

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3913350号
(P3913350)

(45) 発行日 平成19年5月9日(2007.5.9)

(24) 登録日 平成19年2月9日(2007.2.9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 59/18 (2006.01)

C O 8 G 59/18

C O 8 G 65/18 (2006.01)

C O 8 G 65/18

B 2 9 C 67/00 (2006.01)

B 2 9 C 67/00

G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/038 5 O 3

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-18066
 (22) 出願日 平成10年1月13日(1998.1.13)
 (65) 公開番号 特開平11-199647
 (43) 公開日 平成11年7月27日(1999.7.27)
 審査請求日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(73) 特許権者 503405689
 ナブテスコ株式会社
 東京都港区海岸一丁目9番18号
 (74) 代理人 100093377
 弁理士 辻 良子
 (74) 代理人 100108235
 弁理士 辻 邦夫
 (72) 発明者 萩原 恒夫
 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
 K S P, D 棟 4 F 帝人製機株式会社内
 (72) 発明者 田村 順一
 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
 K S P, D 棟 4 F 帝人製機株式会社内

審査官 中島 庸子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学的造形用樹脂組成物

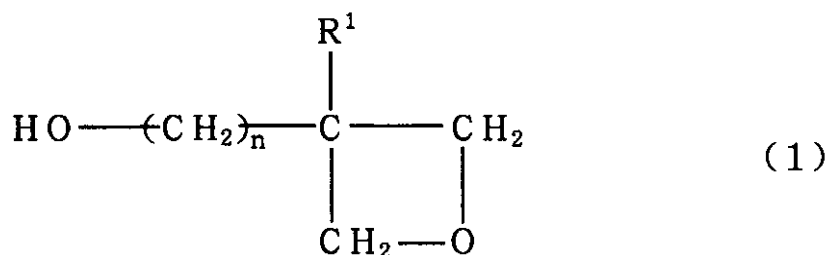
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤およびオキセタンモノアルコール化合物を含有する光学的造形用樹脂組成物であって；

(a) 前記オキセタンモノアルコール化合物が、下記の一般式(1)；

【化1】



(式中、R¹はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、nは1～6の整数を示す。)

で表されるオキセタンモノアルコール化合物の少なくとも1種からなると共に、当該オキセタンモノアルコール化合物の含有割合が、カチオン重合性有機化合物の重量に基づいて1～20重量%であり；

(b) 前記カチオン重合性有機化合物としてエポキシ化合物を含有し、且つ当該エポキシ化合物が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキシ化合物をエポキシ化合物の全重量に基づいて30重量%以上の割合で含有するエポキシ化合物である；ことを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項2】

ラジカル重合性有機化合物として、(メタ)アクリレート系化合物の少なくとも1種を含む請求項1に記載の光学的造形用樹脂組成物。

【請求項3】

カチオン重合性有機化合物として、水素添加ビスフェノールAジグリシジールエーテルを含む請求項1または2に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項4】

ラジカル重合性有機化合物として、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートを含む請求項1～3のいずれか1項に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項5】

1分子中にオキセタン基を2個以上有するオキセタン化合物を、上記オキセタンモノアルコール化合物の重量に基づいて、50～200重量%の割合で更に含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の光学的造形用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性エネルギー線による硬化感度が高く、短縮された造形時間で、造形精度、寸法精度、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れる光学的立体造形物を円滑に生産性良く製造することのできる光学的造形用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、三次元CADに入力されたデータに基づいて液状の光硬化性樹脂組成物を立体的に光学造形する方法が、金型などを作製することなく目的とする立体造形物を良好な寸法精度で製造し得ることから、広く採用されるようになっており、特開昭56-144478号公報において光硬化性樹脂に必要な量の光エネルギーを供給することによって立体造形物を得る方法が開示され、更に特開昭60-247515号公報により基本的実用方法が提案された。その後、同様の技術または改良された技術が、特開昭62-35966号公報、特開平1-204915号公報、特開平2-113925号公報、特開平2-145616号公報、特開平2-153722号公報、特開平3-15520号公報、特開平3-21432号公報、特開平3-41126号公報等

【0003】

光学的立体造形法の代表的な例としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂の液面に所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定厚みを硬化させ、ついで該硬化層の上に1層分の液状樹脂を供給し、同様に紫外線レーザーで前記と同様に照射硬化させ、連続した硬化層を得る積層操作を繰り返すことによって最終的に立体造形物を得る方法を挙げることができる。この光学的立体造形方法は、形状のかなり複雑な造形物をも容易に且つ比較的短時間に得ることが出来るため、最近特に注目を集めている。

