

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7630926号
(P7630926)

(45)発行日 令和7年2月18日(2025.2.18)

(24)登録日 令和7年2月7日(2025.2.7)

(51)国際特許分類

C 0 8 F 290/06 (2006.01)	F I	C 0 8 F 290/06
B 2 9 C 64/264 (2017.01)		B 2 9 C 64/264
B 2 9 C 64/295 (2017.01)		B 2 9 C 64/295
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)		B 3 3 Y 10/00
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)		B 3 3 Y 70/00

請求項の数 15 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-93207(P2020-93207)
 (22)出願日 令和2年5月28日(2020.5.28)
 (65)公開番号 特開2020-200450(P2020-200450)
 A)
 (43)公開日 令和2年12月17日(2020.12.17)
 審査請求日 令和5年5月26日(2023.5.26)
 (31)優先権主張番号 特願2019-107134(P2019-107134)
 (32)優先日 令和1年6月7日(2019.6.7)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74)代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (72)発明者 和田 恒平
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内
 平谷 隼之
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内
 小川 涼
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 最終頁に続く

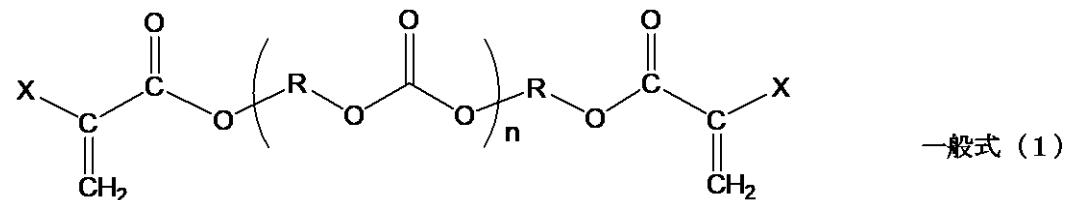
(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物とその硬化物、及び立体物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基と、少なくとも1個のカーボネート基を有し、下記一般式(1)で表される多官能カーボネート(メタ)アクリレートと、

【化1】



(式(1)中、nは1以上の数を表す。Rは炭素数4以上18以下のアルキレン基であり、前記アルキレン基を構成する炭素原子は、酸素原子、硫黄原子、またはケイ素原子に置き換えられていてもよい。R同士は同じであっても異なってもよい。Xは、水素原子またはメチル基を表す。)

分子内に1個以上のラジカル重合性官能基を有するラジカル重合性化合物と、平均粒径が0.10 μm以上2.0 μm以下であるゴム粒子と、ラジカル重合開始剤と、を含有する硬化性樹脂組成物であって、

前記多官能カーボネート(メタ)アクリレートと前記ラジカル重合性化合物の合計10

0質量部に対して、前記多官能力ーボネット(メタ)アクリレートの含有量は1質量部以上70質量部以下であり、前記ラジカル重合性化合物の含有量は30質量部以上99質量部以下であり、前記ゴム粒子の含有量は2質量部以上65質量部以下であり、前記ラジカル重合開始剤の含有量は0.1質量部以上15質量部以下であり、

前記硬化性樹脂組成物における前記ラジカル重合性化合物の配合比は質量基準で70/127以上であり、

前記ゴム粒子は、コア構造及びシェル構造を有し、

前記ゴム粒子の前記コア構造は、ブタジエンゴム、架橋ブタジエンゴム、及びスチレン/ブタジエン共重合ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

10

【請求項2】

前記多官能力ーボネット(メタ)アクリレートの含有量は、前記多官能力ーボネット(メタ)アクリレートと前記ラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して30質量部以下であること、

および/または、

前記ラジカル重合性化合物の含有量は、前記多官能力ーボネット(メタ)アクリレートと前記ラジカル重合性化合物の合計100質量部に対して70質量部以上であること、
を特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記ラジカル重合性化合物が、単官能ラジカル重合性化合物を含有し、前記硬化性樹脂組成物における前記単官能ラジカル重合性化合物の配合比は質量基準で60/127以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の硬化性樹脂組成物。

20

【請求項4】

前記ラジカル重合性化合物が、単官能ラジカル重合性化合物を含有し、前記多官能力ーボネット(メタ)アクリレートと前記ラジカル重合性化合物の合計100質量部に対して、前記単官能ラジカル重合性化合物の含有量は70質量部以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

前記硬化性樹脂組成物は、カチオン重合性化合物を含まないことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

30

【請求項6】

前記多官能力ーボネット(メタ)アクリレートの重量平均分子量は、500以上60,000以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

前記ラジカル重合性化合物は少なくとも(メタ)アクリルアミド系化合物または(メタ)アクリレート系化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項8】

前記ゴム粒子の含有量は、前記多官能力ーボネット(メタ)アクリレートと前記ラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して5質量部以上60質量部以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

40

【請求項9】

前記ゴム粒子のシェル構造は、ラジカル重合性を有する化合物のポリマーを含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項10】

前記ゴム粒子の前記コア構造と前記シェル構造の質量比率は、前記コア構造100質量部に対して、前記シェル構造が1質量部以上200質量部以下であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項11】

50

請求項 1 乃至 1_0 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

【請求項 1_2】

前記硬化物のシャルピー衝撃強さが、8 kJ / m²以上であることを特徴とする請求項 1_1 に記載の硬化物。

【請求項 1_3】

前記硬化物の荷重たわみ温度が、60 以上であることを特徴とする請求項 1_1 または 1_2 に記載の硬化物。

【請求項 1_4】

スライスデータに基づいて硬化性樹脂組成物を層毎に光硬化させて造形物を造形する工程を有する立体造形物の製造方法であって、

10

前記硬化性樹脂組成物が、請求項 1 乃至 1_0 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物であることを特徴とする立体造形物の製造方法。

【請求項 1_5】

さらに、前記造形物に活性エネルギー線または熱によるポストキュアを施して立体造形物を得る工程を有することを特徴とする請求項 1_4 に記載の立体造形物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物とその硬化物、及び立体物の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

光硬化性樹脂組成物に、三次元モデルの立体形状に基づいて選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、当該硬化樹脂層が一体的に積層されてなる造形物を作製する光学的立体造形法（以下、「光造形法」と称する。）が知られている。

具体的には、作製する三次元モデルの立体形状データから生成したスライスデータに従って、容器内に収容された液状の光硬化性樹脂組成物の液面に紫外線レーザー等の光を照射し、所定の厚みで所望のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性樹脂組成物を供給し、同様に光を照射することにより、先に形成された硬化樹脂層と連続した新しい硬化樹脂層を積層し形成する。このように、スライスデータに基づいたパターンで硬化樹脂層を積層していくことで、所望の立体造形物を得ることができる。このような光造形法によれば、三次元モデルの立体形状データがあれば、複雑な形状の立体物でも容易に作製することが可能となる。

