラジカル重合性成分と、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドフリーラジカル光開始剤と、を含み、20mJ/cm²の線量を与えるかつピークスペクトル強度で約375nm～約500nm、より好ましくは約380nm～約450nm、より好ましくは約390nm～約425nmの放射線を放出するUV/vis光学素子により硬化可能である、付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

20

【0025】

[023]本発明の第4の態様は、UV/vis光学素子を利用する付加造形システムにより三次元物品を形成する方法であって、(1)本発明の第1、第2、または第3の態様のいずれかの付加造形用液状放射線硬化性組成物を提供する工程と、(2)液状放射線硬化性樹脂の第1の液状層を設ける工程と、(3)UV/vis光学構成を用いて第1の液状層を化学線で像様に露光して像形成断面体を形成することにより第1の硬化層を形成する工程と、(4)第1の硬化層に接触した状態で液状放射線硬化性樹脂の新しい層を形成する工程と、(5)前記新しい層を化学線で像様に露光して追加の像形成断面体を形成する工程と、(6)三次元物品を構築するために工程(4)および(5)を十分な回数繰り返す工程と、を含み、UV/vis光学素子がピークスペクトル強度で約375nm～約500nm、より好ましくは約380nm～約450nm、より好ましくは約395nm～約410nmの放射線を放出する、方法である。

30

【0026】

[024]本発明の第5の態様は、本発明の第1、第2、または第3の態様のいずれかの液状放射線硬化性組成物を用いて本発明の第4の態様に係るプロセスにより形成される三次元部品である。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、365nmのピークスペクトル強度で動作する付加造形機に好適であるように設計された市販の付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物Plastcure ABS 3650の環式脂肪族エポキシドのRT-FTIR(365nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

40

【図2】図2は、Plastcure ABS 3650のオキセタンのRT-FTIR(365nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図3】図3は、400nmの波長に有用であるとされる光開始剤を使用する光開始パッケージを利用して付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物の環式脂肪族エポキシドのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図4】図4は、400nmの波長に有用であるとされる光開始剤を使用する光開始パッケージを利用して付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物のオキセタンのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

50

【図5】図5は、365nmのピークスペクトル強度で動作する付加造形機に好適であるように設計された光開始パッケージを利用して付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物の環式脂肪族エポキシドのRT-FTIR(365nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図6】図6は、365nmのピークスペクトル強度で動作する付加造形機に好適であるように設計された光開始パッケージを利用して付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物のオキセタンのRT-FTIR(365nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図7】図7は、本発明に係る付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物の環式脂肪族エポキシドのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図8】図8は、本発明に係る付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物のオキセタンのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図9】図9は、本発明に係る付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物の環式脂肪族エポキシドのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図10】図10は、本発明に係る付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物のオキセタンのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図11】図11は、本発明に係る付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物の環式脂肪族エポキシドのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図12】図12は、本発明に係る付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物のオキセタンのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図13】図13は、本発明に係る付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物の環式脂肪族エポキシドのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【図14】図14は、本発明に係る付加造形用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物のオキセタンのRT-FTIR(400nm硬化条件下)転化率を示すプロットである。

【0028】

[詳細な説明]

[033]本文書全体を通じて、「UV/vi s」は、375ナノメートル(nm)~500ナノメートル(nm)の電磁スペクトル領域として定義される。

【0029】

[034]したがって、本文書全体を通じて、「UV/vi s光学素子」は、375nm~500nmのピークスペクトル強度で動作する化学線の発生および方向付け/表示を行う任意の電気システム、機械システム、または電気機械システムとして定義される。限定されるものではないがUV/vi s光学素子の具体例としては、レーザー、LED、DLPディスプレイシステムに結合された1つ以上のLED、LCDディスプレイシステムに結合された1つ以上のLED、DLPディスプレイシステムに結合されたレーザー、およびLCDディスプレイシステムに結合されたレーザーが挙げられる。

【0030】

[035]本発明の第1の実施形態は、

カチオン重合を行うカチオン硬化性構成要素であって、環式脂肪族エポキシ成分とオキセタン成分とをさらに含むカチオン硬化性構成要素と、

フリーラジカル重合を行うフリーラジカル硬化性構成要素と、

以下のもの、すなわち、

カチオン光開始剤と、

ビニルエーテル希釈剤モノマーと、

フリーラジカル光開始剤と、

をさらに含む光開始パッケージと、

10

20

30

40

50

を含み、

400nmにピークスペクトル出力を有する放射線を放出するUV/VIS光学素子でかつ10秒間にわたる2mW/cm²の液状UV/VIS線硬化性組成物表面への照射量で液状UV/VIS線硬化性組成物を露光した時、

環式脂肪族エポキシ成分が、以下の性質、すなわち、

i. 約70秒以下、より好ましくは約55秒以下、より好ましくは約53秒以下、より好ましくは約50秒以下のT₉₅値と、

ii. 少なくとも約20%、より好ましくは少なくとも約30%、より好ましくは少なくとも約36%、より好ましくは少なくとも約43%のプラト-転化率と、

を達成し、かつ

オキセタン成分が、以下の性質、すなわち、

i. 約50秒以下、より好ましくは約42秒未満、より好ましくは約34秒未満、より好ましくは約23秒未満のT₉₅値と、

ii. 少なくとも約29%、より好ましくは少なくとも約34%、より好ましくは少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約59%のプラト-転化率と、

を達成する、

付加造形用液状UV/VIS線硬化性組成物である。

【0031】

[カチオン硬化性構成要素]

[036]一実施形態によれば、本発明の付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、カチオンによりまたは酸発生剤の存在下で開始される重合を行う成分である少なくとも1種のカチオン重合性成分を含む。カチオン重合性成分は、モノマー、オリゴマー、および/またはポリマーでありうるとともに、脂肪族部分、芳香族部分、環式脂肪族部分、アリアル脂肪族部分、ヘテロ環式部分、およびそれらの任意の組合せを含有しうる。好ましくは、カチオン重合性成分は、少なくとも1種の環式脂肪族化合物を含む。好適な環状エーテル化合物は、側基としてまたは脂環式もしくはヘテロ環式の環系の一部を形成する基として環状エーテル基を含みうる。

【0032】

[037]カチオン重合性成分は、環状エーテル化合物、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、環状ラクトン化合物、およびそれらの任意の組合せからなる群から選択される。

【0033】

[038]好適なカチオン重合性成分としては、エポキシ化合物やオキセタンなどの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、およびスピロオルトエステル化合物が挙げられる。カチオン重合性成分の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキ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-1,4-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンオキシド、リモネンジオキシド、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、

10

20

30

40

50

-メチル- -バレロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ビシクロヘキシル-3,3'-エポキシド、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-CBr₂-、-C(CBr₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CCl₃)₂-、または-CH(C₆H₅)-の結合を有するビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロジオクチルフタレート、エポキシヘキサヒドロ-ジ-2-エチルヘキシルフタレート、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、化合物へのアルキレンオキシドの付加により得られるフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、またはポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化ダイズ油、エポキシブチルステアリン酸、エポキシオクチルステアリン酸、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン、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-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(3-ヒドロキシプロピル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(4-ヒドロキシブチル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(5-ヒドロキシペンチル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、ビス((1-エチル(3-オキセタニル)メチル)エーテル、3-エチル-3-((2-エチルヘキシルオキシ)メチル)オキセタン、3-エチル-((トリエトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン、3-(メタ)-アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、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、イソプトキシメチル(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ィル(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-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、およびそれらの任意の組合せが挙げられる。

【0034】

[039]カチオン重合性成分は、任意選択的に、エポキシ官能基またはオキセタン官能基を有する dendrimer、リニア dendritic polymer、dendrigraft polymer、ハイパーブランチポリマー、スターブランチポリマー、ハイパーグラフトポリマーなどの dendritic polymer をはじめとする多官能性材料をも含有しうる。Dendritic polymer は、1つのタイプの重合性官能基または異なるタイプの重合性官能基、たとえば、エポキシ官能基およびオキセタン官能基を含有しうる。

【0035】

[040]実施形態では、本発明の組成物は、脂肪族アルコール、脂肪族ポリオール、ポリエステルポリオール、またはポリエーテルポリオールの1種以上のモノまたはポリグリシジルエーテルをも含む。好ましい成分の例としては、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、約200~約10,000の分子量のポリオキシエチレンおよびポリオキシ

プロピレンのグリコールおよびトリオールグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールまたはポリ(オキシエチレン-オキシブチレン)ランダムコポリマーもしくはブロックコポリマーのグリシジルエーテルが挙げられる。具体的な実施形態では、カチオン重合性成分は、分子中にシクロヘキサン環がない多官能性グリシジルエーテルを含む。他の具体的な実施形態では、カチオン重合性成分はネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを含む。他の具体的な実施形態では、カチオン重合性成分は1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルを含む。

【0036】

[041]市販の好ましい多官能性グリシジルエーテルの例は、エリシス(Erissy)(商標)GE22(エリシス(商標)製品はエメラルド・パフォーマンス・マテリアルズ(Emerald Performance Materials)(商標)から入手可能である)、ヘロキシ(Helox)(商標)48、ヘロキシ(商標)67、ヘロキシ(商標)68、ヘロキシ(商標)107(ヘロキシ(商標)変性剤はモメンティブ・スペシャルティ・ケミカルズ(Momentive Specialty Chemicals)から入手可能である)、およびグリロニット(Grilonit)(登録商標)F713である。市販の好ましい単官能性グリシジルエーテルの例は、ヘロキシ(商標)71、ヘロキシ(商標)505、ヘロキシ(商標)7、ヘロキシ(商標)8、およびヘロキシ(商標)61である。

10

【0037】

[042]実施形態では、エポキシドは、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(ダイセル化学(Daicel Chemical)からセロキサイド(CELLOXIDE)(商標)202IPとしてまたはダウ・ケミカル(Dow Chemical)からサイラキュア(CYRACURE)(商標)UVR-6105として入手可能である)、水素化ビスフェノールAエピクロロヒドリン系エポキシ樹脂(モメンティブ(Momentive)からエボン(EPON)(商標)1510として入手可能である)、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル(モメンティブからヘロキシ(商標)107として入手可能である)、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル(モメンティブからエボン(商標)825として入手可能である)ジシクロヘキシルジエポキシドとナノシリカとの混合物(ナノボックス(NANOPOX)(商標)として入手可能である)、およびそれらの任意の組合せである。

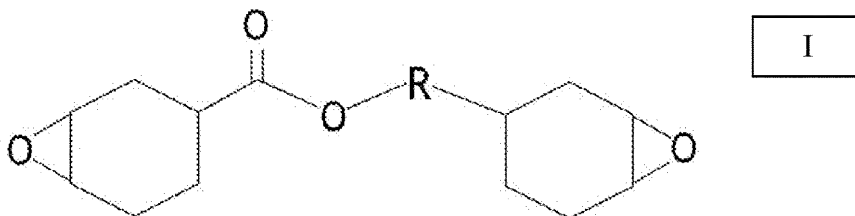
20

30

【0038】

[043]具体的な実施形態では、カチオン重合性成分は、環式脂肪族エポキシ、たとえば、以下の式I:

【化2】



40

(式中、Rは、炭素原子、エステル含有 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族鎖、または $C_1 \sim C_{10}$ アルキル鎖である)

で示される2個または2個超のエポキシ基を有する環式脂肪族エポキシを含む。

【0039】

[044]他の具体的な実施形態では、カチオン重合性成分は、2個(二官能性)または2個超(多官能性)のエポキシ基を有する芳香族または脂肪族のグリシジルエーテル基を有するエポキシを含む。

50

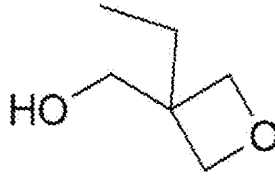
【 0 0 4 0 】

[045]上述したカチオン重合性化合物は、単独でまたはそれらの2種以上の組合せで使用可能である。本発明の実施形態では、カチオン重合性成分は、少なくとも2種の異なるエポキシ成分をさらに含む。

【 0 0 4 1 】

[046]本発明の他の実施形態では、カチオン重合性成分はオキセタン成分をも含む。具体的な実施形態では、カチオン重合性成分は、オキセタン、たとえば、1個、2個、または2個超のオキセタン基を含有するオキセタンを含む。他の実施形態では、利用されるオキセタンは単官能性であり、追加的にヒドロキシル基を有する。実施形態によれば、オキセタンは、以下の構造：

【化3】



を有する。

【 0 0 4 2 】

[047]組成物で利用する場合、オキセタン成分は樹脂組成物の約5～約50wt%の好適量で存在する。他の実施形態では、オキセタン成分は樹脂組成物の約10～約25wt%の量で存在し、さらに他の実施形態では、オキセタン成分は樹脂組成物の20～約30wt%の量で存在する。

【 0 0 4 3 】

[048]したがって、付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、好適量、たとえば、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約10～約80重量%、さらなる実施形態では樹脂組成物の約20～約70wt%、さらなる実施形態では樹脂組成物の約25～約65wt%、さらなる好ましい実施形態では樹脂組成物の約30～約80wt%、より好ましくは約50～約85wt%の量のカチオン重合性成分を含みうる。

【 0 0 4 4 】

[フリーラジカル重合性化合物]

[049]本発明の実施形態によれば、本発明の付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、少なくとも1種のフリーラジカル重合性成分、すなわち、フリーラジカルにより開始される重合を行う成分を含む。フリーラジカル重合性成分は、モノマー、オリゴマー、および/またはポリマーであり、単官能性または多官能性の材料であり、すなわち、フリーラジカル開始により重合可能な1、2、3、4、5、6、7、8、9、10...20...30...40...50...100個、またはそれ以上の官能基を有し、脂肪族、芳香族、環式脂肪族、アリアル脂肪族、ヘテロ環式の部分またはそれらの任意の組合せを含有しうる。多官能性材料の例としては、 dendrimer、リニア dendritic polymer、 dendritic graft polymer、ハイパーブランチポリマー、スターブランチポリマー、ハイパーグラフトポリマーなどの dendritic polymer が挙げられる。たとえば、米国特許出願公開第2009/0093564A1号明細書を参照されたい。 dendritic polymer は、1つのタイプの重合性官能基または異なるタイプの重合性官能基、たとえば、アクリレート官能基およびメタクリレート官能基を含有しうる。

