



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116438081 A

(43) 申请公布日 2023.07.14

(21) 申请号 202180072993.1

(22) 申请日 2021.11.04

(30) 优先权数据

2020-184983 2020.11.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/040521 2021.11.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/097667 JA 2022.05.12

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本东京板桥区坂下三丁目35番58号

(邮递区号:174-8520)

(72) 发明人 井川高辅 西泽茂年

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 贺财俊 黄健

(51) Int.Cl.

B33Y 80/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

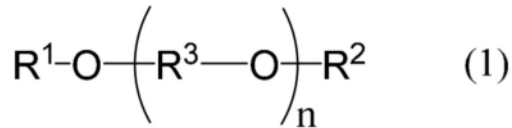
(54) 发明名称

光硬化性树脂组合物、硬化物、树脂造形物及铸模的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种制作铸模时的灰尘残留得到减少、且龟裂或裂纹的产生得到减少的光硬化性树脂组合物。本发明发现通过如下的光硬化性树脂组合物制作铸模时灰尘残留得到减少、且龟裂或裂纹的产生得到减少,从而解决了所述课题,所述光硬化性树脂组合物的特征在于含有(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A)、及由特定化学式表示的在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B),其中(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A)为所述化合物(B)除外。

1. 一种光硬化性树脂组合物,其特征在于,含有(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A)以及下述式(1)所表示的在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B),其中所述(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A)为所述化合物(B)除外:

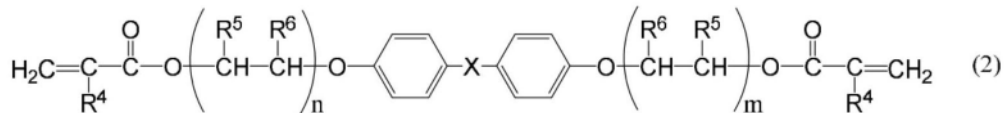


结构式(1)中, R^1 、 R^2 独立地为氢原子或碳数1~10的烃基或(甲基)丙烯酰基, R^3 为亚烷基, $n=1\sim 100$ 的整数。

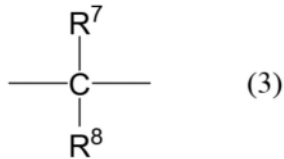
2. 根据权利要求1所述的光硬化性树脂组合物,其特征在于,所述在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B)在结构中具有(甲基)丙烯酰基。

3. 根据权利要求1或2所述的光硬化性树脂组合物,其特征在于,所述(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A)包含双酚系紫外线硬化树脂,

所述双酚系紫外线硬化树脂由下述式(2)表示:



R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为氢原子或甲基; X 为 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 或由式(3)的结构式表示的部分结构,且 m 及 n 分别独立地表示1以上的整数, $m+n$ 为2~40;



在结构式(3)中, R^7 、 R^8 分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的烃基。

4. 一种树脂造形物,其为使如权利要求1至3中任一项所述的光硬化性树脂组合物进行光硬化而成。

5. 一种铸模的制造方法,其特征在于具有:

工序(1),使如权利要求4所述的树脂造形物的一部分或全部被包埋材料包埋的工序;

工序(2),使所述包埋材料硬化或固化;以及

工序(3),使所述树脂造形物熔融去除、分解去除和/或焚化去除。

6. 一种金属铸造物的制造方法,其特征在于具有工序(4),所述工序(4)为使金属材料流入通过如权利要求5所述的制造方法而获得的铸模中并使所述金属材料固化。

光硬化性树脂组合物、硬化物、树脂造形物及铸模的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于形成立体造形物的光硬化性树脂组合物、硬化物、树脂造形物及铸模的制造方法。

背景技术

[0002] 在制造金属材料的成形品时,通常使用机械加工或铸造等方法。其中,铸造法可制造具有复杂的形状的金属零件或金属制品。

[0003] 作为所述铸造法,已知有脱蜡法等,所述脱蜡法为通过蜡或树脂制作铸造物的原型模型并包埋于包埋材料中,在包埋材料硬化后,对原型模型及包埋材料进行加热,由此将原型模型熔融、分解或焚化去除,从而在包埋材料内形成空隙,将所述空隙作为铸模注入熔融的金属并进行铸造。所述脱蜡法被用于珠宝、牙科技工的领域。

[0004] 近年来,提出了使用3D打印机并通过光硬化性树脂组合物形成脱蜡法的原型模型(专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利特开2018-048312号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

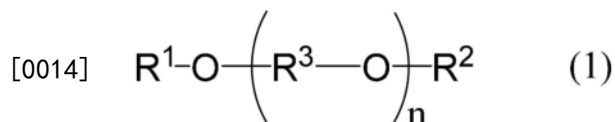
[0009] 然而,通过现有的光硬化性树脂组合物形成的原型模型存在如下等问题:因加热时的消失性不充分而包埋材料内残留了灰尘等残渣因此使铸造品的表面劣化,或者由于原型模型中使用的树脂与包埋材料的膨胀系数不同而使包埋材料产生龟裂或裂纹。

[0010] 本发明的课题在于提供一种制作铸模时的灰尘残留得到减少、且龟裂或裂纹的产生得到减少的光硬化性树脂组合物。

[0011] 解决问题的技术手段

[0012] 针对这些问题,本发明人等人发现如下的光硬化性树脂组合物在制作铸模时的消失性优异、且温度上升时的膨胀力少,从而完成了本发明,所述光硬化性树脂组合物的特征在于含有(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A)(其中,下述化合物(B)除外)及下述式(1)所表示的在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B)

[0013] [化1]