30

光造形法は、形状確認のための試作品の造形（ラピッドプロトタイピング）や、機能性検証のためのワーキングモデルの造形や型の造形（ラピッドツーリング）への応用が進んでいる。さらに、近年は、光造形法の用途は実製品の造形（ラピッドマニュファクチャリング）にも広がり始めている。

このような背景から、汎用のエンジニアリングプラスチックに匹敵するような高い耐衝撃性と、比較的高温でも変形しないという高い耐熱性とを有する立体造形物の造形が可能な、硬化性樹脂組成物が求められている。

40

特許文献 1 には、特定の構造を有するウレタン（メタ）アクリレートと、ラジカル重合性化合物と、エラストマー粒子と、ラジカル重合開始剤と、を含有する硬化性樹脂組成物が開示されている。また、特許文献 2 には、オキセタン化合物と、オキセタニル基以外のエポキシ基を 2 個以上有する化合物と、光カチオン性重合開始剤と、ラジカル重合性化合物と、光ラジカル重合開始剤と、を含有する硬化性樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2004 - 51665 号公報

【文献】特開 2013 - 23574 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載の硬化性樹脂組成物の硬化は、良好な機械的強度が得られるものの、耐熱性及び耐衝撃性の観点では十分ではなかった。また、特許文献2では、高い耐熱性と良好な韌性（スナップフィット性）が得られるものの、耐衝撃性が十分ではなく、高い耐衝撃性と高い耐熱性の両立という点では不十分であった。

本発明は、耐熱性及び耐衝撃性に優れた硬化物を得ることのできる硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

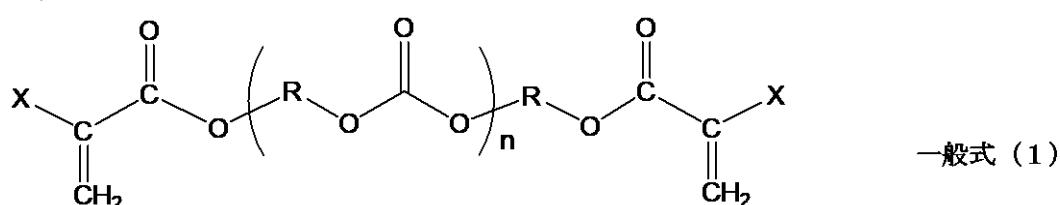
【0005】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、

分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基と、少なくとも1個のカーボネート基を有し、下記一般式（1）で表される多官能力一ボネート（メタ）アクリレートと、

【0006】

【化1】



（式（1）中、nは1以上の数を表す。Rは炭素数4以上18以下のアルキレン基であり、前記アルキレン基を構成する炭素原子は、酸素原子、硫黄原子、またはケイ素原子に置き換えられていてもよい。R同士は同じであっても異なってもよい。Xは、水素原子またはメチル基を表す。）

分子内に1個以上のラジカル重合性官能基を有するラジカル重合性化合物と、

平均粒径が0.10μm以上2.0μm以下であるゴム粒子と、

ラジカル重合開始剤と、

を含有する硬化性樹脂組成物であって、

前記多官能力一ボネート（メタ）アクリレートと前記ラジカル重合性化合物の合計100質量部に対して、前記多官能力一ボネート（メタ）アクリレートの含有量は1質量部以上70質量部以下であり、前記ラジカル重合性化合物の含有量は30質量部以上99質量部以下であり、前記ゴム粒子の含有量は2質量部以上65質量部以下であり、前記ラジカル重合開始剤の含有量は0.1質量部以上15質量部以下であり、

前記硬化性樹脂組成物における前記ラジカル重合性化合物の配合比は質量基準で70/127以上であり、

前記ゴム粒子は、コア構造及びシェル構造を有し、

前記ゴム粒子の前記コア構造は、ブタジエンゴム、架橋ブタジエンゴム、及びスチレン/ブタジエン共重合ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐衝撃性及び耐熱性に優れた硬化物を形成可能であり、立体造形に好適な硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、あくまでも本発明の実施形態の一つであり、本発明はこれら実施形態に限定されるものではない。

【0009】

10

20

30

40

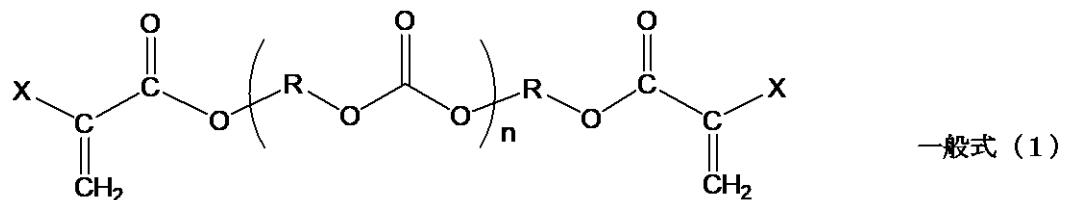
50

<多官能力ーボネット(メタ)アクリレート>

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基と、少なくとも1個のカーボネット基を有し、下記一般式(1)で表される多官能力ーボネット(メタ)アクリレートを含む。

【0010】

【化2】



10

【0011】

式(1)中、nは1以上の数を表す。Rは炭素数4以上18以下のアルキレン基であり、前記アルキレン基を構成する炭素原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはケイ素原子に置き換えられてもよい。これらの原子を含む基として、例えばエーテル結合、エステル結合、ウレア結合、チオウレア結合及びチオール結合を含む基が挙げられる。R同士は同じであっても異なってもよい。Xは、水素原子またはメチル基を表す。

一般式(1)中、nは2以上の数であることが好ましい。すなわち、多官能力ーボネット(メタ)アクリレートは分子内に2個以上のカーボネット基を含むことが好ましい。

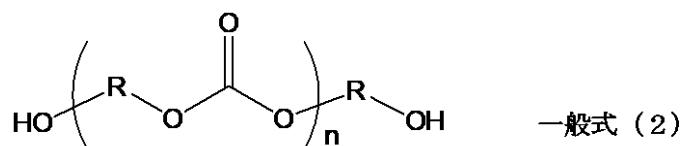
20

【0012】

多官能力ーボネット(メタ)アクリレートは、ポリカーボネットポリオール等のカーボネットポリオールを用いて得られる。カーボネットポリオールとしては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

【0013】

【化3】



30

【0014】

nは1以上の数を表す。Rは炭素数4以上18以下のアルキレン基であり、前記アルキレン基を構成する炭素原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはケイ素原子に置き換えられてもよい。これらの原子を含む基として、例えばエーテル結合、エステル結合、ウレア結合、チオウレア結合及びチオール結合を含む基が挙げられる。R同士は同じであっても異なってもよい。

