



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115989146 A

(43) 申请公布日 2023.04.18

(21) 申请号 202080017579.6

(22) 申请日 2020.03.26

(30) 优先权数据

2019-062349 2019.03.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/013668 2020.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/196753 JA 2020.10.01

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 堂本高士 后藤庆次

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

B33Y 10/00 (2006.01)

B33Y 80/00 (2006.01)

B29C 64/124 (2006.01)

B29C 64/314 (2006.01)

B33Y 70/00 (2006.01)

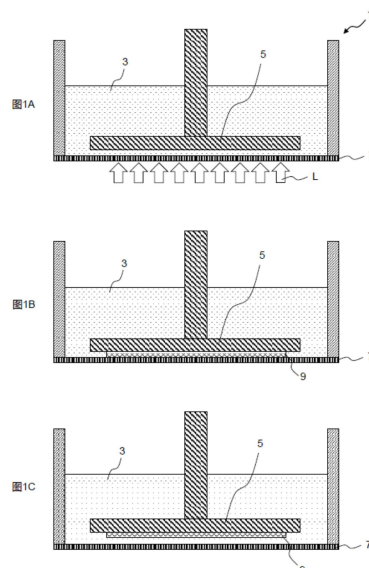
权利要求书1页 说明书16页 附图7页

## (54) 发明名称

光固化性立体造型用组合物、立体造型物以及立体造型物的制造方法

## (57) 摘要

本发明提供可实现快速造型的光固化性立体造型用组合物、使用该组合物的立体造型物和立体造型物的制造方法。根据本发明,提供一种光固化性立体造型用组合物,其含有聚合性有机化合物成分,在25℃、剪切速度0.01秒<sup>-1</sup>的条件下使用旋转流变仪测得的稳流剪切粘度为30000mPa·s以下,对所述光固化性立体造型用组合物以1.3mW/cm<sup>2</sup>的光照射强度进行光照射时,累积光照射时间4秒以下时,光聚合开始后G'为1×10<sup>6</sup>Pa以上,光聚合开始后,在达到凝胶点时及之后的tan δ的最大值为0.5以上,凝胶点是指光聚合开始后第一次达到G'=G''的点,基于在平行板10mmφ、测量间隙0.1mm、频率0.1Hz、应变0.5%以下、25℃的条件下使用旋转流变仪每次测定30秒得到的测定数据算出的剪切储存弹性模量为G',剪切损耗弹性模量为G'',损耗角正切为tan δ。



1. 光固化性立体造型用组合物,其含有聚合性有机化合物成分,  
在25℃、剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 的条件下使用旋转流变仪测得的稳流剪切粘度为 $30000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,  
对所述光固化性立体造型用组合物以 $1.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光照射强度进行光照射时,在累积光照射时间4秒以下时,光聚合开始后 $G'$ 为 $1\times 10^6\text{Pa}$ 以上,  
光聚合开始后,在达到凝胶点时及之后的 $\tan\delta$ 的最大值为0.5以上,  
凝胶点是指在光聚合开始后第一次达到 $G'=G''$ 的点,  
基于在平行板 $10\text{mm}\phi$ 、测量间隙 $0.1\text{mm}$ 、频率 $0.1\text{Hz}$ 、应变 $0.5\%$ 以下、 $25^\circ\text{C}$ 的条件下采用旋转流变仪每次测定30秒的测定数据算出的剪切储存弹性模量为 $G'$ ,剪切损耗弹性模量为 $G''$ ,损耗角正切为 $\tan\delta$ .
2. 根据权利要求1所述的光固化性立体造型用组合物,其中,  
所述聚合性有机化合物成分含有选自单官能(甲基)丙烯酸酯单体和单官能(甲基)丙烯酸酯系单体中的至少任一种、以及多官能(甲基)丙烯酸酯单体。
3. 根据权利要求2所述的光固化性立体造型用组合物,其中,  
所述聚合性有机化合物成分100质量%中,所述多官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量为6~50质量%。
4. 根据权利要求2或3所述的光固化性立体造型用组合物,其中,  
所述单官能(甲基)丙烯酸酯单体包括具有环状结构的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。
5. 根据权利要求2至4中任一项所述的光固化性立体造型用组合物,其中,  
所述多官能(甲基)丙烯酸酯单体包括具有环状结构的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。
6. 根据权利要求4或5所述的光固化性立体造型用组合物,其中,  
所述环状结构为多环结构或脂环烃基。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的光固化性立体造型用组合物,其包括氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的光固化性立体造型用组合物,其含有光聚合引发剂。
9. 一种立体造型物,其含有权利要求1至8中任一项所述的光固化性立体造型用组合物或其固化物。
10. 一种立体造型物的制造方法,其具备对权利要求1至8中任一项所述的光固化性立体造型用组合物进行光照射的工序。
11. 根据权利要求10所述的立体造型物的制造方法,其中,  
所述光照射是采用面曝光方式的光照射。

## 光固化性立体造型用组合物、立体造型物以及立体造型物的 制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光固化性立体造型用组合物、使用该组合物的立体造型物以及立体造型物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,利用层叠造型来制造立体造型物的技术一直在发展。采用树脂材料的立体造型物是通过对光固化性组合物进行光照射来进行造型的。

[0003] 作为光固化性组合物,考虑所得造型物的特性等研究了各种成分组成,还报道了使用含(甲基)丙烯酸酯的组合物的例子(专利文献1)。

[0004] 【现有技术文献】

[0005] 【专利文献】

[0006] 【专利文献1】日本特开2017-210539号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但是,造型时间长已成为实际使用中要解决的问题,因此需要缩短造型时间。

[0009] 本发明是鉴于上述问题而进行的,提供可快速造型的光固化性立体造型用组合物、使用该组合物的立体造型物和立体造型物的制造方法。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 根据本发明,提供一种光固化性立体造型用组合物,其含有聚合性有机化合物成分,在25℃、剪切速度0.01秒<sup>-1</sup>的条件下使用旋转流变仪测得的稳流剪切粘度为30000mPa·s以下,对所述光固化性立体造型用组合物以1.3mW/cm<sup>2</sup>的光照射强度进行光照射时,累积光照射时间4秒以下时,光聚合开始后G'为1×10<sup>6</sup>Pa以上,光聚合开始后在达到凝胶点时及之后的tanδ的最大值为0.5以上,凝胶点是指光聚合开始后第一次达到G'=G''的点,基于在平行板10mmφ、测量间隙0.1mm、频率0.1Hz、应变0.5%以下、25℃的条件下使用旋转流变仪每次测定30秒得到的测定数据算出的剪切储存弹性模量为G',剪切损耗弹性模量为G'',损耗角正切为tanδ。

[0012] 本发明人等经过深入研究,首次发现了缩短造型时间的快速造型中应满足的组合物特性在于光照射前的组合物的稳流剪切粘度、规定累积光照射时间以内的固化物的剪切储存弹性模量、以及当剪切储存弹性模量与剪切损耗弹性模量满足特定关系时的损耗角正切,从而完成了本发明。

[0013] 以下例示本发明的各种实施方式。以下示出的实施方式可相互组合。

[0014] 优选光固化性立体造型用组合物中,所述聚合性有机化合物成分含有选自单官能(甲基)丙烯酸酯单体和单官能(甲基)丙烯酰胺系单体中的至少任一种、以及多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0015] 优选光固化性立体造型用组合物中,所述聚合性有机化合物成分100质量%中所述多官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量为6~50质量%。

[0016] 优选光固化性立体造型用组合物中,所述单官能(甲基)丙烯酸酯单体包括具有环状结构的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0017] 优选光固化性立体造型用组合物中,所述多官能(甲基)丙烯酸酯单体包括具有环状结构的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0018] 优选光固化性立体造型用组合物中,所述环状结构为多环结构或脂环烃基。

[0019] 优选光固化性立体造型用组合物含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0020] 优选光固化性立体造型用组合物含有光聚合引发剂。

[0021] 另外,根据本发明的另一侧面,提供一种立体造型物,其含有上述光固化性立体造型用组合物或其固化物。

[0022] 另外,根据本发明的另一侧面,提供一种立体造型物的制造方法,其具备对上述光固化性立体造型用组合物进行光照射的工序。

[0023] 优选立体造型物的制造方法中,所述光照射为采用面曝光方式的光照射。

[0024] 根据本发明的另一观点,提供一种立体造型物,其含有上述光固化性立体造型用组合物或其固化物。

[0025] 根据本发明的另一观点,提供一种立体造型物的制造方法,其具备对上述光固化性立体造型用组合物进行光照射的工序。

[0026] 优选所述光照射为采用面曝光方式的光照射。

## 附图说明

[0027] 图1中,图1A~1C是本发明的一个实施方式所涉及的立体造型物的制造方法的示意图。

[0028] 图2是可进行光照射的旋转流变仪中的光照射机构的示意图。

[0029] 图3是说明造型性评价模型M1的形状和尺寸的图。

[0030] 图4中,图4A和图4B是表示造型性评价模型M1的评价基准的例子的图。

[0031] 图5是说明造型性评价模型M2的形状和尺寸的图。

[0032] 图6中,图6A和图6B是表示造型性评价模型M2的评价基准的例子的照片的图。

[0033] 图7是表示各实施例和比较例中的造型性评价模型M1的造型物的照片的图。

[0034] 图8是表示各实施例和比较例中的造型性评价模型M2的造型物的照片的图。

[0035] 图9中,图9A和图9B是说明相对于累积光照射时间的G'和G''的关系中的凝胶点的示意图。

[0036] 图10中,图10A和图10B是表示实施例5中的造型性评价模型M1和M2的造型物的照片的图。

## 具体实施方式

[0037] 以下对本发明的实施方式进行说明。以下所示的实施方式中示出的各特征事项可相互组合。另外,各特征事项可独立构成发明。

[0038] 本说明书中,记号“~”是指“以上”和“以下”,例如“A~B”这样的记载是指A以上且

B以下。

[0039] 1.光固化性立体造型用组合物

[0040] 本发明的一个实施方式所涉及的光固化性立体造型用组合物为含有聚合性有机化合物成分的光固化性立体造型用组合物。

[0041] (稳流剪切粘度)