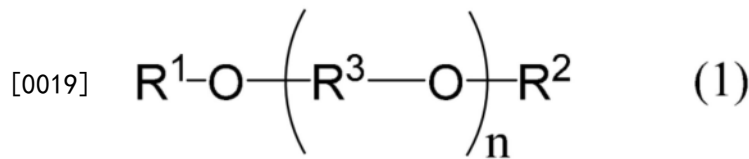


[0015] (结构式(1)中, R^1 、 R^2 独立地为氢原子或碳数1~10的烃基或(甲基)丙烯酰基, R^3 为亚烷基, $n=1\sim 100$ 的整数)。

[0016] 即,本发明包含以下实施方式。

[0017] [1]一种光硬化性树脂组合物,其特征在于含有(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A)(其中,下述化合物(B)除外)、及下述式(1)所表示的在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B)

[0018] [化2]



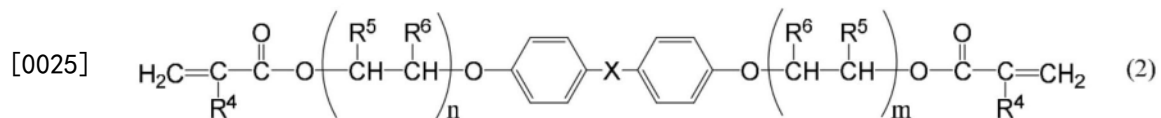
[0020] (结构式(1)中, R^1 、 R^2 独立地为氢原子或碳数1~10的烃基或(甲基)丙烯酰基, R^3 为亚烷基, $n=1\sim 100$ 的整数)。

[0021] [2]根据[1]所述的光硬化性树脂组合物,其特征在于所述在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B)在结构中具有(甲基)丙烯酰基。

[0022] [3]根据[1]至[2]中任一项所述的光硬化性树脂组合物,其特征在于所述(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A)包含双酚系紫外线硬化树脂,

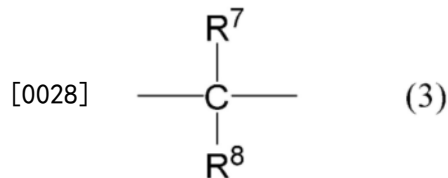
[0023] 所述双酚系紫外线硬化树脂由下述式(2):

[0024] [化3]



[0026] 表示, R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为氢原子或甲基。 X 为 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 或由式(3)的结构式

[0027] [化4]



[0029] 表示的部分结构,且 m 及 n 分别独立地表示1以上的整数, $m+n$ 为2~40。在结构式(3)中, R^7 、 R^8 分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的烃基。

[0030] [4]一种树脂造形物,其为使根据所述[1]至[3]中任一项所述的光硬化性树脂组合物进行光硬化而成。

[0031] [5]一种铸模的制造方法,其特征在于具有:工序(1),使根据[4]所述的树脂造形物的一部分或全部被包埋材料包埋的工序;工序(2),使所述包埋材料硬化或固化;以及工序(3),使所述树脂造形物熔融去除、分解去除和/或焚化去除。

[0032] [6]一种金属铸造物的制造方法,其特征在于具有工序(4),所述工序(4)为使金属材料流入通过根据[5]所述的制造方法而获得的铸模中并使所述金属材料固化。

[0033] 发明的效果

[0034] 根据本发明,可提供一种制作铸模时的灰尘残留得到减少、且龟裂或裂纹的产生得到减少的光硬化性树脂组合物。

具体实施方式

[0035] 以下对本发明的若干实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限于以下的实施方式。再者,以后本说明书中的质量%是指将光硬化性树脂组合物整体设为100质量%时的比例。

[0036] 作为本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A),只要为后述的(B)成分以外的(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂、且为通过紫外线区域1nm~450nm的波长光进行硬化的丙烯酸酯系单体、寡聚物、或这些的混合物即可,在可获得本发明的效果的范围内并无特别限制。

[0037] 作为所述(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A),具体而言可使用:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、三环癸烷(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苜酯、苯氧基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、二氧杂环己烷二醇(甲基)丙烯酸酯等单官能(甲基)丙烯酸酯;

[0038] 羟基三甲基乙酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油的环氧丙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、三(羟基乙基)异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、3,9-双[1,1-二甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]-2,4,8,10-四侧氧螺[5.5]十一烷、二氧杂环己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、(环氧乙烷(ethylene oxide,E0)或(环氧丙烷(propylene oxide,PO))改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、(E0)或(PO)改性双酚E二(甲基)丙烯酸酯、(E0)或(PO)改性双酚F二(甲基)丙烯酸酯、(E0)或(PO)改性双酚S二(甲基)丙烯酸酯、(E0)或(PO)改性4,4'-氧代二苯酚二(甲基)丙烯酸酯等二官能(甲基)丙烯酸酯;

[0039] E0改性丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、PO改性丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、E0改性磷酸三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸羟基丙酯(hydroxypropyl acrylate,HPA)改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、(E0)或(PO)改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等三官能(甲基)丙烯酸酯;

[0040] 二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等四官能(甲基)丙烯酸酯;

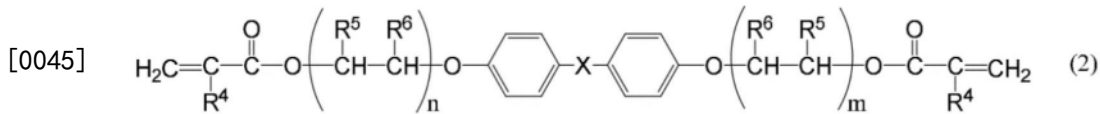
[0041] 二季戊四醇羟基五(甲基)丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等五官能(甲基)丙烯酸酯;

