

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5478016号  
(P5478016)

(45) 発行日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23)

(24) 登録日 平成26年2月21日 (2014. 2. 21)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 59/24 (2006.01)** CO8G 59/24  
**CO8G 65/18 (2006.01)** CO8G 65/18  
**B29C 67/00 (2006.01)** B29C 67/00

請求項の数 2 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2007-537743 (P2007-537743)	(73) 特許権者	391064429 シーメット株式会社 神奈川県横浜市港北区新横浜2丁目5番5号
(86) (22) 出願日	平成18年9月29日 (2006. 9. 29)	(74) 代理人	100093377 弁理士 辻 良子
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/319582	(74) 代理人	100108235 弁理士 辻 邦夫
(87) 国際公開番号	W02007/037434	(72) 発明者	伊藤 隆 神奈川県横浜市港北区新横浜2-5-5 シーメット株式会社内
(87) 国際公開日	平成19年4月5日 (2007. 4. 5)	(72) 発明者	萩原 恒夫 神奈川県横浜市港北区新横浜2-5-5 シーメット株式会社内
審査請求日	平成21年8月11日 (2009. 8. 11)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-283644 (P2005-283644)		
(32) 優先日	平成17年9月29日 (2005. 9. 29)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

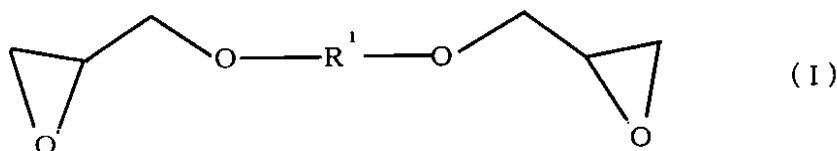
( ) エポキシ化合物 ( A )、(メタ)アクリレート系化合物よりなるエチレン性不飽和化合物 ( B )、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤 ( C )、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤 ( D ) およびオキセタン化合物 ( E ) を含有する光学的立体造形用樹脂組成物であって；

( ) 光学的立体造形用樹脂組成物の全質量に基づいて、エポキシ化合物 ( A ) を 10 ~ 80 質量%、(メタ)アクリレート系化合物よりなるエチレン性不飽和化合物 ( B ) を 2 ~ 60 質量%、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤 ( C ) を 0 . 1 ~ 10 質量% および活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤 ( D ) を 0 . 1 ~ 10 質量% の割合で含有し；

( ) エポキシ化合物 ( A ) 100 質量部に対して、オキセタン化合物 ( E ) を 5 ~ 60 質量部の割合で含有し；

( ) エポキシ化合物 ( A ) として、下記の一般式 ( I ) ；

【化1】

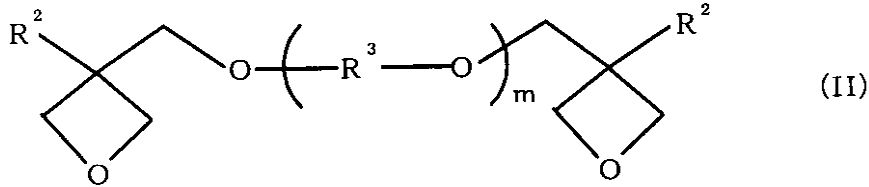


(式中、 $R^1$ は、水素添加ビスフェノールA残基、水素添加ビスフェノールF残基、水素添加ビスフェノールZ残基、シクロヘキサジメタノール残基またはトリシクロデカンジメタノール残基を示す。)

で表される脂環式ジグリシジルエーテル化合物を、エポキシ化合物(A)の全質量に基づいて20～100質量%の割合で含有するエポキシ化合物を用い；且つ、

( ) オキセタン化合物(E)として、1分子中にオキセタン基を1個有するモノオキセタン化合物(E1)と、1分子中にオキセタン基を2個有する下記の一般式(II)；

【化2】



10

(式中、2個の $R^2$ は互いに同じかまたは異なる炭素数1～5のアルキル基、 $R^3$ は炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキレン基、式： $-CH_2-Ph-CH_2-$ で表される2価の基、式： $-CH_2-Ph-Ph-CH_2-$ で表される2価の基、水素添加ビスフェノールA残基、水素添加ビスフェノールF残基、水素添加ビスフェノールZ残基、シクロヘキサジメタノール残基およびトリシクロデカンジメタノール残基から選ばれる2価の有機基、 $m$ は0または1を示す。)