[0042] 本发明的一个实施方式所涉及的光固化性立体造型用组合物在25℃、剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 的条件下采用旋转流变仪测得的稳流剪切粘度为 $30000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,优选为 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,进一步优选为 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。应予说明,该稳流剪切粘度是指光聚合前的组合物的粘度。另外,该稳流剪切粘度的下限没有特别限定,实际上为 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,更优选为 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。通过使该稳流剪切粘度为上述范围,能够在短时间内进行组合物的填充。

[0043] 这里,填充组合物是指通过对组合物进行光照射形成固化物的层后,填充用于形成下一层的组合物。作为组合物充填的一个例子,对使用图1所示的造型装置1,采用从下方进行光照射的面曝光方式(DLP方式:数字光处理方式)制作造型物的情况进行说明。对组合物3照射光L(图1A),在造型基板5与造型膜7之间形成由组合物3的固化层9构成的第1层(图1B)。其后,从造型膜7剥离固化层9(第n层),向形成的空间流入组合物,为形成下一层(第n+1层)做准备(图1C)。即,图1B至图1C中的组合物向造型膜7与固化层9之间的空间的流入为组合物的填充。换言之,通过使该稳流剪切粘度为上述范围,用组合物填满从造型膜7剥离固化层9而形成的空间所需的时间短。另外,若该稳流剪切粘度过大,则有时组合物不会流入该空间。

[0044] 应予说明,关于“在25℃、剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 的条件下使用旋转流变仪测定得到的稳流剪切粘度”,不仅指实测值,有时也指采用外推(外差)法求得的值(外推值)。为低粘度样品时,剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的实测值出于装置的应力·应变传感器的测定精度上的问题等原因有时无法准确表示其物性。因此,以剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 测定可能得不到准确值时,可基于更快剪切速度下的实测值算出剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的外推值,将该值作为在剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下采用旋转流变仪测定得到的稳流剪切粘度。更具体而言,例如在使用AntonPaar公司制的旋转流变仪MCR302的情况下,当剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度小于 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且为 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上时,测定 $0.1\text{秒}^{-1}$ 、 $1\text{秒}^{-1}$ 、 $10\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度,针对各测定值,以纵轴为稳流剪切粘度,以横轴为剪切速度绘制双对数曲线图,画出近似直线,算出剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的外推值。当剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度小于 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且为 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上时,测定 $1\text{秒}^{-1}$ 、 $10\text{秒}^{-1}$ 、 $100\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度,针对各测定值,以纵轴为稳流剪切粘度,以横轴为剪切速度绘制双对数曲线图,画出近似直线,求出剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的外推值。当剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度小于 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上时,测定 $10\text{秒}^{-1}$ 、 $100\text{秒}^{-1}$ 、 $1000\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度,针对各测定值,以纵轴为稳流剪切粘度,以横轴为剪切速度绘制双对数曲线图,画出近似直线,算出剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的外推值。

[0045] (剪切储存弹性模量)

[0046] 对于本发明的一个实施方式所涉及的光固化性立体造型用组合物,对光固化性立体造型用树脂组合物以 $1.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光照射强度进行光照射时,累积光照射时间4秒以下

时,  $G'$  为  $1 \times 10^6 \text{Pa}$  以上, 优选为  $1.5 \times 10^6 \text{Pa}$  以上, 更优选为  $2 \times 10^6 \text{Pa}$  以上。另外, 有时需要累积光照射时间为 2 秒以上。另外, 从快速造型的观点考虑, 为满足上述与  $G'$  相关的预定值所需要的累积光照射时间优选为 3.5 秒以下, 更优选为 3 秒以下, 进一步优选为 2.5 秒以下。通过使该  $G'$  为上述范围, 即使是短时间的光照射, 造型物也具有维持形状所需的剪切储存弹性模量, 不易产生造型物的不连续性, 因此可实现短时间的造型。应予说明, 照射光的波长优选为 405nm。

[0047] 以下, 基于在平行板  $10\text{mm}\phi$ 、测量间隙  $0.1\text{mm}$ 、频率  $0.1\text{Hz}$ 、应变  $0.5\%$  以下、 $25^\circ\text{C}$  的条件下使用旋转流变仪每次测定 30 秒的测定数据算出的剪切储存弹性模量为  $G'$ , 剪切损耗弹性模量为  $G''$ , 损耗角正切为  $\tan\delta$ 。基于 30 秒的测定数据计算是指根据连续测定 30 秒得到的原始数据进行计算。换言之, 是指将每次 1 测定 30 秒的原始数据读入装置进行测定并计算。

[0048] 关于光照射和测定, 其方法只要遵照上述条件就没有特别限制, 作为一个例子, 可举出交替进行如下照射工序和测定工序的方法。

[0049] 照射工序: 光照射  $X_n$  秒

[0050] 测定工序: 光照射停止后立即使用旋转流变仪开始测定, 1 次测定 30 秒, 进行 2 次 (2 次测定需要 60 秒。即, 从光照射停止直到下一次光照射需要 60 秒)。

[0051]  $X_n$  为任意的正实数 (例如 0.5), 各照射工序中每次可以相同也可以不同。 $X_n$  的合计 ( $X_1 + X_2 + X_3 \dots + X_n$ ) 为累积光照射时间。例如, 将所有  $X_n$  设为 0.5, 照射工序和测定工序的一次循环可以按 60.5 秒进行。对累积光照射时间为 4 秒以下的物性进行评价时, 当然优选  $X_n$  为 4 以下。

[0052] 应予说明, 如上所述在测定工序中进行 2 次测定时, 只要任一测定中剪切储存弹性模量  $G'$  超过预定值, 即可判断为满足条件。剪切储存弹性模量  $G'$  在 2 次测定中多为后者较高。

[0053] (损耗角正切)

[0054] 本发明的一个实施方式所涉及的光固化性立体造型用组合物在光聚合开始后, 在达到凝胶点时及之后的  $\tan\delta$  的最大值为 0.5 以上, 优选为 0.53 以上, 更优选为 0.6 以上, 进一步优选为 0.8 以上。应予说明,  $\tan\delta$  的最大值是指, 对因光照射而开始聚合且在达到凝胶点时及之后处于固化中的 (至少一部分因光照射而聚合的) 组合物进行测定而算出的值。另外, 该  $\tan\delta$  的最大值的上限没有特别限制, 但考虑到造型后的清洗工序和追加固化工序中的应变恢复, 根据情况优选为 10 以下, 更优选为 5 以下, 进一步优选为 2 以下。通过使该  $\tan\delta$  的最大值为上述范围, 不易发生层间剥离, 因此能够实现短时间的造型。

[0055] 本说明书中的“凝胶点”是指光聚合开始后第一次达到  $G' = G''$  的点。在图 9A 中, 交叉点 (其后  $G' > G''$ ) 相当于凝胶点 GP。另外, 光聚合开始后第一次达到  $G' = G''$  后, 再次达到  $G' = G''$  的点不称为凝胶点。如图 9B 所示, 在先达到  $G' = G''$ , 其后成为  $G' > G''$  的状态, 之后又成为  $G' < G''$  的状态, 再次成为  $G' > G''$  的状态的情况下, 存在多个达到  $G' = G''$  的交叉点。即图 9B 中存在第 1 交叉点 P1、第 2 交叉点 P2、和第 3 交叉点 P3, 但仅将第 1 交叉点 P1 称为凝胶点 (GP)。

[0056] 关于  $\tan\delta$ , 适当准用对剪切储存弹性模量  $G'$  测定的说明事项。即, 测定工序中进行 2 次测定时, 只要任一次测定中损耗角正切  $\tan\delta$  超过预定值, 就可判断为满足条件。

[0057] 应予说明, 层间剥离是指至少 1 组层间发生剥离, 即成为非粘合状态。若发生这样

的层间剥离,则无法继续进行造型。例如在采用图1所示的工序进行造型物的制作中,在形成第n层后从造型膜7剥离第n层时,第m层与第m-1层之间发生剥离( $2 \leq m \leq n$ )。