【0015】

Rで表されるアルキレン基としては、直鎖状アルキレン基、脂環式アルキレン基、不飽和アルキレン基、不飽和脂環式アルキレン基等が挙げられる。

40

【0016】

カーボネットポリオールの原料となるポリオールとして、例えばエチレングリコール、1,3プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナノジオール、1,10-ドデカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の側鎖を持たないジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-

50

1, 3 - プロパンジオールなどの側鎖を持ったジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパン、イソソルビドなどの環状ジオール、ヒドロキノン、1, 4 - ベンゼンジメタノール、3, 6 - ビス(ヒドロキシメチル)ジュレン、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールPH、ビスフェノールTMC、ビスフェノールZ、4, 4' - ジヒドロキシフェニル、4, 4' - ビフェニルジメタノールなどの芳香環を有するジオールなどが挙げられる。これらのジオールから一種類または二種類以上のジオールを組み合わせたものを用いることができる。

10

【0017】

さらに、多官能力ーボネット(メタ)アクリレートの性能を損なわない範囲で、1分子に3以上のヒドロキシル基を持つ化合物、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、イソシアヌル酸トリス(2 - ヒドロキシエチル)、ペンタエリスリトール、ジペンタエリトリトールなどをカーボネットポリオールの原料として用いることができる。

【0018】

カーボネットポリオールの原料となるカーボネットとして、ジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット、ジプロピルカーボネット、ジブチルカーボネットなどのジアルキルカーボネット、ジフェニルカーボネットなどのジアリールカーボネット、エチレンカーボネット、トリメチレンカーボネット、1, 2 - プロピレンカーボネット、1, 2 - ブチレンカーボネット、1, 3 - ブチレンカーボネット、1, 2 - ペンチレンカーボネットなどのアルキレンカーボネットが挙げられる。これらのうちから1種または2種以上のカーボネットを原料として用いることができる。ジアルキルカーボネット及び/またはジアリールカーボネットを用いた場合、ジオールとカーボネットとの仕込み比などの条件を調節することにより、末端に1級OH基を特定の比率で有するポリカーボネットジオールを容易に得るので好ましい。また、入手のしやすさや重合反応の条件設定のしやすさの観点より、エチレンカーボネット、ジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット、ジフェニルカーボネット、ジブチルカーボネットを用いることがさらに好ましい。

20

【0019】

カーボネットポリオールの原料として好適なポリカーボネットジオールとしては、市販品を用いることもできる。ポリカーボネットジオールの市販品としては、デュラノール(商標)(旭化成株式会社製)、ベネビオール(商標)(三菱ケミカル株式会社製)、エターナコール(商標)(宇部興産株式会社製)、ニッポラン(東ソー株式会社製)、クラレポリオール(株式会社クラレ製)等が挙げられる。

30

【0020】

多官能力ーボネット(メタ)アクリレートは、ポリカーボネットポリオール等のカーボネットポリオールと、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ハライド等と縮合することにより得られる。また、多官能力ーボネット(メタ)アクリレートは、ポリカーボネットポリオール等のカーボネットポリオールと、カーボネットポリオールと反応する基を有する化合物を反応させても得られる。

40

【0021】

多官能力ーボネット(メタ)アクリレートの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは500以上60,000以下、より好ましくは600以上50,000以下、さらに好ましくは700以上50,000以下である。重量平均分子量が500以上であると、架橋密度の低減に伴い硬化物の耐衝撃性が増大する傾向にあるため好ましい。重量平均分子量が60,000以下であると、硬化性組成物の粘度が適度であり取り扱いが容易になる傾向がある。なお、多官能力ーボネット(メタ)アクリレートの重量平均分子量(Mw)は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー(例えば、東ソー社製の高速GPC装置「HLC-8220GPC」)に、カラム(例え

50

ば、昭和電工株式会社製の「Shodex GPCLF-804」(排除限界分子量: 2×10^6 、分離範囲: 300から 2×10^6)を用いることにより測定される。この場合、カラムは2本以上を直列に用いてよい。

【 0 0 2 2 】

多官能力ーボネート(メタ)アクリレートの含有量は、多官能力ーボネート(メタ)アクリレートと、後述するラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して、好ましくは1質量部以上70質量部以下、より好ましくは2質量部以上60質量部以下である。多官能力ーボネート(メタ)アクリレートの含有量がこの範囲内にすることで、高い耐衝撃性と耐熱性を両立することが可能となる。多官能力ーボネート(メタ)アクリレートの含有量が1質量部以上であると、耐衝撃性が十分に得られる。また、多官能力ーボネート(メタ)アクリレートの含有量が70質量部以下であると、耐熱性が十分に得られ、且つ、樹脂組成物の粘度が適度となる。

【 0 0 2 3 】

＜ラジカル重合性化合物＞

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、分子内に1個以上のラジカル重合性官能基を有するラジカル重合性化合物であって、多官能力ーボネット(メタ)アクリレートとは異なる化合物を含む。ラジカル重合性官能基としては、エチレン性不飽和基が挙げられる。具体的に、エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、などが挙げられる。なお、本明細書において、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基またはメタクリロイル基を意味する。また、(メタ)アクリレート系化合物とは、アクリレート基を有する化合物またはメタクリレート基を有する化合物を意味し、(メタ)アクリルアミド系化合物とは、アクリルアミド基を有する化合物またはメタクリルアミド基を有する化合物である。

【 0 0 2 4 】

(メタ)アクリロイル基を有する単官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、単官能(メタ)アクリルアミド系化合物や単官能(メタ)アクリレート系化合物が挙げられる。

〔 0 0 2 5 〕

单官能(メタ)アクリルアミド系化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミドなどが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

メタ)アクリレート、フェニルセロソルブ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ビフェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルフォスフェート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェニルポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、トリフルオロメチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロベンチルアクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H,オクタフルオロベンチル(メタ)アクリレートエピクロロヒドリン変性ブチル(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン変性フェノキシ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド(EO)変性フタル酸(メタ)アクリレート、EO変性コハク酸(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノ(メタ)アクリレート、EO変性リン酸(メタ)アクリレート、アリルオキシアクリル酸メチル(製品名:AO-MA、日本触媒社製)、イミド基を有する(メタ)アクリレート類(製品名:M-140、東亞合成社製)、シロキサン構造を有する単官能(メタ)アクリレート類、などが挙げられる。

