

(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2018-536731  
(P2018-536731A)

(43) 公表日 平成30年12月13日(2018.12.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 59/22 (2006.01)</b>	C08G 59/22	4F213
<b>B33Y 70/00 (2015.01)</b>	B33Y 70/00	4J036
<b>B33Y 10/00 (2015.01)</b>	B33Y 10/00	
<b>B33Y 80/00 (2015.01)</b>	B33Y 80/00	
<b>B29C 64/124 (2017.01)</b>	B29C 64/124	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2018-518992 (P2018-518992)  
 (86) (22) 出願日 平成28年11月17日 (2016.11.17)  
 (85) 翻訳文提出日 平成30年5月31日 (2018.5.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/062440  
 (87) 国際公開番号 W02017/087614  
 (87) 国際公開日 平成29年5月26日 (2017.5.26)  
 (31) 優先権主張番号 62/256,389  
 (32) 優先日 平成27年11月17日 (2015.11.17)  
 (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 アセットズ  
 ビー. ブイ.  
 DSM IP ASSETS B. V.  
 オランダ国, 6411 ティーイー  
 ヘーレン, ヘット オーバールーン 1  
 Het Overloon 1, NL-  
 6411 TE Heerlen, Net  
 herlands  
 (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

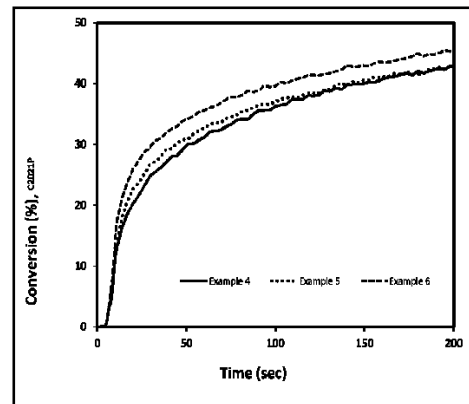
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された付加造形用アンチモンフリー放射線硬化性組成物およびインベストメント鑄造プロセスにおけるその用途

(57) 【要約】

付加造形用放射線硬化性組成物が記載され特許請求されている。かかる組成物は、インベストメント鑄造用途にとくに適しており、カチオン重合性成分、ラジカル重合性成分、ある特定のタイプの所定のアンチモンフリースルホニウム塩系カチオン光開始剤、およびフリーラジカル光開始剤を含む。他の実施形態では、組成物はまた、光増感剤および/またはUV/吸収剤を含みうる。また、インベストメント鑄造プロセスにおいてある特定のタイプの所定のアンチモンフリースルホニウム塩系カチオン光開始剤およびある特定のタイプの所定の光増感剤と共に付加造形用液状放射線硬化性樹脂を使用する方法も記載され特許請求されている。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

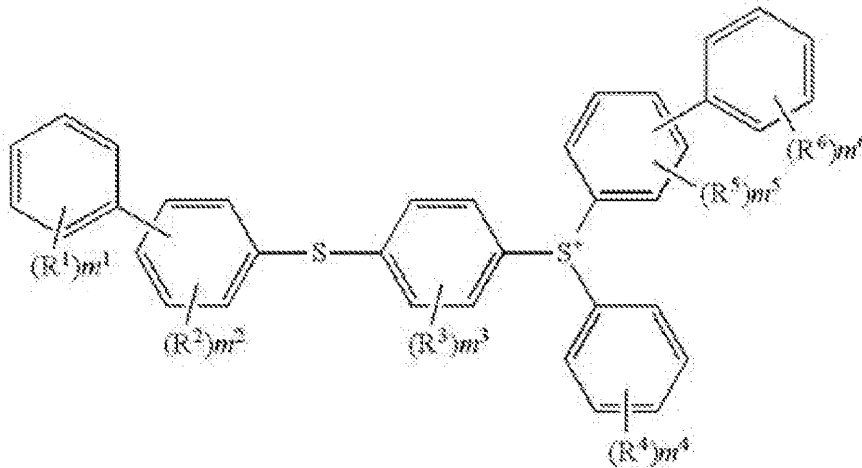
カチオン重合性成分と、  
ラジカル重合性成分と、  
以下：

$\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロプタンスルホネート、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、p-トルエンスルホネート、および  $\text{PF}(\text{R}_f)$  (式中、 $\text{R}_f$  は、同一であるかまたは異なりかつ 1 ~ 8 の整数であり、かつ  $\text{R}_f$  は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する) からなる群から選択されるアニオンと、

10

次の一般的式：

## 【化 1】



20

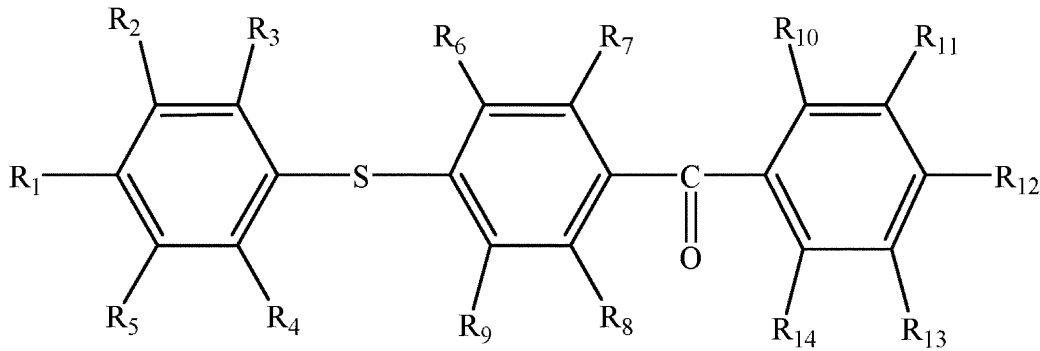
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、および  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $\text{R}^4$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1 \sim m^6$  は、それぞれ、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  のそれぞれの出現数を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および  $m^6$  は、それぞれ、0 ~ 5 の整数を表し、かつ  $m^2$ 、 $m^3$ 、および  $m^5$  は、それぞれ、0 ~ 4 の整数を表す) のカチオンと、

30

40

次の構造：

## 【化 2】



10

(式中、 $R_1 \sim R_{14}$  は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_8$ の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビルである)

を有する光増感剤と、

フリーラジカル光開始剤と、

を含む付加造形用液状放射線硬化性組成物。

## 【請求項 2】

前記カチオン光開始剤のアニオンがフルオロアルキル置換フルオロホスフェートである、請求項 1 に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

20

## 【請求項 3】

前記カチオン光開始剤のアニオンが $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ である、請求項 1 または 2 に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

## 【請求項 4】

UV吸収剤をさらに含む、請求項 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。

## 【請求項 5】

前記UV吸収剤が、シナメート誘導体、サリチレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ショウノウ誘導体、およびジベンゾイルメタン誘導体、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 1 種以上の化合物を含む、請求項 4 に記載の付加造形用液状放射線硬化性組成物。

30

## 【請求項 6】

前記カチオン光開始剤と前記光増感剤との重量比が $2 : 1 \sim 100 : 1$ 、より好ましくは $5 : 1 \sim 50 : 1$ 、より好ましくは $10 : 1 \sim 15 : 1$ である、請求項 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。

## 【請求項 7】

摂氏 $20^\circ$ の粘度が $300 \text{ cP}$ 未満、より好ましくは $200 \text{ cP}$ 未満、より好ましくは $150 \text{ cP}$ 未満である、請求項 1 ~ 6 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 8】

全組成物の全重量を基準にして、

前記カチオン重合性成分が約 $30 \text{ wt}\%$  ~ 約 $85 \text{ wt}\%$ 、より好ましくは $35 \text{ wt}\%$  ~  $75 \text{ wt}\%$ の量で存在し、

前記ラジカル重合性成分が約 $5 \text{ wt}\%$  ~ 約 $50 \text{ wt}\%$ 、より好ましくは約 $10 \text{ wt}\%$  ~ 約 $40 \text{ wt}\%$ の量で存在し、

前記カチオン光開始剤が約 $1 \text{ wt}\%$  ~ 約 $10 \text{ wt}\%$ 、より好ましくは約 $1 \text{ wt}\%$  ~ 約 $5 \text{ wt}\%$ の量で存在し、

前記光増感剤が約 $0.05 \text{ wt}\%$  ~ 約 $3 \text{ wt}\%$ 、より好ましくは約 $0.2 \text{ wt}\%$  ~ 約 $2 \text{ wt}\%$ の量で存在し、

50

前記フリーラジカル光開始剤が約 0.1 wt% ~ 約 10 wt%、より好ましくは約 1 wt% ~ 約 3 wt% の量で存在し、かつ

前記 UV 吸収剤が 0.05 wt% ~ 約 3 wt% の量で存在する、  
請求項 4 ~ 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】

前記カチオン光開始剤がいずれのヨードニウム塩も実質的に排除したものである、請求項 1 ~ 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。

【請求項 10】

前記全組成物がいずれのアンチモン元素も実質的に排除したものである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の液状放射線硬化性組成物。

10

【請求項 11】

前記光増感剤が 4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルスルフィドである、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の液状放射線硬化性組成物。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物の層を形成して化学線で選択的に硬化させる工程と、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物の層を形成して選択的に硬化させる工程を複数回繰り返して三次元物体を得る工程と、を含む三次元物体を形成するための付加製造プロセス。

【請求項 13】

前記化学線源が、340 nm ~ 415 nm の波長で発光する、好ましくは約 365 nm にピークを有する 1 つ以上の LED である、請求項 16 に記載のプロセス。

20

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載のプロセスにより形成される三次元物体。

【請求項 15】

前記三次元物体が、1% 未満、より好ましくは 0.5% 未満、最も好ましくは 0.4% 未満の吸水率値を有する、請求項 14 に記載の三次元物体。

【請求項 16】

付加造形により光硬化されたコンポーネントをインベストメント鑄造プロセスに使用する方法であって、

(a) 付加造形プロセスにより光硬化された 1 つ以上のコンポーネントを所望の構成で配置して構成パターンを形成する工程と、

30

(b) 前記構成パターンを耐火材料で被覆してインベストメントを作製する工程と、

(c) 前記構成パターンをバーンオフするのに十分な程度に前記インベストメントを加熱することにより少なくとも 1 つの空隙を有するインベストメント鑄型を形成する工程と、

(d) 前記インベストメント鑄型の空隙に流入するように溶融材料を方向付けることにより前記空隙を充填する工程と、

(e) 結晶化または凝固するように前記溶融材料を冷却する工程と、

(f) 前記インベストメント鑄型を除去してインベストメント鑄造品を作製する工程と、

40

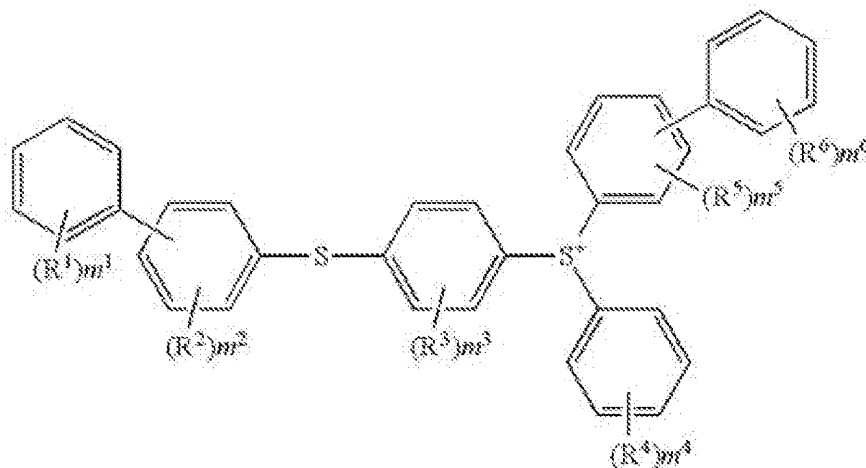
を含み、

前記 1 つ以上のコンポーネントが、付加造形プロセスにより光硬化させる前に、

$\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、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、p - トルエンスルホネート、および  $\text{PF}(\text{R}_f)$  (式中、および は、同一であるかまたは異なりかつ 1 ~ 8 の整数であり、かつ  $\text{R}_f$  は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する) からなる群から選択されるアニオンと、

次の一般的式：

## 【化 3】



10

20

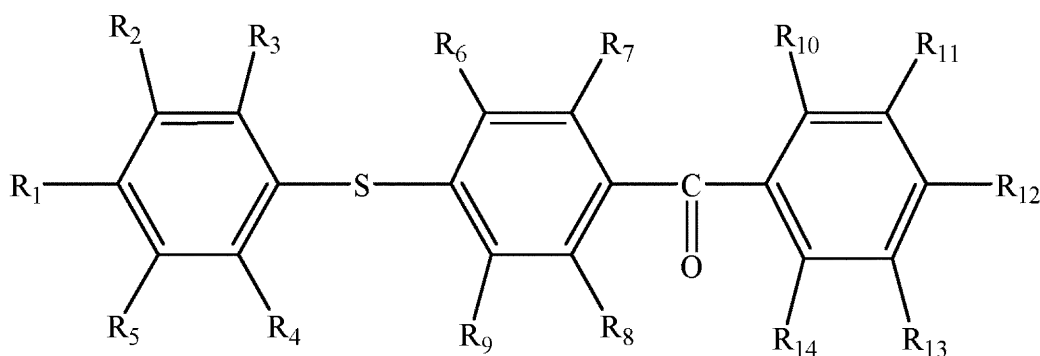
30

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $R^4$ は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1 \sim m^6$ は、それぞれ、 $R^1 \sim R^6$ のそれぞれの出現数を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および $m^6$ は、それぞれ、 $0 \sim 5$ の整数を表し、かつ $m^2$ 、 $m^3$ 、および $m^5$ は、それぞれ、 $0 \sim 4$ の整数を表す)のカチオンと、

## 【請求項 17】

前記1つ以上のコンポーネントが、付加造形プロセスにより光硬化させる前に、アンチモンフリー光増感剤を追加的に含有し、前記アンチモンフリー光増感剤が次の構造：

## 【化 4】



40

(式中、 $R_1 \sim R_{14}$ は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_8$ の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビルである)を有する、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 18】

50

前記 1 つ以上のコンポーネントが、付加造形プロセスにより光硬化させる前に、任意選択的にヒドロキシ置換ベンゾフェノン化合物をさらに含む、請求項 16 または 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記ベンゾフェノン化合物が、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、または 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノンを含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記 1 つ以上のコンポーネントが、加熱工程後、0.1%未満、より好ましくは 0.01%未満、最も好ましくは 0.005%未満の灰分を有する、請求項 16 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 21】

前記構成パターンが、前記構成がバーンオフされる加熱工程後、0.1%未満、より好ましくは 0.01%未満、最も好ましくは 0.005%未満の灰分を有する、請求項 16 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

