



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101277991 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200680036371. 9

(72) 发明人 伊藤隆 萩原恒夫

(22) 申请日 2006. 09. 29

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

(30) 优先权数据

283644/2005 2005. 09. 29 JP

代理人 郁春艳 郭国清

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 31

(51) Int. Cl.

C08G 59/18 (2006. 01)

C08G 65/18 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/319582 2006. 09. 29

(56) 对比文件

CN 1354763 A, 2002. 06. 19,

US 5981616 A, 1999. 11. 09, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/037434 JA 2007. 04. 05

审查员 田恩涛

(73) 专利权人 CMET 公司

地址 日本神奈川县

权利要求书 1 页 说明书 18 页

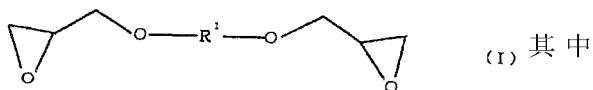
(54) 发明名称

用于立体平版印刷术的树脂组合物

的多氧杂环丁烷化合物 (E2); 单氧杂环丁烷化合物 (E1) 与多氧杂环丁烷化合物 (E2) 的重量比为 95 : 5 ~ 5 : 95。

(57) 摘要

本发明提供了一种用于立体平版印刷术的树脂组合物, 甚至在该组合物长时间储存时, 其对水和湿气的吸收性也低, 其能够长期保持较高固化敏感性, 其能够在较短的制备时间内顺利地并且以高生产率制备三维物体, 该三维物体具有出色的制备精确性、尺寸精确性、耐水性、耐湿性和机械性能。用于立体平版印刷术的树脂组合物 (i) 包含: 环氧化合物 (A); 烯键式不饱和化合物 (B); 用于阳离子聚合的光引发剂 (C); 用于自由基聚合的光引发剂 (D); 和氧杂环丁烷化合物 (E), (ii) 包括含有脂环族二缩水甘油醚化合物的环氧化合物作为环氧化合物 (A), 比例为环氧化合物 (A) 总重量的 20 ~ 100 重量%, 该脂环族二缩水甘油醚化合物由式 (I) 表示:



R<sup>1</sup>表示氢化双酚 A 残基、氢化双酚 F 残基、氢化双酚 Z 残基、环己烷二甲醇残基、或三环癸烷二甲醇残基, 和 (iii) 作为氧杂环丁烷化合物 (E), 包括的氧杂环丁烷化合物含有: 在其分子中具有一个氧杂环丁烷基团的单氧杂环丁烷化合物 (E1), 和在其分子中具有两个或多个氧杂环丁烷基团

1. 一种用于立体平版印刷术的树脂组合物, (i) 包含:

环氧化合物 (A);

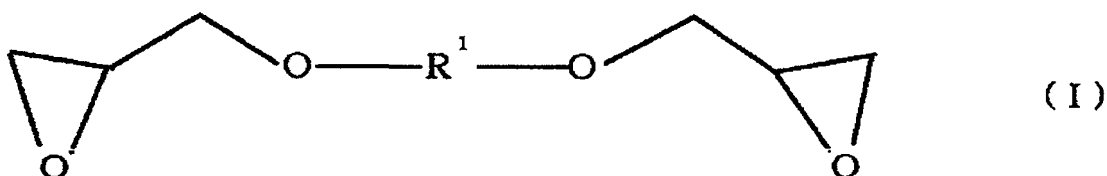
烯键式不饱和化合物 (B);

用于阳离子聚合的光引发剂 (C);

用于自由基聚合的光引发剂 (D); 和

氧杂环丁烷化合物 (E),

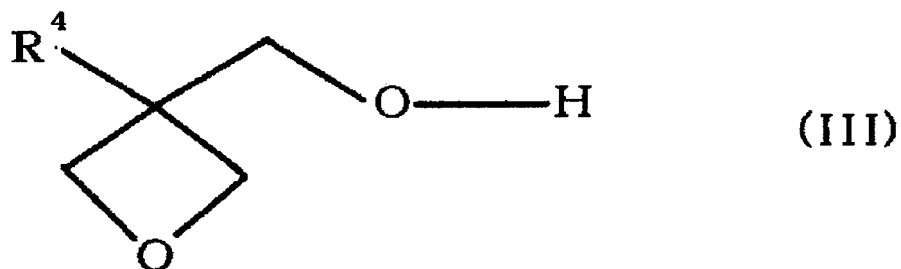
(ii) 其中包括含有脂环族二缩水甘油醚化合物的环氧化合物作为环氧化合物 (A), 比例为环氧化合物 (A) 总重量的 20 ~ 100 重量%, 该脂环族二缩水甘油醚化合物由式 (I) 表示:



其中 R<sup>1</sup> 表示氢化双酚 A 残基、氢化双酚 F 残基、氢化双酚 Z 残基、环己烷二甲醇残基、或三环癸烷二甲醇残基, 和

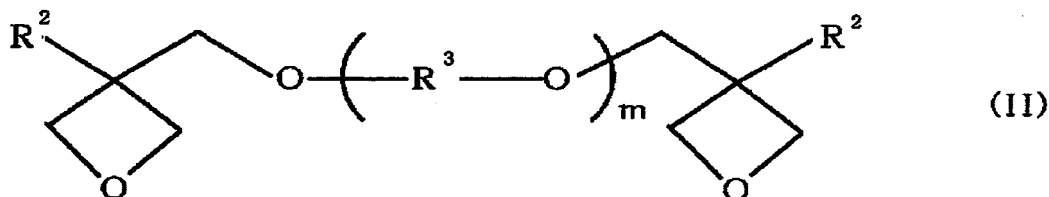
(iii) 其中作为氧杂环丁烷化合物 (E), 包括的氧杂环丁烷化合物含有: 在其分子中具有一个氧杂环丁烷基团的单氧杂环丁烷化合物 (E1), 和在其分子中具有两个或多个氧杂环丁烷基团的多氧杂环丁烷化合物 (E2), 单氧杂环丁烷化合物 (E1) 与多氧杂环丁烷化合物 (E2) 的重量比为 95 : 5 ~ 5 : 95;

其中所述单氧杂环丁烷化合物 (E1) 是由式 (III) 所示的单氧杂环丁烷化合物:



其中 R<sup>4</sup> 表示具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的用于立体平版印刷术的树脂组合物, 其中所述多氧杂环丁烷化合物 (E2) 是由式 (II) 所示的多氧杂环丁烷化合物:



其中两个 R<sup>2</sup> 相同或不同, 各表示具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基; R<sup>3</sup> 表示具有或不具有芳香环的二价有机基团 m 表示 0 或 1。

3. 根据权利要求 1 所述的用于立体平版印刷术的树脂组合物, 其中相对于 100 重量份的环氧化合物 (A), 所包括的氧杂环丁烷化合物 (E) 的比例为 5 ~ 60 重量份。

## 用于立体平版印刷术的树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于立体平版印刷术的树脂组合物,其即便在未固化状态下长时间储存时,对水和湿气的吸收性也低,其能够长期保持高固化敏感性(光化辐射敏感性),并且其能够通过光化辐射的辐照,在缩短的制备时间内顺利地并以高生产率光学制备三维物体,该三维物体具有出色的制备精确性、尺寸精确性、耐水性、耐湿性和机械性能。

### 背景技术

[0002] 近年来,以三维 CAD 中数据输入为基础的液态可光固化的树脂组合物的立体平版印刷术得以广泛采用,原因在于无需制备金属模件就可以制备尺寸精确性良好的预期的三维物体。

[0003] 作为立体平版印刷术的一种说明性方法,可以举以下方法的例子:用计算机控制的紫外激光选择性辐照放在容器中的液态可光固化树脂组合物的液体表面,从而固化带有所需图案的规定厚度;然后为该固化层上提供一层液态树脂组合物,并用紫外激光辐照该树脂组合物,与上述类似将其固化;重复累积操作得到连续固化层,以最终得到三维物体。这种立体平版印刷术使得容易地并在相对较短时间内得到具有相当复杂形状的制备物体成为可能。

