

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月1日(01.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/020732 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 265/04 (2006.01) *C08F 290/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011588

(22) 国際出願日: 2017年3月23日(23.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-146897 2016年7月27日(27.07.2016) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 遠藤 晋旦(ENDO Kuniaki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 麻生 宏実(ASO Hiromi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 服部 俊明(HATTORI Toshiaki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 浜野 陽一(HAMANO Yoichi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 茶谷 俊介(CHATANI Shunsuke); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 越峠 晴貴(KOSHITOUGE Haruki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, KH, 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, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND THREE-DIMENSIONAL MODEL USING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びそれを用いた立体造形物

(57) Abstract: A resin composition which contains (A) a macromonomer, (B) a compound which is other than the macromonomer (A) and has two or more radically polymerizable groups, and (C) a radical polymerization initiator, and wherein if x (parts by mass) is the amount of the macromonomer (A) per 100 parts by mass of the compound (B) having two or more radically polymerizable groups in the resin composition and y is the weight average molecular weight of the macromonomer (A), the product of x and y is from 10,000 to 130,000 (inclusive).

(57) 要約: マクロモノマー (A) と、前記マクロモノマー (A) を除くラジカル重合性基を2つ以上有する化合物 (B) と、ラジカル重合開始剤 (C) とを含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物に含まれるラジカル重合性基を2つ以上有する化合物 (B) 100質量部あたりのマクロモノマー (A) の量を x 質量部、前記マクロモノマー (A) 重量平均分子量を y した場合の x と y との積が、10000以上13万以下である樹脂組成物。



WO 2018/020732 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及びそれを用いた立体造形物

技術分野

[0001] 本発明は、光学的造形用に用いるのに適した樹脂組成物、及びその立体造形物に関する。

本願は、2016年7月27日に、日本に出願された特願2016-146897号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 光エネルギーを照射して硬化する光学的造形用の樹脂組成物には、接着剤や粘着剤、表面の物理的な保護のためのハードコート膜や耐薬品、防水、防汚などの機能付与のためのコート膜、または、光学的造形用樹脂組成物からなる薄膜を形成する工程と、該薄膜に対して光エネルギーを照射し硬化させる工程とを複数回繰り返すことにより、硬化した薄膜を複数積層させ、所望の形状の立体造形物を製造する光学的立体造形法（3次元光造形法）が知られている（特許文献1～2等）。

かかる光学的立体造形法によれば、製造する立体造形物の形状が複雑であっても、簡易にかつ比較的短時間で、所望の立体造形物を製造することができる。

[0003] 従来、ラジカル重合性の樹脂組成物として、架橋脂環式炭化水素基を有するエチレン性不飽和化合物を含有する組成物（特許文献3）や、特定のウレタン（メタ）アクリレート含有する組成物（特許文献4）が開示されている。また、カチオン重合性の樹脂組成物として、エネルギー線硬化型カチオン重合性有機化合物とエネルギー線感受性カチオン重合性開始剤とを含有する組成物（特許文献5）が開示されている。

[0004] 樹脂組成物には、光エネルギー照射により迅速に硬化する速硬化性を有すると共に、得られる造形物の機械的特性（引張強度、及び引張伸度等）が良好であることが必要である。しかしながら、一般的な樹脂組成物は2つ以上

のラジカル性基を有するモノマーが含まれているため架橋した造形物が多く、引張強度、及び引張伸度の両立は難しいとされている。

[0005] 活性エネルギー線硬化性組成物の機械的特性を改良する手法として、末端に反応性官能基を有するポリマーを組成物に配合する手法が知られており、例えば低反り、高硬度といった硬化物の特徴が示されている（特許文献6、7）。しかしながら、引張強度と引張伸度を両立する手法については知られていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平3－21432号公報
特許文献2：特開平3－41126号公報
特許文献3：特開平1－204915号公報
特許文献4：特開2001－310918号公報
特許文献5：特開平1－213304号公報
特許文献6：特開2013－10954号公報
特許文献7：特開2016－20429号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、速硬化性を有し、得られる造形物の機械的特性（引張強度、及び引張伸度）が良好な樹脂組成物、及びこれを用いた立体造形物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、マクロモノマーと、他のラジカル重合性化合物と、ラジカル重合開始剤（光重合開始剤）とを合わせて配合し、マクロモノマーの重量平均分子量と組成比の関係を適正とすることで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0009] 本発明は以下の態様を有する。

〔１〕マクロモノマー（Ａ）と、前記マクロモノマー（Ａ）を除くラジカル重合性基を２つ以上有する化合物（Ｂ）と、ラジカル重合開始剤（Ｃ）とを含有する樹脂組成物であって、

前記ラジカル重合性基を２つ以上有する化合物（Ｂ）１００質量部あたりの前記マクロモノマー（Ａ）の量を x 質量部、前記マクロモノマー（Ａ）の重量平均分子量を y した場合の x と y との積が、１００００以上１３万以下である樹脂組成物。

〔２〕前記マクロモノマー（Ａ）の量が、前記ラジカル重合性基を２つ以上有する化合物（Ｂ）１００質量部あたりの１質量部以上３０質量部以下である、〔１〕に記載の樹脂組成物。

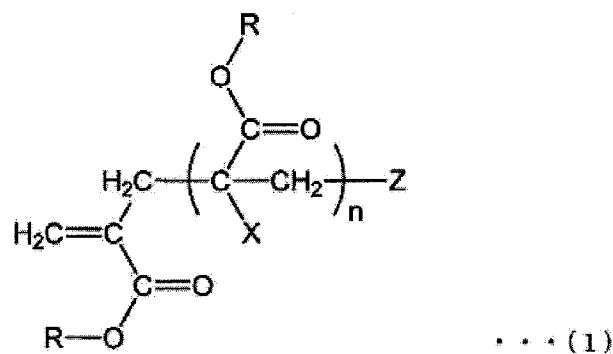
〔３〕前記マクロモノマー（Ａ）の重量平均分子量が２，０００以上４０，０００以下である〔１〕または〔２〕に記載の樹脂組成物。