【0004】

光学的造形に用いる樹脂または樹脂組成物に対しては、活性エネルギー線による硬化感度が高いこと、造形物の解像度が良く造形精度に優れていること、硬化時の体積収縮率が小さいこと、硬化物の力学的特性が優れていること、自己接着性が良いこと、酸素雰囲気下での硬化特性が良いこと、低粘度であること、耐水性や耐湿性に優れており、経時的に水分や湿分の吸収が少なく寸法安定性に優れていることなどの種々の特性が要求される。光学的造形用の樹脂組成物としては、従来、アクリレート系光硬化性樹脂組成物、ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂組成物、エポキシ系光硬化性樹脂組成物、エポキシアクリレ

10

20

30

40

50

ート系光硬化性樹脂組成物、ビニルエーテル系光硬化性樹脂組成物が提案され用いられてきた。これらの中で、エポキシ系光硬化性樹脂組成物が、それから得られる造形物の寸法精度が良好であることから最近特に注目されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、エポキシ系光硬化性樹脂組成物は光照射により生成するカチオンで反応が進むため、反応速度が遅く、造形に時間がかかりすぎることが指摘されている。そこで、反応速度を上げるために、エポキシ系光硬化性樹脂組成物にエチレングリコール、プロピレングリコールなどの低分子ポリオール化合物を添加することが提案されている。また、反応速度の向上による造形時間の短縮などを目的として、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物にポリエステルポリオール化合物を添加した光学的造形用樹脂組成物が提案されている（特公平 7 - 1 0 3 2 1 8 号公報）。しかし、いずれの場合も、光硬化時の硬化速度が遅いために、光造形に時間がかかり、しかも得られる造形物は十分に硬化しておらず力学的特性が十分ではない。その上、得られる造形物の寸法精度が低く、耐水性および耐湿性の点でも問題を有している。

10

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、活性エネルギー線による硬化感度が高く、短縮された活性エネルギー線照射時間で造形物を生産性良く製造することができ、しかも解像度、造形精度に優れていて、目的どおりの寸法を有する造形物を得ることができ、その上硬化時の体積収縮率が小さくて寸法精度が高く、耐水性および耐湿性に優れていて経時的に水分や湿分の吸収が少なく寸法安定性に優れ、さらに力学的特性に優れる造形物を製造することのできる光学的造形用樹脂組成物を提供することである。

20

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決すべく本発明者らは鋭意検討を重ねてきた。その結果、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤および活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤を用いて光学的造形用樹脂組成物を調製し、さらに前記の光学的造形用樹脂組成物中にカチオン重合性有機化合物として特定のオキセタンモノアルコール化合物を含有させると、それにより得られる光学的造形用樹脂組成物を用いて光学的造形を行ったときに、耐水性および耐湿性に優れ、しかも寸法精度、寸法安定性、力学的特性にも優れる造形物を、高い反応速度および高い造形速度で、短縮された活性エネルギー線の照射時間で、生産性良く製造できることを見出した。

30

さらに、本発明者らは、オキセタンモノアルコール化合物を含有する前記の光学的造形用樹脂組成物に、1分子中に2個以上のオキセタン基を有する化合物を更に含有させると、それを用いて得られる光学的造形物の寸法精度が一層向上することを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【 0 0 0 8 】

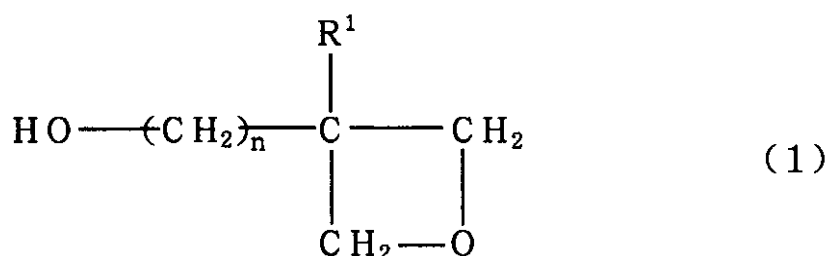
すなわち、本発明は、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤およびオキセタンモノアルコール化合物を含有する光学的造形用樹脂組成物であって；

40

(a) 前記オキセタンモノアルコール化合物が、下記の一般式 (1) ；

【 0 0 0 9 】

【化 2 】



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 n は1～6の整数を示す。)

10

で表されるオキセタンモノアルコール化合物の少なくとも1種からなると共に、当該オキセタンモノアルコール化合物の含有割合が、カチオン重合性有機化合物の重量に基づいて1～20重量%であり；

