

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5076172号
(P5076172)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 101/12 (2006.01)	CO8L 101/12	
B29C 67/00 (2006.01)	B29C 67/00	
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 3/04	101Y
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00	A
CO8G 59/00 (2006.01)	B41M 5/00	E
請求項の数 13 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-508192 (P2004-508192)	(73) 特許権者	597013711
(86) (22) 出願日	平成15年5月23日 (2003.5.23)		スリーディー システムズ インコーポレ
(65) 公表番号	特表2005-526896 (P2005-526896A)		ーテッド
(43) 公表日	平成17年9月8日 (2005.9.8)		アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 2
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/002273		9730 ロック ヒル スリー ディー
(87) 国際公開番号	W02003/099947		システムズ サークル 333
(87) 国際公開日	平成15年12月4日 (2003.12.4)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成17年12月27日 (2005.12.27)		弁理士 小野 新次郎
審判番号	不服2010-11143 (P2010-11143/J1)	(74) 代理人	100075270
審判請求日	平成22年5月25日 (2010.5.25)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	0212062.4	(74) 代理人	100096013
(32) 優先日	平成14年5月24日 (2002.5.24)		弁理士 富田 博行
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100092967
			弁理士 星野 修
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 噴射可能な組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

15 ~ 180 の範囲において粘度が30 cps未満である温度を有する、ジェット付着法によって3次元物品を製造するための完全に硬化性の組成物であって、その組成物が

(A) 1以上のオキセタン化合物を含有し、300ドルトン以下の分子量と、前記温度において30 cps未満の粘度とを有する、少なくとも1つの低粘度樹脂；

(B) 少なくとも50重量%の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを含む、少なくとも1つの高粘度樹脂であって、その高粘度樹脂が、前記温度において低粘度樹脂の粘度の2倍より高い粘度、および、2以上の官能性を有する、少なくとも1つの高粘度樹脂；

(C) 少なくとも2の官能性を有するヒドロキシ官能化されたポリテトラヒドロフラン、ポリカプロラクトン又はポリエーテルから選択される少なくとも1つの硬化性強化剤；

(D) これら樹脂の重合のための少なくとも1つの開始剤；および、

(E) 組成物の樹脂の硬化を遅延させるための少なくとも1つの安定剤；
を含み、低粘度樹脂が高粘度樹脂よりも遅く反応する、上記組成物。

【請求項2】

低粘度樹脂および高粘度樹脂が、高粘度樹脂の50%が重合してしまう時までに、低粘度樹脂の10%未満が重合してしまうようなものである、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

低粘度樹脂および高粘度樹脂が、高粘度樹脂の90%が重合してしまう時、低粘度樹脂の75%未満が重合してしまうようなものである、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

低粘度樹脂が、20～100の噴射温度で、高粘度樹脂の粘度の75%未満の粘度を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】

低粘度樹脂が、噴射温度で、高粘度樹脂の粘度の50%以下の粘度を有する、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

15～180の範囲において粘度が30cps未満である温度を有する、ジェット付着法によって3次元物品を製造するための完全に硬化性の組成物であって、

25～80重量%の、オキセタン化合物を含有し、300ドルトン以下の分子量と、前記温度において30cps未満の粘度とを有する、少なくとも1つの低粘度樹脂；

2～60重量%の、少なくとも50重量%の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレートを含む、少なくとも1つの高粘度樹脂であって、その高粘度樹脂が、前記温度において低粘度樹脂の粘度の2倍より高い粘度、および、2以上の官能性を有する、少なくとも1つの高粘度樹脂；

2～25重量%の、少なくとも2の官能性を有するヒドロキシ官能化されたポリテトラヒドロフラン、ポリカプロラクトン又はポリエーテルから選択される少なくとも1つの硬化性強化剤；

0.5～10重量%の、少なくとも1つの開始剤；

0.02～0.5重量%の、組成物の樹脂の硬化を遅延させるための少なくとも1つの安定剤；

0～10重量%の、ビニルエーテル樹脂のような硬化性補助希釈剤；および、

0～25重量%の、添加剤；

を含み、低粘度樹脂が高粘度樹脂よりも遅く硬化する、上記組成物。

【請求項7】

15～180の範囲において粘度が30cps未満である温度を有する、ジェット付着法によって3次元物品を製造するための組成物であって、その組成物が、

オキセタン化合物を含有し、300ドルトン以下の分子量と、前記温度において30cps未満の粘度とを有する、少なくとも1つの低粘度樹脂；

少なくとも50重量%の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレートを含む、少なくとも1つの高粘度樹脂であって、その高粘度樹脂が、前記温度において低粘度樹脂の粘度の2倍より高い粘度、および、2以上の官能性を有する、少なくとも1つの高粘度樹脂；

これら樹脂の重合のための少なくとも1つの開始剤；

組成物の樹脂の硬化を遅延させるための少なくとも1つの安定剤；および、

少なくとも2の官能性を有するヒドロキシ官能化されたポリテトラヒドロフラン、ポリカプロラクトン又はポリエーテルから選択される少なくとも1つの硬化性強化剤；

を含み、低粘度樹脂が高粘度樹脂よりも遅く硬化する、上記組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項の組成物を噴射付着させる方法であり、該方法が、隣接する液滴が一緒に合併するように組成物の連続的な液滴を噴射付着させ；その液滴を照射して組成物を硬化させる工程を含み、液滴が、コンピュータファイルに記憶させた所望の形状に従い付着される方法。

【請求項9】

合併した液滴が、付着の際に直ちに照射される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

合併した液滴が、飛行中に一部硬化される、請求項8または請求項9に記載の方法。

【請求項11】

10

20

30

40

50

合併した液滴の連続層が、付着して、三次元物品を形成する、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

同一の低粘度樹脂を有するが高粘度樹脂の性質が異なる 2 つ以上の異なる組成物を使用して、造形された付着層を形成させる、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

組成物が硬化性の粉末からなる床上に噴射付着される、請求項 8 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ジェット印字またはジェット付着技術によって付着させることのできる硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ジェット付着(または、本明細書で、噴射付着とも称す)は、個々のジョブまたは短い印刷試行を印刷するのに使用される周知の技術であり; 印字ヘッドは、通常、コンピュータの制御下、液体インキの液滴を基板に誘導する。本明細書で使用する場合、組成物の“ジェット付着(jet deposition)”は、基板上の予め決められた位置に組成物を滴下付着させて、コンピュータファイル、例えば、CAD デザインに記憶させたデータに従い、二次元画像または三次元オブジェクトを発生させることを意味する意図がある。

20

【0003】

早期のジェット付着ヘッドは、バブルジェット技術に基づき、水性のインキの使用に制限されていた。水性インキは、乾燥させるために時間を要し、この因子がそれらの用途を制限し; また、乾燥が生ずる空間を設ける必要性が、印字が起こりうる最高速度を制限する。

【0004】

さらに最近、圧電ジェット印字ヘッドが、市販入手可能となり、光または熱硬化性有機インキの使用が可能となった。したがって、付着層が形成される直後に、例えば、光硬化を生ずるためにUVランプを使用して、付着層を硬化させることが可能である。これは、インキを乾燥させる必要性をなくし、かくして、慣用的な二次元印字の生ずる速度を速める。硬化は、また、コンピュータプログラムの制御下、液滴を連続層に付着させて所望される形状のオブジェクトを発生させることが可能であるので、三次元物品の製造のためにジェット付着の使用も可能とする。ジェット付着は、制御コンピュータファイルを変化させることによって多種多様な種々の造形された付着物を生ずるのに実質的な長所を有し、かくして、組立ておよび1つの画像またはオブジェクトから相互にスイッチするのが比較的迅速でかつ安価である。したがって、1つの物品のオン-デマンド印刷または短時間印刷試行に十分に適している。

30

【0005】

三次元オブジェクトを発生させるための連続層の噴射は、当分野公知の技術、例えば、型の製造が非常に時間のかかる射出成形と比較して、これらの技術を使用してさらに迅速に三次元オブジェクトを製造することが可能であるために、製品開発の間または短い試行製造の間の原型の製造に有用である。

40

【0006】

最近の技術、例えば、微細噴霧も、また、二次元の画像および三次元物品を形成するために硬化性の有機液体の使用を可能とし; 微細噴霧は、飛行中に、液滴を均一微小な垂液滴に破壊する音波に賦される誘導液滴から形成される誘導垂液滴を生じさせる(例えば、US6,182,907(Mitsubishi Corporation)およびUS6,309,047(Xerox Corporation)参照)。

【0007】

しかし、ジェット付着にて使用することのできる組成物のタイプについて幾つかの制約

50

が存在する。1つの要件は、表面張力が約40ダイン/cm未満である必要があることである。さらに重要な要件は、付着温度にて、組成物が粘度ほぼ2~30cpsを有する必要があることである。遺憾ながら、望ましい最終特性を提供しうる多くの硬化性組成物は、高粘度を有し、したがって、噴射するのが困難である。硬化性組成物の粘度を噴射可能とするように硬化性組成物の粘度を低下させる幾つかの提案がなされている。

【0008】

組成物の粘度は、室温より高い温度で、ジェット付着によって上記範囲まで低下させることができ、例えば、100 あるいは以上までの温度、例えば、65~75 の温度が、直接使用される。事実、180 までの温度が、ある種の技術、例えば、MicroFab Technologies Inc. , Plano , Texas , U.S.A. から入手可能なPolymer Jet™で可能である。

10

【0009】

噴射温度(例えば、65~75)で液体であるが室温で凝固する相変化組成物、例えば、ワックスを付着させることもまた提案されている。このようにして、三次元付着層が発生されていた。しかし、ワックスは、強靱な材料ではなく、相変化インキは、非常に限られた用途しか有さない。硬化性の材料をワックスに組み込むことも提案されている(例えば、US-5,855,836参照)が、これは、限られた長所のみを有するだけである。