[0058] 上述与稳流剪切粘度、剪切储存弹性模量以及损耗角正切相关的3个条件也可分别有助于快速造型,但通过全部满足3个条件,能够在短时间内以高概率获得所设计的高精度造型物。

[0059] 即,本发明的光固化性立体造型用组合物只要含有聚合性有机化合物成分且满足上述条件就没有制限。以下对一个实施方式中的优选成分进行说明。

[0060] (聚合性有机化合物成分)

[0061] 本发明的一个实施方式所涉及的光固化性立体造型用组合物中,聚合性有机化合物成分优选含有(甲基)丙烯酸系单体。这里,(甲基)丙烯酸系单体是(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酰胺系单体、(甲基)丙烯酸单体的总称,有时也称为(甲基)丙烯酸酯。

[0062] 更优选聚合性有机化合物成分含有选自单官能(甲基)丙烯酸酯单体和单官能(甲基)丙烯酰胺系单体中的至少任一种、以及多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0063] 单官能(甲基)丙烯酸酯单体是指具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物。多官能(甲基)丙烯酸酯单体是指具有2个以上(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0064] 单官能(甲基)丙烯酰胺系单体是指具有1个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0065] 聚合性有机化合物成分含有选自单官能(甲基)丙烯酸酯单体和单官能(甲基)丙烯酰胺系单体中的至少任一种以及多官能(甲基)丙烯酸酯单体时,聚合性有机化合物成分100质量%中单官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量优选为50~94质量%,更优选为55~90质量%,进一步优选为60~85质量%。

[0066] 聚合性有机化合物成分含有选自单官能(甲基)丙烯酸酯单体和单官能(甲基)丙烯酰胺系单体中的至少任一种以及多官能(甲基)丙烯酸酯单体时,聚合性有机化合物成分100质量%中多官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量优选为6~50质量%,更优选为10~45质量%,进一步优选为15~40质量%。多官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量具体而言例如为6、8、10、15、20、25、30、35、40、45、50质量%,也可以是这里所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0067] 通过使聚合性有机化合物成分为上述配合,容易满足上述剪切储存弹性模量和损耗角正切。

[0068] 从另一侧面考虑,对于聚合性有机化合物成分,将单官能(甲基)丙烯酸酯单体和单官能(甲基)丙烯酰胺系单体(以下也将两者统称为“单官能(甲基)丙烯酰胺系单体等”)与多官能(甲基)丙烯酸酯单体等的合计摩尔数(mol)设为100mol%时,将单官能(甲基)丙烯酸酯单体等的摩尔百分数 $M_S$ (mol%)除以单官能(甲基)丙烯酸酯单体等所具有的(甲基)丙烯酰基的数量 $A_S$ (mol)(即1mol)而得到的值与将多官能(甲基)丙烯酸酯单体的摩尔百分数 $M_M$ (mol%)除以多官能(甲基)丙烯酸酯单体所具有的(甲基)丙烯酰基的数量 $A_M$ (mol)(2官能时为2mol)而得到的值的合计值(%)优选为76~97%,更优选为80~96%。该合计值由下述式(1)算出,具体而言例如为76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97%,也可以是这里所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0069]  $M_S(\text{mol}\%) / A_S(\text{mol}) + M_M(\text{mol}\%) / A_M(\text{mol})$  (1)

[0070] 单官能(甲基)丙烯酸酯单体优选包括具有环状结构的单官能(甲基)丙烯酸酯单体,更优选环状结构为多环结构或脂环烃基,进一步优选环状结构为多环结构且为饱和烃基。另外,单官能(甲基)丙烯酸酯单体优选包括至少不具有醚键、芳香环和除了氧以外的杂原子中的任一者的单官能(甲基)丙烯酸酯单体,更优选包括醚键、芳香环和除了氧以外的杂原子均不具有的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0071] 单官能(甲基)丙烯酰胺系单体优选包括具有环状结构的单官能(甲基)丙烯酰胺系单体,更优选环状结构含有氧原子或氮原子等的杂原子。

[0072] 单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸当量优选为160~250,更优选为180~220,进一步优选为200~215。单官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸当量是指将单官能(甲基)丙烯酸酯单体的分子量除以(甲基)丙烯酰基的官能团数而得的值。

[0073] 单官能(甲基)丙烯酰胺系单体的丙烯酸当量优选为100~200,更优选为120~180,进一步优选为130~160。单官能(甲基)丙烯酰胺系单体的丙烯酸当量是指将单官能(甲基)丙烯酰胺系单体的分子量除以(甲基)丙烯酰基的官能团数而得的值。

[0074] 单官能(甲基)丙烯酸酯单体的分子量优选为160~250,更优选为180~220,进一步优选为200~215。

[0075] 单官能(甲基)丙烯酰胺系单体的分子量优选为100~200,更优选为120~180,进一步优选为130~160。

[0076] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯单体的例子,可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(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)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等非环式脂肪族(甲基)丙烯酸酯;

[0077] (甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙基四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等芳香族(甲基)丙烯酸酯;

[0078] (甲基)丙烯酸双环戊烯酯、(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四环十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、金刚烷-1-基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基甲基-2-甲基金刚烷等脂环式(甲基)丙烯酸酯;

[0079] (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4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;

[0080] (甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己酯、氨基甲酸酯单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸等。

[0081] 脂环式(甲基)丙烯酸酯中,优选脂环式(甲基)丙烯酸酯。脂环式(甲基)丙烯酸酯中,优选选自(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸四环十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、金刚烷-1-基(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。

[0082] 其中,优选选自非环式脂肪族(甲基)丙烯酸酯和脂环式(甲基)丙烯酸酯中的1种以上,更优选脂环式(甲基)丙烯酸酯。

[0083] 从获的容易性和玻璃化转变温度等观点考虑,优选异冰片基(甲基)丙烯酸酯。

[0084] 这些可以单独使用也可以将2种以上并用。

[0085] 作为单官能(甲基)丙烯酰胺系单体的例子,可举出(甲基)丙烯酰吗啉、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺等。从获得容易性和玻璃化转变温度等观点考虑,优选(甲基)丙烯酰吗啉或N-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺,特别优选(甲基)丙烯酰吗啉。

[0086] 这些可以单独使用也可以将2种以上并用。

[0087] 应予说明,使用优选的单官能(甲基)丙烯酸酯单体或单官能(甲基)丙烯酰胺系单体时,在不损害本发明效果的范围内,可以含有其它单官能(甲基)丙烯酸酯单体或其它单官能(甲基)丙烯酰胺系单体。例如,以优选的单官能(甲基)丙烯酸酯单体作为主成分,更具体而言,单官能(甲基)丙烯酸酯单体100质量%中,优选的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量优选为50质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选实质上为100质量%。另外,从获得容易性和玻璃化转变温度等观点考虑,单官能(甲基)丙烯酸酯单体优选实质上仅由(甲基)丙烯酸异冰片酯构成。

[0088] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯单体,可举出2官能(甲基)丙烯酸酯单体、3官能(甲基)丙烯酸酯单体、4官能以上的(甲基)丙烯酸酯单体等。

[0089] 多官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸当量优选为80~200,更优选为100~180,进一步优选为120~160。多官能(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸当量是指将多官能(甲基)丙烯酸酯单体的分子量除以(甲基)丙烯酰基的官能团数而得的值。

[0090] 多官能(甲基)丙烯酸酯单体的分子量优选为200~2000,更优选为250~1500,进一步优选为280~1000。

[0091] 作为2官能(甲基)丙烯酸酯单体,可举出:

[0092] 1,3-金刚烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等脂环式二(甲基)丙烯酸酯单体;

[0093] 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯等烷二醇二(甲基)丙烯酸酯单体;新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇改性三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯等具有新戊二醇结构的二(甲基)丙烯酸酯单体;

[0094] 四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等(聚)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯单体;

[0095] 2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷等具有双酚结构的二(甲基)丙烯酸酯单体;

[0096] 硬脂酸改性季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、双甘油E0(环氧乙烷)改性二(甲基)丙烯酸酯等。

[0097] 作为3官能(甲基)丙烯酸酯单体,可举出异氰尿酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸

酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯等。

[0098] 作为4官能以上的(甲基)丙烯酸酯单体,可举出二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四(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)丙烯酸酯等。

[0099] 多官能(甲基)丙烯酸酯单体优选具有环状结构,更优选环状结构具有多环结构或脂环烃基,进一步优选环状结构为多环结构且为饱和烃基。另外,多官能(甲基)丙烯酸酯单体优选至少不具有醚键、芳香环、除了氧以外的杂原子中的任一者,更优选醚键、芳香环、除了氧以外的杂原子均不具有。另外,从其它观点考虑,多官能(甲基)丙烯酸酯单体优选为2官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0100] 其中,优选选自脂环式二(甲基)丙烯酸酯单体、(聚)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯单体、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双甘油E0改性二(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。

[0101] 脂环式二(甲基)丙烯酸酯单体中,优选选自1,3-金刚烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。

[0102] (聚)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯单体中,优选选自四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。

[0103] 此外,其中优选选自1,3-金刚烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双甘油E0改性二(甲基)丙烯酸酯中的1种以上,更优选选自三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双甘油E0改性二(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。