〔４〕前記マクロモノマー（Ａ）が（メタ）アクリレート単位を繰り返し単位として有する〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔５〕前記（メタ）アクリレート単位がメチルメタクリレート単位である〔４〕に記載の樹脂組成物。

〔６〕前記マクロモノマー（Ａ）が下記式（１）で示す構造である〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔化１〕



式（１）において、 R は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環式基であり、複数の R はそれぞれ同じでも異なってもよく、 X は水素原子又はメチル基であり、複数の X はそれぞれ同じでも異なってもよく、

もよく、Zは末端基であり、nは2～10000である。

[7] 前記式(1)において、複数のR及び複数のXがすべてメチル基である[6]に記載の樹脂組成物。

[8] さらに、単官能(メタ)アクリレートを含む[1]～[7]のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[9] [1]～[8]のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物からなる立体造形物。

[10] マクロモノマー(A)由来の微視的領域と化合物(B)由来の微視的領域とが相分離している[8]に記載の立体造形物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、未硬化時には低粘度であり、速硬化性を有し、得られる立体造形物の機械的特性(引張強度、及び引張伸度)が高い光学的造形用樹脂組成物を提供することができる。

また、この樹脂組成物を用いることにより、所望の形状や寸法を有し、機械的特性(引張強度、及び引張伸度)が良好な造形物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明について詳述する。本発明の樹脂組成物は、マクロモノマー(A)と、マクロモノマー(A)以外のラジカル重合性基を2つ以上有する化合物(B)と、ラジカル重合開始剤(C)とを含有する。

ラジカル重合性基とは、ラジカル重合反応において重合する基を意味し、例えば二重結合が挙げられる。

[0012] 「(A)成分」

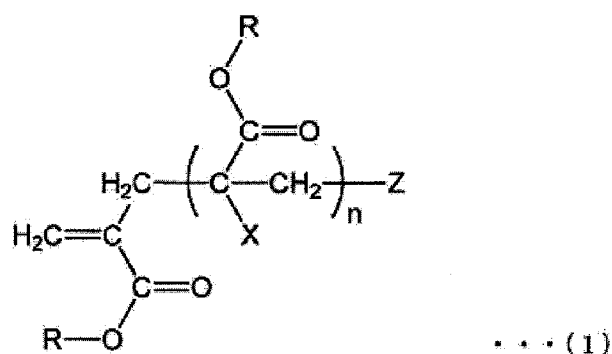
本発明においてマクロモノマーとは、重合性官能基を有する高分子を意味する。

本発明では、ラジカル重合性基を有するマクロモノマーを用いることで従来にない曲げ強度と引張強度を有し、優れた伸度を有する造形物が得られることを見出し、これを選定した。

[0013] 特にラジカル重合性基として（メタ）アクリレートを有するとカルボニルの極性によりラジカル反応性が高く速硬化性を有することができる。さらに、メタクリレートはアクリレートに比べメチル基の立体障害により反応性が穏やかであり、光学的造形用樹脂組成物の特性に応じてメタクリレートとアクリレートを使い分けることが可能である。

[0014] また、マクロモノマーの構造としては下記式（１）で表されるものが好ましい。すなわち、マクロモノマー（Ａ）は、ポリ（メタ）アクリレートセグメントの一方の末端にラジカル重合性基を有するものであり、別名マクロマーと呼ばれるものである。なお、本明細書において「（メタ）アクリレート」とは「アクリレート」または「メタクリレート」を示す。また、本明細書においてポリ（メタ）アクリレートセグメントの一方の末端とは、前記式（１）のように、（メタ）アクリレートの不飽和二重結合部分が開いてつながった炭素－炭素結合鎖の末端基であり、Ｚとは反対側に位置する基のことを意味する。また、本明細書において「繰り返し単位」とは、モノマーが重合することにより誘導される構造単位を意味する。

[0015] [化2]



[0016] 前記式（１）において、Ｒはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基である。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基は、置換基を有することができる。

[0017] Ｒのアルキル基としては例えば、炭素数１～２０の分岐又は直鎖アルキル基が挙げられる。炭素数１～２０の分岐又は直鎖アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基

、*t*-ブチル基、*i*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びイコシル基が挙げられる。これらの中で、入手のし易さから、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基及び*t*-ブチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0018] Rのシクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～20のシクロアルキル基が挙げられる。炭素数3～20のシクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基及びアダマンチル基が挙げられる。入手のし易さから、シクロプロピル基、シクロブチル基及びアダマンチル基が好ましい。

[0019] Rのアリール基としては、例えば、炭素数6～18のアリール基が挙げられる。炭素数6～18のアリール基の具体例としては、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。

[0020] Rの複素環基としては、例えば、炭素数5～18の複素環基が挙げられる。複数のRの複素環基の具体例としては、 γ -ラクトン基及び ϵ -カプロラクトン基が挙げられる。複素環に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0021] Rの基の置換基としては、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 ($-\text{COOR}'$)、カルバモイル基 ($-\text{CONR}'\text{R}''$)、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基 ($-\text{NR}'\text{R}''$)、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基 ($-\text{OR}'$) 又は親水性若しくはイオン性を示す基からなる群から選択される基又は原子が挙げられる。尚、 R' 又は R'' は、それぞれ独立して、複素環基を除く