【0027】

(メタ)アクリロイル基以外のエチレン性不飽和基を有する単官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩、などのスチレン誘導体、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、などのマレイミド類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類、(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカブロラクトム、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルモルフォリン、N-ビニルアセトアミドなどのN-ビニル化合物などが挙げられる。

【0028】

これらの単官能ラジカル重合性化合物は、単独でも、2種以上を組み合せて用いてよい。

【0029】

多官能(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(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、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(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、ジメチロールトリシクロデカングジ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサメチレンジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの-カブロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬社

10

20

30

40

50

製、KAYARAD HX-220、HX-620など)、ビスフェノールAのEO付加物のジ(メタ)アクリレート、フッ素原子を有する多官能(メタ)アクリレート、シロキサン構造を有する多官能(メタ)アクリレート、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基と少なくとも2個のウレタン基とを有するウレタン(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0030】

ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、2-ビニロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ビニロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ビニロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-(ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。10

【0031】

多官能(メタ)アクリロイル基含有イソシアヌレート系化合物としては、例えば、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、-カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレートなどが挙げられる。

【0032】

多官能(メタ)アクリルアミド系化合物としては、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-エチレンビスアクリルアミド、N,N'-(1,2-ジヒドロキシエチレン)ビスアクリルアミド、N,N'-メチレンビスマタクリルアミド、N,N',N'''-トリアクリロイルジエチレントリアミン、2,2-ビス[(アクリロイルオキシ)メチル]プロパン-1,3-ジイル=ジアクリラート、2-[(アクリロイルオキシ)メチル]-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-1,3-ジイル=ジアクリラート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N-[トリス(3-アクリルアミドプロポキシメチル)メチル]アクリルアミドなどが挙げられる。20

【0033】

多官能マレイミド系化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、ビスフェノールAジフェニルエーテルビスマレイミド、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2',4-トリメチル)ヘキサンなどが挙げられる。30

【0034】

多官能ビニルエーテル系化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどが挙げられる。40

【0035】

多官能芳香族ビニル系化合物としては、例えば、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0036】

なお、これらの多官能ラジカル重合性化合物は、単独でも2種以上を組み合せて用いてもよい。

【0037】

硬化速度を速める観点から、ラジカル重合性化合物は、少なくとも(メタ)アクリルア

10

30

40

50

ミド系化合物または(メタ)アクリレート系化合物を含有することが好ましい。また、ラジカル重合性化合物は、少なくとも单官能(メタ)アクリルアミド系化合物または单官能(メタ)アクリレート系化合物を含有することがより好ましい。特に、ラジカル重合性化合物は、(メタ)アクリルアミド系化合物を含有することが好ましい。ラジカル重合性化合物が、(メタ)アクリルアミド系化合物または(メタ)アクリレート系化合物を含有することにより、硬化速度を向上させることができる。さらに、ラジカル重合性化合物が、(メタ)アクリルアミド系化合物または(メタ)アクリレート系化合物を含有することにより、特に優れた耐衝撃性を有する造形物を実現することが可能となる。これは、多官能力一ボネット(メタ)アクリレートとラジカル重合性化合物からなる混合樹脂組成物が、後述するゴム粒子の内部に浸透し、ゴム粒子を適度に膨潤させるためと考えられる。その結果、硬化物の耐衝撃性が各段に向上する。

【0038】

ラジカル重合性化合物の含有量は、多官能力一ボネット(メタ)アクリレートとラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して、好ましくは30質量部以上99質量部以下、より好ましくは40質量部以上98質量部以下である。ラジカル重合性化合物の含有量がこの範囲内にあることで、高い耐衝撃性と耐熱性を両立することが可能となる。ラジカル重合性化合物の含有量が99質量部以下であると、耐衝撃性が十分に得られる。また、ラジカル重合性化合物の含有量が30質量部以上であると、耐熱性が十分に得られ、且つ、樹脂組成物の粘度が適度である。

【0039】

<ゴム粒子>

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、ゴム粒子を含有する。硬化性樹脂組成物がゴム粒子を含有することにより、その硬化物の耐衝撃性を著しく向上させることができる。

【0040】

ゴム粒子の種類は特に限定されるものではない。ゴム粒子を構成する好ましいポリマーとしては、例えば、ブタジエンゴム、スチレン/ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル/ブタジエン共重合ゴム、これらのジエンゴムを水素添加または部分水素添加した飽和ゴム、架橋ブタジエンゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、天然ゴム、シリコンゴム、エチレン/プロピレン/ジエンモノマー三元共重合ゴム、アクリルゴム、シリコーン/アクリル複合ゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。これらのポリマーは、単独でも、2種以上を組み合せて用いてもよい。中でも、柔軟性の観点から、ブタジエンゴム、架橋ブタジエンゴム、スチレン/ブタジエン共重合ゴム、アクリルゴム、シリコーン/アクリル複合ゴム、及びウレタンゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種が特に好ましい。

【0041】

ゴム粒子は、コア構造及びコア構造の外側を覆うシェル構造を有するゴム粒子(以下、「コアシェルゴム粒子」と称することもある。)であることが好ましい。ゴム粒子のコア構造を構成するポリマーとしては、前述のゴム粒子を構成する好ましいポリマーとして例示したポリマーが挙げられるが、ブタジエンゴム、架橋ブタジエンゴム、及びスチレン/ブタジエン共重合ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種がより好ましい。コア構造として、スチレン/ブタジエン共重合ゴムをコア構造として用い、スチレンとブタジエンの比を変更することにより、コア構造の粒径、共重合ゴムのガラス転移温度、破断応力、破断伸び等の物性値を制御することが可能であり好ましい。スチレン/ブタジエン共重合ゴムの市販品としては、例えばJSR株式会社製のラテックス等が挙げられる。

【0042】

シェル構造は、ラジカル重合性を有する化合物のポリマーを含み、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、グリシジル(メタ)アクリレート、3-メチル-3-オキセタニル-メチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、等の(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド、スチレン、-アリルオキシメチルアクリル酸エステル等のポリマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、シェル構造は、ジビニルベンゼン、アリル(

メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ブチレングリコールジアクリレート等の分子内に2個以上の反応性官能基を有する反応性架橋モノマーのポリマーを含有してもよい。なお、コア構造及びシェル構造を構成するポリマーは異なるポリマーであることが好ましい。このようなコア構造及びシェル構造を有するゴム粒子を用いることによって、多官能力ーボネート(メタ)アクリレートとラジカル重合性化合物の混合樹脂組成物中におけるゴム粒子の分散性を向上させることができると可能になる。その結果、ゴム粒子が分散した硬化物が得られ、硬化物中においてゴム粒子が効果的に機能して耐衝撃性を顕著に向上させることができる。