【0010】

噴射可能な硬化性組成物の粘度を低下させるためのもう1つの提案は、組成物に揮発性の希釈剤を添加することである。しかし、付着後蒸発させられる揮発性溶剤の使用は、その溶剤が火災の危険性を生じ、その溶剤の実質的な量を吸入するいずれの人の健康をも損傷しかねないので、健康および安全面での理由により望ましくない。溶剤を含む配合物は、また、要求される最終特性も生じない。

20

【0011】

低粘度を有し、かつ、放射線硬化性であるアクリル組成物を製造することができ、これらは、広く研究されており、それらの迅速な乾燥および溶剤を含まない特性によりグラフィックアート業界で一般的に増大しつつある。低粘度で速硬化速度のアクリル基体のインキであるにも拘わらず、これらインキの内部特性は、硬化の際に、アクリレートポリマーが、脆性かつ収縮するので、概して、三次元オブジェクトの発生を含め多くの用途に対して不適當である。また、低粘度アクリレート類は、刺激性であり、したがって、注意深い取り扱いを必要とする。

30

【0012】

W000/23521は、高粘度ポリエステルと低粘度ポリエステルとの両方を含む配合されたポリエステル樹脂を開示している。EP0848949は、オキセタン、エポキシおよびヒドロキシ含有化合物、例えば、テトラヒドロフランを含有するステレオリソグラフィ組成物を開示している。しかし、いずれの明細書も、噴射用の組成物の使用を開示していない。

【0013】

US4195148は、粘度改質剤としてラクトンを使用するポリウレタンを製造する方法を開示している。GB-2011931は、ポリシロキサンおよびカルボキシ基含有フィルム形成樹脂で改質されたポリエステル樹脂を含む水溶性ペイント結合剤を開示している。

【0014】

EP0375332は、高粘度メチルセルロースと低粘度メチルセルロースとの混合物を開示し、この混合物は、接着剤組成物中にて結合剤および増粘剤として有用である。

40

DE19534327は、紙を被覆するための水性組成物を開示している。US4986850、W000/34400、EP0071345、US5889084は、水または揮発性溶剤を含有する噴射可能な印刷インキを開示している。

【0015】

JP-A-2002 317139は、湿潤条件下でのインクジェット印字用のオキセタン基体放射線硬化性のインキを開示している。JP-A-2001 220526は、オキセタン環を有する化合物を含有する噴射可能なインキを記載している。

【0016】

50

WO99/29788(Xaar Technology Ltd.)は、紙およびプラスチックに印字するための一、二および三官能性のアクリレートの混合物を含む放射線硬化性の噴射可能な印刷インキを開示している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

迅速に硬化され、アクリレート樹脂の脆性および収縮問題を回避し、かくして、多層付着層を製造するために、例えば、連続層を形成することによって三次元オブジェクトを製造するのに使用されるか、または、例えば、簡単なコピーにてまたは短い印刷試行、書籍、カーペット、壁紙、大きなフォーマット画像(例えば、ポスターおよび広告掲示板)および床タイル；ならびに、引掻抵抗性、靱性、耐久性、薬品抵抗性の印刷された画像が所望されるその他の用途にてオンデマンドで印刷するのに使用されるジェット付着を可能とする組成物を提供する必要性が継続および増加しつつある。印刷される画像は、好ましくは、画像の一部が画像の残りよりも盛り上がっていないような均一な厚さを有する。このような噴射の応用は、本発明の範囲内である。

10

【0018】

硬化性組成物は、また、迅速な硬化が三次元物品を発生するほとんど直後に次の層を付着可能とするので、三次元オブジェクトの迅速な製造のためにも使用することができる(例えば、WO01/68375、US6259962、WO00/52624およびWO00/76772参照)。三次元オブジェクトを製造するには、それよりオブジェクトが形成される材料は、オブジェクトが壊れ、かつ、ほとんどまたは全く引っ張り強さを有しないであろうから、非常に凝集性である。かくして、オブジェクトを形成するために使用される個々の液滴は、相互に凝集する必要がある、事実、最適には、液滴が継ぎ目なしに密着する必要がある、すなわち、個々の液滴は、最終的な三次元オブジェクトにて見分けがつかないことが望ましい。

20

【0019】

UV硬化性樹脂は、三次元オブジェクトを製作するためにステレオリソグラフィーの分野で周知であるが、ステレオリソグラフィー組成物についての要件は、噴射による用途の要件とは非常に異なり、また、硬化環境も、噴射と比較してステレオリソグラフィーにては異なる。

【0020】

本発明は、改良された特性の組み合わせ、特に、引っ張り強さと延性、例えば、破断時の伸びと引っ張り弾性率との良好な組み合わせを有する噴射可能な組成物を提供しつつ、その組成物が隣接して付着される液滴間の凝集を生ずるので、広範なポリマーおよび樹脂を使用可能とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明に従えば、15~180 の範囲内の温度で、さらに好ましくは15~100 、例えば60~80 の温度で、粘度30cps未満を有する完全に硬化性の噴射可能な組成物であって、その組成物が、

(A) オキセタン環を含有する化合物、脂環式エポキシ樹脂類、テトラヒドロフラン類、テトラヒドロピラン類および一官能性(メタ)アクリレート類からなる群より選択され、300ドルトン以下、例えば250ドルトン以下の分子量と、前記範囲内の温度での30cps未満、例えば5~15cpsの粘度とを有する、少なくとも1つの低粘度反応性樹脂；

40

(B) エポキシ樹脂、オキセタン環を含有する化合物およびアクリレート類からなる群より選択され、その樹脂が、低粘度樹脂を増粘し、かつ、組成物の噴射された付着層を強化するように作用し、その高粘度樹脂が、

上記した範囲の前記温度で低粘度樹脂の粘度の2倍より高い粘度、および、

2以上の官能性を有する、少なくとも1つの高粘度樹脂；

(C) ヒドロキシ、エポキシ、アクリル；または、(ポリ(テトラヒドロフラン)、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートジオールまたは dendritic polyols)を官能化す

50

ることによって誘導されるような)その他の反応性官能化されたポリマー/オリゴマーのような少なくとも1つの硬化性強化剤;

(D) これら樹脂の重合のための少なくとも1つの開始剤;および、

(E) 組成物の樹脂の硬化を遅延させるための少なくとも1つの安定剤;

を含み、

低粘度樹脂が、高粘度樹脂よりも遅く反応し、かつ、硬化前および少なくとも一部硬化の間に高粘度樹脂を溶媒和するように作用し、成分AおよびBの少なくとも30%(さらに好ましくは少なくとも40%、例えば少なくとも50%)が、カチオン硬化性の樹脂である噴射可能な組成物が提供される。

【0022】

好ましくは、高粘度樹脂は、低粘度樹脂の分子量の少なくとも1.5倍(および、さらに好ましくは、少なくとも2倍)の分子量を有する。

低粘度樹脂が高粘度樹脂よりも遅く反応することが非常に有益であり、すなわち、未重合/未硬化の低粘度樹脂がなお存在しつつ、高粘度樹脂が硬化/重合すると、高粘度樹脂(およびいずれかの未反応の高粘度樹脂モノマーまたはオリゴマー)の成長鎖を可能な限り長く移動させ続けるので、このように、低粘度樹脂の重合は、高粘度樹脂の重合後に開始されるか、または、より遅い速度で進行させ、それによって、ゲル化が生ずる前に可能な限り樹脂鎖の長さを長くする。これは、また、ポリマー鎖が伸張するにつれての応力の発生を防止する。例えば、高粘度樹脂上の硬化性基の50%が重合されてしまう時まで、低粘度樹脂の10%未満が重合されてしまうか、および/または、高粘度樹脂の90%が重合されてしまった時、低粘度樹脂の75%未満が重合してしまうことが好ましい。

【0023】

また、溶媒和低粘度樹脂の使用は、隣接して付着した液滴中の樹脂を混合可能とし、それによって、2つの液滴の樹脂を相互に重合可能とする。

これは、付着したオブジェクトにさらに凝集性の構造を形成して、隣接する液滴を“一緒にステッチする(stitches together)”。

【0024】

低粘度樹脂は、また、組成物の粘度を噴射可能なレベルに維持する。自明ではあるが、組成物中の種々の樹脂の量は、樹脂がジェット付着が起こる温度で噴射されうるように制御する必要があり、この温度は、概して、180 までであるが、さらに典型的には、60~90 である。

【0025】

2つ以上の高粘度樹脂が使用される場合、好ましくは、その各々は、低粘度樹脂より迅速に反応するが、高粘度樹脂の大半(すなわち、少なくとも50重量%)が、それらが硬化前および一部硬化の間に低粘度樹脂により溶媒和されるように低粘度樹脂より迅速に反応する場合、それは、本発明の範囲内である。同様に、2つ以上の低粘度樹脂が使用される場合、好ましくは、その各々は、高粘度樹脂を溶媒和する機能を生ずるように高粘度樹脂よりも遅く反応するが;しかし、2つ以上の低粘度樹脂が存在し、かつ、少なくとも1つが上記溶媒和特性を提供するのに十分な量(例えば、少なくとも50%)である場合、それも、なお、本発明の範囲内である。

【0026】

本組成物は、完全に硬化性であり、いわば、組成物またはそれらの反応生成物の実質的に全ての成分が、硬化された組成物中に保持され;かくして、組成物は、硬化の間または後に蒸発する揮発性物質を実質的に含まず、かつ、実質的に非水性である。

【0027】

低粘度樹脂は、好ましくは、噴射温度、例えば、20~100 にて、高粘度樹脂の粘度の75%未満の粘度、さらに好ましくは、例えば、高粘度樹脂の粘度の50%以下、例えば40%以下の粘度を有する。