【 0 0 4 5 】

[050]フリーラジカル重合性成分の例としては、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(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(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリル酸、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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(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、イソデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(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、イソステアリル(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、プトキシエチル(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、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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートおよびポリプロピレングリコール、モノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ベータ-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸(メタ)アクリレート、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、ブチルカルバミルエチル(メタ)アクリレート、*n*-イソプロピル(メタ)アクリルアミドフッ素化(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレートなどのアクリレートおよびメタクリレートが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0046】

[051]多官能性フリーラジカル重合性成分の例としては、(メタ)アクリロイル基を有するもの、たとえば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジメタノールジ(メタ)アクリレート、[2-[1,1-ジメチル-2-[(1-オキソアリル)オキシ]エチル]-5-エチル-1,3-ジオキサン-5-イル]メチルアクリレート、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(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、ポリ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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブタンジオールジ(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、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、リン酸モノおよびジ(メタ)アクリレート、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(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、ジペンタエリトリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチルジ(メタ)アクリレート、および以上のモノマーのいずれかのアルコキシ化物(たとえば、エトキシ化物および/またはプロポキシ化物)、さらにはビスフェノールAへのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの付加物であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水素化ビスフェノールAへのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの付加物であるジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルへの(メタ)アクリレート付加物であるエポ

キシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキル化ビスフェノールAのジアクリレート、およびトリエチレングリコールジビニルエーテル、ならびにヒドロキシエチルアクリレートの付加物が挙げられる。

【0047】

[052]実施形態によれば、ラジカル重合性成分は多官能性(メタ)アクリレートである。多官能性(メタ)アクリレートは、すべてのメタクリロイル基、すべてのアクリロイル基、またはメタクリロイル基とアクリロイル基との任意の組合せを含みうる。実施形態では、フリーラジカル重合性成分は、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールAまたはビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジメタノールジ(メタ)アクリレート、[2-[1,1-ジメチル-2-[(1-オキソアリル)オキシ]エチル]-5-エチル-1,3-ジオキサン-5-イル]メチルアクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、およびプロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ならびにそれらの任意の組合せからなる群から選択される。

10

【0048】

[053]実施形態では、多官能性(メタ)アクリレートは2個超の官能基を有する。他の実施形態によれば、多官能性(メタ)アクリレートは3個超の官能基を有する。さらに他の実施形態では、多官能性(メタ)アクリレートは4個超の官能基を有する。他の好ましい実施形態では、ラジカル重合性成分は排他的に単一の多官能性(メタ)アクリレート成分からなる。さらなる実施形態では、排他的ラジカル重合性成分は四官能性であり、さらなる実施形態では、排他的ラジカル重合性成分は五官能性であり、さらなる実施形態では、排他的ラジカル重合性成分は六官能性である。

20

【0049】

[054]他の実施形態では、フリーラジカル重合性成分は芳香族(メタ)アクリレートであるを含有する。芳香族アクリレートは、限定されるものではないがたとえばビスフェノールA、ビスフェノールS、またはビスフェノールFから誘導される。ある特定の実施形態では、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、ジシクロペンタジエンジメタノールジアクリレート、[2-[1,1-ジメチル-2-[(1-オキソアリル)オキシ]エチル]-5-エチル-1,3-ジオキサン-5-イル]メチルアクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、およびプロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、ならびにそれらの任意の組合せからなる群から選択される芳香族物質。実施形態では、芳香族(メタ)アクリレートは二官能性である。

30

【0050】

[055]具体的な実施形態では、本発明の付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、および/またはプロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートの1つ以上、より具体的にはビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート、ジシクロペンタジエンジメタノールジアクリレート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、および/またはプロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレートの1つ以上を含む。

40

【0051】

[056]上述したラジカル重合性化合物は、単独でまたはそれらの2種以上の組合せで使用可能である。付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、任意の好適量、たとえば、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約50wt%まで、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約2~約40wt%、他の実施形態では約5~約30wt%、さらなる実施形態では樹脂組

50

成物の約10～約20wt%、そのほかのさらなる好ましい実施形態では約8～約50wt%、より好ましくは樹脂組成物の約15～約25wt%の量のフリーラジカル重合性成分を含みうる。

【0052】

[カチオン光開始剤]

[057]一実施形態によれば、液状放射線硬化性樹脂組成物はカチオン光開始剤を含む。カチオン光開始剤は、光照射時にカチオン開環重合を開始する。

【0053】

[058]実施形態では、任意の好適なヨードニウム系カチオン光開始剤、たとえば、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールヨードニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、およびそれらの任意の組合せからなる群から選択されるカチオンを有するものを使用可能である。

10

【0054】

[059]他の実施形態では、カチオン光開始剤のカチオンは、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン系化合物、芳香族ホスホニウム塩、アシルスルホニウム塩、およびそれらの任意の組合せからなる群から選択される。他の実施形態では、カチオンは、ポリマースルホニウム塩、たとえば、米国特許第5380923号明細書または米国特許第5047568号明細書に記載のもの、または他の芳香族ヘテロ原子含有カチオンおよびナフチル-スルホニウム塩、たとえば、米国特許第7611817号明細書、米国特許第7230122号明細書、米国特許出願公開第2011/0039205号明細書、米国特許出願公開第2009/0182172号明細書、米国特許第7678528号明細書、欧州特許第2308865号明細書、国際公開第2010046240号パンフレット、または欧州特許第2218715号明細書に記載のものである。他の実施形態では、カチオン光開始剤は、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、およびメタロセン系化合物、およびそれらの任意の組合せからなる群から選択される。オニウム塩、たとえば、ヨードニウム塩およびスルホニウム塩ならびにフェロセニウム塩は、一般により熱安定性であるという利点を有する。

20

【0055】

[060]特定の実施形態では、カチオン光開始剤は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3-3,5(\text{CF}_3)_2]_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4^-$ 、 $\text{B}[\text{C}_6\text{F}_4-4(\text{CF}_3)]_4^-$ 、 $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{NH}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 、テトラキス(3,5-ジフルオロ-4-アルキルオキシフェニル)ボレート、テトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アルキルオキシフェニル)ボレート、ペルフルオロアルキルスルホネート、トリス[(ペルフルオロアルキル)スルホニル]メチド、ビス[(ペルフルオロアルキル)スルホニル]イミド、ペルフルオロアルキルホスフェート、トリス(ペルフルオロアルキル)トリフルオロホスフェート、ビス(ペルフルオロアルキル)テトラフルオロホスフェート、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、および $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Br}_6)^-$ 、 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$ 、および他のハロゲン化カルボランアニオンからなる群から選択されるアニオンを有する。

30

40

【0056】

[061]他のオニウム塩開始剤および/またはメタロセン塩についての概説は、“UV Curing, Science and Technology”、(S.P. Pappas編、テクノロジー・マーケティング・コーポレーション(Technology Marketing Corp.)、米国コネティカット州スタンフォード、ウェストオーバーロード642(642 Westover Road, Stamford, Conn., U.S.A.))“Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints”、第3巻(P.K.T. Oldring編)、またはJ.P. Fouassier、J. Lavellee著、“Photoinitiators for polyme

50

r synthesis" Wiley 2012 ISBN978-3-527-33210-6に見いだしうる。

【0057】

[062]実施形態では、カチオン光開始剤は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $[B(CF_3)_4]^-$ 、テトラキス(3,5-ジフルオロ-4-メトキシフェニル)ボレート、ペルフルオロアルキルスルホネート、ペルフルオロアルキルホスフェート、トリス[(ペルフルオロアルキル)スルホニル]メチド、および $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$ からなる群から選択される少なくともアニオンと共に、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、およびメタロセン系化合物からなる群から選択されるカチオンを有する。

10

【0058】

[063]他の実施形態に好適なカチオン光開始剤の例としては、4-[4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-[4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムテトラキス(3,5-ジフルオロ-4-メチルオキシフェニル)ボレート、4-[4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムテトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルオキシフェニル)ボレート、トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(BASF製のイルガキュア(Irgacure)(登録商標)PAG290)、トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウムトリス[(トリフルオロメチル)スルホニル]メチド(BASF製のイルガキュア(登録商標)GSID26-1)、トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート(BASF製のイルガキュア(登録商標)270)、およびサンアプロ株式会社(San-Apro Ltd.)から入手可能なHS-1が挙げられる。

20

【0059】

[064]好ましい実施形態では、カチオン光開始剤成分は、単独または混合物のいずれかで、ビス[4-ジフェニルスルホニウムフェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(チーテック(Chitec)からチバキュア(Chivacure)1176として入手可能である)、トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(BASF製のイルガキュア(登録商標)PAG290)、トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウムトリス[(トリフルオロメチル)スルホニル]メチド(BASF製のイルガキュア(登録商標)GSID26-1)、およびトリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート(BASF製のイルガキュア(登録商標)270)、[4-(1-メチルエチル)フェニル](4-メチルフェニル)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(ロディア(Rhodia)からロードシル(Rhodorsil)2074として入手可能である)、4-[4-(2-クロロベンゾイル)フェニルチオ]フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(アデカ(Adeka)からSP-172として)、アデカ製のSP-300、および $(PF_6^-)_m(C_nF_{2n+1})_m^-$ (式中、mは1~5の整数であり、かつnは1~4の整数である)のアニオンを有する芳香族スルホニウム塩(サンアプロ株式会社から1価スルホニウム塩のCPI-200KまたはCPI-200Sとして入手可能、サンアプロ株式会社から入手可能なTK-1、またはサンアプロ株式会社から入手可能なHS-1)を含む。

30

40

【0060】

[065]本発明の実施形態では、付加造形用液状放射線硬化性樹脂は芳香族トリアリール

50

スルホニウム塩カチオン光開始剤を含む。付加造形用途における芳香族トリアリールスルホニウム塩の使用は公知である。テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートをはじめとするテトラアリールホウ酸アニオンを有する芳香族トリアリールスルホニウム塩およびステオリソグラフィ用途におけるこうした化合物の使用について考察されている D S M I P A s s e t s , B . V . に付与された米国特許出願公開第 2 0 1 2 0 2 5 1 8 4 1 号明細書、旭電気工業（A s a h i D e n k i K o g y o ）に付与された米国特許第 6 , 3 6 8 , 7 6 9 号明細書を参照されたい。トリアリールスルホニウム塩は、たとえば、J P h o t o p o l y m e r S c i e n c e & T e c h (2 0 0 0) , 1 3 (1) , 1 1 7 - 1 1 8 、および J P o l y S c i e n c e , P a r t A (2 0 0 8) , 4 6 (1 1) , 3 8 2 0 - 2 9 に開示されている。トリアリールスルホニウムは、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- などの錯体金属ハロゲン化物アニオンを有する $Ar_3S^+MX_n^-$ 塩は、J P o l y m e r S c i , P a r t A (1 9 9 6) , 3 4 (1 6) , 3 2 3 1 - 3 2 5 3 に開示されている。

10

【0061】

[066]トリアリールスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートカチオン光開始剤の例は、トリス（4 - （4 - アセチルフェニル）チオフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。トリス（4 - （4 - アセチルフェニル）チオフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートは、イルガキュア（登録商標）P A G - 2 9 0 として商業的に知られており、チバ（C i b a ） / B A S F から入手可能である。

20

【0062】

[067]他の実施形態では、カチオン光開始剤は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、メタンスルホネート、ブタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、または p - トルエンスルホネートにより表されるアニオンを有する芳香族トリアリールスルホニウム塩である。かかる光開始剤は、たとえば米国特許第 8 , 6 1 7 , 7 8 7 号明細書に記載されている。

【0063】

[068]他のカチオン光開始剤は、フルオロアルキル置換フルオロホスフェートのアニオンを有する芳香族トリアリールスルホニウムカチオン光開始剤である。フルオロアルキル置換フルオロリン酸アニオンを有する芳香族トリアリールスルホニウムカチオン光開始剤の市販品の例は、サンアプロ株式会社から入手可能な C P I 2 0 0 シリーズ（たとえば C P I - 2 0 0 K （登録商標）もしくは C P I - 2 1 0 S （登録商標））または 3 0 0 シリーズである。

30

【0064】

[069] U V / v i s 波長で光を吸収して光反応性種を発生させるのにとくに好適であるように設計された、いくつかの市販のカチオン光開始剤も存在する。U V / v i s 硬化用液状放射線硬化性組成物への 1 種以上のこうしたカチオン光開始剤の組込みは、光開始剤の「直接」励起を介して達成されよう。限定されるものではないが U V / v i s 直接励起カチオン光開始剤のいくつかの例としては、イルガキュア 2 6 1 、イルガキュア P A G 1 0 3 、およびイルガキュア P A G 1 2 1 （それぞれ B A S F から市販されている）、R - G e n （登録商標）2 6 2 （ 5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル）[（1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ） - （1 - メチルエチル）ベンゼン] - 鉄（I） - ヘキサフルオロアンチモネート（チーテック・テクノロジー・カンパニー（C h i t e c T e c h n o l o g y C o . ）から市販されている）ならびに C P I 4 0 0 シリーズ光開始剤（サンアプロ株式会社から入手可能である）が挙げられる。

40

【0065】

[070]しかしながら、驚くべきことに、以上に挙げた U V / v i s 直接励起カチオン光開始剤は、U V / v i s 光学素子を利用する付加造形プロセスで使用される組成物の十分

50

なハイブリッド硬化を達成するのに好適でないことを、出願人は見いだした。いかなる理論によっても拘束されることを望むものではないが、ポリマーネットワークのフリーラジカル部分はかなり高速に硬化するので、樹脂のフリーラジカル硬化部分は粘度およびポリマー構造を増強して、より遅く硬化するカチオン硬化種の分子移動性を有意に低減し、それにより全体的硬化スピードを許容できないほど低速度まで有意に低減すると推測される。この問題は、デュアル硬化型ハイブリッド樹脂に固有であり、現代のUV/vis光学素子に特有なより長い波長、より低いエネルギー、およびより低い強度で深刻化する。したがって、UV/vis波長に好適な付加造形用ハイブリッド硬化型放射線硬化性組成物の配合は、たとえば355nmレーザーベースのシステムによるUV硬化に好適なハイブリッド樹脂のカチオン光開始剤を単に変更するだけでは達成されないことを、出願人は発見した。したがって、好適なハイブリッド硬化を達成するためのかかる「直接励起」機構は、UV/vis光学素子を利用する現代の付加造形システムの処理の現実に対処するには不十分であることを、発明者らは発見した。