(b) 前記カチオン重合性有機化合物としてエポキシ化合物を含有し、且つ当該エポキシ化合物が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキシ化合物をエポキシ化合物の全重量に基づいて30重量%以上の割合で含有するエポキシ化合物である；ことを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物である。

さらに、本発明は、前記の光学的造形用樹脂組成物中に、前記オキセタンモノアルコール化合物の重量に基づいて、1分子中にオキセタン基を2個以上有するオキセタン化合物を50～200重量%の割合で更に含有する光学的造形用樹脂組成物である。

20

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明で用いるカチオン重合性有機化合物は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに、重合反応および/または架橋反応を生ずる有機化合物である。

なお、本明細書でいう「活性エネルギー線」とは、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などのような光学的造形用樹脂組成物を硬化させ得るエネルギー線をいう。

【0011】

本発明では、カチオン重合性有機化合物として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキシ化合物と共に、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および/または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、前記した脂環族エポキシ化合物をも含めたエポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができる。本発明では前記したカチオン重合性有機化合物のうちの1種を用いてもまたは2種以上を用いてもよい。

30

【0012】

カチオン重合性有機化合物の具体例としては、

(1) 脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、芳香族エポキシ樹脂などのエポキシ化合物；

40

(2) トリメチレンオキシド、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジクロロメチルオキセタン、3-メチル、3-フェノキシメチルオキセタン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼンなどのオキセタン化合物、テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキサラン化合物、トリオキサン、1,3-ジオキサラン、1,3,6-トリオキサンシクロオクタンのような環状エーテルまたは環状アセタール化合物；

(3) -プロピオラクトン、-カプロラクトン等の環状ラクトン化合物；

(4) エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等のチラン化合物；

(5) 1,3-プロピンスルフィド、3,3-ジメチルチエタンのようなチエタン化合物

50

；
 (6) エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3,4-ジヒドロピラン-2-メチル(3,4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；
 (7) エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物；
 ；
 (8) ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物；
 がなどを挙げることができる。

【0013】

本発明では、カチオン重合性有機化合物として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環式ポリエポキシ化合物を含有し且つ該脂環式ポリエポキシ化合物の含有量がエポキシ化合物の全重量に基づいて30重量%以上であるエポキシ化合物、好ましくは50重量%以上であるエポキシ化合物(エポキシ化合物の混合物)を用いる。当該エポキシ化合物を用いることによって、カチオン重合速度、厚膜硬化性、解像度、紫外線透過性などが一層良好になり、しかも光学的造形用樹脂組成物の粘度が低くなって造形が円滑に行われるようになり、さらに得られる光学的造形物の体積収縮率が一層小さくなる。

【0014】

上記した脂環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いはシクロヘキセンまたはシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物などを挙げることができる。より具体的には、脂環族エポキシ樹脂として、例えば、水素添加ビスフェノールA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、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-メタ-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどを挙げることができる。

【0015】

また、上記した脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどを挙げることができる。より具体的には、例えば、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルなどを挙げることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

また、上記した芳香族エポキシ樹脂としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価または多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のモノまたはポリグリシジルエーテルを挙げることができ、具体的には、例えばビスフェノールAやビスフェノールFまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

本発明では、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキシ化合物の外に、上記したエポキシ化合物の1種または2種以上を用いることができる。

10

【 0 0 1 8 】

そして、本発明では、上記したカチオン重合性有機化合物と共にラジカル重合性有機化合物を用いる。本発明で使用するラジカル重合性有機化合物は、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下に紫外線やその他の活性エネルギー線を照射したときに重合および/または架橋する有機化合物である。本発明では、ラジカル重合性有機化合物として、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および/または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、(メタ)アクリレート系化合物、不飽和ポリエステル化合物、アリルウレタン系化合物、ポリチオール化合物などを挙げることができ、前記したラジカル重合性有機化合物の1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、1分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリル基を有する化合物が好ましく用いられ、具体例としては、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

20

【 0 0 1 9 】

上記したエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物および/または脂肪族エポキシ化合物と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物を挙げることができる。前記した(メタ)アクリレート系反応生成物のうちでも、芳香族エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物が好ましく用いられ、具体例としては、ビスフェノールAやビスフェノールSなどのビスフェノール化合物またはそのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリンなどのエポキシ化剤との反応によって得られるグリシジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレート、エポキシノボラック樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリレート系反応生成物などを挙げることができる。

30

【 0 0 2 0 】

また、上記したアルコール類の(メタ)アクリル酸エステルとしては、分子中に少なくとも1個の水酸基をもつ芳香族アルコール、脂肪族アルコール、脂環族アルコールおよび/またはそれらのアルキレンオキサイド付加体と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレートを挙げることができる。より具体的には、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、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、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メ