[0042] 二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等六官能(甲基)丙烯酸酯。这些可单独使用,另外,为了调节硬化性或粘度等,也可适宜混合使用。就可获得良好的硬化性而言,作为本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A),优选为使用双酚系紫外线硬化树脂。

[0043] 作为本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯系紫外线硬化树脂(A),如上所述优选为双

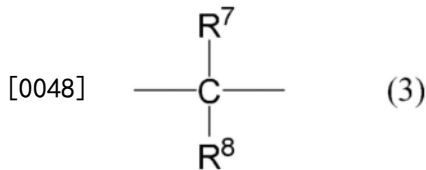
酚系紫外线硬化树脂,若使用如下的双酚系紫外线硬化树脂,则就可提高立体造形物的强韧性及强度,可获得良好的硬化性而言特别优选,所述双酚系紫外线硬化树脂由下述式(2):

[0044] [化5]



[0046] 表示, R^4 、 R^5 、 R^6 独立地为氢原子或甲基。 X 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或由式(3)的结构式

[0047] [化6]



[0049] 表示的部分结构,且 m 及 n 分别独立地表示1以上的整数, $m+n$ 为2~40。在结构式(3)中, R^7 、 R^8 分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的烃基。

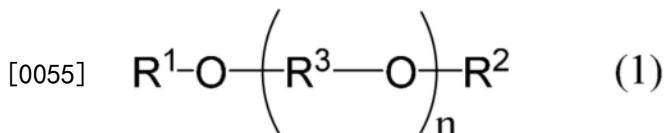
[0050] 在所述双酚系紫外线硬化树脂中,若式(2)中的 $m+n$ (改性量)为2以上,则所形成的立体造形物的强韧性及强度提高。就同样的观点而言, $m+n$ 也可为4以上或6以上。另外, $m+n$ 只要为40以下即可,优选为30以下。在紫外线硬化树脂(A)包含多种 $m+n$ 不同的式(2)的改性双酚A二甲基丙烯酸酯时,这些的平均值只要为2~40即可,在可获得本发明的效果的范围内,可添加其他紫外线硬化树脂作为光聚合性成分来使用。

[0051] 作为本发明中使用的紫外线硬化树脂(A),例如可使用以米拉默(MIRAMER)M240、米拉默(MIRAMER)M241、米拉默(MIRAMER)M244、米拉默(MIRAMER)M249、米拉默(MIRAMER)M2100、米拉默(MIRAMER)M2101、米拉默(MIRAMER)M2200、米拉默(MIRAMER)M2300、米拉默(MIRAMER)M2301(均为产品名。美原特种化学(Miwon Specialty Chemical)公司制造)的名称作为市售品名称来销售的紫外线硬化树脂。

[0052] 在可获得本发明的效果的范围内,本发明中的紫外线硬化树脂(A)的含量并无特别限制,就不仅减少灰尘残留,而且造形物的强度变良好而言,在光造形用树脂组合物中,优选为20质量%以上且80质量%以下,进而就提高造形物的弹性系数及强韧性而言,更优选为30质量%以上且70质量%以下,就提高造形精密度而言,特别优选为40质量%以上且60质量%以下。

[0053] 作为本发明中使用的在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B),只要是下述式(1)所表示的化合物,则在可获得本发明的效果的范围内并无特别限制,可组合使用多种化合物。

[0054] [化7]



[0056] (结构式(1)中, R^1 、 R^2 独立地为氢原子或碳数1~10的烃基或(甲基)丙烯酰基, R^3 为亚烷基, $n=1\sim 100$ 的整数)。作为这些在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B),具体而言可列举:聚乙二醇(以下称为PEG(polyethyleneglycol))、聚丙二醇(以下称为PPG

(polypropyleneglycol))、聚四亚甲基二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、新戊二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、环己烷二羟甲基、1,4-环己烷二醇、三环癸烷二羟甲基及这些的醚化合物或(甲基)丙烯酸酯化合物等。

[0057] 这些多元醇化合物既可单独使用也可并用两种以上。并且可使用这些的衍生物,其中,在作为在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B)而使用在结构中仅具有氢原子、碳原子、氧原子的化合物时,就燃烧性特别提高而言优选。进而, R^3 若为碳数6以下的烃基,则就提高燃烧性的方面而言优选,若为碳数3以下的烃基则更优选。

