



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113853395 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 03

(21) 申请号 202080037277.5

(22) 申请日 2020.05.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113853395 A

(43) 申请公布日 2021.12.28

(30) 优先权数据
2019-097824 2019.05.24 JP
2020-075189 2020.04.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/020310 2020.05.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/241501 JA 2020.12.03

(73) 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 平谷卓之 和田恭平 小川凉

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 贾成功

(51) Int.Cl.
C08F 283/00 (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 222/40 (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 70/00 (2020.01)

(56) 对比文件
CN 112888719 A, 2021.06.01
JP 2000351819 A, 2000.12.19
JP 2014201688 A, 2014.10.27
CN 104011100 A, 2014.08.27
CN 101495526 A, 2009.07.29
CN 105992804 A, 2016.10.05

审查员 郑君

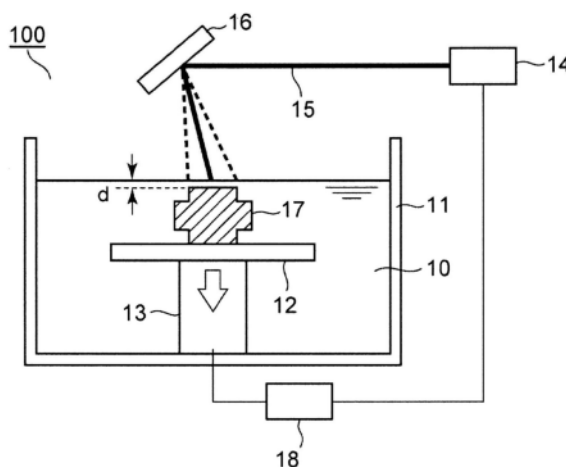
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

固化性树脂组合物及其固化物

(57) 摘要

本发明提供一种用其能够形成吸水性低且抗冲击性和耐热性良好的固化物并且可优选用于三维成型的固化性树脂组合物。该固化性树脂组合物含有：多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)；亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)；疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)；橡胶粒子(D)；以及自由基聚合引发剂(E)，并且相对于自由基聚合性化合物100质量份，该橡胶粒子(D)的含量为8质量份以上且50质量份以下。



CN 113853395 B

1. 一种固化性树脂组合物,其特征在于,该固化性树脂组合物包括:
多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A);
亲水性单官能自由基聚合性化合物(B);
疏水性单官能自由基聚合性化合物(C);
橡胶粒子(D);和
自由基聚合引发剂(E),并且
相对于自由基聚合性化合物100质量份,该橡胶粒子(D)的含量为8质量份以上且50质量份以下,并且
其中,亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)包括具有乙烯基的亲水性单官能自由基聚合性化合物,
其中具有乙烯基的亲水性单官能自由基聚合性化合物选自N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺和N-乙烯基乙酰胺。
2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,相对于自由基聚合性化合物100质量份,橡胶粒子(D)的含量为10质量份以上且40质量份以下。
3. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,具有乙烯基的亲水性单官能自由基聚合性化合物为N-乙烯基己内酰胺。
4. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,相对于包括该亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的自由基聚合性化合物的总量100质量份,该亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的含量为65质量份以下。
5. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,在该亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)中,相对于包括亲水性单官能自由基聚合性化合物(b-1)的自由基聚合性化合物的总量100质量份,对水的溶解度为20[g/100g]以上的亲水性单官能自由基聚合性化合物(b-1)的含量为55质量份以下。
6. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,在该疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)中,相对于该固化性树脂组合物中的自由基聚合性化合物的总量100质量份,具有脂环族烃基的疏水性单官能自由基聚合性化合物(c-1)的含量为小于60质量份。
7. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,相对于该固化性树脂组合物中的自由基聚合性化合物的总量100质量份,自由基聚合性官能团当量小于300g/eq的多官能自由基聚合性化合物的含量为20质量份以下。
8. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)与疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)的共聚物的玻璃化转变温度为85℃以上。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的固化性树脂组合物的固化物。

固化性树脂组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本公开涉及固化性树脂组合物及其固化物。

背景技术

[0002] 已知一种光学三维成型法,其中重复基于三维模型的三维形状通过用光选择性地照射光固化性树脂组合物来形成固化树脂层的步骤,从而制造成型体,其中将这样形成的固化树脂层层叠在一起(以下称为“立体光刻法”)。

[0003] 具体地,根据要制造的三维模型上的三维形状数据生成的切片数据,对储存在容器中的液态光固化性树脂组合物的液面照射光例如紫外线激光束,由此以预定厚度形成具有所需图案的固化树脂层。然后,将光固化性树脂组合物供给到该固化树脂层上,同样地用光照射,由此形成并层叠与先前形成的固化树脂层接合的新固化树脂层。通过基于切片数据以图案层叠固化树脂层,从而能够得到期望的三维成型体。使用这种立体光刻法,即使是形状复杂的三维物体,只要其三维模型上有三维形状数据,就能够容易地制造。

[0004] 立体光刻法越来越多地应用于形状检查用原型的成型(快速原型制作)、功能验证的工作模型的成型以及模具的成型(快速加工)。此外,近年来,立体光刻法已开始应用于实际产品的成型(快速制造)。

[0005] 由于这种情况,需要能够成型具有与通用工程塑料相当的高抗冲击性和即使在较高的温度下物品也不变形的高耐热性的三维成型体的光固化性树脂组合物。此外,除上述之外,还要求即使在高湿度环境中也表现出高尺寸稳定性的低吸水性。

[0006] 专利文献1和专利文献2公开了用于光学三维成型的树脂组合物,其包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有自由基聚合性基团的烯属不饱和化合物、橡胶粒子和自由基聚合引发剂。

[0007] [引用列表]

[0008] [专利文献]

[0009] 专利文献1:日本专利申请公开No.2004-51665

[0010] 专利文献2:日本专利申请公开No.2014-201688

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 但是,专利文献1和2中的光学三维成型用树脂组合物的固化物在同时实现良好的机械强度和低的吸水性上并不令人满意。

[0013] 问题的解决方案

[0014] 本公开的目的在于提供能够得到吸水性低且抗冲击性和耐热性良好的固化物的固化性树脂组合物。根据本公开的固化性树脂组合物,其特征在于,其含有:在分子内具有至少两个(甲基)丙烯酰基和至少两个氨基甲酸酯基的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A);在分子内具有一个自由基聚合性官能团的亲水性单官能自由基聚合性化合物(B);在

分子内具有一个自由基聚合性官能团的疏水性单官能自由基聚合性化合物(C);橡胶粒子(D);和自由基聚合引发剂(E),并且相对于不包括(D)的自由基聚合性化合物的合计100质量份,该橡胶粒子(D)的含量为8质量份以上且50质量份以下。

[0015] 发明的有利效果

[0016] 根据本公开,可以提供能够形成吸水性低且抗冲击性和耐热性良好的固化物并且优选用于三维成型的固化性树脂组合物。

附图说明

[0017] 图1为表示立体光刻装置的构成的实例的示意图。

具体实施方式

[0018] 下面将描述本发明的实施方式(下文中也称为“本实施方式”)。注意,下面要描述的实施方式仅仅是一个实施方式,并且本发明不限于该实施方式。

[0019] <多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)>

[0020] 本实施方式中的固化性组合物中所含的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)是在分子内具有至少两个(甲基)丙烯酰基和至少两个氨基甲酸酯基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0021] 作为多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A),可以使用例如通过使含羟基的(甲基)丙烯酸酯类化合物和多异氰酸酯类化合物反应而得到的产物、或通过使含异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯类化合物和多元醇类化合物反应而得到的产物。除上述之外,可以使用通过使含羟基的(甲基)丙烯酸酯类化合物、多异氰酸酯类化合物和多元醇类化合物反应而得到的产物。其中,从其能够实现高抗冲击性的观点考虑,优选通过使含羟基的(甲基)丙烯酸酯类化合物、多异氰酸酯类化合物和多元醇类化合物反应而得到的产物。

