

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6186946号
(P6186946)

(45) 発行日 平成29年8月30日(2017.8.30)

(24) 登録日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)
B29C 67/00 (2017.01)

F 1

C08F 290/06
B29C 67/00

請求項の数 9 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2013-136769 (P2013-136769)
 (22) 出願日 平成25年6月28日 (2013.6.28)
 (65) 公開番号 特開2015-10164 (P2015-10164A)
 (43) 公開日 平成27年1月19日 (2015.1.19)
 審査請求日 平成28年4月11日 (2016.4.11)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキSCホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋二丁目2番1号
 (72) 発明者 石崎 慎治
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 小出 昌史
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 高野 宏行
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
 審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学的立体造形用樹脂組成物、及び立体造形物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に、少なくとも、， - 不飽和二重結合基を1個以上有するオリゴマー(A)と、， - 不飽和二重結合基含有化合物(B)（ただし、オリゴマー(A)に該当するものを除く）とを含有する光学的立体造形用樹脂組成物であって、下記(1)か(2)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り、

更に、アミド基を有さず、環構造を有する， - 不飽和二重結合基含有化合物(C)（ただし、オリゴマー(A)および， - 不飽和二重結合基含有化合物(B)に該当するものを除く）を含有し、， - 不飽和二重結合基含有化合物(C)が、ヘテロ原子を含有しない環構造を有する， - 不飽和二重結合基含有化合物(c1)であり、

ヘテロ原子を含有しない環構造を有する， - 不飽和二重結合基含有化合物(c1)が、水酸基を有する， - 不飽和二重結合基含有化合物(c1-1)であり、

更に、シラン化合物(F)を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

(1) ， - 不飽和二重結合基含有化合物(B)が、1個以上のアミド基を有する。
 (2) ， - 不飽和二重結合基含有化合物(B)が、更に、水酸基および/またはアルコキシ基を有する。

【請求項 2】

オリゴマー(A)100重量部に対して、， - 不飽和二重結合基含有化合物(B)を1~500重量部含有してなる請求項1記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 3】

10

20

オリゴマー(A)が、ポリエステル系オリゴマー(a - 1)、ポリウレタン系オリゴマー(a - 2)、ポリエポキシ系オリゴマー(a - 3)及びポリアクリル系オリゴマー(a - 4)よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種類以上のオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 4】

オリゴマー(A)の重量平均分子量が 300 ~ 30,000 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 5】

, - 不飽和二重結合基含有化合物(B)が、環構造を有しない脂肪族系の , - 不飽和二重結合基含有化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の光学的立体造形用樹脂組成物。 10

【請求項 6】

更に、その他の , - 不飽和二重結合基含有化合物(D)(ただし、オリゴマー(A)、 , - 不飽和二重結合基含有化合物(B)および , - 不飽和二重結合基含有化合物(C)に該当するものを除く)を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 7】

更に、樹脂組成物 100 重量部に対して、活性エネルギー線重合開始剤(E)を 0.01 ~ 30 重量部含有してなる請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の光学的立体造形用樹脂組成物。 20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の光学的立体造形用樹脂組成物を、活性エネルギー線で重合硬化してなる樹脂硬化物。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の樹脂硬化物よりなる立体造形物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、未硬化状態での粘度が低く、光照射による硬化速度が速く、成形精度に優れ、しかも強度や耐熱性等の機械的特性に優れた立体造形物を与える光学的立体造形用樹脂組成物に関する。 30

【背景技術】

【0002】

活性エネルギー線重合技術は、その速い重合速度、一般に無溶剤であることによる良好な作業性、極めて低いエネルギー必要量の省エネルギー化等種々の特性に加え、近年、環境汚染問題により、環境汚染の低減化を図れるという利点を有しているため、建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学デバイス、ディスプレイなどの分野において、その利用分野は拡大傾向にある。

これらは、活性エネルギー線で重合し得る樹脂と , - 不飽和二重結合基を有する単量体のみを含有し、単量体が溶媒の機能をかねていることから塗膜や成型品形成時に溶剤が揮発しないという利点があるからである。そして、この活性エネルギー線重合性を有する樹脂として、低分子量のポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエポキシ系樹脂、ポリアクリル系樹脂等の分子末端に , - 不飽和二重結合基を有するオリゴマーや , - 不飽和二重結合基を有する単量体等が利用されている。 40

【0003】

近年、樹脂成型品の製造方法として、コンピュータ上の立体デザインシステム(3 次元 CAD)により設計した立体形状データをもとに、液状の光硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線の一種である紫外線レーザー光によって選択的に重合硬化させることにより、成型品を作製する光学的立体造形法(光造形法)が用いられている。

この光造形法は、従来の切削加工などと比べて、切削困難な複雑な形状にも対応可能、完全自動化プロセスであり取り扱いが容易、製造時間が短くコスト面でも有利などの様々な 50

利点を有しており、樹脂製品の生産の他、デザイン検討、性能試験、広告用等の試作モデルや医療モデルなどの製造に幅広く用いられるようになってきている。

この立体造形法の代表的な例としては、容器に入れた液状の光硬化性樹脂組成物の液面に、所望パターンの重合硬化層が得られるよう、光、例えば、活性エネルギー線の一種である紫外線レーザー光を選択的に照射して重合硬化層を得、次に該硬化層の上に液状の光硬化性樹脂組成物を層状に供給し、次いで前記と同様に光を選択的に照射して前記の硬化層と連続した重合硬化層を形成する。この積層操作を繰り返すことにより、最終的に所望の立体造形物を得る方法である。この立体造形法は、製作する造形物の形状が複雑な場合でも、容易にしかも短時間で目的の造形物を得ることができると注目されている。

【0004】

10

光学的立体造形法としては、例えば、特許文献1に開示されているように、液状の光硬化性樹脂組成物に必要なエネルギー供給を選択的に行って、所望形状の立体造形物を形成する方法である。このような方法またはその改良技術が、特許文献2, 3に開示されている。

【0005】

上記の光造形に用いられる光硬化性樹脂組成物としては、効率的な光造形を行う観点から、粘度が低く速やかに平滑な液面を形成することができるとともに、透明性や良好な光硬化性を有することが要求される。また、光による重合硬化時の収縮（硬化収縮）に起因する残留歪み等のために、硬化物が経時で変形（反り、引け、張出部の持ち上がり等）を起こす問題があり、このような経時変形が小さいことが要求される。さらに用途に応じて、重合硬化物には、強靭性などの機械強度、耐熱性、耐湿性および耐水性などが要求されている。

20

【0006】

従来、このような光硬化性樹脂組成物としては、透明性、光硬化性等の観点から、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、感光性ポリイミド等のラジカル重合性化合物（例えば、特許文献4, 5）やエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物等のカチオン重合性化合物を含有する樹脂組成物（例えば、特許文献6）などが用いられている。しかし、近年の対象製品の微細化、複雑化に伴い、寸法精度に対する要求が益々厳しくなってきており、上記樹脂組成物の経時変形特性では要求を満足できないようになってきている。

30

さらに、特許文献7には、エチレン系不飽和モノマーや光開始剤との屈折率の差の絶対値が0でない微小中空球を含有する光硬化性液体組成物が開示されており、該光硬化性液体組成物の透明度が減少することが記載されている。さらに、特許文献8には、発色剤を含有する照射硬化性樹脂組成物が開示されており、該照射硬化性樹脂組成物から製造された三次元物品は、硬化の前後で異なる色を示すことが記載されている。

しかしながら、上記樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物も、強靭性、耐水性、物性安定性や経時的変形の抑制の全ての要求を満足するには至っていないのが現状である。

【特許文献1】特開昭60-247515号公報

【特許文献2】特開昭62-035966号公報）、（米国特許明細書第4575330号公報）

40

【特許文献3】特開昭62-101408号公報

【特許文献4】特開平2-228312号公報

【特許文献5】特開平5-279436号公報

【特許文献6】特開平1-213304号公報

【特許文献7】特許2648222号公報

【特許文献8】特表2005-510603号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、経時変形が小さく、さらに、強靭性およびその経時安定性に優れた硬化物を

50

得ることが可能な光学的立体造形用樹脂組成物を提供することにある。また、該組成物の硬化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】

【0008】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す光学的立体造形用樹脂組成物により前記目標達成できることを見出し、更に立体造形物により本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、分子内に、少なくとも、， - 不飽和二重結合基を1個以上有するオリゴマー（A）と、

， - 不飽和二重結合基含有化合物（B）（ただし、オリゴマー（A）に該当するものを除く）とを含有する光学的立体造形用樹脂組成物であって、下記（1）かつ（2）であることを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物 であり、 10

更に、アミド基を有さず、環構造を有する、 - 不飽和二重結合基含有化合物（C）（ただし、オリゴマー（A）および、 - 不飽和二重結合基含有化合物（B）に該当するものを除く）を含有し、 - 不飽和二重結合基含有化合物（C）が、ヘテロ原子を含有しない環構造を有する、 - 不飽和二重結合基含有化合物（c1）であり、

ヘテロ原子を含有しない環構造を有する、 - 不飽和二重結合基含有化合物（c1）が、水酸基を有する、 - 不飽和二重結合基含有化合物（c1-1）であり、

更に、シラン化合物（F）を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物に関する。 20

（1）， - 不飽和二重結合基含有化合物（B）が、分子内に1個以上のアミド基を有する。

（2）， - 不飽和二重結合基含有化合物（B）が、水酸基および／またはアルコキシ基を有する。

【0009】

更に、本発明は、オリゴマー（A）100重量部に対して、， - 不飽和二重結合基含有化合物（B）を1～500重量部含有してなる上記の光学的立体造形用樹脂組成物に関する。

【0010】

更に、本発明は、オリゴマー（A）が、ポリエステル系オリゴマー（a-1）、ポリウレタン系オリゴマー（a-2）、ポリエポキシ系オリゴマー（a-3）及びポリアクリル系オリゴマー（a-4）よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上のオリゴマーであることを特徴とする上記の光学的立体造形用樹脂組成物に関する。 30

【0011】

更に、本発明は、オリゴマー（A）の重量平均分子量が300～30,000であることを特徴とする上記の光学的立体造形用樹脂組成物に関する。

【0012】

更に、本発明は、， - 不飽和二重結合基含有化合物（B）が、環構造を有しない脂肪族系の、 - 不飽和二重結合基含有化合物であることを特徴とする上記の光学的立体造形用樹脂組成物に関する。 40

【0016】

更に、アミド基を有さないその他の， - 不飽和二重結合基含有化合物（D）（ただし、オリゴマー（A）、， - 不飽和二重結合基含有化合物（B）および、 - 不飽和二重結合基含有化合物（C）に該当するものを除く）を含有することを特徴とする上記の光学的立体造形用樹脂組成物に関する。

【0017】

更に、本発明は、更に、樹脂組成物100重量部に対して、活性エネルギー線重合開始剤（E）を0.01～30重量部含有してなる上記の光学的立体造形用樹脂組成物に関する。

【0019】

10

20

30

40

50

更に、本発明は、上記の光学的立体造形用樹脂組成物を、活性エネルギー線で重合硬化してなる樹脂硬化物に関する。

【0020】

更に、本発明は、上記に記載の樹脂硬化物よりなる立体造形物に関する。

【発明の効果】

【0021】

本発明により、反りや膨潤等の成形時における変形が少なく、光学的立体造形法により精度の高い造形物を生産することができ、また重合硬化物の力学的性質が優れているため、立体造形物は機構部品としても使用可能である光学的立体造形用樹脂組成物を提供することができるようになった。

10

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、分子内に、少なくとも、-不飽和二重結合基を1個以上有するオリゴマー(A)と、-不飽和二重結合基含有化合物(B)(ただし、オリゴマー(A)に該当するものを除く)とを含有し、下記(1)、(2)である光学的立体造形用樹脂組成物であることが特徴である。

(1) -不飽和二重結合基含有化合物(B)が、分子内に1個以上のアミド基を有する。

(2) -不飽和二重結合基含有化合物(B)が、水酸基および/またはアルコキシ基を有する。

20

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物(以下樹脂組成物と称す。)において、少なくとも、-不飽和二重結合基を1個以上有するオリゴマー(A)としては、ポリエステル系オリゴマー(a-1)、ポリウレタン系オリゴマー(a-2)、ポリエポキシ系オリゴマー(a-3)及びポリアクリル系オリゴマー(a-4)よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上のオリゴマーであり、特に制限が無く使用できる。

【0023】

少なくとも、-不飽和二重結合基を1個以上有するオリゴマー(A)のうち、ポリエステル系オリゴマー(a-1)としては、主鎖骨格にエステル結合を1個以上有するものであれば、特に制限無く使用でき、多塩基酸と多価アルコールを重縮合して得られるポリエステルの末端あるいはポリエステル鎖中の水酸基と(メタ)アクリル酸、マレイン酸などの後述の分子内に1個以上のカルボキシル基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物とのエステル化によって得られる化合物、あるいはポリエステルの末端あるいはポリエステル鎖中のカルボキシル基と(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの後述の分子内に1個以上の水酸基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物とのエステル化によって得られる化合物である。その他、酸無水物と(メタ)アクリル酸グリシジルと少なくとも1個の水酸基を有する化合物とから得られるポリエステル系オリゴマー等がある。

30

【0024】

上記、多塩基酸としては、脂肪族系、脂環族系、及び芳香族系が挙げられ、それぞれ特に制限が無く使用できる。脂肪族系多塩基酸としては、より具体的には、例えば、シウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、スペリン酸、マレイン酸、クロロマレイン酸、フマル酸、ドデカン二酸、ピメリン酸、シトラコン酸、グルタル酸、イタコン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらの脂肪族ジカルボン酸及びその無水物が利用できる。又、無水コハク酸の誘導体(メチル無水コハク酸物、2,2-ジメチル無水コハク酸、ブチル無水コハク酸、イソブチル無水コハク酸、ヘキシル無水コハク酸、オクチル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、フェニル無水コハク酸等)、無水グルタル酸の誘導体(無水グルタル酸、3-アリル無水グルタル酸、2,4-ジメチル無水グルタル酸、2,4-ジエチル無水グルタル酸、ブチル無水グルタル酸、ヘキシル無水グルタル酸等)、無水マレイン酸の誘導体(2-メチル無水マレイン酸、2,3-ジメチル無水マレイン酸、ブチル無水マレイン酸、ペンチル無水マレイン酸、ヘキ

40

50

シル無水マレイン酸、オクチル無水マレイン酸、デシル無水マレイン酸、ドデシル無水マレイン酸、2,3-ジクロロ無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、2,3-ジフェニル無水マレイン酸等)等の無水物誘導体も利用できる。

【0025】

脂環族系多塩基酸としては、より具体的には、例えば、脂環族ジカルボン酸としては、例えば、ダイマー酸、シクロプロパン-1,2-ジカルボン酸、シクロプロパン-1,2-ジカルボン酸、シクロプロパン-1,2-ジカルボン酸、シクロブタン-1,2-ジカルボン酸、シクロブタン-1,2-ジカルボン酸、シクロブタン-1,3-ジカルボン酸、(1R)-シクロペタン-1,2-ジカルボン酸、trans-シクロペタン-1,3-ジカルボン酸、(1,2)-シクロペタン-1,3-ジカルボン酸、(1,3)-シクロペタン-1,3-ジカルボン酸、(1S,2S)-1,2-シクロペタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,1-シクロヘプタンジカルボン酸、クバン-1,4-ジカルボン酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の飽和脂環属ジカルボン酸や、1-シクロブテン-1,2-ジカルボン酸、3-シクロブテン-1,2-ジカルボン酸、1-シクロペタン-1,2-ジカルボン酸、4-シクロペタン-1,3-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、2-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,3-ジカルボン酸、2,5-ヘキサジエン-1,4-ジカルボン酸等の環内に不飽和二重結合が1もしくは2個有した不飽和脂環属ジカルボン酸が挙げられ、これらの脂環族ジカルボン酸及びその無水物等が利用できる。