てRと同様の基が挙げられる。

[0022] Rの基の置換基のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基が挙げられる。

[0023] Rの基の置換基のカルバモイル基としては、例えば、N-メチルカルバモイル基及びN, N-ジメチルカルバモイル基が挙げられる。

[0024] Rの基の置換基のハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。

[0025] Rの基の置換基のアルコキシ基としては、例えば、炭素数1～12のアルコキシ基が挙げられ、具体例としては、メトキシ基が挙げられる。

[0026] Rの基の置換基の親水性又はイオン性を示す基としては、例えば、カルボキシル基のアルカリ塩又はスルホキシル基のアルカリ塩、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基等のポリ（アルキレンオキシド）基及び四級アンモニウム塩基等のカチオン性置換基が挙げられる。

[0027] Rは、アルキル基及びシクロアルキル基から選ばれる少なくとも1種が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0028] アルキル基としては、入手のし易さの観点からメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基及びt-ブチル基がより好ましく、メチル基、が特に好ましい。

[0029] Xは水素原子及びメチル基から選ばれる少なくとも1種であり、メチル基が好ましい。

[0030] Xはマクロモノマー（A）の合成し易さの観点から、複数のXの半数以上がメチル基であることが好ましく、より好ましくはすべてがメチル基であることが好ましい。複数のXの半数以上をメチル基とするには、後述するマクロモノマー（A）を製造するための原料組成物（I）において、メタクリレート割合を80質量%以上とすればよい。

[0031] Zは、マクロモノマー（a）の末端基である。マクロモノマー（a）の末

端基としては、例えば、公知のラジカル重合で得られるポリマーの末端基と同様に、水素原子及びラジカル重合開始剤に由来する基が挙げられる。

[0032] n はマクロモノマー (A) 1 分子中に含まれるモノマー単位のモル数 (ただし二重結合を有するモノマー単位を除いた数) を表す。 n は、2 ~ 10,000 の整数である。 n は 10 ~ 400 が好ましく、20 ~ 100 がより好ましい。 n が小さすぎると、引張強度、及び引張伸度を改良することが出来ず、大きすぎると樹脂組成物の粘度が高すぎて実用に向かない。

[0033] 本発明はマクロモノマーの質量平均分子量に対して添加率の割合に着目したものであり、樹脂組成物に含まれるラジカル重合性基を 2 つ以上有する化合物 (B) 100 質量部あたりのマクロモノマー (A) の量を x 質量部、前記マクロモノマー (A) の重量平均分子量を y した場合の x と y との積 (以下、積 xy ともいう) が、10000 以上 13 万以下である。積 xy の値が 10000 以上であると降伏強度が向上し機械強度に優れ、積 xy の値が 13 万以下であると、破断歪みが向上し機械強度に優れる。降伏強度の観点からは、積 xy が 2 万以上であるとより好ましく、破断歪みの観点からは 11 万以下であることがより好ましい。好ましくは積 xy は 2 万以上 11 万以下である。

[0034] 本発明の樹脂組成物における (A) 成分の配合量は特に制限は無いが、(A) 成分と (B) 成分との合計 100 質量部に対して、1 ~ 75 質量部が好ましく、1 ~ 50 質量部がより好ましく、さらには 2 ~ 30 質量部であることが好ましい。(A) 成分量が 1 質量部未満では、得られる造形物の引張強度、及び引張伸度の改良が出来ず、75 質量部超では、樹脂組成物の液粘度が高くなり造形物を得るのが難しくなる恐れがある。

[0035] (A) 成分の量は、(B) 成分 100 質量部あたりの 1 ~ 30 質量部が好ましく、1 ~ 20 質量部がより好ましい。(A) 成分の量が上記数値範囲内であると、降伏強度及び破断歪みが向上し機械強度に優れる。

[0036] マクロモノマー (A) の重量平均分子量は、取扱い性の観点から 2000 ~ 40000 であることが好ましく、5000 ~ 20000 であることがよ

り好ましい。

なお、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって測定される、ポリメチルメタクリレート換算の質量平均分子量である。

[0037] 「B成分」

本発明では、ラジカル重合性基を有する化合物であって、ラジカル重合性基を2つ以上有する化合物を含む前記化合物（B）を配合する。（B）成分は、固形分もしくは高粘度になりやすい（A）成分の反応性希釈剤として配合される他、得られる造形物の強伸度や弾性率の調整、耐熱性等を付与するために配合される。

[0038] （B）成分としては特に制限は無いが、各種ポリアルコールから誘導されるエステル型ジ、トリ、テトラ、ペンタ、及びヘキサ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリルアミド類、ウレタンポリ（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、アリル化合物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0039] （B）成分の具体例としては、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸トリエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール（繰返し単位数：5～14）、ジ（メタ）アクリル酸プロピレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸トリプロピレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラプロピレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール（繰返し単位数：5～14）、ジ（メタ）アクリル酸1，3-ブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸1，4-ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ポリブチレングリコール（繰返し単位数：3～16）、ジ（メタ）アクリル酸ポリ（1-メチルブチレングリコール）（繰返し単位数：5～20）、ジ（メタ）アクリル酸1，6-ヘキサジオール、ジ（メタ）アクリル酸1，9-ノナンジオール、ジ（メタ）アクリ

ル酸ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリル酸エステル、ジシクロペンタンジオールジ（メタ）アクリル酸エステル等のジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0040] （B）成分の具体例としては、上記の他、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのγ-ブチロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ネオペンチルグリコールのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ブチレングリコールのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、シクロヘキサンジメタノールのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ジシクロペンタンジオールのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ビスフェノールAのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ビスフェノールFのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリル酸エステル、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