[0022] 含羟基的(甲基)丙烯酸酯类化合物的实例包括(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯和(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、2-羟基乙基丙烯酰基磷酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、己内酯改性的(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、脂肪酸改性的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性的季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性的季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性的二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性的二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。这些含羟基的(甲基)丙烯酸酯类化合物可以单独使用一种,或者可以将两种以上组合使用。

[0023] 多异氰酸酯类化合物的实例包括:芳族多异氰酸酯,例如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚苯基甲烷多异氰酸酯、改性二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、苯二异氰酸酯和萘二异氰酸酯;脂肪族多异氰酸酯,例如五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯和赖氨酸三异氰酸酯;脂环族多异氰酸酯,例如氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯

二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯和1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷;这些多异氰酸酯的三聚化合物或多聚化合物;脲基甲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、水分散型多异氰酸酯等。这些多异氰酸酯类化合物可以单独使用一种,或者可以将两种以上组合使用。

[0024] 多元醇类化合物的实例包括聚醚类多元醇、聚酯类多元醇、聚碳酸酯类多元醇、聚烯烃类多元醇、聚丁二烯类多元醇、(甲基)丙烯酸类多元醇、聚硅氧烷类多元醇等。这些多元醇类化合物可以单独使用一种,或者可以组合使用两种以上。

[0025] 聚醚类多元醇的实例包括具有亚烷基结构的聚醚类多元醇,例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚丁二醇和聚六亚甲基二醇,以及这些聚亚烷基二醇的无规或嵌段共聚物。

[0026] 聚酯类多元醇的实例包括多元醇和多元羧酸的缩聚物、环状酯(内酯)的开环聚合产物、多元醇、多元羧酸以及环状酯这三种组分之间的反应产物。

[0027] 多元醇的实例包括乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、环己二醇(例如1,4-环己二醇)、双酚(例如双酚A)、糖醇(例如木糖醇和山梨糖醇)等。

[0028] 多元羧酸的实例包括:脂肪族二羧酸,例如丙二酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸;脂环族二羧酸,例如1,4-环己烷二羧酸;芳族二羧酸,例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、对苯二甲酸和偏苯三酸等。

[0029] 环状酯的实例包括丙内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、 ϵ -己内酯等。

[0030] 聚碳酸酯类多元醇的实例包括多元醇与光气之间的反应产物、环状碳酸酯(例如碳酸亚烷基酯)的开环聚合产物等。

[0031] 用于聚碳酸酯类多元醇的多元醇包括在聚酯类多元醇的描述中示例性列出的多元醇。碳酸亚烷基酯的实例包括碳酸亚乙酯、碳酸三亚甲基酯、碳酸四亚甲基酯、碳酸六亚甲基酯等。

[0032] 应指出地是,聚碳酸酯类多元醇只要是在分子内具有碳酸酯键和末端为羟基的化合物即可,并且可以与碳酸酯键一起具有酯键。

[0033] 本实施方式的固化性树脂组合物中的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的重均分子量优选为1000以上且60000以下。重均分子量更优选为2000以上且50000以下。优选重均分子量优选为1000以上,因为以这种方式,固化物的抗冲击性倾向于随着交联密度的降低而显著增加。不优选重均分子量超过60000,因为以这种方式,固化性组合物的粘度倾向于上升,因此使得固化性组合物难以处理。

[0034] 应指出地是,多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的重均分子量(M_w)是以标准聚苯乙烯的分子量换算的重均分子量,并且使用高效液相色谱仪(由Tosoh Corporation制造,高效GPC装置“HLC-8220GPC”)与两个串联的Shodex GPCLF-804色谱柱(排除极限分子量: 2×10^6 ,分离范围:300至 2×10^6)来测定。

[0035] 另外,多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的自由基聚合性官能团当量优选为400g/eq以上。在本实施方式中,自由基聚合性官能团当量是表示每个自由基聚合性官能团

的分子量的值。不优选自由基聚合性官能团当量小于400g/eq,因为以这种方式,随着交联密度的增加,抗冲击性趋于降低。

[0036] 本实施方式的固化性树脂组合物中的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的含量相对于多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)和其他自由基聚合性化合物的合计100质量份,优选为5质量份以上且70质量份以下。该含量更优选为10质量份以上且60质量份以下。通过将多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的含量设定在上述范围内使得可以兼具高抗冲击性和高耐热性。如果多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的含量低于5质量份,抗冲击性有降低的倾向。另外,如果多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的含量超过70质量份,则耐热性有降低的趋势,而且树脂组合物的粘度也倾向于高于适合立体光刻法的材料的范围。

[0037] (亲水性单官能自由基聚合性化合物(B))

[0038] 本实施方式的固化性树脂组合物中所含的亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)是分子内具有1个自由基聚合性官能团并且显示水溶性的化合物。在本发明中,亲水性单官能自由基聚合性化合物表示对水的溶解度为2.5[g/100g]以上的化合物。在此,对水的溶解度表示亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)在25℃下能够溶解于100g水中的量。以下,亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)也简称为化合物(B)。

[0039] 自由基聚合性官能团包括烯属不饱和基团。具体而言,烯属不饱和基团包括(甲基)丙烯酰基、乙烯基等。应指出地是,本文中的(甲基)丙烯酰基是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0040] 具有(甲基)丙烯酰基的亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的实例包括亲水性单官能丙烯酰胺类化合物和亲水性单官能(甲基)丙烯酸酯类化合物。

[0041] 亲水性单官能丙烯酰胺类化合物的实例包括(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺等。

[0042] 亲水性单官能(甲基)丙烯酸酯类化合物的实例包括(甲基)丙烯酸、丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基甲酯、2-羟基乙基(甲基)丙烯酰基磷酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯等。

[0043] 此外,具有乙烯基的亲水性单官能自由基聚合性化合物的实例包括乙酸乙烯酯和亲水性N-乙烯基化合物。亲水性N-乙烯基化合物的实例包括N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基乙酰胺等。

[0044] 上述以外的亲水性单官能自由基聚合性化合物的例子包括苯乙烯衍生物例如苯乙烯磺酸及其盐和乙烯基氰化合物例如(甲基)丙烯腈。

[0045] 这些亲水性单官能自由基聚合性化合物可以单独使用一种,或者可以组合使用两种以上。

[0046] 从固化物的尺寸稳定性的观点考虑,本实施方式的固化性树脂组合物中的亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的优选含量范围因亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)

对于水的溶解性而变化。对水的溶解度为20[g/100g]以上时的亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的含量相对于100质量份的包括亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的自由基聚合性化合物的合计,优选为55质量份以下,更优选为50质量份以下。如果对水的溶解度为20[g/100g]以上且亲水性单官能自由基聚合性化合物的含量超过55质量份,则固化性树脂组合物的固化物将具有高吸水率。因此,当暴露于高湿环境时,固化物趋向于吸水,使得其尺寸变化超出允许范围。另外,亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)对水的溶解度小于20[g/100g]时,相对于包括亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的自由基聚合性化合物的合计100质量份,在固化性树脂组合物中的含量优选为65质量份以下,更优选为60质量份以下。当固化性树脂组合物同时含有对水的溶解度为20[g/100g]以上的化合物和对水的溶解度小于20[g/100g]的化合物作为亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)时,化合物(B)的上限含量可由下式计算。即,在亲水性单官能自由基聚合性化合物的总量为100质量份且对水的溶解度为20[g/100g]以上的亲水性单官能自由基聚合性化合物的含有比例为X质量份的情况下,上限含量可计算为 $(55 \times X + 65 \times (100 - X)) / 100$ [质量份]。