【0043】

10

シェル構造を形成するラジカル重合性を有する化合物のポリマーは、コア構造の表面に化学結合を介してグラフト重合しており、コア構造の一部または全体を覆っている形態を有することが好ましい。シェル構造がコア構造にグラフト重合されてなるコア構造及びシェル構造を有するゴム粒子は、コア構造となる粒子の存在下において、公知の方法でラジカル重合性を有する化合物をグラフト重合させることで形成することができる。例えば、乳化重合やミニエマルション重合、懸濁重合等で調製され得る、水中に分散されたラテックス粒子に対して、シェル構造の構成成分であるラジカル重合性を有する化合物を加えて重合させることで製造することができる。なお、コア構造の表面に、シェル構造がグラフト重合され得るエチレン性不飽和基等の反応性部位が存在しない、または極めて少ない場合には、反応性部位を含有する中間層をコア構造となる粒子の表面に設けてから、シェル構造をグラフト重合させてもよい。すなわち、コア構造及びシェル構造を有するゴム粒子の形態としては、中間層を介してコア構造にシェル構造が設けられた形態も含まれる。

【0044】

20

シェル構造を形成するためのラジカル重合性を有する化合物としては、ラジカル重合性化合物として説明した化合物を好適に用いることができる。この際、組成物中でラジカル重合性化合物として用いられる化合物と、シェル構造に用いられるラジカル重合性を有する化合物は同じである必要はない。シェル構造に用いられるラジカル重合性を有する化合物のポリマーは、コア構造との相性や、組成物中の多官能力ーボネート(メタ)アクリレートと、ラジカル重合性化合物との分散性の観点から適宜選択された化合物を1種、或いは2種以上用いることが好ましい。また、シェル構造を形成するためのラジカル重合性を有する化合物として、ラジカル重合性化合物として説明した化合物に加えて、多官能力ーボネート(メタ)アクリレートとして説明した化合物を併用してもよい。この際、組成物中で多官能力ーボネート(メタ)アクリレートとして用いられる化合物と、シェル構造中に用いられるラジカル重合性を有する化合物は同じである必要はない。

【0045】

30

多官能ラジカル重合性化合物を用いてシェル構造を形成すると、硬化性樹脂組成物の粘度が低くなり、取り扱いが容易になる傾向がある。シェル構造の形成に用いる多官能ラジカル重合性化合物は、シェル構造形成用のラジカル重合性を有する化合物100質量部に対して、好ましくは0質量部以上40質量部以下、より好ましくは0質量部以上30質量部以下、さらに好ましくは0質量部以上25質量部以下である。多官能ラジカル重合性化合物の含有量が40質量部以下であれば、コア構造及びシェル構造を有するゴム粒子の添加による、耐衝撃性の向上効果が得られ易くなる。なお、シェル構造の形成に用いる多官能ラジカル重合性化合物は、コア構造との相性や、樹脂組成物中の分散性の観点から適宜選択することができ、例えばラジカル重合性化合物に含まれる多官能ラジカル重合性化合物の中から、1種または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0046】

40

ゴム粒子としては、市販されているゴム粒子を用いることができる。例えば、メタブレン(商標)(三菱ケミカル株式会社製)、カネエース(商標)(株式会社カネカ製)等を用いることができる。

【0047】

50

コア構造及びシェル構造を有するゴム粒子におけるコア構造とシェル構造の質量比率としては、コア構造 100 質量部に対して、シェル構造が、好ましくは 1 質量部以上 200 質量部以下、より好ましくは 2 質量部以上 180 質量部以下である。コア構造とシェル構造の質量比率がこの範囲内であれば、ゴム粒子を含有させることによる耐衝撃性の向上効果が大きい。シェル構造が 1 質量部以上である場合、硬化性樹脂組成物中における分散性が十分で、耐衝撃性の向上効果を得られ易い。また、シェル構造が 200 質量部以下である場合は、多量のゴム粒子を添加しなくても、十分な耐衝撃性の向上効果を得られるため、硬化性樹脂組成物の粘度が適度であり取り扱いが容易になる。

【 0 0 4 8 】

ゴム粒子は、平均粒径が好ましくは0.10μm以上2.0μm以下、より好ましくは0.15μm以上1.0μm以下である。平均粒径が0.10μm以上の場合は、添加に伴う粘度上昇や、ゴム粒子の比表面積の増加に伴うゴム粒子間の相互作用が起こりにくく、硬化物の耐熱性や耐衝撃性を十分に得られる。また、平均粒径が2.0μm以下の場合には、硬化性樹脂組成物中におけるゴム粒子の分散性が十分に得られ、ゴム粒子の添加による耐衝撃性の向上効果が十分に得られる。ゴム粒子の平均粒径には、算術（個数）平均粒径を用い、動的光散乱法により測定した値を用いる。例えば、適当な有機溶剤にゴム粒子を分散させ、粒度分布計を用いて測定することができる。ゴム粒子の平均粒径が0.15μm以上1.0μm以下の範囲にあると、硬化性樹脂組成物中におけるゴム粒子の分散性がより安定すると共に、硬化物の高い耐衝撃性が得られる。

〔 0 0 4 9 〕

ゴム粒子の含有量は、多官能力ーボネット（メタ）アクリレートとラジカル重合性化合物との合計 100 質量部に対して、好ましくは 2 質量部以上 65 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以上 60 質量部以下である。ゴム粒子の含有量がこの範囲内であれば、高い耐衝撃性と耐熱性とを両立した硬化物を得ることができる。ゴム粒子の含有量が 2 質量部以上であると、ゴム粒子の添加による耐衝撃性の向上効果を十分に得ることができる。また、ゴム粒子の含有量が 65 質量以下であると、得られる硬化物の耐熱性が十分であるのに加えて、硬化性樹脂組成物の粘度が適度であり、取り扱いが容易である。

【 0 0 5 0 】

＜ラジカル重合開始剤＞

本発明に係る硬化性樹脂組成物はラジカル重合開始剤を含む。ラジカル重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤や熱ラジカル重合開始剤を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

[光ラジカル重合開始剤]

光ラジカル重合開始剤は、主に分子内開裂型と水素引抜き型に分類される。分子内開裂型の光ラジカル重合開始剤では、特定波長の光を吸収することで、特定の部位の結合が切断され、その切断された部位にラジカルが発生し、それが重合開始剤となり多官能カーボネート（メタ）アクリレート、ラジカル重合性化合物の重合が始まる。一方、水素引き抜き型の場合は、特定波長の光を吸収し励起状態になり、その励起種が周囲にある水素供与体から水素引き抜き反応を起こし、ラジカルが発生し、それが重合開始剤となり多官能カーボネート（メタ）アクリレート、ラジカル重合性化合物の重合が始まる。