【0028】

本発明の溶媒和完全硬化性の組成物は、多可変性の複合材料を得るのに特に適し、この

10

20

30

40

50

場合、隣接する滴および印字される部分は、種々の噴射された組成物からなり：例えば、単に、本質的にその溶媒和低粘度樹脂を保つことによるが、第2の高粘度樹脂を変化させることによって、種々の機械的、組織的、水/薬品抵抗性；および、最終物品のミクロおよびマクロ特性を変化させるルートを与える最終硬化物品におけるその他の所望される特性を付与することが可能である。これは、大量混合および硬化の慣用的な技術の使用にては不可能である。このルートは、驚くべきことに、より容易に生ずるより多様な特性をもたらす。

【0029】

これは、例えば、低粘度樹脂としてオキセタンを保持し、高粘度樹脂/強化剤の組み合わせを変化させることによって示される。

低粘度樹脂(成分A)

成分Aの可能な成分は、以下の1つ以上である：

A1) オキセタン類；

A2) 分子量200未満を有するより少量の脂肪族グリシジルエポキシド、例えば、1,4-ジグリシジルブタンを一緒に含んでもよい脂環式エポキシ類(例えば、4-ビニル-1-シクロヘキサジエポキシド、4-ビニル-1,2-シクロヘキセン1,2-エポキシドおよびCyracure UV R6100)；

A3) テトラヒドロフラン類(例えば、2-ヒドロキシエチル-テトラヒドロフラン)またはヘキサヒドロピラン類；

A4) 二官能性アクリレートと一緒に含んでもよい一官能性アクリレート類(例えば、ブタン-ジオール-ジアクリレート、ヘキサン-ジオール-ジアクリレート、ネオペンチル-ジオール-ジアクリレート)。

さて、これらの成分をさらに詳細に説明しよう：

オキセタン(成分A1)

本発明のオキセタン化合物は、カチオン光開始剤の存在で光からの放射線によって重合させうるかまたは架橋させうる1つ以上のオキセタン環を有する化合物である。

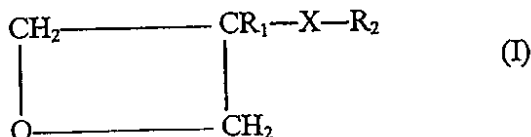
【0030】

オキセタン化合物は、2個以上のオキセタン環を含有してもよいが、好ましくは、それは、1個のみのオキセタン環を含有する。

好ましくは、オキセタン化合物は、式(I)：

【0031】

【化1】



【0032】

〔式中、Xは、酸素であり、式中：

R₁は、水素原子または脂肪族、脂環式または芳香族基を表し、例えば、C₁₋₁₀アルキル、具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチル-ヘキシル等；ハロゲン置換されたC₁₋₁₀アルキル；6~18個の炭素原子を有するアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基；または、ヘテロ環式基、具体的には、フリル基またはチエニル基等であり；

R₂は、水素原子または脂肪族、脂環式または芳香族基を表し、例えば、1個以上のハライドで置換されていてもよいC₁₋₁₀アルキル基、C₁₋₁₀アルコキシまたはC₁₋₁₀アルコキシシリルアルコキシ、具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチルまたはトリエトキシシリルプロポキシメチル等；C₂₋₁₀アルケニル基、具体的には、1-プロペニル、2-プロペニル等；6~18個の炭素原子を有し、1個以上のハライド、アルキルまたはアルコキシで置換されていてもよいアリール、具体的には、フェニル、フルオロフェニルまたはナフチル；7~18個の炭素原子を有し、1個以上のハライド、アルキルまたはアルコキシで置換され

10

20

30

40

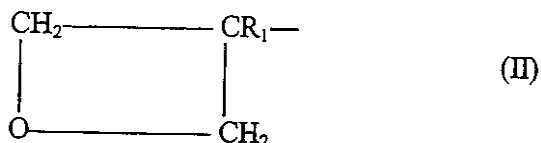
50

ていてもよいアルキル、具体的には、ベンジル、フルオロベンジル、メトキシベンジル、フェニルエチル等；その他の芳香族基、具体的には、アリアルオキシアルキル基； C_{2-6} アルキルカルボニル； C_{2-6} アルコキシカルボニル基等であるか；

または、 R_2 は、式(II)または(III)：

【0033】

【化2】



10

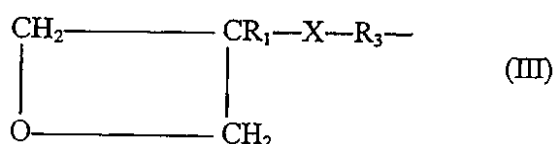
【0034】

〔式中、 R_1 は、上記定義した通りである。〕

または、

【0035】

【化3】



20

【0036】

〔式中、Xおよび R_1 は、上記定義した通りであり、 R_3 は、 C_{1-6} アルキレンもしくはフェニル；1つ以上のハライド、アルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよいアルキルフェニルまたはアルキルフェニルアルキルである。〕

を有する基を表してもよい。

【0037】

オキセタン類の具体的な例は、3-エチル-3-ヒドロ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)オキセタンおよび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-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リル(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-ヒドロプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルである。

30

40

【0038】

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンは、それが非常に低い粘度を有し、ある範囲の高粘度反応性樹脂と相溶性であり、例えば、アクリル系および脂環式エポキシ樹脂よりも遅く反応するので特に望ましい。

【0039】

脂環式エポキシド類(成分A2)

脂環式エポキシド類は、例えば、2,3-エポキシシクロペンチルまたは3,4-エポキシシクロヘキシル環を含有する脂環式またはヘテロ環式環系の一部を形成する化合物である。このような脂環式エポキシド化合物の例としては、例えば、4-ビニル-1-シクロヘキセンジ

50

エポキシド、4-ビニル-1,2-シクロヘキセン1,2-エポキシド、Cyracure UVR6100(これは、脂環式エポキシドの市販入手可能な混合物である)、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシジルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシル-メチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ヘキサジオエート、ジ(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ヘキサジオエート、エチレン-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)-カルボキシレート、エタンジオールジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシドまたは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)シクロヘキセン-1,3-ジオキサンが挙げられる。

10

【0040】

成分A2は、分子量200未満を有する少量(すなわち、50重量%未満)の脂肪族グリシジルエポキシドを含有してもよい。

テトラヒドロフラン類またはヘキサヒドロピラン類(成分A3)

これらは、良好な溶剤であり、例えば、エポキシまたはオキセタンよりも開環するのが遅い5または6員飽和環を含有する化合物である。例は、2-ヒドロキシエチル-テトラヒドロフランまたはヘキサヒドロピランである。環が一度開くと、これらの化合物は、完全に硬化された材料に柔軟性および韌性を生じさせる。

20

【0041】

二官能性(メタ)アクリレート類を一緒に含んでもよい一官能性(メタ)アクリレート類(成分A4)

光重合性のアクリルモノマーの典型的な例は、ヒドロキシアルキルアクリレート類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび2-ヒドロキシブチルアクリレート；例えば、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびプロピレングリコールのようなグリコールのモノ-またはジアクリレート類；アクリルアミド類、例えば、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等；アミノアルキルアクリレート類、例えば、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート等；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレートおよびこれらフェノール類のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加体のジアクリレートおよびアクリレート類等；グリセリンジグリシジルエーテルのようなグリシジルエーテルのアクリレート類；および、メラミンアクリレート、および/または、上記アクリレートに対応するメタアクリレート類等である。

30

【0042】

ジアクリレート類は、低粘度樹脂(A4)としてモノ-アクリル化合物と組み合わせて使用してもよい。存在する時、ジ(メタ)アクリレート類は、好ましくは、モノ-およびジ-(メタ)アクリレートの50重量%未満を構成する。

【0043】

ジアクリレート類およびジメタクリレート類(“ジ(メタ)アクリレート”と称す)の適した例は、脂環式または芳香族ジオール、例えば、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-シクロヘキシル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビ-フェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、エトキシ化またはプロポキシ化されたビスフェノールA、エトキシ化またはプロポキシ化されたビスフェノールFまたはエトキシ化またはプロポキシ化されたビスフェノールSのジ(メタ)アクリレート類である。この種のジ(メタ)アクリレート類は、公知であり、幾つかは、市販入手可能である。

40

【0044】

好ましいジ(メタ)アクリレート類は、脂肪族ジオール、例えば、アルキルジオールのジ

50

(メタ)アクリレート類、具体的には、ブタン-ジオール-ジアクリレート、ヘキサン-ジオール-ジアクリレート、ネオペンチル-ジオール-ジアクリレートである。

【0045】

低粘度樹脂は、組成物が硬化される時、硬化が完了した後に、実質的な量の樹脂が残らないように、ポリマー鎖内に組み込まれる。低粘度樹脂は、高粘度樹脂の鎖に組み込むことができるか、または、それは、それら同士またはその他の樹脂と重合しうる。

【0046】

高粘度樹脂(成分B)

高粘度樹脂は、概して、付着した組成物の性質の特性を決定し、以下から選択される：

B1) エポキシ樹脂、好ましくは、反応の遅いエポキシ樹脂、例えば、脂環式エポキシ樹脂、具体的には、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またはビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート。その他のエポキシ(例えば、ビスフェノール-Aエポキシ、エポキシノボラックまたはエポキシ官能化されたポリテトラヒドロフラン類およびエポキシ化されたポリブタジエン類)もまた使用することができる。脂環式エポキシ樹脂は、好ましくは、エポキシ樹脂成分B1の少なくとも50重量%を形成する；

B2) 反応性オキセタン環を含有する化合物(例えば、3,3'-[1,4-フェニレン-ビス(メチレンオキシメチレン)]-ビス(3-エチルオキセタン)および高オリゴマーオキセタン；

B3) 多官能性アクリレート類(例えば、多官能性ウレタンアクリレート類、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートジオール類、ポリカーボネート-ジまたはマルチアクリレート類)。