[0004] 对于用于立体平版印刷术的树脂或树脂组合物,需要各种特征。例如,需要对光化辐射的高度固化敏感性、制备中粘度低和操作能力出色、老化后对水和湿气的吸收性低和固化敏感性的降低少、制备的物体的高分辨率和出色的制备精确性、固化中体积收缩小、和通过固化制备的物体出色的机械特征、耐水性、耐湿性和耐热性。

[0005] 作为用于立体平版印刷术的树脂组合物,已经提出并使用了可光固化的丙烯酸酯树脂组合物、可光固化的聚氨酯丙烯酸酯树脂组合物、可光固化的环氧树脂组合物、可光固化的环氧丙烯酸酯树脂组合物和可光固化的乙烯基醚树脂组合物。在这些可光固化的树脂组合物中,可光固化的环氧树脂组合物近年来由于可以形成尺寸精确性优异的制备物体,正在吸引人们的注意。

[0006] 然而,需要指出,通过辐照可光固化的环氧树脂组合物产生的阳离子进行反应,使得反应速度缓慢,且制备需要很长时间。因此,为了提高反应速度,提出了向可光固化的环氧树脂组合物加入低分子量的多元醇化合物,例如乙二醇或丙二醇。此外,为了通过提高反应速度来缩短制备时间,提出了一种用于立体平版印刷术的树脂组合物(参照专利文件 1),其是一种可光固化的树脂组合物,包含可阳离子聚合的有机化合物(例如环氧化合物)和可自由基聚合的有机化合物,并且进一步包含聚酯多元醇化合物。然而,在这两种情况下,所得到的制备物品的尺寸精确性低,仍存在耐水性和耐湿性的问题。

[0007] 此外,提出了在包含可阳离子聚合的有机化合物(例如环氧化合物)的用于立体平版印刷术的树脂组合物中添加氧杂环丁烷化合物,以提高光固化敏感性并设计用于缩短制备时间(参见专利文件 2 和 3)。

[0008] 添加氧杂环丁烷化合物的用于立体平版印刷术的树脂组合物由于添加了氧杂环

丁烷化合物而确实改善了光固化敏感性。然而,根据本发明人的详细研究,已经发现:包含氧杂环丁烷化合物的用于立体平版印刷术的树脂组合物对水和湿气的吸收率高;当该组合物在高湿气状态下保存时,由于在短时间内大量吸收水和湿气而大大降低了其光固化敏感性,从而恶化了制备性能;所得到的制备物体的性能变差,并丧失了添加氧杂环丁烷化合物的作用。

[0009] 专利文件 1:JP-B-103218

[0010] 专利文件 2:JP-A-10-168165

[0011] 专利文件 3:JP-A-2004-217934

## 发明内容

[0012] 要解决的技术问题

[0013] 本发明的一个目的是提供一种用于立体平版印刷术的树脂组合物,其对光化辐射的固化敏感性高,其能够在较短的光化辐射辐照时间内较高产率制备物体,以及进一步地其对水和湿气的吸收率低,并且即便在高湿度状态下保存也不会伴随固化性能的降低,而且其能够长期保持高固化敏感性。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种用于立体平版印刷术的树脂组合物,其制备精确性出色,并且其能够制备除了上述出色特征之外,在高湿度下的尺寸精确性、以及机械特征、耐水性、耐湿性和耐热性出色的三维物体。

[0015] 解决问题的方法

[0016] 为了解决上述问题,本发明人重复进行了认真的研究。结果本发明人发现,在包含环氧化合物、烯键式不饱和化合物、用于阳离子聚合的光引发剂、用于自由基聚合引发剂的光引发剂和氧杂环丁烷化合物的用于立体平版印刷术的树脂组合物中,当主要包含特定的脂环族二缩水甘油醚化合物的化合物用作环氧化合物时,以及进一步当在分子中具有一个氧杂环丁烷基团的单氧杂环丁烷化合物和在分子中具有两个或多个氧杂环丁烷基团的多氧杂环丁烷化合物以特定重量比用作氧杂环丁烷化合物时,可以得到用于立体平版印刷术的树脂组合物,其对光化辐射的固化敏感性高,其能够在较短的制备时间内以高产率制备三维物体,其对水分和湿气的吸收率低,并且即便组合物在高湿度状态下保存也不会伴随固化性能的降低,而且其能够长期保持高固化敏感性。

[0017] 本发明人进一步发现,上述得到的用于立体平版印刷术的树脂组合物制备精确性优秀,用该用于立体平版印刷术的树脂组合物制备的三维物体具有多种出色的特征,例如在高湿度下的尺寸精确性、机械特征、耐水性、耐湿性和耐热性。

[0018] 本发明人还发现,通过使用特定化合物作为上述用于立体平版印刷术的树脂组合物中的各种单氧杂环丁烷化合物和多氧杂环丁烷化合物,可以进一步改进上述各种特征,并在该认识的基础上完成了本发明。

[0019] 即,本发明如下所示。

[0020] (1) 一种用于立体平版印刷术的树脂组合物, (i) 包含:

[0021] 环氧化合物 (A);

[0022] 烯键式不饱和化合物 (B);

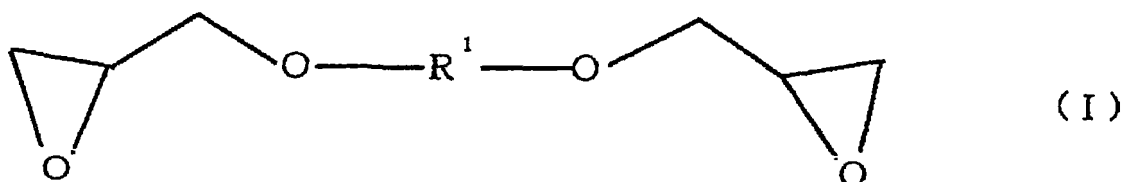
[0023] 用于阳离子聚合的光引发剂 (C);

[0024] 用于自由基聚合的光引发剂 (D) ;和

[0025] 氧杂环丁烷化合物 (E),

[0026] (ii) 其中包括含有脂环族二缩水甘油醚化合物的环氧化合物作为环氧化合物 (A), 相对于环氧化合物 (A) 的总重量, 比例为 20 ~ 100 重量%, 该脂环族二缩水甘油醚化合物由式 (I) 所示:

[0027]



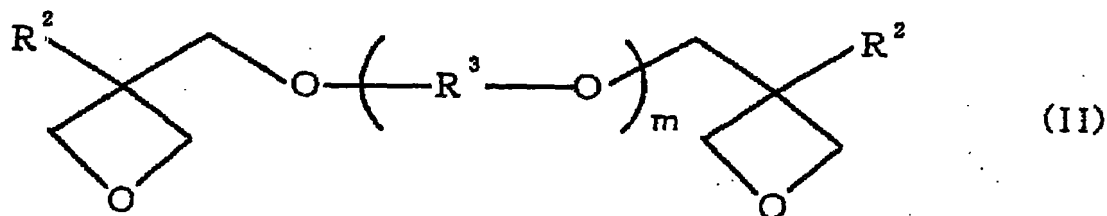
[0028] 其中 R<sup>1</sup> 表示氢化双酚 A 残基、氢化双酚 F 残基、氢化双酚 Z 残基、环己烷二甲醇残基、或三环癸烷二甲醇残基, 和