[0041] （B）成分の具体例としては、上記の他、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル等のジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリル酸エステル、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリル酸エステル、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリル酸エステル、グリセリントリ（メタ）アクリル酸エステル、グリセリンエチレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリル酸エステル、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリル酸エステル、ジトリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物のテトラ（メタ）アクリル酸

エステル、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物のテトラ（メタ）アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールプロピレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールプロピレンオキサイド付加物のテトラ（メタ）アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物のペンタ（メタ）アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物のヘキサ（メタ）アクリル酸エステル、N, N', N''-トリス（（メタ）アクリロキシポリ（エトキシ）エチル）イソシアヌレート等のポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0042] （B）成分の具体例としては、上記の他、ペンタエリスリトールカプロラクトン（4～8モル）付加物のトリ（メタ）アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールカプロラクトン（4～8モル）付加物のテトラ（メタ）アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールカプロラクトン（4～12モル）付加物のペンタ（メタ）アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールカプロラクトン（4～12モル）付加物のヘキサ（メタ）アクリル酸エステル、N, N', N''-トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、N, N'-ビス（アクリロキシエチル）-N''-ヒドロキシエチルイソシアヌレート等のポリ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート化合物の3量体や、これらのジイソシアネートとアルキルポリアルコール（例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等）との付加体ポリイソシアネート、トリス（4-イソシアナトフェニル）メタン等に、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブ

ロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートやそれらのカプロラクトン付加体等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートを付加した（A）成分を除くウレタンポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0043] （B）成分の具体例としては、上記の他、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ビスフェノールFグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ペンタエリスリトールポ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、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の分子内に複数のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応により得られるエポキシポリ（メタ）アクリレート；フタル酸、フマル酸、マレイン酸等のポリカルボン酸とエチレングリコール、ポリエチレングリコール（繰返し単位数：2～14）、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（繰返し単位数：2～14）、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール（繰返し単位数：2～14）、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール（OH官能基数：2～4）から選ばれる2種以上と（メタ）アクリル酸とを縮合反応させて得られるポリエステルポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0044] （B）成分の具体例としては、上記の他、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ビスフェノールFグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ペンタエリスリトールポ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、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の分子内に複数のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応により得られるエポキシポリ（メタ）アクリレート；フタル酸、フマル酸、マレイン酸等のポリカルボン酸とエチレングリコール、ポリエチレングリコール（繰返し単位数：2～14）、プロピレングリコール、

ポリプロピレングリコール（繰返し単位数：2～14）、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール（繰返し単位数：2～14）、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール（OH官能基数：2～4）から選ばれる2種以上と（メタ）アクリル酸とを縮合反応させて得られるポリエステルポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0045] 以上例示した中で、それ自身が低粘度で希釈作用を有することから、ジ（メタ）アクリル酸1，6-ヘキサンジオール、ジ（メタ）アクリル酸1，9-ノナンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリル酸エステル、ジメチロールジトリシクロデカンジ（メタ）アクリル酸エステル、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリル酸エステル等が低粘度化には好適である。

[0046] （B）成分の具体例としては、以上で例示した希釈成分の他に、分子内に、2個以上のラジカル重合性（メタ）アクリロイル基と、1個以上のアミド基と、2個以上のウレタン基とを有するウレタン（メタ）アクリレートを1種又は2種以上を用いることができる。

[0047] ウレタン（メタ）アクリレートは、分子内に1個以上のアミド基と2個以上のヒドロキシ基（このヒドロキシ基は（b3）成分のNCO基に対して反応性を有する）とを有するアミドヒドロキシ化合物（b1）と、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、及びポリカーボネートジオールからなる群より選ばれるジオール（b2）と、有機ジイソシアネート化合物（b3）と、ヒドロキシ基（このヒドロキシ基は（b3）成分のNCO基に対して反応性を有する）含有（メタ）アクリレート（b4）とを付加反応させることで得られる。

[0048] アミドヒドロキシ化合物（b1）は、ウレタン（メタ）アクリレート化合物の硬化物の伸度を維持したまま、強度（靱性）を向上させる成分である。該成分としては特に制限はないが、環状ヒドロキシカルボン酸エステルと、

アンモニア、若しくは第一級又は第二級アミノ窒素を含む化合物との反応生成物が好ましい。

[0049] 環状ヒドロキシカルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。中でも、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンが特に好ましい。第一級又は第二級アミノ窒素を含む化合物としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1,4-ジアミノブタン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,10-ジアミノデカン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。中でも、エタノールアミン、ジエタノールアミン、及びN-メチルエタノールアミンが特に好ましい。環状ヒドロキシカルボン酸エステルと、アンモニア、若しくは第一級又は第二級アミノ窒素を含む化合物との反応は、当モル量の両者を混合し、約80～100℃で8～24時間加熱することで実施できる。このようにして得られる(b1)成分の中でも、4-ヒドロキシーN-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルブタナミドが特に好ましい。

[0050] ジオール(b2)は、ウレタン(メタ)アクリレート化合物の硬化物の柔軟性と伸度を向上させる成分である。なお、3官能以上のポリオールであると、ウレタン(メタ)アクリレート化合物の製造時に架橋・ゲル化しやすいため、かかる恐れのないジオールを用いる。

[0051] (b2)成分としては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールから選ばれるジオールを1種又は2種以上用いることができる。これらは市販品を使用でき、その具体例としては、ポリエチレングリコール(繰返し単位数:6～20)、ポリプロピレングリコール(繰返し単位数:6～20)、ポリブチレングリコール(繰返し単位数