【0047】

若干の高粘度樹脂、例えば、エポキシ化されたブタジエンは、強化剤としても作用し、この場合、同物質が両能力で作用することができるので、高粘度樹脂(成分B)および強化剤(成分C)として異なる成分を使用する必要がない。

【0048】

さて、これら成分を詳細に説明しよう：

ラジカル重合性の有機物質の具体的な例としては、熱的に重合する化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、感熱重合開始剤の例としては、日本国特許公開No.49613/1982および37004/1983に開示されている脂肪族オニウム塩が挙げられる。

【0049】

エポキシ樹脂(成分B1)

エポキシ樹脂(成分B1)は、能率的には、ポリグリシジル化合物もしくは脂環式ポリエポキシドまたはエポキシクレゾールノボラックあるいはエポキシフェノールノボラック化合物であるのがよく、これらは、平均して、分子中に1つより多いエポキシド基(オキシラン環)を保有する。このような樹脂は、脂肪族、芳香族、脂環式、芳香族脂肪族またはヘテロ環式構造を有するのがよく；これらは、側基としてエポキシド基を含有するか、または、これらの基は、脂環式またはヘテロ環式環系の一部を形成する。これらのタイプのエポキシ樹脂は、一般的な用語にて公知であり、かつ、市販入手可能である。

【0050】

ポリグリシジルエステル類およびポリ(-メチルグリシジル)エステル類は、適したエポキシ樹脂の1つの例である。前記ポリグリシジルエステル類は、分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物とエピクロロヒドリンもしくはグリセロールジクロロヒドリンまたは-メチルエピクロロヒドリンとを反応させることによって得ることができる。反応は、便宜上、塩基の存在で行われる。分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物は、この場合、例えば、脂肪族ポリカルボン酸類、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸または二量化もしくは三量化されたりノール酸であるのがよい。しかし、脂環式ポリカルボン酸類、例えば、テトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸または4-メチルヘキサヒドロフタル酸を使用することもできる。芳香族ポリカルボン酸類、例えば

10

20

30

40

50

、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸またはピロメリット酸を使用することも可能であり、あるいは、例えば、トリメリット酸とポリオール類、例えば、グリセロールまたは2,2-ビス(ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンとのカルボキシル末端付加体も使用することができる。

【0051】

ポリグリシジルエーテル類またはポリ(-メチルグリシジル)エーテル類も、同様に、使用することができる。前記ポリグリシジルエーテルは、少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシル基および/またはフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物と適当に置換されたエピクロロヒドリンとをアルカリ性条件下で反応させるか、または、酸性触媒の存在中で反応させ、続く、アルカリ処理によって得ることができる。このタイプのエーテル類は、例えば、非環式アルコール類、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール；および、高級ポリ(オキシエチレン)グリコール類、プロパン-1,2-ジオール、または、ポリ(オキシプロピレン)グリコール類、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール；ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール類、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ビストリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールから；および、ポリエピクロロヒドリン類から誘導される。しかし、適したグリシジルエーテル類は、また、脂環式アルコール類、例えば、1,3-または1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンまたは1,1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキセ-3-エンから得ることもでき、それらは、芳香族環、例えば、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンまたはp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンを保有する。

【0052】

ポリグリシジルエーテル類またはポリ(-メチルグリシジル)エーテル類の特に重要な典型例は、フェノールを基体とし；単環式フェノール類、例えば、レゾルシノールまたはヒドロキノンを経基体とするか；または、多環式フェノール類を基体とし、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を経基体とするか；あるいは、フェノール類またはクレゾール類とホルムアルデヒドとの、酸性条件下で、得られる縮合生成物、例えば、フェノールノボラックおよびクレゾールノボラックを経基体とする。これら化合物、特に、ビスフェノールAおよびビスフェノールFならびにそれらの混合物を経基体とするグリシジルエーテル類は、本発明のためのエポキシ樹脂として特に好ましい。

【0053】

ポリ(N-グリシジル)化合物も、本発明の目的に対して同様に適し、例えば、エピクロロヒドリンと、少なくとも2個のアミン水素原子を含有するアミン類との反応生成物の脱塩化水素によって得ることが可能である。これらアミン類は、例えば、n-ブチルアミン、アニリン、トルイジン、m-キシレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタンまたはビス(4-メチルアミノフェニル)メタンであるのがよい。しかし、ポリ(N-グリシジル)化合物のその他の例としては、シクロアルキレン尿素、例えば、エチレン尿素または1,3-プロピレン尿素のN,N'-ジグリシジル誘導体；および、ヒダントイン類、例えば、5,5-ジメチルヒダントインのN,N'-ジグリシジル誘導体が挙げられる。

【0054】

ポリ(S-グリシジル)化合物も、また、本明細書にて、カチオン硬化樹脂として適当であり、その例は、ジチオール類、例えば、エタン-1,2-ジチオールまたはビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルから誘導されるジ-S-グリシジル誘導体である。

【0055】

エポキシド基が脂環式またはヘテロ環式環系の一部を形成するエポキシド化合物の例としては、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシジルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシ

10

20

30

40

50

ル)プロパンジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシル-メチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、ジ(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-カルボキシレート、エタンジオールジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシドまたは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-1,3-ジオキサンが挙げられる。

【0056】

しかし、1,2-エポキシド基が種々のヘテロ原子または官能基に結合したエポキシ樹脂を使用することも可能である。これら化合物の例としては、4-アミノフェノールのN,N,0-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテル/グリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グリシジルオキシプロピル)-5,5-ジメチルヒダントインまたは2-グリシジルオキシ-1,3-ビス(5,5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル)プロパンが挙げられる。

10

【0057】

エポキシ樹脂の好ましい例は、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またはビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、エポキシ化されたポリブタジエン類である。その他のエポキシ、例えば、ビスフェノール-Aエポキシ、エポキシノボラックまたはエポキシ官能化されたポリテトラヒドロフラン類も

20

【0058】

反応性オキセタン環を含有する化合物(成分B2)

これら化合物は、それらが成分A1)よりも高分子量を有する以外は、成分A1)および式(1)に関して上記定義した通りである。適した例は、3,3'-[1,4-フェニレン-ビス(メチレンオキシメチレン)]-ビス(3-エチルオキセタン)および高級オリゴマーオキセタン類ならびにトリメチレンオキシド類である。

【0059】

多官能性(メタ)アクリレート類(成分B3)

任意のフリーラジカル硬化性成分は、好ましくは、少なくとも1つの固体または液体のポリ(メタ)アクリレート類、例えば、二-、三-、四-または五官能性のモノマーまたはオリゴマー脂肪族、脂環式または芳香族アクリレート類またはメタアクリレート類を含む。化合物は、好ましくは、分子量200~500を有する。

30

【0060】

適した脂肪族ポリ(メタ)アクリレート類の例は、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロールもしくは1,1,1-トリメチロールプロパンまたはエトキシ化もしくはプロポキシ化されたグリセロールまたは1,1,1-トリメチロールプロパンのトリアクリレート類およびトリメタアクリレート類；および、トリエポキシド化合物、例えば、前記トリオール類のトリグリシジルエーテル類と(メタ)アクリル酸との反応によって得られるヒドロキシル含有トリ(メタ)アクリレート類である。例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレートもしくは-メタアクリレートまたはジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートもしくは-メタアクリレートを使用することも可能である。

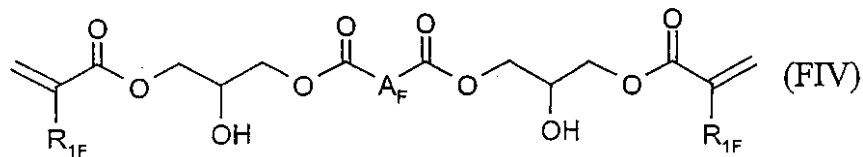
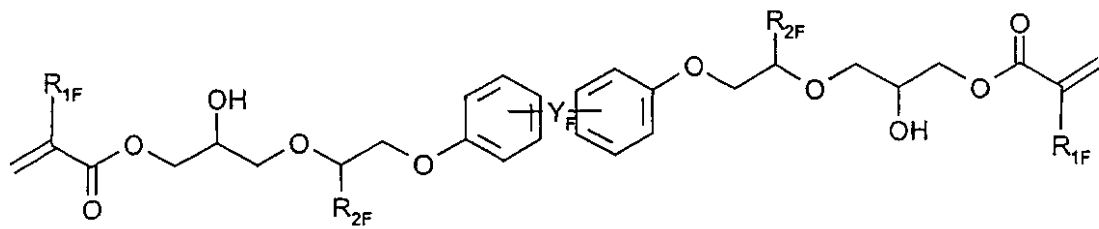
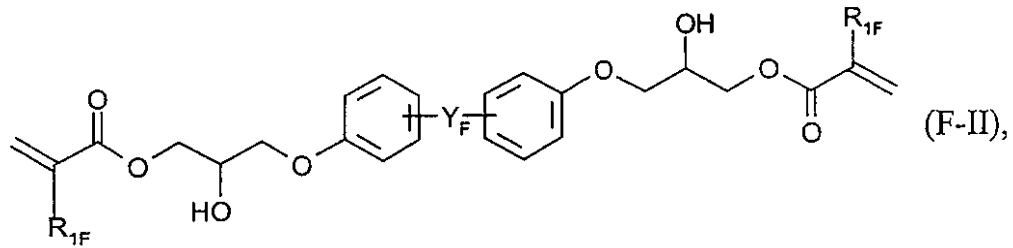
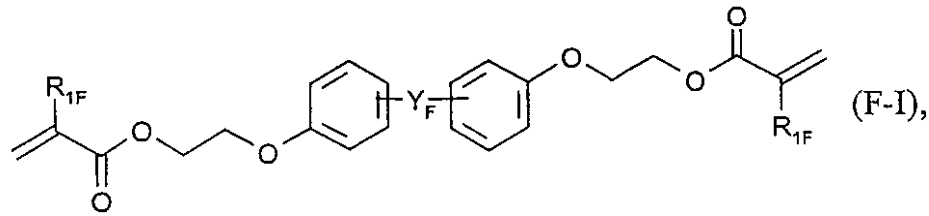
40