[0047] 另外,在立体光刻法中使用固化性树脂组合物的情况下,从粘度的观点考虑,本实施方式的固化性树脂组合物中的亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的含量优选为10质量份以上,与对水的溶解度无关。该含量更优选为15质量份以上。亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的含量优选为10质量份以上,因为这样,由于橡胶粒子(D)的添加而导致的固化性树脂组合物的粘度升高趋于减轻。

[0048] 具体而言,固化性树脂组合物中的亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的优选含量范围为10质量份以上且65质量份以下,更优选为15质量份以上且55质量份以下,相对于包括亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的自由基聚合性化合物的总量100质量份。

[0049] (疏水性单官能自由基聚合性化合物(C))

[0050] 在本发明中,固化性树脂组合物中所含的疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)是指分子内具有1个自由基聚合性官能团且对水的溶解度小于2.5[g/100g]的化合物。

[0051] 自由基聚合性官能团包括烯属不饱和基团。具体而言,烯属不饱和基团包括(甲基)丙烯酰基、乙烯基等。应指出地是,本文中的(甲基)丙烯酰基是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0052] 具有(甲基)丙烯酰基的疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)的实例包括疏水性单官能丙烯酰胺类化合物和疏水性单官能(甲基)丙烯酸酯类化合物。

[0053] 疏水性单官能丙烯酰胺类化合物包括N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基哌啶等。

[0054] 疏水性单官能(甲基)丙烯酸酯类化合物的实例包括甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3,5-羟基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-异丙基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-3-氧杂环丁基-甲酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苯基缩水甘油酯、苯基溶纤剂(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二

环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸联苯酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸八氟戊酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H,八氟戊酯、丙烯酸烯丙氧基甲酯(商品名:A0-MA,由日本触媒株式会社制造)、具有酰亚胺基的(甲基)丙烯酸酯(商品名:M-140,由东亚合成株式会社制造)等。

[0055] 除上述以外的具有烯属不饱和基团的疏水性单官能自由基聚合性化合物的实例包括:苯乙烯;苯乙烯衍生物例如乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯和氯苯乙烯;马来酰亚胺例如乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺和环己基马来酰亚胺;乙烯酯类例如丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和肉桂酸乙烯酯;N-乙烯基化合物例如N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺和N-乙烯基吡啶等。

[0056] 考虑到通过固化性树脂组合物制造的物体的尺寸稳定性,固化性树脂组合物中疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)的含量优选为5质量份以上,相对于100质量份的包括疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)的自由基聚合性化合物的总和。该含量更优选为10质量份以上。如果疏水性单官能自由基聚合性化合物的含量小于5质量份,则吸水率高,以致在高湿环境下,尺寸容易因吸水而变化以超出容许范围。换句话说,吸水率使得尺寸变化不会超出允许范围并且机械性能不会大幅地变化。

[0057] 在使用具有脂环族烃基的化合物作为疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)的情况下,相对于100质量份的本实施方式中自由基聚合性化合物的总量,其含量优选小于60质量份。该含量更优选为55质量份以下。如果具有脂环族烃基的疏水性单官能自由基聚合性化合物的含量为60质量份以上,则在添加橡胶粒子(D)时固化性树脂组合物的粘度上升。因此,倾向于难以处理固化性树脂组合物。例如,在使用固化性树脂组合物作为立体光刻法的成型材料的情况下,粘度的升高可能增加成型时间并且还可能使成型本身困难。

[0058] 具有脂环族烃基的疏水性单官能自由基聚合性化合物的实例包括(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、丙烯酸4-叔丁基环己酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-金刚烷基酯等。

[0059] 疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)和亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)的混合物的共聚物的玻璃化转变温度(Tg)优选为85°C以上。玻璃化转变温度更优选为90°C以上。共聚物的Tg可以用Fox方程(方程(1))推导出。Tg的单位是绝对温度。

[0060] $1/T_g = \sum (W_i/T_{gi}) \cdots$ 方程(1)

[0061] 在上述方程(1)中, W_i 表示共聚物中亲水性和疏水性单官能自由基聚合性化合物各自的质量比。 T_{gi} 是亲水性和疏水性自由基聚合性化合物各自的均聚物的玻璃化转变温度(单位为绝对温度)。Fox方程的详细信息记载于Bulletin of the American Physical Society,系列2,第1卷,第3期,第123页(1956)中。对于Fox方程中使用的各种自由基聚合性化合物各自的均聚物的玻璃化转变温度(T_{gi}),可以采用对于每种聚合物通常已知的值。或者,可以实际制备聚合物,并且可以使用通过差示扫描量热法(DSC)或动态机械分析(DMA)

得到的实际测量值。

[0062] 以下将亲水性单官能自由基聚合性化合物 (B) 和疏水性单官能自由基聚合性化合物 (C) 统称为单官能自由基聚合性化合物 (B+C)。单官能自由基聚合性化合物 (B+C) 的含量优选为30质量份以上且90质量份以下,更优选为50质量份以上且80质量份以下,相对于100质量份的自由基聚合性化合物。

[0063] <橡胶粒子 (D)>

[0064] 在固化性树脂组合物中含有橡胶粒子 (D) 能够改善其固化物的抗冲击性。

[0065] 对橡胶粒子的种类没有特别限制。形成橡胶粒子的优选组合物的实例包括丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶、通过氢化或部分氢化这些二烯橡胶而得到的饱和橡胶、交联丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁橡胶、天然橡胶、有机硅橡胶、乙烯-丙烯-二烯单体三元共聚物橡胶、丙烯酸橡胶、丙烯酸-有机硅复合橡胶等。橡胶粒子优选由这些组合物中的一种单独或两种或更多种组成的组合制成。其中,从改善抗冲击性和抑制固化性树脂组合物的粘度上升的观点考虑,特别优选由丁二烯橡胶、交联丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、丙烯酸橡胶或有机硅-丙烯酸复合橡胶中的一种制成的橡胶粒子。

[0066] 橡胶粒子的组合物的玻璃化转变温度优选为25℃以下。玻璃化转变温度更优选为20℃以下。如果玻璃化转变温度高于25℃,则倾向于难以实现抗冲击性改进效果。橡胶粒子的组合物的玻璃化转变温度能够通过例如差示扫描量热法 (DSC) 或动态机械分析 (DMA) 推导出。

[0067] 橡胶粒子更优选为各自具有核-壳结构的橡胶粒子。具体地,优选橡胶粒子是上述橡胶粒子,该上述橡胶粒子各自用作核并且进一步具有覆盖核的外部的由自由基聚合性化合物的聚合物制成的壳。使用具有核-壳结构的橡胶粒子能够改善橡胶粒子在含有多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 (A)、亲水性单官能自由基聚合性化合物 (B) 和疏水性单官能自由基聚合性化合物 (C) 的树脂组合物中的分散性。结果,得到橡胶粒子均匀分散在其中的固化物。这样,橡胶粒子在固化物内部有效地发挥作用,因此能够改善抗冲击性。