[0104] 此外,从造型速度的观点考虑,优选选自三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双甘油E0改性二(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。

[0105] 这些可以单独使用也可以将2种以上并用。

[0106] 应予说明,使用优选的多官能(甲基)丙烯酸酯单体时,在不损害本发明效果的范围内,还可以含有其它多官能(甲基)丙烯酸酯单体。例如以优选的多官能(甲基)丙烯酸酯单体为主成分,更具体而言,多官能(甲基)丙烯酸酯单体100质量%中,优选的多官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量优选为50质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选实质上为100质量%。另外,从造型速度的观点考虑,多官能(甲基)丙烯酸酯单体优选实质上仅由三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯构成,更优选仅由三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯构成。

[0107] 另外,在不损害本发明效果的范围内,聚合性有机化合物成分还可以含有其它乙烯基化合物、环氧化合物等单体。

[0108] 作为乙烯基化合物,可举出乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺等。

[0109] 另外,聚合性有机化合物成分可以含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物是指分子中具有至少1个以上的氨基甲酸酯键和至少1个以上的(甲基)丙烯酸酯基。通过含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,可得到造型后获得的造型物的韧性改善效果。另外,从快速造型中的固化收缩的观点考虑,也优选添加氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,通过低温区域的应力松弛有助于提高造型物的弯曲强度。

[0110] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,优选为多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。作为多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,优选为2官能以上的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,更优选为2~15官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,进一步优选为2~6官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,最优选为2官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0111] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,优选不含有上述多官能(甲基)丙烯酸酯单体。上述多官能(甲基)丙烯酸酯单体优选不含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0112] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物由含活性羟基的多元醇成分(a)和二异氰酸酯成分(b)以及含活性羟基的(甲基)丙烯酸成分(c)构成。

[0113] 成分(a)例如可举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、环氧乙烷改性双酚、环氧丙烷改性双酚、环氧乙烷与环氧丙烷共聚得到的聚二醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚丁二烯多元醇等。这些可单独使用也可以将2种以上并用。

[0114] 成分(b)例如可举出甲苯二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化的甲苯二异氰酸酯、氢化的苯二甲撑二异氰酸酯、氢化的二苯基甲烷二异氰酸酯。这些可单独使用也可以将2种以上并用。

[0115] 成分(c)例如可举出丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类。这些可单独使用也可以将2种以上并用。

[0116] 这里,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物例如可通过使含活性羟基的多元醇成分(a)、二异氰酸酯成分(b)以及含活性羟基的(甲基)丙烯酸成分(c)反应(例如缩聚反应)来获得。

[0117] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的重均分子量优选为1000~60000,更优选为3000~40000,最优选为5000~10000。重均分子量优选在下述条件下,即使用四氢呋喃作为溶剂,使用GPC系统(东曹公司制SC-8010)等,使用市售的标准聚苯乙烯绘制标准曲线求出。以下示出实验例中使用的测定条件。

[0118] 流速:1.0ml/min

[0119] 设定温度:40℃柱构成:东曹公司制“TSKguardcolumnMP(×L)”6.0mmID×4.0cm1根以及东曹公司制“TSK-GELMULTIPOREHL-M”7.8mmID×30.0cm(理论塔板数16,000)2根,共3根(整体理论塔板数32,000)

[0120] 样品注入量:100μl(试样液浓度1mg/ml)

[0121] 送液压力:39kg/cm<sup>2</sup>

[0122] 检测器:RI检测器

[0123] 聚合性有机化合物成分含有单官能(甲基)丙烯酸胺系单体、多官能(甲基)丙烯酸酯单体以及氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物时,聚合性有机化合物成分100质量%中,单官能(甲基)丙烯酸胺系单体的含量优选为30~70质量%,更优选为40~60质量%,进一步优选为45~65质量%。

[0124] 聚合性有机化合物成分含有单官能(甲基)丙烯酸胺系单体、多官能(甲基)丙烯酸酯单体以及氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物时,聚合性有机化合物成分100质量%中,多官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量优选为20~60质量%,更优选为30~50质量%,进一步优选为35~45质量%。多官能(甲基)丙烯酸酯单体的含量具体而言例如为20、25、30、35、40、45、50、55、60质量%,也可以是这里所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0125] 聚合性有机化合物成分含有单官能(甲基)丙烯酸胺系单体、多官能(甲基)丙烯酸酯单体以及氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物时,聚合性有机化合物成分100质量%中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的含量优选为0.1~30质量%,更优选为1~20质量%,进一步优选为5~15质量%。

[0126] (光聚合引发剂)

[0127] 作为光聚合引发剂,可举出二苯甲酮及其衍生物、偶苯酰及其衍生物、蒽醌及其衍生物、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻丙基醚、苯偶姻异丁基醚、偶苯酰二甲基缩酮等苯偶姻衍生物、二乙氧基苯乙酮、4-叔丁基三氯苯乙酮等苯乙酮衍生物、2-二甲基氨基乙基苯甲酸酯、对二甲基氨基乙基苯甲酸酯、二苯二硫醚、噻吨酮及其衍生物、樟脑醌、7,7-二甲基-2,3-二氧杂双环[2.2.1]庚烷-1-甲酸、7,7-二甲基-2,3-二氧杂双环[2.2.1]庚烷-1-羧基-2-溴乙基酯、7,7-二甲基-2,3-二氧杂双环[2.2.1]庚烷-1-羧基-2-甲基酯、7,7-二甲基-2,3-二氧杂双环[2.2.1]庚烷-1-甲酰氯等樟脑醌衍生物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-偶苯酰-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1等 $\alpha$ -氨基烷基苯酮衍生物、苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰基二乙氧基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二甲氧基苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二乙氧基苯基氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦等酰基氧化膦衍生物、氧基-苯基-乙酸2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙基酯和氧基-苯基-乙酸2-[2-羟基-乙氧基]-乙基酯等。其中,从造型速度的观点考虑,优选酰基氧化膦衍生物,特别优选苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦。

[0128] 光聚合引发剂的含量相对于聚合性有机化合物成分100质量份优选为0.5~10质量份,更优选为1~7质量份。若在该范围内,则可得到充分的固化速度,储存稳定性。

[0129] (其它)

[0130] 本发明的一个实施方式所涉及的光固化性立体造型用组合物只要在满足本发明物性的范围内,除了上述成分以外,根据需要还可以含有固化促进剂、链转移剂、增稠剂、填充剂、增塑剂、着色剂以及防锈剂等已知的物质。

[0131] 作为固化促进剂,例如可举出含氮原子的固化促进剂。其中优选具有烷基的叔胺等,具体而言,可举出二甲基棕榈基胺。固化促进剂的含量相对于聚合性有机化合物成分100质量份优选为0.5~10质量份,更优选为1~7质量份。

[0132] 作为填充剂,例如可举出无机填充剂和有机填充剂。另外,填充剂可使用粒子状和

纤维状填充剂。使用粒子状填充剂时,平均粒径没有特别限制,可以是 $0.001\sim 50\mu\text{m}$ 。另外,可以将平均粒径不同的2种填充剂(例如 $0.5\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ )并用。

[0133] 平均粒径优选由从激光衍射式粒度测定仪(BECKMANCOULTER公司“型号LS-230”)获得的质量或体积粒度分布曲线求出。

[0134] 作为无机填充剂的具体例,例如可举出氧化铝、氢氧化铝、硅藻土、玻璃珠、中空玻璃珠、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁、球状二氧化硅、火山灰球、玻璃纤维、钛酸钾晶须、碳晶须、蓝宝石晶须、氧化铍晶须、碳化硼晶须、碳化硅晶须、氮化硅晶须等。

[0135] 作为有机填充剂的具体例,例如可举出聚异丁烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、(甲基)丙烯酸腈-丁二烯共聚物、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物、乙烯- $\alpha$ -烯烃-多烯共聚物、丁基橡胶、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、氢化丁二烯聚合物、氢化苯乙烯-丁二烯共聚物、氯丁橡胶、(甲基)丙烯酸橡胶、氨基甲酸酯橡胶、(甲基)丙烯酸腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酯树脂、聚乙烯、聚丙烯等聚合物。另外,优选溶解于(甲基)丙烯酸酯等原料。

[0136] 2. 立体造型物的制造方法

[0137] 本发明的一个实施方式所涉及的光固化性立体造型用组合物可适用于通过光照射进行聚合并造型的各种立体造型方法。光固化性立体造型用组合物适用于面曝光方式、特别是从下方进行光照射的面曝光方式。

[0138] 本发明的一个实施方式所涉及的立体造型物的制造方法具备对上述光固化性立体造型用组合物进行光照射的工序。

[0139] 参照图1,对本发明的一个实施方式所涉及的立体造型物的制造方法进行详细说明。包括对造型基板5与造型膜7之间的光固化性立体造型用组合物3的至少一部分进行光照射形成固化层的工序。