[0058] ※注释:由于亚烷基太宽,为了在被拒绝时容易使范围变窄,补充了 R^3 的碳数。

[0059] 作为化合物(B),若n为2以上,则就燃烧性提高的方面而言优选,若n为6以上则更优选。

[0060] 作为本发明中使用的式(1)所表示的在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B),例如可使用以PEG-200、PEG-300、PEG-400、PEG-600、PEG-1000、PEG-1500、PEG-1540、PEG-2000、PEG-4000N、PEG-4000S、PEG-6000P、PEG-6000S、PEG-10000、PEG-20000、PEG-20000P、纽波尔(Newpol) PP-200、纽波尔(Newpol) PP-400、纽波尔(Newpol) PP-950、纽波尔(Newpol) PP-1000、纽波尔(Newpol) PP-1200、纽波尔(Newpol) PP-2000、纽波尔(Newpol) PP-4000(均为产品名。三井化成公司制造);PEG#200、PEG#200T、PEG#300、PEG#400、PEG#600、PEG#1000、PEG#1500、PEG#1540、PEG#2000、PEG#4000、PEG#4000P、PEG#6000、PEG#6000P、PEG#11000、PEG#20000、尤尼奥(Uniol)D-250、尤尼奥(Uniol)D-400G、尤尼奥(Uniol)D-700、尤尼奥(Uniol)D-1000、尤尼奥(Uniol)D-1200、尤尼奥(Uniol)D-2000、尤尼奥(Uniol)D-4000(均为产品名。日油公司制造);埃克森诺尔(Excenol)420、埃克森诺尔(Excenol)720、埃克森诺尔(Excenol)1020、埃克森诺尔(Excenol)2020、埃克森诺尔(Excenol)3020(均为产品名。AGC公司制造);米拉默(MIRAMER)M220、米拉默(MIRAMER)M221、米拉默(MIRAMER)M222、米拉默(MIRAMER)M231、米拉默(MIRAMER)M232、米拉默(MIRAMER)M233、米拉默(MIRAMER)M235、米拉默(MIRAMER)M270、米拉默(MIRAMER)M280、米拉默(MIRAMER)M281、米拉默(MIRAMER)M282、米拉默(MIRAMER)M283、米拉默(MIRAMER)M284、米拉默(MIRAMER)M286、米拉默(MIRAMER)M2040、米拉默(MIRAMER)M2053(均为产品名。美原特种化学(Miwon Specialty Chemical)公司制造);NK酯A-200、NK酯A-400、NK酯A-600、NK酯A-1000、NK酯APG-100、NK酯APG-200、NK酯APG-400、NK酯APG-700、NK酯APMG-65、NK酯2G、NK酯3G、NK酯4G、NK酯9G、NK酯14G、NK酯23G、NK酯3PG、NK酯9PG(均为产品名。新中村化学工业公司制造)的名称作为市售品名称来销售的化合物。

[0061] 在可获得本发明的效果的范围内,本发明中的式(1)所表示的在结构中具有烷二醇骨架的化合物(B)的含量并无特别限制,但就减少灰尘残留而言,在光造型树脂组合物中,优选为1质量%以上且80质量%以下,进而,就造型物的强韧性提高而言,更优选为10质量%以上且70质量%以下,就造型精密度提高而言,特别优选为20质量%以上且60质量%以下。

[0062] 作为所述紫外线硬化性树脂组合物的制造方法,并无特别限制,可通过任何方法来制造。

[0063] 本发明的紫外线硬化性树脂组合物视需要也可含有光聚合引发剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、聚合抑制剂、硅系添加剂、氟系添加剂、硅烷偶合剂、磷酸酯化合物、有机填料、无机填料、流变控制剂、脱泡剂、着色剂等各种添加剂。

[0064] 作为所述光聚合引发剂,例如可列举:1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、硫杂蒽酮及硫杂蒽酮衍生物、2,2'-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮等。这些中,就与(甲基)丙烯酸酯化合物的反应性优异,且所获得的硬化物中的未反应(甲基)丙烯酸酯化合物少,可获得生物学安全性优异的硬化物而言,优选为磷化合物,具体而言,优选为2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦。另外,这些光聚合引发剂既可单独使用也可并用两种以上。

[0065] 作为所述其他光聚合引发剂的市售品,例如可列举:“奥尼拉德(Omnirad)-1173”、“奥尼拉德(Omnirad)-184”、“奥尼拉德(Omnirad)-127”、“奥尼拉德(Omnirad)-2959”、“奥尼拉德(Omnirad)-369”、“奥尼拉德(Omnirad)-379”、“奥尼拉德(Omnirad)-907”、“奥尼拉德(Omnirad)-4265”、“奥尼拉德(Omnirad)-1000”、“奥尼拉德(Omnirad)-651”、“奥尼拉德(Omnirad)-TPO”、“奥尼拉德(Omnirad)-819”、“奥尼拉德(Omnirad)-2022”、“奥尼拉德(Omnirad)-2100”、“奥尼拉德(Omnirad)-754”、“奥尼拉德(Omnirad)-784”、“奥尼拉德(Omnirad)-500”、“奥尼拉德(Omnirad)-81”(IGM公司制造);“卡亚库(Kayacure)-DETX”、“卡亚库(Kayacure)-MBP”、“卡亚库(Kayacure)-DMBI”、“卡亚库(Kayacure)-EPA”、“卡亚库(Kayacure)-0A”(日本化药股份有限公司制造);“巴亚库(Vicure)-10”、“巴亚库(Vicure)-55”(斯特弗化学(Stoffa Chemical)公司制造);“托格诺(Trigonal)P1”(阿克苏(AKZO)公司制造);“山德莱(Sandoray)1000”(山德士(SANDOZ)公司制造);“蒂珀(Deap)”(阿波兆恩(APJOHN)公司制造);“库奥达亚库(Quantacure)-PDO”、“库奥达亚库(Quantacure)-ITX”、“库奥达亚库(Quantacure)-EPD”(沃德布莱恩索普(WARD BLENKINSOP)公司制造);“华钛亚库(Runtecure)-1104”(华钛(Runtec)公司制造)等。这些中,就与(甲基)丙烯酸酯化合物的反应性优异,且所获得的硬化物中的未反应(甲基)丙烯酸酯化合物少,可获得生物学安全性优异的硬化物而言,优选为“奥尼拉德(Omnirad)-TPO”、“奥尼拉德(Omnirad)-819”。

[0066] 在所述紫外线硬化性树脂组合物中,所述光聚合引发剂的添加量例如优选为以0.1质量%以上且4.5质量%以下使用,更优选为以0.5质量%以上且3质量%以下的范围使用。

[0067] 另外,所述紫外线硬化性树脂组合物视需要也可还添加光增感剂来提高硬化性。

[0068] 作为所述光增感剂,例如可列举:脂肪族胺、芳香族胺等胺化合物、邻甲苯基硫脲等脲化合物、二乙基二硫代磷酸钠、s-苄基异硫脲鎓-对甲苯磺酸盐等硫化合物等。