[0068] 形成壳的自由基聚合性化合物的聚合物优选为通过化学键接枝聚合到核的表面并部分或完全覆盖核的形式。由于壳与核的接枝聚合而各自具有核-壳结构的橡胶粒子能够通过公知的方法在核粒子的存在下进行自由基聚合性化合物的接枝聚合而形成。例如,橡胶粒子能够通过向分散在水中的胶乳粒子中添加作为壳形成成分的自由基聚合性化合物并聚合来制备,能够通过乳液聚合、微乳液聚合、悬浮聚合、种子聚合等来制备。

[0069] 应指出地是,当核表面不具有反应部位例如能够接枝聚合壳的烯属不饱和基团时或当这种部位的数量极少时,可以在每个用作核的粒子的表面上设置含有反应部位的中间层,然后可以接枝聚合壳。总之,具有核壳结构的橡胶粒子的形式还包括其中在每个核上设置壳且其间具有中间层的形式。

[0070] 作为形成具有核-壳结构的每个橡胶粒子的核的组合物,可使用上述组合物。其中,特别优选由丁二烯橡胶、交联丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、丙烯酸橡胶或有机硅-丙烯酸复合橡胶中的至少一种制成的核,因为橡胶粒子越柔软,期待抗冲击性的改善越大。

[0071] 作为形成壳的自由基聚合性化合物,优选使用在分子内具有1个自由基聚合性官

能团的单官能自由基聚合性化合物。当分散在含有自由基聚合性化合物的树脂组合物中时,各自具有包含单官能自由基聚合性化合物的聚合物的壳的橡胶粒子具有良好的分散性。

[0072] 通过考虑与核的构成组合物的相容性和在树脂组合物中的分散性,能够适当地选择用于形成壳的单官能自由基聚合性化合物。例如,可以使用作为亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)和疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)例示的材料中的一种,或者可以将两种以上组合使用。优选壳包含具有(甲基)丙烯酰基的单官能自由基聚合性化合物的聚合物,因为这样橡胶粒子在固化性树脂组合物中良好分散并且还能够抑制固化性树脂组合物的粘度的上升。特别地,特别优选各自具有包含具有(甲基)丙烯酰基的疏水性单官能自由基聚合性化合物的聚合物的壳的橡胶粒子。

[0073] 此外,单官能自由基聚合性化合物和多官能自由基聚合性化合物可以一起用作形成壳的自由基聚合性化合物。通过使用多官能自由基聚合性化合物形成壳使固化性树脂组合物的粘度降低,并且倾向于使得更容易处理固化性树脂组合物。另一方面,如果多官能自由基聚合性化合物的含量过高,则倾向于难以通过添加具有核壳结构的橡胶粒子而实现抗冲击性改善效果。因此,相对于100质量份的用于壳形成的自由基聚合性化合物,用于壳形成的多官能自由基聚合性化合物优选为0质量份以上且40质量份以下。此外,该含量更优选为0质量份以上且30质量份以下,特别优选为0质量份以上且25质量份以下。通过考虑与核的构成组合物的相容性和在树脂组合物中的分散性,能够适当地选择用于壳形成的多官能自由基聚合性化合物。可以使用作为多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)示例性列出的材料和作为多官能自由基聚合性化合物示例性列出的那些材料中的一种,或者可以组合使用两种或更多种。

[0074] 关于具有核壳结构的各橡胶粒子的核与壳之间的质量比,相对于100质量份的核,壳优选为1质量份以上且200质量份以下,更优选为2质量份以上且180质量份以下。只要核壳质量比在上述范围内,就能够通过含有橡胶粒子有效地改善抗冲击性。如果壳小于1质量份,则固化性树脂组合物中的橡胶粒子的分散性不充分。因此,倾向于难以实现抗冲击性改善效果。另一方面,如果壳超过200质量份,虽然在固化性树脂组合物中的分散性良好,但各橡胶粒子被厚壳覆盖,以致通过橡胶成分产生的抗冲击性改善效果变差。因此,为了实现充分的抗冲击性,需要添加大量的橡胶粒子,这增加了固化性树脂组合物的粘度并且倾向于使固化性树脂组合物难以处理。

[0075] 橡胶粒子的平均粒径优选为20nm以上且10 μ m以下,更优选为50nm以上且5 μ m以下。如果平均粒径小于20nm,固化性树脂组合物中的粘度上升引起的橡胶粒子与因添加其而导致的橡胶粒子的比表面积增加之间的相互作用倾向于导致固化物的耐热性的降低及其抗冲击性的降低。另一方面,如果平均粒径大于10 μ m,橡胶粒子(橡胶组分)难以分散在固化性树脂组合物中,以致通过添加橡胶粒子产生的抗冲击性改善效果倾向于降低。

[0076] 本发明中橡胶粒子的平均粒径为算术(数)平均粒径,能够使用动态光散射测定。例如,能够使用粒度分析仪对分散在适当的有机溶剂中的橡胶粒子进行测定。

[0077] 另外,橡胶粒子的凝胶分数优选为5%以上。凝胶分数小于5%是不优选的,因为这样,抗冲击性以及耐热性倾向于降低。凝胶分数能够通过以下程序得到。将干燥的橡胶粒子W1[g]浸入足量的甲苯中并在室温下放置7天。之后,通过离心分离等取出固体成分,然后在

100℃下干燥2小时,测定干燥后得到的固体成分的量。将干燥后得到的固体成分的质量设为W2[g]。然后,凝胶分数能够通过下式得到。

[0078] 凝胶分数(%) = $W2/W1 \times 100$

[0079] 相对于自由基聚合性化合物的总量100质量份,固化性树脂组合物中的橡胶粒子的含量为8质量份以上且50质量份以下。该含量优选为10质量份以上且40质量份以下。如果橡胶粒子的含量小于8质量份,则无法通过添加橡胶粒子来实现抗冲击性改善效果。另一方面,如果橡胶粒子的含量超过50质量份,得到的固化物的耐热性将显著地降低。另外,固化性树脂组合物的粘度将显著上升,由此使得难以处理固化性树脂组合物。

[0080] (自由基聚合引发剂(E))

[0081] 作为自由基聚合引发剂(E),可以使用光自由基聚合引发剂和热自由基聚合引发剂。

[0082] 光自由基聚合引发剂主要分为分子内裂解型和夺氢型。当分子内裂解型光自由基聚合引发剂吸收特定波长的光时,使特定位置处的键被裂解,在裂解位点处产生自由基,并且作为聚合引发剂以引发含(甲基)丙烯酰基的烯属不饱和化合物的聚合。另一方面,夺氢型吸收特定波长的光以进入激发态,所产生的激发种与周围存在的氢给体发生夺氢反应以产生自由基,其作为聚合引发剂以引发自由基聚合性化合物的聚合。