10

20

30

40

50

【0066】

[071]より正確には、驚くべきことに、UV/vis光学素子を利用する付加造形システムで十分な硬化を達成するためには1つ以上の代替機構の組合せが代わりに必要であることを、出願人は発見した。第1は「間接励起」機構による。第2はフリーラジカル促進カチオン重合機構による。第3はビニルエーテル重合機構による。以下でさらに考察されるように、本発明に従って作製される付加造形用液状放射線硬化性組成物は、UV/vis光学素子が組み込まれた付加造形プロセスで好適なハイブリッド硬化を達成するためにこれらの機構の1つ以上を相乗的に利用する。

【0067】

[072]液状放射線硬化性樹脂組成物は、任意の好適量、たとえば、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約15重量%まで、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約5重量%まで、さらなる実施形態では樹脂組成物の約2重量%~約10重量%、他の実施形態では樹脂組成物の約0.1重量%~約5重量%の量のカチオン光開始剤を含みうる。さらなる実施形態では、カチオン光開始剤の量は、全樹脂組成物の約0.2wt%~約4wt%、他の実施形態では約0.5wt%~約3wt%である。

【0068】

[フリーラジカル光開始剤]

[073]実施形態では、本発明の付加造形用液状放射線硬化性樹脂はフリーラジカル光開始剤を含む。実施形態によれば、液状放射線硬化性樹脂組成物は、カチオン開始官能基を有する少なくとも1種の光開始剤とフリーラジカル開始官能基を有する少なくとも1種光開始剤とを含有する光開始系を含む。そのほかに、光開始系は、同一分子上にフリーラジカル開始官能基およびカチオン開始官能基の両方を含有する光開始剤を含みうる。光開始剤は、光の作用によりまたは光の作用と増感色素の電子励起との相乗作用により化学変化してラジカル、酸、および塩基の少なくとも1つを生成する化合物である。

【0069】

[074]典型的には、フリーラジカル光開始剤は、「ノリッシュI型」として知られる開裂によりラジカルを生成するものと、「ノリッシュII型」として知られる水素引抜きによりラジカルを生成するものと、に分類される。ノリッシュII型光開始剤は、フリーラジカル源として機能する水素供与体を必要とする。開始は二分子反応に基づくので、ノリッシュII型光開始剤は、ラジカルの単分子生成に基づくノリッシュI型光開始剤よりも一般に遅い。一方、ノリッシュII型光開始剤は、近UV分光領域でより良好な光吸収性を有する。アルコール、アミン、チオールなどの水素供与体の存在下でベンゾフェノン、チオキサントン、ベンジル、キノンなどの芳香族ケトンを経分解すると、カルボニル化合物から生じるラジカル(ケチル型ラジカル)と水素供与体から誘導される他のラジカルとが生成される。ビニルモノマーの光重合は、通常、水素供与体から生じるラジカルにより開始される。ケチルラジカルは、通常、立体障害および不対電子の非局在化が原因でビニルモノマーに対して反応性でない。

【0070】

[075]付加造形用液状放射線硬化性樹脂をうまく配合するために、樹脂組成物中に存在する光開始剤の波長感度を精査して、硬化光を提供するように選択された放射線源により活性化されるかを決定する必要がある。

【0071】

[076]実施形態によれば、付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、少なくとも1種のフリーラジカル光開始剤、たとえば、ベンゾイルホスフィンオキシド、アリールケトン、ベンゾフェノン、ヒドロキシル化ケトン、1-ヒドロキシフェニルケトン、ケタール、メタロセン、およびそれらの任意の組合せからなる群から選択されるものを含む。

【0072】

[077]実施形態では、付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、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および2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニル, エトキシホスフィンオキシド、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シド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1, 2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、および4, 4'-ビス(N, N'-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、ジメトキシベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル(1-ヒドロキシイソプロピル)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、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、オリゴ-[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、カンホルキノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、ビス(5-2-4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタン、ならびにそれらの任意の組合せからなる群から選択される少なくとも1種のフリーラジカル光開始剤を含む。

【0073】

[078]300~475nmの波長範囲で発光する光源、とくに365nm、390nm、または395nmで発光する光源の場合、この領域で吸収する好適なフリーラジカル光開始剤の例としては、ベンゾイルホスフィンオキシド、たとえば、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(BASF製のルシリン(Lucirin)TPO)および2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニル, エトキシホスフィンオキシド(BASF製のルシリンTPO-L)、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シド(チバ製のイルガキュア819またはBAPO)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1(チバ製のイルガキュア907)、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン(チバ製のイルガキュア369)、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン(チバ製のイルガキュア379)、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド(チーテック製のチバキュアBMS)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(チーテック製のチバキュアEMK)、ならびに4, 4'-ビス(N, N'-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)などが挙げられる。それらの混合物も好適である。これらのアシルホスフィンオキシド光開始剤は、光照射時にホスフィンイラジカルの良好な非局在化を有するので好ましい。

【0074】

[079]本発明の実施形態によれば、フリーラジカル光開始剤はアシルホスフィンオキシド光開始剤である。アシルホスフィンオキシド光開始剤は、たとえば、米国特許第4, 3

10

20

30

40

50

24, 744号明細書、同第4, 737, 593号明細書、同第5, 942, 290号明細書、同第5, 534, 559号明細書、同第6, 020, 528号明細書、同第6, 486, 228号明細書、および同第6, 486, 226号明細書に開示されている。

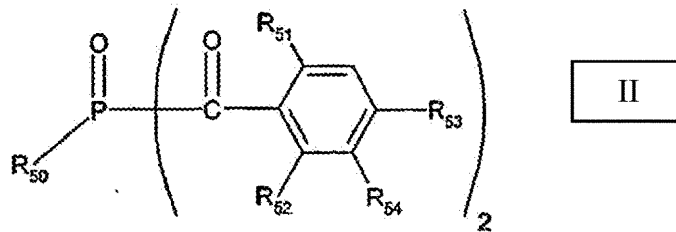
【0075】

[080]アシルホスフィンオキシド光開始剤は、ビスアシルホスフィンオキシド(BAPO)またはモノアシルホスフィンオキシド(MAPO)である。

【0076】

[081]ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、式II:

【化4】



10

で示される。

[082]上記式中、R₅₀は、C₁~C₁₂アルキル、シクロヘキシル、あるいは置換されていないまたは1~4個のハロゲンもしくはC₁~C₈アルキルにより置換されたフェニルであり、R₅₁およびR₅₂は、それぞれ互いに独立して、C₁~C₈アルキルまたはC₁~C₈アルコキシであり、R₅₃は、水素またはC₁~C₈アルキルであり、かつR₅₄は、水素またはメチルである。

20

【0077】

[083]たとえば、R₅₀は、C₂~C₁₀アルキル、シクロヘキシル、あるいは置換されていないまたは1~4個のC₁~C₄アルキル、Cl、もしくはBrにより置換されたフェニルである。他の実施形態では、R₅₀は、C₃~C₈アルキル、シクロヘキシル、あるいは置換されていないまたは2, 3, 4、もしくは2, 5位がC₁~C₄アルキルにより置換されたフェニルである。たとえば、R₅₀はC₄~C₁₂アルキルまたはシクロヘキシルであり、R₅₁およびR₅₂は、それぞれ互いに独立して、C₁~C₈アルキルまたはC₁~C₈アルコキシであり、かつR₅₃は水素またはC₁~C₈アルキルである。たとえば、R₅₁およびR₅₂はC₁~C₄アルキルまたはC₁~C₄アルコキシであり、かつR₅₃は水素またはC₁~C₄アルキルである。他の実施形態では、R₅₁およびR₅₂はメチルまたはメトキシであり、かつR₅₃は水素またはメチルである。たとえば、R₅₁、R₅₂、およびR₅₃はメチルである。他の実施形態では、R₅₁、R₅₂、およびR₅₃はメチルであり、かつR₅₄は水素である。他の実施形態では、R₅₀はC₃~C₈アルキルである。たとえば、R₅₁およびR₅₂はメトキシであり、R₅₃およびR₅₄は水素であり、かつR₅₀はイソオクチルである。たとえば、R₅₀はイソブチルである。たとえば、R₅₀はフェニルである。本発明のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、たとえば、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シド(CAS# 162881-26-7)またはビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-(2, 4-ビス-ペンチルオキシフェニル)ホスフィンオキシドである。

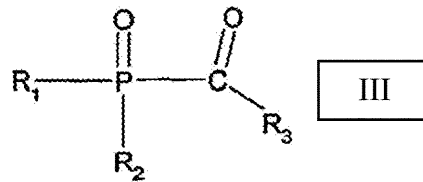
30

40

【0078】

[084]モノアシルホスフィンオキシド光開始剤は、式III:

【化5】



で示される。上記式中、 R_1 および R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ベンジル、置換されていないまたはハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、および/もしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシにより1~4回置換されたフェニルであり、あるいはシクロヘキシルまたは $-COR_3$ 基であり、あるいは R_1 は $-OR_4$ であり、 R_3 は、置換されていないまたは $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ、および/もしくはハロゲンにより1~4回置換されたフェニルであり、かつ R_4 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、フェニル、またはベンジルである。たとえば、 R_1 は $-OR_4$ である。たとえば、 R_2 は、置換されていないまたはハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、および/もしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシにより1~4回置換されたフェニルである。たとえば、 R_3 は、置換されていないまたは $C_1 \sim C_8$ アルキルにより1~4回置換されたフェニルである。たとえば、本発明のモノアシルホスフィンオキシドは、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシドまたは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である。

10

20

【0079】

[085]付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、任意の好適量、たとえば、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約10wt%まで、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約0.1~約10wt%、さらなる実施形態では樹脂組成物の約1~約6wt%の量のフリーラジカル光開始剤を成分(d)として含む。

【0080】

[光開始パッケージ]

[086]ある特定の実施形態によれば、1種以上のカチオンおよび/またはフリーラジカル光開始剤が希釈剤モノマーと共に樹脂組成物に含まれる。カチオンおよびフリーラジカル光開始剤は本明細書で考察されたものであり、任意の好適な希釈剤が使用される。ある特定のカチオン光開始剤を分散させるための通常の液状希釈剤は(ポリ)プロピレングリコールまたは(ポリ)プロピレンカーボネートを含む。驚くべきことに、希釈剤モノマーまたは分散剤としてのビニルエーテルを少なくとも1種のカチオン光開始剤と組み合わせると本発明に従ってUV/vis光学条件下で硬化に付したときに改善された光重合有効性がもたらされることを、発明者らは発見した。

30

【0081】

[087]実施形態では、光開始パッケージの全重量を基準にして、カチオン光開始剤は、約8wt%~約50wt%、より好ましくは約30wt%~約45wt%の量で存在し、ビニルエーテル希釈剤モノマーは、約25wt%~約90wt%、より好ましくは約40wt%~約60wt%の量で存在し、かつフリーラジカル光開始剤は、約8wt%~約30wt%、より好ましくは約10wt%~約25wt%の量で存在し、ただし、カチオン光開始剤は、0.1:1~1:1の比でビニルエーテル希釈剤モノマーと共に溶液に少なくとも部分的に溶解される。

40

【0082】

[088]特許請求された本発明の第2の態様は、

- (a) カチオン重合性成分と、
- (b) ヨードニウム塩カチオン光開始剤と、
- (c) 成分(b)を光増感するための光増感剤と、
- (d) 成分(b)を還元するための第1の還元剤と、

50

(e) フリーラジカル重合性成分と、
 (f) 任意選択的にフリーラジカル光開始剤と、
 (g) ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する、成分(b)を還元するための第2の還元剤と、
 を含み、

20 mJ / cm² の線量を与えるかつピークスペクトル強度で約 375 nm ~ 約 500 nm、より好ましくは約 380 nm ~ 約 450 nm、より好ましくは約 390 nm ~ 約 425 nm、より好ましくは約 395 nm ~ 約 410 nm の放射線を放出する UV / vis 光学素子により硬化可能である、
 付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

【0083】

[089]本発明の第1の態様に係るカチオン重合性成分、フリーラジカル重合性成分、およびフリーラジカル光開始剤は、特許請求された本発明の第2の態様に使用するのに同様に好適である。さらに、特許請求された本発明の第1の態様に係る以上のヨードニウム塩カチオン光開始剤の説明もまた、特許請求された本発明の第2の態様に使用するのに同様に好適である。好ましい実施形態では、ヨードニウム塩カチオン光開始剤はジフェニルヨードニウム塩である。いくつかの好適なジフェニルヨードニウム塩光開始剤は、たとえば、(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、[4-(1-メチルエチル)フェニル](4-メチルフェニル)-, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(1-)(ビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)、および(ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート)である。

【0084】

[光増感剤]

[090]いくつかの実施形態では、液状放射線硬化性樹脂を硬化させるために使用される光の波長に依存して、液状放射線硬化性樹脂組成物は光増感剤を含むことが望ましい。「光増感剤」という用語は、光開始重合の速度の増加または重合が起こる波長のシフトのいずれかを行う任意の物質を意味するものとして用いられる。教科書(G. Odian著、重合の原理(Principles of Polymerization)、第3版、1991年、p. 222)を参照されたい。後者の定義で動作する、かつ他の形で特定の波長の光を吸収しない光開始剤と併用される物質は、その関連する光開始剤と共に「間接励起」機構により動作すると言われる。出願人は、UV / vis 光学素子による硬化に好適な本発明の組成物を配合するためにこの機構を利用した。