また、ヘキサヒドロ無水フタル酸の誘導体((3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸)、テトラヒドロ無水フタル酸の誘導体(1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸等)等の水素添化した無水フタル酸誘導体も脂環族ジカルボン酸無水物として利用できる。

【0026】

芳香族系多塩基酸としては、より具体的には、例えば、芳香族ジカルボン酸としては、例えば、o-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、1,2-アズレンジカルボン酸、1,3-アズレンジカルボン酸、4,5-アズレンジカルボン酸、(-)-1,3-アセトナフテンジカルボン酸、1,4-アントラセンジカルボン酸、1,5-アントラセンジカルボン酸、1,8-アントラセンジカルボン酸、2,3-アントラセンジカルボン酸、1,2-フェナントレンジカルボン酸、4,5-フェナントレンジカルボン酸、3,9-ペリレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、無水フタル酸、4-メチル無水フタル酸等の芳香族ジカルボン酸無水物が挙げられ、これらの芳香族ジカルボン酸及びその無水物等が利用できる。

【0027】

さらに、無水クロレンド酸、無水ヘット酸、ビフェニルジカルボン酸無水物、無水ハイミック酸、エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、メチル-3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、1-シクロペタン-1,2-ジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、オクタヒドロ-1,3-ジオキソ-4,5-イソベンゾフランジカルボン酸無水物等の酸無水物類も多塩基酸として使用可能である。

10

20

30

40

50

50

【0028】

また、多価アルコールとしては、数平均分子量(M_n)：約50～500の比較的低分子量のポリオール類や、数平均分子量(M_n)：500～50,000の比較的高分子量のポリオール類が挙げられ、それぞれ、特に制限が無く使用できる。

比較的低分子量のポリオール類としては、より具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、3-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-メチル-1,8-オクタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ポリオキシエチレングリコール(付加モル数10以下)、ポリオキシプロピレングリコール(付加モル数10以下)、プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、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、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、シクロペニタジエンジメタノール、ダイマージオール等の脂肪族又は脂環式ジオール類；

1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-メチレンジフェノール、4,4'-(2-ノルボルニリデン)ジフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェノール、o-,m-及びp-ジヒドロキシベンゼン、4,4'-イソプロピリデンフェノール、ビスフェノールにアルキレンオキサイドを付加させた付加型ビスフェノール等の芳香族ジオール類等を挙げることができる。

付加型ビスフェノールの原料ビスフェノールとしては、ビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられ、原料アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0029】

比較的高分子量のポリオール類としては、より具体的には、例えば、高分子量ポリエステルポリオール、高分子量ポリアミドポリオール、高分子量ポリカーボネートポリオール及び高分子量ポリウレタンポリオールが挙げられる。高分子量ポリカーボネートポリオールは、上記の比較的低分子量のジオールと炭酸エステル又はホスゲンとの反応によって得られる。

【0030】

上記高分子量ポリエステルポリールの市販品としては、例えば、東洋紡績社製のバイロンGK640〔数平均分子量(以下、「 M_n 」とも記載する)=18,000,ガラス転移温度(以下、「 T_g 」とも記載する)=79,水酸基価=5,酸価<4,線形タイプ〕、バイロンGK880(M_n =18,000, T_g =84,水酸基価=5,酸価<4,線形タイプ)、バイロン300(M_n =23,000, T_g =7,水酸基価=5,酸価<2,線形タイプ)、バイロン500(M_n =23,000, T_g =4,水酸基価=5,酸価<2,線形タイプ)、バイロン560(M_n =19,000, T_g =7,水酸基価=8,酸価<2,分岐タイプ)、及び、バイロン630(M_n =20,000, T_g =75,水酸基価=5,酸価=1,線形タイプ)；

クラレ社製のUE-3600(M_n =20,000, T_g =75,水酸基価=4,酸価=1)、UE-3690(M_n =14,000, T_g =91,水酸基価=8,酸価=1)〔以上、ユニチカ社製〕、P1010(M_n =1,000,水酸基価=112,酸価<0.5,線形液状タイプ)、P2010(M_n =2,000,水酸基価=56,酸価<0.5,線形液状タイプ)、P4010(M_n =4,000,水酸基価=28,酸価<0.5,線形液状タイプ)、P5010(M_n =5,000,水酸基価=22,酸価<0.5,線形液状タイプ)、P6010(M_n =6,000,水酸基価=19,酸価<0.5,線形液状タイプ)、P4050(M_n =4,000,水酸基価=28,酸価<0.5,線形液状タイプ)、P6010(M_n =6,000,水酸基価=19,酸価<0.5,線形

10

20

30

40

50

液状タイプ)、N 4 0 1 0 (Mn = 4, 0 0 0, 水酸基価 = 2 8, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、P N O A 4 0 1 4 (Mn = 4, 0 0 0, 水酸基価 = 2 8, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、P 2 0 1 1 (Mn = 2, 0 0 0, 水酸基価 = 5 6, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、及び、P 4 0 1 1 (Mn = 4, 0 0 0, 水酸基価 = 2 8, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)；

協和発酵ケミカル社製のキヨーワポール 2 0 0 0 B A (Mn = 2, 0 0 0, 水酸基価 = 5 8, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、及び、キヨーワポール 5 0 0 0 P A (Mn = 5, 0 0 0, 水酸基価 = 2 2, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)等が挙げられる。

【0031】

上記高分子量ポリアミドポリオールの市販品としては、富士化成工業社製のT P A E 6 1 7 (Mn = 1 5, 0 0 0, Tg = 9 0, 水酸基価 = 1 6, 酸価 = 1, 線形タイプ)等をできる。

【0032】

上記高分子量ポリカーボネートポリオールの市販品としては、例えば、パーストーブ社製のオキシマー-N 1 1 2 (Mn = 1, 0 0 0, Tg = 6 0, 水酸基価 = 1 1 2, 酸価 < 0.5, 線形タイプ)；旭化成ケミカルズ社製のP C D L - T 5 6 5 1 (Mn = 1, 0 0 0, 水酸基価 = 1 1 0, 酸価 < 0.0 5, 線形液状タイプ)、P C D L - T 5 6 5 2 (Mn = 2, 0 0 0, 水酸基価 = 5 6, 酸価 < 0.0 5, 線形液状タイプ)、P C D L - T 4 6 7 1 (Mn = 1, 0 0 0, 水酸基価 = 1 1 0, 酸価 < 0.0 5, 線形液状タイプ)、及び、P C D L - T 4 6 7 2 (Mn = 2, 0 0 0, 水酸基価 = 5 2, 酸価 < 0.0 5, 線形液状タイプ)；

クラレ社製のP M H C - 1 0 5 0 (Mn = 1, 0 0 0, 水酸基価 = 1 1 2, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、P M H C - 2 0 5 0 (Mn = 2, 0 0 0, 水酸基価 = 5 6, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、C - 1 0 9 0 (Mn = 1, 0 0 0, 水酸基価 = 1 1 2, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、C - 2 0 9 0 (Mn = 2, 0 0 0, 水酸基価 = 5 6, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、C - 3 0 9 0 (Mn = 3, 0 0 0, 水酸基価 = 3 7, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、C - 4 0 9 0 (Mn = 4, 0 0 0, 水酸基価 = 2 8, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、C - 5 0 9 0 (Mn = 5, 0 0 0, 水酸基価 = 2 2, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、C - 1 0 6 5 N (Mn = 1, 0 0 0, 水酸基価 = 1 1 2, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、C - 2 0 6 5 N (Mn = 2, 0 0 0, 水酸基価 = 5 6, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、C - 1 0 1 5 N (Mn = 1, 0 0 0, 水酸基価 = 1 1 2, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)、及び、C - 2 0 1 5 N (Mn = 2, 0 0 0, 水酸基価 = 5 6, 酸価 < 0.5, 線形液状タイプ)等が挙げられる。

【0033】

上記高分子量ポリウレタンポリオールの市販品としては、例えば、東洋紡績社製のバイロンUR 1 3 5 0 (Mn = 3 0, 0 0 0, Tg = 3, 水酸基価 = 4 6, 酸価 < 1, 線形タイプ)、バイロンUR 1 4 0 0 (Mn = 4 0, 0 0 0, Tg = 8 3, 水酸基価 = 2, 酸価 < 1, 線形タイプ)、バイロンUR 3 2 1 0 (Mn = 4 0, 0 0 0, Tg = - 3, 水酸基価 = 3, 酸価 < 1, 線形タイプ)、バイロンUR 5 5 3 7 (Mn = 2 0, 0 0 0, Tg = 3 4, 水酸基価 = 1 7, 酸価 < 1, 線形タイプ)、及び、バイロンUR 9 5 0 0 (Mn = 2 5, 0 0 0, Tg = 1 5, 水酸基価 = 5, 酸価 < 1, 線形タイプ)；

三井化学ポリウレタン社製のタケラック E 1 5 8 (水酸基価 = 2 0, 酸価 < 3)、タケラック E 5 5 1 T (水酸基価 = 3 0, 酸価 < 3)、及び、タケラック A 2 7 8 9 (水酸基価 = 1 0, 酸価 < 2)等が挙げられる。

【0034】

その他に、ポリカプロラクトンジオール、ポリ(-メチル-バレロラクトン)ジオール、ポリバレロラクトンジオール等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等も、上記高分子量ポリオールとして使用できる高分子量ポリオールに含まれる。

【0035】

10

20

30

40

50

ポリウレタン系オリゴマー(a - 2)は、少なくとも 1 個以上のイソシアネート基を有する化合物と後述の分子内に 1 個以上の水酸基を有する , - 不飽和二重結合基含有化合物を反応させて得られる化合物、あるいは少なくとも 1 個のイソシアネート基を有する化合物と上述の多価アルコールとを反応させて得られる末端イソシアネート基のウレタンプレポリマーと後述の分子内に 1 個以上の水酸基を有する , - 不飽和二重結合基含有化合物、あるいは少なくとも 1 個のイソシアネート基を有する化合物と多価アルコールとを反応させて得られる末端イソシアネート基のウレタンプレポリマーと、更に少なくとも 1 個以上のアミノ基を有する化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基のウレタンプレポリマーと後述の分子内に 1 個以上の水酸基を有する , - 不飽和二重結合基含有化合物とを反応させて得られる化合物である。多価アルコールが比較的高分子量のポリオール類であるポリエステルポリオールは、ポリウレタン系オリゴマー(a - 2)に含まれる。また、イソシアネート基とアミノ基とを反応させて得られるウレア結合基含有したものもポリウレタン系オリゴマー(a - 2)に含まれる。

【 0 0 3 6 】

少なくとも 1 個のイソシアネート基を有する化合物としては、単官能ポリイソシアネート、及び多官能イソシアネートが挙げられ、それぞれ、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。単官能ポリイソシアネートとしては、より具体的に、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、デシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、p - クロロフェニルイソシアネート、p - ニトロフェニルイソシアネート、2 - クロロエチルイソシアネート、2 , 4 - ジクロロフェニルイソシアネート、3 - クロロ - 4 - メチルフェニルイソシアネート、トリクロロアセチルイソシアネート、クロロスルホニルイソシアネート、(R) - (+) - - メチルベンジルイソシアネート、(S) - (-) - - メチルベンジルイソシアネート、(R) - (-) - 1 - (1 - ナフチル) エチルイソシアネート、(R) - (+) - 1 - フェニルエチルイソシアネート、(S) - (-) - 1 - フェニルエチルイソシアネート、p - トルエンスルホニルイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

多官能イソシアネートのうち、芳香族ポリイソシアネートとしては、より具体的に、例えば、1 , 3 - フェニレンジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルジイソシアネート、1 , 4 - フェニレンジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2 , 4 - トリレンジイソシアネート、2 , 6 - トリレンジイソシアネート、4 , 4 ' - トルイジンジイソシアネート、2 , 4 , 6 - トリイソシアネートトルエン、1 , 3 , 5 - トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、4 , 4 ' , 4 " - トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチ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(別名 : H D I)、ペンタメチレンジイソシアネート、1 , 2 - プロピレンジイソシアネート、2 , 3 - ブチレンジイソシアネート、1 , 3 - ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、 , , ' - ジイソシアネート - 1 , 3 - ジメチルベンゼン、 , , ' - ジイソシアネート - 1 , 4 - ジメチルベンゼン、 , , ' - ジイソシアネート - 1 , 4 - ジエチルベンゼン、1 , 4 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1 , 3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

50

脂環族ポリイソシアネートとしては、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(別名:IPDI)、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。

【0041】

また一部上記ポリイソシアネートの2-メチルペンタン-2, 4-ジオールアダクト体、イソシアヌレート環を有する3量体等も併用することができる。ポリフェニルメタンポリイソシアネート(別名:PAPI)、ナフチレンジイソシアネート、及びこれらのポリイソシアネート変性物等を使用し得る。なおポリイソシアネート変性物としては、カルボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、水と反応したビュレット基、イソシアヌレート基のいずれかの基、またはこれらの基の2種以上を有する変性物を使用できる。ポリオールとジイソシアネートの反応物も少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物として使用することができる。

【0042】

またアミノ基を有するアミン類としては、より具体的には、例えは、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピロリジン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、ジメチルオキサゾリン、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のモノアミン;

【0043】

例えは、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリアミノプロパン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、(2-ヒドロキシエチルプロピレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシエチルエチレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレン)ジアミン、(2-ヒドロキシプロピルエチレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレン)ジアミン、ピペラジン等の脂肪族ポリアミン;

イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン等の脂環式ポリアミン;

フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ビス-(sec-ブチル)ジフェニルメタン等の芳香族ジアミン;

【0044】

例えは、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、ジメチルアミノトリメチルシラン、アリルアミノトリメチルシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアセトアミド、アニリノトリメチルシラン、1-トリメチルシリルピロール、1-トリメチルシリルピロリドン、1-トリメチルシリルイミダゾール、1-トリメチルシリル-1, 2, 4-トリアゾール等の単官能のシリルアミノ基を保有するシリルアミン類;

1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)-N-フェニルウレア等の2官能のシリルアミノ基を保有するシリルアミン類；1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシラザン等の3官能以上の環状シリルアミノ基を保有するシリル

10

20

30

40

50

アミン；

【0045】

例えば、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジン、分子両末端のプロピレン分岐炭素にアミノ基が結合したポリプロピレングリコール(プロピレン骨格のジアミン、サンテクノケミカル社製の製品「ジェファーミンD230」及び「ジェファーミンD400」等、プロピレン骨格のトリアミン、サンテクノケミカル社製の製品「ジェファーミンT403」等)、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペタミン、ペニタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,2-ジアミノプロパン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、H₂N(CH₂CH₂O)₂(CH₂)₂NH₂〔サンテクノケミカル社製のエチレングリコール骨格のジアミン「ジェファーミンEDR148」〕等のアミン窒素にメチレン基が結合したポリエーテル骨格のジアミン、1,5-ジアミノ-2-メチルペニタン(デュポン・ジャパン社製「MPMD」)、メタキシリレンジアミン(デュポン・ジャパン社製「MXDA」)、ポリアミドアミン(三和化学社製「X2000」)、イソホロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(三菱ガス化学社製「1,3BAC」)、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、3-アミノメチル-3,3,5-トリメチル-シクロヘキシルアミン、ノルボルナン骨格のジメチレンアミン(三井化学社製「NBDA」)等のポリアミン、及びダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン、末端に一級又は二級アミノ基を有するデンドリマー、両末端にプロポキシアミンを有するポリオキシアルキレングリコールジアミン等も使用することができる。
10

【0046】

ポリエポキシ系オリゴマー(a-3)は、グリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸、マレイン酸などの後述の分子内に1個以上のカルボキシル基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物との反応により得られる化合物であり、代表例としてビスフェノール型、エポキシ化油型、フェノールノボラック型、脂環型が挙げられる。ビスフェノール型ポリエポキシ系オリゴマーとしては、ビスフェノール類とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるビスフェノール型ジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸などの後述の分子内に1個以上のカルボキシル基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物とを反応して得られるMn400~2,000のものを使用できる。
20