40

50

タ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、前記したジオール、トリオール、テトラオール、ヘキサオールなどの多価アルコールのアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

そのうちでも、アルコール類の(メタ)アクリレートとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸との反応により得られる1分子中に2個以上の(メタ)アクリル基を有する(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

また、前記した(メタ)アクリレート化合物のうちで、メタクリレート化合物よりも、アクリレート化合物が重合速度の点から好ましく用いられる。

【0021】

また、上記したウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとイソシアネート化合物を反応させて得られる(メタ)アクリレートを挙げることができる。前記水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、脂肪族2価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。また、前記イソシアネート化合物としては、トリ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、イソホロンジイソシアネートなどのような1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0022】

さらに、上記したポリエステル(メタ)アクリレートとしては、水酸基含有ポリエステルと(メタ)アクリル酸との反応により得られるポリエステル(メタ)アクリレートを挙げることができる。

また、上記したポリエーテル(メタ)アクリレートとしては、水酸基含有ポリエーテルとアクリル酸との反応により得られるポリエーテルアクリレートを挙げることができる。

【0023】

また、本発明では、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤(以下単に「カチオン重合開始剤」ということがある)として、活性エネルギー線を照射したときにカチオン重合性有機化合物のカチオン重合を開始させ得る重合開始剤のいずれも使用できる。そのうちでも、カチオン重合開始剤としては、活性エネルギー線を照射したときにルイス酸を放出するオニウム塩が好ましく用いられる。そのようなオニウム塩の例としては、特公昭52-14277号公報に記載されている第VIIa族元素の芳香族スルホニウム塩、特公昭52-14278号公報に記載されているVIa族元素の芳香族オニウム塩、特公昭52-14279号公報に記載されている第Va族元素の芳香族オニウム塩などを挙げることができる。より具体的には、例えば、テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ビス-[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビス-[4-(ジ4'-ヒドロキシエトキシフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビス-[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィドビスジヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムなどを挙げることができる。

本発明では、上記したようなカチオン重合開始剤のうちの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、本発明では芳香族スルホニウム塩がより好ましく用いられる。

また、本発明では、反応速度を向上させる目的で、カチオン重合開始剤と共に必要に応じて光増感剤、例えばベンゾフェノン、ベンゾインアルキルエーテル、チオキサントンなどを用いてもよい。

【0024】

本発明では、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(以下単に「ラジカル重合開始剤」ということがある)として、活性エネルギー線を照射したときにラジカル重合性有機化合物のラジカル重合を開始させ得る重合開始剤のいずれもが使用でき、例えば、ベンジ

10

20

30

40

50

ルまたはそのジアルキルアセタール系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾインまたはそのアルキルエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などを挙げることができる。

【0025】

具体的には、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジル - - メトキシエチルアセタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどを挙げることができる。

また、アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシメチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、4 - イソプロピル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオフェノン、p - ジメチルアミノアセトフェノン、p - t e r t - ブチルジクロロアセトフェノン、p - t e r t - ブチルトリクロロアセトフェノン、p - アジドベンザルアセトフェノンなどを挙げることができる。

10

そして、ベンゾイン系化合物としては、例えば、ベンゾイン、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、ベンゾインノルマルブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどを挙げることができる。

また、ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4, 4 - ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4 - ジクロロベンゾフェノンなどを挙げることができる。

そして、チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントンなどを挙げることができる。

20

本発明では、1種または2種以上のラジカル重合開始剤を所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0026】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、上記したカチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、カチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤と共に、上記の一般式(1)で表されるオキセタンモノアルコール化合物を含有してことが必要である。

光学的造形用樹脂組成物が当該オキセタンモノアルコール化合物を含有していることによって、耐水性、耐湿性に優れ且つ力学的特性に優れる寸法精度の高い造形物を、高い反応速度および造形速度で、良好な造形精度で、生産性良く製造することができる。

30

【0027】

オキセタンモノアルコール化合物としては、上記の一般式(1)で表される1分子中にオキセタン基を1個以上有し且つアルコール性水酸基を1個有する化合物であればいずれも使用可能である。

【0029】

上記の一般式(1)において、 R^1 の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなど炭素数1~10のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、メチルフェニル、ナフチルなどのアリール基、ベンジル、- フェニルエチル基などのアラルキル基を挙げることができる。そのうちでも、 R^1 は、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの低級アルキル基であることが好ましい。