[0029] (iii) 其中作为氧杂环丁烷化合物 (E) 包括的氧杂环丁烷化合物含有: 在其分子中具有一个氧杂环丁烷基团的单氧杂环丁烷化合物 (E1); 和在其分子具有两个或多个氧杂环丁烷基团的多氧杂环丁烷化合物 (E2); 单氧杂环丁烷化合物 (E1) 与多氧杂环丁烷化合物 (E2) 的重量比为 95 : 5 ~ 5 : 95。

[0030] 而且, 本发明如下所示。

[0031] (2) 如上述 (1) 的用于立体平版印刷术的树脂组合物, 其中多氧杂环丁烷化合物 (E2) 是由式 (II) 所示的多氧杂环丁烷化合物:

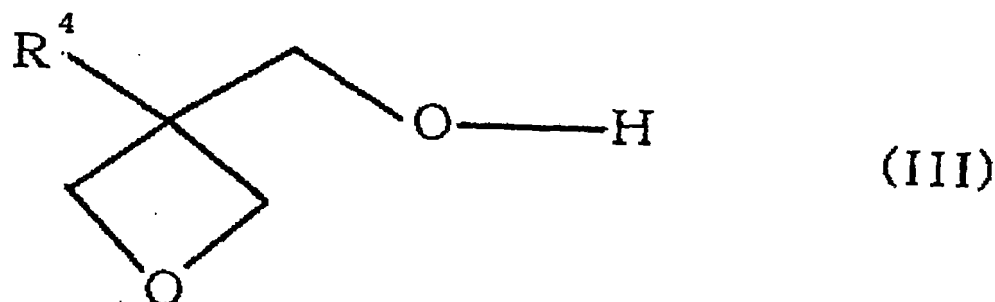
[0032]



[0033] 其中两个 R<sup>2</sup> 相同或不同, 分别表示具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基; R<sup>3</sup> 表示具有或不具有芳香环的二价有机基团; m 表示 0 或 1。

[0034] (3) 如上述 (1) 或 (2) 的用于立体平版印刷术的树脂组合物, 其中单氧杂环丁烷化合物 (E1) 是由式 (III) 所示的单氧杂环丁烷化合物:

[0035]



[0036] 其中 R<sup>4</sup> 表示具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基。

[0037] (4) 如上述 (1) ~ (3) 中任一项的用于立体平版印刷术的树脂组合物, 其中相对于 100 重量份的环氧化合物 (A), 包括的氧杂环丁烷化合物 (E) 的比例为 5 ~ 60 重量份。

[0038] 发明效果

[0039] 本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物对光化辐射的固化敏感性高, 可以在较短的制备时间内以高产率制备所需的三维物体。

[0040] 本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物对水和湿气的吸收率低, 并且即使组合物在高湿度状态下保存一段时间仍不会伴随固化性能的降低, 其能够长期保持优秀的固化敏感性, 其即便在长期保存之后, 仍能够顺利制备即便在长时间保存后仍具有出色的各种物理性质 (包括机械特征) 的三维物体。

[0041] 本发明用于立体平版印刷术的树脂组合物制备精确性优秀, 用本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物制备的三维物体具有优秀的特征, 例如尺寸精确性、机械特征、耐水性、耐湿性、耐热性等。优选实施方式

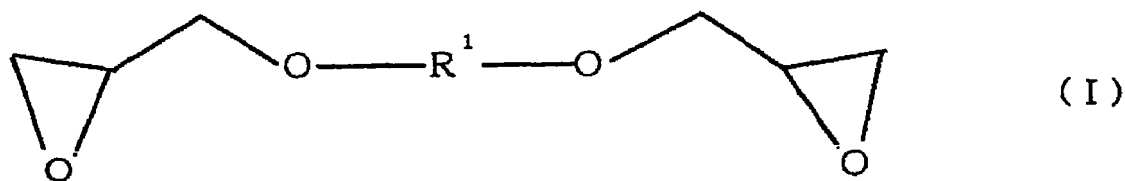
[0042] 下面详细描述本发明。

[0043] 在用于阳离子聚合的光引发剂存在下, 当用光化辐射辐照时, 本发明的环氧树脂 (A) 产生聚合反应和 / 或交联反应。

[0044] 本说明书中的“光化辐射”是指能够固化用于立体平版印刷术的树脂组合物的能量射线, 例如紫外射线、电子束、X 射线、辐射线和高频波。

[0045] 在本发明中, 作为环氧树脂 (A), 使用的环氧化合物包含由下式 (I) 所示的脂环族二缩水甘油醚化合物 (下面称作“脂环族二缩水甘油醚化合物 (I)”), 基于环氧化合物 (A) 的总重量, 比例为 20 ~ 100 重量%:

[0046]



[0047] 在式 (I) 中,  $R^1$  表示氢化双酚 A 残基、氢化双酚 F 残基、氢化双酚 Z 残基、环己烷二甲醇残基、或三环癸烷二甲醇残基。

[0048] 在本发明中, 通过使用脂环族二缩水甘油醚化合物 (I) 含量的比例为 20 ~ 100 重量%的环氧化合物作为环氧化合物 (A), 进一步改善了固化敏感性、厚层的固化性质、分辨率和紫外线的透射率。此外, 降低了该用于立体平版印刷术的树脂组合物的粘度以顺利进行制备, 并进一步降低了由立体平版印刷术得到的物体的体积收缩因子。

[0049] 当脂环族二缩水甘油醚化合物 (I) 的含量比例小于环氧化合物 (A) 总重量的 20 重量%时, 在高湿条件下降低了制备物体的尺寸稳定性。

[0050] 作为环氧树脂 (A), 优选使用脂环族二缩水甘油醚化合物 (I) 含量的比例为环氧化合物 (A) 总重量的 30 ~ 100 重量%、特别优选 50 ~ 100 重量%的环氧化合物, 从而不仅改善了制备物体的耐湿性, 而且老化造成的尺寸波动变小。

[0051] 作为本发明中具体的脂环族二缩水甘油醚化合物 (I), 氢化双酚 A 二缩水甘油醚、氢化双酚 F 二缩水甘油醚、氢化双酚 Z 二缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚和三环癸烷二甲醇二缩水甘油醚可以是其实例。在本发明中, 作为脂环族二缩水甘油醚化合物 (I),

上述二缩水甘油醚可以一种单独使用,或者两种或多种可以结合使用。在上述示例的脂环族二缩水甘油醚化合物(I)中,从制备物体的可获得性和防吸湿性角度来讲,氢化双酚A二缩水甘油醚和/或三环癸烷二甲醇二缩水甘油醚是本发明中优选使用的。

[0052] 作为可以与脂环族二缩水甘油醚化合物(I)结合使用作为环氧化合物(A)的一部分的其它环氧化合物,可以使用任何环氧化合物,只要其在用于阳离子聚合的光引发剂存在下能够进行阳离子聚合即可,以及,例如,除脂环族二缩水甘油醚化合物(I)之外的脂环族环氧化合物、脂肪族环氧化合物和芳香族环氧化合物可以是其实例。作为其他环氧化合物,更优选使用在分子中具有两个或多个环氧基团的多环氧化合物。

[0053] 作为上述的其他脂环族环氧化合物,例如,具有至少一个脂环族环的多羟基醇的多缩水甘油醚,和通过用适当的氧化剂(例如过氧化氢或过酸)使包含环己烯或环戊烯环的化合物环氧化得到的含环氧环己烷或环氧环戊烷的化合物是其实例。其他脂环族环氧树脂的更具体实例包括,例如,3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧基)-环己烷-间二噁烷、二(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、乙烯基环己烯二氧化物、4-乙烯基环氧基环己烷、二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、亚甲基二(3,4-环氧环己烷)、双环戊二烯二环氧化物、乙二醇的二(3,4-环氧环己基甲基)醚、亚乙基二(3,4-环氧环己烷羧酸酯)、环氧六氢酞酸二辛酯和环氧六氢酞酸二-2-乙基己酯。