：6～20）、1-メチルブチレングリコール（繰り返し単位数：6～20）、ポリカプロラクトンジオール、アルキレン（炭素数2～10）ジオールのカプロラクトン付加（繰り返し単位数：2～10）ジオール、ポリカーボネートジオール（炭素数4～6の脂肪族骨格）、フタル酸とアルキレンジオールから誘導されたポリエステルジオール、マレイン酸とアルキレンジオールから誘導されたポリエステルジオール、フマル酸とアルキレンジオールから誘導されたポリエステルジオール等が挙げられる。中でも、ポリブチレングリコール（繰り返し単位数：6～20）、ポリカプロラクトンジオール、アルキレン（炭素数2～10）ジオールのカプロラクトン付加（繰り返し単位数：2～10）ジオールが特に好ましい。また、質量平均分子量が300～2000程度のものが好ましい。

[0052] 有機ジイソシアネート化合物（b3）は、他の成分のヒドロキシ基と反応してウレタン基を生成する成分である。（b3）成分としては特に制限はないが、イソホロンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン、ビス（4-イソシアナトフェニル）メタン、ビス（3-クロロ-4-イソシアナトフェニル）メタン、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、トリス（4-イソシアナトフェニル）メタン、1,2-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、1,2-水添キシレンジイソシアネート、1,4-水添キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。これらは1種又は2種以上用いることができる。中でも、イソホロンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,2-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,2-水添キシレンジイソシアネート、1,4-水添キシレンジイソシアネートが好ましい。特に、硬化物の耐候性に優れることから、イソホロンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン、1,2-水添キシ

リレンジイソシアネート、1, 4-水添キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族骨格のものが好ましい。

[0053] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（b 4）は、反応で得られるポリウレタン前駆体の末端に付加して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物にラジカル反応性を付与する成分である。（b 4）成分としては、分子内に1個以上の（メタ）アクリロイル基と、1個のNCO反応性ヒドロキシ基を有するものが好ましく、その具体例としては、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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、及びこれらのカプロラク톤の付加物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。中でも、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0054] ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、例えば、（b 1）成分と、総ヒドロキシ基含有当量で0.9モル当量の（b 2）成分とを合成釜内に仕込み、加熱・攪拌下で、2.0モル当量の（b 3）成分を滴下することで、前駆体のイソシアネート末端ポリウレタンを得、これに更に1.1～1.3モル当量の（b 4）成分を滴下し、加熱付加することで、得られる。上記反応における（b 1）～（b 4）の使用比率は、モル当量比で、（b 3）：[（b 1）+（b 2）]：（b 4）=2.0：0.5～4.0：0.5～4.0、（b 1）：（b 2）=0.2～1.0：1.0～0.2とすることが好ましい。

[0055] 本明細書において、「モル当量」は、使用化合物のモル数と官能基数を乗じた数を意味する。すなわち、「モル当量」は、アミドヒドロキシ化合物（

b 1)、ジオール(b 2)、及びヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(b 4)では、分子内のヒドロキシ基数と使用モル数を乗じた数であり、有機ジイソシアネート化合物(b 3)では、分子内のNCO基数と使用モル数を乗じた数である。

[0056] 以上で例示したウレタン(メタ)アクリレート化合物を添加することで立体造形物の強伸度や弾性率、耐熱性等を改良することができる。

[0057] 「C成分」

ラジカル重合開始剤(C)は、(A)成分と(B)成分の硬化を促進し、光学的立体造形法にて工業的なスピードで立体造形物を製造するための成分である。

[0058] ラジカル重合開始剤(C)としては特に制限はないが、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、*tert*-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン；2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類；ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-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)-ブタノン等のアセトフェノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；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サイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、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サイド等のアシルホスフィンオキサイド類；メチルベンゾイルホルメート、1,7-ビスアクリジニルヘプタン、9-フェニルアクリジン等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0059] 本発明の樹脂組成物における(C)成分の配合量は特に制限はないが、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して、0.01~15質量部が好ましく、特に0.1~10質量部が好ましい。(C)成分量が0.01質量部未満では、樹脂組成物の硬化性が低下し、立体造形物を製造する際の生産性が低下する恐れがある。(C)成分量が15質量部超では、立体造形物を製造する際の照射光エネルギーが小さい場合、得られる立体造形物に臭気が残る恐れがある。

[0060] 「その他の成分(D)」

本発明の樹脂組成物には、上記(A)~(C)成分に加えて、必要に応じて、ラジカル重合性基を有する化合物であって、ラジカル重合性基を1つ有する化合物を添加することができる。

[0061] ラジカル重合性基を1つ有する化合物としては、各種アルキルモノ又はポリアルコールから誘導されるエステル型(メタ)アクリレート、モノ(メタ)アクリルアミド類、ウレタンポリ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、アリル化合物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0062] (D)成分の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル系モノマー類；酢酸ビニル、酪酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アジピン酸ジビニル等のビニルエステルモノマー類；エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のアリル化合物類；アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-t-ブチル

アクリルアミド、アクリルモルホリン、メチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸モルフォリル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカン、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸フェニル等のモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0063] 以上例示した中でも、それ自身が低粘度で希釈作用を有し、さらには伸度が増すことから、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルフォリン、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカン、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸フェニル、等が好適であり、さらに単官能（メタ）アクリレートである（メタ）アクリロイルモルフォリン、（メタ）アクリル酸イソボルニルを用いると環骨格を有するため立体造形物の弾性率が増し靱性を向上するので好ましい。特に（メタ）アクリロイルモルフォリンを用いると水素結合が強くさらに弾性率が増し靱性が向上するので、より好ましい。

[0064] 本発明の樹脂組成物における（D）成分の配合量は特に制限はないが、（

A) 成分と (B) 成分との合計 100 質量部に対して、0.1～5 質量部が好ましく、0.1～3 質量部がより好ましい。(D) 成分の含有量が上記範囲内であると、硬化性に優れる。