[0140] 优选光照射为采用面曝光方式的光照射,更优选所述光照射从下方进行。

[0141] 优选照射光的照射时间为4秒以下,更优选为2~4秒。

[0142] 优选照射光的强度为 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上。

[0143] 优选照射光的波长(峰值波长)为 $365\sim 405\text{nm}$ 。

[0144] 优选该制造方法进一步包括使造型基板5或造型膜7在上下方向上移动的工序。

[0145] 优选在上下方向上移动的距离为 $0.1\sim 10\text{mm}$ 。在上下方向上的移动是为了将造型物从造型膜7剥离以及移动到下一层的光照射位置。在用于剥离的移动中可以以移动到下一层光照射位置所需的移动程度以上的距离使其大幅上升,其后再返回(下降)至下一层的光照射位置,由此进行造型。

[0146] 优选上下方向移动所需的时间为 $0.5\sim 1.5$ 秒。

[0147] 优选该制造方法进一步包括填充光固化性立体造型用组合物3的工序。

[0148] 优选填充所需的时间为 $0.1\sim 1$ 秒。

[0149] 优选包括从造型装置1取出造型物,进行清洗和光照射,使其进一步固化的工序。

[0150] 3. 用途

[0151] 本发明所涉及的光固化性立体造型用组合物可实现快速造型,因此可用于各种三维光造型用途、特别是试验用造型物的制造。作为这样的用途,例如可举出射出成型、吹塑

成型所使用的成型模具的制造。由于是树脂,所以耐久性比金属模具差,但在小批量生产、测试用临时模型的制造中并不要求特别高的耐久性,因此不构成问题。通过使用本发明所涉及的光固化性立体造型用组合物,能够以低廉的价格短时间内制造出这样的模具。即,本发明的光固化性立体造型用组合物一方面是成型用型造型用光固化性组合物。

[0152] 【实施例】

[0153] 以下举出实施例进一步详细说明本发明。另外,这些实施例均为例示,并不限定本发明的内容。

[0154] [实施例1]

[0155] (光固化性立体造型用组合物的制备)

[0156] 将(A)丙烯酸异冰片酯(IBX-A:共荣社化学公司制、分子量:208.30、丙烯酸当量:208.30)90质量份、(B)三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(A-DCP:新中村化学工业公司制、分子量:304.38、丙烯酸当量:152.19)10质量份、(C)苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(I-819:IGMResinsB.V.公司制)4质量份、以及(D)二甲基棕榈基胺(DM6098:花王公司制)3质量份混合,制备组合物(S-1)。

[0157] (各物性的测定)

[0158] <稳流剪切粘度>

[0159] 对光聚合前的组合物(S-1),在25℃、剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 的条件下使用旋转流变仪(MCR302:AntonPaar公司制)测定稳流剪切粘度。

[0160] 将结果示于表1。应予说明,当剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度小于 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且为 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上时,测定 $0.1\text{秒}^{-1}$ 、 $1\text{秒}^{-1}$ 、 $10\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度,针对各测定值,将纵轴作为稳流剪切粘度,将横轴作为剪切速度绘制双对数曲线图,画出近似直线算出剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的外推值。当剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度小于 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且为 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上时,测定 $1\text{秒}^{-1}$ 、 $10\text{秒}^{-1}$ 、 $100\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度,针对各测定值,将纵轴作为稳流剪切粘度,将横轴作为剪切速度绘制双对数曲线图,画出近似直线算出剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的外推值。当剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度小于 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上时,测定 $10\text{秒}^{-1}$ 、 $100\text{秒}^{-1}$ 、 $1000\text{秒}^{-1}$ 下的稳流剪切粘度,针对各测定值,将纵轴作为稳流剪切粘度,将横轴作为剪切速度绘制双对数曲线图,画出近似直线算出剪切速度 $0.01\text{秒}^{-1}$ 下的外推值。

[0161] <剪切储存弹性模量和损耗角正切>

[0162] 对组合物(S-1)照射光照射强度 $1.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 、波长(峰值波长)405nm的光,使用旋转流变仪(MCR302:AntonPaar公司制)对各累积光照射时间下的组合物进行测定。如图2所示,光照射通过如下方式进行:隔着 $45^\circ$ 棱镜15对旋转流变仪玻璃珀耳帖板11上的试样照射从均匀面照射透镜(HLL-Q2:HOYA公司制、光源H-4VH:HOYA公司制)13输出的光L。此时,测定条件为测量间隙为0.1mm的一组平行板 $10\text{mm}\phi$ 、频率0.1Hz、应变0.5%以下、25℃。另外,1次测定为30秒,光照射停止后立即无间隔地连续进行2次。将0.5秒的光照射与2次每次30秒的测定重复进行,其结果是在累积光照射时间4秒时,剪切储存弹性模量 $G'$ 为 $1\times 10^6\text{Pa}$ (1MPa)。另外,光聚合开始后,在达到凝胶点时及之后的损耗角正切 $\tan\delta$ 的最大值为1.44。

[0163] 将这些结果示于表1。

[0164] (评价)

[0165] 使用组合物(S-1),实际进行造型性评价模型的造型,评价其造型性能。使用造型装置(ML-48:武藤工业公司制)在如下条件下进行:层叠厚度为100 $\mu$ m,工作台每1层的上下移动距离为1mm,工作台的每1层的上下移动速度为150mm/min,工作台上下移动后为组合物的流平设置的整平时间为0.5秒。

[0166] <流平性>

[0167] 流平性的评价:在上述造型条件(为流平设置的整平时间:0.5秒)下,观察组合物的流平是否充分进行。即,在上述造型条件下形成第n层并从造型膜7剥离第n层后,观察在光照射之前组合物是否流入第n层与造型膜7之间,形成下一层用的组合物是否被填充,即观察组合物是否平整。评价基准如下。

[0168] ○:流平充分进行

[0169] ×:流平未能充分进行

[0170] <造型不连续性>

[0171] 造型不连续性的评价:按上述造型条件对图3所示的造型性评价模型M1造型并进行评价。每层按表1的各累积时间(与“物性”中的“累积光照射时间”相同)进行光照射,尝试3个造型性评价模型M1的造型,观察能否进行造型。

[0172] 在无法进行造型的情况下,即使每层进行4秒光照射,造型性评价模型M1的1.2mm $\Phi$ 的圆柱部分向四棱柱部分移行后,四边形固化层的四角会发生变形而无法继续造型。评价基准如下。应予说明,将评价为“○”的造型物的例子示于图4A,将评价为“×”的造型物的例子示于图4B。

[0173] ○:3个模型的造型中均未发生导致无法造型的变形,造型完成。

[0174] ×:即使累积光照射时间为4秒,至少1个模型的造型中发生变形而无法进行模型的造型。

[0175] 将各实施例制作的造型性评价模型M1示于图7。使用组合物(S-1)尝试造型的实施例1中,3个模型均得到了所设计的形状的造型物。

[0176] <层间剥离>

[0177] 层间剥离的评价:按上述造型条件对图5所示的造型性评价模型M2造型并进行评价。每层进行4秒光照射,尝试3个造型性评价模型M2的造型,观察能否不发生层间剥离地进行造型。在无法进行造型的情况下,即使每层进行4秒光照射,当从造型膜7进行剥离时,任一固化层间均发生剥离而无法继续造型。评价基准如下。应予说明,将评价为“○”的造型物的例子示于图6A,将评价为“×”的造型物的例子示于图6B。

[0178] ○:3个模型的造型中均为发生层间剥离,造型完成。

[0179] ×:至少1个模型的造型中发生层间剥离而无法进行模型的造型。

[0180] 将各实施例制作的造型性评价模型M2示于图8。使用组合物(S-1)尝试造型的实施例1中,3个模型均得到了所设计的形状的造型物。应予说明,图8中各造型物下方记载的数值为所得各造型物的高度。

[0181] [实施例2~4和比较例1~3]

[0182] 制备表1所示组成的组合物(S-2)~(S-7),与实施例1同样地进行物性测定、制作造型模型并评价。成分(A)~(E)的含量均以“质量份”记载。

[0183] [比较例4~7]

[0184] 使用下述 (S-8) ~ (S-11) 的组合物,与实施例1同样地进行物性测定,制作造型模型并评价。

[0185] S-8:ModelOrtho (NextDent公司制)

[0186] S-9:Tray (NextDent公司制)

[0187] S-10:SG (NextDent公司制)

[0188] S-11:GingivaMask (NextDent公司制)

[0189] 应予说明,实施例4和比较例3中使用的FB5D为平均粒径 $5\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅 (FB-5D、DENKA公司制)、SFP30M为平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅 (SFP-30M、DENKA公司制)。

[0190] [实施例5]

[0191] 将丙烯酰吗啉 (ACM0:KJChemicals公司制、分子量:141.17、丙烯酸当量:141.17) 50质量份、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (A-DCP:新中村化学工业公司制、分子量:304.38、丙烯酸当量:152.19) 40质量份、氨基甲酸酯丙烯酸酯 (重均分子量为6500的聚醚系2官能氨基甲酸酯丙烯酸酯。多元醇化合物为聚丙二醇。有机聚异氰酸酯化合物为异佛尔酮二异氰酸酯。羟基(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸2-羟基乙酯。) 10质量份、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦 (I-819:IGMResinsB.V.公司制) 4质量份、以及二甲基棕榈基胺 (DM6098:花王社制) 0.5质量份混合,制备组合物 (S-12)。使用得到的组合物 (S-12) 与实施例1同样地进行物性测定、制作造型模型。