【 0 0 5 2 】

分子内開裂型光ラジカル重合開始剤としては、アルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル重合開始剤、オキシムエステル系光ラジカル重合開始剤が知られている。これらはカルボニル基に隣接した結合が開裂して、ラジカル種を生成するタイプのものである。アルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤としては、ベンジルメチルケタール系光ラジカル重合開始剤、-ヒドロキシアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤等がある。具体的な化合物としては、例えば、ベンジルメチルケタール系光ラジカル重合開始剤としては、2,2'-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュア(商標)651、BASF社製)等があり、-ヒドロキシアルキルフェノン系光ラジカル重合開

始剤としては 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (ダロキュア 1173、BASF 社製)、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (イルガキュア 184、BASF 社製)、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (イルガキュア 2959、BASF 社製)、2 - ヒドロキシ - 1 - {4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル} - 2 - メチルプロパン - 1 - オン (イルガキュア 127、BASF 社製) 等があり、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤としては、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン (イルガキュア 907、BASF 社製) あるいは 2 - ベンジルメチル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - 1 - ブタノン (イルガキュア 369、BASF 社製) 等があるが、これに限定されることはない。アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル重合開始剤としては、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (ルシリント PO、BASF 社製)、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド (イルガキュア 819、BASF 社製) 等があるが、これに限定されることはない。オキシムエステル系光ラジカル重合開始剤としては、(2E) - 2 - (ベンゾイルオキシイミノ) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル]オクタン - 1 - オン (イルガキュア OXE - 01、BASF 社製) 等が挙げられるが、これに限定されることはない。括弧内に商品名の一例を併記しておく。

【0053】

水素引き抜き型ラジカル重合開始剤としては、2 - エチル - 9, 10 - アントラキノン、2 - t - ブチル - 9, 10 - アントラキノン等のアントラキノン誘導体、イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体が挙げられるが、これに限定されることはない。

【0054】

これらの光ラジカル重合開始剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、後述する熱ラジカル重合開始剤と併用していてもよい。

【0055】

光ラジカル重合開始剤の添加量としては、多官能カーボネート (メタ) アクリレートとラジカル重合性化合物との合計 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上 1.5 質量部以下、より好ましくは 0.1 質量部以上 1.0 質量部以下である。光ラジカル重合開始剤が 0.1 質量部以上であると、重合が十分である。光ラジカル重合開始剤が 1.5 質量部以下であると、分子量が十分に増大し、耐熱性あるいは耐衝撃性が十分に得られる。

【0056】

【熱ラジカル重合開始剤】

また、熱ラジカル重合開始剤としては、加熱によりラジカルを発生するものであれば特に制限されず従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、アゾ系化合物、過酸化物及び過硫酸塩等を好ましいものとして例示することができる。アゾ系化合物としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス (メチルイソブチレ - ト)、2, 2' - アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、1, 1' - アゾビス (1 - アセトキシ - 1 - フェニルエタン) 等が挙げられる。過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジ - t - ブチルベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシビラート及びジ (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。

【0057】

熱ラジカル重合開始剤の添加量としては、多官能カーボネート (メタ) アクリレートとラジカル重合性化合物との合計 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上 1.5 質量部以下、より好ましくは 0.1 質量部以上 1.0 質量部以下である。熱ラジカル重合開始剤が 0.1 質量部以上であると、重合が十分である。熱ラジカル重合開始剤が 1.5 質量部以下であると、分子量が十分に増大し、耐熱性あるいは耐衝撃性が十分に得られる。

10

20

30

40

50

【0058】

<その他の成分(添加剤)>

本発明の硬化性樹脂組成物には、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、その他の任意成分として各種の添加剤が含有されていてもよい。添加剤の添加量としては、多官能力ーボネット(メタ)アクリレートとラジカル重合性化合物との合計100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上25質量部以下、より好ましくは0.1質量部以上20質量部以下である。

【0059】

10 例えは、硬化物に所望の物性を付与するための物性改質剤として、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリクロロブレン、ポリエステル、ポリシロキサン、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂などの樹脂、あるいはポリカーボネット、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、超高分子量ポリエチレン、ポリフェニルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、液晶ポリマー、ポリトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのエンジニアリングプラスチック、フッ素系オリゴマー、シリコーン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー、金、銀、鉛などの軟質金属、黒鉛、二硫化モリブデン、二硫化タンゲステン、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化リチウム、窒化ケイ素、セレン化モリブデンなどの層状結晶構造物質を添加しても良い。

【0060】

20 また、光増感剤として、フェノチアジン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等の重合禁止剤、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、アントラキノン化合物、チオキサントン化合物、ケタール化合物、ベンゾフェノン化合物、3級アミン化合物、及びキサントン化合物などを添加しても良い。

【0061】

他の添加剤としては、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、無機充填剤、顔料、染料、酸化防止剤、難燃剤、増粘剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0062】

30

<硬化性樹脂組成物>

本発明の組成物は、多官能力ーボネット(メタ)アクリレート、ラジカル重合性化合物、ゴム粒子、及びラジカル重合開始剤、並びに、必要に応じてその他の任意成分の適量を攪拌容器に仕込んで、通常、0以上120以下、好ましくは20以上100以下で攪拌する。そして、必要に応じて揮発性の溶剤等を除去することにより製造することができる。

【0063】

40 本発明にかかる硬化性樹脂組成物は、光造形法に用いる造形材料として好適に用いることができる。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物に対して、紫外・可視光線、電子線、X線、放射線などの活性エネルギー線を選択的に照射して硬化に必要なエネルギーを供給することにより、所望の形状の造形物を製造することができる。本発明の硬化性樹脂組成物を光造形法の造形材料として用いる場合、25における粘度が10 MPa·s以上10,000 MPa·s以下であるのが好ましく、より好ましくは10 MPa·s以上5,000 MPa·s以下である。

【0064】

<硬化物>

本発明の樹脂硬化物は、前述の硬化性樹脂組成物を、活性エネルギー線照射や熱照射といった公知の方法を用いて硬化せしめることで得ることができる。活性エネルギー線としては、紫外・可視光線、電子線、X線、放射線などを挙げることができる。なかでも、入手が容易な点と、光ラジカル重合開始剤との相性の点で、300 nm以上450 nm以下

40

50

の波長を有する紫外・可視光線を好ましく用いることができる。紫外・可視光線の光源としては、紫外・可視光線レーザー（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。なかでも、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。硬化方法は、硬化性樹脂組成物が含有するラジカル重合開始剤の種類に合わせて適宜選択することができる。また、硬化方法は単独でも、複数組み合わせて用いてもよい。