[0069] 作为所述紫外线吸收剂,例如可列举:2-[4-{(2-羟基-3-十二烷基氧基丙基)氧基}-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-{(2-羟基-3-十三烷基氧基丙基)氧基}-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等三嗪衍生物;2-(2'-咕吨羧基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-邻硝基苄氧基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-咕吨羧基-4-十二烷基氧基二苯甲酮、2-邻硝基苄氧基-4-十二烷基氧基二苯甲酮等。这些紫外线吸

收剂既可单独使用也可并用两种以上。

[0070] 作为所述抗氧化剂,例如可列举:受阻酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、有机硫系抗氧化剂、磷酸酯系抗氧化剂等。这些抗氧化剂既可单独使用也可并用两种以上。

[0071] 作为所述聚合抑制剂,例如可列举:对苯二酚、甲醌、二-叔丁基对苯二酚、对甲氧基苯酚、丁基羟基甲苯、亚硝酸盐等。

[0072] 作为所述硅系添加剂,例如可列举:二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、环状二甲基聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷、聚醚改性二甲基聚硅氧烷共聚物、聚酯改性二甲基聚硅氧烷共聚物、氟改性二甲基聚硅氧烷共聚物、氨基改性二甲基聚硅氧烷共聚物等具有烷基或苯基的聚有机硅氧烷、聚醚改性具有丙烯酸基的聚二甲基硅氧烷、聚酯改性具有丙烯酸基的聚二甲基硅氧烷等。这些硅系添加剂既可单独使用也可并用两种以上。

[0073] 作为所述氟系添加剂,例如可列举迪爱生(DIC)股份有限公司制造的“美佳法斯(Megaface)”系列等。这些氟系添加剂既可单独使用也可并用两种以上。

[0074] 作为所述硅烷偶合剂,例如可列举:乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙炔基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷的盐酸盐、特殊氨基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基硅烷基丙基)四硫醚、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三氯硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷等乙烯基系硅烷偶合剂;

[0075] 二乙氧基(缩水甘油基氧基丙基)甲基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷等环氧系硅烷偶合剂;

[0076] 对苯乙炔基三甲氧基硅烷等苯乙炔系硅烷偶合剂;

[0077] 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等(甲基)丙烯酰氧基系硅烷偶合剂;

[0078] N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基系硅烷偶合剂;

[0079] 3-脲基丙基三乙氧基硅烷等脲系硅烷偶合剂;

[0080] 3-氯丙基三甲氧基硅烷等氯丙基系硅烷偶合剂;

- [0081] 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基系硅烷偶合剂；
- [0082] 双(三乙氧基硅烷基丙基)四硫醚等硫醚系硅烷偶合剂；
- [0083] 3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等异氰酸酯系硅烷偶合剂等。这些硅烷偶合剂既可单独使用也可并用两种以上。
- [0084] 作为所述磷酸酯化合物，例如可列举分子结构中具有(甲基)丙烯酰基的化合物，作为市售品，例如可列举：日本化药股份有限公司制造的“卡亚美(Kayamer)PM-2”、“卡亚美(Kayamer)PM-21”、共荣社化学股份有限公司制造的“莱特酯(Light Ester)P-1M”、“莱特酯(Light Ester)P-2M”、“莱特丙烯酸酯(Light Acrylate)P-1A(N)”、苏威特(SOLVAY)公司制造的“斯珀美(SIPOMER)PAM 100”、“斯珀美(SIPOMER)PAM 200”、“斯珀美(SIPOMER)PAM 300”、“斯珀美(SIPOMER)PAM 4000”、大阪有机化学工业公司制造的“比斯克特(Viscoat)#3PA”、“比斯克特(Viscoat)#3PMA”、第一工业制药公司制造的“新前沿(New Frontier)S-23A”；作为分子结构中具有烯丙基醚基的磷酸酯化合物的苏威特(SOLVAY)公司制造的“斯珀美(SIPOMER)PAM 5000”等。
- [0085] 作为所述有机填料，例如可列举：纤维素、木质素及纤维素纳米纤维等源自植物的溶剂不溶性物质、聚甲基丙烯酸甲酯珠粒、聚碳酸酯珠粒、聚苯乙烯珠粒、聚丙烯酸苯乙烯珠粒、硅酮珠粒、玻璃珠粒、丙烯酸珠粒、苯并胍胺系树脂珠粒、三聚氰胺系树脂珠粒、聚烯烃系树脂珠粒、聚酯系树脂珠粒、聚酰胺树脂珠粒、聚酰亚胺系树脂珠粒、聚氟乙烯树脂珠粒、聚乙烯树脂珠粒等有机珠粒等。这些有机填料既可单独使用也可并用两种以上。
- [0086] 作为所述无机填料，例如可列举二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、钛酸钡、三氧化铋等无机微粒等。这些无机填料既可单独使用也可并用两种以上。另外，所述无机微粒的平均粒径优选为95nm~250nm的范围，尤其更优选为100nm~180nm的范围。
- [0087] 在含有所述无机微粒的情况下，可使用分散助剂。作为所述分散助剂，例如可列举：异丙基酸式磷酸酯、三异癸基亚磷酸酯、环氧乙烷改性磷酸二甲基丙烯酸酯等磷酸酯化合物等。这些分散助剂既可单独使用也可并用两种以上。另外，作为所述分散助剂的市售品，例如可列举：日本化药股份有限公司制造的“卡亚美(Kayamer)PM-21”、“卡亚美(Kayamer)PM-2”、共荣社化学股份有限公司制造的“莱特酯(Light Ester)P-2M”等。
- [0088] 作为所述流变控制剂，例如可列举：楠本化成股份有限公司制造的“帝斯巴隆(Disparlon)6900”等酰胺蜡类；毕克化学(BYK-Chemie)公司制造的“BYK410”等脲系流变控制剂类；楠本化成股份有限公司制造的“帝斯巴隆(Disparlon)4200”等聚乙烯蜡；伊斯曼化学产品(Eastman Chemical Products)公司制造的“CAB-381-2”、“CAB 32101”等乙酸丁酸纤维素等。
- [0089] 作为所述脱泡剂，例如可列举含氟或者硅原子的寡聚物、或高级脂肪酸、丙烯酸聚合物等寡聚物等。
- [0090] 作为所述着色剂，例如可列举颜料、染料等。
- [0091] 作为所述颜料，可使用已知惯用的无机颜料或有机颜料。
- [0092] 作为所述无机颜料，例如可列举氧化钛、镉红、铁丹、镉红、镉黄、钴蓝、普鲁士蓝、群青、碳黑、石墨等。
- [0093] 作为所述有机颜料，例如可列举喹吡啶酮颜料、喹吡啶酮醌颜料、二噁嗪颜料、酞菁颜料、葱噻啶颜料、葱嵌葱醌颜料、阴丹士林颜料、黄烷士酮颜料、花颜料、二酮吡咯并吡