請求項 16 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法から製造されるインベストメント鋳造品。

【請求項 23】

全組成物の重量を基準にして、

20

少なくとも 1 種のカチオン重合性化合物を含む約 40 重量% ~ 約 90 重量%のカチオン重合性成分と、

少なくとも 1 種のラジカル重合性化合物を含む約 8 重量% ~ 約 50 重量%のラジカル重合性成分と、

少なくとも 1 種のカチオン光開始剤を含む約 1 重量% ~ 約 8 重量%のカチオン光開始剤成分と、

任意選択的に少なくとも 1 種の光増感剤を含む約 0.01 重量% ~ 約 5 重量%の光増感剤成分と、

少なくとも 1 種の UV 吸収剤を含む約 0.05 重量% ~ 約 3 重量%の UV 吸収剤成分と

30

、  
少なくとも 1 種のフリーラジカル光開始剤を含む約 0.1 重量% ~ 約 10 重量%のフリーラジカル光開始剤成分と、

を含む付加造形用放射線硬化性組成物であって、

前記カチオン光開始剤成分が実質的にアンチモン元素を排除したものである、付加造形用放射線硬化性組成物。

【請求項 24】

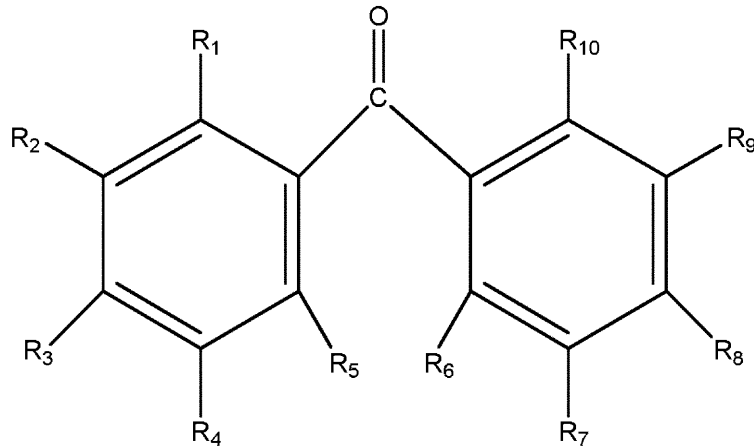
前記 UV 吸収剤成分が、シナメート誘導体、サリチレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ショウノウ誘導体、およびジベンゾイルメタン誘導体、ならびにそれらの任意の組合せからなる群から選択される 1 種以上の化合物を含む、請求項 23 に記載の付加造形用放射線硬化性組成物。

40

【請求項 25】

前記 UV 吸収剤成分が、次の構造：

## 【化5】



10

(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>10</sub>は、同一であるかまたは異なり、かつヒドロキシル基、水素原子、またはC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>の飽和もしくは不飽和の、分岐状もしくは非分岐状の、置換もしくは非置換のヒドロカルビル置換基を表し、さらに、R<sub>1</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、またはR<sub>10</sub>の少なくとも1つは、ヒドロキシル基である)

のベンゾフェノン誘導体を含む、請求項23または請求項24に記載の付加造形用放射線硬化性組成物。

20

## 【請求項26】

前記UV吸収剤成分が、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、または2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンを含む、請求項25に記載の付加造形用放射線硬化性組成物。

## 【請求項27】

前記カチオン光開始剤のアニオンがフルオロアルキル置換フルオロホスフェートである、請求項23 ~ 26のいずれか一項に記載の付加造形用放射線硬化性組成物。

## 【請求項28】

前記カチオン重合性成分が、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-ジオキサソラン、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、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、-メチル-パレオラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ビシクロヘキシル-3,3'-エポキシド、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CBr<sub>2</sub>-、-C(CBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、または-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-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ンカルボキシレート)、およびエポキシヘキサヒドロジオクチルフタレートからなる群から選択される脂肪族エポキシドを含有する、請求項23 ~ 27のいずれか一項に記載の付加造形用放射線硬化性組成物。

30

40

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

[技術分野]

[001]本発明は、改善された付加造形用アンチモンフリー液状放射線硬化性組成物およびインベストメント鑄造プロセスにおけるその用途に関する。

【0002】

[関連出願の相互参照]

[002]本出願は、2015年11月17日出願の米国仮特許出願第62/256389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]

[003]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】

[004]限定されるものではないが付加造形プロセス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周知のプロセスである。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、米国特許第4,575,330号明細書に記載されている。

【0005】

[005]ステレオリソグラフィに使用されるレーザーにはいくつかのタイプが存在し、伝統的には193nm~355nmの波長範囲内のものであるが、他の波長のものも存在する。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、高速走査プロセスに使用可能である。しかしながら、出力パワーが限られるので物体生成時に生じる硬化量は少ない。結果として、完成物体に追加の後処理硬化が必要となる。そのほかに、照射点に過剰の熱が発生する可能性があるため樹脂に害を及ぼすおそれがある。さらに、レーザーを使用するには樹脂上をポイントバイポイントで走査する必要があるため時間がかかる可能性がある。

【0006】

[006]他の付加造形方法ではランプまたは発光ダイオード（LED）が利用される。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、LED UV光源は一般に300~475nmの波長で発光し、365nm、390nm、395nm、405nm、および415nmが通常のピークスペクトル出力である。LED UV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。

【0007】

[007]多くの付加造形用途では、「グリーンモデル」としても知られる硬化直後の部品

10

20

30

40

50

は、高い機械的強度（弾性率、破壊強度）を有することが必要とされる。「グリーン強度」ということが多いこの性質は、グリーンモデルの重要な性質であり、利用される液状放射線硬化性樹脂組成物の性質と、使用される装置のタイプおよび部品造形時に提供される露光の程度と、の組合せにより本質的に決定される。ステレオリソグラフィ樹脂組成物の他の重要な性質としては、硬化過程に利用される放射線に対する感度が高いことおよびカールや収縮による変形量が最小限に抑えられることが挙げられる。こうしたことによりグリーンモデルの高度な形状定義が可能になる。当然ながら、グリーンモデルだけでなく最終硬化物品もまた十分に最適化された機械的性質を有すべきである。

【0008】

[008]付加造形により製造されるコンポーネントは、かなり多くの用途および産業に使用される。使用される用途に依存して、液状放射線硬化性組成物のさまざまな性質が多かれ少なかれクリティカルなものとなりうる。インベストメント鑄造産業におけるかかる用途の1つは、いくつかの特有の課題を課す。

10

【0009】

[009]第1に、インベストメント鑄造操作に利用する場合、かかるコンポーネントは、有意量のアンチモン元素を利用することなく製造しなければならない。アンチモンは、費用効果的であるうえに迅速な開環重合反応の促進を支援することが知られているので、カチオン光開始剤とくにスルホニウム系カチオン性光開始剤に長期にわたり組み込まれてきた。しかしながら、この元素を有する物質は環境リスクをもたらすので、多くのインベストメント鑄造操作で使用することが許されない。

20

【0010】

[010]それに加えて、インベストメント鑄造操作の対象となる三次元部品は、寸法の確度および精度が良くなければならず、しかもとくに湿分や湿度の存在下でかかる確度および精度を経時的に維持しなければならない。インベストメント鑄造プロセスのある特定の工程は、水または水含有溶媒の添加を必要とすることが多いので、三次元部品は、部品を変形させる（および機械的性質を変化させる）吸水に抵抗する有意な能力を有していなければならない。

【0011】

[011]また、インベストメント鑄造操作に有用であるためには、付加造形用液状放射線硬化性組成物から製造される三次元部品は、効率的かつクリーンにバーンオフしなければならない。これは、インベストメント鑄造バーンアウトプロセスに付した後の部品中の灰分量により測定可能である。そのほかに、理想的には、バーンアウト後の鑄型内に残留残渣が固着したりガラス状パッチや皮殻質堆積物を残したりしてはならない。なぜなら、かかる現象の結果、最終インベストメント鑄造時に介在物を生じたり表面欠陥を生じたりするからである。インベストメント鑄造操作としてこれまでに配合された樹脂はこの影響を十分に最小化するものではなかったので、バーンアウトプロセス後の鑄型を適正にクリーニングするために追加の時間および資源が一般に必要である。

30

【0012】

[012]改善されたグリーン強度およびエポキシ転化率を有すると同時に、優れた寸法確度、寸法精度、寸法安定性、吸水抵抗性、最小の部品変形、および燃焼時の低灰分を呈する部品を製造する、改善されたハイブリッド硬化性液状放射線樹脂組成物を提供することにより、インベストメント鑄造用途に理想的なものとしてアンチモン含有物質を実質的に排除しつつかかる性質をすべて達成するというこれまで満たされてない必要性が存在することは、以上のことから明らかである。

40

【0013】

[簡単な概要]

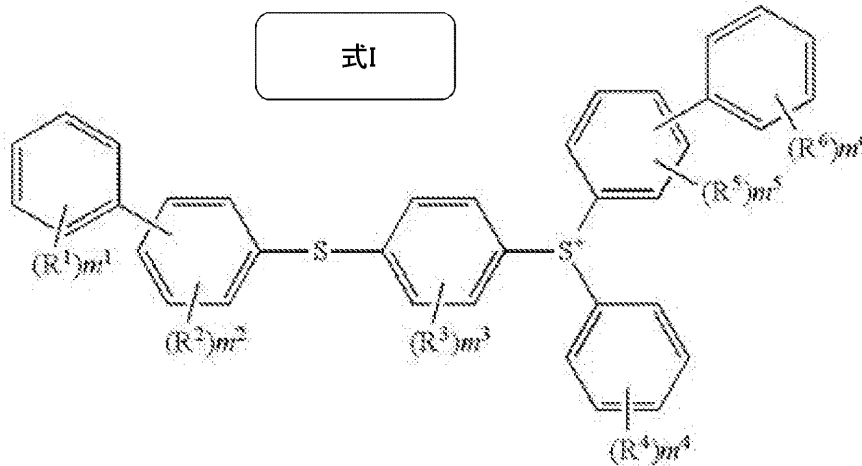
[013]特許請求された本発明の第1の態様は、  
カチオン重合性成分と、  
ラジカル重合性成分と、  
以下：

50

$\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、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、p-トルエンスルホネート、および  $\text{PF}(\text{R}_f)$  (式中、 $\text{R}_f$  は、同一であるかまたは異なりかつ 1 ~ 8 の整数であり、かつ  $\text{R}_f$  は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する) からなる群から選択されるアニオンと、

次の一般式 I :

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、および  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $\text{R}^4$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1 \sim m^6$  は、それぞれ、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  のそれぞれの出現数を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および  $m^6$  は、それぞれ、0 ~ 5 の整数を表し、かつ  $m^2$ 、 $m^3$ 、および  $m^5$  は、それぞれ、0 ~ 4 の整数を表す) のカチオンと、

光増感剤と、

フリーラジカル光開始剤と、

を含む付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

【0014】

[014]特許請求された本発明の第 2 の態様は、特許請求された本発明の第 1 の態様に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物の層を形成して化学線を選択的に硬化させる工程と、特許請求された本発明の第 1 の態様に係る付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物の層を形成して選択的に硬化させる工程を複数回繰り返して三次元物体を得る工程と、を含む、三次元物体を形成するための付加製造プロセスである。

【0015】

[015]特許請求された本発明の第 3 の態様は、特許請求された本発明の第 1 の態様に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物から特許請求された本発明の第 2 の態様のプロセスにより形成される三次元物体である。

【0016】

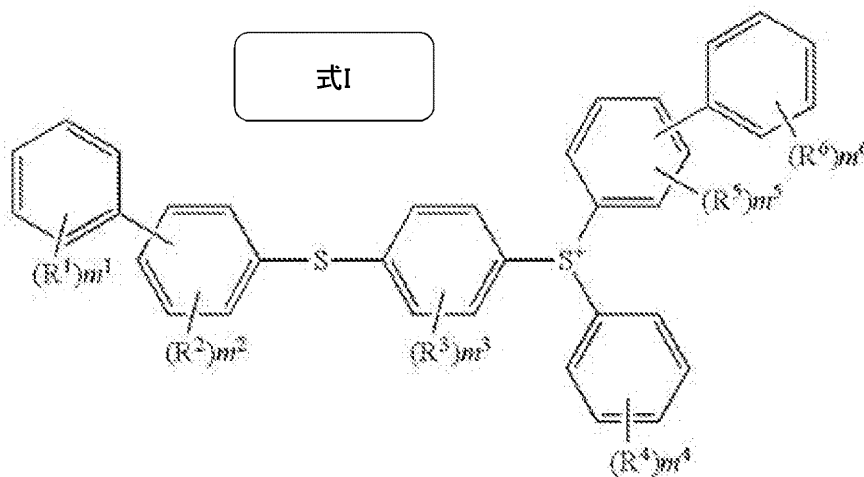
[016]特許請求された本発明の第4の態様は、付加造形により光硬化されたコンポーネントをインベストメント鑄造プロセスに使用する方法であり、本方法は、付加造形プロセスにより光硬化された1つ以上のコンポーネントを所望の構成で配置して構成パターンを形成する工程と、前記構成パターンを耐火材料で被覆してインベストメントを作製する工程と、構成パターンをバーンオフするのに十分な程度に前記インベストメントを加熱することにより少なくとも1つの空隙を有するインベストメント鑄型を形成する工程と、インベストメント鑄型の空隙に流入するように溶融材料を方向付けることにより前記空隙を実質的に充填する工程と、結晶化または凝固するように溶融材料を冷却する工程と、前記インベストメント鑄型を除去してインベストメント鑄造品を作製する工程と、を含み、1つ以上のコンポーネントは、付加造形プロセスにより光硬化させる前に、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ga<sup>-</sup>、((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ga<sup>-</sup>、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、p-トルエンスルホネート、およびPF(R<sub>f</sub>)<sup>-</sup>(式中、およびは、同一であるかまたは異なりかつ1~8の整数であり、かつR<sub>f</sub>は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する)からなる群から選択されるアニオンと、

10

次の一般式I：

【化2】

20



30

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリーロキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、R<sup>4</sup>は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、m<sup>1</sup>~m<sup>6</sup>は、それぞれ、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>のそれぞれの出現数を表し、m<sup>1</sup>、m<sup>4</sup>、およびm<sup>6</sup>は、それぞれ、0~5の整数を表し、かつm<sup>2</sup>、m<sup>3</sup>、およびm<sup>5</sup>は、それぞれ、0~4の整数を表す)のカチオンと、を有する第1のアンチモンフリー光開始剤を含有する。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

50

【図 1】図 1 は、2 種の異なる光増感剤を用いてまたは用いずにアンチモンフリースルホニウム塩カチオン光開始剤を有する 3 種の付加造形用液状放射線硬化性組成物の環式脂肪族エポキシドのリアルタイムフーリエ変換赤外 (RT-FTIR) 転化率を示すプロットである。