【0065】

<立体造形物の製造方法>

本発明の硬化性樹脂組成物は、光造形法の造形材料として好適に用いることができる。本発明の硬化性樹脂組成物を硬化せしめてなる立体造形物は、公知の光造形法及び装置を用いて作製することができる。好ましい光造形法の代表例としては、三次元モデルの三次元形状データから生成したスライスデータに基づいて、硬化性樹脂組成物を層毎に光硬化させて造形物を造形する工程を有する方法である。具体的には、液状の硬化性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、スライスデータに基づいて活性エネルギー線を選択的に照射して硬化層を形成する。次いで、この硬化層に接して、液状の硬化性樹脂組成物からなる未硬化層を供給し、同様にスライスデータに基づいて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。この積層工程を繰り返すことによって最終的に三次元モデルに対応した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。

10

【0066】

硬化性樹脂組成物よりなる未硬化層に活性エネルギー線を照射して、所望の形状パターンを有する各硬化樹脂層を形成するに当たっては、レーザー光のように点状に絞られた活性エネルギー線を、点描方式または線描方式で照射してもよい。また、液晶シャッターまたはデジタルマイクロミラーシャッターなどのような微小光シャッターを複数配列して形成した面状描画マスクを通して未硬化層に活性エネルギー線を面状に照射する方式を採用してもよい。

20

【0067】

光造形法の代表的な例として自由液面方式を説明すると、次のとおりである。まず、液状の硬化性樹脂組成物を収容した容器内において、昇降自在に設けられた支持ステージを、樹脂組成物の液面から所定量だけ降下（沈降）させることにより、支持ステージ上に硬化性樹脂組成物を供給する。次いで、この支持ステージ上の硬化性樹脂組成物に対してスライスデータに基づいて選択的に光を照射することにより、固体状に硬化した硬化層（1）を形成する。次いで、支持ステージを所定量だけ降下させ、この硬化層（1）上に硬化性樹脂組成物を供給し、この硬化性樹脂組成物に対してスライスデータに基づいて選択的に光を照射することにより、硬化層（1）上にこれと連続して一体的に積層されるよう新しい硬化層（2）を形成する。このように、スライスデータに基づいて硬化性樹脂組成物を層毎に光照射されるパターンを変化させ、或いは変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化層（1，2，…n）が一体的に積層されてなる立体造形物が造形される。この他に、既成液面方式やインクジェット方式によっても造形される。

30

【0068】

このようにして得られる造形物を容器から取り出し、必要に応じて洗浄するなどして、その表面に残存する未反応の硬化性樹脂組成物を除去する。洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類に代表されるアルコール系有機溶剤；アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等に代表されるケトン系有機溶剤；テルペン類に代表される脂肪族系有機溶剤を用いることができる。なお、未反応の硬化性樹脂組成物を除去した後には必要に応じて、活性エネルギー線または熱によるポストキュアを行っても良い。ポストキュアを施すことによって、造形物の表面及び内部に残存する未反応の硬化性樹脂組成物を硬化させることができ、造形物の表面のべたつきを抑えることが

40

50

できる他、造形物の初期強度を向上させることができる。

【実施例】

【0069】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0070】

<材料>

以下、実施例及び比較例にて使用した材料を列記する。

【0071】

[多官能力ーボネット(メタ)アクリレート]

A - 1 : 一般式(1)で示されるポリカーボネットジアクリレート($R = (CH_2)_6$ または $1,4\text{-ジメチレンシクロヘキサン}$ 、 $X = H$ 、 $M_w = 900$) (製品名: UM - 90 (1/3) DA、宇部興産株式会社製)

A - 2 : 一般式(1)で示されるポリカーボネットジアクリレート($R = (CH_2)_6$ 、 $X = H$ 、 $M_w = 1,000$) (製品名: UH - 100 DA、宇部興産株式会社製)

【0072】

[ラジカル重合性化合物]

B - 1 : アクリロイルモルフォリン (製品名: ACMO、(KJケミカルズ株式会社製)

B - 2 : 二官能アクリルモノマー (製品名: KAYARAD HX - 220、(日本化薬株式会社製))

B - 3 : N - フェニルマレイミド (製品名: imilex (商標) - P、(株式会社日本触媒製))

【0073】

[ラジカル重合開始剤]

D - 1 : 光ラジカル重合開始剤 (製品名: Irigacure 819、(BASF社製))

【0074】

<コア構造及びシェル構造を有するゴム粒子>

[平均粒径 $0.28\text{ }\mu\text{m}$ のコアシェルゴム粒子(C - 1)のアセトン分散液の製造]

1 L ガラス容器に、ポリブタジエンラテックス (製品名: Nipol LX111A2、日本ゼオン株式会社製) 18.5 質量部 (ポリブタジエンゴム粒子 100 質量部相当) 及び脱イオン水 31.5 質量部を仕込み、窒素置換を行いながら 60 度搅拌した。エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 0.005 質量部、硫酸第一鉄・7水和塩 0.001 質量部、及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.2 質量部を加えた後、シェル構造を形成するラジカル重合性化合物として、メチルメタクリレート (MMA) 17.5 質量部及び 3 - メチル - 3 - オキセタニル - メチルメタクリレート (製品名: ETERNACOLL (商標)、OXMA、宇部興産株式会社製) 17.5 質量部)、並びにクメンヒドロパーオキサイド 0.1 質量部の混合物を 2 時間かけて連続的に添加することにより、ポリブタジエンゴムの粒子の表面にラジカル重合性化合物をグラフト重合した。添加終了後、さらに 2 時間搅拌して反応を終了させ、ポリブタジエンゴムをコア構造、ラジカル重合性化合物のポリマーをシェル構造として有するコア構造及びシェル構造を有するゴム粒子の分散液を得た。

【0075】

上記のようにして得られたコア構造及びシェル構造を有するゴム粒子の分散液をアセトン 45.0 質量部中に投入し、均一に混合した。遠心分離機を用い、回転数 12,000 rpm、温度 10 度にて 30 分間遠心した後、上澄み液を除去した。沈降したコア構造及びシェル構造のゴム粒子にアセトンを加えて再分散し、上記と同条件で遠心分離、上澄み液の除去を 2 回繰り返し行うことにより、コアシェルゴム粒子 (C - 1) のアセトン分散液を得た。以下に示す方法で測定したコアシェルゴム粒子 (C - 1) の平均粒径は 0.28 μm であった。

【0076】

10

20

30

40

50

[平均粒径0.066μmのコアシェルゴム粒子(C-2)のアセトン分散液の製造] ポリブタジエンラテックスをスチレンブタジエンラテックス(商品名: SBLTX、JSR株式会社製、グレード2108)に変更した以外はC-1と同様の方法で、コアシェルゴム粒子(C-2)のアセトン分散液を得た。コアシェルゴム粒子(C-2)の平均粒径は0.066μmであった。