40

また、上記の一般式(1)において、nは1~6の整数であり、1~4の整数であることが好ましい。

【0030】

上記の一般式(1)で表されるオキセタンモノアルコール化合物の具体例としては、3 - ヒドロキシメチル - 3 - メチルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - エチルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - プロピルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - ノルマルブチルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - フェニルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - ベンジルオキセタン、3 - ヒドロキシエチル - 3 - メチルオキセタン、3

50

- ヒドロキシエチル - 3 - エチルオキシタン、3 - ヒドロキシエチル - 3 - プロピルオキシタン、3 - ヒドロキシエチル - 3 - フェニルオキシタン、3 - ヒドロキシプロピル - 3 - メチルオキシタン、3 - ヒドロキシプロピル - 3 - エチルオキシタン、3 - ヒドロキシプロピル - 3 - プロピルオキシタン、3 - ヒドロキシプロピル - 3 - フェニルオキシタン、3 - ヒドロキシブチル - 3 - メチルオキシタンなどを挙げることができる。本発明では、オキシタンモノアルコール化合物のうちの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、入手の容易性などの点から、オキシタンモノアルコール化合物として、3 - ヒドロキシメチル - 3 - メチルオキシタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - エチルオキシタンが好ましく用いられる。

【0031】

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、組成物の粘度、反応速度、造形速度、得られる造形物の寸法精度、力学的特性などの点から、上記したカチオン重合性有機化合物とラジカル重合性有機化合物を、カチオン重合性有機化合物：ラジカル重合性有機化合物の重量比で、90：10～30：70の割合で含有していることが好ましく、80：20～40：60の割合で含有していることがより好ましい。

【0032】

また、本発明の光学的造形用樹脂組成物は、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の合計重量に対して、カチオン重合開始剤を1～10重量%およびラジカル重合開始剤を0.5～10重量%の割合で含有していることが好ましく、カチオン重合開始剤を2～6重量%およびラジカル重合開始剤を1～5重量%の割合で含有しているこ

【0033】

そして、本発明の光学的造形用樹脂組成物は、上記の一般式(1)で表されるオキシタンモノアルコール化合物を、カチオン重合性有機化合物の重量に基づいて、1～20重量%の範囲で含有しており、2～20重量%の範囲で含有していることが好ましい。オキシタンモノアルコール化合物の含有量が少なすぎると、光学的造形用樹脂組成物の反応が遅くなり且つ硬化が不十分になって、造形に時間を要したり、硬化不足による造形物の力学的特性の低下、寸法精度の低下などが生じ易くなる。一方、オキシタンモノアルコール化合物の含有量が多すぎると、反応が進み過ぎて分子量の低下を招くために、得られる造形物の機械的物性が低下し、しかも耐水性、耐湿性、耐熱性などが低下し易い。

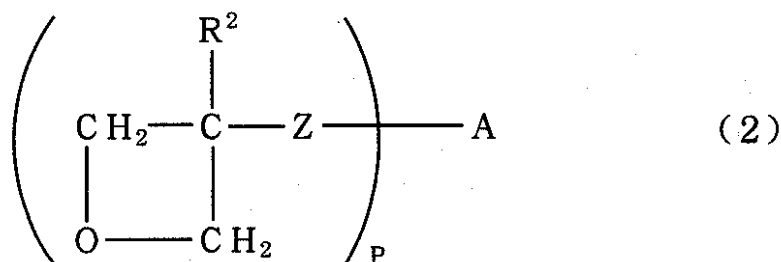
【0034】

また、本発明の光学的造形用樹脂組成物は、上記した成分と共に、必要に応じて、1分子中にオキシタン基を2個以上有し且つアルコール性水酸基を持たないオキシタン化合物(以下これを「ポリオキシタン化合物」ということがある)を含有していてもよい。本発明の光学的造形用樹脂組成物中にポリオキシタン化合物を含有させると、得られる造形物の寸法精度が一層高いものとなる。光学的造形用樹脂組成物にポリオキシタン化合物を含有させる場合は、その含有量は、上記オキシタンモノアルコール化合物の重量に基づいて、50～200重量%の範囲であることが望ましい。

ポリオキシタン化合物としては、例えば、下記の一般式(2)；

【0035】

【化3】



10

20

30

40

50

(式中、 R^2 は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 Z は酸素原子または硫黄原子を示し、 p は2以上の整数を示し、 A は2価以上の有機基を示す。)

で表される化合物を挙げることができる。

【0036】

上記の一般式(2)において、 R^2 の例としては、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなど炭素数1~10のアルキル基、1個または2個以上のフッ素で置換されたフルオロメチル、フルオロエチル、フルオロプロピル、フルオロブチル、フルオロペンチル、フルオロヘキシルなどの炭素数1~6のフルオロアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、メチルフェニル、ナフチルなどのアリール基、ベンジル、 α -フェニルエチルなどのアラルキル基、フリル基を挙げることができる。そのうちでも、 R^2 は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの低級アルキル基であることが好ましい。また、 p は2~4の整数であることが好ましい。