【0061】

使用することのできるその他のジ(メタ)アクリレート類は、式(F-1)、(F-II)、(F-III)または(F-IV)：

【0062】

【化4】



【0063】

〔式中、 R_{1F} は、水素原子またはメチルであり；

Y_F は、直接結合、 C_1-C_6 アルキレン、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ であり；

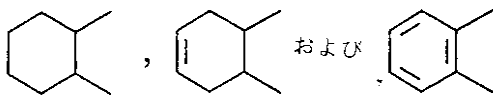
R_{2F} は、 C_1-C_6 アルキル基；未置換かまたは1つ以上の C_1-C_4 アルキル基、ヒドロキシル基
またはハロゲン原子で置換されているフェニル基；または、式 $-CH_2-OR_{3F}$ ：

〔式中、 R_{3F} は、 C_1-C_8 アルキル基またはフェニル基であり；

A_F は、式：

【0064】

【化5】



【0065】

で表される基から選択される基である。}

で表される基である。}

を有する化合物である。

【0066】

可能なジ(メタ)アクリレート類のさらなる例は、式(F-V)、(F-VI)、(F-VII)および(F-VIII)：

【0067】

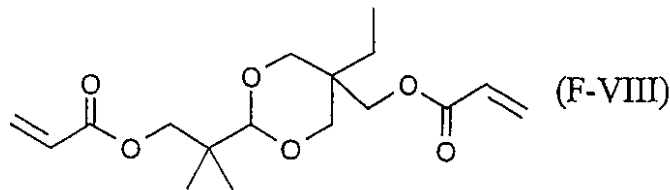
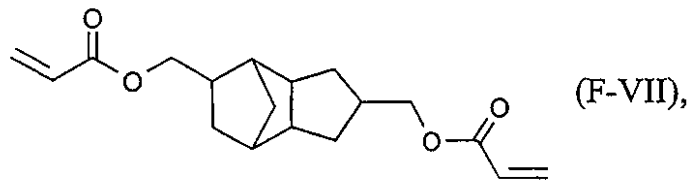
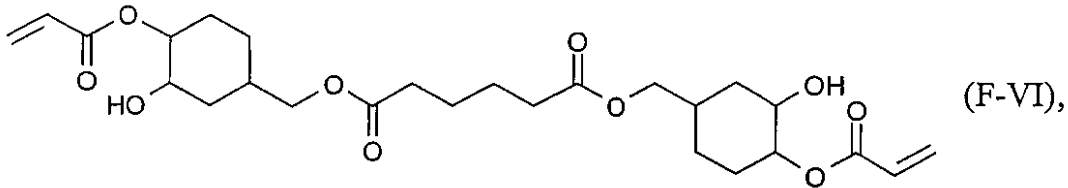
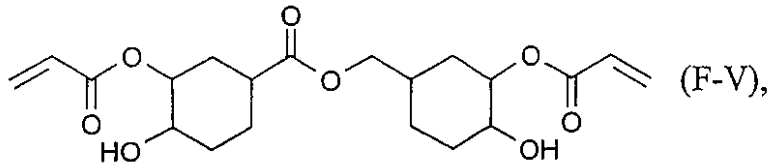
10

20

30

40

【化6】



10

20

【0068】

を有する化合物である。

式(F-1)～(F-VIII)を有するこれら化合物は、公知であり、かつ、市販入手可能である。これらの製造は、また、EP-A-0 646 580に記載されている。

【0069】

また、例えば、多官能性ウレタンアクリレート類またはウレタンメタクリレート類を使用することも可能である。これらのウレタン(メタ)アクリレート類は、当業者公知であり、公知のように、例えば、ヒドロキシル末端ポリウレタンとアクリル酸またはメタアクリル酸とを反応させることによるか、または、イソシアネート末端プレポリマーとヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレート類とを反応させることにより製造することができ、ウレタン(メタ)アクリレートを与える。これらの物質は、また、強化剤としても作用する。

30

【0070】

適した芳香族トリ(メタ)アクリレート類の例は、三価フェノールおよび三個のヒドロキシル基を含有するフェノールまたはクレゾールノボラックのトリグリシジルエーテル類と(メタ)アクリル酸との反応生成物である。

【0071】

本明細書で使用する(メタ)アクリレート類は、公知化合物であり、幾つかは、例えば、製品表示、例えば、SR^R295(以降、上付きRは、登録商標である)、SR^R350、SR^R351、SR^R367、SR^R399、SR^R444、SR^R454またはSR^R9041の下にSARTOMER Companyから市販入手可能である。これら多官能性モノマーの市販入手可能な製品のその他の例は、KAYARAD R-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-21、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、R-011、R-300、R-205(Nippon Kayaku Co. Ltd.) ; Aronix M-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400(Toagosei Chemical Industry Co, Ltd.) ; Light acrylate BP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A(Kyoeisha Chemical Company Industry Co., Ltd.) ; New Frontier BPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345(

40

50

Daichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.); ASF-400(Nippon Steel Chemical Co.); Ripoxy SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060(Showa Highpolymer Co., Ltd.); NK Ester A-BPE-4(Shin-Nakamura Chemical Industry Co., Ltd.); SA-1002(Mitsubishi Chemical Co., Ltd.); Viscoat-195, Viscoat-230, Viscoat-260, Viscoat-310, Viscoat-214HP, Viscoat-295, Viscoat-300, Viscoat-360, Viscoat-GPT, Viscoat-400, Viscoat-700, Viscoat-540, Viscoat-3000, Viscoat-3700(Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.)である。

【0072】

強化剤(成分C)

本発明に従う組成物は、また、好ましくは、官能性少なくとも2を有する官能化されたポリマーまたはオリゴマー、例えば、官能化されたポリエステル類(例えば、ポリカプロラクトン)、ポリエーテル類(例えば、ポリテトラヒドロフラン)、ポリウレタン類およびポリブタジエンである強化剤も含有する。官能性は、組成物の成分Aおよび/またはBと反応するであろう基、例えば、ヒドロキシ、エポキシまたはアクリル基によって提供される。強化剤が官能性2以上を有する場合、反応性の基は、同一または異なっているもよい。

10

【0073】

上記したように、幾つかの強化剤は、高粘度樹脂(成分B)として作用するであろうが、この場合、別個の強化剤は、用意する必要がない。

強化剤は、ヒドロキシ末端ポリエーテル、例えば、ポリテトラヒドロフランジオール; および、例えば、US5476748; 6413697; US6379866; US5629133; および、US5972563に記載されているような分子量約250~約4000を有するポリオール; または、シロキサン/ポリエチレンオキシドコポリマー(例えば、US5629133参照)であってもよい。

20

【0074】

ポリオール類の混合物は、カチオン重合組成物からの非脆性、柔軟性、完全に硬化された材料を達成することが好ましい。このようなポリオール混合物の例は、US5340900に記載されており、2~3個のヒドロキシ基を有するポリエーテルポリオール類と混合された3~8個のヒドロキシ基を有するポリオール類を含む。

【0075】

特に有用なポリオール類は、(すなわち、官能化された形の)ポリカプロラクトン類、例えば、CAPA 2054; 3031; 301; 3050; 3091を基体とするものである。

30

エポキシまたはアクリル官能化されたオリゴマーまたは低分子量ポリマーも、また、反応性改質剤として都合がよく有用である。例えば、エポキシ化されたブタジエン類、ポリ(イソプロポキシ化された)グリセロールのトリグリシジルエーテル(US6413697参照)およびアクリル化されたポリカーボネート。

【0076】

ウレタン強化剤の例としては、ヒドロキシまたは(メタ)アクリル官能化されたウレタン類が挙げられる。これらウレタン(メタ)アクリレート類は、当業者公知であり、公知のように、例えば、ヒドロキシル末端ポリウレタンとアクリル酸またはメタアクリル酸とを反応させることによるか、または、イソシアネート末端プレポリマーとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類とを反応させることによって製造され、ウレタン(メタ)アクリレート類を与える。

40

【0077】

これら官能化された強化剤は、低粘度樹脂と高粘度樹脂とを含む適当な樹脂混合物とともに使用される。例えば:

(1) カチオンシステムについては、ポリオールまたは脂環式官能化された強化剤(例えば、ポリカプロラクトンまたはポリ(テトラヒドロフラン)がオキセタンと脂環式樹脂との混合物に添加される。

【0078】

(2) カチオンおよびラジカル硬化機構の両方を含むハイブリッドシステムについては、適した強化剤、例えば、ヒドロキシ、エポキシまたはアクリレート官能化されたポリカ

50

プロラクトン類、ポリテトラヒドロフラン類およびポリカーボネート類を添加することができる。

【0079】

開始剤(成分D)

適したカチオン光開始剤は、放射線に暴露の際に樹脂の重合を開始するために組成物に含ませる必要がある。このような光開始剤は、当分野で周知であり、概して、光への暴露の際にルイス酸を放出するオニウム塩である。放射線に暴露した時、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルゼネートおよびヘキサクロロアンチモネートを放出する開始剤が特に好ましい。