[0065] 本発明の樹脂組成物には、上記 (A)～(C) 成分に加えて、必要に応じて、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸アミル、4-ジメチルアミノアセトフェノン等の公知の光増感剤を添加することができる。

[0066] その他、本発明の樹脂組成物には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、エラストマー粒子、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤、重合禁止剤、充填剤、顔料、染料、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光剤、連鎖移動剤等の各種添加剤を、用途等に応じて適宜添加することができる。

[0067] 中でも、エラストマー粒子は、特に限定されるものではないが、コア成分が、アクリル系ゴム状重合体、シリコーン系ゴム状重合体、及びシリコーン／アクリル系複合ゴム状重合体から選ばれる 1 種以上であるコア／シェル構造のエラストマー粒子を用いることができる。エラストマー粒子を添加することによって、造形物の耐衝撃性や引張強度、及び引張伸度、耐候性を改良することができる。

[0068] なお、本明細書において、「アクリル系ゴム状重合体」、「シリコーン系ゴム状重合体」には、アクリル系複合ゴム状重合体、シリコーン系複合ゴム状重合体も含まれるものとする。

また、「複合ゴム状重合体」とは 2 以上のゴム状重合体が全体的又は部分的にミクロレベルで絡みあった、若しくは化学的に結合した状態を指し、個々に独立したゴム状重合体を単純ブレンドしたものは除外される。複合ゴム状重合体は、全体的に完全に均一であっても良いが、サブミクロン又はナノオーダーで独立したドメインを形成していても構わない。

[0069] さらに、その他成分として、紫外線吸収剤は樹脂組成物の硬化深度を制御

するのに有効な成分である。紫外線吸収剤の配合量は特に限定されないが、樹脂組成物 100 質量部に対して、0.005～1 質量部、特に 0.01～0.8 質量部が好ましい。

また、本発明の樹脂組成物には、得られる立体造形物の性能を損なわない範囲で、必要に応じて有機溶剤や水を添加することもできる。

[0070] 本発明の樹脂組成物は以上のように構成され、硬化成分として、ラジカル重合性基を有するマクロモノマー（A）と、前記マクロモノマー以外のラジカル重合性官能基を有する化合物であって、ラジカル重合性基を 2 つ以上有する化合物を含む前記化合物（B）と、ラジカル重合開始剤（C）とを含有することを特徴とする。

本発明ではかかる構成を採用することで、未硬化時には低粘度であり、速硬化性を有し、マクロモノマー（A）由来の微視的領域と化合物（B）由来の微視的領域とが相分離を形成する。このため、得られる立体造形物の機械的特性（引張強度、及び引張伸度）が良好な光学的造形用樹脂組成物を提供することができる。

[0071] 本発明の樹脂組成物は、未硬化時には低粘度であるので、光学的造形に供した場合、薄膜を良好に形成することができる。また、光エネルギー照射により迅速に硬化すると共に、硬化時の体積収縮率が小さいという性質も有する。したがって、本発明の組成物を用いることで、所望の形状や寸法を有する立体造形物を精度良く、安定して、かつ効率良く製造することができる。

[0072] 本発明の樹脂組成物は、（A）～（C）成分を含み、（A）成分がポリメチルメタクリレートであり、（B）成分がウレタンアクリレート、及びヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン反応物のジアクリレートからなる群から選択される少なくとも 1 種であり、（C）成分が 2、4、6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、及び 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、（A）～（C）成分を含み、（A）成分がポリメ

チルメタクリレートであり、(B)成分がウレタンアクリレート、及びヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン反応物のジアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種であり、(C)成分が2、4、6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンからなる群から選択される少なくとも1種であり、(A)成分の重量平均分子量が2200~10000であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、(A)~(D)成分を含み、(A)成分がポリメチルメタクリレートであり、(B)成分がウレタンアクリレート、及びヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン反応物のジアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種であり、(C)成分が2、4、6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンからなる群から選択される少なくとも1種であり、(D)成分がアクリロイルモルフォリンであることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、(A)~(D)成分を含み、(A)成分がポリメチルメタクリレートであり、(B)成分がウレタンアクリレート、及びヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン反応物のジアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種であり、(C)成分が2、4、6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンからなる群から選択される少なくとも1種であり、(D)成分がアクリロイルモルフォリンであり、(A)成分の重量平均分子量が2200~10000であることが好ましい。

[0073] 「立体造形物」

本発明の造形物は、上記の本発明の光学的造形用の樹脂組成物の硬化物からなるものである。前述のように立体造形物の構造、形状、大きさ等は、用途に応じて適宜設計することができる。

[0074] 造形物の製造方法としては、樹脂組成物に光エネルギーを与えることで樹脂組成物を硬化し製造する。光エネルギーを与える手段としては、Arレーザー、He-Cdレーザー、He-Neレーザー、ArFエキシマレーザー、CO₂レーザー、Nd:YAGレーザー、半導体レーザー、Dyeレーザー等から出射されるレーザー光線や、キセノンランプ、メタルハライドランプ、水銀灯、蛍光灯等から出射される紫外線等の活性エネルギー光線が好適である。

実施例

[0075] 以下、実施例等を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は書き例によって何ら限定されない。なお、下記例中、配合量を示す「部」及び濃度を示す「%」は、質量基準とする。

[0076] ((A) 成分)

本実施例において、マクロモノマー (A) 成分としてポリメチルメタクリレートであるELVACITE 1010 (重量平均分子量 (Mw) = 5000) (A-1) とELVACITE 1020 (重量平均分子量 (Mw) = 10000) (A-2) (Lucite社) と、WHP-2640 (重量平均分子量 (Mw) = 2200) (A-3) を使用した。

[0077] ((B) 成分)