20

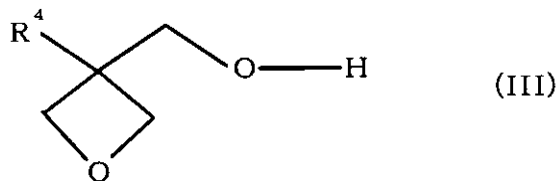
で表されるポリオキセタン化合物(E2)を、モノオキセタン化合物(E1)：ポリオキセタン化合物(E2) = 95：5～5：95の質量比で含むものを用いる；

ことを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項2】

前記モノオキセタン化合物(E1)が、下記の一般式(III)；

【化3】



30

(式中、 $R^4$ は炭素数1～5のアルキル基を示す。)

で表されるモノオキセタン化合物である請求項1に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、未硬化状態で長期間保存しても水分や湿気の吸収が少なく、長い時間にわたって高い硬化感度(活性エネルギー線感受性)を維持することができ、活性エネルギー線を照射して造形したときに短縮された造形時間で、造形精度、寸法精度、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れる光学的立体造形物を円滑に且つ生産性良く製造することのできる光学的造形用樹脂組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、三次元CADに入力されたデータに基づいて液状の光硬化性樹脂組成物を立体的に光学造形する方法が、金型などを作製することなく目的とする立体造形物を良好な寸法精度で製造し得ることから、広く採用されるようになってきている。

光学的立体造形法の代表的な例としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂の液面に所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定厚みを硬化させ、ついで該硬化層の上に1層分の液状樹脂を供給し、同様に紫外

50

線レーザーで前記と同様に照射硬化させ、連続した硬化層を得る積層操作を繰り返すことによって最終的に立体造形物を得る方法を挙げることができる。この光学的立体造形方法は、形状のかなり複雑な造形物をも容易に且つ比較的短時間に得ることが出来る。

#### 【0003】

光学的立体造形に用いる樹脂または樹脂組成物については、活性エネルギー線による硬化感度が高いこと、低粘度で造形時の取り扱い性に優れること、経時的に水分や湿気の吸収が少なく硬化感度の低下がないこと、造形物の解像度が高く造形精度に優れていること、硬化時の体積収縮率が小さいこと、硬化して得られる造形物が力学的特性、耐水性や耐湿性、耐熱性などに優れていることなどの種々の特性が要求される。

光学的造形用の樹脂組成物としては、従来、アクリレート系光硬化性樹脂組成物、ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂組成物、エポキシ系光硬化性樹脂組成物、エポキシアクリレート系光硬化性樹脂組成物、ビニルエーテル系光硬化性樹脂組成物が提案されて用いられてきた。これらの中で、エポキシ系光硬化性樹脂組成物は寸法精度に優れる造形物を形成できることから近年注目されている。

#### 【0004】

しかし、エポキシ系光硬化性樹脂組成物は光照射により生成するカチオンで反応が進むため、反応速度が遅く、造形に時間がかかりすぎるのが指摘されている。そこで、反応速度を上げるために、エポキシ系光硬化性樹脂組成物にエチレングリコール、プロピレングリコールなどの低分子ポリオール化合物を添加することが提案されている。また、反応速度の向上による造形時間の短縮などを目的として、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物にポリエステルポリオール化合物を添加した光学的造形用樹脂組成物が提案されている（特許文献1参照）。しかし、いずれの場合も、得られる造形物は寸法精度が低く、耐水性および耐湿性の点でも問題を有している。

#### 【0005】

また、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物を含む光学的立体造形用樹脂組成物にオキセタン化合物を配合して光硬化感度を向上させ、それによって造形時間の短縮を図ることが提案されている（特許文献2および3を参照）。