【0080】

カチオン開始剤の市販入手可能な製品の好ましい例は、UVI-6950、UVI-6970(ビス〔4-(ジ(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ〕-フェニルスルフィド)、UVI-6974(ビス〔4-ジフェニルスルホニオ-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、UVI-6990(UVI-6974のヘキサフルオロホスフェート塩)(Union Carbide Corpによって製造されている)；Adekaoptomer SP-151、SP-170(ビス〔4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ〕-フェニルスルフィド)、SP-171(Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.によって製造されている)；Irugacure 261(. Eta., sup. 5-2,4-(シクロペンテジエン-1-イル)-〔(1,2,3,4,5,6-eta.)-(1-メチルエチル)ベンゼン〕-ir on(1+)-ヘキサフルオロホスフェート(1-)) (Ciba-Geigyによって製造されている)；CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI2064 (Nippon Soda Co., Ltd.によって製造されている)；CD-1010、CD-1011、CD-1012(4-(2-ヒドロキシテトラ-デカニルオキシ)-ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(Sartomer Co., Ltd.によって製造されている)；DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103((4-ヒドロキシナフチル)-ジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、TPS-102(トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、TPS-103(トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MDS-103(4-メトキシフェニル-ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MPI-103(4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)、BBI-101(ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート)、BBI-102(ビス(4-t-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)、BBI-103(ビス(4-t-フェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)(Midori Chemical Co., Ltd.によって製造されている)；および、Degacure K 126(ビス〔4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル〕スルフィド)ビスヘキサフルオロホスフェート(Degussa Ltd.によって製造されている)である。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、Adekaoptomer SP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103が特に好ましい。しかし、本発明は、これらの例に限定されるものではない。

【0081】

適当な場合、開始剤システムは、ラジカルおよびカチオン開始剤の組み合わせである。慣用的なラジカル光開始剤、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾ-フェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン化合物、2-メチル-1-4-(メチルチオ)フェニル-2-モルホリノ-プロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、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、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリ-メチルベンチル-ホスフィンオキシド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、Michlerのケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、BTTBとキサントンの組み合わせ、チオキサントン、クマリン、ケトクマ

10

20

30

40

50

リンまたはその他の着色物質光感応剤を使用することもできる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オンが好ましい。

【0082】

開始剤/安定剤(成分E)

開始剤/安定剤は、樹脂組成物を噴射装置の溜めにて室温または高温に保持すると樹脂組成物の硬化を防止する。開始剤/安定剤の量は、この目的を達成するために十分である必要があるが、噴射後の光硬化を著しく遅延するかまたは抑制するほど大量ではない。概して、開始剤/安定剤の量は、組成物の0.02~0.5重量%であるべきである。

10

【0083】

カチオン光開始剤について適した開始剤/安定剤は、特に噴射前に組成物を保持する溜めにて硬化の早期開始を防止するために組成物に含ませる必要があり、組成物は、溜めにて粘度の上昇を生ずる。カチオン重合のためのこのような開始剤、例えば、ベンジル-N,N'-ジメチルアミン(BDMA)およびUS6350403に記載されているようなその他の安定剤が当分野で周知である。

【0084】

ラジカル硬化性の樹脂に対する安定剤は、周知であり、噴射可能な組成物がラジカル的に硬化される時、アクリレート類に対して、例えば、ヒドロキノン類を含ませてもよい。

重要なことは、圧電印字ヘッドの腐食を長期間防止する組成物全体に対する安定剤を存在させる必要があることである。

20

【0085】

さらなる成分

必要とされる場合、本発明に従う樹脂組成物は、本発明の効果が悪影響を受けない限り、その他の物質を適量含有してもよい。このような物質の例としては、前述のカチオン重合性有機物質以外のラジカル重合性有機物質；感熱重合開始剤；樹脂用の種々の添加剤、例えば、着色剤(例えば、顔料および染料)、消泡剤、均染剤、増粘剤、難燃剤および抗酸化剤；充填剤、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス粉末、セラミック粉末、金属粉末および改質剤樹脂が挙げられる。

【0086】

本発明に従う樹脂組成物用に使用される充填剤は、それがカチオンおよびラジカル重合のいずれをも妨げることなく、充填された組成物が噴射プロセスに適した比較的低い粘度を有する要件を満たす必要がある。これら充填剤は、所望される性能に依存して、単独またはそれらの2つ以上の混合物として使用するのがよい。本発明にて使用される充填剤は、中性、酸性または塩基性であってもよい。

30

【0087】

充填剤材料は、種々の化合物カップリング剤で表面処理してもよい。例としては、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランが挙げられる。最も好ましいカップリング剤は、Osi Chemicals Corp.およびその他の薬品供給元から市販入手可能である。

40

【0088】

本組成物は、また、低粘度樹脂に補助希釈剤として作用し、組成物の粘度を低下させる少量の低分子量硬化性化合物($mw < 200$ および概して < 100)を含有してもよく；適した化合物は、ビニルエーテル(例えば、1,4-シクロヘキサジメタノ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またはヘキサ-1,6-ジオールジビニルエーテル)である。ビニルエーテル希釈剤が高粘度樹脂よりも迅速に反応するので、それらは、好ましくは、低粘度樹脂として使用されない。しかし、それらは、飛行硬化にて生ずるのに有用な機能を遂行することができ、それによって、液滴は、標的に衝突する際に、それらが過剰に塗布されないように、飛行中に一部硬化される。過剰な塗布は、鮮明度の喪失および

50

低い許容度をもたらす。当然のことながら、いずれの飛行硬化にても、ジェットのスズルは、スズル内でのいずれの硬化をも防止するために硬化光から遮蔽する必要があり、スズル内での硬化は、閉塞を生じかねない。

【0089】

本発明の第2の態様に従えば、(重量パーセントで)：

25～80%の少なくとも1つの低粘度反応性樹脂(成分A)；

2～60%の少なくとも1つの高粘度樹脂(成分B)；

2～25%の強化剤(成分C)；

0～10%の硬化性補助希釈剤、例えば、ビニルエーテル樹脂；

0.1～10%の開始剤(成分D)；

0.02～0.5%の安定剤(成分E)；

0～25%の添加剤、例えば、染料、顔料、充填剤およびその他の標準的な添加剤；

を含む噴射可能な組成物が提供される。

【0090】

好ましい量は：

(a) 少なくとも1つの低粘度反応性樹脂(成分A)が、25～60%、例えば、30～40%；

(b) 少なくとも1つの高粘度樹脂(成分B)が、25～55%、例えば、40～50%；

(c) 強化剤(成分C)が、5～25%、例えば、10～20%；

である。

【0091】

好ましくは、高粘度樹脂の分子量は、低粘度樹脂の分子量の少なくとも1.5倍(さらに好ましくは、少なくとも2倍)である。

好ましいシステムは、低粘度樹脂としてオキセタン、高粘度樹脂として二官能性脂環式エポキシ樹脂である。この場合、ヒドロキシまたはエポキシ官能化された強化剤、特に、ヒドロキシ官能化されたポリカプロラクトンが有用である。

【0092】

本発明のさらなる態様に従えば、上記した組成物をジェット付着させる方法であり、該方法が、上記した組成物の連続した液滴を付着させ、その液滴を照射して、組成物を硬化させる工程を含み、液滴が、コンピュータファイル、例えば、CADファイルに記憶された所望される形状に従い付着される方法が提供される。

【0093】

システムは、全ての組成物に共通なように低粘度樹脂を維持し、組成物の間で高粘度樹脂の組成を変化させることができるので、2つ以上の異なる組成物を噴射させることによって、それ自体十分に、硬化される付着物の微細特性を変化させることができる。低粘度樹脂が共通であるので、(異なる付着層にて横-横または上下に)相互に隣接して存在する異なる組成物の液滴は、上記したように、一緒に“ステッチする”であろう。

【0094】

本組成物は、いずれの基板、例えば、紙、テキスタイル、金属粉末、ペースト上またはそれ自体の先立つ層上にも付着させることができ、これにより、三次元オブジェクトを発生させるのに有用な方法である。

【0095】

あるいは、硬化性の粉末からなる床上に、本発明では組成物を付着させることができる。粉末床上に硬化性の組成物をジェット付着する方法の詳細は、WO02/064354に記載されている。本質的に、その方法は、基板上に粉末の薄い層を塗布し、粉末床の所望される部分上に組成物をジェット付着させる工程を含む。噴射された組成物が粉末を湿潤させる部分が硬化され、他方、粉末床のその他の部分が未硬化のまま残る。粉末のさらなる層を第1の層の頂部に位置させ、このプロセスを繰り返して、三次元オブジェクトを発生させることができる。個々の層は、ジェット付着後に硬化させることができる。未硬化の粉末は、全て、オブジェクトを発生させた後に除去される。

【0096】

10

20

30

40

50

付着層は、好ましくは、付着の際直ちに照射される。最終的な熱および/または放射線硬化は、未硬化粉末の除去後、全体としてのオブジェクトを生じさせることができる。典型的な硬化条件は、投光照明硬化システム内、例えば、ステレオリソグラフィーにて一般に使用されるポスト硬化装置(Post Curing Apparatus)内で放射線への暴露および/または80℃で30分であろう。

【0097】

実施例：

さて、本発明の種々の組成物を記載するが、これらは、単なる例である。

実施例で使用する原料の詳細は、表1に記載する。

【0098】

【表 1】

表 1-原料

材料	供給元	種別
成分 A 低粘度樹脂		
Cyracure UVR 6000	Union Carbide	3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン
イソボルニルアクリレート	Cray Valley	
Genomer 1234	Rahn	トリプロピレングリコールジアクリレート*
SR306	Cray Valley	トリプロピレングリコールジアクリレート*
SR238	Cray Valley	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート*
CD 581	Sartomer	アルコキシ化されたシクロヘキサンジメタノールジアクリレート*
成分 B 反応性高粘度樹脂		
Uvacure 1500	UCB	3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート
SR399	Cray Valley	五官能性ヒドロキシアクリレート
Actilane 251	Akros	三官能性ウレタンアクリレート
Genomer 1234	Rahn	トリプロピレングリコールジアクリレート
UVR6105	Union carbide	3,4-エポキシシクロヘキシメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート
SR 454	Cray Valley	エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート
SR 306	Cray Valley	トリプロピレングリコールジアクリレート*
SR 238	Cray Valley	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート*
CD 581	Sartomer	アルコキシ化されたシクロヘキサンジメタノールジアクリレート*
Genomer 1343	Rahn	トリメチルプロパンエトキシレートトリアクリレート