[0083] 作为分子内裂解型光自由基聚合引发剂,已知有烷基苯基酮类光自由基聚合引发剂、酰基氧化膦类光自由基聚合引发剂和脲酯类光自由基聚合引发剂。它们是通过与羰基相邻的键的 α -断裂而产生自由基的类型。烷基苯基酮类光自由基聚合引发剂包括苄基甲基缩酮类光自由基聚合引发剂、 α -羟基烷基苯基酮类光自由基聚合引发剂、氨基烷基苯基酮类光自由基聚合引发剂等。该化合物的具体实例包括但不限于:2,2'-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(Irgacure(注册商标)651,由巴斯夫制造)等作为苄基甲基缩酮类光自由基聚合引发剂;2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(Darocure 1173,由巴斯夫制造)、1-羟基环己基苯基酮(Irgacure 184,由巴斯夫制造)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(Irgacure 2959,由巴斯夫制造)、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基}-2-甲基丙-1-酮(Irgacure 127,由巴斯夫制造)等作为 α -羟基烷基苯基酮类光自由基聚合引发剂;2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙-1-酮(Irgacure 907,由巴斯夫制造)、2-苄基甲基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(Irgacure 369,由巴斯夫制造)等作为氨基烷基苯基酮类光自由基聚合引发剂等。酰基氧化膦类光自由基聚合引发剂的实例包括但不限于,2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Lucirin TP0,由巴斯夫制造)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(Irgacure 819,由巴斯夫制造)等。脲酯类光自由基聚合引发剂的实例包括但不限于(2E)-2-(苯甲酰氧基亚氨基)-1-[4-(苯硫基)苯基]辛-1-酮(Irgacure OXE-01,由巴斯夫制造)。产品名称的示例一起显示在括号中。

[0084] 夺氢型自由基聚合引发剂包括但不限于:蒽醌衍生物例如2-乙基-9,10-蒽醌和2-叔丁基-9,10-蒽醌;和噻吨酮衍生物例如异丙基噻吨酮和2,4-二乙基噻吨酮。这些光自由基聚合引发剂可以单独使用一种,或者可以组合使用两种以上。另外,光自由基聚合引发剂也可以与后述的热自由基聚合引发剂组合使用。

[0085] 相对于固化性树脂组合物中所含的自由基聚合性化合物100质量份,光自由基聚合引发剂的添加量优选为0.1质量份以上且15质量份以下。添加量更优选为0.1质量份以上

且10质量份以下。如果光自由基聚合引发剂的量少,则聚合倾向于不充分。如果过量添加聚合引发剂,则分子量可能无法增加并且耐热性或抗冲击性可能因此降低。这里,自由基聚合性化合物是多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、单官能自由基聚合性化合物(B+C)和其他多官能自由基聚合性化合物的组合。

[0086] 另外,对热自由基聚合引发剂只要通过加热而产生自由基就没有特别限定,能够使用以往公知的化合物。其优选实例可包括偶氮类化合物、过氧化物、过硫酸盐等。偶氮类化合物包括2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)、2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈、1,1'-偶氮二(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷)等。过氧化物包括过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基苯甲酰、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯等。过硫酸盐包括过硫酸盐,例如过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾。

[0087] 相对于100质量份的固化性树脂组合物中所含的自由基聚合性化合物,热自由基聚合引发剂的添加量优选为0.1质量份以上且15质量份以下,更优选为0.1质量份以上且10质量份以下。如果过量添加聚合引发剂,则分子量可能无法增加并且耐热性或抗冲击性可能因此降低。

[0088] <其他组分(F)>

[0089] 只要不损害本发明的目的和有利效果,固化性树脂组合物可以含有其他组分。

[0090] 这些其他组分包括多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)以外的多官能自由基聚合性化合物和添加剂。

[0091] 首先,对含有多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)以外的多官能自由基聚合性化合物的情况进行说明。

[0092] 在含有自由基聚合性官能团当量小于300g/eq的多官能自由基聚合性化合物的情况下,相对于固化性树脂组合物中含有的自由基聚合性化合物的总量100质量份,其含量优选为20质量份以下。该含量更优选为18质量份以下。应指出地是,自由基聚合性官能团当量是表示每个自由基聚合性官能团的分子量的值。

[0093] 如果自由基聚合性官能团当量小于300g/eq的多官能自由基聚合性化合物的含量超过20质量份,则固化物的交联密度倾向于高,同时交联密度倾向于不均匀。因此,响应于来自外部的应力的施加,可能形成应力集中的部分。这可能导致无法实现通过添加橡胶粒子而实现的预期的抗冲击性改善效果,并且简支梁冲击强度可能与常规技术一样低。

[0094] 在含有自由基聚合性官能团当量为300g/eq以上的多官能自由基聚合性化合物的情况下,相对于固化性树脂组合物中含有的自由基聚合性化合物的总量100质量份,其含量优选小于50质量份。如果自由基聚合性官能团当量为300g/eq以上的多官能自由基聚合性化合物的含量超过50质量份,则耐热性降低,并且固化物的交联密度上升。因此,倾向于难以实现通过添加橡胶粒子而实现的预期的抗冲击性改善效果。

[0095] 除了多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)之外的多官能自由基聚合性化合物中的自由基聚合性官能团包括烯属不饱和基团。烯属不饱和基团包括(甲基)丙烯酰基、乙烯基等。多官能自由基聚合性化合物的实例包括多官能(甲基)丙烯酸酯类化合物、含乙烯基醚基的(甲基)丙烯酸酯类化合物、含多官能(甲基)丙烯酰基的异氰脲酸酯类化合物、多官能(甲基)丙烯酰胺类化合物、多官能马来酰亚胺类化合物、多官能乙烯基醚类化合物、多官能芳族乙烯基类化合物等。

[0096] 多官能(甲基)丙烯酸酯类化合物的实例可包括乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、九甘醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-六亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇羟基新戊酸酯的 ϵ -己内酯加成物的二(甲基)丙烯酸酯(例如,由日本化药株式会社制造的KAYARAD HX-220和HX-620)、双酚A的E0加成物的二(甲基)丙烯酸酯、具有氟原子的多官能(甲基)丙烯酸酯、具有硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0097] 含乙烯基醚基的(甲基)丙烯酸酯类化合物的实例包括(甲基)丙烯酸2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基环己酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯等。

[0098] 含多官能(甲基)丙烯酰基的异氰脲酸酯类化合物的实例包括三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、 ϵ -己内酯改性的三-(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等。

[0099] 多官能(甲基)丙烯酰胺类化合物包括N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-亚乙基双丙烯酰胺、N,N'-(1,2-二羟基亚乙基)双丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双甲基丙烯酰胺、N,N',N''-三丙烯酰基二亚乙基三胺等。

[0100] 多官能马来酰亚胺类化合物的实例包括4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、双酚A二苯醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷等。

[0101] 多官能乙烯基醚类化合物的实例包括乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、丙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、双酚A氧化烯二乙烯基醚、双酚F氧化烯二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、双三羟甲基丙烷四乙烯基醚、甘油三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、二季戊四醇五乙烯基醚、二季戊四醇六乙烯基醚等。

[0102] 多官能芳族乙烯基类化合物的实例包括二乙烯基苯。

[0103] 这些多官能自由基聚合性化合物可以单独使用一种,或者可以组合使用两种以上。

[0104] 添加剂包括用于赋予固化物所需物理性能的物理性能改性剂、光敏剂、聚合引发剂、流平剂、润湿性改进剂、表面活性剂、增塑剂、紫外线吸收剂、硅烷偶联剂、无机填料、颜料、染料、抗氧化剂、阻燃剂、增稠剂、消泡剂等。

[0105] 相对于多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、单官能自由基聚合性化合物(B+C)和其他多官能自由基聚合性化合物的总量100质量份,添加剂的添加量优选为0.05质量份以上且25质量份以下。添加量更优选为0.1质量份以上且20质量份以下。在该范围内,能够在没有降低固化物的抗冲击性或提高其吸水率的情况下,对要得到的固化物和固化性树脂