[0054] 作为脂肪族环氧化合物,例如,脂肪族多羟基醇的多缩水甘油醚或其环氧烷加合物、和脂肪族长链多元酸的多缩水甘油酯可以是其实例。更具体地,例如1,4-丁二醇的二缩水甘油醚、1,6-己二醇的二缩水甘油醚、甘油的三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚、山梨糖醇的四缩水甘油醚、二季戊四醇的六缩水甘油醚、聚乙二醇的二缩水甘油醚、聚丙二醇的二缩水甘油醚、由一种或两种或多种环氧烷与脂肪族多羟基醇(例如乙二醇、丙二醇或甘油)加成得到的聚醚多元醇的多缩水甘油醚、和脂肪族长链二元酸的二缩水甘油酯可以是其实例。除上述环氧化合物之外,例如,脂肪族高级醇的单缩水甘油醚、高级脂肪酸的缩水甘油酯、环氧化大豆油、环氧硬脂酸丁酯、环氧硬脂酸辛酯、环氧化亚麻子油和环氧化聚丁二烯可以是其实例。

[0055] 作为上述的芳香族环氧化合物,具有至少一个芳香环核的单羟基或多羟基酚的单或多缩水甘油醚或其环氧烷加合物。具体地,例如,由双酚A或双酚F反应得到的缩水甘油醚,或其与环氧氯丙烷的环氧烷加合物,和环氧酚醛树脂、苯酚、甲酚、丁基苯酚、或由对其加合环氧烷得到的聚醚醇的单缩水甘油醚可以是其实例。

[0056] 在本发明中,作为非脂环族二缩水甘油醚化合物(I)的环氧化合物,可以使用一种或两种或多种上述环氧化合物。在上述这些其它环氧化合物中,从固化物体的反应性和机械特征来看,优选使用双酚A二缩水甘油醚、环氧乙烷改性的双酚A二缩水甘油醚、环氧丙烷改性的双酚A二缩水甘油醚、3,4-环氧环己基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚和甘油三缩水甘油醚。

[0057] 作为烯不饱和化合物(B),可以使用通过在用于自由基聚合的光引发剂存在下,用光化辐射辐照能够产生聚合反应和/或交联反应的任何化合物。作为这种化合物的示范性实例,可以例举(甲基)丙烯酸酯化合物和不饱和聚酯化合物。这些烯键式不饱和化合物可以一种单独使用或者可以使用两种或多种。

[0058] 在这些化合物中,作为烯键式不饱和化合物(B),优选使用在一个分子中具有至少一个(甲基)丙烯酸基团的化合物,具体实例包括环氧化合物和(甲基)丙烯酸的反应产物、醇的(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯和聚醚(甲基)丙烯酸酯。

[0059] 作为可以用作烯键式不饱和化合物(B)的环氧化合物和(甲基)丙烯酸的反应产物,由芳香族环氧化合物、脂环族环氧化合物和/或脂肪族环氧化合物与(甲基)丙烯酸反应得到的环氧(甲基)丙烯酸酯反应产物可以是其实例。在这些化合物中,优选使用由芳香族环氧化合物与(甲基)丙烯酸反应得到的环氧(甲基)丙烯酸酯系列反应产物。具体实例包括由缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸反应得到的环氧(甲基)丙烯酸酯系列反应产物,所述缩水甘油醚由双酚化合物(例如双酚A或双酚F或其环氧烷加合物)与环氧化剂(例如环氧氯丙烷)反应得到,以及由环氧酚醛树脂与(甲基)丙烯酸反应得到的环氧(甲基)丙烯酸酯系列反应产物。

[0060] 作为可以用作烯键式不饱和化合物(B)的醇的(甲基)丙烯酸酯,由在分子中具有至少一个羟基的芳香族醇、脂肪族醇、脂环族醇和/或其环氧烷加合物与(甲基)丙烯酸反应得到的(甲基)丙烯酸酯可以是其实例。

[0061] 更具体地,例如,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、其他多(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、上述多羟基醇(例如二醇、三醇、四醇、六醇等)的环氧烷加合物的(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性的双酚A二丙烯酸酯、环氧丙烷改性的双酚A二丙烯酸酯等可以是其实例。

[0062] 在这些化合物中,作为醇的(甲基)丙烯酸酯,由多元醇和(甲基)丙烯酸反应得到的在一个分子中具有两个或多个(甲基)丙烯酸基团的(甲基)丙烯酸酯,例如多(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯,是优选使用的。

[0063] 此外,在上述(甲基)丙烯酸化合物中,考虑到聚合速度,丙烯酸酯化合物优选为甲基丙烯酸酯化合物。

[0064] 此外,作为可以用作烯键式不饱和化合物(B)的聚酯(甲基)丙烯酸酯,由包含羟基的聚酯和(甲基)丙烯酸反应得到的聚酯(甲基)丙烯酸酯可以是其实例。

[0065] 此外,作为聚醚(甲基)丙烯酸酯,由包含羟基的聚醚和丙烯酸反应得到的聚醚丙烯酸酯可以是其实例。

[0066] 在上述烯键式不饱和化合物中,作为烯键式不饱和化合物(B),考虑到固化产物的反应性和机械特征,在本发明中优选使用由双酚A二缩水甘油醚和丙烯酸反应得到的环氧丙烯酸酯(例如“VR-77”,由 Showa Kobunshi Co., Ltd. 制备)、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、六丙烯酸二季戊四醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、环氧乙烷改性的四丙烯酸季戊四醇酯、和环氧乙烷改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0067] 在本发明中,作为用于阳离子聚合(C)的光引发剂(下文有时仅称作“阳离子聚合引发剂(C)”),任何能够通过用光化辐射辐照引发环氧化合物(A)的阳离子聚合的聚合引

发剂。在聚合引发剂中,作为阳离子聚合引发剂(C),优选使用通过用光化辐射辐照能够释放路易斯酸的鎓盐。作为鎓盐的实例,属于 VIIa 族元素的芳香族鎓盐、属于 VIa 族元素的芳香族鎓盐、和属于 Va 族元素的芳香族鎓盐可以是其实例。具体地,六氟锑酸三芳基鎓、四氟硼酸三苯基苯酰基鎓、六氟锑酸三苯基鎓、双二六氟锑酸双[4-(二苯基鎓基)苯基]硫化物、双二六氟锑酸双[4-(二-4'-羟基乙氧基苯基鎓基)苯基]硫化物、双二六氟磷酸双[4-(二苯基-鎓基)苯基]硫化物、和四氟硼酸二苯基碘鎓可以是其实例。

[0068] 在本发明中,可以使用这些阳离子聚合引发剂中的一种或两种或多种。在阳离子聚合引发剂中,更优选使用芳香族鎓盐。

[0069] 如果需要,为了增加反应速度,可以与阳离子聚合引发剂一起使用光敏剂,例如苯甲酮、苯偶姻烷基醚、噻吨酮等。

[0070] 作为用于自由基聚合的光引发剂(D)(下文有时仅称作“自由基聚合引发剂(D)”),可以使用任何能够通过用光化辐射辐照引发烯键式不饱和化合物(B)的自由基聚合的聚合引发剂。作为其实例,可以例举其苯甲基或二烷基乙缩醛化合物、苯酮化合物、苯乙酮化合物、其苯偶姻或烷基醚化合物、二苯甲酮化合物、噻吨酮化合物等。

[0071] 具体地,作为其苯甲基或二烷基乙缩醛化合物,例如苯甲基二甲基缩酮、苯甲基- $\beta$ -甲氧基乙基-乙缩醛等是其实例。

[0072] 作为苯酮化合物,例如1-羟基-环己基苯酮可以是其实例。

[0073] 作为苯乙酮化合物,例如二乙氧基苯乙酮、2-羟基甲基-1-苯基丙-1-酮、4'-异丙基-2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、对-二甲基氨基苯乙酮、对-叔丁基二氯苯乙酮、对-叔丁基三氯苯乙酮、对-叠氮苯亚甲基苯乙酮等可以是其实例。