【図 2】図 2 は、2 種の異なる光増感剤を用いてまたは用いずに異なるアンチモンフリースルホニウム塩カチオン光開始剤を有する 3 種の付加造形用液状放射線硬化性組成物の環式脂肪族エポキシドの RT-FTIR 転化率を示すプロットである。

【図 3】図 3 は、2 種の異なる光増感剤を用いてまたは用いずにアンチモンフリースルホニウム塩カチオン光開始剤を有する 3 種の付加造形用液状放射線硬化性組成物のオキサタンの RT-FTIR 転化率を示すプロットである。

【図 4】図 4 は、2 種の異なる光増感剤を用いてまたは用いずに異なるアンチモンフリースルホニウム塩カチオン光開始剤を有する 3 種の付加造形用液状放射線硬化性組成物のオキサタンの RT-FTIR 転化率を示すプロットである。

【0018】

[ 詳細な説明 ]

[021]本文書全体を通じて、組成物または成分が「アンチモンフリー」、「アンチモン元素を実質的に排除した」、もしくは「ヨードニウム塩を実質的に排除した」、または任意の他の物質に関して他の類似の用語で参照された場合、かかる組成物または成分は、本発明が適用される技術分野の当業者に周知の従来の方法（たとえば原子発光分光法）により測定したときに、適宜、参照物質基準で、約 3 百万分率未満で含まれることを意味する。

【0019】

[022]特許請求された本発明の第 1 の実施形態は、

カチオン重合性成分と、

ラジカル重合性成分と、

以下：

$\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロプタンスルホネート、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、p-トルエンスルホネート、および  $\text{PF}(\text{R}_f)$ （式中、 $\text{R}_f$  は、同一であるかまたは異なりかつ 1 ~ 8 の整数であり、かつ  $\text{R}_f$  は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する）からなる群から選択されるアニオンと、

次の一般式 I：

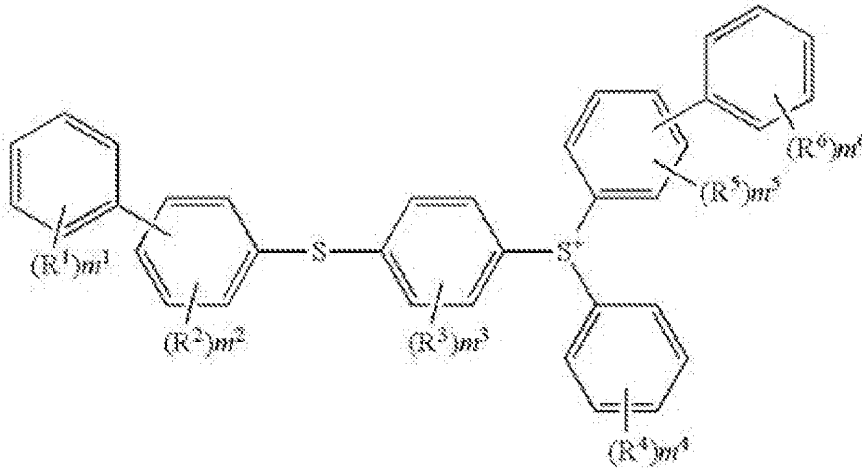
10

20

30

【化3】

式I



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $R^4$ は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1 \sim m^6$ は、それぞれ、 $R^1 \sim R^6$ のそれぞれの出現数を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および $m^6$ は、それぞれ、0~5の整数を表し、かつ $m^2$ 、 $m^3$ 、および $m^5$ は、それぞれ、0~4の整数を表す)のカチオンと、

20

30

光増感剤と、

フリーラジカル光開始剤と、

を含む付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

【0020】

[カチオン重合性成分]

[023]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、アリール脂肪族部分、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。

40

【0021】

[024]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、ビニルエーテル化合物、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。

【0022】

50

[025] 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、スピロオルトエステル化合物、およびビニルエー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カルボキシレート、 $\gamma$ -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カルボキシレート、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -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-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CBr<sub>2</sub>-、-C(CBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、または-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-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、プチルフェノール、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、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、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

10

20

30

40

50

- 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。

【 0 0 2 3 】

[026]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デンドリマー、リニアデンドリティックポリマー、デンドリグラフトポリマー、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デンドリティックポリマーをはじめとする多官能性材料をも含有しうる。デンドリティックポリマーは、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。

10

【 0 0 2 4 】

[027]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の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 - オキシプロピレン)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。

20

【 0 0 2 5 】

[028]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 ( E r i s s y s ) (商標) G E 2 2 (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 ( E m e r a l d P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s ) (商標) から入手可能である)、ヘロキシ ( H e l o x y ) (商標) 4 8、ヘロキシ (商標) 6 7、ヘロキシ (商標) 6 8、ヘロキシ (商標) 1 0 7 (ヘロキシ (商標) 変性剤はモメンティブ・スペシャルティー・ケミカルズ ( M o m e n t i v e S p e c i a l t y C h e m i c a l s ) から入手可能である)、およびグリロニット ( G r i l o n i t ) (登録商標) F 7 1 3 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) 7 1、ヘロキシ (商標) 5 0 5、ヘロキシ (商標) 7、ヘロキシ (商標) 8、およびヘロキシ (商標) 6 1 である。

30

【 0 0 2 6 】

[029]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 ( D a i c e l C h e m i c a l ) からセロキサイド ( C E L L O X I D E ) (商標) 2 0 2 I P としてまたはダウ・ケミカル ( D o w C h e m i c a l ) からサイラキュア ( C Y R A C U R E ) (商標) U V R - 6 1 0 5 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 ( M o m e n t i v e ) からエボン ( E P O N ) (商標) 1 5 1 0 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) 1 0 7 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) 8 2 5 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 ( N A N O P O X ) (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。

40

【 0 0 2 7 】

50

[030]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。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、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。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。

【0028】

[031]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30wt%~約85重量%、さらなる実施形態では樹脂組成物の約35wt%~約75wt%、さらなる実施形態では樹脂組成物の約35wt%~約65wt%の量のカチオン重合性成分を含みうる。

10

【0029】

[032]本発明の他の実施形態では、カチオン重合性成分は1個以上のオキセタンをも含む。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。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30wt%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15~約20wt%の量で存在する。

20

【0030】

[ラジカル重合性成分]

[033]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、アリール脂肪族、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、デンドリマー、リニアデンドリティックポリマー、デンドリグラフトポリマー、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デンドリティックポリマーが挙げられる。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。デンドリティックポリマーは、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。

30

【0031】

[0034]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、ジシクロペンテニル(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(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

40

50

(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。

### 【0032】

[035]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、プロポキシル化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシル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<sub>7</sub>~C<sub>20</sub>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、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチルジ(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ル化物(たとえば、エトキシル化物および/またはプロポキシル化物)、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、ポリオキシアリ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。

### 【0033】

[036]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、エトキシル化またはプロポキシル化ビスフェノール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

10

20

30

40

50

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) 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。

【 0 0 3 4 】

[037] 好ましい実施形態では、多官能性 (メタ) アクリレートは 2 個超の、より好ましくは 3 個超の、さらにより好ましくは 4 個超の官能基を有する。

【 0 0 3 5 】

[038] 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。

10

【 0 0 3 6 】

[039] 他の実施形態では、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。

20

【 0 0 3 7 】

[040] 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。

30

【 0 0 3 8 】

[041] 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 4 0 w t % まで、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約 2 ~ 約 4 0 w t %、他の実施形態では約 5 ~ 約 3 0 w t %、さらなる実施形態では樹脂組成物の約 1 0 ~ 約 2 0 w t % の量のフリーラジカル重合性成分を含みうる。

【 0 0 3 9 】

[042] 本発明の付加造形用アンチモンフリー液状放射線硬化性樹脂はまた、光開始系を含む。光開始系は、フリーラジカル光開始剤とカチオン光開始剤とを含む。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 種の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。

40

【 0 0 4 0 】

[ アンチモンフリーカチオン光開始剤 ]

[043] 実施形態によれば、液状放射線硬化性樹脂組成物はアンチモンフリー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。好ましい

50

実施形態では、スルホニウム塩光開始剤、たとえば、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、芳香族スルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、およびそれらの任意の組合せが使用される。

【0041】

[044]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号明細書の関連開示、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。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。

10

【0042】

[045]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。たとえば、DSM IPアセット(Assets), B.V.に付与された米国特許第20120251841号明細書および旭電気工業(Ashahi Denki Kogyo)に付与された米国特許第6,368,769号明細書を参照されたい。これらの明細書では、ある特定の芳香族トリアリールスルホニウム塩およびステレオリソグラフィ用途におけるかかる化合物の使用が考察されている。トリアリールスルホニウム塩はまた、たとえば、J Photopolymer Science & Tech(2000), 13(1), 117-118およびJ Poly Science, Part A(2008), 46(11), 3820-29に開示されている。BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>などの錯体金属ハロゲン化物アニオンを有するトリアリールスルホニウム塩Ar<sub>3</sub>S<sup>+</sup>MXn<sup>-</sup>はまた、J Polym Sci, Part A(1996), 34(16), 3231-3253に開示されている。

20

【0043】

[046]液状放射線硬化性樹脂におけるカチオン光開始剤としての芳香族トリアリールスルホニウム塩の使用は、得られる樹脂が高い光感度、良好な熱安定性、および良好な光安定性を達成するので付加造形プロセスに望ましい。

30

【0044】

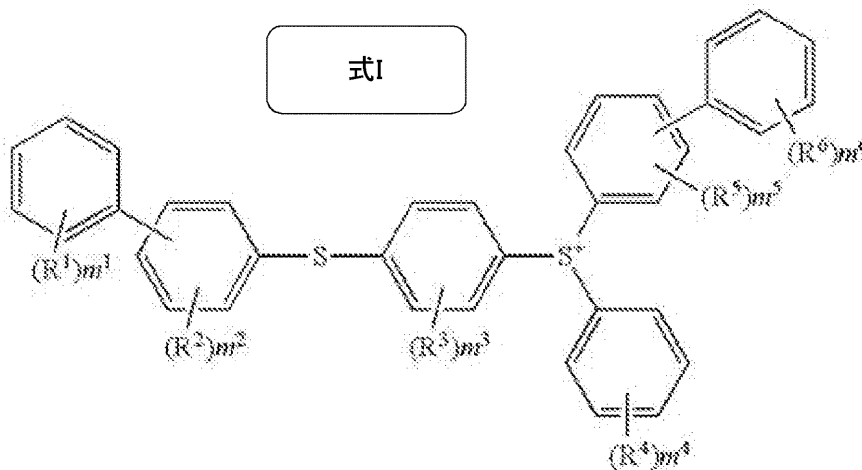
[047]しかしながら、すべての芳香族トリアリールスルホニウムカチオン光開始剤が等価であるとは限らない。とくに好ましい芳香族トリアリールスルホニウムカチオン光開始剤は、フルオロアルキル置換フルオロホスフェートのアニオンを有する。フルオロアルキル置換フルオロホスフェートアニオンを有する芳香族トリアリールスルホニウムカチオン光開始剤の市販品の例は、サンアプロ株式会社(San-Apro Limited)から入手可能なCPI-200シリーズ(たとえば、CPI-200K(登録商標)もしくはCPI-210S(登録商標))または300-PGである。

40

【0045】

[048]とくに好ましい実施形態では、カチオン光開始剤は、アンチモン元素を実質的に排除して、次の一般式I:

## 【化 4】



10

のスルホニウム塩系カチオンを有する。

[049]式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $R^4$ は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1 \sim m^6$ は、それぞれ、 $R^1 \sim R^6$ のそれぞれの出現数を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および $m^6$ は、それぞれ、0~5の整数を表し、かつ $m^2$ 、 $m^3$ 、および $m^5$ は、それぞれ、0~4の整数を表す。好ましい実施形態では、カチオン光開始剤はまた、いずれのヨードニウム塩も実質的に排除したものである。

20

30

## 【0046】

[050]とくに好ましい実施形態では、カチオン光開始剤は、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、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、p-トルエンスルホネート、および式 $PF_f(R_f)_3$ (式中、 $f$ および $R_f$ は同一であるかまたは異なりかつ1~8の整数であり、かつ $R_f$ は炭素原子とハロゲン原子とを含有する)により表されるものからなる群から選択されるアニオンを有する。

40

## 【0047】

[051]とくに好ましい実施形態では、アニオンはフルオロアルキル置換フルオロホスフェートである。とくに好ましい実施形態では、アニオンは $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ である。

## 【0048】

[052]利用される光開始剤は、当然ながら、付加造形用液状放射線硬化性組成物が重合するように設計される放射線源の波長に依存する。種々の実施形態では、付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物は、UV光または可視光のいずれかのスペクトルの任意の波長で動作するレーザーまたはLEDライトにより照射しうる。特定の実施形態では、照射は、340nm~415nmの波長を発するレーザーまたはLEDからのものである。特定の

50

実施形態では、レーザーまたはLED光源は、約340nm、355nm、365nm、375nm、385nm、395nm、405nm、または415nmのピーク波長を発する。

【0049】

[053] 300～475nmとくに365nmのUV光で硬化させるのに有用なアンチモンフリー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、および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)ボレートが挙げられる。

10

【0050】

[054] 実施形態では、他の可能な市販のカチオン光開始剤としては、単独または混合物のいずれかで、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(Irgacure)(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)、ならびに $(PF_6)_m(C_nF_{2n+1})_m^-$ (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)が挙げられる。

20

【0051】

[055] 好ましい実施形態では、付加造形用液状放射線硬化性樹脂は、カチオン重合性成分ならびに任意選択的に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を伴って、1種以上の組合せでさらには共開始剤または光増感剤と共に以上に記載のカチオン光開始剤を含む。

【0052】

[056] 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。

30

【0053】

[057] 本明細書の目的では、配合物中に存在するカチオン光開始剤の量を決定する場合、「活性成分」の重量のみを計算に入れる。市販のカチオン光開始剤は、典型的には、プロピレンカーボネート、アクリレートモノマーたとえばプロピレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エポキシ/オキセタンモノマーなどの不活性物質のような溶媒中で製造および輸送が行われる。したがって、組成物中に存在するカチオン光開始剤の量を決定する場合、原料の塩部分のみが考慮される。したがって、例として、市販品のイルガキュアPAG-290は、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオンを有するトリアリールスルホニウム塩20重量%と、分散媒(それ自体はオキセタンモノマーおよびプロピレンカーボネートの溶液である)80重量%と、からなる溶液として(BASFから)購入しうる。したがって、PAG-290が全組成物を基準にして5重量%の量で存在する場合、このたび特許請求された本発明によれば、全組成物の1%のみが「カチオン光開始剤」であるとみなされよう。

40

【0054】

[光増感剤]