组合物赋予所需的物理性能。

[0106] 用于赋予固化物所需的物理性能的物理性能改性剂的实例包括：树脂例如环氧树脂、聚氨酯、聚氯丁二烯、聚酯、聚硅氧烷、石油树脂、二甲苯树脂、酮树脂、和纤维素树脂；工程塑料例如聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚酰胺、聚缩醛、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、超高分子量聚乙烯、聚苯砜、聚砜、聚芳酯、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚砜、聚酰胺酰亚胺、液晶聚合物、聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯和聚偏二氟乙烯；氟系低聚物、有机硅类低聚物和聚硫醚类低聚物；软金属例如金、银和铅；层状晶体结构物质例如石墨、二硫化钼、二硫化钨、氮化硼、氟化石墨、氟化钙、氟化钡、氟化锂、氮化硅、硒化钼等。

[0107] 此外，光敏剂包括阻聚剂例如吩噻嗪或2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、苯偶姻化合物、苯乙酮化合物、蒽醌化合物、噻吨酮化合物、缩酮化合物、二苯甲酮化合物、叔胺、咕吨酮化合物等。

[0108] <固化性树脂组合物>

[0109] 关于固化性树脂组合物，将适量的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、单官能自由基聚合性化合物(B+C)、橡胶粒子(D)、自由基聚合引发剂(E)和如果需要、另一种组分引入到搅拌容器中并搅拌。搅拌温度通常为20℃以上且120℃以下，优选为40℃以上且100℃以下。然后，根据需要除去挥发性溶剂等。结果，能够制备固化性树脂组合物。

[0110] 根据本发明的固化性树脂组合物优选可用作立体光刻法中使用的成型材料。即，通过对本实施方式中的固化性树脂组合物选择性地照射活性能量射线以供给固化所需的能量，从而能够制备期望形状的成型体。将本实施方式中的固化性树脂组合物用作立体光刻法的成型材料的情况下，其25℃下的粘度优选为50mPa·s以上且5,000mPa·s以下，更优选为75mPa·s以上且4,500mPa·s以下。

[0111] <物品的制备方法>

[0112] 通过使根据本发明的固化性树脂组合物固化可得到的固化物(成型体)能够使用公知的立体光刻法和装置来制造。优选的立体光刻法的代表性实例包括：包括反复进行基于从制备目标对象(成型模型)上的三维形状数据生成的切片数据以预定厚度将固化性树脂组合物固化的步骤的方法。主要有两种类型：自由表面法和约束表面法。

[0113] 图1图示了使用自由表面法的立体光刻装置100的配置示例。立体光刻装置100具有填充有液态光固化性树脂组合物10的容器11。在容器11内，设置成型台12，以便通过驱动轴13可竖直地移动。从光源14发出的用于固化光固化性树脂组合物10的光能射线15根据切片数据通过由控制器18控制的检流计反射镜16改变其照射位置，并在液态光固化性树脂组合物10的表面上扫描。在图1中，扫描范围用粗虚线表示。

[0114] 由光能射线15固化的光固化性树脂组合物10的厚度d是基于生成切片数据时的设定而确定的值，并且影响得到的成型体的精度(待成型的物体上的三维形状数据的再现性)。厚度d通过控制器18控制驱动轴13的驱动量来实现。

[0115] 首先，控制器18基于设定来控制驱动轴13，以由此将光固化性树脂组合物供应到平台12上至厚度d。基于切片数据，用光能射线选择性地照射平台12上的液态固化性树脂组合物，使得得到具有所需图案的固化层。结果，形成固化层。之后，使平台12在空心箭头方向上移动，以由此将未固化的固化性树脂组合物供应到固化层的表面上至厚度d。然后，基于切片数据施加光能射线15，以致形成与先前形成的固化层一体化的固化物。通过重复该通

过固化而形成层的步骤,能够得到目标三维成型体。

[0116] 将如此得到的三维成型体从容器11中取出,并且去除残留在其表面上的未反应的固化性树脂组合物。然后,根据需要进行清洁。能够使用以醇例如异丙醇或乙醇为代表的醇类有机溶剂作为清洁剂。除此之外,可以使用以丙酮、乙酸乙酯或甲乙酮为代表的酮类有机溶剂、或以任何萜烯为代表的脂肪族有机溶剂。应指出地是,在用清洁剂清洁之后,如果需要,可以通过光照射或热照射进行后固化。后固化能够将可能未反应而残留在三维成型体表面和内部的固化性树脂组合物固化,因此能够防止三维成型体的表面发粘,还能够改善三维成型体的初始强度。

[0117] 用于制备三维成型体的光能射线可以包括紫外线、电子束、X射线和辐射。其中,从经济的观点考虑,优选使用波长为300nm以上且450nm以下的紫外线。作为产生紫外线的光源,能够使用紫外线激光器(例如Ar激光器或He-Cd激光器)、汞灯、氙灯、卤素灯、荧光灯等。其中,优选使用激光光源,因为其光会聚性好,能够增大能量水平以缩短成型时间,并且能够得到高成型精度。

[0118] 在通过用活性能量射线照射由固化性树脂组合物制成的表面来形成预定形状图案的固化层时,能够通过使用汇聚成点状或线状的光能射线以画点方式或画线方式来使树脂固化。或者,也可以通过排列多个微光学快门例如液晶快门或数字微反射镜快门而形成的平面绘图掩模,通过以平面形状用活性能量射线照射其来固化树脂。

[0119] 同样优选通过约束表面法成型。使用约束表面法的立体光刻装置具有这样的配置,其中提供图1中的立体光刻装置100的平台12以将成型体向上拉到液体表面上方,并且在容器11下方提供光照射单元。采用约束表面法来成型的代表性示例如下。首先,以能够升降的方式设置的支承台的支承表面与容纳固化性树脂组合物的容器的底表面隔开规定的距离配置,并且在支承台的支承表面和容器的底表面之间供给固化性树脂组合物。此后,从存储固化性树脂组合物的容器的底表面侧,根据切片数据,激光光源或投影用光选择性地用光照射平台的支承表面和容器的底表面之间的固化性树脂组合物。通过光照射,平台的支承表面与容器的底表面之间的固化性树脂组合物固化,以致形成固体的固化树脂层。然后,升高支承台从而将固化树脂层从容器的底表面拉出。

[0120] 此后,调整支承台的高度,以在支承台上形成的固化层与容器的底表面之间留出预定距离。然后,类似于前一步骤,选择性地施加光。结果,在固化树脂层和容器的底表面之间,形成了与先前形成的固化树脂层一体化的新固化树脂层。然后,在改变或不改变光照射模式的情况下将该步骤重复预定次数。结果,将多个固化树脂层一起层叠而成的三维成型体被成型。

[0121] 实施例

[0122] 以下,基于实施例详细说明本实施方式。然而,本实施方式不限于这些实施例。

[0123] <使用的材料>

[0124] 下面列出了实施例和比较例中使用的材料。

[0125] <多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)>

[0126] A-1:双官能氨基甲酸酯丙烯酸酯;“KAYARAD UX-6101”(由日本化药株式会社制造,重均分子量(实测值): 6.7×10^3)

[0127] A-2:双官能氨基甲酸酯丙烯酸酯;“KAYARAD UX-8101”(由日本化药株式会社制

造,重均分子量(实测值): 3.3×10^3)

[0128] A-3:双官能氨基甲酸酯丙烯酸酯;“CN9001NS”(由阿科玛制造,重均分子量(实测值): 5.4×10^3)

[0129] [亲水性单官能自由基聚合性化合物(B)]

[0130] B-1:丙烯酰基吗啉;“ACMO”(由KJ Chemicals Corporation制造)

[0131] B-2:N,N-二乙基丙烯酰胺;“DEAA”(由KJ Chemicals Corporation制造)