【0047】

エポキシ化油ポリエポキシ系オリゴマーとしては、エポキシ化された大豆油等の油と(メタ)アクリル酸、マレイン酸などの後述の分子内に1個以上のカルボキシル基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物との反応により得られるものを使用できる。ノボラック型ポリエポキシ系オリゴマーとしては、ノボラック型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸などの後述の分子内に1個以上のカルボキシル基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物との反応により得られるものを使用できる。脂環型ポリエポキシ系オリゴマーとしては、脂環型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸などの後述の分子内に1個以上のカルボキシル基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物との反応により合成されたものを使用できる。さらに、活性エネルギー線重合による架橋密度調整の目的で、その他の、-不飽和二重結合基を複数有する多官能の、-不飽和二重結合基含有化合物も使用することができる。
40

【0048】

更に、アクリル系オリゴマー(a-4)も使用することができる。具体的には、-不飽和二重結合基を有する変性ポリエーテル、アミン変性された、-不飽和二重結合基含有化合物、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂および多価アルコール等の多官能化合物の、-不飽和二重結合基含有化合物からなる群より選択される1以上の化合物の、オリゴマーまたはプレポリマーが
50

使用できる。

【0049】

分子内に、少なくとも、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基を1個以上有するオリゴマー(A)の重量平均分子量(以下、M_wと称す。)が重合塗膜の相溶性や良好な耐久性(耐熱性、耐湿熱性)、凝集密度の点で、300~30,000の範囲であることが必要である。更に、M_wが400~10,000の範囲がより好ましい。オリゴマー(A)のM_wが30,000を越えると流動性が低下するだけでなく、後述の、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物(B)(ただし、オリゴマー(A)に該当するものを除く)や、分子内に環構造を有する、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物(C)との相溶性も低下するため、樹脂組成物の塗工性が低下したり、樹脂組成物を活性エネルギー線重合性接着剤として用いた場合には、重合塗膜の接着性等の耐久性が低下したり、塗膜が白化したりする場合がある。
10

オリゴマー(A)のM_wが300未満の場合は、活性エネルギー線重合性接着剤の接着フィルムを各種基材(G)等に貼着した後、活性エネルギー線重合性接着剤層の凝集破壊が起こりやすくなる場合がある。

【0050】

次に、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物(B)について説明する。

本発明において、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物(B)(以下化合物(B)と称す。)は、(1)1個以上のアミド基と、(2)1個以上の水酸基および/またはアルコキシ基を有する。ただし、オリゴマー(A)に該当するものは含まれない。化合物(B)は、アミド基を有するため、成型品のガラス転移点(T_g)が向上させ、高凝集力を発現し、耐熱性や耐水性等の耐性の良好成型品を形成することが可能となるものである。このような1個以上のアミド基を有する、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物(B)としては、アミド基の他に水酸基を含有している化合物(b1)、アミド基の他にアルコキシ基を含有している、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物(b2)とが挙げられる。更に、(b1)、(b2)のうち、分子内に環構造を有しない脂肪族系、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物(b1-1)、(b2-1)と、分子内に環構造を有する、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物(b1-2)、(b2-2)に区分けできる。
20

【0051】

1個以上のアミド基と、アミド基の他に水酸基を含有している脂肪族系の、 $\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 不飽和二重結合基含有化合物としては、より具体的に、例えば、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド[N-ヒドロキシメチルアクリルアミドとN-ヒドロキシエチルメタクリルアミドとを併せて「N-ヒドロキシチチル(メタ)アクリルアミド」と表記する。以下同様。]、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリルアミド、3-ヒドロキシ(メタ)アクリルアミド等の水酸基含有の脂肪族系(メタ)アクリルアミド類;
30

【0052】

例えば、N-(2-ヒドロキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-フェニルエチル)-3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)オキシメチル](メタ)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシ3,5-ジメチルベンジル)(メタ)アクリルアミド、2-[(S)-アルファ-ヒドロキシベンジル](メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-[2-(ベンジルオキシイミノ)エチル](メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシリ-2-[(S)-ヒドロキシフェネチル](メタ)アクリルアミド等の水酸基含有の脂環、あるいは芳香環含有の環状(メタ)アクリルアミド類等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。
40

【0053】

アミド基の他にアルコキシ基を含有している，-不飽和二重結合基含有化合物(b2)より具体的に、例えば、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシブチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシオクチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシデシル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシオクタデシル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシブチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシオクチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシブチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシオクチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシブチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシオクチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシブチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシオクチル(メタ)アクリルアミド、N-(ペントキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(オキセタン-2-イルメトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(オキセタン-3-イルメトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(メトキシメチル)メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(エトキシメチル)(メタ)アクリルアミド等のアルコキシ基含有の脂肪族系(メタ)アクリルアミド類；

【0054】

N-(2-メトキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-メトキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-エトキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-エトキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-フェニル-N-(3-メトキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-フェニル-N-(3-メトキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、(Z)-3-[4-メトキシフェニル](メタ)アクリルアミド、(E)-N-シクロヘキシル-3-(4-メトキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、(E)-N,N-ジエチル-3-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド等のアルコキシ基含有の環状(メタ)アクリルアミド類挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0055】

-不飽和二重結合基含有化合物(B)のうち、これら(b1)、(b2)は、特に制限はなく使用できるが、環構造を有しない脂肪族系，-不飽和二重結合基含有化合物が、活性エネルギー線を照射した場合、反応速度が向上に伴う成型品のガラス転移点(Tg)の向上によって、耐熱性や耐水性等の耐性の更なる向上が可能となるだけでなく、重合硬化時における収縮を抑制できるため好ましい。また、アミド基の近くに環状構造を有しないため、熱による黄変がし難いなどの利点があるため、特に好ましい。(b1)、(b2)のうち、分子内に環構造を有する，-不飽和二重結合基含有化合物(b1-2)、(b2-2)よりも、分子内に環構造を有しない脂肪族系，-不飽和二重結合基含有化合物(b1-1)、(b2-1)の方がそれぞれ好ましい。

【0056】

-不飽和二重結合基含有化合物(B)のうち、水酸基含有の脂肪族系(メタ)アクリルアミド類、およびアルコキシ基含有の脂肪族系(メタ)アクリルアミド類が好ましく、特に、工業的には、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メ

トキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシブチル(メタ)アクリルアミドが特に好ましく使用される。

【0057】

本発明において、オリゴマー(A)100重量部に対して、-, -不飽和二重結合基含有化合物(B)(ただし、オリゴマー(A)に該当するものを除く)を1~500重量部を含有することが好ましく、5~400重量部がより好ましく、10~300重量部が最も好ましい。

(B)が1重量部よりも少なかつたりすると、凝集力が不足して耐熱性や耐湿熱性の向上効果があまり期待できない。一方、(B)が500重量部よりも多かつたりすると、光学的立体造形用樹脂組成物を活性エネルギー線で重合硬化した場合には、重合硬化時の収縮および成形時の変形が大きくなり、さらに硬化物が脆くなる傾向があるので好ましくない。

【0058】

また、上記以外に、少なくとも1個以上のアミド基を有するが、水酸基およびアルコキシ基を有しない-, -不飽和二重結合基を含有する化合物(B')が挙げられる。このような化合物(B')としては、より具体的に、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-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(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-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-ノニル(メタ)アクリルアミド、N-トリコシル(メタ)アクリルアミド、N-ノナデシル(メタ)アクリルアミド、N-ドコシル(メタ)アクリルアミド、N-メチレン(メタ)アクリルアミド、N-トリデシル(メタ)アクリルアミド、N-(5,5-ジメチルヘキシル)(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、2-メチルプロパ-2-エノイルアミン、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-[3-(N',N'-ジメチルアミノ)プロピル]- (メタ)アクリルアミド、N-(ジブチルアミノメチル)(メタ)アクリルアミド、N-ビニルメタシアミド、N-ビニルアセトアミドなどの脂肪族系の(メタ)アクリルアミド類；

【0059】

例えば、(メタ)アクリルアミドスルホン酸、tert-ブチル-(メタ)アクリルアミドスルホン酸、(メタ)アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸等のスルホン酸含有の(メタ)アクリルアミド類；

【0060】

例えば、N-(2-オキソブタノイルエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-オキソブタノイルプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-オキソブタノイルブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-オキソブタノイルヘキシル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-オキソブタノイルオクチル)(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド等のカルボニル基を有する(メタ)アクリルアミド類；

【0061】

例えば、4-アクリロイルモルホリン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-カプロラクタムなどの窒素原子と酸素原子の双方を有するヘテロ環状アミド基含有化合物類挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは、1種だけを用いてよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0062】

, -不飽和二重結合基を含有する化合物(B')は、(B)に比べて耐熱性や耐水性等の耐久性に劣るため、(B)の代わりに使用することは好ましくない。しかしながら、(B)の活性エネルギー線照射における重合硬化性の向上等のため、(B)100重量部に対して、(B')を0~100重量部の範囲で併用使用することができる。(B')が

10

20

30

40

50

100重量部より多くなると、耐久性が低下するため好ましくない。

【0063】

次にアミド基を有さず、環構造を有する、¹、²-不飽和二重結合基含有化合物(C)(ただし、オリゴマー(A)および¹、²-不飽和二重結合基含有化合物(B)に該当するものを除く)について説明する。

本発明において、¹、²-不飽和二重結合基含有化合物(C)において、シクロアルカン環、シクロアルケン環および/またはベンゼン環のいずれか一つ以上の環構造を有する[ヘテロ環以外の環構造を有する、とも表記する]¹、²-不飽和二重結合基含有化合物(c1)と、環内に窒素原子、酸素原子、および/または硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環を一つ以上有する[ヘテロ環を有する、とも表記する]¹、²-不飽和二重結合基含有化合物(c2)とが挙げられる。上述の化合物(B)の環構造以外の環構造を有することで、耐熱性や耐水性等の耐久性が向上するため好ましい。
10

【0064】

環内に窒素原子、酸素原子、および/または硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環を一つ以上有する¹、²-不飽和二重結合基含有化合物(c2)としては、より具体的に、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール等の窒素原子含有の多環系(メタ)アクリル酸エステル類；
20

【0065】

例えば、2,4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ}]-S-トリアジン、2,4-ビス(2-メチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ}]-S-トリアジン、2,4-ビス(2-メトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ}]-S-トリアジン、2,4-ビス(2-エチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ}]-S-トリアジン、2,4-ビス(2-エトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ}]-S-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ}]-S-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジエトキシルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ}]-S-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジエチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ}]-S-トリアジン等の窒素原子含有の六員環を有する(メタ)アクリル酸エステル類；
30

【0066】

例えば、ペンタメチルピペリジニル(メタ)アクリレート、テトラメチルピペリジニル(メタ)アクリレート、4-(ピリミジン-2-イル)ピペラジン-1-イル(メタ)アクリレート等のヘテロ環状(メタ)アクリル酸エステル類；

【0067】

例えば、1-ビニルピロール、2-ビニルピロール、2-メチル-5-ビニル-1H-ピロール、1-ビニル-2-イミダゾリン、2-ビニル-2-イミダゾリン、1-ビニル-2-メチル-2-イミダゾリン、4,5-ジヒドロ-2-ビニル-1H-イミダゾール、1-ビニルイミダゾール、2-ビニル-1H-イミダゾール、1-ビニル-1H-ピラゾール、1-ビニル-3,5-ジメチル-1H-ピラゾール、3-メチル-5-フェニル
40

10

20

30

40

50

- 1 - ビニルピラゾール等の窒素原子含有の五員環を有するエテニル基含有化合物類；

【0068】

例えば、2 - ビニルピペラジン、4 - ビニルピペラジン、1 - ベンジル - 2 - ビニルピペラジン、1 - ベンジル - 3 - ビニルピペラジン、1、4 - ジメチル - 3 - ビニルピペラジン、2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、6 - メチル - 2 - エテニルピリジン、2 - ビニルピラジン、2 - メチル - 5 - ビニルピラジン、2 - メチル - 6 - ビニルピラジン、2, 5 - ジメチル - 3 - ビニルピラジン、2 - ビニルピリミジン、2 - ビニルピリダジン、2 - ビニル - 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、6 - ビニル - 1, 3, 5 - 2, 4 - ジアミン、3 - ビニル - 1, 2, 4, 5 - テトラジン等の窒素原子含有の六員環を有するエテニル基含有化合物類；

10

【0069】

例えば、1 - ビニルインドール、1 - ビニル - 2 - メチル - 1H - インドール、1 - ビニルイソインドール、1 - ビニル - 1H - ベンゾイミダゾール、2 - ビニル - 1H - ベンゾイミダゾール、2 - ビニル - 5, 6 - ジメチル - 1H - ベンゾイミダゾール、1 - ビニルインダゾール、2 - ビニルキノリン、4 - ビニルキノリン、2 - ビニルイソキノリン、2 - ビニルイソキサリン、2 - ビニルキノキサリン、2 - ビニルキナゾリン、2 - ビニルシンノリン、1 - ビニルカルバゾール等の窒素原子含有のヘテロ多環系エテニル基含有化合物類；

【0070】

例えば、1 - メチル - 4, 5 - ジビニル - 1H - イミダゾール、1, 1' - ジビニル - 2, 2' - ピ(1H - イミダゾール)、2, 3 - ジビニルピリジン、2, 4 - ジビニルピリジン、2, 5 - ジビニルピリジン、2, 6 - ジビニルピリジン等の窒素原子含有のヘテロ環構造と二個以上のエテニル基を有する化合物類；

20

【0071】

例えば、1 - (メタ)アリル - 1H - イミダゾール [1 - アリル - 1H - イミダゾールと1 - メタリル - 1H - イミダゾールとを併せて「1 - (メタ)アリル - 1H - イミダゾール」と表記する。以下同様。]、1 - (メタ)アリル - 2 - メチル - 1H - イミダゾール、1 - (メタ)アリル - 3 - メチル - 1H - イミダゾール - 3 - イウム、1 - (メタ)アリル - 3 - エチル - 1H - イミダゾール - 3 - イウム、4 - (メタ)アリル - 3, 5 - ジメチル - 1H - ピラゾール、5 - プロモ - 1 - 1 - (メタ)アリル - 1H - ピラゾール、1 - (メタ)アリルピペラジン、5 - (1 - メチルプロビル) - 5 - (メタ)アリルピリミジン、5 - (メタ)アリル - 5 - イソプロビルピリミジン、1 - (メタ)アリル - 5, 5 - ジエチルピリミジン、2 - (メタ)アリルピリジン、4 - (メタ)アリルピリジン、3, 6 - ジヒドロ - 3 - (メタ)アリルピリジン、N - (メタ)アリル - s - トリアジン - 2, 4, 6 - トリアミン、N - (メタ)アリル - 4, 6 - ジクロロ - 1, 3 - 5 - トリアジン - 2 - アミン等の窒素原子含有のヘテロ環状構造を有する(メタ)アリル基含有化合物類；

30

【0072】

例えば、2 - (メタ)アリル - 1H - インドール、3 - (メタ)アリル - 1H - インドール、1 - (メタ)アリル - 1H - ベンゾイミダゾール、2 - (メタ)アリルインダゾール、1 - (メタ)アリル - 3 - メチル - 1H - インダゾール、1 - (メタ)アリル - 4 - メチル - 1H - インダゾール、N - (メタ)アリルキノリン - 4 - アミン、ジ(メタ)アリルキノリン、3 - フェニル - 4 - (メタ)アリルイソキノリン、1, 2 - ジ(メタ)アリル - 1, 2 - ジヒドロイソキノリン、9 - (メタ)アリル - 9H - カルバゾール等の窒素原子含有のヘテロ多環構造を有する(メタ)アリル基含有化合物類；