50

[058]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。G. Odianの教科書 Principles of Polymerization, 3<sup>rd</sup> Ed., 1991, page 222を参照されたい。光増感剤または共開始剤は、カチオン光開始剤の活性を向上させるために使用しうる。上述したアンチモンフリーカチオン光開始剤と組み合わせて使用される増感剤は、必ずしも制限されるわけではない。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、チオキサントン、 $\alpha$ -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、有機染料たとえばアクリジンオレンジ、およびベンゾフラビン、ならびに他の芳香族ケトンが挙げられる。

10

20

#### 【0055】

[059]好適な光増感剤のさらなる例としては、メタノン、キサントノン、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-チオキサントン-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-t-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-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 (BASF製のダロキュア (Darocur) MBF)、メチル-2-ベンゾイルベンゾエート (チーテック (Chitec)製のチバキュア (Chivacure) OMB)、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)、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。

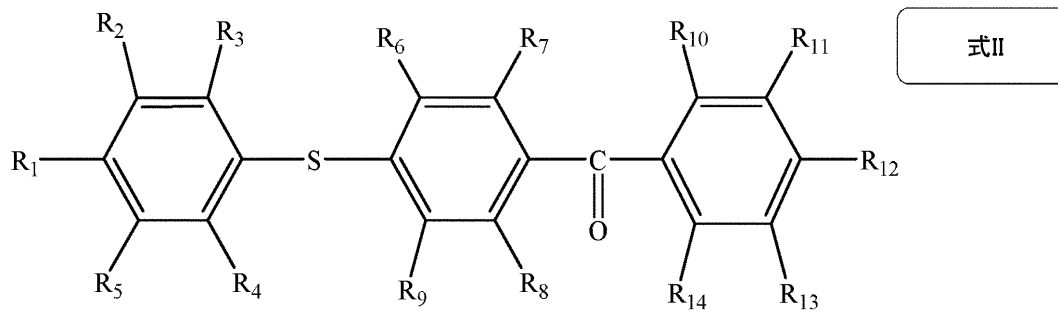
30

40

#### 【0056】

[060]とくに好ましい実施形態によれば、光増感剤は、次の一般構造(式II)：

## 【化5】



10

を有する。

[061]式中、 $R_1 \sim R_{14}$ は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_8$ の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビルである。

## 【0057】

[062]発明者らは、驚くべきことに、式IIで示される構造を有する光増感剤が、以上の式Iで示されるアンチモンフリースルホニウム系カチオン光開始剤と組み合わせて利用した場合、環式脂肪族エポキシおよびオキサタンの迅速かつ効率的なカチオン重合の促進にとくに好適であることを見いだした。このことは、 $\text{-ベンゾイル-}$   $\text{-メチルジフェニルスルフィド}$ 光増感剤がスルホニウム塩系光開始剤と併用するように設計されることもそうした併用に好適であることも一般に知られていないという事実にもかかわらず、成り立つ。より正確には、かかる光増感剤は、部分的には(1)400nm超の有意な光吸収がないうえに(2)少なくとも部分的にそれから作製される三次元物品にそれほど色を付与しえないことから、ヨードニウム塩との併用にとりわけ有利である。このことは、式Iで示されるアンチモンフリーカチオン光開始剤を式IIで示される光増感剤1部当たり2~100部の量で、より好ましくは5:1~50:1の比で利用する場合、とくに成り立つ。他の実施形態では、比は10:1~15:1である。

20

## 【0058】

[063]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組成物の約10重量%まで、ある特定の実施形態では組成物の約5重量%まで、さらなる実施形態では組成物の約0.05%~約2%の量の光増感剤を含む。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。

30

## 【0059】

## [UV吸収剤]

[064]本明細書で用いられる場合、UV吸収剤またはUV安定剤とは、UV線から吸収した光エネルギーを可逆的分子内プロトン移動により熱として散逸する成分のことである。これは、ポリマーマトリックスによるUV線の吸収を低減する傾向がある。典型的なUV吸収剤は、ポリアミド用のオキサニリド、PVC用のベンゾフェノン、ポリカーボネート用のベンゾトリアゾールおよびヒドロキシフェニルトリアジンである。

40

## 【0060】

[065]UV吸収剤は、通常、熱可塑性または熱硬化可能な熱硬化性のフィルムおよび/またはコーティング、さらには化粧品、スキンケア製品、およびサンスクリーンに組み込まれる。その主な機能は、紫外線の長期にわたる劣化作用を防止することにより、それが組み込まれた組成物(または組成物が適用された基材)を天候の影響から保護することである。基材、意図された機能寿命、およびUV劣化に対する感受性に依存して、さまざまなUV安定剤が利用される。

## 【0061】

[066]しかしながら、以上に挙げた用途で有利に利用されることが多いUV吸収剤の遮光傾向が強いことは、UV光によりポリマーネットワーク形成を触媒する組成物では重大

50

な欠点とみなされよう。なぜなら、かかる成分は、適用された有限量のUVエネルギーに関して対応する光開始剤と競合なので、当然ながら、それにより発生する光活性種の数も低減させるからである。他のすべてが等しければ、これは、それが組み込まれた光重合性組成物の硬化深さおよび硬化スピードの両方に有害な影響を及ぼすであろう。UV吸収剤含有組成物の予想される正味の影響として、最小に見積もっても、付加造形プロセスにより固体部品を構築するのに必要な時間が相対的に増加するであろうし、最大に見積もると、UV波長の化学線の露光時の硬化のいずれかの有効性がとにかく排除されるであろう。

【0062】

[067]それにもかかわらず、ある特定量のUV吸収剤は、本明細書に規定される他の組成要素と共に含まれる場合、付加造形プロセス用に配合される放射線硬化性組成物に組み込むのに有用でありうることを、発明者らは発見した。すなわち、それはその関連する樹脂の透過深さを「微調整」するために効果的に使用可能であり、それにより、層ごとの付加造形構築プロセスでより精度の良いフィーチャー形成物の作製を可能にする。かかる性質は、微細フィーチャー精度が設計上のクリティカルな特徴であるインベストメント鋳造用途にとくに有用である。

10

【0063】

[068]さらに、驚くべきことに、構築される特定の層の対応する硬化スピードの予想される有意な低減を伴うことなく、UV吸収剤の組み込みが可能であることを、発明者らは発見した。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、この効果はUV吸収剤の存在が重合温度の局所増加をもたらすという事実に起因しうると、発明者らは考えている。その結果、重合温度が高くなるので、UV吸収剤の関連する配合物の温度依存カチオン部分の重合速度が有意に増大するであろう。この仮説現象は、少なくとも(1)カチオン硬化性成分さらには(2)特定の付加造形プロセスが行われる波長(または複数の波長)で比較的高い吸光度を有するカチオン光開始剤をも有する組成物に含まれる場合にUV吸収剤が典型的に付与することが知られる他の硬化減速効果を相殺する傾向がある。

20

【0064】

[069]この相殺効果は、レーザーベースのシステムで一般に使用される355nm光源よりも長い波長の放射線を放出するLEDベースの光源を利用する付加造形プロセスで利用される放射線硬化性組成物の配合にとくに有用であることが発見された。なぜなら、他のすべてが等しければ、他の同等なレーザーベースの硬化環境における同一の光開始剤と比較した場合、LEDベースの硬化環境で光開始剤の吸収の低減が見られることも、発明者らが発見したからである。言い換えると、LED光学素子を利用する放射線源で露光された配合物の光透過深さは、同一のピーク動作波長のレーザーベースの光学素子を利用して同一の線量を付与する放射線源で露光された同一の配合物よりも有意に深いことを、発明者らは発見した。発明者らは、UV吸収剤成分の添加によるこの発見したLED誘導現象を有利に補償した。放射線源の透過深さのこの「適正サイズ設定」はまた、UV吸収剤の作用により付与される局所重合温度の仮説上昇と相まって、かかる特殊硬化条件下でカチオン重合を加速するのにとくに有益である。

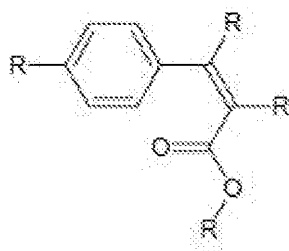
30

【0065】

[070]実施形態では、UV吸収剤は、次の化合物クラス：

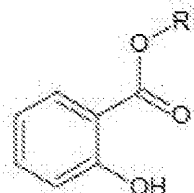
40

## 【化6】

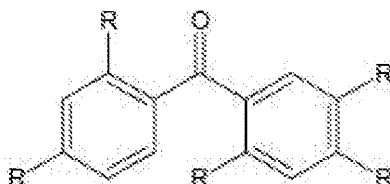


シンナメート誘導体

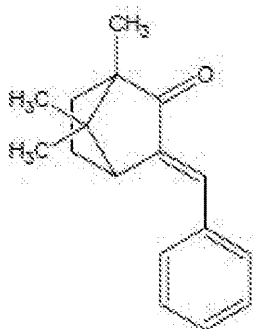
10



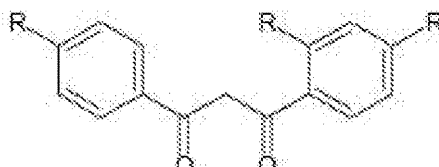
サリチレート誘導体



ベンゾフェノン誘導体



カンファール誘導体



ジベンゾイルメタン誘導体

20

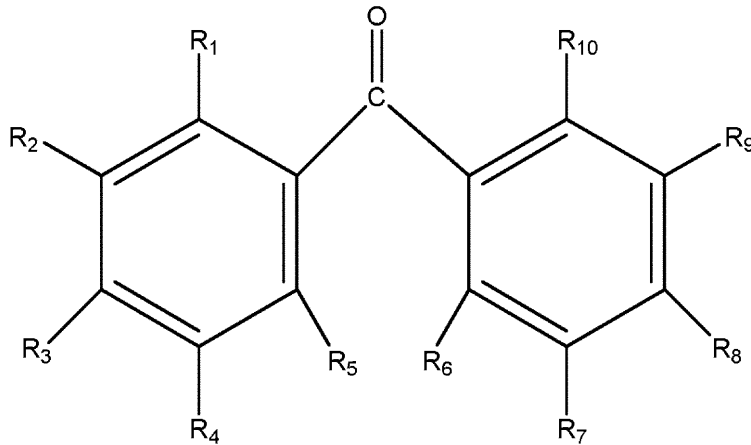
30

およびそれらの任意の組合せの1つ以上から選択される。上述したクラスのUV吸収剤の市販品の例としては、パルソール( P A R S O L ) (登録商標) M C X、パルソール(登録商標) 3 4 0、パルソール(登録商標) 1 7 8 9、パルソール(登録商標) S L X、パルソール(登録商標) H S、パルソール(登録商標) E H S、およびパルソール(登録商標) 5 0 0 0をはじめとするD S Mから入手可能なUVフィルターのパルソール(登録商標)ポートフォリオの多くが挙げられる。

## 【0066】

[071]好ましい実施形態では、UV吸収剤は、次の構造：

## 【化7】



10

のベンゾフェノン誘導体を含む。

[072]式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、同一であるかまたは異なり、かつヒドロキシル基、水素原子、または $C_1 \sim C_8$ の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビル置換基を表し、さらに、 $R_1$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、または $R_{10}$ の少なくとも1つは、ヒドロキシル基である。

20

## 【0067】

[073]好ましい実施形態では、UV吸収剤は、1種以上のベンゾフェノン化合物、たとえば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、または2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンを含む。

## 【0068】

[074]以上に記載のUV吸収剤は、有利なことに単独でまたは2種以上の組合せで使用しうる。付加造形用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5重量%まで、ある特定の実施形態では樹脂組成物の約3重量%まで、さらなる実施形態では樹脂組成物の約0.01重量%~約3重量%または組成物の約0.05重量%~約3重量%または組成物の約.1重量%~約1重量%の量でUV吸収剤成分を含みうる。UV吸収剤の量が多くなりすぎると、関連する樹脂の透過深さが小さくなりすぎて層ごとの付加造形構築プロセスに実用的に有用でなくなる。量が少なすぎると、UV吸収剤は、実用的効果をほとんどまたはまったくもたないおそれがある。

30

## 【0069】

## [フリーラジカル光開始剤]

[075]本発明のとくに好ましい実施形態では、組成物はフリーラジカル光開始剤も含む。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。

40

## 【0070】

[076]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

50

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】

[077]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、アリアルケトン、ベンゾフェノン、ヒドロキシ化ケトン、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】

[078]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】

[079]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BAP0)、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。

【0074】

[080]そのほかに、この波長範囲で発光するLED光源を用いて硬化を行う場合、光増感剤を光開始剤と組み合わせることが有用である。好適な光増感剤の例としては、アントラキノン、たとえば、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tertブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、および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、たとえば、イソプロピルチオキサントン、2-ク

10

20

30

40

50

ロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、および1-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(チバ製のダロキュアMBF)、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OMB)、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)が挙げられる。

#### 【0075】

[081]より短い波長で発光するようにUV線源を設計することが可能である。約100~約300nmの波長で発光する光源では、光開始剤と共に光増感剤を利用することが可能である。先に列挙したような光増感剤が配合物中に存在する場合、より短い波長で吸収する他の光開始剤を使用することが可能である。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、ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、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(Lamberti)製のエスカキュア(Esacure)KIP150)が挙げられる。

10

#### 【0076】

[082]放射線源はまた、より長い波長で発光するように設計することも可能である。約475nm~約900nmの波長で発光する放射線源の場合、好適なフリーラジカル光開始剤の例としては、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(チーテック製のチバキュアEMK)、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)、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(「BAP0」またはチバ製のイルガキュア819)、メタロセン、たとえば、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(チバ製のイルガキュア784)、ならびにスペクトラ・グループ・リミテッド・インコーポレーテッド(Spectra Group Limited, Inc.)製の可視光光開始剤、たとえば、H-Nu470、H-Nu-535、H-Nu-635、H-Nu-Blue-640、およびH-Nu-Blue-660が挙げられる。

20

30

#### 【0077】

[083]特許請求された本発明の一実施形態では、放射線源による発光は、約320~約400nmの波長の放射線であるUVA線である。特許請求された本発明の一実施形態では、放射線源による発光は、約280~約320nmの波長の放射線であるUVB線である。特許請求された本発明の一実施形態では、放射線源による発光は、約100~約280nmの波長の放射線であるUVC線である。

#### 【0078】

[084]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。

40

#### 【0079】

[085]こうして、驚くべきことに、このたび、本発明に係るある特定の光開始系(すなわち、1種以上のカチオン光開始剤、光増感剤、および/またはフリーラジカル光開始剤の具体的選択)が、いずれも含まれるある特定の毒性物質のレベルを最小限に抑えつつ付加造形用液状放射線硬化性組成物の優れた硬化スピードおよび効率を呈しうることを、発明者らは見いだした。したがって、具体的には、かかる硬化性能は、実質的にアンチモン元素を排除した成分に基づいて達成された。