オキセタン化合物を配合した前記従来の光学的立体造形用樹脂組成物は、オキセタン化合物の配合によって光硬化感度が向上するが、本発明者らが詳細に検討したところ、オキセタン化合物を含有する従来の光学的立体造形用樹脂組成物は水分や湿気の吸収率が高く、湿度の高い状態で保存すると短期間のうちに水分や湿気を多く吸収してその光硬化感度が大きく低下し、造形性が不良になったり、得られる立体造形物の特性が不良になり、オキセタン化合物を配合した効果が失われることが判明した。

#### 【0006】

【特許文献1】特公平7-103218号公報

【特許文献2】特開平10-168165号公報

【特許文献3】特開2004-217934号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明の目的は、活性エネルギー線による硬化感度が高く、短縮された活性エネルギー線照射時間で造形物を生産性良く製造することができ、しかも水分や湿気の吸収率が低く、湿度の高い状態で保存しても硬化性能の低下がなく、長期にわたって高い硬化感度を維持することのできる光学的立体造形用樹脂組成物を提供することである。

更に、本発明の目的は、前記した優れた特性に加えて、造形精度に優れ、しかも高湿度下での寸法精度、力学的特性、耐水性、耐湿性、耐熱性などの特性に優れる立体造形物を形成することのできる光学的立体造形用樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

10

20

30

40

50

上記の課題を解決すべく本発明者らは鋭意検討を重ねてきた。その結果、エポキシ化合物、エチレン性不飽和化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤およびオキセタン化合物を含有する光学的立体造形用樹脂組成物において、エポキシ化合物として特定の脂環式ジグリシジルエーテル化合物から主としてなるものを用い、更にオキセタン化合物として1分子中にオキセタン基を1個有するモノオキセタン化合物と1分子中にオキセタン基を2個以上有するポリオキセタン化合物を特定の質量比で含むものを用いると、活性エネルギー線による硬化感度が高く、短縮された造形時間で立体造形物を生産性よく製造することができ、しかも水分や湿気の吸収率が低くて湿気の高い状態で保存してもその硬化性能の低下がなく、硬化感度を長期にわたって維持できる光学的立体造形用樹脂組成物が得られることを見出した。

10

【0009】

更に、本発明者らは、上記で得られた光学的立体造形用樹脂組成物は造形精度に優れ、しかも該光学的立体造形用樹脂組成物を用いて作製した立体造形物は高湿度下での寸法精度、力学的特性、耐水性、耐湿性、耐熱性などの特性に優れることを見出した。

また、本発明者らは、上記の光学的立体造形用樹脂組成物において、モノオキセタン化合物およびポリオキセタン化合物としてそれぞれ特定のものを用いると、前記した優れた諸特性が一層良好に発揮されることを見出し、それらの種々の知見に基づいて本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明は、

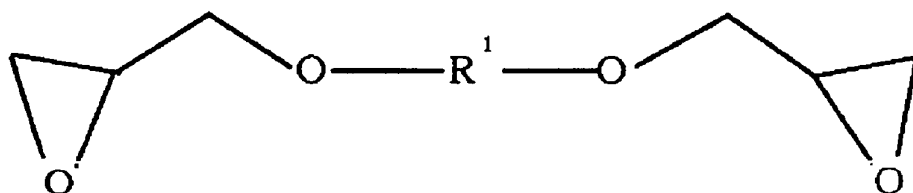
20

(1) (i) エポキシ化合物(A)、エチレン性不飽和化合物(B)、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤(C)、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(D)およびオキセタン化合物(E)を含有する光学的立体造形用樹脂組成物であって；

(ii) エポキシ化合物(A)として、下記の一般式(I)；

【0011】

【化4】



(I)

30

(式中、R<sup>1</sup>は、水素添加ビスフェノールA残基、水素添加ビスフェノールF残基、水素添加ビスフェノールZ残基、シクロヘキサンジメタノール残基またはトリシクロデカンジメタノール残基を示す。)