40

【0073】

例えば、イミド(メタ)アクリレート、2 - (4 - オキサゾリン - 3 - イル)エチル(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリル酸エトキシ化イソシアヌル酸、-カプロラクトン変性トリス - (2 - アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等の窒素原子と酸素原子の双方を有するヘテロ環状構造を有する(メタ)アリル基含有化合物類；

50

【0074】

例えば、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、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窒素原子と酸素原子の双方を有するマレイミド誘導体類；

【0075】

例えば、2-ビニルオキサゾール、2-フェニル-4-ビニルオキサゾール、2-フェニル-5-ビニルオキサゾール、5-エトキシ-2-ビニルオキサゾール、3-ビニル-5-ニトロソオキサゾール、2-ビニル-4,5-ジフェニルオキサゾール、2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリン-5-オン、2-ビニルベンゾオキサゾール、1-ビニルピリジン-2(1H)-オン等の窒素原子と酸素原子を含むヘテロ環状構造を有するエテニル基含有化合物類；

10

【0076】

例えば、2-ビニルチアゾ-ル、4-メチル-5-ビニルチアゾール、2-ビニルベンゾチアゾール、2-[2-(1-ナフチル)ビニル]ベンゾチアゾール、2-[2-(ジメチルアミノ)ビニル]ベンゾチアゾール、1-ビニル-2(1H)-ピリジンチオン等の窒素原子と硫黄原子を含むヘテロ環状構造を有するエテニル基含有化合物類等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

特に、イミドアクリレート、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、4-ビニルピペラジンが工業的に特に好ましく使用される。

20

【0077】

アミド基を有さず、環構造を有する、-不飽和二重結合基含有化合物(C)(ただし、オリゴマー(A)および、-不飽和二重結合基含有化合物(B)に該当するものを除く)において、シクロアルカン環、シクロアルケン環および/またはベンゼン環のいずれか一つ以上の環構造を有する、-不飽和二重結合基含有化合物(c1)のうち、分子内に更に水酸基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物(c1-1)と水酸基を有しない、-不飽和二重結合基含有化合物(c1-2)が挙げられる。

【0078】

ヘテロ環以外の環構造を有する、-不飽和二重結合基含有化合物(C1)のうち、分子内にヘテロ原子を含有しない環構造を有し、かつ水酸基も有しない、-不飽和二重結合基含有化合物(c1-2)としては、より具体的に、例えば、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル〔アクリル酸シクロヘキシルとメタクリル酸シクロヘキシルとを併せて「(メタ)アクリル酸シクロヘキシル」と表記する。以下同様。〕、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-イソプロピル-1-シクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-イソプロピル-1-シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロオクチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸isoo-ボニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸2-フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸2-オキソ-1,2-フェニルエチル、(メタ)アクリル酸2-オキソ-1,2-ジフェニルエチル、(メタ)アクリル酸1-ナフチル、(メタ)アクリル酸2-ナフチル、(メタ)アクリル酸1-ナフチルメチル、(メタ)アクリル酸1-アントリル、(メタ)アクリル酸2-アントリル、(メタ)アクリル酸9-アントリル、(メタ)アクリル酸9-アントリルメチル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンチル-2-イル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンチル-2-イル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピルアダマンチル-2-イル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-

30

40

50

イル) - 1 - エチルエチル、(メタ)アクリル酸 1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 - メチルプロピル、(メタ)アクリル酸 1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 - エチルプロピル、(メタ)アクリル酸 - 5 - オキソ - 4 - オキサ - トリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナ - 2 - イル、(メタ)アクリル酸 - 5 - オキソ - 4 - オキサ - トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{3,8}] デカ - 2 - イル、(メタ)アクリル酸ジヒドロ - - ターピニル、(メタ)アクリル酸 - 6 - オキソ - 7 - オキサ - ビシクロ [3 . 2 . 1] オクタ - 2 - イル、(メタ)アクリル酸 - 7 - オキソ - 8 - オキサ - ビシクロ [3 . 3 . 1] オクタ - 2 - イル、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルフタレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシブチルフタレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルフタレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシオクチルフタレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシデシルフタレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、(メタ)アクリル (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) メチル、(メタ)アクリル酸 - 0 - 2 - プロペニルフェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸フェニルグリシジルエーテル等の(メタ)アクリル酸環状エステル類；

【0079】

例えば、(メタ)アクリル酸スルホフェノキシエチル、(メタ)アクリル酸スルホシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸スルホベンジル等のスルホニル基含有の(メタ)アクリル酸環状エステル類；

【0080】

例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム - p - トルエンスルホネート〔アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム - p - トルエンスルホネートと、メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム - p - トルエンスルホネートとを併せて「(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム - p - トルエンスルホネート」と表記する。以下同様。〕、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム - p - トルエンスルホネート、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム - p - トルエンスルホネート等のスルホニル基含有の(メタ)アクリル酸環状エステル類の金属塩やアンモニウム塩類；

【0081】

例えば、ジ(メタ)アクリル酸トリシクロデカンジヒドロキシメチル、ジ(メタ)アクリル酸トリシクロデカンジヒドロキシメチルジカプロラクトネート、ジ(メタ)アクリル酸 1 , 2 - アダマンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 1 , 3 - アダマンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 1 , 4 - アダマンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸トリシクロデカニルジメチロール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2 , 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンのテトラエチレンオキサイド付加体、ジ(メタ)アクリル酸 2 , 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)メタンのテトラエチレンオキサイド付加体、ジ(メタ)アクリル酸 - 4 , 4 ' - スルフォニルジフェノールのテトラエチレンオキサイド付加体、ジ(メタ)アクリル酸 - 水素添加 2 , 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンのテトラエチレンオキサイド付加体、ジ(メタ)アクリル酸 - 水素添加 2 , 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)メタンのテトラエチレンオキサイド付加体、ジ(メタ)アクリル酸 - 水素添加 2 , 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン、ジ(2 - メチル)プロパン酸 - 水素添加 2 , 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)メタン、ジ(メタ)アクリル酸 - 2 , 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンのテトラエチレンオキサイド付加体 - ジカプロラクトネート、ジ(メタ)アクリル酸 - 2 , 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)メタンのテトラエチレンオキサイド付加体 - ジカプロラクトネート等の2官能(メタ)アクリル酸環状エステル類；

【0082】

例えば、5 - ビニルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、2 , 5 - ビス(アリルオキシ)ノルボルナン、5 - ビニル - 2 , 3 - オキシランノルボルナン、2 - (2 - プロペニル)ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン、5 - ビニルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン、2 - エテニリデンアダマンタン、1 - アリルアダマンタン、2 - ビニル安息香酸、3 - ビニ

10

20

30

40

50

ル安息香酸、4-ビニル安息香酸、4-イソプロペニルベンゼンカルボン酸、桂皮酸、7-アミノ-3-ビニル-3-セフェム-4-カルボン酸、シクロヘキシリルビニルエーテル、シクロヘキシリルマレイミド、ビニルシクロヘキセンモノオキシラン等のアルケニル基含有の環状化合物類；

【0083】

例えは、ベンゾイル蟻酸ビニル、ベンゾイル酢酸ビニル、ベンゾイルプロピオン酸ビニル、ベンゾイル酪酸ビニル、ベンゾイルバレリン酸ビニル、ベンゾイルヘキサン酸ビニル、ベンゾイルドデカン酸ビニル、1-ナフトイル酢酸ビニル、1-ナフトイルプロピオン酸ビニル、1-ナフトイル酪酸ビニル、1-ナフトイルバレリン酸ビニル、1-ナフトイルヘキサン酸ビニル、2-ナフトイル酢酸ビニル、2-ナフトイルプロピオン酸ビニル、2-ナフトイル酪酸ビニル、2-ナフトイルバレリン酸ビニル、2-ナフトイルヘキサン酸ビニル、ニコチノイル酢酸ビニル、ニコチノイルプロピオン酸ビニル、ニコチノイル酪酸ビニル、ニコチノイルバレリン酸ビニル、ニコチノイルヘキサン酸ビニル、ニコチノイルデカン酸ビニル、ニコチノイルドデカン酸ビニル、イソニコチノイル酢酸ビニル、イソニコチノイルプロピオン酸ビニル、イソニコチノイル酪酸ビニル、イソニコチノイルバレリン酸ビニル、イソニコチノイルヘキサン酸ビニル、イソニコチノイルデカン酸ビニル、イソニコチノイルドデカン酸ビニル、2-フロイル酢酸ビニル、2-フロイルプロピオン酸ビニル、2-フロイル酪酸ビニル、2-フロイルバレリン酸ビニル、2-フロイルヘキサン酸ビニル、2-フロイルデカン酸ビニル、2-フロイルドデカン酸ビニル、3-フロイル酢酸ビニル、3-フロイルプロピオン酸ビニル、3-フロイル酪酸ビニル、3-フロイルバレリン酸ビニル、3-フロイルヘキサン酸ビニル、3-フロイルデカン酸ビニル、3-フロイルドデカン酸ビニル、アントラニロイル酢酸ビニル、アントラニロイルプロピオン酸ビニル、アントラニロイル酪酸ビニル、アントラニロイルバレリン酸ビニル、アントラニロイルヘキサン酸ビニル、アントラニロイルデカン酸ビニル、アントラニロイルドデカン酸ビニル、4-(2-t-エトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、4-(2-t-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、4-(2-t-ブトキシカルボニルプロピルオキシ)スチレン等のアシル基を有する芳香族系のビニル化合物類；

【0084】

例えは、ベンゾイル蟻酸(メタ)アリル[ベンゾイル蟻酸アリルと、ベンゾイル蟻酸メタリルとを併せて「ベンゾイル蟻酸(メタ)アリル」と表記する。以下同様。]、ベンゾイル酢酸(メタ)アリル、ベンゾイルプロピオン酸(メタ)アリル、ベンゾイル酪酸(メタ)アリル、ベンゾイルバレリン酸(メタ)アリル、ベンゾイルヘキサン酸(メタ)アリル、ベンゾイルドデカン酸(メタ)アリル、1-ナフトイル酢酸(メタ)アリル、1-ナフトイルプロピオン酸(メタ)アリル、1-ナフトイル酪酸(メタ)アリル、1-ナフトイルヘキサン酸(メタ)アリル、2-ナフトイル酢酸(メタ)アリル、2-ナフトイルプロピオン酸(メタ)アリル、2-ナフトイルバレリン酸(メタ)アリル、2-ナフトイルヘキサン酸(メタ)アリル等のアシル基を有する芳香族系の(メタ)アリル化合物類；

【0085】

例えは、スチレン、-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン、4-t-ブトキシ-メチルスチレン、4-(2-エチル-2-プロポキシ)スチレン、4-(2-エチル-2-プロポキシ)-メチルスチレン、4-(1-エトキシエトキシ)スチレン、4-(1-エトキシエトキシ)-メチルスチレン、1-ブチルスチレン、1-クロロ-4-イソプロペニルベンゼンなどの芳香族ビニル系单量体類；

【0086】

例えは、ビニルフェニルペンチルエーテル、ビニルフェニルヘキシリルエーテル、ビニルフェニルヘプチルエーテル、ビニルフェニルオクチルエーテル、ビニルフェニルノニルエーテル、ビニルフェニルデシルエーテル、ビニルフェニルウンデシルエーテル、ビニルフェ

ニルドデシルエーテル、ビニルフェニルトリデシルエーテル、ビニルフェニルテトラデシルエーテル、ビニルフェニルペンタデシルエーテル、ビニルフェニルヘキサデシルエーテル、ビニルフェニルヘプタデシルエーテル、ビニルフェニルオクタデシルエーテル、ビニルフェニルノナデシルエーテル、ビニルフェニルエイコシルエーテル、ビニルフェニルヘンエイコシルエーテル、ビニルフェニルドコシルエーテル、ビニルフェニルメチルブチルエーテル、ビニルフェニルメチルペニチルエーテル、ビニルフェニルメチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルメチルヘプチルエーテル、ビニルフェニルメチルオクチルエーテル、ビニルフェニルメチルノニルエーテル、ビニルフェニルメチルデシルエーテル、ビニルフェニルメチルウンデシルエーテル、ビニルフェニルメチルドデシルエーテル、ビニルフェニルメチルトリデシルエーテル、ビニルフェニルメチルテトラデシルエーテル、ビニルフェニルメチルペニタデシルエーテル、ビニルフェニルメチルヘキサデシルエーテル、ビニルフェニルメチルヘプタデシルエーテル、ビニルフェニルメチルオクタデシルエーテル、ビニルフェニルメチルノナデシルエーテル、ビニルフェニルメチルエイコシルエーテル、ビニルフェニルメチルヘンエイコシルエーテル、ビニルフェニルメチルドコシルエーテルなどの長鎖アルキル基を有する芳香族ビニルエーテル系单量体類；

【0087】

4 - ビニル安息香酸ヘキシル、4 - ビニル安息香酸オクチル、4 - ビニル安息香酸ノニル、4 - ビニル安息香酸デシル、4 - ビニル安息香酸ドデシル、4 - ビニル安息香酸テトラデシル、4 - ビニル安息香酸ヘキサデシル、4 - ビニル安息香酸オクタデシル、4 - ビニル安息香酸エイコシル、4 - ビニル安息香酸ドコシル、4 - イソプロペニル安息香酸ヘキシル、4 - イソプロペニル安息香酸オクチル、4 - イソプロペニル安息香酸ノニル、4 - イソプロペニル安息香酸デシル、4 - イソプロペニル安息香酸ドデシル、4 - イソプロペニル安息香酸テトラデシル、4 - イソプロペニル安息香酸ヘキサデシル、4 - イソプロペニル安息香酸オクタデシル、4 - イソプロペニル安息香酸エイコシル、4 - イソプロペニル安息香酸ドコシルなどの長鎖アルキル基を有するビニル安息香酸エステル系またはイソプロペニル安息香酸エステル系单量体類；

【0088】

例えば、テトラ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、メチルテトラ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、エチルテトラ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、プロピルテトラ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、n - ブチルテトラ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、n - ペンチルテトラ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、テトラ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、メチルテトラ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、エチルテトラ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、プロポキシテトラ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、n - ブチルテトラ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、n - ペンタキシテトラ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、ポリ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、メチルポリ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、エチルポリ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、メチルポリ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエーテル、エチルポリ（プロピレンオキサイド）エテニルフェニルエーテル、ポリ（エチレンオキサイド）ビニルベンジルエーテル、メチルポリ（エチレンオキサイド）ビニルベンジルエーテル、エチルポリ（エチレンオキサイド）エテニルベンジルエーテル、ポリ（プロピレンオキサイド）ビニルベンジルエーテル、メチルビニルポリ（プロピレンオキサイド）ビニルベンジルエーテル、エチルポリ（プロピレンオキサイド）ビニルベンジルエーテル、ポリ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエチルエーテル、メチルポリ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエチルエーテル、エチルポリ（エチレンオキサイド）ビニルフェニルエチルエーテル、ポリ（オキシプロピレン）ビニルフェニルエチルエーテル、メチルポリ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエチルエーテル、エチルポリ（プロピレンオキサイド）ビニルフェニルエチルエーテルなどの長鎖ポリアルキレンオキサイド部位を有するビニルフェニルエーテル系单量体類

10

20

30

40

50

;

【0089】

例えば、イソプロペニルフェニルメチルブチルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルペンチルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルヘキシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルヘプチルエーテル、イソプロペニルフェニルメチル オクチルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルノニルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルウンデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルドデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルトリデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルテトラデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルペンタデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルヘキサデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルヘプタデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルオクタデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルノナデシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルエイコシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルヘンエイコシルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルドコシルエーテルなどの長鎖アルキル基を有するイソプロペニルフェニル系单量体類；