50

## 【 0 0 8 0 】

## [ 安定剤および他の成分 ]

[086] 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、たとえば、米国特許第 5,665,792 号明細書に記載のものが挙げられる。本発明においては、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 wt% ~ 3% の安定剤を含む。

## 【 0 0 8 1 】

[087] 存在する場合、かかる安定剤は、通常、第 I A および I I A 族金属の炭化水素カルボン酸塩である。これらの塩の最も好ましい例は、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、および炭酸ルビジウムである。固体安定剤は、充填樹脂組成物では一般に好ましくない。存在する場合、15 ~ 23% 炭酸ナトリウム溶液が本発明の配合物に好適であり、推奨量は樹脂組成物の 0.05 ~ 3.0 重量%、より好ましくは樹脂組成物の 0.05 ~ 1.0 wt%、より好ましくは 0.1 ~ 0.5 重量% の間のさまざまな量である。代替安定剤としては、ポリビニルピロリドンおよびポリアクリロニトリルが挙げられる。

10

## 【 0 0 8 2 】

[088] 他の可能な添加剤としては、シリカ系および他の充填剤、染料、顔料、酸化防止剤、湿潤剤、フリーラジカル光開始剤用光増感剤、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。かかる成分は、それらの所望の効果に応じた既知量で添加しうる。

20

## 【 0 0 8 3 】

[089] 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、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みうる。

## 【 0 0 8 4 】

[090] 本明細書ですでに述べたように、本発明に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物は、加工性を最大化するためにかつ処理時間を最小限に抑えるために低い初期粘度を有することが好ましい。したがって、本発明に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物は、摂氏 30 度で測定したとき、2000 cP 未満（充填剤が組み込まれた場合）、より好ましくは 300 cP 未満、より好ましくは 200 cP 未満、より好ましくは 150 cP 未満の粘度を有することが好ましい。

30

## 【 0 0 8 5 】

[091] さらに、本発明に係る液状放射線硬化性組成物は、水および/または高湿度条件への暴露後でさえも硬化時に形成された三次元固体物体に十分な弾性および寸法安定性を付与できなければならない。したがって、本発明に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物は、本発明が適用される技術分野の当業者に周知の方法である ASTM D0570-05 により測定したとき、1% 未満、より好ましくは 0.5% 未満、最も好ましくは 0.4% 未満の吸水率値を有することが好ましい。

## 【 0 0 8 6 】

[092] 特許請求された本発明の第 2 の態様は、特許請求された本発明の第 1 の態様に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物の層を形成して化学線を選択的に硬化させる工程と、特許請求された本発明の第 1 の態様に係る付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物の層を形成して選択的に硬化させる工程を複数回繰り返して三次元物体を得る工程と、を含む、三次元物体を形成するための付加製造プロセスである。

40

## 【 0 0 8 7 】

[093] 特許請求された本発明の第 3 の態様は、特許請求された本発明の第 1 の態様に係る付加造形用液状放射線硬化性組成物から特許請求された本発明の第 2 の態様のプロセスにより形成される三次元物体である。

## 【 0 0 8 8 】

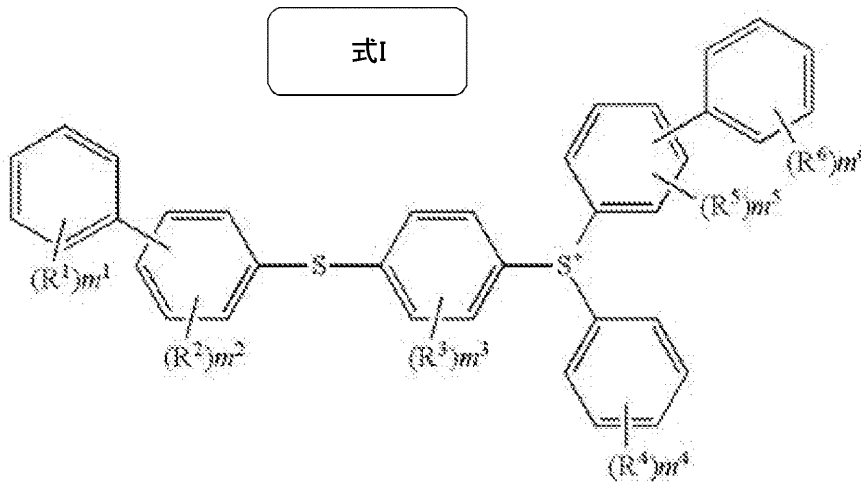
50

[ インベストメント 鑄造用途にとくに好適な本発明の樹脂 ]

[094]特許請求された本発明の第4の態様は、付加造形により光硬化されたコンポーネントをインベストメント 鑄造プロセスに使用する方法であり、本方法は、付加造形プロセスにより光硬化された1つ以上のコンポーネントを所望の構成で配置して構成パターンを形成する工程と、前記構成パターンを耐火材料で被覆してインベストメントを作製する工程と、構成パターンをバーンオフするのに十分な程度に前記インベストメントを加熱することにより少なくとも1つの空隙を有するインベストメント 鑄型を形成する工程と、インベストメント 鑄型の空隙に流入するように溶融材料を方向付けることにより前記空隙を実質的に充填する工程と、結晶化または凝固するように溶融材料を冷却する工程と、前記インベストメント 鑄型を除去してインベストメント 鑄造部品を作製する工程と、を含み、1つ以上のコンポーネントは、付加造形プロセスにより光硬化させる前に、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、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、p-トルエンスルホネート、および  $PF(R_f)^-$  (式中、 $R_f$  は、同一であるかまたは異なりかつ1~8の整数であり、かつ  $R_f$  は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する) からなる群から選択されるアニオンと、

次の一般式 I :

【化 8】



( 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、および  $R^6$  は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $R^4$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および  $m^6$  は、それぞれ、0~5の整数を表し、かつ  $m^2$ 、 $m^3$ 、および  $m^5$  は、それぞれ、0~4の整数を表す) のカチオンと、を有する第1のアンチモンフリー光開始剤を含有する。

【0089】

[095]インベストメント 鑄造プロセスは一般に知られており、多くの場合、歴史的には

8レベルまでまたはそれ以上のレベルの工程、すなわち、マスターパターン製造、鋳型製造、パターン構成、インベストメント、デワックス、バーンアウトおよびプレ加熱、注加、ならびに取出しを必要としてきた。本発明に係る液状放射線硬化性組成物の組込みによりかかるプロセスがいかに促進かつ簡素化されるかの概要を示すとともに、各工程の簡潔な非網羅的説明を以下に提供する。

【0090】

[096]第1の伝統的インベストメント鋳造工程はマスターパターン製造である。ここで、職工鋳型メーカーは、任意の数の既知（典型的には）のサブラクティブプロセスによりワックス、クレ、木材、プラスチック、鋼、または他の好適な材料からマスターパターンを製造する。

10

【0091】

[097]次いで、マスターパターンから鋳型またはマスターダイを製造する。マスターパターンが高融点材料（たとえば鋼など）から製造される場合、低融点金属またはゴムはマスターパターンから直接鋳造される。

【0092】

[098]第3の工程はワックスパターン製造である。ワックスパターンと呼ばれるが、この工程に使用される有用な材料には、低融点または低バーンアウト点を有するもの、たとえば、多くのプラスチック（とりわけ熱可塑性プラスチック）および水銀が含まれる。ワックスパターンは多くの方法で製造しうる。第1の方法は、所望の厚さが達成されるまで、約3mmの逐次増分層でマスターダイの内表面を覆うように、一様な繰返し被覆工程でマスターダイ内にワックス材料を繰返し注加することを含む。代替的に、マスターダイの全キャビティーを1回の充填工程で充填しうる。そして、後続の冷却プロセス時に表面上に所望の厚さが設定された後ではじめて、溶融ワックス材料が除去される。コアが必要な場合、これらの方法の変法が存在する。その際、可溶性ワックスまたはセラミックのコアが典型的には追加的に利用される。

20

【0093】

[099]他の注目すべき方法では、ワックスパターンは、本発明に係る液状放射線硬化性組成物から付加造形プロセスにより作製される光硬化高分子材料でも作製しうる。かかるタイプのワックスパターンが使用される場合、それは本明細書では「付加造形プロセスにより光硬化されたコンポーネント」という。かかるコンポーネントは、たとえば、当技術分野で周知の本明細書に記載のステレオリソグラフィープロセスにより作製が可能である。

30

【0094】

[0100]重要なこととして、付加造形プロセスにより光硬化されたコンポーネントがワックスパターンとして利用される場合、付加造形プロセス自体がワックスパターンを直接作製するので、マスターパターン製造および鋳型製造の最初の2つ工程が回避される。これは、多くのインベストメント鋳造操作にとって、とくにインベストメント鋳造部品の比較的短時間の操作が必要な場合、より費用効果的な選択肢である。なぜなら、多くの場合、マスターパターン製造および/または鋳型製造の工程に関連する有意な1回限りのコストが存在するからである。

40

【0095】

[0101]第4の工程（または購入済みのコンポーネントもしくは付加造形プロセスによる製造済みの光硬化コンポーネントが使用される場合は第1の工程）は、パターン構成を含む。ここで、ワックスパターンが使用される場合、それらは鋳型から取り出される。用途に依存して、同時にすべてを鋳造できるように多くのワックスパターンを作製しうる。このことは、付加造形プロセスにより光硬化されたコンポーネントが利用される場合、代替的に容易に達成される。なぜなら、多くのかかる付加造形プロセスは、本質的にカスタマイズ可能な性質を有するからである。

【0096】

[0102]コンポーネントの作製後、1つ以上のワックスパターンまたは付加造形プロセス

50

により光硬化されたコンポーネントは、場合により、所望の構成に従って構成パターンで配置される。かかる構成パターンの複雑性は、インベストメント鑄造される最終部品の用途および性質に依存する。付加造形プロセスにより光硬化されたコンポーネントは、パターンクラスターまたはツリーを形成するためにスプルーに装着しうる。実施形態では、数百程度のパターンをツリーにアSEMBルしうる。ファウンドリーでは、多くの場合、精密な位置および配置を表すために位置合せマークが使用される。所望の構成パターンを形成するために多くのツリーを利用しうる。構成パターンのコンポーネントはまた、いずれの表面欠陥も除去して部品の確度を最大化するためにおよび最終インベストメント鑄造部品の機能/審美品質を保証するために、チェイスおよび/またはドレスしうる。

【0097】

[0103]第5の工程(または購入済みのコンポーネントもしくは付加造形プロセスによる製造済みの光硬化コンポーネントが使用される場合は第2の工程)は、インベストメントと呼ばれる。この工程では、3つの繰返しサブ工程、すなわち、によりインベストメントとして知られる典型的にはセラミック鑄型を製造しうる。被覆、スタッコイング、および硬化。第1のサブ工程は、微細耐火材料のスラリーにクラスターを浸漬することと、次いで、均一被覆表面を付与するようにいずれの過剰分もドレインオフさせることと、を含む。薄い表面仕上げおよび微細な細部の再生を保証するために、好ましくは最初に微細材料を使用する。第2のサブ工程では、多くの場合、流動床中に浸漬することにより、レインフォールサンダー中に配置することにより、または手で適用することにより、より粗いセラミック粒子でクラスターをスタッコイングする。最後に、コーティングを硬化させる。これらの工程は、インベストメントが所望の厚さに達するまで繰り返され、多くの場合、5~15mmの間のいずれかの厚さであるが、他の厚さを利用してよい。

【0098】

[0104]インベストメントを形成するために使用される通常の耐火材料は、シリカ、ジルコン、各種ケイ酸アルミニウム、およびアルミナであるが、これらに限定されるものではない。シリカは、通常、その溶融シリカ形で使用されるが、典型的にはより低コストであることから石英を使用してもよい。同様に使用可能なケイ酸アルミニウムは、アルミナとシリカとの混合物である。通常使用される混合物は、42~72%のアルミナ含有率を有する。ジルコニウムは続く工程で利用される溶融金属と反応する可能性が低いので、一次被覆時、ジルコン系耐火物が通常使用される。プラスターと粉碎された古い鑄型(シャモットとして知られる)との混合物を使用することも可能である。

【0099】

[0105]耐火材料を所定の位置に保持するために使用されるバインダーとしては、エチルシリケート(アルコール系および化学硬化性)、コロイドシリカ(水系、シリカゾルとしても知られる、乾燥により硬化する)、ケイ酸ナトリウム、および所望により当技術分野で公知の方法によりpHおよび粘度が制御されたこれらのハイブリッドが挙げられる。

【0100】

[0106]付加造形プロセスにより光硬化されたコンポーネントがこのプロセス時に寸法安定性を有することは、決定的に重要である。具体的には、水は三次元部品を変形する傾向があることが知られているので、付加造形プロセスにより作製される三次元コンポーネントがこのプロセス時に吸水に抵抗する傾向は、それに固有の機械的性質と合わせて重要である。したがって、好ましい実施形態では、付加造形プロセスにより光硬化されたコンポーネントは、本発明が適用される技術分野の当業者に周知の方法であるASTM D0570-05により測定したとき、1%未満、より好ましくは0.5%未満、最も好ましくは0.4%未満の吸水率値を有する。

【0101】

[0107]続く工程は、デワックス工程または加熱工程として知られる。この工程では、インベストメントは、そのジオメトリーおよび乾燥が行われる大気条件に依存して、16~48時間の間のいずれかの時間をとりうるプロセスを完全に終了させる。乾燥は、真空を適用することによりまたは環境の湿気を最小限に抑えることにより促進可能である。乾燥

10

20

30

40

50

後、構成パターン（ワックスコンポーネントまたは付加造形プロセスにより光硬化されたコンポーネントで構成される）を溶融除去、バーンアウト、および/または気化するために、インベストメントを上下逆さまにして炉内またはオートクレーブ内に配置する。燃焼構成パターンの残渣の排除を促進するために、多くの場合、この工程の前に、デワックスポートとしても知られるバーンアウトホールをドリル穿孔する。付加造形プロセスにより光硬化されたコンポーネントが利用される場合、加熱工程は、18～36時間の持続時間にわたり875～1500度Fの間のいずれかの温度で行いうる。この加熱プロセスの結果として、1つ以上の空隙（構成パターンが以前存在していた領域に対応する空隙）を有するインベストメント鑄型が作製される。