[0192] <抗弯强度>

[0193] 抗弯强度的评价:使用组合物 (S-1和S-12) 按上述造型条件对长度10mm、宽度5mm、厚度1mm的试件造型并进行评价。对所得试件使用粘弹性测定装置 (RSA-G2:TAInstruments公司制),按照JIST6501:2012所记载的试验方法进行评价。进行10次试验,算出抗弯强度 (MPa) 的平均值。将其结果示于表2。

[0194] 【表1】

[0195]

| 表1    |                     | 实施例  |      |      |       | 比较例  |      |       |      |      |      |      |
|-------|---------------------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|
|       |                     | 1    | 2    | 3    | 4     | 1    | 2    | 3     | 4    | 5    | 6    | 7    |
| 试样No. |                     | S-1  | S-2  | S-3  | S-4   | S-5  | S-6  | S-7   | S-8  | S-9  | S-10 | S-11 |
| 成分    | (A) IBX-A           | 90   | 60   | 50   | 80    | 95   | 40   | 80    |      |      |      |      |
|       | (B) A-DCP           | 10   | 40   | 50   | 20    | 5    | 60   | 20    |      |      |      |      |
|       | (C) I-819           | 4    | 4    | 4    | 4     | 4    | 4    | 4     |      |      |      |      |
|       | (D) DM6098          | 3    | 3    | 3    | 3     | 3    | 3    | 3     |      |      |      |      |
|       | (E) 球状二氧化硅          | 0    | 0    | 0    | 96    |      |      | 111   |      |      |      |      |
|       |                     | 0    | 0    | 0    | 64    | 0    | 0    | 74    |      |      |      |      |
| 物性    | 稳流剪切粘度(mPa·s)       | 10.1 | 20.6 | 26.6 | 30000 | 9.0  | 25.3 | 40000 | 690  | 1130 | 1230 | 1670 |
|       | 剪切储存弹性模量<br>G'(MPa) | 1    | 2    | 3    | 5     | 0.2  | 5    | 5     | 2    | 2    | 2    | 0.04 |
|       |                     | 4    | 2.5  | 2    | 2     | 4    | 2.5  | 2     | 4    | 4    | 4    | 4    |
|       | 损耗角正切 tan δ         | 1.44 | 0.53 | 0.50 | 0.61  | 2.27 | 0.45 | 0.61  | 0.32 | 0.36 | 0.36 | 0.25 |
| 评价    | 流平性                 | ○    | ○    | ○    | ○     | ○    | ○    | ×     | ○    | ○    | ○    | ○    |
|       | 造型不连续性              | ○    | ○    | ○    | ○     | ×    | ○    | ×     | ○    | ○    | ○    | ×    |
|       | 层间剥离                | ○    | ○    | ○    | ○     | —*1  | ×    | —*2   | ×    | ×    | ×    | —*1  |

\*1 无法评价（无法从造型膜剥离。即使能剥离造型物也会发生变形，无法复原）

\*2 无法评价（整平时间内无法进行充分的流平）

[0196] 【表2】

[0197]

| 表2    |               |            | 实施例  |       |
|-------|---------------|------------|------|-------|
|       |               |            | 1    | 5     |
| 试样No. |               |            | S-1  | S-12  |
| 物性    | 稳流剪切粘度(mPa·s) |            | 10.1 | 65.9  |
|       | 剪切储存弹性模量      | G'(MPa)    | 1    | 2     |
|       |               | 累积光照射时间(秒) | 4    | 2     |
|       | 损耗角正切 tan δ   |            | 1.44 | 0.681 |
|       | 抗弯强度(MPa)*1   |            | 50   | 107   |
| 评价    | 流平性           |            | ○    | ○     |
|       | 造型不连续性        |            | ○    | ○     |
|       | 层间剥离          |            | ○    | ○     |

[0198] \*1 n=10时的评价的平均值

[0199] 【符号说明】

[0200] 1:造型装置、3:组合物、5:造型基板、7:造型膜、9:固化层、11:玻璃珀耳帖板、13:均匀面照射透镜、15:45°棱镜、L:光、M1:造型性评价模型M1、M2:造型性评价模型M2、GP(P1):凝胶点(第1交叉点)、P2:第2交叉点、P3:第3交叉点