[0132] B-3:N-乙烯基己内酰胺

[0133] B-4:甲基丙烯酸2-羟基乙酯

[0134] B-5:双丙酮丙烯酰胺;“DAAM”(由KJ Chemicals Corporation制造)

[0135] [疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)]

[0136] C-1:丙烯酸异冰片酯

[0137] C-2:N-苯基马来酰亚胺;“imilex-P”(由日本触媒株式会社制造)

[0138] C-3:N-环己基马来酰亚胺;“imilex-C”(由日本触媒株式会社制造)

[0139] [橡胶粒子(D)]

[0140] 通过下述方法制造橡胶粒子D-1和D-2的丙酮分散体。

[0141] <橡胶粒子D-1的丙酮分散体的制备>

[0142] 在1L玻璃容器中加入聚丁二烯胶乳(Nipol LX111A2:由Zeon Corporation制造)185质量份(相当于聚丁二烯橡胶粒子100质量份)和去离子水315质量份,然后在氮置换下在60°C下搅拌。进一步添加乙二胺四乙酸二钠(EDTA)0.005质量份、七水合硫酸亚铁0.001质量份、和甲醛次硫酸氢钠0.2质量份。之后,将35质量份的形成壳的自由基聚合性化合物(17.5质量份的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和17.5质量份的甲基丙烯酸异冰片酯(IBMA)和0.1质量份的氢过氧化枯烯的混合物连续添加两个小时。结果,自由基聚合性化合物接枝聚合到聚丁二烯橡胶粒子的表面上。加入壳形成材料后,进一步搅拌混合物两小时以完成反应。结果,得到各自具有聚丁二烯橡胶作为核和MMA和IBMA的共聚物作为壳的核壳型橡胶粒子D-1的水性分散体。

[0143] 将通过上述程序得到的核壳型橡胶粒子的水性分散体投入到450质量份的丙酮中,将它们均匀混合。使用离心机进行丙酮置换,以致得到核壳型橡胶粒子D-1的丙酮分散体。使用动态光散射测量的核壳型橡胶粒子D-1的平均粒径为 $0.25 \mu\text{m}$ 。

[0144] <橡胶粒子D-2的丙酮分散体的制备>

[0145] 将20质量份的橡胶粒子D-2(KaneAce M-511(由Kaneka Corporation制造))和80质量份的丙酮混合,并且使用超声波均化器将橡胶粒子D-2分散直至成为初级粒子。结果,得到核壳型橡胶粒子D-2的丙酮分散体。使用动态光散射测量的核壳型橡胶粒子D-2的平均粒径为 $0.23 \mu\text{m}$ 。

[0146] [自由基聚合引发剂(E)]

[0147] E-1:光致自由基产生剂;“Irgacure 819”(由巴斯夫制造)

[0148] [其他组分(多官能自由基聚合性化合物)(F)]

[0149] F-1:聚碳酸酯二醇二丙烯酸酯“UM-90(1/3)DM”(分子量:约900,自由基聚合性官能团当量:约450g/eq,由宇部工业株式会社制造)

[0150] F-2:乙氧基化异氰脲酸酯三丙烯酸酯;“A-9300”(分子量:423,自由基聚合性官能

团当量:141g/eq,由新中村化学株式会社制造)

[0151] <固化性树脂组合物的制备>

[0152] 将材料按表1中所示的配合比例配合并均匀混合。将橡胶粒子D-1或D-2的丙酮分散体混合到各混合物中,除去作为挥发性成分的丙酮。结果,得到根据实施例1至13和比较例1至6的固化性树脂组合物。

[0153] <试验片的准备>

[0154] 由通过以下方法制备的固化性树脂组合物来制备固化物。首先,将长80mm、宽10mm、厚4mm的模具夹在2片石英玻璃之间,并且向其中注入固化性树脂组合物。用紫外线照射器(由HOYA CANDEO OPTRONICS CORPORATION制造,产品名称:“LIGHT SOURCE EXECURE3000”)用 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线从模具的两个表面交替照射注入的固化性树脂组合物两次,每次180秒。将得到的固化物放入加热烘箱中,并在 70°C 下进行热处理2小时。结果,得到了长80mm、宽10mm和厚4mm的试验片。

[0155] <评价>

[0156] [重均分子量]

[0157] 将两根Shodex GPC LF-804柱(由Showa Denko K.K.制造,排除极限分子量: 2×10^6 ,分离范围:300至 2×10^6)串联配置在凝胶渗透色谱(GPC)装置(由Tosoh Corporation制造,HLC-8220GPC)中,并且重均分子量用差示折射率(RI)检测器在 40°C 下测量,将THF用作展开溶剂。得到的重均分子量是标准聚苯乙烯换算值。

[0158] [橡胶粒子的平均粒径]

[0159] 使用粒度分析仪(由Malvern制造,Zetasizer Nano ZS),将约1ml橡胶粒子(D-1)的稀丙酮分散体置于玻璃池中,并且在 25°C 下测量算术(数)平均粒径。

[0160] [单官能自由基聚合性化合物的聚合物的玻璃化转变温度(T_g)]

[0161] 对于各单官能自由基聚合性化合物的聚合物的 T_g ,公知的单官能自由基聚合性化合物的聚合物的 T_g 使用前面提到的Fox方程计算,并且其他的 T_g 用流变仪(Physica MCR 302,由Anton Paar GmbH制造)测定。在表1中,将单官能自由基聚合性化合物的聚合物的 T_g 为 85°C 以上的情况记作“G(良好)”,将 T_g 低于 85°C 的情况记作“B(差)”。

[0162] [固化性树脂组合物的粘度]

[0163] 通过旋转流变仪法测定各固化性树脂组合物的粘度。具体而言,通过使用流变仪(Physica MCR 302,由Anton Paar GmbH制造)如下测量粘度。

[0164] 将约0.5mL的样品装入带有玉米板型(corn plate type)测量夹具(CP25-2,由Anton Paar GmbH制造;25-mm直径, 2°)连接到其上的流变仪中,并调节至 25°C 。在恒定剪切速率 50s^{-1} 的条件下,以6秒的数据间隔进行测量,并将120秒时的值确定为粘度。根据以下标准评价粘度。

[0165] A(非常良好):粘度小于 $2.0\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0166] B(良好):粘度为 $2.0\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上且小于 $5.0\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0167] C(差):粘度为 $5.0\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

[0168] [负载挠曲温度]

[0169] 根据JIS K 7191-2,使用负载挠曲温度测试仪(由Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.制造,产品名称:“No.533HDT TESTER 3M-2”)在 1.80mPa 的弯曲应力下将每个试验片的温度

从室温每分钟升高2℃。将试验片的挠曲量达到0.34mm时的温度用作载荷下挠曲温度并用作耐热性的指标。将所得结果示于表1中。耐热性根据以下标准进行评价。

[0170] A(非常良好):载荷下挠曲温度为80℃以上。

[0171] B(良好):载荷下挠曲温度为60℃以上且小于80℃。

[0172] C(差):载荷下挠曲温度小于60℃。

[0173] [简支梁冲击强度]

[0174] 根据JIS K 7111,使用切口成型机(由Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.制造,产品名称:“NOTCHING TOOL A-4”)在每个试验片的中心形成深度为2mm的45°切口(缺口)。使用冲击试验机(由Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.制造,商品名:“IMPACT TESTER IT”)以2J的能量从切口的相反侧的表面使试验片断裂。断裂所需的能量根据试验片断裂后的锤头上升至150°的挥动角度算出,作为简支梁冲击强度采用,并且用作抗冲击性的指标。将所得结果示于表1中。根据以下标准评价抗冲击性。