#### 【0102】

[0108]理想的には、付加造形により光硬化されたコンポーネントは、この工程時にバーンアウトされて、この加熱工程の後に残る灰分またはインベストメントの空隙中に残る残留残渣を少なくすべきである。これにより、より容易なクリーニングプロセスが保障され、ひいてはより高速かつより費用効果的なインベストメント鑄造プロセスが保障される。実施形態では、コンポーネントは、加熱工程前に存在していたコンポーネントの重量を基準にして、0.1%未満、より好ましくは0.01%未満、最も好ましくは0.005%未満の灰分を有する。同様に、構成パターンを形成するために多くのコンポーネントが使用される好ましい実施形態では、前記加熱後の構成パターンは、加熱工程前の構成の全重量を基準にして、0.1%未満、より好ましくは0.01%未満、最も好ましくは0.005%未満の灰分を有する。

#### 【0103】

[0109]続く工程は、最終バーンアウトおよびプレ加熱と呼ばれる。ここでは、インベストメント鑄型は、いずれの湿分および残留ワックス/コンポーネントも除去するためにおよびインベストメント鑄型を焼結するために、かかるインベストメント鑄型を870～1095に加熱するさらなるバーンアウトに付しうる。鑄型はまた、典型的には、いずれの微細な細部および空隙への充填もより良好に補償するために、さらには寸法確度を向上させるために、溶融材料（続く工程で適用される）が液体状態でより長時間にわたり残留できるようにプレ加熱される。

#### 【0104】

[0110]最後から2番目の工程は、注加および冷却することを含む。ここでは、インベストメント鑄型は、サンドが充填されたタブ内に空隙を上に向けて配置される。次いで、溶融材料を前記空隙内に方向付ける。これは重力注加により達成しうるが、鑄型内に薄片が存在する場合、正の空気圧の適用、真空鑄造、傾斜鑄造、圧力支援注加、遠心鑄造、または他の方法により充填しうる。溶融材料は、多くの場合、金属または金属合金である。利用される溶融材料の既知の材料物性を補償するように加熱/冷却パラメーターが設定される限り、任意の既知の金属または合金を使用しうる。注加後、溶融材料は、かかる溶融材料の結晶化および/または凝固を保証するのに十分な時間にわたり、周囲インベストメント鑄型と共に冷却される。

#### 【0105】

[0111]最終工程は取出しとして知られる。この工程では、インベストメント鑄型は、鑄造品を離型するために、ハンマー処理、振動処理、メディアブラスト処理、ウォータージェット処理、または化学溶解（ときには液体窒素を用いて）される。スプルーは切断されてリサイクルされる。次いで、鑄造プロセスの足跡を除去するために、通常は粉碎により鑄造品を清浄化しうる。

#### 【0106】

[0112]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。

#### 【0107】

#### [実施例]

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組成物の実施形態を例示する

10

20

30

40

50

。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組成物の各種成分が記載されている。

【 0 1 0 8 】

【 表 1 】

表1

成分	処方中の機能	化学記述子	供給業者/ 製造業者
EPONOX 1510	カチオン 重合性成分	水素化ビスフェノールA ジグリシジルエーテルエポキシ	EPM
OXT-101	カチオン 重合性成分	3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン	東亜合成
イルガキュア184	ラジカル 光開始剤	1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルフェニル ケトン	BASF
エベクリル3700	ラジカル 重合性成分	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	オルネクス (Allnex)
チバキュアBMS	光増感剤	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
CPI300PG	アンチモンフリー スルホニウム 塩カチオン 光開始剤	フルオロアルキル置換 フルオロホスフェートアニオンを有する 50%トリアリールスルホニウム塩 (CAS 108-65-6) + 50%プロピレング リコールモノメチルエーテルアクリレート	サンアプロ 株式会社
PAG-290	アンチモンフリー スルホニウム塩 カチオン 光開始剤	テトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレートアニオンを有する 20%トリアリールスルホニウム塩 + 80%分散媒(オキセタンモノマーと プロピレンカーボネートとの溶液)	BASF
セロキサイド (Celloxide)202 IP	カチオン 重合性化合物	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	株式会社 ダイセル
CPTX	光増感剤	1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン	ランブソン (Lambson)
SR399	ラジカル 重合性化合物	ジペンタエリトリールペンタアクリレート	サートマー (Sartomer)
SR-9003	ラジカル 重合性化合物	プロポキシル化ネオペンチルグリコール ジアクリレート	サートマー

10

20

30

40

【 0 1 0 9 】

[ 実施例 1 ~ 6 ]

[0113]ハイブリッド硬化型光開始パッケージ、カチオン重合性パッケージ、ラジカル重合性パッケージ、および選択例（注記のある箇所）の光増感剤を利用して、当技術分野で周知の方法に従って、さまざまな付加造形用充填液状放射線硬化性樹脂を調製した。特定の組成物を以下の表 2 に報告する。

【 0 1 1 0 】

[0114]次いで、以下に詳述されるように、環式脂肪族エポキシド成分およびオキセタン成分の転化率に関する方法に従って、これらのサンプルを試験した。結果を以下の表 3 および図 1 ~ 4 に示す。

50

## 【 0 1 1 1 】

## [ 硬化スピード - F T I R 試験 ]

[0115]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（F T I R）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（M C T）検出器を使用した。透過モードの代わりに、減衰全反射（A T R）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。

## 【 0 1 1 2 】

## 【表2】

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(sec)	5

10

## 【 0 1 1 3 】

[0116] UV / V i s 光制御のために、Digital Light Lab LEDスポットランプ（365 nm、395 nm、および400 nm）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。

20

## 【 0 1 1 4 】

[0117]測定のために、数滴の選択されたサンプルをA T R 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A T R 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、A T R セットアップの上に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F T I R 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。

30

## 【 0 1 1 5 】

[0118]各官能基を表す特定のI R ピーク変化に基づいて、重合転化率対時間を計算した。I R 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。

## 【 0 1 1 6 】

## 【表3】

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

40

## 【 0 1 1 7 】

[0119]結果はグラフにプロットされ、以下の図1～4に示される。生データは、以下の表3に記載される。図1および2は、それぞれ、P A G - 2 9 0 およびC P I - 3 0 0 P G アンチモンフリーカチオン光開始剤を利用した組成物の環式脂肪族エポキシ成分の転化率プロットを表す。図3および4は、それぞれ、P A G - 2 9 0 およびC P I - 3 0 0 P G アンチモンフリーカチオン光開始剤を利用した組成物のオキセタン成分の転化率プロットを表す。

50

【 0 1 1 8 】

【 表 4 】

表2

値は重量部単位で列挙される

成分\式	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
カチオン 重合性成分 - 環式脂肪族 エポキシ (セロキサイド2021P)	40.44	40.40	40.38	41.78	41.73	41.71
カチオン 重合性成分 (OXT-101)	18.20	18.18	18.17	18.80	18.78	18.77
カチオン 重合性成分 - その他	20.22	20.20	20.18	20.88	20.87	20.86
ラジカル 重合性成分	12.13	12.12	12.11	12.53	12.52	12.51
PAG-290	5	5	5	0	0	0
CPTX	0	0.1	0	0	0.1	0
BMS	0	0	0.15	0	0	0.15
CPI-300PG	0	0	0	2	2	2
イルガキュア184	4	4	4	4	4	4
全量	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

20

【 0 1 1 9 】

【表 5】

表3  
時間(秒単位)の関数としてのゼロキサイド2021P(CAE)およびOXT-101(OXT)の%単位の生の転化率データ

時間(s)	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
	CAE	OXT	CAE	OXT	CAE	OXT	CAE	OXT	CAE	OXT	CAE	OXT
1.570	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7.719	3.9	8.3	4.6	10.6	3.6	8.5	3.1	6.5	4.8	9.9	5.9	12.6
13.867	12.8	24.8	16.4	30.6	11.7	23.2	10.5	21.5	18.1	32.4	21.2	36.3
20.016	16.8	30.5	20.2	36.3	15.0	28.5	14.2	26.9	22.7	37.8	25.9	41.3
26.164	19.2	34.3	23.1	39.3	17.4	31.7	16.1	30.1	25.1	41.0	28.7	44.5
32.313	21.3	36.5	25.4	41.6	19.2	34.4	18.2	32.5	27.2	43.2	30.6	46.4
38.462	23.2	38.7	27.0	43.6	21.1	36.3	19.5	34.7	29.1	44.7	31.9	48.3
50.759	25.9	42.0	30.0	46.3	23.6	39.4	22.2	37.7	30.8	47.3	34.2	50.1///
56.908	26.9	43.3	30.7	47.5	24.5	40.7	23.3	38.8	32.2	48.2	35.3	51.2
69.205	29.1	45.2	32.3	49.1	26.2	42.6	24.8	40.7	33.5	49.9	36.8	52.5
75.353	29.9	46.3	33.4	49.9	27.3	43.7	25.7	41.7	34.5	50.3	37.8	53.2
87.651	31.9	47.6	35.0	51.3	28.6	45.2	27.2	43.3	36.1	51.7	38.6	54.4
93.799	32.1	48.3	35.6	52.1	29.3	45.8	27.6	43.8	36.6	52.2	39.7	54.7
106.097	33.6	49.5	36.6	52.6	31.1	47.0	29.3	44.8	37.6	53.3	40.0	55.4
118.394	34.6	50.8	38.0	53.4	32.2	47.9	30.1	46.0	38.4	53.8	41.4	56.1
124.542	35.4	51.2	38.2	54.2	32.3	48.6	30.5	46.5	38.5	54.1	41.4	56.5
130.691	35.7	51.6	38.7	54.4	32.6	49.0	31.2	47.0	39.1	54.4	41.7	56.8
142.988	37.2	52.5	39.8	54.8	34.2	49.9	32.1	47.8	40.3	54.9	42.8	57.5
149.137	37.2	52.8	39.9	55.5	34.6	50.4	32.8	48.2	40.5	55.2	43.0	57.6
155.285	38.1	53.3	40.2	55.6	34.8	50.8	33.1	48.5	41.1	55.4	43.3	58.0
161.434	38.3	53.5	40.9	56.0	35.3	50.9	33.3	48.7	41.2	55.9	43.4	57.9
167.583	38.5	54.0	41.2	56.1	35.8	51.4	33.5	49.0	41.7	56.0	43.8	58.4
173.731	38.9	54.1	41.7	56.4	36.4	51.5	34.1	49.5	42.0	56.3	44.2	58.4
186.029	39.7	54.9	42.0	57.1	36.8	52.4	34.8	50.2	42.3	56.7	44.9	59.1
192.177	39.5	55.1	42.4	57.4	37.1	52.5	35.3	50.2	42.6	56.8	45.1	59.2
198.326	40.2	55.1	42.9	57.6	37.6	53.0	35.4	50.6	42.9	57.0	45.3	59.5

10

20

30

【 0 1 2 0 】

[ 結果の考察 ]

40

[0120]実施例 1 ~ 6 は、ほぼ同一量の環式脂肪族エポキシド成分、オキセタン成分、他の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を有する6つの異なる液状放射線硬化性組成物を表す。それらは、利用した光増感剤の性質と共に(適用可能な場合)、アンチモンフリーカチオン光開始剤の性質がより有意に異なる。

【 0 1 2 1 】

[0121]ある特定のアンチモンフリースルホニウム塩カチオン光開始剤(たとえばPAG-290)を有する組成物と、ヨードニウム塩光開始剤(CPTX、BMS)と併用するように設計された光増感剤と、を組み合わせた場合、環式脂肪族エポキシドおよびオキセタンの硬化速度が阻害されることは、図1および3から明らかである。たとえば、図1で

50

は、かかるヨードニウム塩適合性光増感剤を使用した場合、環式脂肪族エポキシド成分の%硬化は減少する。同様に、図3から、組成物のオキセタン成分の硬化でも類似の傾向が見られる。これは、使用した試薬の性質を考えると予想される結果であった。

【0122】

[0122]これとは対照的に、本発明に係る他のアンチモンフリースルホニウム塩(CPI-300PG)をカチオン光開始剤成分として利用した場合、ある特定のヨードニウム塩適合性光増感剤と組み合わせると、転化率は実際に加速した。まず最初に、光増感剤の不在下でさえも、生の転化率は、PAG-290よりもわずかに高かった(各製造物中の分散物の量が本質的に異なることを考慮して同一の有効濃度とすると)。驚くべきことに、BMS光増感剤を添加したところ、しかもそれを添加しただけで、転化率は、かかるカチオン光開始剤を単独で利用するよりも有意に加速かつ増加した。この改善は、予想されたものではなく無意味なものでもなかった。なぜなら、伝統的な付加造形用ハイブリッド硬化型組成物のオキセタン成分および環式脂肪族エポキシド成分の転化率のわずかな改善でさえも、グリーン強度の重要な増加をもたらしうるとともに、最近のLEDベースの付加造形機のより速い処理速度(またはより低いパワー)に対処する能力をもたらしうるのである。

10

【0123】

[追加の例示的な実施形態]

[0123]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の第1の態様は、  
カチオン重合性成分と、  
ラジカル重合性成分と、  
以下：

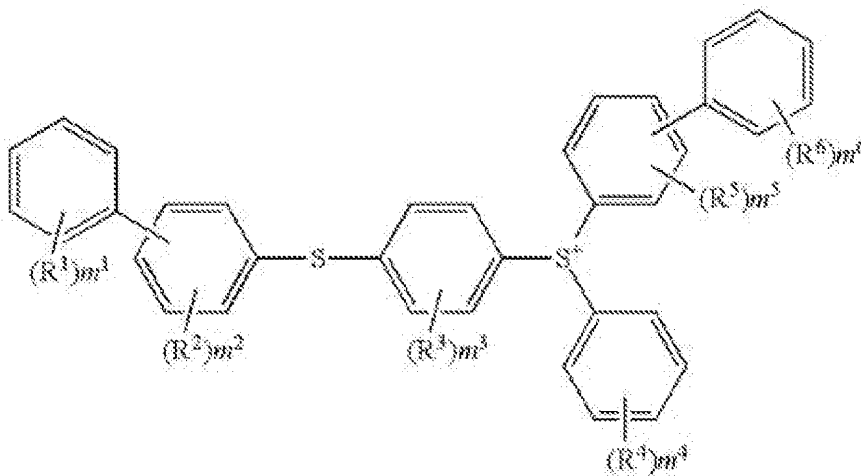
20

$PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $(CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、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、p-トルエンスルホネート、および $PF(R_f)$ (式中、 $R_f$ は、同一であるかまたは異なりかつ1~8の整数であり、かつ $R_f$ は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する)からなる群から選択されるアニオンと、