そして、 A の価数は p の数と同じであり、例えば、炭素数1~12のアルキレン基、フェニレン基、ビスフェノール残基のような2価のアリーレン基、ジオルガノポリシロキシ基、3価または4価の炭化水素基などを挙げることができる。1分子中に2個以上のオキセタン基をもつ化合物の好適な例としては、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタンなどを挙げることができる。

【0037】

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、オキセタンモノアルコール化合物以外のモノオキセタン化合物、顔料や染料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、充填剤(シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等)、改質用樹脂などの1種または2種以上を適量含有していてもよい。

【0038】

本発明の光学的造形用樹脂組成物を用いて光学的に立体造形を行うに当たっては、従来既知の光学的立体造形方法および装置のいずれもが使用できる。好ましく採用され得る光学的立体造形法の代表例としては、液状をなす本発明の光学的造形用樹脂組成物に所望のパターンを有する硬化層が得られるように活性エネルギー線を選択的に照射して硬化層を形成し、次いでこの硬化層に未硬化の液状光学的造形用樹脂組成物を供給し、同様に活性エネルギー光線を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層操作を繰り返すことによって最終的に目的とする立体的造形物を得る方法を挙げることができる。

その際の活性エネルギー線としては、上述のように、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などを挙げることができる。そのうちでも、300~400nmの波長を有する紫外線が経済的な観点から好ましく用いられ、その際の光源としては、紫外線レーザー(例えばArレーザー、He-Cdレーザーなど)、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯などを使用することができる。そのうちでも、レーザー光源が、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮でき、しかも集光性に優れていて高い造形精度を得ることができる点から、好ましく採用される。

【0039】

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、光学的立体造形分野に幅広く用いることができ、何ら限定されるものではないが、代表的な応用分野としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル、部品の機能性をチェックするためのモデル、鋳型を制作するための樹脂型、金型を制作するためのベースモデル、試作金型用の直接型などを挙げることができる。特に、本発明の光学的造形用樹脂組成物は、精密な部品のモデルの作成に威力を発揮することができる。より具体的には、例えば、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物などのモデル、母型、加工用などの用途に有効に用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

【実施例】

以下に実施例によって本発明について具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって制約されるものではない。例中「部」は重量部を意味する。

【 0 0 4 1 】

《実施例 1》

(1) 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 1 2 0 部、 1 , 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル 3 0 部、ビス - (4 - (ジフェニルスルホニオ) フェニル) スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート 4 . 5 部、ジシクロペンタニルジアクリレート 4 0 部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 6 0 部、 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン 3 部、 3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン 1 0 部およびベンゾトリアゾール系硬化深度調節剤 0 . 1 部を十分に混合して、光学的造形用樹脂組成物を調製し、これを遮光したタンクに収容した。

10

【 0 0 4 2 】

(2) 上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム (帝人製機株式会社製「 S O L I F O R M 5 0 0 B 」) を使用して、水冷 A r レーザー光 (出力 5 0 0 m W ; 波長 3 3 3 、 3 5 1 、 3 6 4 n m) を表面に対して垂直に照射して、照射エネルギー $2 0 \sim 3 0 \text{ m J } / \text{ c m}^2$ の条件下に、スライスピッチ (積層厚み) 0 . 0 5 m m 、 1 層当たりの平均造形時間 2 分で光学的立体造形を行って、 J I S K 7 1 1 3 に準拠したダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、得られた試験片における硬化状態を手で触れて調べたところ十分に堅く硬化しており、両手で引っ張っても破損が生じず機械的強度に優れたものであった。

20

【 0 0 4 3 】

(3) 硬化感度 (重合速度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用い、上記 (2) で使用した超高速光造形システムを使用して、照射エネルギーを変化させて、 1 層当たりの平均造形時間 2 分で光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー (臨界硬化エネルギー E_c) は $1 5 \text{ m J } / \text{ c m}^2$ であり、低い照射エネルギーで堅く硬化した、力学的特性に優れる造形物が得られた。

30

【 0 0 4 4 】

(4) 造形精度 (寸法精度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用い、上記 (2) で使用したのと同じ行高速光造形システムおよび造形条件を採用して、ペンシルベニアパーツ (1 辺が 2 0 0 m m の立方体) を作製したところ、得られた造形物の寸法精度は $\pm 0 . 0 5 \text{ m m}$ であり、造形精度 (寸法精度) に極めて優れていた。