【0085】

[091]ヘテロ環式および縮合環式芳香族炭化水素、有機染料、ならびに芳香族ケトンをはじめとするさまざまな化合物を光増感剤として使用可能である。光増感剤の例としては、メタノン、キサントン、ピレンメタノール、アントラセン、ピレン、ペリレン、キノン、キサントン、チオキサントン、ベンゾイルエステル、ベンゾフェノン、およびそれらの任意の組合せからなる群から選択されるものが挙げられる。光増感剤の特定例としては、[4-[(4-メチルフェニル)チオ]フェニル]フェニルメタノン、イソプロピル-9H-チオキサテン-9-オン、1-ピレンメタノール、9-(ヒドロキシメチル)アントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブチルオキシアントラセン、9-アントラセンメタノールアセテート、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-メチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-tert-ブチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、および2-メチル-9,10-ジエトキシアントラセン、アントラセン、アントラキノン、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、2-アミルアントラキノン、チオキサントンおよびキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、1

10

20

30

40

50

- クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、メチルベンゾイルホルメート (B A S F 製のダロキュア (D a r o c u r) M B F)、メチル - 2 - ベンゾイルベンゾエート (チーテック製のチバキュア O M B)、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルスルフィド (チーテック製のチバキュア B M S)、4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (チーテック製のチバキュア E M K)、およびそれらの任意の組合せからなる群から選択されるものが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

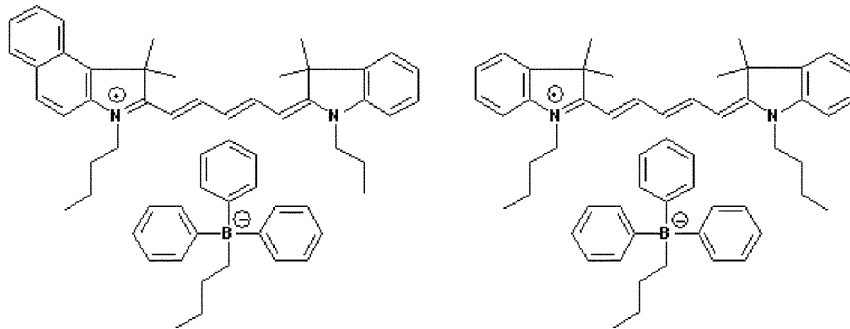
[092] 新規な混合物はまた、UV光源のより良好な利用を達成するために異なる波長の輝線放射線に対して異なる感度を有する種々の光開始剤を含有しうる。輝線放射線に対して異なる感度を有する公知の光開始剤の使用は、付加造形技術分野で周知であり、たとえば 351 nm、355 nm、365 nm、385 nm、および 405 nm の放射線源に従って選択しうる。これとの関連では、使用される輝線で等しい光吸収を生じるように種々の光開始剤を選択し、そうなるような濃度で利用することが有利である。

10

【 0 0 8 7 】

[093] 実施形態では、光増感剤は、フルオロン、たとえば、5,7-ジヨード-3-ブトキシ-6-フルオロン、5,7-ジヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン、9-シアノ-5,7-ジヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロンであり、または光増感剤は、

【 化 6 】



20

およびそれらの任意の組合せである。

30

【 0 0 8 8 】

[094] 光増感剤を利用する場合、より短い波長で吸収する他の光開始剤を使用可能である。かかる光開始剤の例としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノンおよびジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、および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、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、および4-イソプロピルフェニル(1-ヒドロキシイソプロピル)ケトンなどの1-ヒドロキシフェニルケトン類、ベンジルジメチルケタール、およびオリゴ-[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン] (ランベルティ (L a m b e r t i) 製のエスカキュア (E s a c u r e) K I P 1 5 0) が挙げられる。

40

【 0 0 8 9 】

[095] いくつかのカチオン光開始剤が好ましい化学線波長で低い吸収を有することは注目に値しうる。たとえば、実施形態では、約 400 nm にピーク強度を有する UV / 光学素子が対象の付加造形用途で利用される。たとえば、ロディア・シリコーズ (R h o d i a S i l i c o n e s) から入手可能なロードシル 2074、イルガキュア 250 ヨードニウム、チバから入手可能な (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 (1 -)、GE シリコーズ (G E S i l i c o n e s) から入手可能な UV 9380 c などのヨードニウム塩は、好ましい波長で十分な直接吸収を有するので、過剰濃度を必要とするかまたは増感剤を必要とする。した

50

がって、化学線エネルギーを吸収してそのエネルギーを効率的にヨードニウム開始剤に移動するために、チオキサントンやミヒラーケトンなどの三重項増感剤を使用することがある。しかしながら、いくつかのチオキサントンおよびミヒラーケトンは、橙色または赤色を生じたり、安全性が懸念されたりする傾向があるうえに、430nmまで有意な化学線吸収を有するが約400nmの硬化光波長で光反応を増感するのにそれほど有効ではない。

【0090】

[096]しかしながら、実施形態では、クロロプロピルチオキサントン(CPTX)は、とくにステレオリソグラフィに使用するためのヨードニウム開始剤に好適な増感剤である。なぜなら、500nm超で有意な光吸収を有しておらず、より少ない着色を有する物品を形成するからである。

10

【0091】

[097]配合に使用される増感剤の濃度を低減し、組成物の最終物理的性質に関して比較的高濃度の増感剤から生じるおそれのある悪影響を防止するために、400nmで高い吸光係数を有する増感剤を使用することが好ましい。たとえば、ベンゾフェノンはいくつかの場合には三重項増感剤として作用しうが、たとえば、約355nmで動作する周波数三通倍YAGレーザー(コヒーレント(Coherent)AVIAモデル#355-1800)のレーザー波長では、吸光係数は108リットル/モル・cm程度である。一方、約400nmの同一レーザー波長で同一レーザーを使用したときのCPTXは、ベンゾフェノンのほぼX倍すなわち2585リットル/モル・cmの吸光係数を有する。このことから、CPTXは、等価な光吸収作用を提供するために配合物で1/Xの濃度を必要とすることが示唆される。したがって、増感剤は、380nm超の硬化光波長で300リットル/モル・cm以上、たとえば1000リットル/モル・cm超、好ましくは2000リットル/モル・cm超の吸光係数を有することが好ましい。ただし、そうすることが必要なわけではない。

20

【0092】

[098]カチオン光開始剤の活性を改善するためにCPTXを使用しうることが教示されるが、上述したカチオン光開始剤と組み合わせて使用される増感剤は、必ずしもそれに限定されるとは限らない。ヘテロ環式および縮合環式芳香族炭化水素、有機染料、ならびに芳香族ケトンをはじめとするさまざまな化合物を光増感剤として使用可能である。増感剤の例としては、J.V.Crivello著、高分子科学の進歩(Advances in Polymer Science)、第62巻、第1号(1984年)、ならびにJ.V.CrivelloおよびK.Dietliker著、「カチオン重合のための光開始剤(Photoinitiators for Cationic Polymerization)」、Chemistry & technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints、第III巻、フリーラジカルおよびカチオン重合のための光開始剤(Photoinitiators for free radical and cationic polymerization)、K.Dietliker著、[P.K.T.Oldring編]、SITA Technology Ltd、ロンドン(London)、1991年に開示される化合物が挙げられる。特定例としては、多環芳香族炭化水素およびその誘導体、たとえば、アントラセン、ピレン、ペリレン、およびそれらの誘導体、置換チオキサントン、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、アクリジンオレンジ、およびベンゾフラビンが挙げられる。

30

40

【0093】

[099]付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、任意の好適量、たとえば、ある特定の実施形態では樹脂組成物の0.1~10wt%、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約1~約8wt%、さらなる実施形態では樹脂組成物の約2~約6wt%の量の他のカチオン光開始剤または光増感剤を含みうる。実施形態では、以上の範囲はエポキシモノマーとの併用にとくに好適である。他の実施形態では、光増感剤は、組み込まれる全組成物の約0.

50

0.5重量%～約2重量%の量で利用しうる。

【0094】

[還元剤]

[0100]本明細書で用いられる場合、還元剤とは、1個以上の電子を失う成分、すなわち本発明に係る付加造形用液状放射線組成物の重合時にレドックス化学反応でカチオン光開始剤成分に1個以上の電子を「供与」する成分をいう。かかる成分は、フリーラジカルを生成するまで、すなわち解離後にフリーラジカルに分解するまで、さもなければUV/VIS波長の化学線を受けて励起状態になるまで電子を容易に供与する能力を有しえないとしても、本発明の目的では依然として還元剤とみなされる。このため、本明細書では代替的に「活性化還元剤」と呼びうる。

10

【0095】

[0101]エポキシドやビニルエーテルなどのモノマーの光開始カチオン重合は、ハイブリッド硬化型付加造形用途に必要な役割を果たす。さまざまな用途で添加剤が使用されるため、特定の分光感度を対象とする場合、光開始の波長柔軟性は、特定の配合の硬化性能を決定する基本的因子となる。したがって、とくに現代のUV/VIS光学素子により放出されるようなより長い波長に感度を有するカチオン重合用光開始系は、重要性が高まりつつある。カチオン重合用の既存の光開始系の多くは、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、アルコキシピリジニウム塩などのオニウム塩の使用に基づく。しかしながら、これらの塩は、追加の発色団を塩構造に組み込まない限り、UV/VISスペクトルで(吸収したとしても)有意に吸収しない。したがって、とくに、UV/VISスペクトル域で吸収するようにすでに設計されている市販の光開始剤は他の理由で付加造形用ハイブリッド硬化系への組込みに適さないという事実を照らして、容易に入手可能なオニウム塩の感度領域をUV/VIS波長まで合成的に拡張する代替法を見いだすことが重要である。

20

【0096】

[0102]本明細書で考察されるように、出願人は、増感剤の組合せを利用して間接励起と呼ばれる機構により少なくとも部分的には目的を達成した。そのほかに、オニウム塩は、フリーラジカル、電荷移動錯体の電子供与体化合物、および増感剤の長寿命電子励起状態をそれぞれ併用してレドックス反応で電子受容体として作用する。これらの方法のうち、いわゆる「フリーラジカル促進」カチオン重合は、モノマーのカチオン重合を開始可能なカチオン種を発生する追加の効果的かつ柔軟な方法であると思われる。全体的機構は、好適な還元電位を有するオニウム塩(Oⁿ⁺)による光化学的に形成されたラジカルの酸化を含む。

30



【0097】

[0103]フリーラジカル促進カチオン重合を促進するのに好適な還元剤は、いくつか例を挙げると、一般に、アミン、ベンゾインおよびその誘導体、o-フェタルデヒド、ポリシラン、およびビニルエーテルやビニルハリドなどのビニル基に結合された電子供与性置換基を有する化合物と共に、アシルホスフィンオキシドなどの以上に挙げたフリーラジカル光開始剤のいくつかを含む。

40

【0098】

[0104]アミンは、有効な水素供与体であるとみなされ、関連するカチオン光開始剤を還元するフリーラジカルを連鎖移動機構により容易に形成するであろう。したがって、ある特定の実施形態では、好適な還元剤として作用可能である。しかしながら、含まれる窒素原子がそれ以外にカチオン重合反応を阻害する傾向があることが知られているので、付加造形用ハイブリッド放射線硬化性組成物中にかかる化合物を含む場合、注意を払う必要がある。

【0099】

[0105]UV/VIS光源の存在下で酸化性ラジカルを発生するいくつかの系が存在する。たとえば、キサンテン染料と芳香族アミンとを含有する系に照射することにより形成さ

50

れるラジカルは、ジフェニルヨードニウム塩に対する還元剤として機能可能である。同様に、ジマンガנדカカルボニル - 有機ハロゲン化物の組合せは、オニウム塩と組み合わせて使用する場合、UV / vis 波長におけるカチオン重合に有効な還元剤である。そのほかに、イルガキュア 784 などの市販のチタノセン型光開始剤は、可視光を照射することにより発生させる還元剤源として使用可能である。

【0100】

[0106]さまざまな構造を有するアシルホスフィンオキシドおよびアシルホスファネートがフリーラジカル重合用光開始剤として使用されてきている。アシルホスフィンオキシドの光化学に関する広範な研究の結果、かなり高い量子収率で開裂を受けることが判明した。

10

【0101】

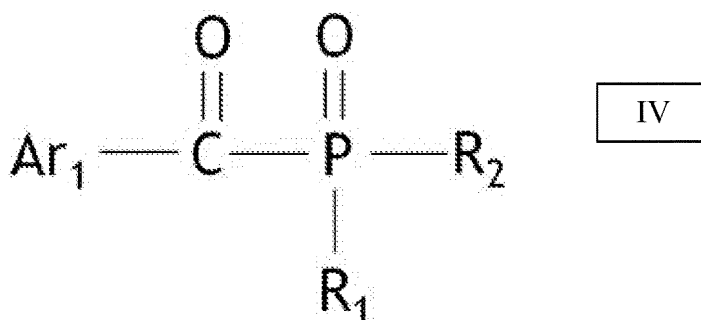
[0107]実施形態では、ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する第2の還元剤と少なくとも組み合わせた場合、アシルホスフィンオキシドは、UV / vis 波長で適切なモノマーのカチオン重合の促進に寄与する好適な還元剤である。テトラヒドロフランおよびブチルビニルエーテルのカチオン重合は、UV / vis 波長でビスアシルホスフィンオキシドおよびジフェニルヨードニウム塩の存在下で照射すると容易に開始可能である。理論により拘束することを望むものではないが、光開始ビスアシルホスフィンオキシドは、適切なドナー（たとえば、溶媒またはモノマー）から水素を容易に引き抜いて、カチオン光開始剤を併用した場合に還元剤になると考えられる。得られた炭素中心ラジカルは、PhI⁺イオンとの反応によりカルボカチオンに変換されてカチオン重合を開始する。本明細書に開示されるように、アシルホスフィンオキシド、より好ましくは、置換アシルホスフィンオキシドは、ヨードニウム塩やピリジニウム塩などの好適なオニウム塩と組み合わせると、UV / vis 硬化波長でフリーカチオン重合を促進するための効率的かつ効果的な還元剤になることが見いだされた。提案された開始機構は、第1の工程でホスフィニルラジカルおよびベンゾイルラジカルの光発生を含むと思われる。続いてオニウム塩によりホスフィニルラジカルが酸化されて、モノマーの重合を開始可能なホスホニウムイオンを生成する。後者の工程の効率は、オニウム塩のレドックス電位およびホスフィニルラジカルの電子非局在化（p特性）により制御されるはずである。したがって、本発明の一実施形態は、この機構の効果が400nm波長光で最大化されかつ最大カチオン硬化スピードが実現されるように、オニウム塩とアシルホスフィンオキシドフリーラジカル光開始剤との間のレドックス電位を最大化すると同時に、最大電子非局在化（p特性）を有するアシルホスフィンオキシドを探索することである。