【0077】

[平均粒径0.81μmのコアシェルゴム粒子(C-3)のアセトン分散液の製造] ポリブタジエンラテックスをスチレンブタジエンラテックス(商品名: SBLTX、JSR株式会社製、グレード0561)に変更した以外はC-1と同様の方法で、コアシェルゴム粒子(C-3)のアセトン分散液を得た。コアシェルゴム粒子(C-3)の平均粒径は0.81μmであった。

10

【0078】

[C-4]

コアシェルゴム粒子(商品名:カネエース(商標)、株式会社カネカ製、グレードB-564、平均粒径0.17μm)

【0079】

<硬化性樹脂組成物の製造>

表1に示す配合比にて多官能能力ーボネット(メタ)アクリレートとラジカル重合性化合物とラジカル重合開始剤とを配合し、均一に混合した。この配合物中に、ゴム粒子のアセトン分散液を混合し、回転式の蒸発装置を用いて揮発分であるアセトンを除去することによって硬化性樹脂組成物を得た。

20

【0080】

<試験片の作成>

調製した硬化性樹脂組成物から、下記の方法で硬化物を作成した。まず、二枚の石英ガラスの間に長さ80mm、幅10mm、厚さ4mmの金型を挟み、ここに硬化性樹脂組成物を流し込んだ。流し込んだ硬化性樹脂組成物に対して紫外線照射機(商品名: HIGH SOURCE EXECURE 3000、HOYA CANDEO OPTRONIC S株式会社製)で5mW/cm²の紫外線を金型の両面から交互に180秒間ずつ4回照射した。得られた硬化物を50℃の加熱オーブン内に入れて1時間、100℃の加熱オーブン内に入れて2時間熱処理を行うことで、長さ80mm、幅10mm、厚さ4mmの試験片を得た。

30

【0081】

<評価・測定方法>

[重量平均分子量]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography; GPC)装置(製品名: HLC-8220GPC、東ソー株式会社製)に、カラム(製品名: Shodex GPC LF-804、昭和電工株式会社製、排除限界分子量: 2 × 10⁶、分離範囲: 300から2 × 10⁶)を2本直列に配置し、40℃、展開溶媒としてTHFを用い、Refractive Index(RI、示差屈折率)検出器により測定した。得られた重量平均分子量は標準ポリスチレン換算値である。

40

【0082】

[ゴム粒子の平均粒径]

粒度分布計(製品名:ゼータサイザーナノZS、マルバーン社製)を用い、ガラス製セルにゴム粒子のアセトン分散液を約1ml入れて25℃で測定した。粒度分布曲線(粒子径-散乱強度)の極大値から平均粒径を求めた。

【0083】

[荷重たわみ温度]

試験片について、JIS K 7191-2に準じて、荷重たわみ温度試験機(商品名: No. 533 HDT 試験装置 3M-2、株式会社東洋精機製作所製)を用い、曲げ応力1.80MPaで、室温から2℃毎分で昇温した。試験片のたわみ量が0.34mmに

50

達した温度を荷重たわみ温度とし、耐熱性の指標とした。得られた結果を表1に示す。耐熱性の評価は、荷重撓み温度が70以上のものをA(非常に良好)、60以上70未満のものをB(良好)、60未満のものをC(不良)とした。

【0084】

[シャルピー衝撃強さ]

JIS K 7111に準じて、切欠き形成機(商品名:ノッチングツールA-4、株式会社東洋精機製作所製)にて試験片中央部に深さ2mm、45°の切欠き(ノッチ)を入れた。衝撃試験機(商品名:IMPACT TESTER IT、株式会社東洋精機製作所製)を用い、試験片の切欠きの背面から2Jのエネルギーで破壊する。150°まで振り上げたハンマーが試験片破壊後に振りあがる角度から破壊に要したエネルギーを算出し、それをシャルピー衝撃強さとし、耐衝撃性の指標とした。得られた結果を表1に示す。耐衝撃性の評価は、シャルピー衝撃強さが10kJ/m²以上のものをA(非常に良好)、8kJ/m²以上10kJ/m²未満のものをB(良好)、8kJ/m²未満のものをC(不良)とした。

【0085】

【表1】

			実施例									比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
組成	多官能カルボネート(メタ)アクリレート	A-1	10	20	30	0	0	20	20	20	20	0	20
		A-2	0	0	0	20	30	0	0	0	0	0	0
	ラジカル重合性化合物	B-1	90	80	70	80	60	70	70	80	80	100	80
		B-2	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
		B-3	0	0	0	0	0	10	10	0	0	0	0
	コア構造及びシェル構造を有するゴム粒子	C-1	25	25	25	25	25	25	25	0	0	25	0
		C-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25
		C-3	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0
		C-4	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0
	ラジカル重合開始剤	D-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価	荷重撓み温度	[°C]	73	74	64	63	60	76	69	69	74	90	73
		評価	A	A	B	B	B	A	B	B	A	A	A
	シャルピー衝撃強さ	[kJ/m ²]	10.5	12.2	10.9	13.3	8.9	8.9	11.4	10.1	9.6	3.4	7.6
		評価	A	A	A	A	B	B	A	A	B	C	C

【0086】

表1に示す結果において、比較例1では多官能カルボネート(メタ)アクリレートを含まない系である。比較例1では荷重撓み温度は90であるが、シャルピー衝撃強さが3.4kJ/m²であり、耐熱性と韌性のバランスが取れているとは言い難い。一方、実施例1乃至7では、韌性に優れ、且つ耐熱性にも優れており、通常予想しうる範囲を超えた物性が与えられている。結果として、本発明の硬化性樹脂組成物は、予想に反し、高い韌性と、耐熱性を両立させうる効果を有することが明らかとなった。

【0087】

以上の結果から、本発明の硬化性樹脂組成物は、耐衝撃性と耐熱性を両立する優れた効果を有し、光学的立体造形に好適に使用できることが明らかとなった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
B 2 9 C 64/106 (2017.01) B 2 9 C 64/106

キヤノン株式会社内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献
特開2004-051665 (JP, A)
特開2014-196453 (JP, A)
特開2006-213766 (JP, A)
特開2018-162401 (JP, A)
特開2009-203269 (JP, A)
特開2016-024242 (JP, A)
特開2006-002110 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0
C 0 8 F 2 7 9 / 0 0 - 2 7 9 / 0 6
C 0 8 F 2 8 5 / 0 0
B 2 9 C 6 4 / 0 0 - 6 4 / 4 0
B 3 3 Y 1 0 / 0 0
B 3 3 Y 7 0 / 0 0 - 7 0 / 1 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)