咯颜料、紫环酮(perinone)颜料、喹酞酮(quinophthalone)颜料、葱醌颜料、硫酞颜料、苯并咪唑酞颜料、偶氮颜料等。这些颜料既可单独使用也可并用两种以上。

[0094] 作为所述染料,例如可列举:单偶氮-双偶氮等的偶氮染料、金属络合盐染料、萘酚染料、葱醌染料、酞蓝染料、碳阳离子(carbonium)染料、醌亚胺(quinoneimine)染料、花青染料、喹啉染料、硝基染料、亚硝基染料、苯醌染料、萘醌染料、萘二甲酰亚胺染料、紫环酮染料、酞菁染料、三烯丙基甲烷系染料等。这些染料既可单独使用也可并用两种以上。

[0095] 本发明的树脂造形物是将所述紫外线硬化性树脂组合物硬化而成。

[0096] 本发明的树脂造形物可通过对所述紫外线硬化性树脂组合物照射紫外线而获得,为了效率良好地进行利用紫外线的硬化反应,可在氮气等惰性气体环境下照射,也可在空气环境下照射。

[0097] 作为紫外线产生源,就实用性、经济性的方面而言,一般使用紫外线灯。具体而言,可列举:低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、镓灯、金属卤化物灯、太阳光、发光二极管(light emitting diode,LED)等。这些中,就长时间可获得稳定的照度而言,优选为将LED作为光源。

[0098] 所述紫外线的波长只要是可使本发明的紫外线硬化性树脂组合物硬化的波长,则并无特别限定,可在1nm~450nm的范围内适当选择。

[0099] 再者,所述紫外线的照射可以一阶段进行,也可分为两阶段以上进行。

[0100] 本发明的树脂造形物可通过已知的光学立体造形法来制作。

[0101] 作为所述光学立体造形法,例如可列举立体光固化成型(Stereo Lithography apparatus,SLA)方式、数字光处理(digital light processing,DLP)方式、喷墨方式。

[0102] 所谓所述立体光固化成型(SLA)方式是对液状的紫外线硬化性树脂组合物的槽以点的形式照射紫外线,一面移动造形台一面逐层硬化来进行立体造形的方式。

[0103] 所谓所述数字光处理(DLP)方式是对液状的紫外线硬化性树脂组合物的槽以面的形式照射紫外线,一面移动造形台一面逐层硬化来进行立体造形的方式。

[0104] 所谓所述喷墨光造形法是将紫外线硬化性树脂组合物的微小液滴从喷嘴喷出以描绘规定的形状图案,然后照射紫外线而形成硬化薄膜的方法。

[0105] 在这些光学立体造形法中,就能够进行基于面的高速造形而言,优选为DLP方式。

[0106] 作为所述DLP方式的立体造形方法,只要为使用DLP方式的光造形系统的方法则并无特别限制,作为其造形条件,就立体造形物的造形精度变得良好而言,需要光造形的层叠间距为0.01mm~0.2mm的范围,照射波长为350nm~410nm的范围,光强度为0.5mW/cm²~50mW/cm²的范围,每层的累计光量为1mJ/cm²~100mJ/cm²的范围,其中,就立体造形物的造形精度进一步变得良好而言,优选为:光造形的层叠间距为0.02mm~0.1mm的范围,照射波长为380nm~410nm的范围,光强度为5mW/cm²~15mW/cm²的范围,每层的累计光量为5mJ/cm²~15mJ/cm²的范围。

[0107] 关于本发明的树脂造形物,就具有优异的铸造性而言,优选为所述立体造形物的燃烧率在氮气环境下、400℃的条件下为50%以上。再者,在本发明中,燃烧率为利用热重量示差热测定(热重量示差热分析(ThermoGravimetry/Differential Thermal Analysis, TG-DTA))中的[(25℃下的初始重量-各温度下的重量)/(25℃下的初始重量)]计算出的值。

[0108] 本发明的树脂造形物例如可用于牙科材料、汽车零件、航空宇宙相关零件、电气电

子零件、建材、室内装饰、珠宝、医疗材料等。

[0109] 作为所述医疗材料,例如可列举:牙科治疗用的手术导引板(surgical guide)、假牙、牙桥、牙齿矫正器具等牙科用的硬质树脂材料。

[0110] 另外,本发明的树脂造形物由于具有优异的硬度及铸造性,因此对于使用所述树脂造形物的铸模的制造也适宜。

[0111] 作为所述铸模的制造方法,例如可列举如下方法等,即具有使本发明的树脂造形物的一部分或全部被包埋材料包埋的工序(1),使所述包埋材料硬化或固化的工序(2),使所述树脂造形物熔融去除、分解去除和/或焚化去除的工序(3)。