20

30

【0102】

[0108]実施形態では、カチオン光開始剤を還元するための還元剤は、以下の式IV：
【化7】



40

により表される。上記式中、Ar₁は、置換または非置換の芳香族基であり、R₁は、Ar₁、C₂~C₂₀脂肪族鎖、またはC₂~C₂₀アルキル鎖であり、かつR₂は、R₁であるかまたは1個以上の置換もしくは非置換のアシルフェニル基を含有する。

【0103】

50

[0109]付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、たとえばある特定の実施形態では任意の好適量、ある特定の実施形態では0.01~30wt%の量、他の好ましい実施形態では樹脂組成物の0.01~10wt%の量、他のある特定の実施形態では樹脂組成物の約1~約8wt%、さらなる実施形態では樹脂組成物の約2~約6wt%の量で、カチオン光開始剤を還元するための還元剤を含みうる。実施形態では、以上の範囲は、ヨードニウム塩光開始剤を併用する場合にとくに好適である。実施形態では、同一の還元剤成分がフリーラジカル光開始剤および還元剤として同時に機能しうるので、フリーラジカル重合およびカチオン重合の両方が同時に促進される。他の実施形態では、還元剤は、組み込まれる全組成物の約0.05重量%~約4重量%の量で利用しうる。

【0104】

[ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する還元剤]

[0110]ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する成分を追加的に含めることにより、UV/VIS光学素子を利用する付加造形システム用の液状放射線硬化性組成物のカチオン硬化を改善する機構をさらに提供可能である。ビニルエーテルなどのかかる化合物は、伝統的なUVベースの放射線源を利用する付加造形システムに供される多くの現代の商用ハイブリッド硬化性組成物では、(1)迅速重合の発熱反応に起因して過剰な熱を生成する傾向があるため、ならびに(2)共重合および付随的不均一ポリマーをもたらして一貫性のない劣った物理的性質を有する三次元部品を生成する傾向があるため、回避される。それにもかかわらず、驚くべきことに、本発明に係る他の必要成分と併用すれば、より低いエネルギー/強度を有するUV/VIS光学素子を利用するシステムに合うように調整された組成物への組込みが望ましいものとなることを、本発明者らは発見した。具体的には、ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する追加の成分を含めることにより、驚くべきことに、本明細書で引用された他の反応機構(すなわち、間接励起およびフリーラジカル促進カチオン重合)を誘導する成分の存在を伴うと重合が相乗的に改善されることを、発明者はさらに見いだした。

【0105】

[0111]ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する成分の好ましい一例はビニルエーテルである。ビニルエーテルは、さまざまな出発材料、たとえば、エーテル、エステル、もしくはビスカルバメート、またはビニルエーテル末端(ポリ)ウレタンもしくはカーボネートから生成可能である。限定されるものではないがそれぞれのいくつかの例としては以下のものが挙げられる。

【0106】

[0112]エーテルからのビニルエーテルモノマー：多官能性ビニルエーテルの具体例としては、ジビニルエーテル、たとえば、エチ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ジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピ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ジビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジビニルエーテル、およびビスフェノールFアルキレンオキシドジビニルエーテル、ならびに多官能性ビニルエーテル、たとえば、トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントラビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、ペンタエリトリールテトラビニルエーテル、ペンタエリトリールジビニルエーテル、ジペンタエリトリールペンタビニルエーテル、ジペンタエリトリールヘキサビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルのエチレンオキシド付加物、トリメチロールプロパントリビニルエーテルのプロピレンオキシド付加物、ジトリメチロールプロパントラビニルエーテルのエチレンオキシド付加物、ジトリメチロールプロパントラビニルエーテルのプロピレンオキシド付加物、ペンタエリトリールテトラビニルエーテルのエチレンオキシド付加物、ペンタエリトリールテトラビニルエーテルのプロピレンオキシド付加物、ジペンタエリトリールヘキサビニルエ

10

20

30

40

50

ーテルのエチレンオキシド付加物、ジペンタエリトリールヘキサビニルエーテルのプロピレンオキシド付加物が挙げられる。

【0107】

[0113]エステルまたはビスカルバメートからのビニルエーテルモノマー：ジビニルアジペート、ジビニルテレフタレート、ジビニルシクロヘキシルジカロキシレートなどの多官能性ビニルエーテルの具体例。ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル]アジペート(ベクトマー(Vectomer)(登録商標)4060)、ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル]スクシネート(ベクトマー(登録商標)4030)、ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル]イソフタルト(ベクトマー(登録商標)4010)、ビス[4-(ビニルオキシメチル)シクロヘキシルメチル]グルタレート(ベクトマー(登録商標)4020)、トリス[4-(ビニルオキシ)ブチル]トリメリテート(ベクトマー(登録商標)5015)、ビス[4-(ビニルオキシメチル)シクロヘキシルメチル]イソフタレート(ベクトマー(登録商標)4040)、ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル](4-メチル-1,3-フェニレン)ビスカルバメート(ベクトマー(登録商標)4220)、およびビス[4-(ビニルオキシ)ブチル](メチレンジ-4,1-フェニレン)ビスカルバメート(ベクトマー(登録商標)4210)など。

10

【0108】

[0114]ビニルエーテル末端のウレタンまたはカーボネート：分子内に少なくともヒドロキシル基と少なくともビニルエーテル基とを有するヒドロキシビニルエーテルでエンドキャップされたポリウレタンやポリカーボネートなどの多官能性ビニルエーテルの具体例。たとえば、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、1,4-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、1,3-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、1,2-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、p-キシレングリコールモノビニルエーテル、m-キシレングリコールモノビニルエーテル、o-キシレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレン-グリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラ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モノビニルエーテル、オリゴエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチ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モノビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、テトラプロピレングリコールモノビニルエーテル、これらの誘導体、たとえば、ペンタ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モノビニルエーテル、およびポリプロピレングリコールモノビニルエーテルなど。

20

30

【0109】

[0115]好ましい実施形態では、ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する成分は、次のもの、すなわち、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルチオエーテル、n-ビニルカルバゾール、n-ビニルピロリドン、n-ビニルカプロラクタム、アリルエーテル、およびビニルカーボネートの1つ以上である。

40

【0110】

[0116]他の好ましい実施形態では、ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する成分は多官能性である。

【0111】

[0117]ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する以上に挙げた成分の1つ以上を任意の好適量で本発明に係る組成物で利用可能であり、単独でまたは本明細書に列挙されたタイプの1つ以上の組合せで選択しうる。好ましい実施形態では、ビニル基に結合され

50

た電子供与性置換基を有する成分は、組成物の全重量を基準にして約 1 w t . % ~ 約 2 5 w t . %、より好ましくは約 5 w t . % ~ 約 2 0 w t . %、より好ましくは約 5 w t . % ~ 約 1 2 w t . % の量で存在する。他の実施形態では、ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する成分は、1 w t . % ~ 1 5 w t . %、より好ましくは 1 w t . % ~ 1 0 w t . %、より好ましくは 3 w t . % ~ 約 8 w t . % の量で存在する。

【 0 1 1 2 】

[他の成分]

[0118]粘度上昇、たとえば、固体像形成プロセスにおける使用時の粘度上昇をさらに防止するために、樹脂組成物に安定剤を添加することが多い。有用な安定剤としては、米国特許第 5, 6 6 5, 7 9 2 号明細書に記載のものが挙げられる。安定剤の存在は任意選択的である。具体的な実施形態では、付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物は 0 . 1 w t % ~ 3 % の安定剤を含む。

10

【 0 1 1 3 】

[0119]他の利用可能な添加剤としては、有機および無機の充填剤、染料、顔料、酸化防止剤、湿潤剤、気泡崩壊剤、連鎖移動剤、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤などが挙げられる。かかる添加剤は公知であり、当業者であれば分かるであろうが特定の用途の要望に応じて一般に利用可能である。

【 0 1 1 4 】

[0120]本発明の付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物は、気泡崩壊剤、酸化防止剤、界面活性剤、酸捕捉剤、顔料、染料、増粘剤、難燃剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、樹脂粒子、コア - シェル粒子耐衝撃性改良剤、可溶性ポリマー、およびブロックポリマーからなる群から選択される 1 種以上の添加剤をさらに含む。

20

【 0 1 1 5 】

[0121]そのほかに、公知の付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物の多くは、樹脂組成物から作製される部品の性質を向上させるためにヒドロキシ官能性化合物を使用する。存在する場合、任意のヒドロキシ基を特定の目的に使用しうる。存在する場合、ヒドロキシル含有材料は、好ましくは 1 種以上の第 1 級または第 2 級の脂肪族ヒドロキシルを含有する。ヒドロキシル基は分子内または末端に存在しうる。モノマー、オリゴマー、またはポリマーを使用可能である。ヒドロキシル当量、すなわち、数平均分子量をヒドロキシル基の数で除算した値は、好ましくは 3 1 ~ 5 0 0 0 の範囲内である。存在する場合、樹脂組成物は、樹脂組成物の全重量を基準にして好ましくは多くとも 1 0 w t %、より好ましくは多くとも 5 w t %、最も好ましくは多くとも 2 w t % の 1 種以上の非フリーラジカル重合性ヒドロキシ官能性化合物を含む。

30

【 0 1 1 6 】

[比]

[0122]驚くべきことに、本発明に係る組成物は、種々の必要成分の比を互いに制御すれば、UV / v i s 光学素子を利用するある特定の付加造形プロセスによる硬化にとくに最適化された状態になりうることを、本発明者らは見いだした。好ましい実施形態では、ヨードニウム塩カチオン光開始剤と、光増感剤と、第 1 の還元剤と、ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する第 2 の還元剤と、の重量比は、約 2 : 2 : 1 : 2 ~ 約 2 0 : 1 : 5 : 2 5、より好ましくは約 1 0 : 1 : 2 : 1 2 である。ヨードニウム塩カチオン光開始剤の量が多くなりすぎると、放射線吸収度が有意になりすぎて十分な深さの層まで硬化させる能力が妨害される。他の構成要素と比べて少なくなりすぎると、カチオン硬化が開始されても適正グリーン強度を有する三次元部品を製造するのに必要なレベルに達しない。光増感剤の量は、一般に、ヨードニウム塩カチオン光開始剤の量を超えるべきでないが、前記カチオン光開始剤の間接励起を可能にするのに十分な量で存在すべきである。還元剤もまた、一般に、還元されるカチオン光開始剤の量を超えるべきでないが、同様に、フリーラジカル促進カチオン重合を促進するのに十分な量で存在すべきである。最後に、ビニル基に結合された電子供与性置換基を有する成分は、追加のカチオン重合機構を十分に可能にするために、以上に挙げた他の構成要素と比べて重量基準において最大量で存在可

40

50

能であるが、硬化が加速されて無制御な発熱反応および過剰な熱発生をもたらすおそれがあるので不釣合に多量に存在すべきでない。

【0117】

[0123]他の実施形態では、ヨードニウム塩カチオン光開始剤と光増感剤との比は1 : 3 ~ 10 : 1までである。実施形態では、ヨードニウム塩カチオン光開始剤と還元剤との比は1 : 5 ~ 10 : 1にある。

【0118】

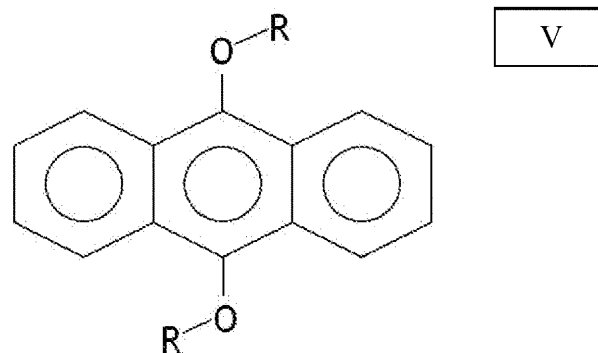
[0124]特許請求された本発明の第3の態様は、

(a) 環式脂肪族エポキシドとオキセタンとをさらに含む約30wt.% ~ 約80wt.%の少なくとも1種のカチオン重合性成分と、

(b) 400nmで0.01未満の吸光度を有する約1wt.% ~ 約8wt.%のスルホニウム塩カチオン光開始剤と、

(c) 以下の式(V) :

【化8】



(式中、RはC₁ ~ C₂₀脂肪族鎖を含有する)

で示される約0.5wt.% ~ 約3wt.%の化合物と、

(d) フリーラジカル重合性成分と、

(e) ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドフリーラジカル光開始剤と、

を含み、

20mJ/cm²の線量を与えるかつピークスペクトル強度で約375nm ~ 約500nm、より好ましくは約380nm ~ 約450nm、より好ましくは約390nm ~ 約425nmの放射線を放出するUV/vi s光学素子により硬化可能である、付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