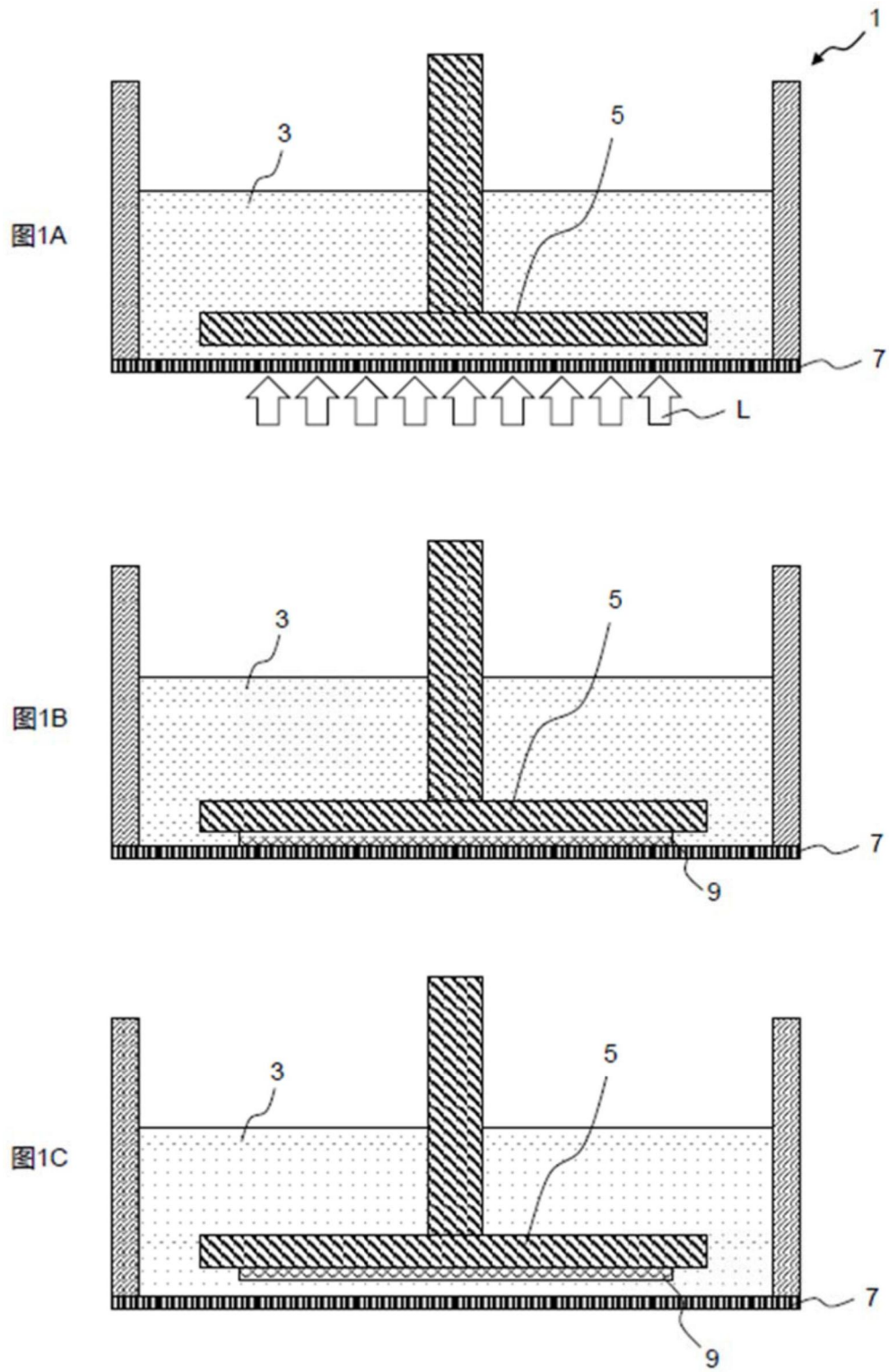


图1

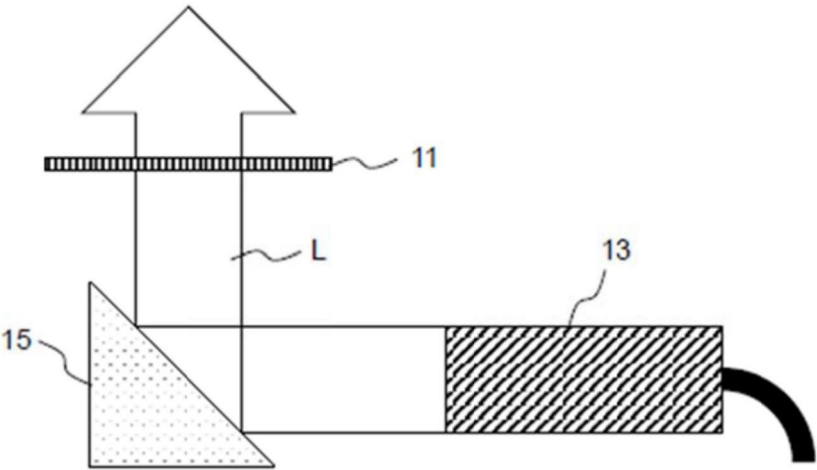


图2

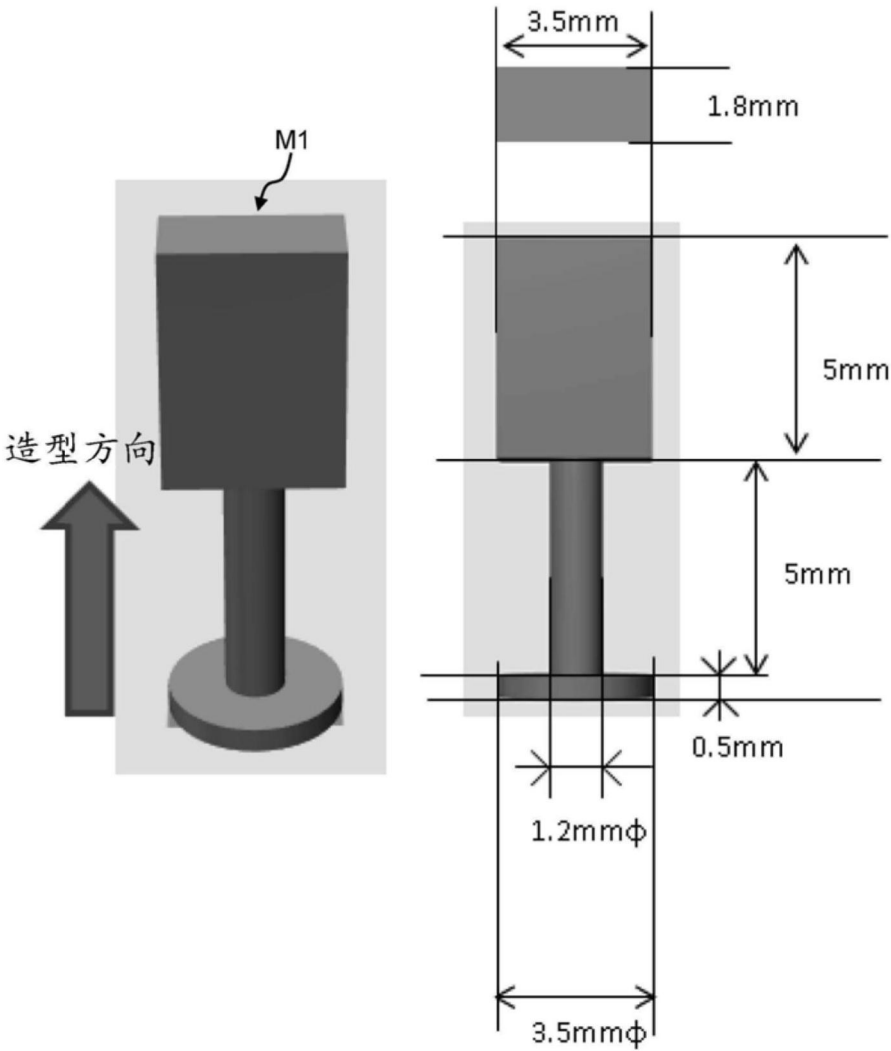


图3

图4A

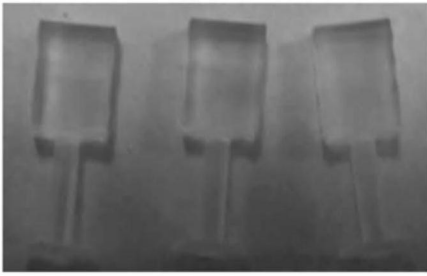


图4B

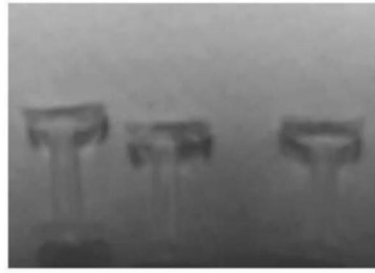


图4

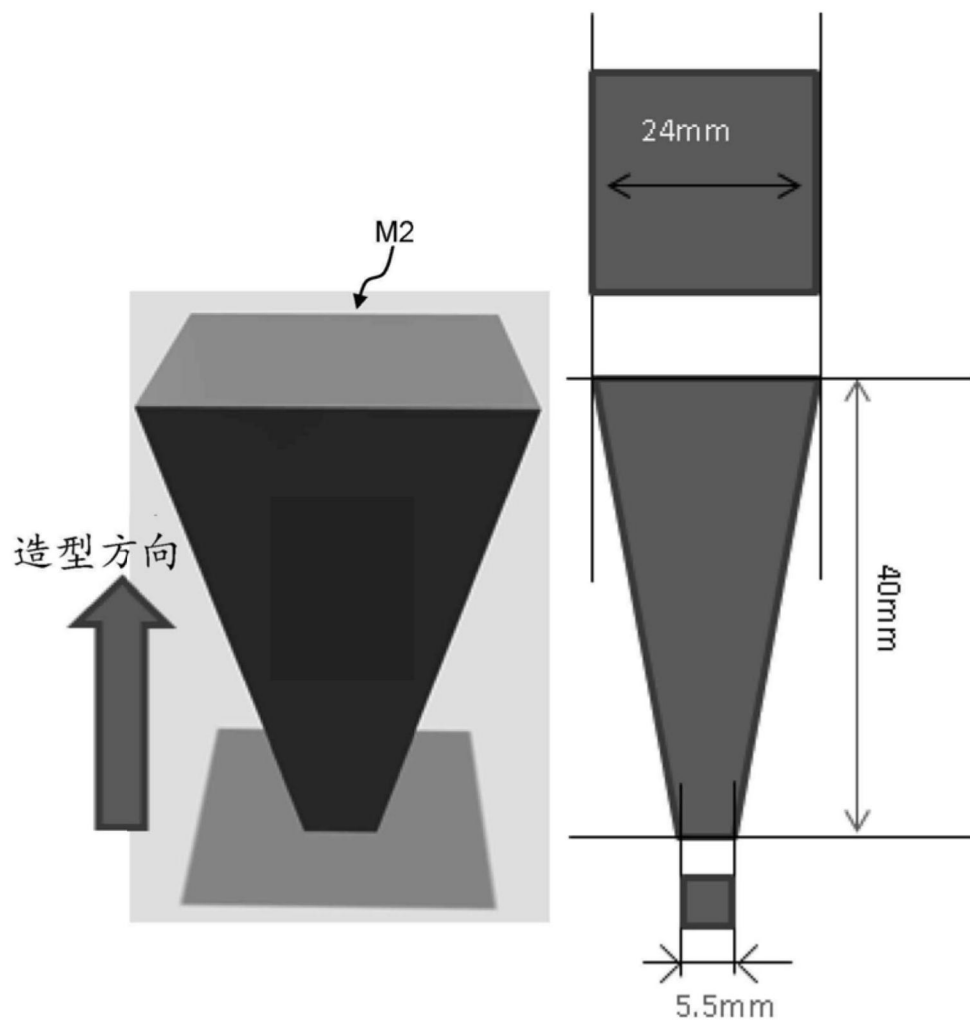


图5

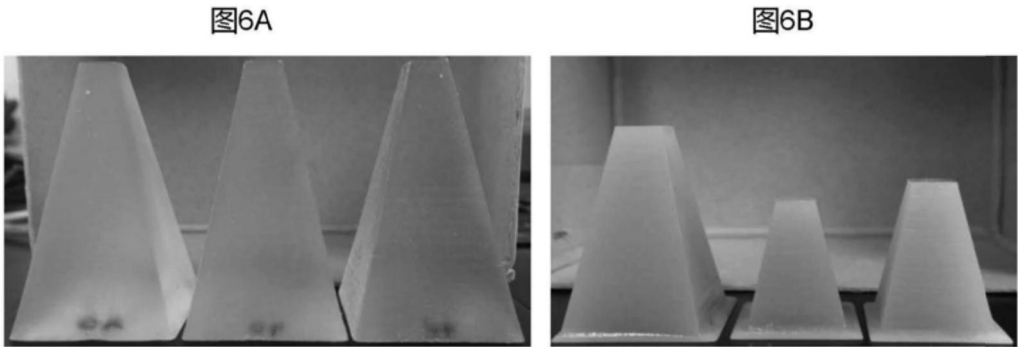
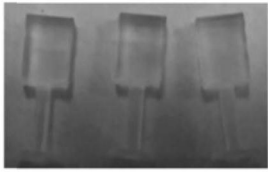
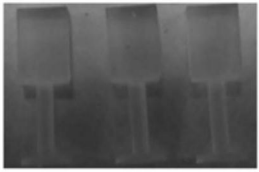
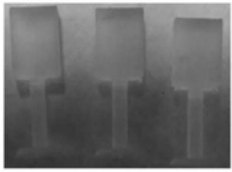
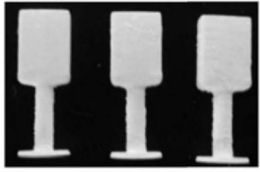
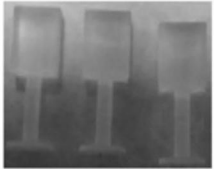