次の一般式：

【化9】

30



40

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリ

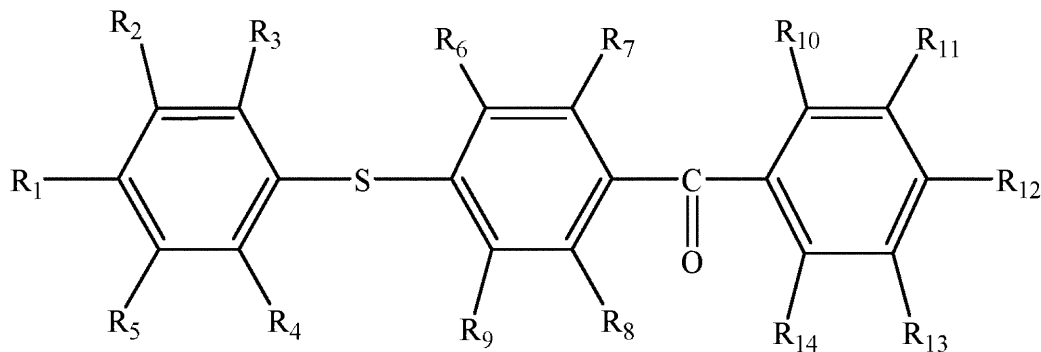
50

ールスルホニル基、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $R^4$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1 \sim m^6$  は、それぞれ、 $R^1 \sim R^6$  のそれぞれの出現数を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および  $m^6$  は、それぞれ、 $0 \sim 5$  の整数を表し、かつ  $m^2$ 、 $m^3$ 、および  $m^5$  は、それぞれ、 $0 \sim 4$  の整数を表す) のカチオンと、を有するアンチモンフリーカチオン光開始剤と、

次の構造：

10

【化10】



20

(式中、 $R_1 \sim R_{14}$  は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_8$ の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビルである)

を有する光増感剤と、

フリーラジカル光開始剤と、

を含む付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

【0124】

[0124]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン光開始剤のアニオンがフルオロアルキル置換フルオロホスフェートである、本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

30

【0125】

[0125]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン光開始剤のアニオンが $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ である、本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

【0126】

[0126]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン重合性成分が、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、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、-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ンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ビスシクロヘキシル-3,3'

40

50

- エポキシド、- O -、- S -、- S O -、- S O<sub>2</sub> -、- C ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> -、- C B r<sub>2</sub> -、- C ( C B r<sub>3</sub> )<sub>2</sub> -、- C ( C F<sub>3</sub> )<sub>2</sub> -、- ( C C l<sub>3</sub> )<sub>2</sub> -、または- C H ( C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> ) - 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 )、およびエポキシヘキサヒドロジオクチルフタレートからなる群から選択される脂肪族エポキシドを含有する、本発明の第 1 の例示的な実施形態の先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である。

【 0 1 2 7 】

[0127] 本発明の第 1 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、UV 吸収剤をさらに含む、本発明の第 1 の例示的な実施形態の先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である。

10

【 0 1 2 8 】

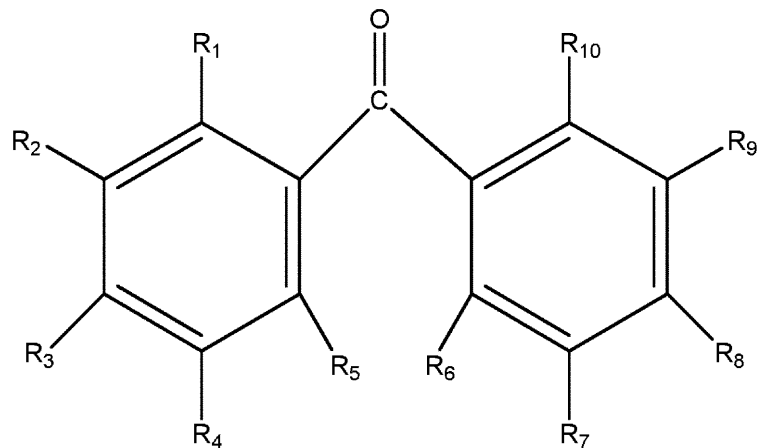
[0128] 本発明の第 1 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、UV 吸収剤がシナメート誘導体、サリチレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ショウノウ誘導体、およびジベンゾイルメタン誘導体、ならびにそれらの任意の組合せからなる群から選択される 1 種以上の化合物を含む、本発明の第 1 の例示的な実施形態の先の態様のいずれかの付加造形用液状放射線硬化性組成物である。

【 0 1 2 9 】

[0129] 本発明の第 1 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、UV 吸収剤が次の構造

20

【 化 1 1 】



30

( 式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>10</sub> は、同一であるかまたは異なり、かつヒドロキシル基、水素原子、または C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビル置換基を表し、さらに、R<sub>1</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、または R<sub>10</sub> の少なくとも 1 つは、ヒドロキシル基である )

40

のベンゾフェノン誘導体を含む、本発明の第 1 の例示的な実施形態の先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である。

【 0 1 3 0 】

[0130] 本発明の第 1 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン光開始剤と光増感剤との重量比が 2 : 1 ~ 100 : 1、より好ましくは 5 : 1 ~ 50 : 1、より好ましくは 10 : 1 ~ 15 : 1 である、本発明の第 1 の例示的な実施形態の先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である。

【 0 1 3 1 】

[0131] 本発明の第 1 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、摂氏 20 ° の粘度が 300 cP 未満、より好ましくは 200 cP 未満、より好ましくは 150 cP 未満である、

50

本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

【0132】

本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、全組成物の全重量を基準にして、

カチオン重合性成分が約30wt%～約85wt%、より好ましくは35wt%～75wt%の量で存在し、

ラジカル重合性成分が約5wt%～約50wt%の量で存在し、

カチオン光開始剤が約10wt%～約40wt%、より好ましくは約1wt%～約10wt%、より好ましくは約1wt%～約5wt%の量で存在し、

光増感剤が約0.05wt%～約3wt%、より好ましくは約0.2wt%～約2wt%の量で存在し、かつ

フリーラジカル光開始剤が約0.1wt%～約10wt%、より好ましくは約1wt%～約3wt%の量で存在する、

本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

【0133】

[0133]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン光開始剤がいずれのヨードニウム塩も実質的に排除したものである、本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

【0134】

[0134]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン重合性成分が水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテルエポキシも含む、本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

【0135】

[0135]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン重合性成分がオキセタンも含む、本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

【0136】

[0136]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、全組成物がいずれのアンチモン元素も実質的に排除したものである、本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

【0137】

[0137]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、光増感剤が4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドである、本発明の第1の例示的な実施形態の先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である。

【0138】

[0138]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、本発明の第1の例示的な実施形態の先の態様のいずれかの付加造形用液状放射線硬化性樹脂組成物の層を形成して化学線を選択的に硬化させる工程と、前記液状放射線硬化性樹脂組成物の層を形成して選択的に硬化させる工程を複数回繰り返して三次元物体を得る工程と、を含む、三次元物体を形成するための付加製造プロセスである。

【0139】

[0139]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、化学線源が340nm～415nmの波長で発光する、好ましくは約365nmにピークを有する1つ以上のLEDである、本発明の第1の例示的な実施形態の先の態様のプロセスである。

【0140】

[0140]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、本発明の第1の追加の例示的な実施形態の先の2つの態様のいずれかのプロセスにより形成される三次元物体である。

10

20

30

40

50

## 【0141】

[0141]本発明の第1の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、三次元物体が1%未満、より好ましくは0.5%未満、最も好ましくは0.4%未満の吸水率値を有する、本発明の第1の追加の例示的な実施形態の先の態様の三次元物体である。

## 【0142】

[0142]本発明の第2の追加の例示的な実施形態の第1の態様は、付加造形により光硬化されたコンポーネントをインベストメント鑄造プロセスに使用する方法であり、本方法は

(a) 付加造形プロセスにより光硬化された1つ以上のコンポーネントを所望の構成で配置して構成パターンを形成する工程と、

(b) 前記構成パターンを耐火材料で被覆してインベストメントを作製する工程と、

(c) 構成パターンをバーンオフするのに十分な程度に前記インベストメントを加熱することにより少なくとも1つの空隙を有するインベストメント鑄型を形成する工程と、

(d) インベストメント鑄型の空隙に流入するように溶融材料を方向付けることにより前記空隙を充填する工程と、

(e) 結晶化または凝固するように溶融材料を冷却する工程と、

(f) 前記インベストメント鑄型を除去してインベストメント鑄造品を作製する工程と

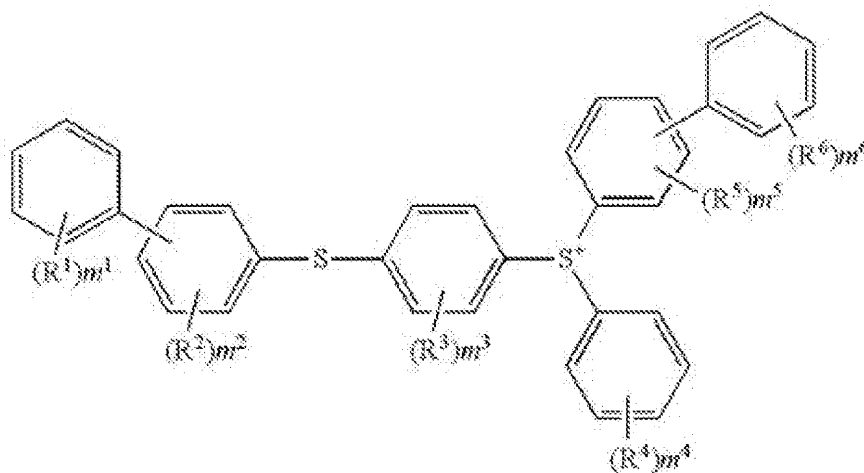
を含み、

1つ以上のコンポーネントは、付加造形プロセスにより光硬化させる前に、

$\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、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、p-トルエンスルホネート、および  $\text{PF}(\text{R}_f)$  (式中、 $\text{R}_f$  は、同一であるかまたは異なりかつ1~8の整数であり、かつ  $\text{R}_f$  は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する) からなる群から選択されるアニオンと、

次の一般的式：

## 【化12】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、および  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロ環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $\text{R}^4$  は、アルキル基、ヒドロ

10

20

30

40

50

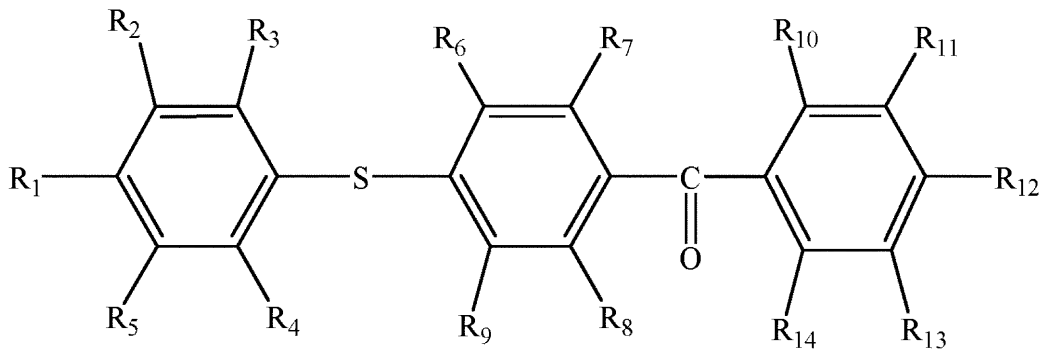
キシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1 \sim m^6$  は、それぞれ、 $R^1 \sim R^6$  のそれぞれの出現数を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および  $m^6$  は、それぞれ、 $0 \sim 5$  の整数を表し、かつ  $m^2$ 、 $m^3$ 、および  $m^5$  は、それぞれ、 $0 \sim 4$  の整数を表す) のカチオンと、を有する第 1 のアンチモンフリー光開始剤を含有する。

【0143】

[0143]本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、1 つ以上のコンポーネントが付加造形プロセスにより光硬化させる前にアンチモンフリー光増感剤を追加的に含有し、前記アンチモンフリー光増感剤が次の構造：

10

【化 1 3】



20

(式中、 $R_1 \sim R_{14}$  は、独立して、H または  $C_1 \sim C_8$  の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビルである)

を有する、本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

【0144】

[0144]本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、1 つ以上のコンポーネントが付加造形プロセスにより光硬化させる前に任意選択的にヒドロキシ置換ベンゾフェノン化合物をさらに含む、本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

30

【0145】

[0145]本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、ベンゾフェノン化合物が UV 吸収剤である、本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

【0146】

[0146]本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、ベンゾフェノン化合物が 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、または 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノンを含む、本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

40

【0147】

[0147]本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、溶融材料が金属または金属合金である、本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

【0148】

[0148]本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、耐火材料がセラミックである、本発明の第 2 の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

50

## 【 0 1 4 9 】

[0149]本発明の第2の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、1つ以上のコンポーネントが加熱工程後に0.1%未満、より好ましくは0.01%未満、最も好ましくは0.005%未満の灰分を有する、本発明の第2の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

## 【 0 1 5 0 】

[0150]本発明の第2の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、構成がバーンオフされる加熱工程後に構成パターンが0.1%未満、より好ましくは0.01%未満、最も好ましくは0.005%未満の灰分を有する、本発明の第2の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

10

## 【 0 1 5 1 】

[0151]本発明の第2の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、第1のアンチモンフリー光開始剤がフルオロアルキル置換フルオロホスフェートである、本発明の第2の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

## 【 0 1 5 2 】

[0152]本発明の第2の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、第1のアンチモンフリーカチオン光開始剤のアニオンが $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ である、本発明の第2の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

## 【 0 1 5 3 】

[0153]本発明の第2の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、アンチモンフリー光増感剤が4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドである、本発明の第2の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

20

## 【 0 1 5 4 】

[0154]本発明の第2の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、付加造形プロセスにより光硬化された1つ以上のコンポーネントが1%未満、より好ましくは0.5%未満、最も好ましくは0.4%未満の吸水率値を有する、本発明の第2の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法である。

## 【 0 1 5 5 】

[0155]本発明の第2の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、本発明の第2の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の方法のいずれかから製造されるインベストメント鑄造品である。

30

## 【 0 1 5 6 】

[0156]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の第1の態様は、全組成物の重量を基準にして、

少なくとも1種のカチオン重合性化合物を含む約40重量%～約90重量%のカチオン重合性成分と、

少なくとも1種のラジカル重合性化合物を含む約8重量%～約50重量%のラジカル重合性成分と、

少なくとも1種のカチオン光開始剤を含む約1重量%～約8重量%のカチオン光開始剤成分と、

40

任意選択的に少なくとも1種の光増感剤を含む約0.01重量%～約5重量%の光増感剤成分と、

少なくとも1種のUV吸収剤を含む約0.05重量%～約3重量%のUV吸収剤成分と、

少なくとも1種のフリーラジカル光開始剤を含む約0.1重量%～約10重量%のフリーラジカル光開始剤成分と、

を含み、

カチオン光開始剤成分が実質的にアンチモン元素を排除したものである、付加造形用放射線硬化性組成物である。

## 【 0 1 5 7 】

50

[0157]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、付加造形プロセスにより光硬化された1つ以上のコンポーネントが1%未満、より好ましくは0.5%未満、最も好ましくは0.4%未満の吸水率値有する、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