で表される脂環式ジグリシジルエーテル化合物を、エポキシ化合物(A)の全質量に基づいて20~100質量%の割合で含有するエポキシ化合物を用い；且つ、

(iii) オキセタン化合物(E)として、1分子中にオキセタン基を1個有するモノオキセタン化合物(E1)と1分子中にオキセタン基を2個以上有するポリオキセタン化合物(E2)を、モノオキセタン化合物(E1)：ポリオキセタン化合物(E2) = 95 : 5 ~ 5 : 95の質量比で含むものを用いる；

40

ことを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物である。

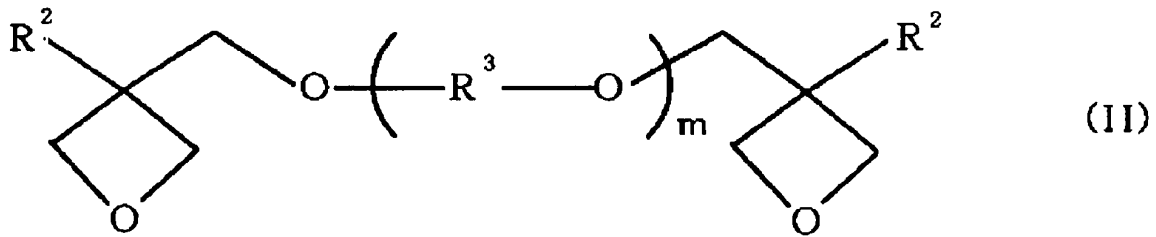
【0012】

そして、本発明は、

(2) 前記ポリオキセタン化合物(E2)が、下記の一般式(II)；

【0013】

【化5】



10

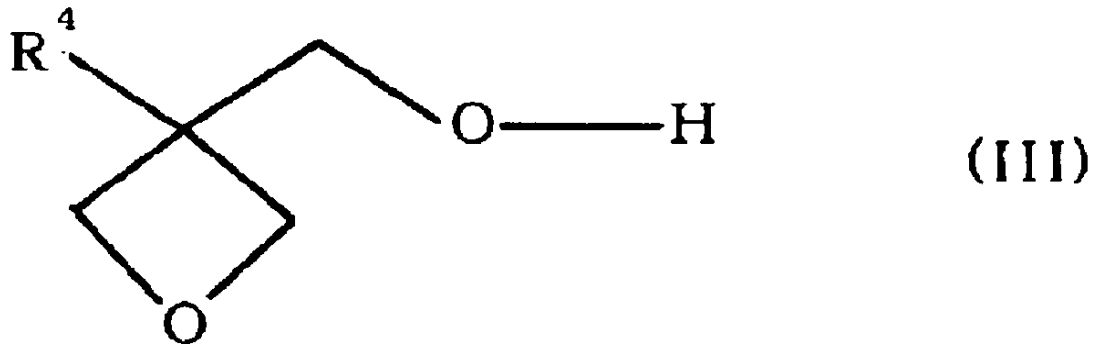
(式中、2個のR<sup>2</sup>は互いに同じかまたは異なる炭素数1～5のアルキル基、R<sup>3</sup>は芳香環を有しているかまたは有していない2価の有機基、mは0または1を示す。)

で表されるポリオキセタン化合物である請求項1に記載の光学的立体造形用樹脂組成物；

(3) 前記モノオキセタン化合物(E1)が、下記的一般式(III)；

【0014】

【化6】



20

(式中、R<sup>4</sup>は炭素数1～5のアルキル基を示す。)

で表されるモノオキセタン化合物である請求項1または2に記載の光学的立体造形用樹脂組成物；および、

(4) エポキシ化合物(A)100質量部に対して、オキセタン化合物(E)を5～60質量部の割合で含有する前記(1)～(3)のいずれかの光学的立体造形用樹脂組成物；

である。

【発明の効果】

【0015】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、活性エネルギー線による硬化感度が高く、短縮された造形時間で目的とする立体造形物を生産性よく製造することができる。

40

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、水分や湿気の吸収率が低くて、湿度の高い状態で長い期間保存してもその硬化性能の低下がなく、その優れた硬化感度を長期にわたって維持し、長期保存後も力学的特性をはじめとして諸物性に優れる立体造形物を円滑に製造することができる。