[0175] A(非常良好):简支梁冲击强度为12kJ/m²以上。

[0176] B(良好):简支梁冲击强度为8kJ/m²以上且小于12kJ/m²。

[0177] C(差):简支梁冲击强度小于8kJ/m²。

[0178] [吸水率]

[0179] 对于每个试验片,将试验片在50℃下干燥24小时后称重得到的值定义为M1(g),将试验片浸入300毫升以上的水中后在室温下放置24小时、并且擦拭表面上的水而称重得到的值定义为M2(g)。将这些值代入下面的方程以计算吸水率。

[0180] 吸水率[%] = (M2-M1)/M1 × 100

[0181] 根据以下标准评价吸水率。

[0182] A(非常良好):吸水率小于2.0%。

[0183] B(良好):吸水率为2.0%以上且小于10%。

[0184] C(差):吸水率为10%以上。

[0185]

[表 1]

	实施例													比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4
A-1: 多官能氧基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(质量份)	30	30	35	30	40	35	25	30	30	30	30	30		30	30	30	30
A-2								10									
A-3													30				
B-1: 亲水性单官能自由基聚合性化合物(质量份)	40	40	45	30	40	35	30	30	40					70	10	40	
B-2				10													
B-3										40	40	40	40				
B-4																	30
B-5												15	15				
C-1: 疏水性单官能自由基聚合性化合物(质量份)	20	10	20	10				20	20	30	20	10	10		60	20	40
C-2	10	20		20	20	15	15	10	10							10	
C-3						15	10										
F-1: 多官能自由基聚合性化合物(质量份)							20										
F-2											10	5	5				
D-1: 橡胶粒子(质量份)	18	18	18	18	25	25	18	18	11	18	18			25	18	5	18
D-2																	
E-1: 自由基聚合引发剂(质量份)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
对组分 B 和组分 C 的聚合物的 Tg 的评价	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	B
组合物粘度 (Pa · s)	2.1 B	2.0 B	2.3 B	1.9 A	2.7 B	2.1 B	2.3 B	2.7 B	1.4 A	1.0 A	0.7 A	1.7 A	2.4 B	1.5 A	9.6 C	1.0 A	1.0 A
载荷下挠曲温度 (° C)	72 B	89 A	81 A	72 B	79 A	71 B	63 B	67 B	73 B	65 B	75 A	66 B	65 B	78 A	61 B	75 B	40 C
简支梁冲击强度 (kJ/m ²)	11.3 B	10.9 B	11.2 B	9.8 B	13.0 A	11.6 B	12.0 A	11.6 B	8.2 B	11.7 B	8.6 B	9.8 B	9.1 B	14.1 A	12.5 A	5.2 C	17.6 A
吸水率 (%)	1.1 A	1.2 A	2.2 B	1.0 A	1.6 A	1.0 A	0.7 A	0.9 A	1.2 A	0.7 A	0.9 A	2.1 B	1.6 A	36.0 C	0.4 A	1.3 A	0.9 A

[0186] 在表1中,空白表示组合物中不包含相应的材料。

[0187] 如表1中所示,实施例1 ~ 13中制备的固化性树脂组合物的粘度均在作为用于立体

光刻法的成型材料的优选范围内。另外,得到的各固化物的抗冲击性和耐热性良好,并且吸水率低,因此耐水性良好。

[0188] 另一方面,关于由不含疏水性单官能自由基聚合性化合物(C)的固化性树脂组合得到的根据比较例1的固化物,吸水率高到会出现实际问题的程度。关于相对于固化型树脂组合中的自由基聚合性化合物的总量100质量份含有具有脂环族羟基的疏水性单官能自由基聚合性化合物(C-1)60质量份的根据比较例2的固化性树脂组合,粘度极高,到达难以使用立体光刻法进行成型的程度。关于由橡胶粒子(D)的含量少至5质量份的固化性树脂组合得到的比较例3的固化物,抗冲击性的改善不充分。另外,关于由单官能自由基聚合性化合物的聚合物的玻璃化转变温度低至低于85℃的固化性树脂组合得到的根据比较例4的固化物,耐热性不充分。另外,关于由自由基聚合性官能团当量小于300g/eq的多官能自由基聚合性化合物的含量大达25质量份的固化性树脂组合得到的根据比较例5的固化物,抗冲击性的改进不充分。同样地,关于由具有300g/eq以上的自由基聚合性官能团当量的多官能自由基聚合性化合物的含量大达50质量份的固化性树脂组合得到的根据比较例6的固化物,耐热性不充分。

[0189] 从以上结果和根据本发明,确认了将具有适合立体光刻法的粘度的固化性树脂组合进行固化能够提供具有良好抗冲击性、低吸水率和耐热性的固化物。

[0190] 本发明不限于上述实施方式。在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以进行各种修改和变化。因此附上以下权利要求以公开本发明的范围。

[0191] 本申请基于2019年5月24日提交的日本专利申请第2019-097824号和2020年4月21日提交的日本专利申请第2020-075189号并要求其优先权,通过引用将其全部内容并入本申请。

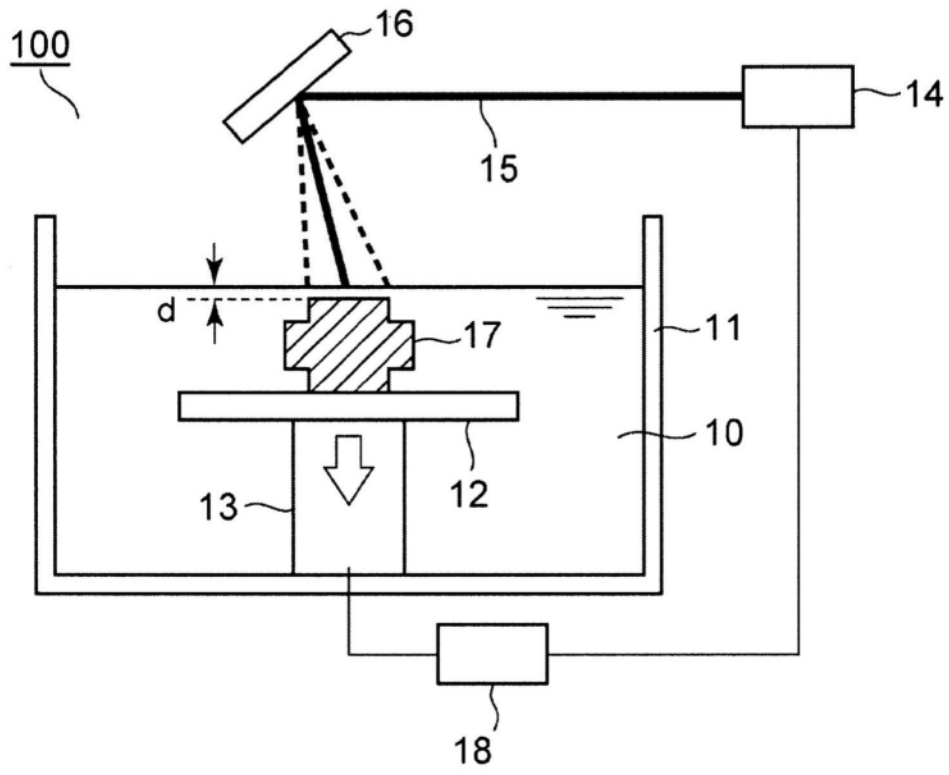


图1