【0090】

例えば、ポリ(エチレンオキサイド)イソプロペニルフェニルエーテル、メチルポリ(エチレンオキサイド)イソプロペニルフェニルエーテル、エチルポリ(エチレンオキサイド)イソプロペニルフェニルエーテル、ポリ(プロピレンオキサイド)イソプロペニルフェニルエーテル、メチルポリ(プロピレンオキサイド)イソプロペニルベンジルエーテル、エチルポリ(エチレンオキサイド)イソプロペニルベンジルエーテル、メチルポリ(エチレンオキサイド)イソプロペニルベンジルエーテル、エチルポリ(エチレンオキサイド)イソプロペニルベンジルエーテル、ポリ(プロピレンオキサイド)イソプロペニルベンジルエーテル、メチルポリ(プロピレンオキサイド)イソプロペニルベンジルエーテルなどのポリアルキレンオキサイド部位を有するイソプロペニル系单量体類；

【0091】

例えば、コハク酸ビニルフェニルノニル、ヘキサヒドロフタル酸ビニルフェニルメチルデシル、テレフタル酸ビニルフェニルエチルドデシルなどのジカルボン酸のモノ長鎖アルキルエステル系環状单量体類；

【0092】

例えば、コハク酸ビニルフェニルポリ(エチレンオキサイド)、ヘキサヒドロフタル酸ビニルフェニルメチルポリ(エチレンオキサイド)、テレフタル酸ビニルフェニルエチルポリ(エチレンオキサイド)などのジカルボン酸のモノポリアルキレンオキサイドエステル；

4-ビニル安息香酸メチルポリ(エチレンオキサイド)、4-ビニル安息香酸エチルポリ(エチレンオキサイド)、4-イソプロペニル安息香酸メチルポリ(プロピレンオキサイド)、4-イソプロペニル安息香酸エチルポリ(プロピレンオキサイド)などのポリアルキレンオキサイド部位を有するビニル安息香酸エステル系またはイソプロペニル安息香酸エステル系单量体類；

【0093】

例えば、スチレンスルホン酸、2-プロペニルオキシベンゼンスルホン酸、2-メチル-2-プロペニルオキシベンゼンスルホン酸等のアルケニル基含有環状スルホン酸類；

【0094】

例えば、スチレンスルホン酸アンモニウム、スチレンスルホン酸モノメチルアンモニウム、スチレンスルホン酸ジメチルアンモニウム、スチレンゼンスルホン酸トリメチルアンモニウム、スチレンスルホン酸テトラメチルアンモニム、スチレンスルホン酸エチルアンモニウム、スチレンスルホン酸ジエチルアンモニウム、スチレンスルホン酸トリエチルアンモニウム、スチレンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、スチレンスルホン酸プロピルアンモニウム、スチレンスルホン酸ジプロピルアンモニウム、スチレンスルホン酸トリプロピ

ロピルアンモニウム、スチレンスルホン酸ブチルアンモニウム、スチレンスルホン酸ベンチルアンモニウムまたはスチレンスルホン酸ヘキシリアンモニウム等のスチレンスルホン酸のアンモニウム塩類；

スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、スチレンスルホン酸リチウム、スチレンスルホン酸マグネシウム、スチレンスルホン酸亜鉛、スチレンスルホン酸鉄等のスチレンスルホン酸の金属塩類；

ビニルオキシベンゼンスルホン酸アンモニウム、ビニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ビニルオキシベンゼンスルホン酸カリウム等のアルケニル基含有ビニルオキシベンゼンスルホン酸の金属塩やアンモニウム塩類；

2 - メチル - 2 - プロペニルオキシベンゼンスルホン酸アンモニウム、2 - メチル - 2 - プロペニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、2 - メチル - 2 - プロペニルオキシベンゼンスルホン酸カリウム等の2 - メチル - 2 - プロペニルオキシベンゼンスルホン酸の金属塩やアンモニウム塩類等が挙げられる。 10

【0095】

また、例えば、芳香環構造が水添ビスフェノールA等も、-不飽和二重結合基を有すれば、化合物(c1)に含まれる。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0096】

本発明の分子内にヘテロ原子を含有しない環構造を有する、-不飽和二重結合基含有化合物(c1)のうち、分子内にヘテロ原子を含有しない環構造を有し、かつ水酸基も有しない、-不飽和二重結合基含有化合物(c1-2)としては、オリゴマー(A)との相溶性と耐熱性や耐水性等の耐久性の面より、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2 - フェノキシエチル、アクリル酸isoo - ボニル、アクリル酸ジシクロペニタニル、アクリル酸ジシクロペニテニル、アクリル酸ジシクロペニテニルオキシエチル、アクリル酸2 - エチルアダマンチル - 2 - イルが特に好みしい。 20

【0097】

また、本発明の分子内にヘテロ原子を含有しない環構造を有する、-不飽和二重結合基含有化合物(c1)のうち、分子内にヘテロ原子を含有しない環構造を有し、かつ水酸基も有する、-不飽和二重結合基含有化合物(c1-1)としては、具体的に、例えば、(メタ)アクリル酸1,2 - シクロヘキサンジメタノール、(メタ)アクリル酸1,3 - シクロヘキサンジメタノール、(メタ)アクリル酸1,4 - シクロヘキサンジメタノール、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシメチル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシブチル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシデシル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシオクタデシル、(メタ)アクリル酸モノヒドロキシエチルフタレート、(メタ)アクリル酸2 - (4 - ベンゾイル - 3 - ヒドロキシフェノキシ)エチル、ジ(メタ)アクリル酸1,4 - ビス(2 - ヒドロキシプロピル)ベンゼン、ジ(メタ)アクリル酸1,3 - ビス(2 - ヒドロキシプロピル)ベンゼン等の水酸基含有の環状(メタ)アクリル酸エステル類； 30

【0098】

例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - {2 - (メタ)アクリロイルオキシ}エトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - {2 - (メタ)アクリロイルオキシ}ブトキシベンゾフェノン、2,2' - ジヒドロキシ - 4 - {2 - (メタ)アクリロイルオキシ}エトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - {2 - (メタ)アクリロイルオキシ}エトキシ - 4' - (2 - ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン等の水酸基含有ベンゾフェノン系(メタ)アクリル酸エステル類； 40

【0099】

例えば、1,2 - シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1,3 - シクロヘキ 50

サンジメタノールモノビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシメチルモノビニルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルモノビニルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルモノビニルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシブチルモノビニルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシデシルモノビニルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシオクタデシルモノビニルエーテル、2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルモノビニルエーテル等の水酸基含有の脂環や芳香環を有するビニルエーテル類；

【0100】

例えば、2-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシ-1-メチルスチレン、3-ヒドロキシ-1-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-1-メチルスチレン、2-メチル-3-ヒドロキシスチレン、4-メチル-3-ヒドロキシスチレン、5-メチル-3-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3,4-ジヒドロキシスチレン、2,4,6-トリヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシ-6-ビニルナフタレン等の水酸基含有の芳香族エテニル化合物類；

【0101】

例えば、1,2-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アリルエーテル、1,3-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アリルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アリルエーテル、o-(メタ)アリルフェノール、m-(メタ)アリルフェノール、p-(メタ)アリルフェノール、2-ヒドロキシ-3-フェノキシメチルモノ(メタ)アリルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルモノ(メタ)アリルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルモノ(メタ)アリルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシデシルモノ(メタ)アリルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシオクタデシルモノ(メタ)アリルエーテル、2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルモノ(メタ)アリルエーテル等の水酸基含有の脂環や芳香環を有する(メタ)アリルエーテル類；

【0102】

例えば、o-ジ(メタ)アリルビスフェノールA、o-ジ(メタ)アリルビスフェノールF、o-ジ(メタ)アリルビスフェノールS等の複数の水酸基を有する(メタ)アリル基含有化合物類；

【0103】

例えば、3-アリルアダマンタン-1-オール、シクロオクタンジメタノールモノビニルエーテル等のエテニル基含有の環状化合物類等が挙げられ、これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0104】

分子内にヘテロ原子を含有しない環構造を有し、かつ水酸基を有する、-不飽和二重結合基含有化合物(c1-1)、つまり、水酸基を有し、かつ、シクロアルカン環、シクロアルケン環および/またはベンゼン環を有する、-不飽和二重結合基含有化合物(c1-1)としては、後述の樹脂硬化物の硬度の面と、耐久性の面の双方により、アクリル酸1,3-シクロヘキサンジメタノール、アクリル酸1,4-シクロヘキサンジメタノール、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェノキシメチル、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテルが特に好ましい。

【0105】

本発明において、オリゴマー(A)100重量部に対して、-不飽和二重結合基含有化合物(C)を1~500重量部を含有することが好ましく、5~400重量部がより好ましく、10~300重量部が最も好ましい。

化合物(C)が1重量部よりも少なかつたりすると、凝集力が不足して耐熱性や耐湿熱性の向上効果があまり期待できない。一方、化合物(C)が500重量部よりも多かつたりすると、光学的立体造形用樹脂組成物を活性エネルギー線で重合硬化した場合には、重合

10

20

30

40

50

硬化時の収縮および成形時の変形が大きくなり、さらに硬化物が脆くなる傾向があるので好ましくない。

【0106】

本発明の、 α,β -不飽和二重結合基含有化合物(C)において、シクロアルカン環、シクロアルケン環および/またはベンゼン環のいずれか一つ以上の環構造を有する α,β -不飽和二重結合基含有化合物(c1)の方が、環内に窒素原子、酸素原子、および/または硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環を一つ以上有する α,β -不飽和二重結合基含有化合物(c2)に比べて、耐熱変形や臭気の点でより好ましく使用される。

更に、化合物(C)は、光学的立体造形用樹脂組成物を活性エネルギー線で重合硬化した際には、後述の樹脂硬化物の硬度を更に向上させるため、シクロアルカン環、シクロアルケン環および/またはベンゼン環のいずれか一つ以上の環構造を有し、かつ、水酸基を有する α,β -不飽和二重結合基含有化合物(c1-1)で有ることが最も好ましく使用される。しかしながら、シクロアルカン環、シクロアルケン環および/またはベンゼン環のいずれか一つ以上の環構造を有し、かつ、水酸基を有しない α,β -不飽和二重結合基含有化合物(c1-2)であっても、後述の水酸基含有の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(d1)と併用使用することで、後述の樹脂硬化物の硬度を向上することが可能となる。(c1-1)および(c1-2)の選択は、使用目的に応じて選択すればよい。

【0107】

次に、その他の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(D)(ただし、オリゴマー(A)、 α,β -不飽和二重結合基含有化合物(B)および α,β -不飽和二重結合基含有化合物(C)に該当するものを除く)について説明する。

本発明の樹脂組成物は、その他の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(D)を含有することができる。なお先述した α,β -不飽和二重結合基含有化合物(B')は、その他の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(D)のうちアミド基を有する化合物である。

その他の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(D)とは分子構造中に α,β -不飽和二重結合基有する化合物である。化合物(D)としては、粘度が0.5~2000mPa·sのものが好ましく、1~1000mPa·sのものが好ましい。このような化合物(D)を用いることによって、オリゴマー(A)や環状構造を有する化合物(B)や化合物(C)に起因する光学的立体造形用樹脂組成物の高粘度化を抑制し、耐熱性等の耐久性を改良しつつ、活性エネルギー線重合性を維持するとともに、後述の樹脂硬化物の硬度や粘度、あるいは成型加工性を維持することができる。

【0108】

その他の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(D)としては、後述の樹脂硬化物の硬度を考慮すると、水酸基含有の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(d1)、および/またはカルボキシル基含有の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(d2)であることが好ましい。また、前記した水酸基とカルボキシル基の双方ともに有する α,β -不飽和二重結合基含有化合物(d12)であっても問題は無く使用できる。

更に、前記した水酸基を有し、かつ、シクロアルカン環、シクロアルケン環および/またはベンゼン環を有する化合物(c1)と(d1)が共存しても問題は無く使用できる。

また、(d1)、(d2)以外のその他の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(d3)も含有することができる。

【0109】

水酸基含有のその他の α,β -不飽和二重結合基含有化合物(d1)としては、その構造中に水酸基を有するものであれば、特に制限はなく、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、(メタ)

10

20

30

40

50

) アクリル酸エチル - - (ヒドロキシメチル)、単官能(メタ)アクリル酸グリセロール、あるいは(メタ)アクリル酸グリシジルラウリン酸エステル、(メタ)アクリル酸グリシジルオレイン酸エステル、(メタ)アクリル酸グリシジルステアリン酸エステル等の脂肪酸エステル系(メタ)アクリル酸エステル、あるいはラクトン環の開環付加により末端に水酸基を有する、プラクセル F A 2 D (ダイセル化学社製)等のポリラクトン系(メタ)アクリル酸エステル、あるいはエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの繰り返し付加した末端に水酸基を有するアルキレンオキサイド付加系(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチルホスフェート等の水酸基含有の脂肪族(メタ)アクリル酸エステル類;

【0110】

10

例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシオクチルビニルエーテル、ヒドロキシデシルビニルエーテル、ヒドロキシドデシルビニルエーテル、ヒドロキシオクタデシルビニルエーテル、グリセリルビニルエーテル、あるいはエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの繰り返し付加した末端に水酸基を有するアルキレンオキサイド付加系ビニルエーテル等の水酸基含有の脂肪族ビニルエーテル類;

【0111】

例えば、(メタ)アリルアルコール、イソプロペニルアルコール、ジメチル(メタ)アリルアルコール、ヒドロキシエチル(メタ)アリルエーテル、ヒドロキシプロピル(メタ)アリルエーテル、ヒドロキシブチル(メタ)アリルエーテル、ヒドロキシヘキシル(メタ)アリルエーテル、ヒドロキシオクチル(メタ)アリルエーテル、ヒドロキシドデシル(メタ)アリルエーテル、ヒドロキシオクタデシル(メタ)アリルエーテル、グリセリル(メタ)アリルエーテル、あるいはエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの繰り返し付加した末端に水酸基を有するアルキレンオキサイド付加系(メタ)アリルエーテル等の水酸基含有の脂肪族(メタ)アリルアルコール類ないしは(メタ)アリルエーテル類;

20

【0112】

例えば、プロペンジオール、ブテンジオール、ヘブテンジオール、オクテンジオール、ジ(メタ)アクリル酸グルセロール等の複数の水酸基を有する , - 不飽和二重結合基含有化合物類;

30

【0113】

例えば、ビニルアルコール等の水酸基とエテニル基を有する单量体類等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0114】

40

水酸基含有のその他の , - 不飽和二重結合基含有化合物(d1)としては、樹脂の収縮率低減の面より、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、プラクセル F A 2 D (ダイセル化学社製)等の炭素数 2 ~ 18 である , - 不飽和二重結合基含有化合物が特に好ましい。

【0115】

カルボキシル基含有のその他の , - 不飽和二重結合基含有化合物(d2)としては、その構造中にカルボキシル基を有するものであれば、特に制限はなく、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸 2 - カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4 - カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸ダイマー、マレイン酸、フマル酸、モノメチルマレイン酸、モノメチルフマル酸、アコニチン酸、ソルビン酸、ケイ皮酸、 - クロロソルビン酸、グルタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、チグリン酸、アンゲリカ酸、セネシオ酸、クロトン酸、イソククロトン酸、ムコプロム酸、ムコクロル酸、ソル

50

ビン酸、ムコン酸、アコニット酸、ペニシル酸、ゲラン酸、シトロネル酸、4-アクリルアミドブタン酸、6-アクリルアミドヘキサン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネット、あるいはモノ(メタ)アクリル酸-カルボキシポリカプロラクトンエステル等のラクトン環の開環付加により末端にカルボキシル基を有するポリラクトン系(メタ)アクリル酸エステル、あるいはエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの繰り返し付加した末端にカルボキシル基を有するアルキレンオキサイド付加系コハク酸と(メタ)アクリル酸のエステル等のカルボキシル基含有の脂肪族系の、-不飽和二重結合基含有カルボン酸類やその酸無水物類等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