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

【表 2】

表 1(続き)

補助希釈剤			
DVE-3	BASF	トリエチレングリコールジビニルエーテル	
成分 C 強化剤/ポリオール			
CAPA 2054	Slvay	ポリカプロラクトントリオール	10
CAPA3031	Solvay	ポリカプロラクトントリオール	
CAPA 301	Solvay	ポリカプロラクトントリオール	
CAPA 3050	Solvay	ポリカプロラクトントリオール	
CAPA 3091	Solvay	ポリカプロラクトントリオール	
PTHF 250	Aldrich	ポリテトラヒドロフラン	
PTHF 1000	Aldrich	ポリテトラヒドロフラン	
Simulsol TOMB	SEPPIC	ポリエーテルトリオール	
PPG-PEG-PPG	Aldrich	ポリプロピルグリコール/ポリエチレングリコールのコポリマー	20
成分 D 光開始剤			
UV 16976 (カチオン性)	Union Carbide	カチオン光開始剤 プロピレンカーボネート中 50%溶液として	
Speedcure IVX	Lambson Fine Chemical Ltd., U.K.		
Quantacure ITX	Great Lakes	イソプロピルチオキサントン	30
IR 907	Sartomer	ベンゾフェノン	
Irgacure 184		1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	
その他			
Mowital B60T 粉末	Clariant	ポリビニルブチラール	
BDMA 安定剤	Aldrich	ベンジル N,N-ジメチルアミン	
DY 9577 安定剤	Vantico AG	ボロントリクロライド/ジメチルオクチルアミン錯体	40

【0100】

* ジアクリレートは、組成物のその他の成分の性質に依存し、成分Aまたは成分Bとして含ませるのがよい。

実施例1~4および比較実施例1~3：噴射特性

種々の配合物は、表2に記載するような組成であった。これらは、強化剤と安定剤とを添加する時、本発明に従う。しかし、配合物C~FおよびH~Jは、本発明を基礎とする理論を使用して、噴射可能な組成物を製造しうることを示すことを意図する。同様な結果は、安定剤を含む組成物について予想される。

【0101】

【表 3】

表 2-配合物

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
基体樹脂 A										
UVR 6000		95	45	40	35	25		35	30	30
イソボルニル アクリレート							40			
Genomer 1234							25			
反応性成分 B										
Uvacure 1500	95		50	50	40	40		50	35	40
Genomer 1343							10			
SR 399						20				
Actilane 251							15			
SR 454					20				10	8
CD 581									15	12
補助希釈剤										
DVE3				5		10		10	14	5
開始剤										
Speedcure ITX							2			
Quantacure EHA							3			
Irg907							5			
UV16976	5	5	5	5	3	3		5	4	3
Ir184					2	2			2	2

【 0 1 0 2 】

液体の粘度は、25 および70 の両方にてブルックフィールドHBT粘時計(0.8°コーンスピンドル)を使用して測定した。

液体は、Jetlab(Microfab Inc, Plano, Texas)に取り付けた50 μ mの単一ノズル噴射装置を70 で使用して噴射させた。安定な噴射が達成されるまで、ピーク電圧および上昇、保圧および降下時間を調節した。液滴のサイズは、公知時間内に計量分配される液体の量を秤量することによって測定し、かくして、各液滴の質量を計算した。ガラススライド上に付着される1個の液滴のサイズは、顕微鏡内の検量された目盛を使用して測定した。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

【表4】

表3-液体の噴射特性

実施例	液体	粘度		インクジェットパラメータ					液滴質量/ng	液滴サイズ(衝撃の際の) μm
		25℃	70℃	上昇&降下/ μs	保圧/ μs	保圧/ V	温度/ ℃	周波数/ Hz		
1	C	45	9	5	50	50	70	3000	139	130
2	D	33	6	5	50	45	70	3000	157	140
3	E	42	7	5	50	55	70	3000	142	140
4	F	62	8	5	50	55	70		196	130
比較実施例1	A	193	12	5	50	75	90	3000	184	120
比較実施例2	B	25	5	5	50	40	70	3000	69	200
比較実施例3	G	15	3	5	50	35	70	3000	186	150

【0104】

確実な噴射のために90の温度にて要求される高粘度に帰因する比較実施例1以外の全ての液体は、噴射されて、付随体を含まない単一の液体を確実に生ずる。比較実施例2(液体B, 低粘度樹脂単独)は、確実に噴射されるが、液滴は、基板上で十分に硬化しない。比較実施例3(液体G)は、W099/29788(Xaar Technology Ltd)に開示されている組成物に基づく。液体C~Fは、70にてこの液体と同様に作動するが、匹敵しうる滴下サイズにも拘わらず、比較実施例2よりも小さなスポットサイズを生ずる(液滴サイズは、飛行中の液滴の径であり、スポットサイズは、基板上の液滴残片の径である)。

【0105】

実施例5~8および比較実施例4~6: 硬化させた液体の特性

液体は、シリコン型に注がれ、UV(Fusion System F450ランプ, 120W/cm², 7.5s)下で硬化される。部品は、型から取り出され、裏返して、再度、UV(Fusion System F450ランプ, 120W/cm², 7.5s)下で硬化される。引っ張り特性は、Stable Micro Systems TA-HDi Texture Analyserを使用して、試験速度0.08mm/s、グリッパ距離55mmで測定され、その結果は、表4に記載する。

【0106】

【表5】

表4—硬化した液体の機械的特性

実施例	液体	引っ張り強さ /MPa	引っ張り弾性率 MPa
5	C	55.5	2347
6	D	70.7	2247
7	E	67	2079
8	F	51	2251
比較実施例4	A	NA	NA
比較実施例5	B	NA	NA
比較実施例6	G	10.3	684

10

【0107】

比較実施例4の引っ張り強さは、それが完全に硬化しなかったので測定することができなかった。比較実施例5は、樹脂の煙および泡立ちを生じながら、非常に遅い硬化を示した。型内で長時間後でさえ、試料は、非常に脆弱で、破断することなく取り出すことができず、低粘度樹脂単独では良好な機械的特性を生じないことが立証された。比較実施例6は、非常に弱い標品を生じた。実施例5～8は、加工された熱可塑性樹脂の引っ張り強さに匹敵しうる引っ張り強さを有する強靱な標品を生じた。かくして、液体C～Fは、慣用的なアクリレートインキまたは低粘度樹脂単独(液体B)もしくは高粘度液体単独(液体A)よりもはるかに優れた内部特性を有する。

20

【0108】

実施例9～12：受容基板として粉末を使用する3D印刷塗布

以下の処理法を使用して、機械的試験標品を製作した。

1. 適当な粉末の層(500 μm)を金属基板上に塗布した。

【0109】

2. 70 まで加熱したMicrofab単一噴射ヘッドを使用して、横に250 μmの間隔の線からなるパターンにて、以下に示す密度で、粉末上に適当な樹脂を噴射させた。ついで、UV光(4W, UVA, 120mJ/cm²)に暴露させることによって前記パターンを硬化させた。

30

【0110】

3. 先の層の上に粉末のさらなる層(300 μm)を塗布し、工程2を繰り返した。

4. 工程4を3回繰り返した。遊離の粉末から物品を取り出し、Stable Micro Systems T A - HDi Texture Analyserを使用して、試験速度0.08mm/s、グリッパ距離55mmで、引っ張り特性を測定した。

【0111】

4つの試験を行った(実施例9～12)が、試験パラメータおよび生ずる試料の特性を表5に示す。

40

【0112】

【表6】
表5

実施例	粉末	液体	引っ張り 応力 MPa	破断時の 伸び%	弾性率 MPa	Mm 当り の液滴
9	B60T	C	38.8	7.7	861	300
10	B60T	H	24.4	3.3	950	300
11	B60T	I	11.9	34.1	230	300
12	B60T	J	65.1	5.3	2061	300

【0113】

かくして、このような配合物は、また、粉末物質に関わる3D印刷に適し、良好な機械的特性を示す。

さらなる配合物は、表6に記載するように製造した。引っ張り試験バーは、以下の処理法により、組成物について製造した。液体をシリコン型(2mm厚さ)に注ぎ、UV(Fusion System F450ランプ, 120W/cm²)下、10m/分の速度で3回硬化させた。型から部品を取り出し、裏返し、UV下、10m/分の速度で3回硬化させた。引っ張り特性は、Stable Micro Systems TA - HDi Texture Analyserを使用して、試験速度0.08mm/s、グリッパ距離55mmで測定した。これら液体の粘度は、25 で60~70cpsの範囲内であった。引っ張り試験結果を表6に示す。

【0114】

【表7】

表6

	K	L	M	N	O	P	R	S	T	U	V	W
UVR6105	50	50	50	50	50	40	50	45	50	45	45	40
UVR6000	35	35	35	35	35	35	35	35	35	40	35	35
UV16976	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
PTHF250	10											
PTHF1000		10										
PPG-PEG-PPG			10									
CAP2054				10								
CAP3031					10	20						
CAP3050							10	15				
CAP3091									10			
Simulsol TOMB										10	15	20
引っ張り応力 /MPa	56	60	58	59	75	35	71	65	69	56	57	28
破断時の伸び %	4.9	4.3	4	4.9	4.5	20	4.5	6.2	4.4	6	6	14
引っ張り弾性 率/MPa	1827	1835	1976	1915	2490	141	2389	2147	2338	1578	1670	884