(5) 上記 (4) で得られたペンシルベニアパーツを、温度 2 5 、湿度 8 0 % の調湿調湿室内に 1 週間放置して、前記室に入れる前と 1 週間放置後の重量差から吸湿率を求めたところ、吸湿率が 0 . 6 重量 % 、 1 週間放置後の寸法増加が各辺 0 . 0 5 m m であって、吸湿率が極めて低く、耐湿性および耐水性に優れていた。

40

【 0 0 4 5 】

《比較例 1》

(1) 3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン 1 0 部の代わりにポリエステルポリオール (ユニオンカーバイド社製「 T O N E 0 3 0 1 」) 1 0 部を用いた以外は、実施例 1 の (1) と同様にして光学的造形用樹脂組成物を調製して、遮光性のタンクに収容した。

(2) 上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (2) と同様にしてダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片は柔らかくて十分に硬化しておらず、両手で引っ張ったときに破損した。

(3) 硬化感度 (重合速度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂

50

組成物を用いて、実施例 1 の (3) と同様にして光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー (臨界硬化エネルギー E_c) は $28 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ と高く、しかもそれにより得られる硬化物は柔らかく、堅さに欠けていた。

【 0 0 4 6 】

(4) 造形精度 (寸法精度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (4) と同様にしてペンシルベニアパーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は $\pm 0.25 \text{ mm}$ であって、造形精度 (寸法精度) が実施例 1 に大幅に低いものであった。

(5) 上記 (4) で得られたペンシルベニアパーツを、温度 25°C 、湿度 80% の調湿調湿室内に 1 週間放置して、前記室に入れる前と 1 週間放置後の重量差から吸湿率を求めたところ、吸湿率が 1.4 重量 %、1 週間放置後の寸法増加は各辺が 0.5 mm であり、実施例 1 で得られた造形物に比べて吸湿率が高く、耐湿性、耐水性に劣っていた。

【 0 0 4 7 】

《 実施例 2 》

(1) 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 105 部、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル 45 部、ビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ) フェニル] スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート 5 部、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジアクリレート 50 部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 50 部、ジシクロペンタニルジアクリレート 50 部、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン 5 部、3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン 25 部およびベンゾトリアゾール系硬化深度調節剤 0.2 部を十分に混合して光学的造形用樹脂組成物を調製し、これを遮光性のタンクに収容した。

【 0 0 4 8 】

(2) 上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (2) と同様にしてダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、得られた試験片における硬化状態を手で調べたところ、十分に堅く硬化しており、両手で引っ張っても破損が生じず、機械的強度に優れたものであった。

(3) 硬化感度 (重合速度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (3) と同様にして光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー (臨界硬化エネルギー E_c) は $12 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、低い照射エネルギーで堅く硬化した、力学的特性に優れる造形物が得られた。

(4) 造形精度 (寸法精度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (4) と同様にしてペンシルベニアパーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は $\pm 0.06 \text{ mm}$ であり、造形精度 (寸法精度) に極めて優れていた。

【 0 0 4 9 】

《 実施例 3 》

(1) ビスフェノール A ジグリシジルエーテル 10 部、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 50 部、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 2 部、ビスフェノール A エポキシアクリレート 15 部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 25 部、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン 2 部、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン 5 部およびベンゾトリアゾール系硬化深度調節剤 0.05 部を十分に混合して光学的造形用樹脂組成物を調製し、これを遮光性のタンクに収容した。

【 0 0 5 0 】

(2) 上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (2) と同様にしてダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、得られた試験片における硬化状態を手で調べたところ、十分に堅く硬化しており、両手で引っ張っても破損が生じず

10

20

30

40

50

、機械的強度に優れたものであった。

(3) 硬化感度(重合速度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして光造形を行ったところ、堅く硬化した造形物が得られる最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギー E_c)は $17\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、低い照射エネルギーで堅く硬化した、力学的特性に優れる造形物が得られた。

(4) 造形精度(寸法精度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(4)と同様にしてペンシルベニアパーツ(1辺が 200 mm の立方体)を作製したところ、得られた造形物の寸法精度は $\pm 0.04\text{ mm}$ であり、造形精度(寸法精度)に極めて優れていた。

【0051】

《実施例4》

(1) 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150部、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート90部、ジシクロペンタニルジアクリレート30部、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート30部、ビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート4.5部、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン6部、3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン25部およびベンゾトリアゾール系硬化深度調節剤1.5部を十分に混合して光学的造形用樹脂組成物を調製し、これを遮光性のタンクに収容した。