10

【0116】

カルボキシル基含有のその他の、-不飽和二重結合基含有化合物(d2)としては、樹脂の硬度向上の面より、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシプロピルが特に好ましい。

【0117】

、-不飽和二重結合基含有化合物(D)のうち、水酸基含有の、-不飽和二重結合基含有化合物(d1)以外のその他の、-不飽和二重結合基含有化合物(d3)としては、より具体的に、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1-プロピル、(メタ)アクリル酸2-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸iso-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸iso-アミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸iso-オクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリルiso-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；

20

【0118】

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1-プロピル、(メタ)アクリル酸2-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸iso-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸iso-アミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸iso-オクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリルiso-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；

30

【0119】

例えば、(メタ)アクリル酸(メタ)アリル、(メタ)アクリル酸1-ブテニル、(メタ)アクリル酸2-ブテニル、(メタ)アクリル酸3-ブテニル、(メタ)アクリル酸1,3-メチル-3-ブテニル、(メタ)アクリル酸2-クロル2-プロペニル、(メタ)アクリル酸3-クロル2-プロペニル、((メタ)アクリル酸2-(2-プロペニルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-プロペニルラクチル、(メタ)アクリル酸3,7-ジメチルオクタ-6-エン-1-イル、(メタ)アクリル酸(E)-3,7-ジメチルオクタ-2,6-ジエン-1-イル、(メタ)アクリル酸ロジニル、(メタ)アクリル酸シンナミル、(メタ)アクリル酸ビニル等のさらに不飽和基を含有する(メタ)アクリル酸エステル類；

40

【0120】

例えば、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロブチ

50

ル、(メタ)アクリル酸パーフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸トリパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリルプロペン酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどの(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキルエステル類；

【0121】

例えは、(メタ)アクリル酸N-メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N-トリブチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミノメチルなどのアミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

【0122】

例えは、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸(3-メチル-3-オキセタニル)メチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ)アクリル酸-4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ)アクリル酸-4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ)アクリル酸-4-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸-2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸-5,5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル、(メタ)アクリル酸-3,3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル等の酸素原子を有する複素環含有(メタ)アクリル酸エステル類；

【0123】

例えは、(メタ)アクリル酸(メトキシカルボニル)メチル、(メタ)アクリル酸(メトキシカルボニル)エチル、(メタ)アクリル酸(メトキシカルボニル)プロピル、(メタ)アクリル酸(メトキシカルボニル)ブチル、(メタ)アクリル酸(メトキシカルボニル)デシル、(メタ)アクリル酸(エトキシカルボニル)メチル、(メタ)アクリル酸(エトキシカルボニル)エチル、(メタ)アクリル酸(エトキシカルボニル)ブチル、(メタ)アクリル酸(エトキシカルボニル)プロピル、(メタ)アクリル酸(エトキシカルボニル)ヘキシル、(メタ)アクリル酸(エトキシカルボニル)オクチル、(メタ)アクリル酸2-(エトキシカルボニルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(エトキシカルボニルオキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(エトキシカルボニルオキシ)ブチル、(メタ)アクリル酸2-(エトキシカルボニルオキシ)ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-(エトキシカルボニルオキシ)オクチル、(メタ)アクリル酸2-(プロポキシカルボニルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ブトキシカルボニルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ブトキシカルボニルオキシ)ブチル、(メタ)アクリル酸2-(オクチルオキシカルボニルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(オクチルオキシカルボニルオキシ)ブチル等のカルボニル基を1つ有する脂肪族系の(メタ)アクリル酸エステル類；

【0124】

例えは、(メタ)アクリル酸2-オキソブタノイルエチル、(メタ)アクリル酸2-オキソブタノイルプロピル、(メタ)アクリル酸2-オキソブタノイルブチル、(メタ)アクリル酸2-オキソブタノイルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-オキソブタノイルオクチ

10

20

30

40

50

ル、(メタ)アクリル酸2-オキソブタノイルデシル、(メタ)アクリル酸2-オキソブタノイルドデシル、(メタ)アクリル酸3-オキソブタノイルエチル、(メタ)アクリル酸3-オキソブタノイルプロピル、(メタ)アクリル酸3-オキソブタノイルブチル、(メタ)アクリル酸3-オキソブタノイルヘキシル、(メタ)アクリル酸3-オキソブタノイルオクチル、(メタ)アクリル酸3-オキソブタノイルデシル、(メタ)アクリル酸3-オキソブタノイルドデシル、(メタ)アクリル酸4-シアノオキソブタノイルエチル、(メタ)アクリル酸4-シアノオキソブタノイルプロピル、(メタ)アクリル酸4-シアノオキソブタノイルブチル、(メタ)アクリル酸4-シアノオキソブタノイルヘキシル、(メタ)アクリル酸4-シアノオキソブタノイルオクチル、(メタ)アクリル酸2,3-ジ(オキソブタノイル)プロピル、(メタ)アクリル酸2,3-ジ(オキソブタノイル)ブチル、(メタ)アクリル酸2,3-ジ(オキソブタノイル)ヘキシル、(メタ)アクリル酸2,3-ジ(オキソブタノイル)オクチル等のカルボニル基を2つ有する脂肪族系の(メタ)アクリル酸エステル類；

【0125】

例え、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリブトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルブチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエチルジプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン等のアルコキシシリル基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

【0126】

例え、(メタ)アクリル酸スルホメチル、(メタ)アクリル酸2-スルホエチル、(メタ)アクリル酸2-スルホプロピル、(メタ)アクリル酸3-スルホプロピル、(メタ)アクリル酸2-スルホブチル、(メタ)アクリル酸4-スルホブチル、(メタ)アクリル酸2-スルホブチル、(メタ)アクリル酸6-スルホヘキシル、(メタ)アクリル酸スルホオクチル、(メタ)アクリル酸スルホデシル、(メタ)アクリル酸スルホラウリル、(メタ)アクリル酸スルホステアリル等のスルホニル基含有の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；

【0127】

例え、(メタ)アクリロイルオキシジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムサルフェート、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリエチルアンモニウムサルフェート等のスルホニル基含有の(メタ)アクリル酸エステル類の金属塩やアンモニウム塩；

【0128】

例え、(メタ)アクリル酸アシッドホスホオキシエチル、(メタ)アクリル酸アシッドホスホオキシプロピル、(メタ)アクリル酸アシッドホスホオキシブチル、(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-アシッドホスホオキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-アシッドホスホオキシブチル、フェニル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、(メタ)アクリル酸アシッドホスホオキシエチレンオキサイド(エチレンオキサイド付加モル数：4～10)、(メタ)アクリル酸アシッドホスホオキシプロピレンオキサイド(プロピレンオキサイド付加モル数：4～10)等のホスホン酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

【0129】

例え、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチ

10

20

30

40

50

ル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸3-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸4-ブトキシエチル等のアルコキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

【0130】

例えば、(メタ)アクリル酸のアルキレンオキサイド付加物などのアルキレンオキサイド含有(メタ)アクリル酸誘導体類；

【0131】

例えば、アセト酢酸ビニル、アセトプロピオン酸ビニル、アセトイソ酪酸ビニル、アセト酪酸ビニル、アセトバレリン酸ビニル、アセトヘキサン酸ビニル、アセト2-エチルヘキサン酸ビニル、アセトn-オクタン酸ビニル、アセトデカン酸ビニル、アセトドデカン酸ビニル、アセトオクタデカン酸ビニル、アセトピバリン酸ビニル、アセトカプリン酸ビニル、アセトクロトン酸ビニル、アセツルビン酸ビニル、プロパノイル酢酸ビニル、ブチリル酢酸ビニル、イソブチリル酢酸ビニル、パルミトイル酢酸ビニル、ステアロイル酢酸ビニル、ピルボイル酢酸ビニル、プロパノイルバレリン酸ビニル、ブチリルバレリン酸ビニル、イソブチリルバレリン酸ビニル、パルミトイルバレリン酸ビニル、ステアロイルバレリン酸ビニル、ピルボイルバレリン酸ビニル、2-アセトアセトキシエチルビニルエーテル、2-アセトアセトキシブチルビニルエーテル、2-アセトアセトキシヘキシリビニルエーテル、2-アセトアセトキシオクチルビニルエーテル等のアシル基を有する脂肪族系のビニル化合物類；

【0132】

例えば、エチルビニルエーテル、1-プロピルビニルエーテル、2-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル、iso-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-アミルビニルエーテル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、iso-オクチルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、iso-ノニルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどの脂肪族ビニルエーテル類；

【0133】

例えば、パーフルオロビニル、パーフルオロプロペン、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有エテニル系化合物類；

【0134】

例えば、ビニルスルホン酸、2-プロペニルスルホン酸、2-メチル-2-プロペニルスルホン酸、ビニル硫酸等のアルケニル基含有スルホン酸類；

【0135】

例えば、ビニルスルホン酸アンモニウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸カリウム、ナトリウムビニルアルキルスルホサクシネート等の金属塩やアンモニウム塩類；

2-メチル-2-プロペニルスルホン酸アンモニウム、2-メチル-2-プロペニルスルホン酸ナトリウム、2-メチル-2-プロペニルスルホン酸カリウム等の2-メチル-2-プロペニルスルホン酸の金属塩やアンモニウム塩類；

【0136】

例えば、(メタ)アクリロニトリル、-クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、スマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、2-プロペンニトリル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチルなどのニトリル基含有、-不飽和二重結合基含有化合物類；

【0137】

例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸のビニルエステル類；

10

20

30

40

50

【0138】

例えば、酢酸(メタ)アリル、プロピオン酸(メタ)アリル、酪酸(メタ)アリル、カプリン酸(メタ)アリル、ラウリン酸(メタ)アリル、オクチル酸アリル、ヤシ油脂肪酸、ピバリン酸ビニル等の飽和カルボン酸の(メタ)アリルエステル類；

【0139】

例えば、アセト酢酸(メタ)アリル、アセトプロピオン酸(メタ)アリル、アセトイソ酪酸(メタ)アリル、アセト酪酸(メタ)アリル、アセトバレリン酸(メタ)アリル、アセトヘキサン酸(メタ)アリル、アセト2-エチルヘキサン酸(メタ)アリル、アセトn-オクタン酸(メタ)アリル、アセトデカン酸(メタ)アリル、アセトドデカン酸(メタ)アリル、アセトオクタデカン酸(メタ)アリル、アセトピバリン酸(メタ)アリル、アセトカプリン酸(メタ)アリル、アセトクロトン酸(メタ)アリル、アセトソルビン酸(メタ)アリル、プロパノイル酢酸(メタ)アリル、ブチリル酢酸(メタ)アリル、イソブチリル酢酸(メタ)アリル、パルミトイール酢酸(メタ)アリル、ステアロイル酢酸(メタ)アリル、(メタ)アリルアルデヒド等のアシル基を有する脂肪族系の(メタ)アリル化合物類；

【0140】

例えば、(メタ)アリルクロロシラン、(メタ)アリルトリメトキシシラン、(メタ)アリルトリエトキシシラン、(メタ)アリルアミノトリメチルシラン、ジエトキシエチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリプロポキシビニルシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等のアルコキシシリル基含有，-不飽和二重結合基含有化合物類；

【0141】

例えば、グリシジルシンナマート、アリルグリシジルエーテル、1,3-ブタジエンモノオキシラン等のグリシジル基含有ビニルエステル類；

【0142】

例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド等のビニルエステル類；

【0143】

例えば、アレン、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンなどのジエン類；

【0144】

例えば、cis-コハク酸ジアリル、2-メチリデンコハク酸ジアリル、(E)-ブタ-2-エン酸ビニル、(Z)-オクタデカ-9-エン酸ビニル、(9Z,12Z,15Z)-オクタデカ-9,12,15-トリエン酸ビニル等の多官能の不飽和結合を含有する，-不飽和二重結合基含有化合物類；

【0145】

例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチルプロペン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-ドトリアコンテン、1-テトラトリアコンテン、1-ヘキサトリアコンテン、1-オクタトリアコンテン、1-テトラコンテン等ならびにその混合物やポリブテン-1,ポリペンテン-1,ポリ4-メチルペンテン-1等などのアルケン類などが挙げられる。特にこれらに限定されるものではない。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0146】

例えば、ジ(メタ)アクリル酸エチレンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸ポリエチレンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸プロピレンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸ジプロピレンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸トリプロピレンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸ポリプロピレンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸ブテンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸ペンテンオキサイド、ジ(メタ)アクリル酸2,2-ジメチルプロピ

10

20

30

40

50

ル、ジ(メタ)アクリル酸ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレート、ジ(メタ)アクリル酸ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジカプロラクトネート、ジ(メタ)アクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,5-ヘキサンジオールジ、ジ(メタ)アクリル酸2,5-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,7-ヘプタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,8-オクタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-オクタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,9-ノナンジオールジ、ジ(メタ)アクリル酸1,2-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,10-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,12-ドデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ドデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,14-テトラデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-テトラデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,16-ヘキサデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ジメチロールオクタン、ジ(メタ)アクリル酸2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-メチル-1,8-オクタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,5-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,5-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,7-ヘプタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,8-オクタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-オクタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,9-ノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,10-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,12-ドデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ドデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,14-テトラデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ヘキサデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,5-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,5-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,7-ヘプタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,8-オクタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-オクタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,9-ノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,10-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,12-ドデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ドデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,14-テトラデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ヘキサデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,2-ヘキサデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-メチル-2,4-ペンタン、ジ(メタ)アクリル酸3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ジメチロールオクタン、ジ(メタ)アクリル酸2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ジ(メタ)アクリル酸2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン等の2官能(メタ)アクリル酸エステル類；

【0147】

例えば、トリ(メタ)アクリル酸1,2,3-プロパントリオール、トリ(メタ)アクリル酸2-メチルペンタン-2,4-ジオール、トリ(メタ)アクリル酸2-メチルペンタン-2,4-ジオールトリカプロラクトネート、トリ(メタ)アクリル酸2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールヘキサン、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールオクタン、トリ(メタ)アクリル酸2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオール、トリ(メタ)アクリル酸1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール等の3官能(メタ)アクリル

酸エステル類；

【0148】

例えば、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、テトラ(メタ)アクリル酸エトキシ化ペンタエリスリトール、テトラ(メタ)アクリル酸ジトリメチロールプロパン、ヘキサ(メタ)アクリル酸ジペンタエリスリトール、テトラ(メタ)アクリル酸2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオール、テトラ(メタ)アクリル酸2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオールテトラカプロラクトネット、テトラ(メタ)アクリル酸ジ1,2,3-プロパントリオール、テトラ(メタ)アクリル酸ジ2-メチルペンタン-2,4-ジオールテトラカプロラクトネット、テトラ(メタ)アクリル酸ジ2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、テトラ(メタ)アクリル酸ジトリメチロールブタン、テトラ(メタ)アクリル酸ジトリメチロールヘキサン、テトラ(メタ)アクリル酸ジトリメチロールオクタン、テトラ(メタ)アクリル酸ジ2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオール、ヘキサ(メタ)アクリル酸ジ2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオール、ヘキサ(メタ)アクリル酸トリ2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオール、ヘプタ(メタ)アクリル酸トリ2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオール、オクタ(メタ)アクリル酸トリ2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオール、ヘプタ(メタ)アクリル酸ジ2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1,3-プロパンジオールポリアルキレンオキサイド等の多官能(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。特にこれらに限定されるものではない。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0149】

光学的立体造形用樹脂組成物において、上述のように、紫外線等の光活性エネルギー線を照射した場合、環構造を有すると、樹脂硬化物のTgが向上し、凝集力が高まるため、樹脂の硬度が向上する。また、水酸基を有すると、重合硬化における収縮率を低減でき、更に、樹脂硬化物の脆さを低減することが可能となる。また、カルボキシル基を有すると、化合物(B)の水酸基および/またはアルコキシ基と相互作用があるため、化合物(B)とカルボキシル基含有の、-不飽和二重結合基含有化合物(d2)とが混成し、複数の、-不飽和二重結合基を有する化合物としての機能するため重合硬化密度が向上するため、樹脂硬化物の硬度向上に大きな効果をもたらすものである。