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、造形精度に優れており、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を用いて製造した立体造形物は寸法精度、力学的特性、耐水性、耐湿性、耐熱性などの特性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に本発明について詳細に説明する。

50

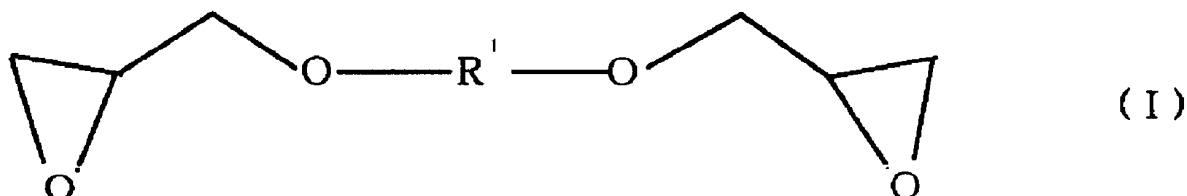
本発明で用いるエポキシ化合物(A)は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに、重合反応および/または架橋反応を生ずる。

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

本発明では、エポキシ化合物(A)として、下記の一般式(I)；

【0017】

【化7】



10

(式中、R<sup>1</sup>は、水素添加ビスフェノールA残基、水素添加ビスフェノールF残基、水素添加ビスフェノールZ残基、シクロヘキサジメタノール残基またはトリシクロデカンジメタノール残基を示す。)

で表される脂環式ジグリシジルエーテル化合物[以下「脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)」という]を、エポキシ化合物(A)の全質量に基づいて20~100質量%の割合で含有するエポキシ化合物を用いる。

20

【0018】

本発明では、エポキシ化合物(A)として、脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)の含有割合が20~100質量%のものを用いていることによって、硬化感度、厚膜硬化性、解像度、紫外線透過性などが一層良好になり、更に光学的造形用樹脂組成物の粘度が低くなって造形が円滑に行われるようになり、しかも造形により得られる光学的造形物の体積収縮率が一層低減される。

エポキシ化合物(A)の全質量に基づいて脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)の含有割合が20質量%未満であると、造形物の高湿度下での寸法安定性が低下する。

30

エポキシ化合物(A)としては、エポキシ化合物(A)の全質量に基づいて、脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)の含有割合が30~100質量%、特に50~100質量%であるものを用いることが好ましく、それによって造形物の耐湿性が向上すると共に寸法の経時変化が小さくなる。

【0019】

本発明で使用する脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)としては、具体的には、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールZジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルおよびトリシクロデカンジメタノールジグリシジルエーテルを挙げることができる。本発明では、脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)として、前記したジグリシジルエーテルの1種のみを用いてもよいし、または2種以上を併用してもよい。そのうちでも、脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)としては、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテルおよび/またはトリシクロデカンジメタノールジグリシジルエーテルが、入手性や造形物の耐吸湿性などの点から好ましく用いられる。

40

【0020】

エポキシ化合物(A)の一部として脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)と共に用いてもよい他のエポキシ化合物としては、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下にカチオン重合し得るエポキシ化合物であればいずれでもよく、例えば、脂環式ジグリシジルエーテル化合物(I)以外の脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物などを挙げることができる。他のエポキシ化合物としては、1分子

50

中に 2 個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物がより好ましく用いられる。

【0021】

上記した他の脂環族エポキシ化合物としては、例えば、少なくとも 1 個の脂環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いはシクロヘキセンまたはシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物などを挙げることができる。より具体的には、他の脂環族エポキシ樹脂として、例えば 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサカルボキシレート、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ)シクロヘキサン - メタ - ジオキサン、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4 - ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシル - 3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキサカルボキシレート、メチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジオキサイド、エチレングリコールのジ(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ - 2 - エチルヘキシルなどを挙げることができる。

10

【0022】

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

20

30

【0023】

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

40

【0024】

本発明では、脂環式ジグリシジルエーテル化合物 (I) 以外の他のエポキシ化合物として、上記したエポキシ化合物の 1 種または 2 種以上を用いることができる。そのうちでも、他のエポキシ化合物としては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、エチレンオキシド変性ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、プロピレンオキシド変性ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサカルボキシレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルが、反応性、硬化物の力学的特性などの点から好ましく用いられる。