【0052】

(2) 上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)と同様にしてダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、得られた試験片における硬化状態を手で調べたところ、十分に堅く硬化しており、両手で引っ張っても破損が生じず、機械的強度に優れたものであった。

(3) 硬化感度(重合速度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギー E_c)は $19\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、低い照射エネルギーで堅く硬化した、力学的特性に優れる造形物が得られた。

【0053】

(4) 造形精度(寸法精度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(4)と同様にしてペンシルベニアパーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は $\pm 0.05\text{ mm}$ であり、造形精度(寸法精度)に極めて優れていた。

(5) 上記(4)で得られたペンシルベニアパーツを、温度 25°C 、湿度 80% の調湿調湿室内に1週間放置して、前記室に入れる前と1週間放置後の重量差から吸湿率を求めたところ、吸湿率が 0.35% 、1週間放置後の寸法増加が各辺 0.05 mm であり、吸湿率が低く、耐湿性、耐水性に優れていた。

【0054】

《比較例2》

(1) 3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン25部の代わりにエチレングリコール25部を用いた以外は、実施例4の(1)と同様にして光学的造形用樹脂組成物を調製して、遮光性のタンクに収容した。

(2) 上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)と同様にしてダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片は柔らかくて十分に硬化しておらず、両手で引っ張ったときに破損した。

(3) 硬化感度(重合速度)を調べるために、上記(1)で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギー E_c)は $28\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、それにより得られる硬化物は柔らかかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

(4) 造形精度 (寸法精度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (4) と同様にしてペンシルベニアパーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は ± 0.20 mm であり、造形精度 (寸法精度) の低いものであった。

(5) 上記 (4) で得られたペンシルベニアパーツを、温度 25 、湿度 80 % の調湿調湿室内に 1 週間放置して、前記室に入れる前と 1 週間放置後の重量差から吸湿率を求めたところ、吸湿率が 1.0 重量 %、1 週間放置後の寸法増加が各辺 1 mm であり、吸湿率が高く、耐湿性、耐水性に劣っていた。

【 0 0 5 6 】

《 実施例 5 》

(1) 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 125 部、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジアクリレート 90 部、ジシクロペンタニルジアクリレート 30 部、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート 30 部、ビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ) フェニル] スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート 4.5 部、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン 6 部、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン 25 部、1, 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ペンゼン 25 部およびペンゾトリアゾール系硬化深度調節剤 1.5 部を十分に混合して光学的造形用樹脂組成物を調製し、これを遮光性のタンクに収容した。

【 0 0 5 7 】

(2) 上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (2) と同様にしてダンベル状試験片を作製した。これにより得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、得られた試験片における硬化状態を手で調べたところ、十分に堅く硬化しており、両手で引っ張っても破損が生じず、機械的強度に優れたものであった。

(3) 硬化感度 (重合速度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (3) と同様にして光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー (臨界硬化エネルギー E_c) は $15 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、低い照射エネルギーで堅く硬化した、力学的特性に優れた造形物が得られた。

【 0 0 5 8 】

(4) 造形精度 (寸法精度) を調べるために、上記 (1) で得られた光学的造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (4) と同様にしてペンシルベニアパーツを作製したところ、得られた造形物の寸法精度は ± 0.04 mm であり、造形精度 (寸法精度) に極めて優れていた。

(5) 上記 (4) で得られたペンシルベニアパーツを、温度 25 、湿度 80 % の調湿調湿室内に 1 週間放置して、前記室に入れる前と 1 週間放置後の重量差から吸湿率を求めたところ、吸湿率が 0.45 重量 %、1 週間放置後の寸法増加が各辺 0.06 mm であり、吸湿率が低く、耐湿性、耐水性に優れていた。

【 0 0 5 9 】

【 発明の効果 】

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、活性エネルギー線による硬化感度が高く、短縮された活性エネルギー線照射時間で造形物を生産性良く製造することができる。

さらに、本発明の光学的造形用樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行う場合は、解像度、造形精度に優れ、目的どおりの寸法を有する高品質の造形物を円滑に得ることができる。

そして、本発明の光学的造形用樹脂組成物は、硬化時の体積収縮率が小さいので、寸法精度に優れた造形物を得ることができる。

さらに、本発明の光学的造形用樹脂組成物を用いて得られる造形物は、耐水性および耐湿性に優れていて経時的に水分や湿分の吸収が少なく、寸法安定性に優れており、しかも力

10

20

30

40

50

学的特性にも優れている。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 5 8 3 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 59/00- 59/72

C08G 65/18

C08L 63/00- 63/10

C08K 3/00- 13/08