[0074] 作为苯偶姻化合物,例如苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻正丁基醚、苯偶姻异丁基醚等可以是其实例。

[0075] 作为二苯甲酮化合物,例如二苯甲酮、邻-苯甲酰苯甲酸甲酯、米氏(Michler's)酮、4,4'-双二乙基-氨基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮等可以是其实例。

[0076] 作为噻吨酮化合物,例如噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮等可以是其实例。

[0077] 在本发明中,依照所需的性能,可以混合一种或两种或多种自由基聚合引发剂(D)。

[0078] 作为自由基聚合引发剂(D),为了所得到的固化产物的色调好(黄色度小),在本发明中优选使用1-羟基-环己基苯酮。

[0079] 本发明中用于光学立体平版印刷术的树脂组合物包含氧杂环丁烷化合物(E)连同环氧化合物(A)、烯键式不饱和化合物(B)、阳离子聚合引发剂(C)和自由基聚合引发剂(D)。

[0080] 在本发明中,作为氧杂环丁烷化合物(E),需要使用在分子中具有一个氧杂环丁烷基团的单氧杂环丁烷化合物(E1)和在分子中具有两个或多个氧杂环丁烷基团的多氧杂环丁烷化合物(E2),单氧杂环丁烷化合物(E1):多氧杂环丁烷化合物(E2)的重量比为95:5~5:95。

[0081] 由于这样,用于立体平版印刷术的该树脂组合物对水和湿气的吸收速率变得极慢,使得即便当该组合物在高湿状态下长期保存时,其对水含量或湿气的吸收仍低,并可以

长期保持其最初的高固化敏感性。

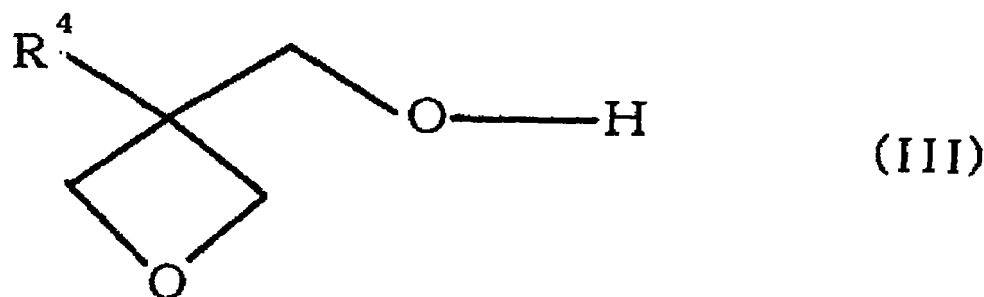
[0082] 当单氧杂环丁烷化合物 (E1) 基于氧杂环丁烷化合物 (E) 重量的比例偏离本发明的范围, 并且超过 95 重量%时 (当多氧杂环丁烷化合物 (E2) 的比例小于 5 重量%时), 该用于立体平版印刷术的树脂组合物的耐湿性降低, 而当单氧杂环丁烷化合物 (E1) 的比例小于 5 重量%时 (当多氧杂环丁烷化合物 (E2) 的比例超过 95 重量%时), 该固化物体的机械特征降低, 使得在任何情况下水和湿气的吸收率变低, 不能得到能够制备机械特征优秀的三维物体的用于立体平版印刷术的树脂组合物。

[0083] 在氧杂环丁烷化合物 (E) 中, 单氧杂环丁烷化合物 (E1) : 多氧杂环丁烷化合物 (E2) 的重量比优选为 10 : 90 ~ 90 : 10, 更优选为 20 : 80 ~ 80 : 20。

[0084] 作为单氧杂环丁烷化合物 (E1), 可以使用任何化合物, 只要其在一个分子中具有一个氧杂环丁烷基团即可, 但优选使用在一个分子中具有一个氧杂环丁烷基团和一个醇羟基的单氧杂环丁烷一元醇化合物。

[0085] 在这样的单氧杂环丁烷一元醇化合物中, 由于容易获得、高反应性和低粘度的原因, 更优选使用由下式 (III) 所示的单氧杂环丁烷一元醇化合物 (下文有时称作“单氧杂环丁烷醇 (III)”) 作为单氧杂环丁烷化合物 (E1)。

[0086]



[0087] 其中  $R^4$  表示具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基。

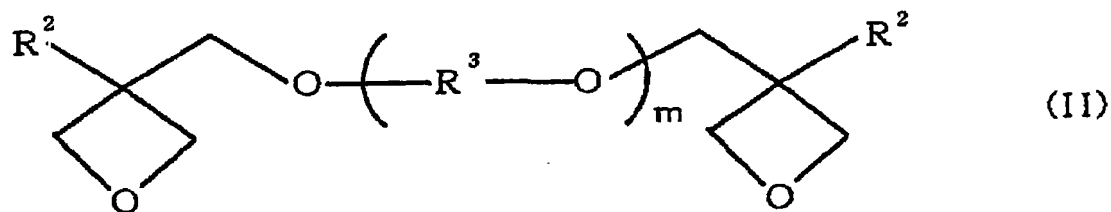
[0088] 在式 (III) 中, 作为  $R^4$  的实例, 可以例举甲基、乙基、丙基、丁基和戊基。

[0089] 作为单氧杂环丁烷醇 (III) 的具体实例, 3-羟基甲基-3-甲基氧杂环丁烷、3-羟基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、3-羟基甲基-3-丙基氧杂环丁烷、3-羟基-甲基-3-正丁基氧杂环丁烷、3-羟基甲基-3-丙基氧杂环丁烷等可以是其实例。这些化合物可以一种单独使用, 或者可以使用两种或多种。在这些化合物中, 由于容易获得和反应性, 3-羟基甲基-3-甲基氧杂环丁烷和 3-羟基甲基-3-乙基氧杂环丁烷更优选使用。

[0090] 作为多氧杂环丁烷化合物 (E2), 可以使用任何具有两个氧杂环丁烷基团的化合物、具有三个氧杂环丁烷基团的化合物、和具有四个氧杂环丁烷基团的化合物, 但优选使用具有两个氧杂环丁烷基团的化合物。

[0091] 其中, 考虑到可获得性、反应性、低吸湿性和固化物体的机械特征, 优选使用由下式 (II) 所示的二氧杂环丁烷化合物 (II) (下文有时称作“二氧杂环丁烷化合物 (II)”) 作为多氧杂环丁烷化合物 (E2)。

[0092]

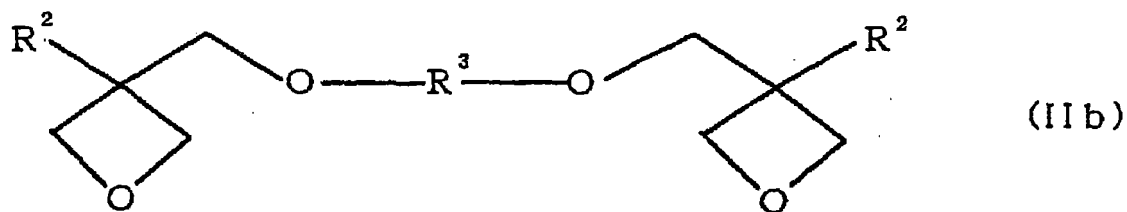
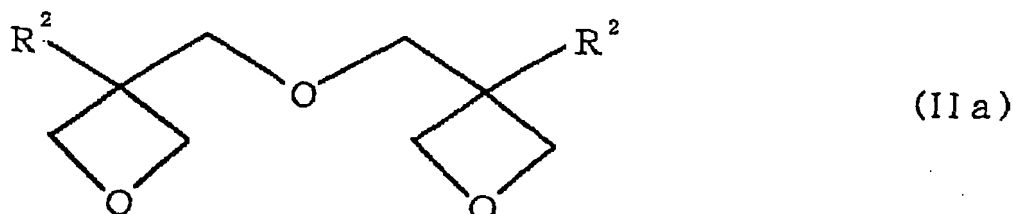