【0025】

50

また、エチレン性不飽和化合物（Ｂ）としては、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および／または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、（メタ）アクリレート系化合物、不飽和ポリエステル化合物などを挙げることができ、これらのエチレン性不飽和化合物の１種または２種以上を用いることができる。

そのうちでも、エチレン性不飽和化合物（Ｂ）としては、１分子中に少なくとも１個の（メタ）アクリル基を有する化合物が好ましく用いられ、具体例としては、エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応生成物、アルコール類の（メタ）アクリル酸エステル、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

10

**【 0 0 2 6 】**

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

20

**【 0 0 2 7 】**

また、エチレン性不飽和化合物（Ｂ）として用い得る上記したアルコール類の（メタ）アクリル酸エステルとしては、分子中に少なくとも１個の水酸基をもつ芳香族アルコール、脂肪族アルコール、脂環族アルコールおよび／またはそれらのアルキレンオキサイド付加体と、（メタ）アクリル酸との反応により得られる（メタ）アクリレートを挙げることができる。

**【 0 0 2 8 】**

より具体的には、例えば、２ - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、２ - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２ - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、１，４ - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６ - ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートやその他のジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、前記したジオール、トリオール、テトラオール、ヘキサオールなどの多価アルコールのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールＡジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールＡジアクリレートなどを挙げることができる。

30

40

そのうちでも、アルコール類の（メタ）アクリレートとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸との反応により得られる１分子中に２個以上の（メタ）アクリル基を有する（メタ）アクリレート、例えばジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレートなどが好ましく用いられる。

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

50

## 【0029】

さらに、エチレン性不飽和化合物(B)として用い得る上記したポリエステル(メタ)アクリレートとしては、水酸基含有ポリエステルと(メタ)アクリル酸との反応により得られるポリエステル(メタ)アクリレートを挙げることができる。

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

## 【0030】

上記したエチレン性不飽和化合物のうちでも、本発明では、エチレン性不飽和化合物(B)として、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとアクリル酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート(例えば、昭和高分子社製「VR-77」)、イソボルニルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレートが、反応性、硬化物の力学的特性などの点から好ましく用いられる。

## 【0031】

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

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

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

## 【0032】

活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(D)[以下単に「ラジカル重合開始剤(D)」ということがある]としては、活性エネルギー線を照射したときにエチレン性不飽和化合物(B)のラジカル重合を開始させ得る重合開始剤のいずれもが使用でき、例えば、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物、フェニルケトン系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾインまたはそのアルキルエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などを挙げることができる。

## 【0033】

具体的には、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- -メトキシエチルアセタールなどを挙げることができる。

フェニルケトン系化合物としては、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトンなどを挙げることができる。

また、アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒ

10

20

30

40

50

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

【0034】

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

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

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

【0035】

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

そのうちでも、本発明ではラジカル重合開始剤(D)として、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが、得られる硬化物の色相が良好(黄色度が小さいなど)である点から好ましく用いられる。

【0036】

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、上記したエポキシ化合物(A)、エチレン性不飽和化合物(B)、カチオン重合開始剤(C)およびラジカル重合性有機化合物(D)共にオキセタン化合物(E)を含有する。

本発明では、オキセタン化合物(E)として、1分子中にオキセタン基を1個有するモノオキセタン化合物(E1)と1分子中にオキセタン基を2個以上有するポリオキセタン化合物(E2)を、モノオキセタン化合物(E1):ポリオキセタン化合物(E2) = 95:5 ~ 5:95の質量比で含むものを用いることが必要である。

これによって、光学的立体造形用樹脂組成物の水分および湿気の吸収率が極めて低くなり、湿度の高い状態で長い期間保存した場合にも、水分または湿気の吸収が少なくなり、当初の高い硬化感度を長期にわたって維持することができる。