图6

|                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 实施例 1                                                                             | 实施例 2                                                                             | 实施例 3                                                                              | 实施例 4                                                                               |
|  |  |  |  |

|                                                                                     |                                                                                     |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 比较例 1                                                                               | 比较例 2                                                                               | 比较例 3 |
|  |  |       |

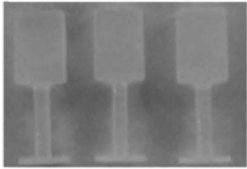
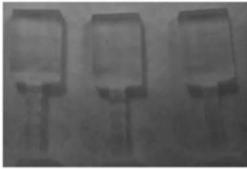
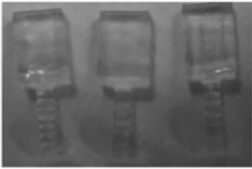
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 比较例 4                                                                               | 比较例 5                                                                               | 比较例 6                                                                                | 比较例 7 |
|  |  |  |       |

图7

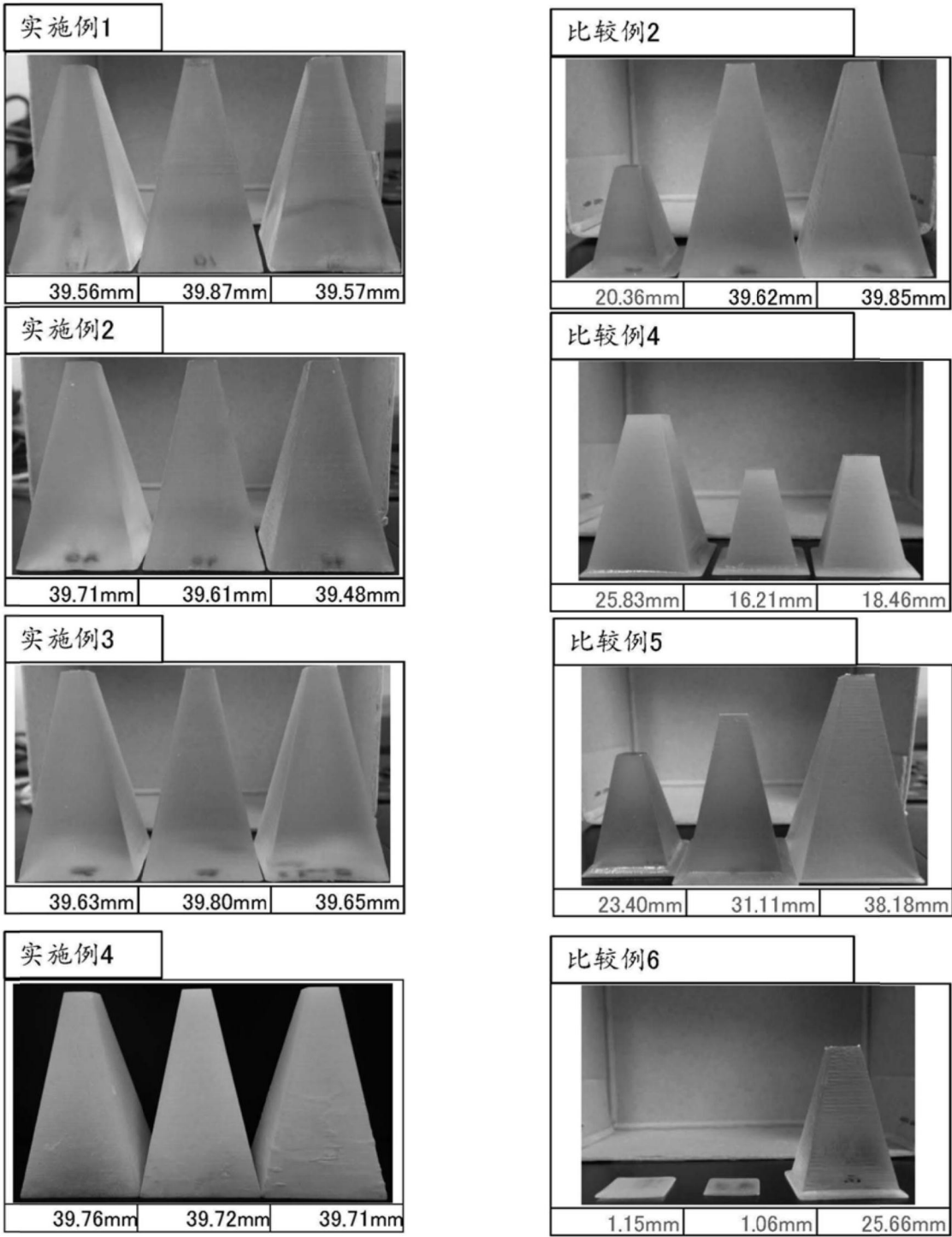


图8

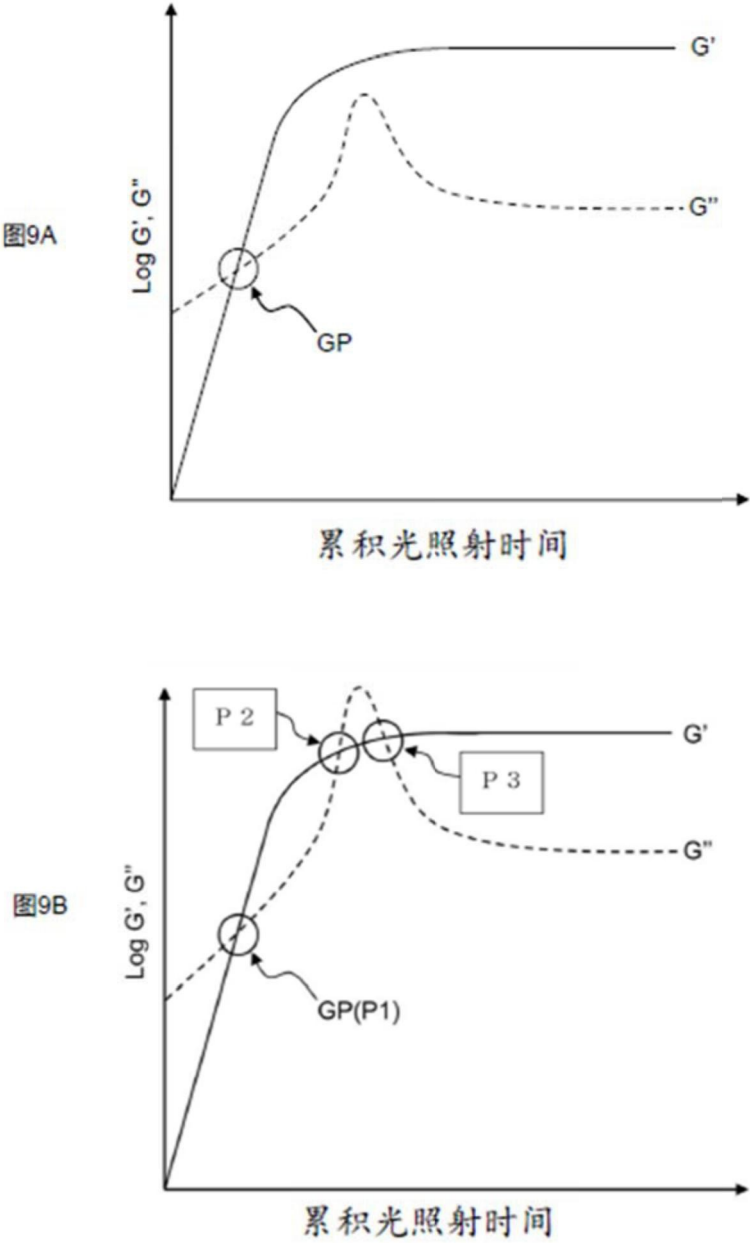


图9

图10A

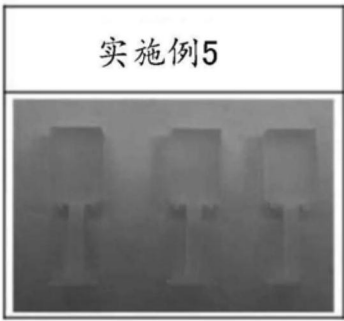


图10B

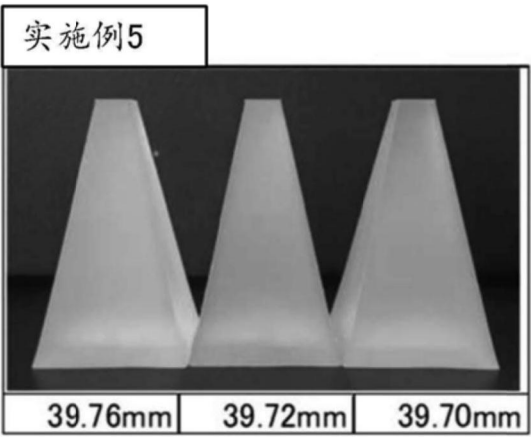


图10