[0093] 在式 (II) 中,两个  $R^2$  可以相同或不同,各表示具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基; $R^3$  表示具有或不具有芳香环的二价有机基团; $m$  表示 0 或 1。

[0094] 在式 (II) 中,作为  $R^2$  的实例,可以例举甲基、乙基、丙基、丁基和戊基。作为  $R^3$  的实例,可以例举具有 1 ~ 12 个碳原子的直链和支链亚烷基(例如亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚新戊基、正五亚甲基、正六亚甲基等)、由式  $-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{CH}_2-$  所示的二价基团、氢化双酚 A 残基、氢化双酚 F 残基、氢化双酚 Z 残基、环己烷-二甲醇残基、三环癸烷二甲醇残基等。

[0095] 作为二氧杂环丁烷化合物 (II) 的具体实例,由下式 (IIa) 或 (IIb) 所示的二氧杂环丁烷化合物可以是其实例。

[0096]



[0097] 在式中,两个  $R^2$  可以相同或不同,各表示具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基; $R^3$  表示具有或不具有芳香环的二价有机基团。

[0098] 由式 (IIa) 所示的二氧杂环丁烷化合物的具体实例包括双(3-甲基-3-氧杂环丁基甲基)醚、双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、双(3-丙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、双(3-丁基-3-氧杂环丁基甲基)醚等。

[0099] 作为由式 (IIb) 所示的二氧杂环丁烷化合物的具体实例,可以例举的由式 (IIb) 所示的二氧杂环丁烷化合物其中两个  $R^2$  都表示甲基、乙基、丙基、丁基或戊基, $R^3$  表示亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚新戊基、正五亚甲基、正六亚甲基等、由式  $-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{CH}_2-$  所示的二价基团、氢化双酚 A 残基、氢化双酚 F 残基、氢化双酚 Z 残基、环己烷二甲醇残基、三环癸烷二甲醇残基。

[0100] 在这些化合物中,作为多氧杂环丁烷化合物 (E2),由于其容易获得、低吸湿性和固化物体的机械特征,优选使用其中两个  $R^2$  都表示甲基或乙基的由式 (IIa) 所示的二氧杂环

丁烷化合物,即,双(3-甲基-3-氧杂环丁基甲基)醚和/或双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚。特别地,更优选使用双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚。

[0101] 考虑到组合物的粘性、反应速度、制备速度、制备产品的尺寸精确性和机械特征,本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物优选包含,基于用于立体平版印刷术的树脂组合物总重量,比例为10~80重量%的环氧化合物(A),特别优选15~75重量%,和比例为2~60重量%的烯键式不饱和化合物(B),特别优选5~50重量%。

[0102] 此外,本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物优选包含,基于组合物总重量,比例为0.1~10重量%的阳离子聚合引发剂(C),特别优选0.5~10重量%,和比例为0.1~10重量%的自由基聚合引发剂(D),特别优选0.5~10重量%。

[0103] 本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物优选包含氧杂环丁烷化合物(E),比例为每100重量份环氧化合物(A)5~60重量份,更优选包含其的比例为6~50重量%,更优选为10~45重量%,从而增加用于立体平版印刷术的树脂组合物的固化敏感性。

[0104] 当氧杂环丁烷化合物(E)含量少时,该用于立体平版印刷术的树脂组合物的固化敏感性降低,并且制备需要大量的时间,而当氧杂环丁烷化合物(E)的含量太大时,不仅用于立体平版印刷术的树脂组合物的吸湿性增高,而且固化物体的机械特征和耐热性也降低。

[0105] 如果需要,本发明用于光成型的树脂组合物可以包含适当量的一种或两种或多种着色剂(例如颜料和染料)、消泡剂、均化剂、增稠剂、阻燃剂、抗氧化剂、填料(交联聚合物颗粒、二氧化硅、玻璃粉末、陶瓷粉末、金属粉末等),和用于改性的树脂,只要不会影响本发明的效果即可。

[0106] 在使用本发明的树脂组合物的立体平版印刷术中,可以使用任何已知的立体平版印刷方法和装置。作为可以优选采用的示例性立体平版印刷方法,以下方法可以是其实例:用光化辐射选择性辐照本发明的液态树脂组合物以得到具有所需图案的固化层;然后在该固化层上提供未固化的液态树脂组合物并同样用光化辐射辐照该树脂组合物,与上面相同的方式进行固化;重复该制备操作以形成连续固化层的固化层,从而最终得到所需的三维物体。

[0107] 作为当时的光化辐射,如上所述,紫外线、电子束、X-射线、辐射线和高频波可以是其实例。在光化辐射中,从经济角度来看,优选波长为300~400nm的紫外线。作为当时的光源,可以使用紫外激光器(例如半导体激发固态激光器、Ar激光器、He-Cd激光器等)、高压汞灯、超高压汞灯、汞灯、氙灯、卤素灯、金属卤化物灯、紫外线LED(发光二极管)、荧光灯等。

[0108] 在通过用光化辐射辐照用于立体平版印刷术的树脂组合物的制备表面形成具有指定形状图案的各固化树脂层中,可以通过使用聚焦在一点的光化辐射如激光束的点绘或线绘法形成固化树脂层。可以采用光化辐射透过其中排列多个微光遮光器例如液晶遮光器或数字微镜遮光器(DMD)的区域成像掩模,对制备表面进行区域辐照而形成固化树脂层的方法。

[0109] 本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物可以广泛用于立体平版印刷术领域,作为示例性的实例,可以例举测试视觉设计的模型、检测部件功能性的模型、用于制备铸模的树脂模具、用于制备金属模的基体模型和用于样板金属模的直接模具。特别地,本发明的

用于立体平版印刷术的树脂组合物可以有效制备用于精密部件的模型。更具体地,本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物可以有效用于加工例如精密部件、电和电子部件、家具、建筑结构、汽车部件、各种容器和铸模的模型、母模和模具。

[0110] 实施例

[0111] 本发明将参照实施例进行具体描述,但本发明决不限于于此。在实施例中,除非另外指出,“份”是指“重量份”

[0112] 在下面的实施例中,对用于立体平版印刷术的树脂组合物的水含量的测定、固化性能的评价、由立体平版印刷术制备的物体的机械特征(挠曲强度、挠曲弹性模量、抗张强度、抗张弹性模量、抗张伸展率、表面硬度)的测定和热变形温度的测试如下进行。

[0113] (1) 用于立体平版印刷术的树脂组合物的水含量

[0114] 依照 Karl Fischer 方法使用 Mitsubishi Chemical Corporation 制备的“容量滴定型水含量测定装置, KF-06 型(a capacity titration type watercontent measuring equipment, Model KF-06)”测定用于立体平版印刷术的树脂组合物的水含量。

[0115] (2) 用于立体平版印刷术的树脂组合物的固化性能

[0116] 通过使用以下实施例或对比例中得到的可光固化树脂组合物,依照以下实施例和对比例(特别是实施例 1 和对比例 1)中所述的方法进行光学制备。在各树脂组合物中,具有足够的固化膜厚度和其膜厚度可以用恒压卡尺测定的树脂组合物的固化性能评级为“好”,其膜厚度难于测定的树脂组合物的固化性能评级为“略差”,固化膜较弱且其膜厚度无法用恒压卡尺测定的评级为“不好”。

[0117] (3) 光学制备物体的挠曲测试:

[0118] 通过使用下面实施例 1 或对比例 1 中的光学制备物体(符合 JISK-7171 的棒状试件),依照 JIS K-7171 测试该试件的挠曲强度和挠曲弹性模量。

[0119] (4) 光学制备物体的抗张测试:

[0120] 通过使用下面实施例 1 或对比例 1 中的光学制备物体(符合 JISK-7113 的哑铃状试件),依照 JIS K-7113 测试该试件的抗张强度和抗张弹性模量。

[0121] (5) 光学制备物体的表面硬度

[0122] 通过使用下面实施例 1 或对比例 1 中的光学制备物体(符合 JISK-7113 的哑铃状试件),依照 JIS K-7253,通过硬度计方法,用 KobunshiKeiki Co. 制备的“Asker 型 D 硬度计(Asker type D hardness meter)”测试该试件的表面硬度。

[0123] (6) 光学制备物体的热变形温度

[0124] 通过使用下面实施例 1 或对比例 1 中制备的光学模制品(与 JISK-7171 相适应的棒状试件),通过向符合 JIS K-7207(A) 的试件施加 1.813MPa 负载,使用 Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd. 制备的“HDT Tester6M-2”,测试该试件的热变形温度。

[0125] 实施例 1

[0126] (1) 通过将 2 份 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、58 份氢化双酚 A 二缩水甘油醚、5 份 3-羟基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、15 份双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、4 份六氟锑酸三芳基铈作为阳离子聚合引发剂(“UVI-6974,由 The Dow Chemical Company 制备”)、10 份多丙烯酸二季戊四醇酯(“NK Ester A-9530”,由 Shin Nakamura Chemical Co., Ltd. 制备)和 3 份 1-羟基环己基苯基酮(“Iragacure 184”,由

Ciba Specialty Chemicals Inc. 制备)(自由基引发剂)完全混合,制备可光固化的树脂组合物。

[0127] (2) (i) 依照上述方法测试上述 (1) 中得到的可光固化的树脂组合物的水含量为 1020ppm,如下表 1 中所示。

[0128] 此外,将上述 (1) 中得到的可光固化的树脂组合物储存在湿度调节为 60% 的干燥器中。在老化后从容器中取出固定量的该可光固化的树脂组合物,测试水含量,同时,用取出的可光固化的树脂组合物依照下述方法 (ii) 进行光学制备。依照上述方法评价光学制备时该可光固化的树脂组合物的固化性能,同时,通过以上方法测定或评价得到的光学制备物体的吸收性质和该树脂的可固化性。依照上述方法测定以下各种性质的结果。

[0129] (ii) 光学制备

[0130] 通过使用超高速光学成型系统 (“SOLIFORM500B”,由 Teijin SeikiCo., Ltd. 制备)和“半导体激发固态激光器 BL6 型 (semiconductor excitation solid state laser BL6 type)” (输出:1000mW,波长:355nm,由 Spectra Physics 制备),在 80mJ/cm<sup>2</sup> 的辐照能量、0.10mm 的切片节距 (累积厚度) 的条件下,垂直于上述 (i) 中得到的可光固化的树脂组合物的表面进行辐照,进行光学制备,以制备符合 JIS K-7113 的哑铃状试件和符合 JIS K-7171 的棒状试件,并依照上述方法测试其物理性质。得到的结果示于下表 1 中。

[0131] 对比例 1

[0132] (1) 通过将 2 份 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷羧酸酯、58 份氢化双酚 A 二缩水甘油醚、20 份 3-羟基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、4 份六氟锑酸三芳基铈作为阳离子聚合引发剂 (“UVI-6974”,由 TheDow Chemical Company 制备)、10 份多丙烯酸二季戊四醇酯 (“NK EsterA-9530”,由 Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd. 制备)和 3 份 1-羟基环己基苯基酮 (“Iragacure 184”,由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制备)(自由基引发剂)完全混合,制备可光固化的树脂组合物。

[0133] (2) 依照上述方法测定上述 (1) 中得到的可光固化的树脂组合物的水含量为 980ppm,如下表 1 中所示。

[0134] 此外,将上述 (1) 中得到的可光固化的树脂组合物储存在湿度调节于 60% 的干燥器中。在老化后从容器中取出固定量的该可光固化的树脂组合物,测试其水含量,同时,用取出的可光固化的树脂组合物依照与实施例 1 中 (2) 的方法 (ii) 相同的方法,进行光学三维成型。依照上述方法评价光学三维成型时该可光固化的树脂组合物的固化性能,并通过以上方法测试或评价得到的光学模制物体的吸收性质和该树脂的可固化性。得到的结果示于下表 1 中。

[0135]

表 1

	制备后马上	1 天后	4 天后	6 天后	8 天后	12 天后	20 天后
实施例 1	[树脂组合物]	1020	4180	6000	6980	8010	8020
	含水量(ppm)		好	好	好	好	好
	固化性能	好	好	好	好	好	好
	[光学制备物体]	60	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定
	挠曲强度(MPa)		59	58	未测定	60	65
	挠曲弹性模量(MPa)	1715	1650	1680	1740	1800	1800
	抗张强度(MPa)	43	46	43	43	44	44
	抗张弹性模量(Pa)	1590	1670	1620	1640	1650	1650
	抗张伸展率(%)	6.3	6.3	6.3	6.1	6.0	6.0
	表面硬度(Shore D)	82	82	82	82	82	82
对比例 1	热变形温度(°C)	50	49	48.5	49	49	49
	[树脂组合物]	980	7980	10100	12020	14100	16000
	含水量(ppm)						
	固化性能	好	略差	不好	不好	不好	不好
	[光学制备物体]	64	52	43	未测定	32	28
	挠曲强度(MPa)	1800	1400	1230	1060	920	920
	挠曲弹性模量(MPa)	44	38	36	32	27	27
	抗张强度(MPa)	1650	1380	1250	1010	890	890
	抗张伸展率(%)	6.4	8.5	9.8	11.2	15.2	15.2
	表面硬度(Shore D)	82	80	80	79	77	77
热变形温度(°C)	48.5	45	43	40	38	38	

[0136] 如表 1 中的结果可见, 实施例 1 中的可光固化的树脂组合物(用于立体平版印刷术的树脂组合物)的吸水性低, 而且即便在使其放置后仍能长期很好地保持固化性能, 使得甚至在 20 天后通过用光辐照进行光学制备时, 仍可以得到良好的抗张强度和机械特征。

[0137] 相反,对比例 1 中的可光固化的树脂组合物(用于光学三维成型的树脂组合物)的水含量在 4 天后就高达约 8000ppm,使得该树脂组合物对水的吸收速率高,而固化性能在早期就会降低,此外,所得到的三维模制品的机械特征也低。

[0138] 实施例 2

[0139] (1) 通过将 20 份 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、40 份氢化双酚 A 二缩水甘油醚、10 份 3-羟基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、10 份双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、4 份六氟锑酸三芳基铈作为阳离子聚合引发剂(“UVI-6974”,由 The Dow Chemical Company 制备)、10 份多丙烯酸二季戊四醇酯(“NK Ester A-9530”,由 ShinNakamura Chemical Co.,Ltd. 制备)和 3 份 1-羟基环己基苯基酮(“Iragacure 184”,由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制备)(自由基引发剂)完全混合,制备可光固化的树脂组合物。

[0140] (2) 依照上述方法测定上述(1)中得到的可光固化的树脂组合物水含量为 780ppm。

[0141] 此外,将上述(1)中得到的可光固化的树脂组合物储存在湿度调节为 60%的干燥器中 14 天。储存之后,从容器中取出固定量的该可光固化的树脂组合物,测定的水含量为 7500ppm。用储存 14 天后的可光固化的树脂组合物依照与实施例 1 中(2)的(ii)相同的方法进行光学制备。依照上述方法评价光学制备时该可光固化的树脂组合物的固化性能。该固化性能良好。