本実施例及び比較例において用いる (B) 成分は後述する合成法により合成したウレタンアクリレート (B-1) および二官能アクリレートであるヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン反応物のジアクリレート (B-2) (KAYARAD HX-220、日本化薬株式会社) を使用した。

[0078] (ウレタンアクリレート (B-1) の合成)

ウレタンアクリレート (B-1) を合成した。反応の終点は、残存イソシアネート当量が1%未満となった時点とした。

[0079] (1) 攪拌機、温度調節器、温度計、及び凝縮器を備えた内容積5 Lの三つ口フラスコに、(b3) 成分としてジシクロヘキシルメタン-4, 4-ジ

イソシアネート 1850 g (7.0 モル当量)、及びジブチル錫ジラウレート 0.7 g を仕込み、ウォーターバスで内温が 70℃ になるように加熱した。

(2) 別途、(b1) 成分として 4-ヒドロキシ-N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルブタナミド 193 g (1.1 モル当量) と、(b2) 成分としてポリブチレングリコール (繰返し単位数: 12、平均分子量: 865) 1200 g (1.4 モル当量) とを均一に混合溶解させた液を、側管付きの滴下ロートに仕込み、これを上記 (1) のフラスコ中の内容物に対して滴下した。この際、上記 (1) のフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラスコ内温を 65~75℃ に保持し、4 時間かけて等速滴下した。さらに、滴下終了後、同温度で 2 時間攪拌して反応させた。

(3) 別途、(b4) 成分として 2-ヒドロキシエチルアクリレート 1335 g (11.5 モル当量) とハイドロキノンモノメチルエーテル 2.5 g とを均一に混合溶解させた液を、別の滴下ロートに仕込んだ。この内容物を、(2) のフラスコ内容物を 75℃ まで降温させた後、フラスコ内温を 55~65℃ に保持しながら 2 時間かけて等速滴下し、さらにフラスコ内容物の温度を 75~85℃ に保持し、4 時間反応させることで、無色透明のウレタンアクリレート (B-1) を得た。

[0080] ((C) 成分)

本実施例及び比較例において、(C) 成分として 2、4、6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド (C-1) (BASF 社 商品名: イルガキュア TPO) と 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (C-2) (BASF 社 商品名: イルガキュア 184) を使用した。

[0081] (その他成分 (D))

本実施例及び比較例において、その他成分として単官能アクリレートであるアクリロイルモルフォリン (D-1) (Kj ケミカルズ株式会社 略称: ACMO) を使用した。

[0082] (評価用フィルムの作製)

厚さ $200\mu\text{m}$ のシムプレートをスペーサーにし、ガラス板で樹脂組成物を挟み、 385nm のUV-LEDを用いて $0.67\text{mW}/\text{cm}^2$ で $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ でプレキュア後、ダンベルカッターを用いてJIS K6251にて規格された引張4号形ダンベル片を作製した。その後、フュージョンランプ用いて $450\text{mW}/\text{cm}^2$ で $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射してポストキュアを行い評価用のフィルムを作製した。フィルムは厚さ $200\sim 230\mu\text{m}$ であった。

[0083] (フィルムの引張試験)

引張試験には卓上引張試験機EZ-Test 500N (株式会社島津製作所)を用いて行った。JIS K7127に準拠した試験条件でチャック間隔を 20mm 、試験速度は $5\text{mm}/\text{min}$ とした。得られた応力歪み線図より、降伏応力を降伏強度、破断時の伸びを破断伸度とした。

[0084] (実施例1～10、比較例1～3)

表1に示す割合(単位は「部」)で各成分を混合し、樹脂組成物を調整した。得られた樹脂組成物を用い、フィルムを作製し各種評価を行った。評価結果を表1に示す。比較例1～3に対して、実施例1～10では伸度が大きく低下することなく引張強度が増加する結果となった。

[0085]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(A)成分													
A-1(Mw=5000)	wt%	2.3	4.6	6.9								18.4	
A-2(Mw=10000)	wt%				1.15	2.3	3.45	6.9					9.2
A-3(Mw=2200)	wt%								5.2	10.5	15.7		
(B)成分													
B-1	wt%	43.7	41.4	39.1	44.9	43.7	42.6	39.1	40.8	35.5	30.3	46.0	27.6
B-2	wt%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(D)成分													
D-1	wt%	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
(C)成分													
C-1	質量部 ¹⁾	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C-2	質量部 ¹⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(B)成分100質量部 に対する(A)成分の割合x	質量部	3.61	7.49	11.68	1.77	3.61	5.52	11.68	8.55	18.89	31.18	0.00	38.66
xとy(Mw)との積		18053	37459	58376	17733	36107	55156	116751	18808	41565	68588	0	193277
反応率		0.95	0.9	0.85	0.975	0.95	0.925	0.85	0.887	0.772	0.659	1	0.6
降伏強度	MPa	39.6	43.1	42.4	42.0	43.0	43.2	44.8	41.0	42.3	42.9	38.8	53.6
破断強度	%	135%	148%	128%	129%	131%	144%	121%	135%	128%	119%	119%	29%

1) (C)成分のみ、(A)成分、(B)成分及び(D)成分100質量部に対する割合(質量部)で記載

産業上の利用可能性

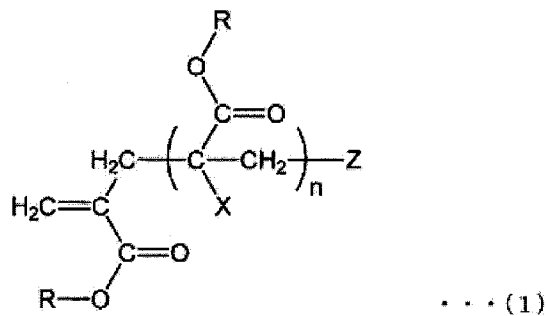
[0086] 本発明は、接着剤や粘着剤、表面の物理的な保護のためのハードコート膜や耐薬品、防水、防汚などの機能付与のためのコート膜、また光学的造形用