[0112] 作为所述包埋材料,例如可列举石膏系包埋材料、磷酸盐系包埋材料等,作为所述石膏系包埋材料,例如可列举:二氧化硅包埋材料、石英包埋材料、方硅石包埋材料等。

[0113] 作为所述工序(1),为使本发明的立体造形物的一部分或全部被包埋材料包埋的工序。此时,优选为使所述包埋材料与适量的水混练。若混水比过多,则硬化时间变长,若混水比过少,则流动性变差,包埋材料的流入会变得困难。另外,若在所述立体造形物上涂布表面活性剂,则包埋材料良好地润湿并融合,因此铸造物的表面不易变粗糙,而优选。进而,在包埋所述立体造形物时,优选为以气泡不附着于铸造物表面的方式进行包埋。

[0114] 作为所述工序(2),为使所述包埋材料硬化或固化的工序。在使用石膏系包埋材料作为所述包埋材料的情况下,使包埋材料固化的温度优选为200℃~400℃的范围,优选为在将立体造形物包埋后静置10分钟~60分钟左右使其固化。

[0115] 作为所述工序(3),为使所述立体造形物熔融去除、分解去除和/或焚化去除的工序。在将所述立体造形物焚化去除的情况下,煅烧温度优选为400℃~1000℃的范围,更优选为600℃~800℃的范围。

[0116] 另外,可使金属材料流入经过所述工序(1)~工序(3)而获得的铸模中并使所述金属材料固化(工序(4))而获得金属铸造物。由此,可制造与所述树脂造形物的原型对应的金属铸造物。

[0117] 实施例

[0118] 以下,列举实施例对本发明进行更具体的说明。但是,本发明并不限定于这些实施例。(以下,关于各成分的量而记载的“份”是指“质量份”)

[0119] (实施例1)

[0120] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯20质量份、聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯80质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(1)。

[0121] (实施例2)

[0122] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯40质量份、聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯60质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(2)。

[0123] (实施例3)

[0124] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯40

质量份、聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯60质量份、光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份以及颜料0.1质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(3)。

[0125] (实施例4)

[0126] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯80质量份、聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯20质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(4)。

[0127] (实施例5)

[0128] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯40质量份、聚丙二醇400二丙烯酸酯60质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(5)。

[0129] (实施例6)

[0130] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二丙烯酸酯40质量份、聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯60质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(6)。

[0131] (实施例7)

[0132] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(10摩尔加成)二甲基丙烯酸酯40质量份、聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯60质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(7)。

[0133] (实施例8)

[0134] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯40质量份、三丙二醇二甲基丙烯酸酯60质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(8)。

[0135] (实施例9)

[0136] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯85质量份、聚丙二醇2000 15质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(9)。

[0137] (实施例10)

[0138] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯50质量份、聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯40质量份、聚丙二醇2000 10质量份、以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(9)。

[0139] (实施例11)

[0140] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(4摩尔加成)二甲基丙烯酸酯50质量份、聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯40质量份、聚乙二醇2000 10质量份、以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得光造形用树脂组合物(9)。

[0141] (比较例1)

[0142] 在包括搅拌机的容器中,调配聚丙二醇400二甲基丙烯酸酯100质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得比较光造形用树脂组合物(1)。

[0143] (比较例2)

[0144] 在包括搅拌机的容器中,调配双酚A环氧乙烷改性(10摩尔加成)二甲基丙烯酸酯80质量份、新戊二醇二甲基丙烯酸酯20质量份以及光聚合引发剂(IGM公司制造的“奥尼拉德(Omnirad)819”;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)2质量份,在将液温度控制为60℃的同时,搅拌混合1小时,均匀溶解,由此获得比较光造形用树脂组合物(2)。

[0145] 针对所述调整的光造形用树脂组合物(1)~光造形用树脂组合物(11)、以及比较光造形用树脂组合物(1)~比较光造形用树脂组合物(2),通过以下的工序制作树脂造形物,进行硬化性的评价。

[0146] (树脂造形物的制作)

[0147] 针对光造形用树脂组合物(1)~光造形用树脂组合物(11)、以及比较光造形用树脂组合物(1)~比较光造形用树脂组合物(2),使用面曝光方式(DLP)的光造形系统(艾希格(ASIGA)公司制造的DLP打印机),通过光硬化性树脂组合物生成规定形状的树脂造形物。光造形的层叠间距设为0.05mm~0.1mm、照射波长设为400nm~410nm、光照射时间设为每层0.5秒~20秒。将所形成的树脂造形物在乙醇中进行超声波清洗,其后,使用高压水银灯,对立体造形物的表面及背面以累计光量成为10000mJ/cm²-2000mJ/cm²的方式进行光照射,使立体造形物后硬化。

[0148] 使用所述实施例及比较例中获得的光造形用树脂组合物(1)~光造形用树脂组合物(11)及比较光造形用树脂组合物(1)~比较光造形用树脂组合物(2),进行下述的评价。

[0149] (硬化性的评价)

[0150] 硬化性:基于下述评价基准由三人对通过3D打印机造形后并进行乙醇清洗后的树脂造形物表面的粘性进行感官评价。

[0151] (评价基准)

[0152] ○(三人评价为无粘性)

[0153] △(一人~两人评价为有粘性)

[0154] ×(三人评价为有粘性)

[0155] (造形物表面的评价)

[0156] 表面平滑性:基于下述评价基准由三人对通过3D打印机造形并进行乙醇清洗后进行后硬化后的树脂造形物的表面平滑性进行感官评价。

[0157] (评价基准)