[0142] 对比例 2

[0143] (1) 通过将 20 份 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、40 份氢化双酚 A 二缩水甘油醚、20 份 3-羟基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、4 份六氟锑酸三芳基铈作为阳离子聚合引发剂(“UVI-6974”,由 TheDow Chemical Company 制备)、10 份多丙烯酸二季戊四醇酯(“NK EsterA-9530”,由 Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd. 制备)和 3 份 1-羟基环己基苯基酮(“Iragacure 184”,由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制备)(自由基引发剂)完全混合,制备可光固化的树脂组合物。

[0144] (2) 依照上述方法测定上述(1)中得到的可光固化的树脂组合物水含量为 820ppm。此外,将上述(1)中得到的可光固化的树脂组合物储存在湿度调节为 60%的干燥器中 14 天。储存之后,从容器中取出固定量的该可光固化的树脂组合物,测定其水含量高达 13500ppm。用储存 14 天后的可光固化的树脂组合物依照与实施例 1 中(2)的(ii)相同的方法进行光学制备。依照上述方法评价光学制备时该可光固化的树脂组合物的固化性能。固化性能低下,仅可以得到弱固化的膜。

[0145] 实施例 3~6

[0146] (1) 通过将 2 份 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷羧酸酯、58 份下表 2 中所示的脂环族二缩水甘油醚化合物、5 份 3-羟基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、15 份双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、3 份六氟锑酸三芳基铈作为阳离子聚合引发剂(“UVI-6974”,由 The DowChemical Company 制备)、15 份多丙烯酸二季戊四醇酯(“NK EsterA-9530”,由 Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd. 制备)和 3 份 1-羟基环己基苯基酮(“Iragacure 184”,由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制备)(自由基引发剂)完全混合,制备各种可光固化的树脂组合物。

[0147] (2) 将上述 (1) 中得到的各种可光固化的树脂组合物储存在湿度调节为 60% 的干燥器中 14 天。储存之后, 从容器中取出固定量的该可光固化的树脂组合物, 测定其水含量。各种树脂组合物的测定结果示于下表 2 中。用储存 14 天后的可光固化的树脂组合物依照与实施例 1 中 (2) 的 (ii) 相同的方法进行光学制备。依照上述方法评价光学制备时各种可光固化的树脂组合物的固化性能。如下表 2 中所示, 每种树脂组合物的固化性能都良好。

[0148]

表 2

	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
脂环族二缩水甘油醚化 合物的种类	氢化双酚 F 二 缩水甘油醚	氢化双酚 Z 二缩 水甘油醚	三环癸烷二羟甲 基二缩水甘油醚	Rika 树 脂 DME-100 <sup>1)</sup>
水含量(ppm) (14 天后)	8210	6870	7200	8200
固化性能 (14 天后)	好	好	好	好

1) RIKARESIN DME-100:

[0149] 实施例 7 ~ 12

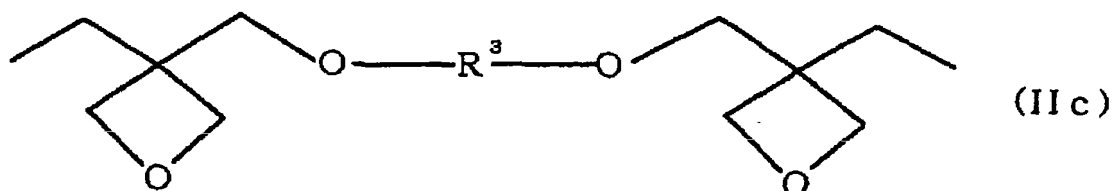
[0150] (1) 通过将 10 份 3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷羧酸酯、50

份氢化双酚 A 二缩水甘油醚、5 份 3-羟基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、15 份表 3 中所示的二氧杂环丁烷化合物、3 份六氟锑酸三芳基铈作为阳离子聚合引发剂 (“UVI-6974”, 由 The Dow Chemical Company 制备)、15 份多丙烯酸二季戊四醇酯 (“NK Ester A-9530”, 由 ShinNakamura Chemical Co., Ltd. 制备) 和 3 份 1-羟基环己基苯基酮 (“Iragacure 184”, 由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制备) (自由基引发剂) 完全混合, 制备各种可光固化的树脂组合物。

[0151] (2) 将上述 (1) 中得到的各种可光固化的树脂组合物储存在湿度调节为 60% 的干燥器中 14 天。储存之后, 从容器中取出固定量的该可光固化的树脂组合物, 测定水含量。各种树脂组合物的测定结果示于下表 3 中。用储存 14 天后的可光固化的树脂组合物依照与实施例 1 中 (2) 的 (ii) 相同的方法进行光学制备。依照上述方法评价光学制备时该可光固化的树脂组合物的固化性能。如下表 3 中所示, 每种树脂组合物的固化性能都良好。

[0152] 实施例 7 ~ 12 中所用的二氧杂环丁烷化合物 (IIc<sub>1</sub>) ~ (IIc<sub>6</sub>) 是由下式 (IIc) 所示的二氧杂环丁烷化合物:

[0153]



[0154] (IIc<sub>1</sub>) 是一种二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示新亚戊基;

[0155] (IIc<sub>2</sub>) 是一种二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示正五亚甲基;

[0156] (IIc<sub>3</sub>) 是一种二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示正六亚甲基;

[0157] (IIc<sub>4</sub>) 是一种二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示 1,4-亚二甲苯基;

[0158] (IIc<sub>5</sub>) 是一种二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示环己烷-1,4-二亚甲基;

[0159] (IIc<sub>6</sub>) 是一种二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示氢化双酚-4,4'-二亚甲基。

[0160]

表 3

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
二氧杂环丁烷化合物的种类 (IIc) <sup>1)</sup>	(IIc <sub>1</sub> )	(IIc <sub>2</sub> )	(IIc <sub>3</sub> )	(IIc <sub>4</sub> )	(IIc <sub>5</sub> )	(IIc <sub>6</sub> )
水含量(ppm) (14 天后)	6300	6100	5900	4800	5300	3950
固化性能 (14 天后)	好	好	好	好	好	好

1) 二氧杂环丁烷化合物的种类 (IIc) :

- (IIc<sub>1</sub>) 是由式 (IIc) 所示的二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示新亚戊基;  
 (IIc<sub>2</sub>) 是由式 (IIc) 所示的二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示正五亚甲基;  
 (IIc<sub>3</sub>) 是由式 (IIc) 所示的二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示正六亚甲基;  
 (IIc<sub>4</sub>) 是由式 (IIc) 所示的二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示 1,4-亚二甲苯基;  
 (IIc<sub>5</sub>) 是由式 (IIc) 所示的二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示环己烷-1,4-二亚甲基;  
 (IIc<sub>6</sub>) 是由式 (IIc) 所示的二氧杂环丁烷化合物, 其中 R<sup>3</sup> 表示氢化双酚-4,4'-二亚甲基。

[0161] 工业实用性

[0162] 本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物即便当该组合物在未固化状态下长

时间储存时,对水和湿气的吸收性也低,其能够长期保持高固化敏感性(对光化辐射的敏感性),并且当通过用光化辐射辐照制备时,其能够在较短的成型时间内顺利而高生产率地光学制备三维物体,该三维物体具有出色的制备精确性、尺寸精确性、耐水性、耐湿性和机械性能。因此,使用本发明的用于立体平版印刷术的树脂组合物,可以用高制备速度、高尺寸准确性并且顺利地得到用于加工精密部件、电气和电子组件、家具、建筑结构、汽车部件、各种容器、铸模、金属模和母模的模型或模具;用于设计复杂热介质回路的部件、用于分析和规划具有复杂结构的热介质的行为的部件;和其它各种具有复杂形状和结构的三维模制物体。