【0150】

次に、活性エネルギー線重合開始剤(E)について説明する。

本発明に使用される活性エネルギー線重合開始剤(E)は、公知のものから任意に選択し使用できるが、その具体例としては、例えば、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントフルオレノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4-オキサントン、カンファーキノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等が挙げられる。市販品としては、例えば、イルガキュア-184,907,651,1700,1800,819,369,261、D A R O C U R - T P O (BASF社製) 2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-オスフィンオキサイド)、ダロキュア-1173(メルク社製)、エザキュア-KIP150、T Z T (日本シイベルヘグナー社製)、カヤキュアBMS、カヤキュアDMBI(日本化薬社製)等が挙げられる。

また、分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基を有する光重合開始剤も用いることができる。これらの活性エネルギー線重合開始剤(E)は単独または2種類以上の混合物として使用することができる。

【0151】

10

20

30

40

50

上記、活性エネルギー線重合開始剤(E)の配合割合は、反応性の点で、光学的立体造形用樹脂組成物 100 重量部に対して、活性エネルギー線重合開始剤(E)を 0.01 ~ 30 重量部含有することが好ましい。

【 0152 】

本発明の樹脂組成物は、実質的に有機溶剤を含まない。有機溶剤を全く含まないほうが好ましいが、活性エネルギー線重合開始剤(E)は重合性成分に難溶性のことが多い。そのため活性エネルギー線重合開始剤(E)を溶解するため少量の有機溶剤は含んでもよい。組成物中の有機溶剤の含有量は 5 重量 % 以内である。

【 0153 】

更に、上記、活性エネルギー線重合開始剤(E)の性能を向上させるために、活性エネルギー線増感剤を併用しても良い。活性エネルギー線増感剤としては、代表的なものを例記すれば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含燐化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物などであるが、アントラセン系やベンゾフェノン系、チオキサントン系やペリレン、フェノチアジン、ローズベンガル等が好ましく使用される。

【 0154 】

次に、シラン化合物(F)について、説明する。

本発明の樹脂組成物には、シラン化合物(F)を含有することが好ましい。シラン化合物(F)としては、公知のシラン化合物を用いることができ、後述の基材(G)との密着性が向上するものであれば特に限定されない。例えば、アルキル系アルコキシシラン、アリール系アルコキシシラン、ビニル系アルコキシシラン、アミノ系アルコキシシラン、エポキシ系アルコキシシラン、ハロゲン系アルコキシシラン、(メタ)アクリロイル系アルコキシシラン、メルカプト系アルコキシシラン、カチオン系アルコキシシラン、イソシアネート系アルコキシシラン等のアルコキシル基を有するアルコキシシラン類、及び / または、珪素原子に水素原子が直接結合して反応性を有する有機シラン類等が挙げられる。より具体的に、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ) シラン、メチルトリス(メトキシプロポキシ) シラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルビス(メトキシエトキシ) シラン、ジメチルビス(メトキシプロポキシ) シラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジイソプロポキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルプロピルジイソプロポキシシラン、メチルプロピルジアセトキシシラン、等のアルキル系アルコキシシラン類；

【 0155 】

例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、トリルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジイソプロポキシシラン、メチルフェニルジアセトキシシラン、等のアリール系アルコキシシラン類；

【 0156 】

例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポ

10

20

30

40

50

キシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリス(メトキシプロポキシ)シラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジイソプロポキシシラン、ジビニルジアセトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルビニルジイソプロポキシシラン、メチルビニルジアセトキシシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジエトキシシラン、ジアリルジイソプロポキシシラン、メチルアリルジメトキシシラン、メチルアリルジエトキシシラン、メチルアリルジイソプロポキシシラン、メチルアリルジアセトキシシラン等のビニル系アルコキシシラン類；

【0157】

10

例えば、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノメチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノピロピルトリメトキシシラン塩酸塩等のアミノ系アルコキシシラン類；

【0158】

20

例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等のエポキシ系アルコキシシラン類；

【0159】

30

例えば、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン等のハロゲン系アルコキシシラン類；

【0160】

例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の(メタ)アクリロイル系アルコキシシラン類；

【0161】

例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト系アルコキシラン；類

40

【0162】

例えば、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート系アルコキシシラン類に代表されるアルコキシシラン類等が挙げられる。

【0163】

例えば、メチルシラン、エチルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジエチルメチルシラン、ブチルジメチルシラン、ジ-t-ブチルメチルシラン、トリエチルシラン、トリヘキシルシラン、ブチルジメチルシラン、シクロヘキシルジメチルシラン、n-ヘキシルシラン、n-オクチルシラン、トリ-n-オクチルシラン、トリプロピルシラン、トリイソプロピルシラン、トリイソブチルシラン、トリヘキシルシラン、n-オクタデシルシラン、フェニルシラン、メチルフェニルシラン、ジメチルフェニルシラン、メチルフェニ

50

ルビニルシラン、ジメチルベンジルシラン、ジフェニルシラン、トリフェニルシラン、(フェニルエチル)ジメチルシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ビス(2-クロロエトキシ)メチルシラン、トリス(2-クロロエトキシ)シラン、n-ヘキシリジクロロシラン、ジイソプロピルクロロシラン、ジクロロシラン、ジ-t-ブチルクロロシラン、トリクロロシラン、クロロメチルシラン、メチルフェニルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、クロロイソプロピルシラン、ジクロロメチルシラン、ジクロロエチルシラン、メチルジメトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリベンチルオキシシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、メチルフェニルエテニルシラン、アリルジメチルシラン、1,1,2-トリメチルジシラン、1,1,2,2-テトラフェニルジシラン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、メチルトリス(ジメチルシロキシ)シラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、フェニルトリス(ジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン、テトラメチルジシラザン、ジメチルシリルジメチルアミン、ビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、トリス(ジメチルアミノ)シラン、トリス(ジメチルシリル)アミン、N,N-ジメチルアミノメチルエトキシシラン、ジアセトキシメチルシラン、N,O-ビス(ジメチルシリル)アセトアミド、2-(ジメチルシリル)ピリジン、テトラキス(ジメチルシリル)シラン、アリルジメチルシラン、メルカプトジメチルシラン、シクロプロパンシラン、トリス(トリメチルシリル)シラン、1,1,4,4-テトラメチルジシリルエテン、シクロヘキサンシラン、ペンタメチルジシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3-ジフェニル-1,3-ジメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトライソプロピルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン、1,1,1,3,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1,2,3,4,5,6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、-、-ビス(ハイドロジエン)ポリジメチルシロキサンや長鎖ジメチルシロキサンオリゴマーでシリル基を持ったオイル状あるいはワックス状の有機シラン類等が挙げられる。

【0164】

また、該シラン化合物(F)としては市販製品を用いることも可能であるし、2種以上のシラン混合物を加水分解・縮合してオリゴマー化したオリゴマー系シランを使用する事もこれらシラン化合物(F)に含まれる。該シラン化合物(F)は単独または2種類以上の混合物として使用することも可能である。

【0165】

本発明の樹脂組成物100重量部には、シラン化合物(F)を0.01~10重量部含有することが好ましく、0.1~5重量部含有することがより好ましい。0.01重量部未満であると耐熱性や耐湿熱性の向上効果があまり期待できない。一方、10重量部を超えると、凝集力が不足して耐熱性や耐湿熱性等の耐久性試験にて重合塗膜発泡が生じやすく、また、光学的立体造形用樹脂組成物を活性エネルギー線で重合硬化した場合には、樹脂硬化物に対する硬度が低下するので好ましくない。

【0166】

次に、酸化防止剤(G)について、説明する。

本発明における光学的立体造形用樹脂組成物は、更に酸化防止剤を含んでも良い。酸化防止剤(G)を含むことによって、活性エネルギー線重合後の樹脂硬化物の経時での着色を抑制することができる。

10

20

30

40

50

酸化防止剤としては、例えば、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-80（アデカ社製）、などのフェノール系酸化防止剤や、IRGANOX PS 800FD（BASF社製）、などのイオウ系酸化防止剤、TINUBIN 622LD、TINUBIN 144、TINUBIN 765（3種ともBASF社製）等のヒンダードアミン系の光安定剤等の市販品が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

酸化防止剤（G）の配合割合は、光学的立体造形用樹脂組成物100重量部に対して、0.01～20重量部であり、0.01～10重量部であることが好ましい。0.01重量部より少ないと、活性エネルギー線により早期に消費されてしまうため、重合率が下がり、逆に20重量部より多くなると、重合率は上がるが、樹脂硬化物の分子量が低下し、光学的立体造形用樹脂組成物を樹脂硬化物としての凝集力の低下させるため、耐久性を低下させる。
10

【0167】

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で有れば、前記したような成分の他に添加剤を適宜配合することが可能である。例えば、重合硬化収縮率低減、熱膨張率低減、寸法安定性向上、弾性率向上、粘度調整、熱伝導率向上、強度向上、韌性向上、着色向上等の観点から有機又は無機の充填剤を配合できる。このような充填剤としては、ポリマー、セラミックス、金属、金属酸化物、金属塩、染顔料等を用いることができ、形状については粒子状、繊維状等特に限定されない。なお、上記ポリマーの配合に当っては、柔軟性付与剤、可塑剤、難燃化剤、保存安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、チクソトロピー付与剤、分散安定剤、流動性付与剤、消泡剤等、充填剤としてではなくポリマーブレンド、ポリマーアロイとして、光学的立体造形用樹脂組成物中に溶解、半溶解又はミクロ分散させることも可能である。
20

【0168】

次に、光学的立体造形用樹脂組成物の性状について、説明する。
本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、上記、オリゴマー（A）および化合物（B）を必須成分とし、更に、必要に応じて、化合物（C）、化合物（D）、光重合開始剤（E）、シラン化合物（F）、酸化防止剤（G）およびその他の各種添加剤を配合後、均一に混合することによって製造することができる。

攪拌・混合する際には、減圧装置を備えた1軸または多軸エクストルーダー、ニーダー、ディソルバーのような汎用の機器を使用し攪拌・混合することにより調製してもよい。攪拌・混合する際の温度は、通常、10～60に設定されるのが好ましい。調製時の設定温度が10未満では、粘度が高すぎて均一な攪拌・混合作業が困難になる場合があり、逆に、調製時の温度が60を超えると、熱による硬化反応が起きる場合があり、正常な光学的立体造形用樹脂組成物が得られない場合があるので、好ましくない。
30

【0169】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、液状、ペースト状及びフィルム状のいずれの形態でも使用することができる。

なお、本発明における光学的立体造形用樹脂組成物は、実質的に有機溶剤を含まないことが好ましいが、機溶剤を含有することも可能である。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シクロヘキサン、トルエン、キシレンその他の炭化水素系溶媒等の有機溶媒や、水をさらに添加して、光学的立体造形用樹脂組成物の粘度を調整することもできるし、光学的立体造形用樹脂組成物を加熱して粘度を低下させることもできる。
40

【0170】

本発明における光学的立体造形用樹脂組成物は、25の粘度が1～2000mPa・sであることが重要であり、好ましくは10～1500mPa・sであり、20～1000mPa・sであることがより好ましい。粘度が2000mPa・sより高いと樹脂硬化物にした場合、成型加工ができず、硬度が悪化してしまう。一方、粘度が1mPa・sより低いと樹脂硬化物寸法安定性の制御が困難になる。
50

光学的立体造形用樹脂組成物の粘度は、オリゴマー(A)の粘度で殆ど決定されるため、オリゴマー(A)の粘度を $1 \sim 100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲で管理することにより、光学的立体造形用樹脂組成物の粘度も管理が可能である。

【 0 1 7 1 】

次に、樹脂硬化物、光学的立体造形用樹脂組成物の成型プロセス(光学的立体造形法)について、説明する。

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、光学的立体造形法(以下、光造形法ともいう)における光硬化性液状樹脂物質として好適に使用される。すなわち、本発明の光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物に対して、紫外線等の活性エネルギー線を選択的に照射して重合硬化に必要なエネルギーを供給する光造形法により、所望の立体形状の樹脂硬化物を製造することができる。

10

【 0 1 7 2 】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、光学的立体造形法における硬化性液状物質として好適に使用される。即ち、この樹脂組成物の特定箇所に、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して重合硬化に必要な活性エネルギーを供給することにより、所望形状の立体造形物を得ることができる。

活性エネルギー線の照射光源としては、 $150 \sim 550 \text{ nm}$ 波長域の光を主体としたもので、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、LEDランプ、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどの他、半導体レーザー光線、電子線なども露光用活性エネルギー線として利用できる。コスト面や指向性、収束性の点で紫外線レーザー光線が好ましい。

20

活性エネルギー線の照射強度は、 $10 \sim 500 \text{ mW/cm}^2$ であることが好ましい。光照射強度が 10 mW/cm^2 未満であると、硬化に長時間を必要とし、 500 mW/cm^2 を超えると、ランプから輻射される熱により、未硬化の光学的立体造形用樹脂組成物に劣化が生じる可能性があるため、好ましくない。照射強度と照射時間の積として表される積算照射量は $50 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ とあることが好ましい。積算照射量が 50 mJ/cm^2 より少ないと、重合硬化に長時間を必要とし、 $5,000 \text{ mJ/cm}^2$ より大きいと、照射時間が非常に長くなり、生産性が劣るため、好ましくない。

【 0 1 7 3 】

このような重合硬化のための活性エネルギー線である光を、樹脂組成物の特定箇所に選択的に照射する方法は特に制限されず、種々の方法によって行うことができる。例えばレーザー光、レンズ、鏡等を用いて得られた集束光等を、特定箇所に照射する方法、非集束光を一定パターンのマスクを介して照射する方法等を採用することができる。ただし、微細加工や加工精度が要求される場合には、集束光の大きさを最小にすることが望ましく、このような場合にはレーザー光を使用することが好適である。さらに、光の照射を受ける樹脂組成物の特定箇所は、容器に入れられた樹脂組成物の液面、容器の側壁ないし底壁と接している樹脂組成物の面あるいは液中でもよい。樹脂組成物の液面または容器壁との接触面に光を照射するには、光を外部から直接または透明な器壁を通して照射すればよく、液中の特定箇所に照射する場合には、光ファイバー等の導光体を用いて照射を行えばよい。

30

【 0 1 7 4 】

また上記の光学的立体造形法においては、通常、光学的立体造形用樹脂組成物の特定箇所を重合硬化させた後、被照射位置を、既に硬化した部分から未硬化部分に連続的にまたは段階的に移動させることにより、硬化部分を所望の立体形状に成長させることができる。この被照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、樹脂組成物を収容している容器あるいは樹脂組成物の硬化部分の少なくとも何れかを移動させたり、また該容器に未硬化の樹脂組成物(液状硬化性物質)を追加する等の方法によって行うことができる。

40

【 0 1 7 5 】

次に、立体造形物について、説明する。

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を用いて立体造形物を得る代表的な方法としては、

50

液状である本発明の光学的立体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光を選択的に照射して硬化層を形成し、次に該硬化層に隣接する未硬化の組成物層に同様にして光を照射して先に形成された硬化層と連続する新たな硬化層を形成し、この積層操作を繰り返すことにより、最終的に目的とする立体形状の造形物とする方法を挙げることができる。この方法のさらに具体的な態様としては、次に例示する方法を挙げることができる。