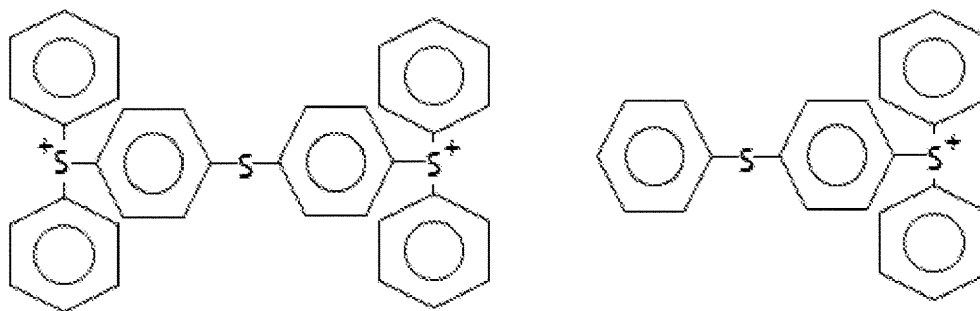
【0119】

[0125]本発明の他の態様によれば、UV/vi s光学素子により硬化可能である付加造形用液状放射線硬化性組成物の配合に使用されるカチオン光開始剤はスルホニウム塩である。特許請求された本発明の第1の態様に係る以上のスルホニウム塩カチオン光開始剤の説明は、特許請求された本発明のこの第3の態様の使用にも同様に好適である。本発明の第3の態様の好ましい実施形態では、カチオン光開始剤はトリアリールスルホニウム塩である。好ましい実施形態では、(トリアリール)スルホニウム塩カチオン光開始剤は、実際にはUV/vi s波長できわめて低い直接吸光度を有する。実施形態では、使用される(トリアリール)スルホニウム塩光開始剤は、400nmで0.05未満、より好ましくは0.01未満、より好ましくは0.005未満、最も好ましくは0.001未満の吸光度を有する。記載のごとく、驚くべきことに、カチオン光開始剤の間接励起は、UV/vi s光学素子を利用して付加造形用液状放射線硬化性組成物のカチオン重合を開始するうえで、400nmに有意な吸光度を有するカチオン光開始剤の直接励起よりも好ましい機構であることを、出願人は見いだした。

【0120】

[0126]実施形態では、スルホニウム塩カチオン光開始剤は、以下の構造：

【化9】



10

で示されるカチオンを有するトリアリールスルホニウム塩である。

【0121】

[0127]実施形態では、トリアリールスルホニウム塩は、ヘキサフルオロアンチモネート対イオンまたはヘキサフルオロホスフェート対イオンをさらに有する。

【0122】

[0128]実施形態では、スルホニウム塩カチオン光開始剤は、0.01wt%～15wt%、他の実施形態では1wt%～8wt%、他の実施形態では2wt%～5wt%の任意の好適量で組成物中に存在する。

20

【0123】

[0129]さらに、本発明の第1および第2の態様に係るカチオン重合性成分およびフリーラジカル重合性成分は、特許請求された本発明の第3の態様の使用にも同様に好適である。

【0124】

[0130]本発明の第3の態様に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物は、フリーラジカル光開始剤をも含有する。本発明の第1および第2の態様に係るフリーラジカル光開始剤の説明は、一般に、特許請求された本発明の第3の態様の使用にも同様に好適である。しかしながら、好ましい実施形態では、フリーラジカル光開始剤はジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドを含む。さらに、驚くべきことに、実施形態では、フリーラジカル光開始剤成分が、組成物中に存在するフリーラジカル光開始剤の全量を基準にして、2個以上のカルボキシル基を含有する50%未満の化合物、好ましくは2個以上のカルボキシル基を含有する33%未満の化合物を有する場合、スルホニウム塩カチオン光開始剤と併用して改善された硬化性を生成可能であることを、本発明者らは見いだした。

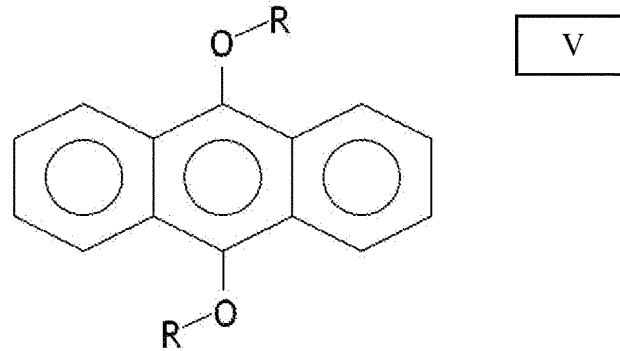
30

【0125】

[0131]本発明の第3の態様に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物は光増感剤をも含有する。実施形態では、光増感剤は、本発明の第2の態様に係る光増感剤の説明に従って一般に選択しうる。好ましい実施形態では、利用される光増感剤は、以下の式(V)：

40

【化 1 0】



10

(式中、RはC₁～C₂₀脂肪族鎖を含有する)
で示される構造を有する。

【0126】

[0132]本発明の第3の態様の好ましい実施形態では、利用される光増感剤はアントラセン系光開始剤である。かかる光増感剤の市販品としては、川崎化成工業(Kawasaki Chemical)から入手可能なアントラキア(Anthracure)(商標)UVS-1101およびUVS-1331が挙げられる。

【0127】

20

[0133]光増感剤は、約0.5wt.%～約10wt.%、より好ましくは0.5wt.%～3wt.%の任意の好適量で存在する。

【0128】

[0134]特許請求された本発明の第4の態様は、UV/vis光学素子を利用する付加造形システムにより三次元物品を形成する方法であって、

(1)本発明の第1、第2、または第3の態様の付加造形用液状放射線硬化性組成物を提供する工程と、

(2)液状放射線硬化性樹脂の第1の液状層を設ける工程と、

(3)UV/vis光学構成を用いて第1の液状層を化学線で像様に露光して像形成断面体を形成することにより第1の硬化層を形成する工程と、

30

(4)第1の硬化層に接触した状態で液状放射線硬化性樹脂の新しい層を形成する工程と、

(5)前記新しい層を化学線で像様に露光して追加の像形成断面体を形成する工程と、

(6)三次元物品を構築するために工程(4)および(5)を十分な回数繰り返す工程と、

を含み、

UV/vis光学素子が、ピークスペクトル強度で約375nm～約500nm、より好ましくは約380nm～約450nm、より好ましくは約390nm～約425nm、より好ましくは約395nm～約410nmの放射線を放出する、方法である。

40

【0129】

[0135]上述した本発明の態様で提供される液状放射線硬化性組成物は、UV/vis光学素子を利用する付加造形システムによる硬化に適していなければならない。かかる組成物は、とくに本発明の第1、第2、および第3の態様に記載されている。第1の液状層を設ける際または液状放射線硬化性樹脂の新しい層を形成する際、層は任意の好適な厚さおよび形状をとりうるとともに、利用される付加造形プロセスに依存する。たとえば、それはジェット処理により選択的にディスペンスしうるか、またはほとんどのステレオリソグラフィックプロセスでよく見受けられるようにすでに硬化した層を樹脂のバットに浸漬して実質的に均一な厚さの層を生成することにより付加しうる。限定されるものではないが他の実施形態では、カートリッジまたはディスペンサーを用いて箔、膜、または担体を介し

50

て所定の厚さで代替的に移動させうる。

【0130】

[0136]以上では、「露光」とは化学線を照射することを意味する。以上に述べたように、本明細書に記載される本発明の付加造形用液状放射線組成物は、UV/VIS光学素子を介してハイブリッド硬化を適用するのにとくに好適である。実施形態では、UV/VIS光学素子は光源として1つ以上のLEDを利用する。実施形態では、光源はレーザーである。実施形態では、LEDまたはレーザー光源は、DLPまたはLCD像投影システムに結合される。像投影システムがLCDディスプレイを含む実施形態では、光源は、UV波長がLCD構成要素に及ぼす有害作用を最小限に抑えるために排他的に400nm超の化学線を放出するように構成しうる。

10

【0131】

[0137]特許請求された本発明の第5の態様は、本発明の第1、第2、または第3の態様の液状放射線硬化性組成物を用いて本発明の第4の態様により形成される三次元部品である。

【0132】

[0138]以下の実施例は、本発明をさらに例示するものであるが、当然ながら、なんらその範囲を限定するものと解釈すべきではない。

【0133】

[実施例]

[0139]これらの実施例は、本発明の付加造形用液状放射線硬化性樹脂の実施形態を例示する。表1には、本発明の実施例で使用される付加造形用液状放射線硬化性樹脂の種々の成分が記載されている。

20

【0134】

[試験方法]

[0140]各実施例の重合速度（硬化スピード）を測定するために、リアルタイムフーリエ変換赤外（FTIR）分光法を使用した。データ取得周波数さらには分解能を増加させるために、水銀カドミウムテルル化物（MCT）検出器を使用した。透過モードの代わりに、減衰全反射（ATR）構成を使用した。重合速度測定はすべて、サーモ・サイエンティフィック・ニコレット（Thermo Scientific Nicolet）8700モデルを用いて行った。以下の表には測定の実験条件設定が示されている。この条件下で、各測定に対して200秒間で合計41個のスペクトルを得た。

30

【0135】

【表1】

スキャン数	4
分解能	4
データ収集タイプ	リアルタイム
プロファイルタイプ	ランプ
時間シーケンス	200秒間保存
使用繰返し時間(秒)	5

40

【0136】

[0141]UV/VIS光制御のために、Digital Light Lab LEDスポットランプ（365nm、395nm、および400nm）ならびにコントローラー（AccuCure Photo Rheometer）を使用した。校正連続モードを選択した。測定前に光強度および持続時間（露光時間）を選択した。

【0137】

[0142]測定のために、数滴の選択されたサンプルをATR結晶セットアップの中心に配置する。次いで、3ミル（±0.4ミル）ドロウダウンボードバーを用いてATR結晶上に約3ミル膜（±0.4ミル）を被覆した。3ミルコーティングの適用直後、ATRセッ

50

トアップの上にLEDランプを保持し、保持中心の孔に位置決めした。次いで、リアルタイムFTIR走査を開始した。1個のスペクトルを取得した後、光源をターンオンして重合を開始させた。以上のプログラム入力に基づいて、各スペクトルを5秒間ごとに合計200秒間にわたり取得した。各実験で合計41個のスペクトルを取得した。

【0138】

[0143]各官能基を表す特定のIRピーク変化に基づいて、重合転化率対時間を計算した。IRピーク変化の実施例は以上の描像で示される。関連する各官能基の転化率を計算するために、必要に応じて以下の表に従ってピーク高さまたはピーク面積を計算した。

【0139】

【表2】

官能基	方法	高さまたは面積(cm-1)	ベースライン(cm-1)
環式脂肪族エポキシ	高さ	787.791	856.253-778.149
オキセタン	面積	998.962-943.999	998.962-943.999
アクリレート	面積	1419.374-1396.232	1419.374-1396.232

10

【0140】

[0144]得られた生データを用いる場合、実験硬化スピード手順がFTIR検出装置のターンオンとサンプルを硬化させるために使用した光源のターンオンとの間に未知の短いタイムラグを有するので、最初の1~2個のデータ点を除去することが重要であった。これらの予備データ点により生成される統計的ノイズ量に伴ういずれの不確実さも補償するために、各データセットに対して3通りの曲線当てはめを作成した。いずれの場合も、データセットの当てはめに用いたモデル式は、 $Conv = a(1 - e(-b * (時間 - c)))$ であった。このために、データ解析アドオンを備えたマイクロソフト・エクセル(Microsoft Excel)バージョン14.0.7116.5000(32ビット)を用いて生データを当てはめた。

20

【0141】

[0145]第1の場合、全データセット(最初の2個のデータ点を含む)を当てはめた。第2の場合、全データセットから第1のデータ点を差し引いて当てはめた。第3の場合、全データセットから第1および第2のデータ点を差し引いて当てはめた。いずれの場合も、曲線当てはめ係数 r^2 を生成させた。1%超の転化率の第1のデータ点を有しかつその組合せ曲線当てはめが0.90超の r^2 をもたらすデータセットを選択して使用し、得られた曲線当てはめ式の結果をプラトー転化率の95%における硬化スピードのさらなる計算に使用した。曲線当てはめ係数 r^2 が0.90未満であった場合、再びデータを再ランした。

30

【0142】

[0146]以上で考察したように、データは、式の形式 $Conv = a(1 - e(-b * (時間 - c)))$ に当てはめた。式中、「Conv」は、FTIRピーク比により測定される転化率%であり、時間は、露光持続時間であり、「a」は、プラトー転化率であり、「b」は、硬化スピードを計算するために使用される得られた導出硬化スピード係数であり、かつ「c」は、得られた導出硬化誘導時間である。データを当てはめた後、実験データおよび当てはめから決定された「a」、「b」、および「c」の数値パラメータを含む実験導出式をソフトウェアにより作成した。カチオン硬化性材料(すなわち、エポキシおよびオキセタン)では、硬化誘導時間がないので「c」は意味をもたない。したがって、かかる場合、「c」は無視した。変数「a」は、使用した硬化条件下におけるプラトー転化率として使用され、成分が転化された全体的漸近範囲を表す。変数「b」は、式 $T_{95} = \ln(.05 / b)$ により「a」の95%プラトー転化率(T_{95})の時間を計算するために使用した。 T_{95} は、必要に応じて(かつ入手可能であれば)表2、3、および4に記載される。

40

【0143】

50

[実施例 1 ~ 8]

[0147]最初に、当技術分野で周知の方法に従って、オキセタン成分と、環式脂肪族エポキシド成分と、ポリオール成分と、グリシジルエーテルエポキシド成分と、アクリレート成分と、を組み合わせることにより、付加造形用ベース樹脂を調製した。

【 0 1 4 4 】

【 表 3 】

表1

他の実験の樹脂ベース1

値は重量部単位で列挙される

10

成分\式	樹脂ベース1
OXT-101 (3-エチル-3-ヒドロキシメチル-オキセタン)	10.5
UVR6105 ((3',4'-エポキシシクロヘキサン)メチル3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート)	36.8
PolyTHF-1000 (ポリテトラメチレングリコールMW1000)	10.5
E828 (ビスフェノールAジグリシジルエーテル)	21.1
エベクリル(Ebecryl)3700 (ビスフェノールAジグリシジルジアクリレート)	21.1

【 0 1 4 5 】

20

【 表 4 】

表2

値はとくに示されていない限り重量部単位で列挙される

成分	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂ベース1	97.0	97.0	96.0
TPO	1.0	1.0	1.0
イルガキュアPAG103	2.0	-	-
イルガキュアPAG121	-	2.0	-
CPI 400	-	-	3.0
95%プラト-転化率まで硬化する環式脂肪族エポキシ(CAE)のT95時間	測定するのに不十分	測定するのに不十分	3.4秒
環式脂肪族エポキシ(CAE)のプラト-転化率	測定するのに不十分	測定するのに不十分	7.5%
95%プラト-転化率まで硬化するオキセタン(OXT)のT95時間	測定するのに不十分	測定するのに不十分	12.1秒
オキセタン(OXT)のプラト-転化率	測定するのに不十分	測定するのに不十分	21.4%