[0158] ◎(三人评价为无粗糙)

[0159] ○(一人评价为有粗糙)

[0160] △(两人评价为有粗糙)

[0161] ×(三人评价为有粗糙)

[0162] [硬度的评价方法]

[0163] 对于实施例及比较例中获得的光造形用树脂组合物,按照日本工业标准(Japanese Industrial Standards, JIS)K 6253-3:2012“硫化橡胶及热塑性橡胶-硬度的求出方法-第三部分:硬度计硬度”中记载的测定方法进行测定。

[0164] [燃烧率的测定方法]

[0165] 将实施例及比较例中获得的光造形用树脂组合物粉碎成5mg~6mg的片而得的物质作为试验片,使用示差热重量同时测定装置(TG-DTA:梅特勒-托利多(Mettler Toledo)公司制造的TGA/DSC1),测定在氮气环境下以10℃/分钟从25℃升温至600℃时的质量减少,根据 $[(25℃下的初始重量-400℃下的重量)/(25℃下的初始重量)]$ 计算出400℃下的燃烧率。

[0166] (评价基准)

[0167] ○(燃烧率为50%以上)

[0168] △(燃烧率为30%以上且未滿50%)

[0169] ×(燃烧率未滿30%)

[0170] [铸造性的评价方法]

[0171] 使用方硅石包埋材料(吉野石膏销售股份有限公司,樱花快克(SAKURA Quick)30)与水以质量比100:33混合而成的包埋材料包埋实施例及比较例中获得的立体造形物,在25℃下静置30分钟,使包埋材料固化。接着,通过加热至700℃的电炉加热1小时,焚化所述立体造形物,制作铸模。通过目视并按照下述的基准评价此时的铸造性。再者,在铸模的内部,切断铸模,通过目视判断有无裂缝、龟裂,有无立体造形物的残渣、灰尘,立体造形物向铸模的转印性的良好/不良。

[0172] ○:铸模外部及内部无裂缝、龟裂,铸模内部无立体造形物残渣、灰尘,立体造形物向铸模的转印性良好。

[0173] △:虽然铸模内部有裂缝、龟裂,但铸模外部无裂缝、龟裂,铸模内部无立体造形物的残渣、灰尘,立体造形物向铸模的转印性良好。

[0174] ×:发生铸模外部的裂缝、龟裂,铸模内部的立体造形物的残渣、灰尘残留,立体造形物向铸模的转印不良中的至少一种,无法作为铸模使用。

[0175] 将所述各试验的评价结果记载于表1~表3中。

[0176] [表1]

[0177]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
		构成 (质量份)					
A 成分	双酚 A 环氧乙烷改性 (4 摩尔加成) 二丙烯酸酯						40
	双酚 A 环氧乙烷改性 (4 摩尔加成) 二甲基丙烯酸酯	20	40	40	80	40	
	双酚 A 环氧乙烷改性 (10 摩尔加成) 二甲基丙烯酸酯						
B 成分	聚丙二醇 400 二甲基丙烯酸酯	80	60	60	20		60
	三丙二醇二甲基丙烯酸酯						
	聚丙二醇 400 二丙烯酸酯					60	
	聚乙二醇 2000						
	聚丙二醇 2000						
引发剂	光聚合引发剂	2	2	2	2	2	2
着色剂	颜料			0.10			
	肖氏 D 硬度	77	82	82	85	63	80
	硬化性	△	○	○	○	○	○
	造形物表面	△	○	○	○	○	○
	燃烧性	○	○	○	△	○	○
	铸造性	○	○	○	△	○	○

[0178] [表2]

[0179]

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
		构成 (质量份)				
A 成分	双酚 A 环氧乙烷改性 (4 摩尔加成) 二丙烯酸酯					
	双酚 A 环氧乙烷改性 (4 摩尔加成) 二甲基丙烯酸酯		40	85	50	50
	双酚 A 环氧乙烷改性 (10 摩尔加成) 二甲基丙烯酸酯	40				
B 成分	聚丙二醇 400 二甲基丙烯酸酯	60			40	40
	三丙二醇二甲基丙烯酸酯		60			
	聚丙二醇 400 二丙烯酸酯					
	聚乙二醇 2000					10
	聚丙二醇 2000			15	10	
引发剂	光聚合引发剂	2	2	2	2	2
着色剂	颜料					
	肖氏 D 硬度	65	87	87	79	79
	硬化性	○	○	○	○	○
	造形物表面	○	○	○	◎	◎
	燃烧性	○	△	△	○	○
	铸造性	○	△	△	○	○

[0180] [表3]

		比较例 1	比较例 2
		构成 (质量份)	
A 成分	双酚 A 环氧乙烷改性 (4 摩尔加成) 二丙烯酸酯		
	双酚 A 环氧乙烷改性 (4 摩尔加成) 二甲基丙烯酸酯		100
	双酚 A 环氧乙烷改性 (10 摩尔加成) 二甲基丙烯酸酯		
B 成分	聚丙二醇 400 二甲基丙烯酸酯	100	
	三丙二醇二甲基丙烯酸酯		
	聚丙二醇 400 二丙烯酸酯		
	聚乙二醇 2000		
	聚丙二醇 2000		
引发剂	光聚合引发剂	2	2
着色剂	颜料		
	肖氏 D 硬度	72	88
	硬化性	×	○
	造形物表面	×	○
	燃烧性	○	×
	铸造性	○	×

[0182] 如表1~表3所示,实施例1~11的光造形用树脂组合物显示出良好的造形性以及铸造性。另一方面,关于比较例1、2的光造形用树脂组合物,观测到硬化性不良或铸造模具内的灰尘残渣。