【0176】

形成された立体造形物は、反応に用いた容器から取り出し、該造形物の表面に残存する未反応の化合物を除去した後、必要に応じて洗浄する。この洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類に代表される有機溶剤、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどに代表される有機溶剤、テルペン類、グリコールエーテル系エステル類に代表される脂肪族系有機溶剤、熱硬化性あるいは光硬化性（活性エネルギー線による重合硬化性を意味する。）の低粘度の液状樹脂を使用することができる。また立体造形物に透明性を付与したい場合には、前記の熱硬化性あるいは光硬化性の液状樹脂を洗浄剤として使用することが望ましい。またこの場合には、洗浄に使用した樹脂の種類に応じて、洗浄後に、熱または光で乾燥（ポストキュアとも称す）を行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるのみならず、立体造形物の内部に残存する可能性のある未反応の樹脂組成物をも硬化させる効果を有しているので、有機溶剤により洗浄した場合にも行うことが好適である。

【0177】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物の樹脂硬化物は、複雑、微細な加工を必要とする電子製品用等の各種樹脂成型品；新商品のデザイン検討用、プレゼンテーション用、広告用や展示用等のモデル；性能試験用や生産適性確認用など開発用試作品；手術のシミュレーション用等の医療モデルなどの立体造形物として好ましく用いることができる。

【実施例】

【0178】

以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されない。また、下記実施例および比較例中、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0179】

[配合例1～42]

酸素濃度が10%以下に置換された遮光された300mlのマヨネーズ瓶に、オリゴマー（A）、 α,β -不飽和二重結合基含有化合物（B）、 α,β -不飽和二重結合基含有化合物（B'）、 α,β -不飽和二重結合基含有化合物（C）および α,β -不飽和二重結合基含有化合物（D）（ α,β -不飽和二重結合基含有化合物（B'）を含む）、活性エネルギー線重合開始剤（E）、シラン化合物（F）および添加剤を表1に示す比率で仕込み、にて十分に攪拌を行い、十分に脱泡を行った後、配合例に示す樹脂組成物を得た。

【0180】

表1に示した配合例の樹脂組成物について、以下の方法に従って求め、表2に結果を示した。

【0181】

《外観》

各配合例で得られた樹脂組成物の液体外観を目視にて評価した。

【0182】

《粘度》

各配合例で得られた樹脂組成物を23℃の雰囲気下でE型粘度計（東機産業社製 TV-22）にて、約1.2mlを測定用試料とし、回転速度0.5～100rpm、1分間回転の条件で測定し、溶液粘度（mPa·s）とした。

【0183】

《分子量》

10

20

30

40

50

数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) の測定は、昭和電工社製 GPC (ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー) 「Shodex GPC System-21」を用いた。GPC は溶媒に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーであり、溶媒としてはテトロヒドロフラン、重量平均分子量 (M_n) の決定はポリスチレン換算で行った。

【0184】

《水酸基価 (OHV)》

共栓三角フラスコ中に試料、約 1 g を精密に量り採り、トルエン / エタノール (容量比: トルエン / エタノール = 2 / 1) 混合液 100 ml を加えて溶解する。更にアセチル化剤 (無水酢酸 25 g をピリジンで溶解し、容量 100 ml とした溶液) を正確に 5 ml 加え、約 1 時間攪拌した。これに、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、30 秒間持続する。その後、溶液が淡紅色を呈するまで 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液で滴定する。

水酸基価は次式により求めた。水酸基価は樹脂の乾燥状態の数値とした (単位: mg KOH / g)。

$$\text{水酸基価 (mg KOH / g)} = [\{ (b - a) \times F \times 28.25 \} / S] / (\text{不揮発分濃度} / 100) + D$$

ただし、S : 試料の採取量 (g)

a : 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量 (ml)

b : 空実験の 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量 (ml)

F : 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の力価

D : 酸価 (mg KOH / g)

【0185】

《酸価 (AV)》

共栓三角フラスコ中に試料化合物 (B) を、約 1 g を精密に量り採り、トルエン / エタノール (容積比: トルエン / エタノール = 2 / 1) 混合液 100 ml を加えて溶解した。これに、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、30 秒間保持した後、溶液が淡紅色を呈するまで 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液で滴定した。

乾燥状態の樹脂の値として、酸価 (mg KOH / g) を次式により求めた。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = \{ (5.611 \times a \times F) / S \} / (\text{不揮発分濃度} / 100)$$

ただし、S : 試料の採取量 (g)

a : 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量 (ml)

F : 0.1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の力価

【0186】

《ガラス転移温度 (Tg)》

ロボット DSC (示差走査熱量計、セイコーインスツルメンツ社製「RDC 220」) に「SSC 5200 ディスクステーション」(セイコーインスツルメンツ社製) を接続して、測定に使用した。

表 1 の樹脂組成物を、剥離処理されたポリエステルフィルムに塗工し、活性エネルギー線を照射し、重合硬化させたものを約 10 mg かきとり、試料としてアルミニウムパンに入れ、秤量して示差走査熱量計にセットし、試料を入れない同タイプのアルミニウムパンをリファレンスとして、100 の温度で 5 分間加熱した後、液体窒素を用いて -120 まで急冷凍結した。その後 10 / 分で昇温し、昇温中に得られた DSC チャートからガラス転移温度 (Tg、単位:) を決定した。

【0187】

例示化合物は以下の表 1 に具体的に示すが、これらに限られるものではない。尚、例示化合物の表記として、Ebecryl 811 : ダイセルサイテック社製 ポリエステル系オリゴマー (ポリエステルアクリレート)、

紫光 UV 3000 B : 日本合成化学工業社製 ポリウレタン系オリゴマー (ウレタンアクリ

10

20

30

40

50

リレート)、E b e c r y 1 6 0 0 : ダイセルサイテック社製 ポリエポキシ系オリゴマー(エポキシアクリレート)、H M A A : N - ヒドロキシメチルアクリルアミド、H E A A : N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、H P A A : N - (2 - ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N M M A : N - メトキシメチルアクリルアミド、N B M A : N - メトキシブチルアクリルアミド、D E A A : ジエチルアクリルアミド、A C M O : アクリロイルモルホリン、C H O H A : アクリル酸1,4 - シクロヘキサンジメタノール、H P D M A : アクリル酸2 - ヒドロキシ - 3 - フエノキシメチル、I B X A : アクリル酸イソボルニル、D C P A : アクリル酸ジシクロペニタニル、I M A : イミドアクリレート、4 H B A : アクリル酸4 - ヒドロキシブチル、H E A : アクリル酸2 - ヒドロキシエチル、A A : アクリル酸、B A : アクリル酸ブチル、T P O : 2,4,6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フオスフィンオキサイド[®] (B A S F社製, D A R O C U R T P O)、K B M - 5 1 0 3 : 信越化学社製 シランカップリング剤、A - 1 7 4 : タナック社製シランカップリング剤、D E X - S : 日本化薬社製 チオキサントン系増感剤、A O - 5 0 : アデカ社製 酸化防止剤を示す。

【0188】

【表1】

表1	(A) (B) (C) (D) (E) (F)												酸化防止剤(G)				
	a-1	a-2	a-3	b1-1	b1-2	b2-1	b2-2	[=D1]	c1-1	c1-2	d1	d2	d3	活性剤(G)	重合開始剤(H)	増感剤(I)	シラン化合物(F)
Ebecryl 811	紫外UV3000BS	紫外UV3000BS	Hbecryl 800	HMAA	HPAA	NMMA	NBMA	DEAA	ACMO	CHOHA	HPDMA	IBXA	4HBA	BA	DETX-S	KBM5103-A-174	AO-50
重合剤1	—	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—	10	5	—	—	—	—
重合剤2	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	5	—	—	—	—
重合剤3	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤4	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合剤5	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—
重合剤6	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤7	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤8	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤9	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤10	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤11	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤12	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤13	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤14	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤15	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤16	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤17	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤18	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤19	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤20	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤21	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤22	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤23	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤24	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤25	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤26	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤27	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤28	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤29	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤30	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤31	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤32	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤33	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤34	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤35	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤36	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤37	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤38	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤39	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤40	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤41	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
重合剤42	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—

種別	路線	内需
(A)	a-1	Eucosma 811 ダイセルサリヤードを製 ボリエスル系オリコマ（ボリエスルアクリレート）
	a-2	Eucosma 800 ダイセルサリヤードを製 ボリエスル系オリコマ（エボタノンアクリレート）
	a-3	Eucosma 600 ダイセルサリヤードを製 ボリエスル系オリコマ（エボシシアラクトート）
(B)	b1-1	HMEA N-ヒドロキシメチルアクリアミド
	b1-2	HPOA N-(2-ヒドロキシエチル)アクリアミド
	b2-1	NMMMA N-メチル-2-ヒドロキシエチルアクリアミド
	b2-2	NBMA N-(2-ヒドロキシエチル)アクリアミド
(B')	DEA	ジエチルアクリルアミド
	c1-1	CHOMA アクリロイルエチルペプチド
(C)	c1-2	HPDMA アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルメチル
	c2	DOPA アクリル酸イソプロピルエチル
(D)	d1	IMA アクリル酸2-ヒドロキシチル
	d2	HBAA アクリル酸2-ヒドロキシエチル
(E)	d3	BA アクリル酸チル
	TPO	2,4,6-トリメチルベンズイルジフェニルオキサイド(BASF社製 DAROCUR TPO)
(F)	KMB5103	ケムブリッジ社製シランカッティング剤
	A-174	ケンダック社製シランカッティング剤
増感剤	DETX-S	日本、東洋製薬、チオニキナントン社製感光剤
	DETX-100	日本、東洋製薬、チオニキナントン社製感光剤
増感剤 上塗剤	DETX-100	日本、東洋製薬、チオニキナントン社製感光剤
	DETX-100	日本、東洋製薬、チオニキナントン社製感光剤

【表2】

表2	性状	
	外観	粘度 (mPa·s)
配合例1	無色透明	50
配合例2	無色透明	120
配合例3	無色透明	250
配合例4	無色透明	1250
配合例5	無色透明	420
配合例6	無色透明	80
配合例7	無色透明	80
配合例8	無色透明	60
配合例9	無色透明	50
配合例10	無色透明	50
配合例11	無色透明	30
配合例12	無色透明	60
配合例13	黄色透明	120
配合例14	無色透明	30
配合例15	無色透明	60
配合例16	黄色透明	130
配合例17	無色透明	80
配合例18	無色透明	80
配合例19	無色透明	60
配合例20	無色透明	60
配合例21	無色透明	60
配合例22	無色透明	60
配合例23	無色透明	60
配合例24	無色透明	60
配合例25	無色透明	50
配合例26	無色透明	50
配合例27	無色透明	50
配合例28	無色透明	80
配合例29	無色透明	70
配合例30	淡黄色透明	100
配合例31	無色透明	60
配合例32	無色透明	80
配合例33	黄色透明	100
配合例34	無色透明	60
配合例35	無色透明	80
配合例36	無色透明	80
配合例37	無色透明	80
配合例38	無色透明	90
配合例39	淡黄色透明	110
配合例40	無色透明	70
配合例41	無色透明	90
配合例42	黄色透明	110

10

20

30

40

【0190】

[実施例1～38] [比較例1～4]

表1及び2に示した光学的立体造形用樹脂組成物について、次の方法で力学特性を測定し

50

、成型試験を行った。結果を表3に示す。実施例のうち、実施例32、33以外は参考例である。

【0191】

《ヤング率》

アプリケータを用いてガラス板上に樹脂組成物を250μm厚に塗布し、0.5J/cm²(波長:350nm)の紫外線を照射して硬化フィルムを得た。次いで、ガラス板上から硬化フィルムを剥離し、23、相対湿度50%で24時間状態調節し、試験片とした。

10

測定23、相対湿度50%の恒温湿室内で、前記試験片のヤング率を引張り速度1mm/minおよび標線間25mmの条件で測定した。また23における前記試験片の破断伸びおよび破断強度を、引張り速度50mm/minおよび標線間25mmの条件で測定した。

このヤング率を4段階で評価した。

：120(kg/mm²)以上。全く問題なし。

：100(kg/mm²)以上～120(kg/mm²)未満。若干弱いが、問題なし。

：80(kg/mm²)以上～100(kg/mm²)未満。実用上、使用可。

×：80(kg/mm²)未満。実用上、問題あり。

20

【0192】

《膨潤度の測定》

光源としてArイオンレーザー(波長351、385nm)を用いた光造形装置(ソリッドクリエーターJSC-2000:ソニー株式会社製)を使用し、液面でのレーザーパワー40mW、走査速度100cm/minで成形して試験片[(幅50×長さ50×高さ1mm):1回の積層厚0.2mm×5回積層]とした。

付着している樹脂液を丁寧に拭き取った後、板の重量W₁を測定した。次いで、該試験片を樹脂液中に25で24時間浸漬し、付着した樹脂液を拭き取った後、重量W₂を測定した。

次式により膨潤度を算出し、3段階で評価した。

30

$$\text{膨潤度(\%)} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

：2(%)未満。全く問題なし。

：2(%)以上～5(%)未満。実用上、使用可。

×：5(%)以上。実用上、問題あり。

【0193】

《反りの測定》

前述した光造形装置を用いて、液面でのレーザーパワー40mW、走査速度100cm/minで成形して試験片[(幅50×長さ50×高さ40mm):1回の積層厚0.2mm×100回積層]とした。

前述した光造形装置を用いて成形した(1回の積層厚0.2mm×100回積層)。付着した樹脂液を拭き取った後、UVランプを用いてポストキュアを行った(照射線量5J/cm²)。

40

次いで、試験片の片方を水平な台に固定し、他端の持ち上がり量h(mm)で反りの評価を行った。

この反りを4段階で評価した。

：0.2(mm)未満。全く問題なし。

：0.2(mm)以上～0.5(mm)未満。若干あるが、問題なし。

：0.5(mm)以上～1.0(mm)未満。実用上、使用可。

×：1.0(mm)以上。実用上、問題あり。

【0194】

50

【表3】

表3	樹脂硬化物 配合例	評価		
		ヤング率	膨潤度	反り
比較例1	配合例1	×	×	×
比較例2	配合例2	×	△	×
比較例3	配合例3	×	△	×
比較例4	配合例4	△	×	×
実施例1	配合例5	△	△	△
実施例2	配合例6	△	△	△
実施例3	配合例7	△	△	△
実施例4	配合例8	○	○	○
実施例5	配合例9	○	○	○
実施例6	配合例10	○	○	○
実施例7	配合例11	○	○	○
実施例8	配合例12	○	○	○
実施例9	配合例13	○	○	△
実施例10	配合例14	○	○	○
実施例11	配合例15	○	○	○
実施例12	配合例16	○	○	△
実施例13	配合例17	○	○	○
実施例14	配合例18	○	○	○
実施例15	配合例19	○	○	○
実施例16	配合例20	○	○	○
実施例17	配合例21	○	○	○
実施例18	配合例22	○	○	△
実施例19	配合例23	○	○	○
実施例20	配合例24	△	○	△
実施例21	配合例25	○	○	○
実施例22	配合例26	○	○	○
実施例23	配合例27	○	○	○
実施例24	配合例28	○	○	○
実施例25	配合例29	○	○	○
実施例26	配合例30	○	○	○
実施例27	配合例31	○	○	○
実施例28	配合例32	○	○	○
実施例29	配合例33	○	○	○
実施例30	配合例34	○	○	○
実施例31	配合例35	○	○	○
実施例32	配合例36	○	○	○
実施例33	配合例37	○	○	○
実施例34	配合例38	○	○	○
実施例35	配合例39	○	○	○
実施例36	配合例40	○	○	○
実施例37	配合例41	○	○	○
実施例38	配合例42	○	○	○

10

20

30

【0195】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を活性エネルギー線にて重合硬化させた場合は、表3に示すように、実施例4～38では、特に問題ない。また、実施例1～3では、ヤング率、膨潤度、反りに関して、若干劣るが、使用することが可能である。これに対して比較例1～4では、ヤング率、膨潤度、反りのいずれにも難があり、使用困難であることがわかる。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-095808(JP,A)
特開2010-155889(JP,A)
特開2002-212244(JP,A)
特開昭49-048402(JP,A)
特開2003-226724(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F290, 299、B29C67, 69, 73