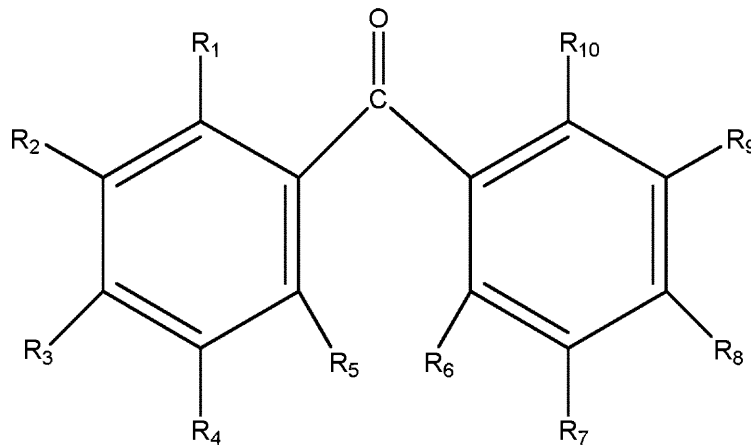
【0158】

[0158]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、UV吸収剤成分がシンナメート誘導体、サリチレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ショウノウ誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体、またはそれらの任意の組合せを含む、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

【0159】

[0159]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、UV吸収剤成分が次の構造：

【化14】



(式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、同一であるかまたは異なり、かつヒドロキシル基、水素原子、または $C_1 \sim C_8$ の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビル置換基を表し、さらに、 $R_1$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、または $R_{10}$ の少なくとも1つは、ヒドロキシル基である)

のベンゾフェノン誘導体を含む、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

【0160】

[0160]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、UV吸収剤成分が2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、および2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンからなる群から選択される、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

【0161】

[0161]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン光開始剤のアニオンがフルオロアルキル置換フルオロホスフェートである、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

【0162】

[0162]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン光開始剤のアニオンが $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ である、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

【0163】

[0163]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン重合性成分が、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

10

20

30

40

50

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、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、-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ンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ビシクロヘキシル-3,3'-エポキシド、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CBr<sub>2</sub>-、-C(CBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、または-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-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ンカルボキシレート)、およびエポキシヘキサヒドロクチルフタレートからなる群から選択される脂肪族エポキシドを含有する、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

10

20

30

40

50

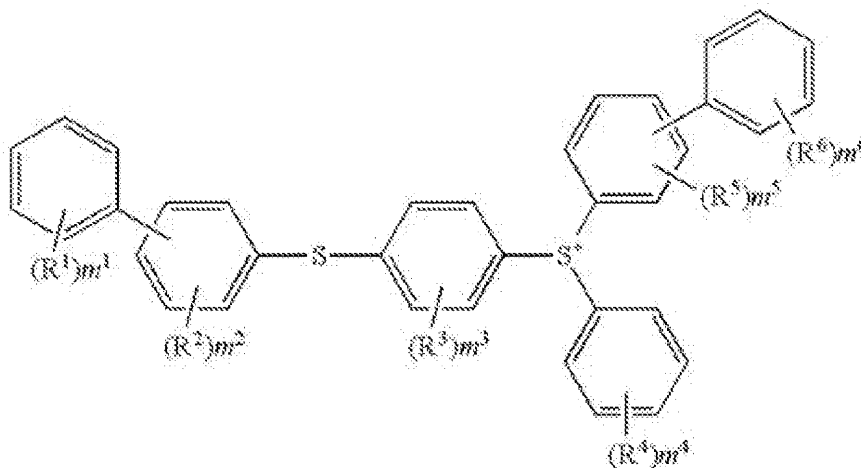
## 【0164】

[0164]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン光開始剤成分が、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ga<sup>-</sup>、((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ga<sup>-</sup>、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロプタンスルホネート、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、p-トルエンスルホネート、およびPF(R<sub>f</sub>)<sub>5</sub> (式中、およびは、同一であるかまたは異なりかつ1~8の整数であり、かつR<sub>f</sub>は、炭素原子とハロゲン原子とを含有する)からなる群から選択されるアニオンを有するカチオン光開始剤を含む、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

## 【0165】

[0165]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、カチオン光開始剤成分が、次の一般式：

## 【化15】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカ

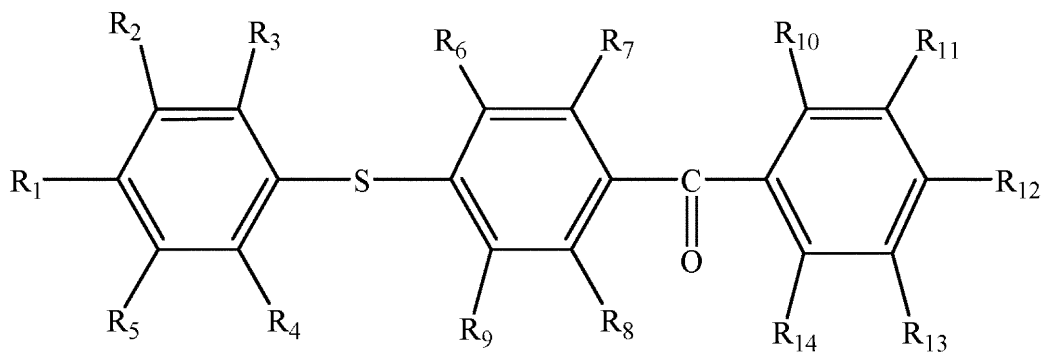
ルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アリアルチオカルボニル基、アシルオキシ基、アリアルチオ基、アルキルチオ基、アリアル基、ヘテロ環式炭化水素基、アリアルオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子、を表し、 $R^4$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環式炭化水素基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基、任意選択的に置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、 $m^1 \sim m^6$  は、それぞれ、 $R^1 \sim R^6$  のそれぞれの出現数を表し、 $m^1$ 、 $m^4$ 、および  $m^6$  は、それぞれ、 $0 \sim 5$  の整数を表し、かつ  $m^2$ 、 $m^3$ 、および  $m^5$  は、それぞれ、 $0 \sim 4$  の整数を表す）で示されるカチオンを有するカチオン光開始剤を含む、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

10

## 【0166】

[0166]本発明の第3の追加の例示的な実施形態の追加の態様は、光増感剤が次の構造

## 【化16】



20

（式中、 $R_1 \sim R_{14}$  は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_8$ の飽和もしくは不飽和の分岐状もしくは非分岐状の置換もしくは非置換のヒドロカルビル置換基である）

30

で示される化合物を含む、本発明の第3の追加の例示的な実施形態の先の態様のいずれかに記載の付加造形用放射線硬化性組成物である。

## 【0167】

[0167]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。

40

50

## 【 0 1 6 8 】

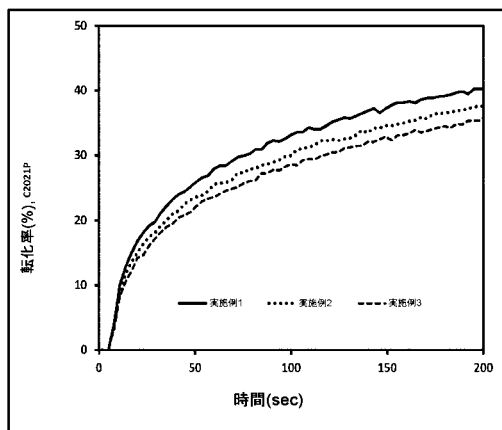
[0168]本発明の好ましい実施形態は、本発明を実施するための本発明者に公知の最良の形態を含めて本明細書に記載されている。そうした好ましい実施形態の変形形態は、以上の説明を読めば当業者には明らかになるであろう。当業者であればかかる変形形態を必要に応じて利用するものと、本発明者は予想しており、本明細書に具体的に記載された以外の形で本発明が実施されることを、本発明者は意図している。したがって、本発明は、準拠法により許容される限り本明細書に添付された特許請求の範囲にリサイトされた主題のすべての変更形態および均等物を含む。さらに、すべての可能な変形形態での以上に記載の要素の組合せはいずれも、とくに本明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。

10

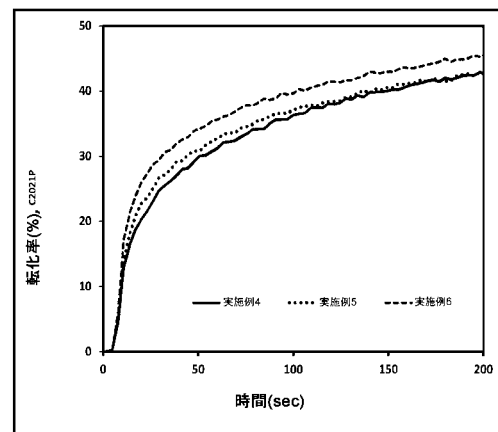
## 【 0 1 6 9 】

[0169]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。

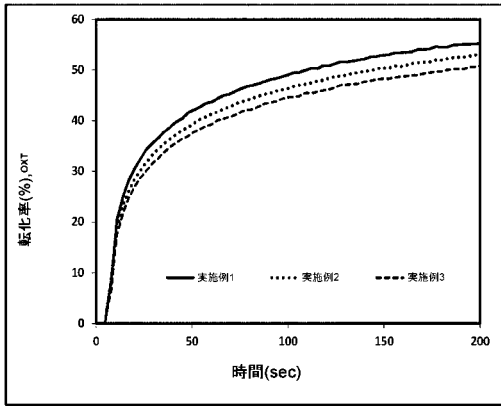
【 図 1 】



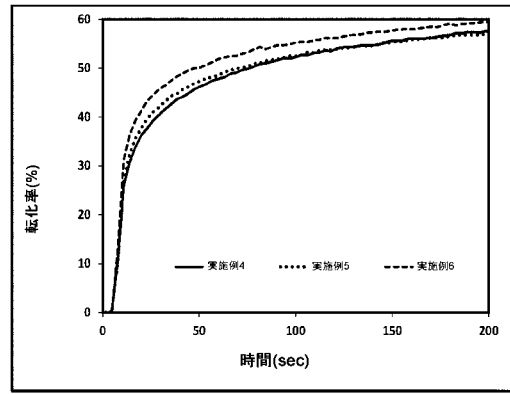
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2016/062440

<b>Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)</b>	
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. <input type="checkbox"/>	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. <input checked="" type="checkbox"/>	Claims Nos.: 4-12, 14, 15, 20-22, 27, 28 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
<b>Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)</b>	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
See Extra Sheet	
1. <input checked="" type="checkbox"/>	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. <input type="checkbox"/>	As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. <input type="checkbox"/>	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. <input type="checkbox"/>	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.:
<b>Remark on Protest</b>	<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> 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. <input checked="" type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2016/062440

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - B29C 35/08; B33Y 70/00; C08F 2/50; C08G 59/22 (2017.01) CPC - B29C 35/08; B33Y 70/00; B29C 35/0805; C08F 2/50; C08G 59/22 (2017.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
<b>Category*</b>	<b>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</b>	<b>Relevant to claim No.</b>
X	WO 2015/148613 A1 (DSM IP ASSETS BV) 01 October 2015 (01.10.2015) entire document	23
Y		1-3, 24-26
Y	US 2011/0300482 A1 (SUZUKI et al) 08 December 2011 (08.12.2011) entire document	1-3
Y	US 8,367,204 B2 (UCHIDA et al) 05 February 2013 (05.02.2013) entire document	24-26
A	US 2012/0295077 A1 (FICEK et al) 22 November 2012 (22.11.2012) entire document	1-3, 13, 16-19, 23-26
A	US 2010/0015408 A1 (FONG et al) 21 January 2010 (21.01.2010) entire document	1-3, 13, 16-19, 23-26
A	US 7,696,260 B2 (REN et al) 13 April 2010 (13.04.2010) entire document	1-3, 13, 16-19, 23-26
A	PubChem, Substance Record for SID 235245554, Create Date: 2015-02-13. [retrieved on 13 December 2016]. Retrieved from the Internet. <URL: <a href="https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/235245554">https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/235245554</a> > entire document	1-3, 13, 16-19, 23-26
<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 "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 08 February 2017		Date of mailing of the international search report <b>22 MAR 2017</b>
Name and mailing address of the ISA/US 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: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US2016/062440
--

Continued from Box No. III Observations where unity of invention is lacking

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees need to be paid.

Group I: claims 1-3 and 23-26 are drawn to liquid radiation curable compositions.

Group II: claims 13 and 16-19 are drawn to methods of using a component photocured via additive fabrication.

The inventions listed in Groups I and II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1, because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

The special technical features of Group I, liquid radiation curable compositions, are not present in Group II; and the special technical features of Group II, methods of using a component photocured via additive fabrication, are not present in Group I.

The Groups I and II share the technical features of a liquid radiation curable composition comprising a first antimony-free photoinitiator with an anion; a cation of the following general formula of the instant invention. However, these shared technical features do not represent a contribution over the prior art.

Specifically, US 2010/0015408 A1 to Fong et al. teach a liquid radiation curable composition (Abstract) comprising a first antimony-free photoinitiator with an anion (Claims 1 and 7, The photocurable composition of claim 1 wherein the antimony-free cationic photoinitiator is a triarylsulfonium hexafluorophosphate salt.; Para. [0092],...triarylsulfonium hexafluorophosphate salts (a mixture of thio and bis salts) ...); a cation containing aryl sulfonium salts (Paras. [0084] through [0092],... triarylsulfonium hexafluorophosphate salts...).

Additionally, Substance Record for SID 235245554 to PubChem teaches a cation of the following general formula of the instant invention wherein R1 is alkylcarbonyl, R2 is absent, R3 is absent, R4 is alkylcarbonyl, R5 is absent, and R6 is alkylcarbonyl, m1 is 1, m2 is 0, m3 is 0, m4 is 1, m5 is 0, and m6 is 1 (Pg. 3;...see shown structure...).

The inventions listed in Groups I and II therefore lack unity under Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

## 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, DJ, 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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

- (72)発明者 シアナ, マイク  
アメリカ合衆国, イリノイ州, クリスタル レイク, マグノリア レーン 4 6 7 6
- (72)発明者 スターマン, パウルス  
オランダ, 6 1 0 0 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4
- (72)発明者 ドリーッセン, マルコ  
オランダ, 6 1 0 0 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4
- (72)発明者 ジャンセン, ヨハン  
オランダ, 6 1 0 0 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4
- (72)発明者 ベイドゥヤ, サイナス  
オランダ, 6 1 0 0 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4
- (72)発明者 リー, テヨン  
アメリカ合衆国, イリノイ州, クリスタル レイク, ビレッジ ロード 1 0 4 8
- Fターム(参考) 4F213 AB04 AB14 WA25 WB01 WL02 WL12 WL25  
4J036 AJ01 AJ09 AJ13 AJ16 AJ19 GA03 HA02 JA15