樹脂組成物からなる薄膜を形成する工程と、該薄膜に対して光エネルギーを照射し硬化させる工程とを複数回繰り返すことにより、硬化した薄膜を複数積層させ、所望の形状の立体造形物を製造する光学的立体造形法（３次元光造形法）等に極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] マクロモノマー（A）と、前記マクロモノマー（A）を除くラジカル重合性基を2つ以上有する化合物（B）と、ラジカル重合開始剤（C）とを含有する樹脂組成物であって、
- 前記ラジカル重合性基を2つ以上有する化合物（B）100質量部あたりの前記マクロモノマー（A）の量をx質量部、前記マクロモノマー（A）の重量平均分子量をyした場合のxとyとの積が、10000以上13万以下である樹脂組成物。
- [請求項2] 前記マクロモノマー（A）の量が、前記ラジカル重合性基を2つ以上有する化合物（B）100質量部あたりの1質量部以上30質量部以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記マクロモノマー（A）の重量平均分子量が2,000以上40,000以下である請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記マクロモノマー（A）が（メタ）アクリレート単位を繰り返し単位として有する請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記（メタ）アクリレート単位がメチルメタクリレート単位である請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記マクロモノマー（A）が下記式（1）で示す構造である請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[化1]



式（1）において、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリーール基又は複素環式基であり、複数のRはそれぞれ同じでも異

なってもよく、Xは水素原子又はメチル基であり、複数のXはそれぞれ同じでも異なってもよく、Zは末端基であり、nは2～10000である。

[請求項7] 前記式(1)において、複数のR及び複数のXがすべてメチル基である請求項6に記載の樹脂組成物。

[請求項8] さらに、単官能(メタ)アクリレートを含む請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物からなる立体造形物。

[請求項10] マクロモノマー(A)由来の微視的領域と化合物(B)由来の微視的領域とが相分離している請求項8に記載の立体造形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F265/04(2006.01)i, C08F290/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F251-283, 290, 299, C08L

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-8607 A (Daicel Corp.), 20 January 2014 (20.01.2014), claims; paragraphs [0029], [0031], [0037] to [0041], [0045] to [0047], [0056], [0078], [0083], [0084]; example 1 (Family: none)	1-5, 8
X	JP 2003-534394 A (Krohn Industries, Inc.), 18 November 2003 (18.11.2003), claims; page 11; example 1 & US 2003/0162859 A1 claims; paragraph [0028]; example 1 & WO 2001/044379 A2 & EP 1238020 A1 & CN 1387555 A	1-3, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May 2017 (17.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011588

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-56128 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 March 2007 (08.03.2007), claims; paragraphs [0018], [0022]; example 2 (Family: none)	1-3, 8
X	JP 7-138333 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 30 May 1995 (30.05.1995), claims; example 1 (Family: none)	1, 2, 8-10
X	JP 9-509197 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 16 September 1997 (16.09.1997), claims; page 9, lines 2 to 6; pages 11, 12 & US 5310807 A claims; columns 2 to 4 & WO 1995/021205 A1 & EP 742802 A1	1-10
X	JP 2002-327127 A (Asahi Kasei Corp.), 15 November 2002 (15.11.2002), claims; paragraphs [0017], [0026]; example 2 (Family: none)	1-3, 8-10
A	JP 2016-20429 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 04 February 2016 (04.02.2016), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2000-355605 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 26 December 2000 (26.12.2000), claims & US 5264530 A claims & WO 1993/022351 A1 & EP 1795543 A1 & KR 10-0161999 B	1-10
A	WO 2014/098234 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims & US 2015/0343392 A1 claims & EP 2937134 A1 & CN 104870081 A & KR 10-2015-0087331 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F265/04(2006.01)i, C08F290/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F251-283, 290, 299, C08L

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-8607 A（株式会社ダイセル）2014.01.20, 特許請求の範囲、[0029][0031][0037]-[0041][0045]-[0047][0056][0078][0083][0084]、実施例1（ファミリーなし）	1-5, 8
X	JP 2003-534394 A（クローン インダストリーズ インコーポレイテッド）2003.11.18, 特許請求の範囲、11頁、例1 & US 2003/0162859 A1(claims, [0028], example1) & WO 2001/044379 A2 & EP 1238020 A1 & CN 1387555 A	1-3, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

17.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

渡辺 陽子

4 J

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-56128 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007.03.08, 特許請求の範囲、[0018][0022]、実施例2 (ファミリーなし)	1-3, 8
X	JP 7-138333 A (第一工業製薬株式会社) 1995.05.30, 特許請求の範囲、実施例1 (ファミリーなし)	1, 2, 8-10
X	JP 9-509197 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1997.09.16, 特許請求の範囲、9頁2-6行、11頁、12頁 & US 5310807 A(claims, column2-4) & WO 1995/021205 A1 & EP 742802 A1	1-10
X	JP 2002-327127 A (旭化成株式会社) 2002.11.15, 特許請求の範囲、[0017][0026]、実施例2 (ファミリーなし)	1-3, 8-10
A	JP 2016-20429 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2016.02.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-355605 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2000.12.26, 特許請求の範囲 & US 5264530 A(claims) & WO 1993/022351 A1 & EP 1795543 A1 & KR 10-0161999 B	1-10
A	WO 2014/098234 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2014.06.26, 請求の範囲 & US 2015/0343392 A1(claims) & EP 2937134 A1 & CN 104870081 A & KR 10-2015-0087331 A	1-10