30

40

【 0 1 4 6 】

[0148]イルガキュアPAG103(比較例1で使用した)およびイルガキュアPAG1

50

21 (比較例2で使用した)は、BASFから入手可能であり、UV/visスペクトルで有意な吸光度を有するカチオン硬化型樹脂用の非イオン性カチオン光酸光開始剤として明確に促進させる。CPI400 (比較例3で使用した)は、400nmに顕著な吸光度を有するサンプロから入手可能なカチオン光開始剤である。3種の以上に挙げたカチオン光開始剤は、UV/vis光学素子を利用する付加造形システム用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物に組み込まれる可能性のある候補として好適であると予想されよう。

【0147】

[0149]環式脂肪族エポキシ成分の T_{95} およびプラトー転化率は、以上の試験方法の節に記載したように計算される。

【0148】

10

【表5】

表3 硬化速度および転化率の許容度の基準の確立

値はとくに示されていない限り重量部単位で列挙される

成分	Plastcure ABS 3650	比較例4
照射条件	365 nm, 40 mW, 1秒	365 nm, 70 mW, 1秒
樹脂ベース1	N/A	91.0
I819 (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シド)	N/A	-
UVS1101 (9,10-ジエトキシアントラセン)	N/A	-
ChI176 (ビス(4-ジフェニルスルホニウム フェニル)スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート)	N/A	-
I250 (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)	N/A	-
CPTX (1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン)	N/A	-
TEGDVE (トリエチレングリコールジビニルエーテル)	N/A	-
PAG290 (トリス(4-(4- アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート)	N/A	5.0
I184 (α ヒドロキシルシクロヘキシルフェニルケトン)	N/A	4.0
95%プラトー転化率まで硬化する 環式脂肪族エポキシ(CAE)の T_{95} 時間	104.6秒	77.3秒
環式脂肪族エポキシ(CAE)のプラトー 転化率	30.9%	58.7%
95%プラトー転化率まで硬化するオキセタン(OXT)の T_{95} 時間	70.0秒	53.6秒
オキセタン(OXT)のプラトー転化率	50.7%	64.6%

20

30

40

【0149】

[0150]比較例4は、365nmの波長で硬化させるのに好適であることが示された光開始パッケージを利用する。したがって、同一のベース樹脂を用いて表3に提供される本発明の実施例に対するベンチマークに有益である。

【0150】

【表 6】

表4

値はとくに示されていない限り重量部単位で列挙される

成分	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
樹脂ベース1	94.5	94	96	93
I819 (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ド)	0.5	1	1	1
UVS1101 (9,10-ジエトキシアントラセン)	1	-	-	-
ChI176 (ビス(4-ジフェニルスルホニウムフェニル)スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート)	4	-	-	-
I250 (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)	-	2	2	2
CPTX (1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン)	-	-	1	1
TEGDVE (トリエチレングリコールジビニルエーテル)	-	3	-	3
PAG290 (トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート)	-	-	-	-
I184 (α ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)	-	-	-	-
95%プラトー転化率まで硬化する環式脂肪族エポキシ(CAE)の T_{95} 時間	54.3秒	49.4秒	52.1秒	69.0秒
環式脂肪族エポキシ(CAE)のプラトー転化率	30.9%	20.3%	36.7%	44.0%
95%プラトー転化率まで硬化するオキセタン(OXT)の T_{95} 時間	41.0秒	22.7秒	33.3秒	48.0秒
オキセタン(OXT)のプラトー転化率	34.0%	29.6%	50.0%	59.1%

10

20

30

40

【 0 1 5 1 】

[結果の考察]

【0151】表 1 は、表 2、3、および 4 の処方のおよびに使用されるベース樹脂である。

【 0 1 5 2 】

【0152】表 2 では、本明細書に記載の R T - F T I R 法を用いて性能の許容レベルを確定するために、365nm硬化用途に用いられる公知の商用技術が使用される。これらの試験結果は、許容基準を確立するために表 3 および 4 の結果のベンチマークに使用されよう

50

。

【0153】

[0153]表3では、UV/VISスペクトル域で吸収することが知られる、かつUV/VIS光学素子を利用する直接励起機構による付加造形システム用液状ハイブリッド放射線硬化性組成物への組込みに好適であると予想される、カチオン光開始剤が使用される。しかしながら、分かるように、これらの選択肢の方法のいずれでも、365nmで作成された表2のベンチマークの硬化性能には届かない。3種の異なる光開始剤は、供給業者によれば約405nmの波長で硬化させるのに有用であるとされた。3種すべてを試験したところ、CPI-400のみがいくらかの測定可能な硬化活性を示したにすぎなかった。この実験から生成されたデータを以上の試験方法の節に記載の曲線当てはめソフトウェアに入力したが、データが検定で統計的にも取るに足らなかったため r^2 値は決して許容レベルに達成しなかった。したがって、実際の T_{95} およびプラトー転化率を実証するには統計的に有意でないが、それにもかかわらず、表3ならびに図3および4のデータは、直接励起機構を利用するかかる光開始剤の性能がいかに不十分であることを示すには有益である。

10

【0154】

[0154]表4は、(挙げられた強度および持続時間で)400nmで硬化させるとして本明細書で考察された本発明の概念に基づく試験を示す。分かるように、実施例はすべて、表2で確定された365nm許容基準に匹敵するさらにそれよりも良好である結果を達成する。プラトーの95%に達する時間 T_{95} は短い方が望ましく、一方、プラトー転化率は高い方が望ましい。

20

【0155】

[0155]とくに明記されていない限り、wt.%という用語は、付加造形用液状放射線硬化性組成物全体と対比した組み込まれる特定の構成要素の質量基準の量を意味する。

【0156】

[0156]本発明の記載に関連した(とくに以下の請求項に関連した)「a」および「an」および「the」という用語ならびに類似の参照語の使用は、とくに本明細書に指定がない限りまたは文脈上明らかな矛盾がない限り、単数形および複数形の両方を包含するものと解釈すべきである。「comprising(～を含む)」、「having(～を有する)」、「including(～を含む)」、および「containing(～を含有する)」という用語は、とくに断りのない限り、オープンエンドの用語として解釈すべきである(すなわち、「限定されるものではないが～を含む(including, but not limited to)」を意味する)。本明細書における値の範囲のレシテーションは、とくに本明細書に指定がない限り、この範囲内に含まれる個々の各値を個別に参照する簡略表記法として機能し、単に意図され、各である、個々の各値は、あたかも本明細書に個別にリサイトされたがごとく本明細書に組み込まれる。本明細書に記載の方法はすべて、とくに本明細書に指定がない限りまたは文脈上明らかな矛盾がない限り、任意の好適な順序で実施可能である。本明細書に提供されるあらゆる例または例示的表現(たとえば、「such as(～などの)」)の使用は、単に本発明をより良く理解できるようにすることが意図されており、とくに特許請求がない限り、本発明の範囲に限定を課すものではない。本明細書の表現は、本発明の実施に不可欠ないずれかの非特許請求要素を表すものと解釈すべきではない。

30

40

【0157】

[0157]本発明の好ましい実施形態は、本発明を実施するための本発明者に公知の最良の形態を含めて本明細書に記載されている。そうした好ましい実施形態の変形形態は、以上の説明を読めば当業者には明らかになるであろう。当業者であればかかる変形形態を必要に応じて利用するものと、本発明者は予想しており、本明細書に具体的に記載された以外の形で本発明が実施されることを、本発明者は意図している。したがって、本発明は、準拠法により許容される限り本明細書に添付された特許請求の範囲にリサイトされた主題のすべての変更形態および均等物を含む。さらに、すべての可能な変形形態での以上に記載

50

の要素の組合せはいずれも、とくに本明細書に指定がない限りまたは文脈上明らかな矛盾がない限り、本発明に包含される。

【0158】

[0158]本発明についてその特定の実施形態を参照しながら詳細に説明してきたが、特許請求された本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく種々の変更および修正を行うことは、当業者には明らかであろう。