【0115】

組成物は、実施例15にて考察するように安定剤を含んでもよい。

表6からの最良の結果を示した組成物の噴射特性を試験し、その結果を表7に記載する。

【0116】

10

20

30

40

【表 8】
表 7

液体	粘度/cps		インクジェットパラメータ					液滴質量/ng	液滴サイズ(衝撃の際)/ μ s
	25℃	70℃	上昇 & 降下/ μ s	保圧/ μ s	保圧/V	温度/℃	周波数/Hz		
O	69	8	5	30	45	70	4000	138	130
V	62	5	5	50	75	75	4000	180	150

10

【0117】

両組成物とも、容易に噴射可能であり、形成される硬化させた物品にて柔軟性と強さとの良好なバランスを生じ；また、配合物Vは、Oよりもさらに耐水性である。

実施例13

噴射可能な組成物：

黄色光条件下、ガラスビン内で2時間タンブルすることによって、以下の成分を混合した。

【0118】

20

【表 9】

UVR6105	50 g
UVR6000	35 g
CAP301	10 g
UV16976	5 g
安定剤 BDMA	0.1 g

【0119】

30

液体樹脂は、以下の特性：

粘度(ブルックフィールド粘時計/速度 100rpm)：70mPas/25 ；8mPas/70 ；

表面張力：42ダイン/cm；

を有した。

【0120】

Microfab Technologies Inc, Plano, Texas USA製の単一圧電ジェットプリンターヘッドを使用し、固有のパターンで試験基板上に、上記UV硬化性組成物を付着させた。印字ヘッドは、以下のパラメータ：

印字ヘッド走査速度：20mm/秒；

滴密度：0.25mm線間隔で150液滴/mm；

40

下で、70 まで加熱した。

【0121】

実施例14

実施例13の噴射可能な強化し安定化させた組成物を使用し、0.25mmの線間隔を有する150液滴/mmの滴密度でポリプロピレン支持体シート上に、実施例13に記載したようにして液滴の2つの重なる線を付着させ、硬化エネルギー120mJ/cm²を有する4W UVAランプ下でUV硬化させた。2つの層付着が形成される場合、第2の層は、第1の層上に付着させ、同一条件下で硬化された。

【0122】

SIEM法(電子顕微鏡によるスペックル干渉)を使用し、1層の標品および2層の標品を調べ

50

た。SIEMは、径がほんの数ミクロンの領域に渡ってマップする完全な場置換(field displacement)を遂行しうるマイクロ/ナノスケール技術である。最初に、ナノスケールの金粒子のランダムスペックルパターンを標品表面上に付着させるが、これは、置換ゲージとして役割を果たす。標品を負荷下に置き、走査電子顕微鏡を使用して、負荷の結果としての標品の変形前および後のナノスペックルパターンを記録する。所定の荷重(グラムで表す)下でのスペックル粒子の相対的な動作に対応する置換場は、CASI(Computer Aided Speckle Interferometry)の計算を通して得ることができる。ついで、置換場を微分することによって、歪場が得られる。一軸引っ張り試験については、生ずる応力-歪曲線は、直線回帰(linear regression)によりヤング率を与える。

【0123】

2つの付着層の各々から、約20mm長さの標品を切り取り、2つの標品の底部(平坦面)上に、スペックルを減圧蒸着させた。ついで、各標品をその端部で負荷ステージに結合させ、(2層および1層標品について、それぞれ、0~73グラムおよび0~34グラムの範囲の)固有の負荷で一軸引っ張り試験のために伸ばした。各負荷は、応力-歪曲線の測定点に対応する。荷重および断面の面積から、応力を計算し、他方、負荷方向に置換場を微分することによって歪が得られた。両実験における負荷方向は、垂直方向である。

【0124】

標品の微細構造は、SEM(走査電子顕微鏡)下で調べ、生ずる画像は、2層標品(それぞれ、負荷の前および後)について、図1および図2に、(1層標品について)、図3に示す。また、標品の断面の微細構造は、鋭い刃で標品をカットした後、SEM下で調べた。個々の液滴付着物の名残は、130 μ mのオーダーを有することが予想され、したがって、液滴と一緒に合併して均一な付着物を形成しない限り、SEM写真で目視できないであろう。両試料の微細構造は、均質であり、粒子およびパターンは、図1~3から見るように、250倍~800倍で変化させうる拡大でなければ目視することができない。2層間の不完全な接触の徴候は、2層標品にて認められない。同定する液滴の名残が欠如していることは、各液滴が隣接する液滴と一緒にステッチして、凝集均一付着層を形成することを示唆する。これは、組成物中の遅い硬化の低粘度樹脂に帰因すると考えられ、このことにより、高粘度溶媒和および移動性を保持したまま、それは、硬化される。低粘度樹脂は、付着した液滴の間で拡散することができ、それによって、図1~3に示す均一な外観を示す。

【0125】

応力-歪分析は、表8に記載する結果を提供する：

【0126】

【表10】

表8

	ヤング率 E(GPa)	極限引っ張り強さ(MPa)
1層標品	2.4	40
2層標品	2.73	70

【0127】

図1および3は、負荷されない試料を示し、図2は、伸びた状態(荷重=50グラム)における試料を示す。微細構造は、負荷した時でさえ、均質である。2層標品は、1層標品よりも実質的に高い極限引っ張り強さ特性を有することが顕著であり、2層と一緒に結合されていることを示す。事実、極限引っ張り強さ特性は、匹敵しうる成形された試料を使用して達成されるのとはほぼ同程度である(表6, 試料0)。

【0128】

実施例15 安定化

酸抑制剤BDMA(N-ベンジルジメチルアミン)を2つの典型的な液体：0およびJに加えた。2つの液体を60 でオープン内に入れ、異なる時間でのそれらの粘度を測定した。結果は、表9に示す。

【0129】

【表 1 1】
表 9

液体	光開始剤		粘度/cps			
	タイプ	量/ppm	室温	70 °C /48 時間	60°C/1 週 間	60°C/2 週 間
O	なし	0	69	398		
O	BDMA	800	69	69	71	118
J	なし	0	40	76		
J	BDMA	170	40	41	50	46

10

【 0 1 3 0 】

見られるように、高温での貯蔵の際におけるより遅い粘度の上昇によって示されるごとく、組成物は、安定化される。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 3 1 】

【図 1】図1は、実施例14に詳述した2層付着物の走査電子顕微鏡写真である。

【図 2】図2は、図1に示したが荷重50グラムに賦した同試料の走査電子顕微鏡写真である。

【図 3】図3は、実施例14に詳述した単層付着物の走査電子顕微鏡写真である。

20

【図 1】

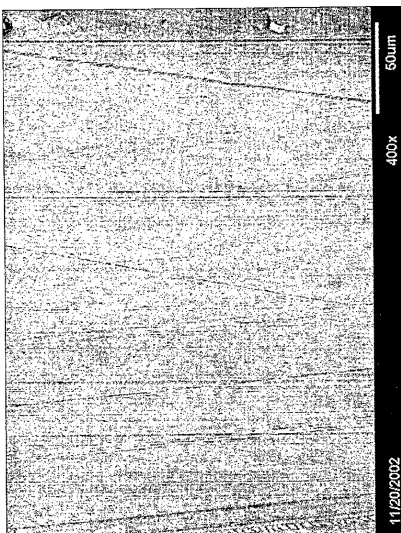


Figure 1

【図 2】

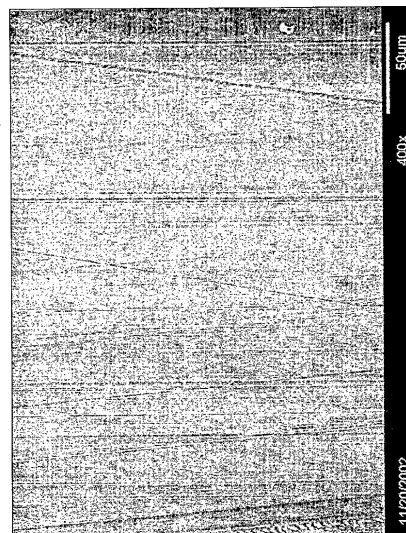


Figure 2

【 3 】

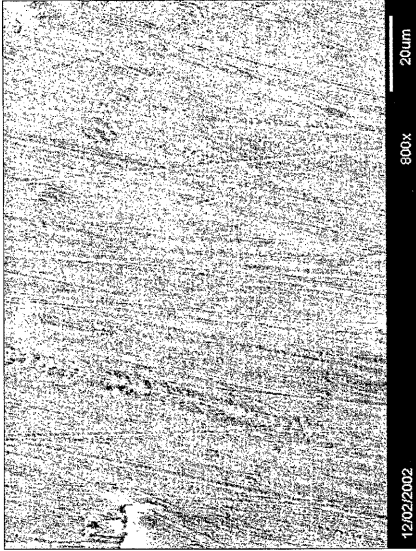


Figure 3

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 11/10 (2006.01) C 0 8 G 59/00
C 0 9 D 11/10
- (74)代理人 100126985
弁理士 中村 充利
- (72)発明者 ペーテル, ランジャナ・チャガンピ
イギリス国ケンブリッジ シービー２・４キューエイ, ダックスフォード
- (72)発明者 チャオ, ヨン
イギリス国ケンブリッジ シービー２・９エスピー, ルサーン・クロース 2 1 8
- (72)発明者 ピース, リチャード・ジョン
イギリス国ベッドフォード エムケイ４１・９エイエス, パトノウ, ベナイン・ロード 3 2
- 合議体
審判長 蔵野 雅昭
審判官 藤本 保
審判官 小野寺 務
- (56)参考文献 特開２０００ - ３０２９６４号公報
特表２００１ - ５１１４２５号公報
特開２００３ - ２６７７５号公報
- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C08L1/00-101/16
C09D11/00-13/00