【図1】

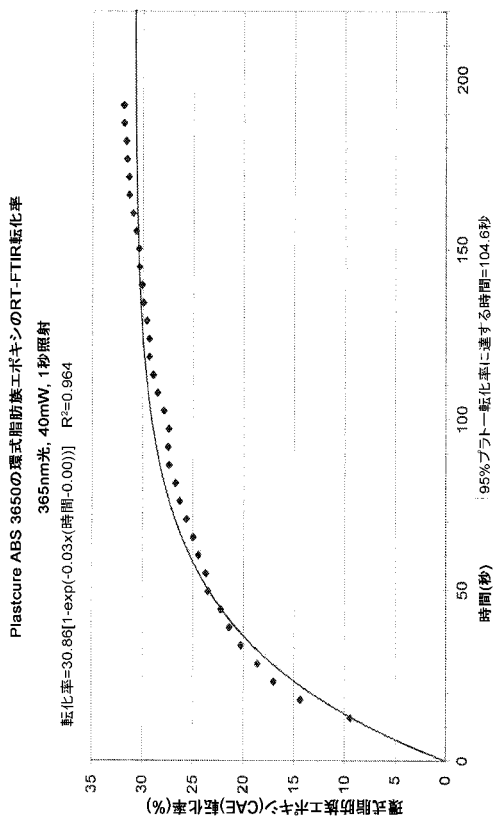


図1

【図2】

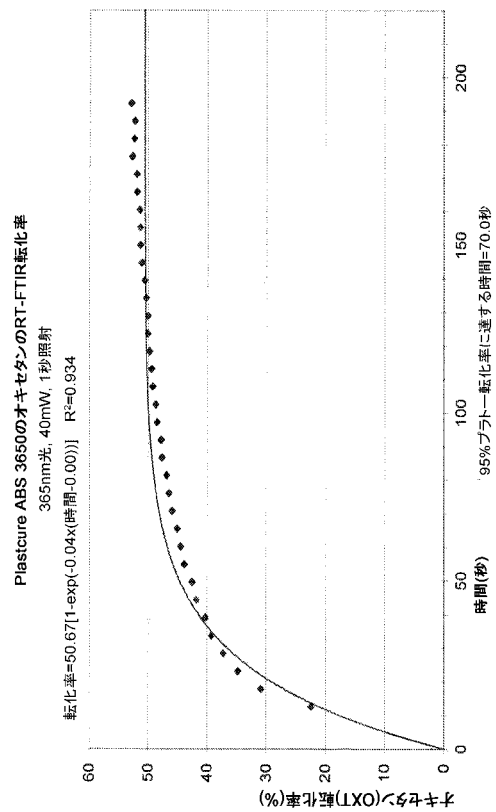


図2

【 図 3 】

比較例3の環式脂肪族エポキシのRT-FTIR転化率

400nm, 2mW, 10秒照射

転化率=7.52[1-exp(-0.882x(時間-11.43))] R²=0.437

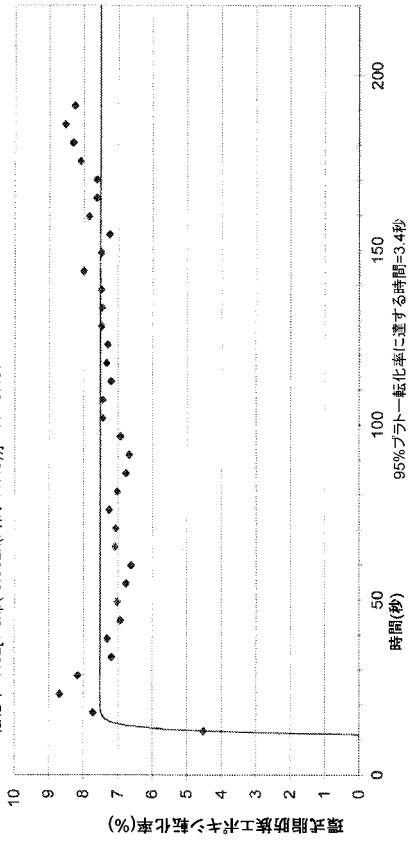


図 3

【 図 4 】

比較例3のオキセタンのRT-FTIR転化率

400nm, 2mW, 10秒照射

転化率=21.41[1-exp(-0.247x(時間-8.91))] R²=0.813

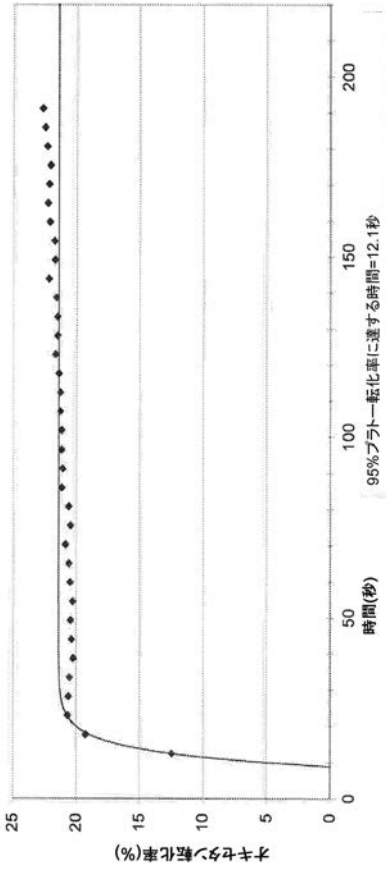


図 4

【 図 5 】

比較例4の環式脂肪族エポキシのRT-FTIR転化率

365nm, 70mW, 1秒照射

転化率=58.69[1-exp(-0.04x(時間-0.00))] R²=0.961

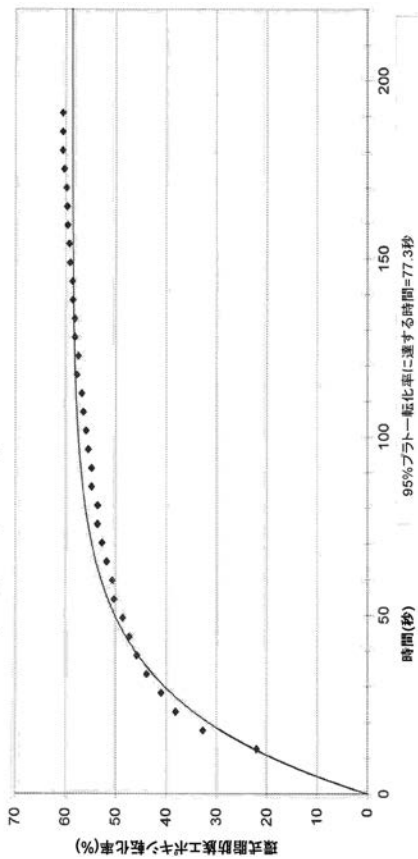


図 5

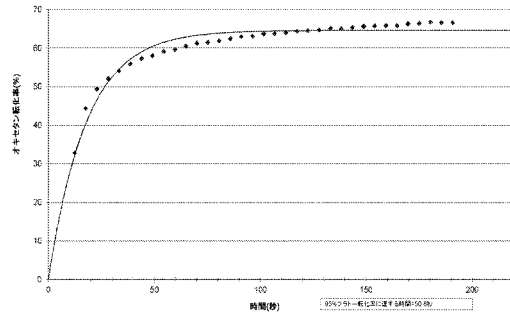
【 図 6 】

図 6

比較例4のオキセタンのRT-FTIR転化率

365nm, 70mW, 1秒照射

転化率=64.51[1-exp(-0.06x(時間-0.00))] R²=0.941



【 図 7 】

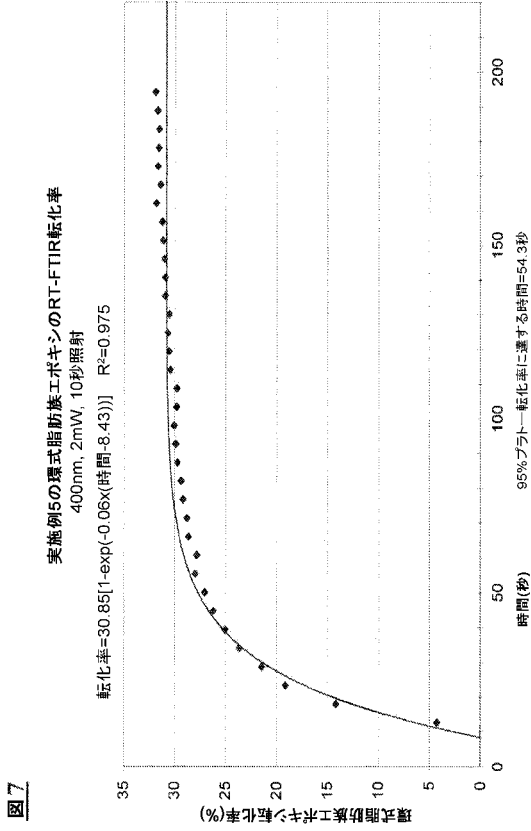


図7

【 図 8 】

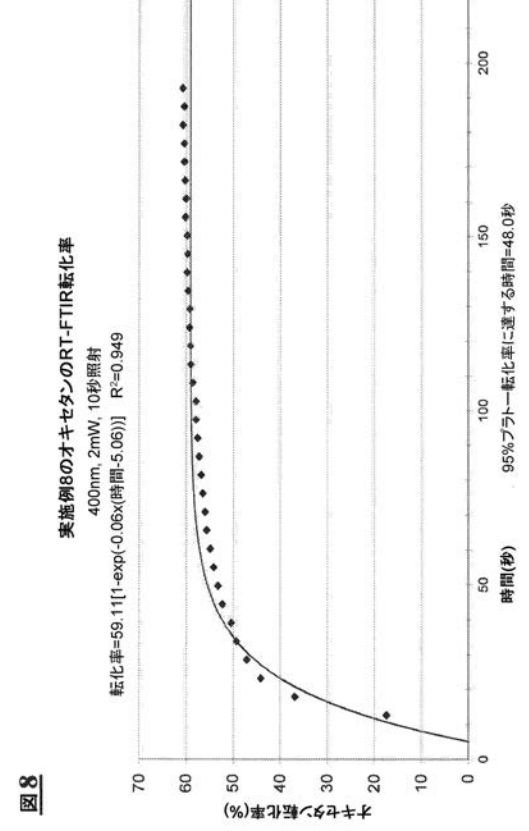


図8

【 図 9 】

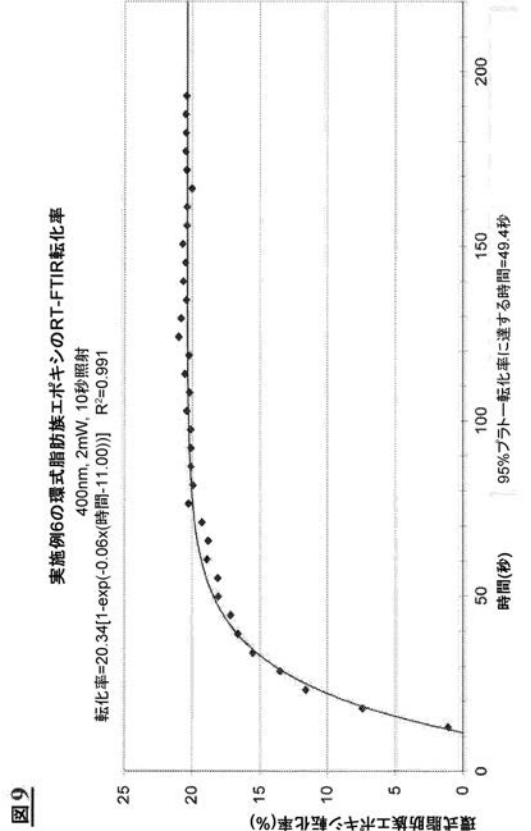


図9

【 図 10 】

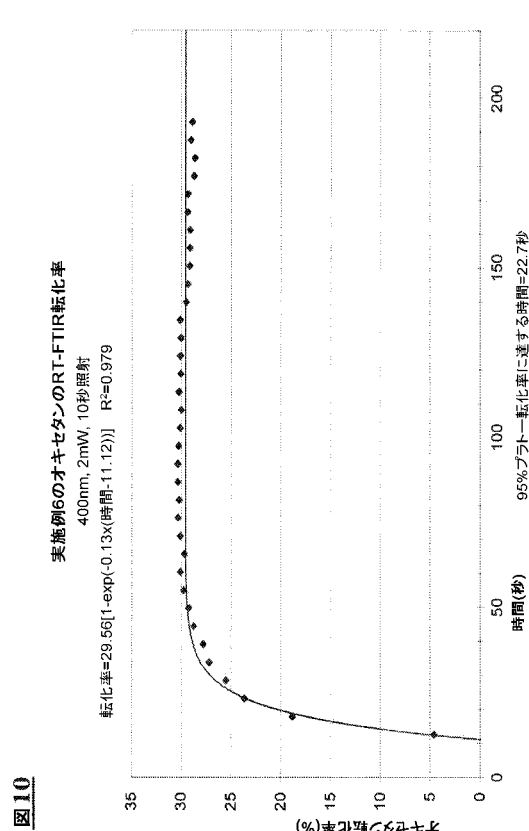
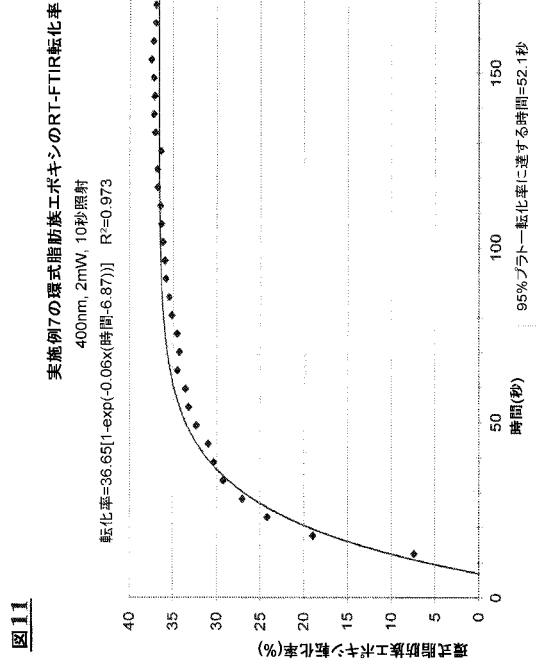
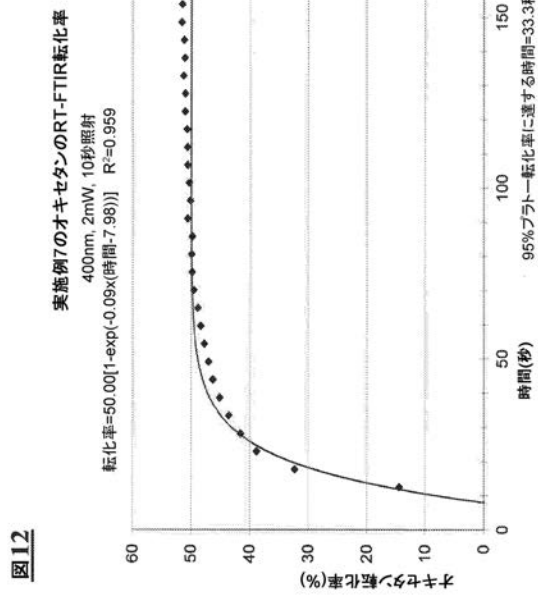


図10

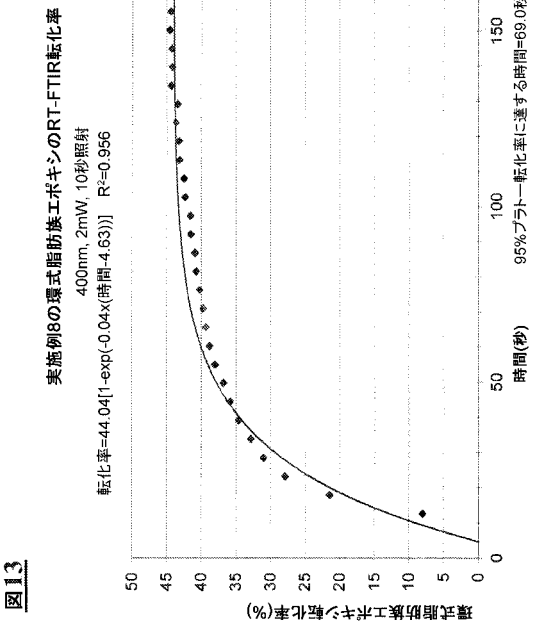
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】

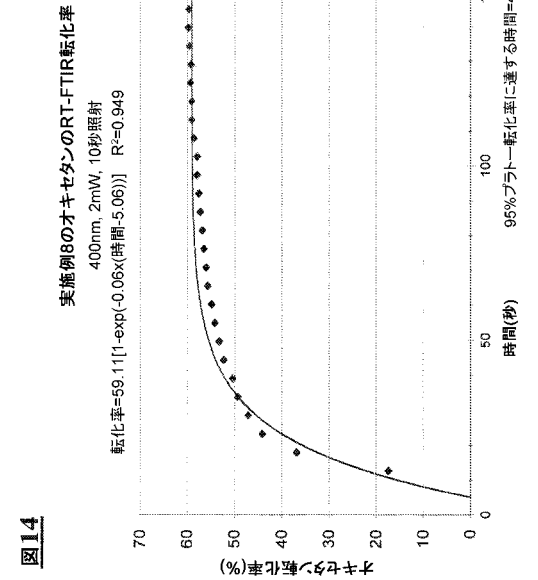


図13

図14

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2016/036483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	
IPC(8) - C08F 2/48; C08F 2/00; C08F 2/50; C08G 65/18; C08L 63/00; G03F 7/00 (2016.01)	
CPC - C08F 2/48; C08F 2/00; C08F 2/50; C08G 65/18; C08L 63/00; G03F 7/00; G03F 7/0037 (2016.05)	
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(8) - C08F 2/00; C08F 2/48; C08F 2/50; C08G 65/18; C08L 63/00; G03F 7/00 (2016.01)	
CPC - C08F 2/00; C08F 2/48; C08F 2/50; C08G 65/18; C08L 63/00; G03F 7/00; G03F 7/0037 (2016.05)	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
USPC - 264/401; 430/280.1; 522/6; 522/7; 522/15; IPC(8) - C08F 2/00; C08F 2/48; C08F 2/50; C08G 65/18; C08L 63/00; G03F 7/00; CPC - C08F 2/00; C08F 2/48; C08F 2/50; C08G 65/18; C08L 63/00; G03F 7/00; G03F 7/0037 (keyword delimited)	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)	
Orbit, Google Patents, Google, PubChem, SureChem	
Search terms used: liquid, UV/Vis, ultraviolet, light, radiation, curable, epoxide, glycidyl, oxetane, plateau, conversion, sulfonium, photoinitiator, iodonium, cationic, vinyl, photosensitizer, reductant, ether, halide, electron donor, free-radical, oxyanthracene, phosphine, additive fabrication, 3D printing, stereolithography	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
A	US 2015/0044623 A1 (DSM IP ASSETS BV) 12 February 2015 (12.02.2015) entire document
A	US 6,610,759 B1 (CHAPPELOW et al) 26 August 2003 (26.08.2003) entire document
A	US 6,368,769 B1 (OHKAWA et al) 09 April 2002 (09.04.2002) entire document
	Relevant to claim No.
	1-3, 5-7, 18-20
	1-3, 5-7, 18-20
	1-3, 5-7, 18-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 July 2016	29 AUG 2016
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4390 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2016/036483

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

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

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

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

3. Claims Nos.: 4, 8-17, 21-23
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

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

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 クウィズネック, ルーク
アメリカ合衆国, イリノイ州, エルジン, イースト シカゴ ストリート 401, アバ
ートメント 508

(72)発明者 ヤンセン, ヨハン
オランダ, 6100 アーアー エヒト, ピー.オー.ボックス 4

Fターム(参考) 4J036 AA01 AB01 AB09 AD08 AD21 AE07 AJ01 AJ09 AJ10 AJ15
AK19 EA01 EA02 EA04 FA10 FB12 GA22 GA23 GA24 GA25
GA26 GA29 HA02 JA15