【0037】

上記した本発明の範囲から外れて、オキセタン化合物(E)の質量に基づいて、モノオキセタン化合物(E1)の割合が95質量%を超えると[ポリオキセタン化合物(E2)の割合が5質量%未満であると]、光学的立体造形用樹脂組成物の耐湿性が低下し、一方モノオキセタン化合物(E1)の割合が5質量%未満であると[ポリオキセタン化合物(E2)の割合が95質量%を超えると]、硬化物の力学的特性が低下し、いずれにしても水分および湿気の吸収率が低く、しかも力学的特性に優れる造形物を形成する光学的立体造形用樹脂組成物が得られなくなる。

オキセタン化合物(E)におけるモノオキセタン化合物(E1):ポリオキセタン化合物(E2)の質量比は、10:90 ~ 90:10であることが好ましく、20:80 ~ 80:20であることがより好ましい。

【0038】

モノオキセタン化合物(E1)としては、1分子中にオキセタン基を1個有する化合物であればいずれも使用できるが、特に1分子中にオキセタン基を1個有し且つアルコール性水酸基を1個有するモノオキセタンモノアルコール化合物が好ましく用いられる。

そのような、モノオキセタンモノアルコール化合物のうちでも、下記の一般式(III)

;

【0039】

10

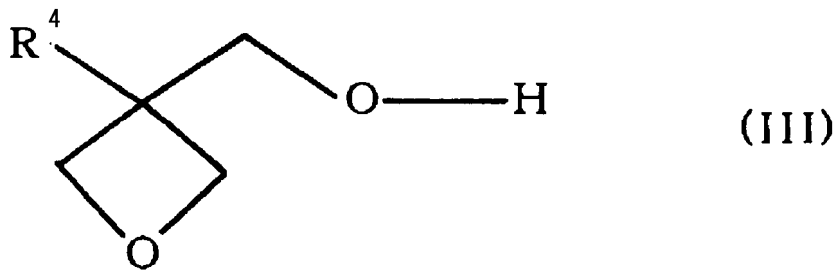
20

30

40

50

【化8】



10

(式中、 $R^4$ は炭素数1～5のアルキル基を示す。)

で表されるモノオキセタンモノアルコール化合物〔以下「モノオキセタンアルコール(II I)」ということがある〕が、入手の容易性、高反応性、粘度が低いなどの点から、モノオキセタン化合物(E 1)としてより好ましく用いられる。

上記の一般式(III)において、 $R^4$ の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルを挙げることができる。

【0040】

モノオキセタンアルコール(III)の具体例としては、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ノルマルブチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-プロピルオキセタンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、入手の容易性、反応性などの点から、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタンがより好ましく用いられる。

20

【0041】

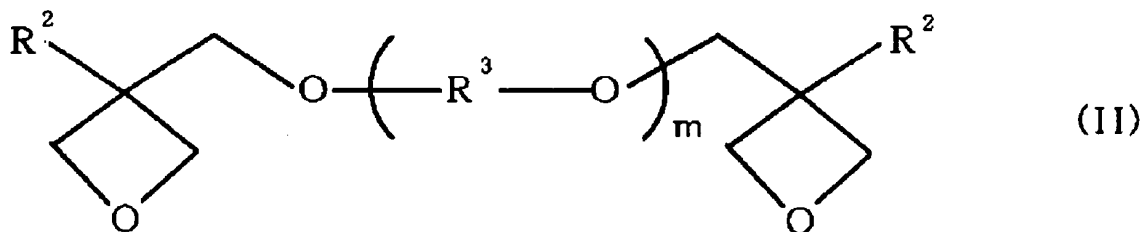
ポリオキセタン化合物(E 2)としては、オキセタン基を2個有する化合物、オキセタン基を3個以上有する化合物、オキセタン基を4個以上有する化合物のいずれもが使用できるが、オキセタン基を2個有するジオキセタン化合物が好ましく用いられる。

そのうちでも、ポリオキセタン化合物(E 2)としては、下記の一般式(II)；

【0042】

30

【化9】



40

(式中、2個の $R^2$ は互いに同じか又は異なる炭素数1～5のアルキル基、 $R^3$ は芳香環を有しているかまたは有していない2価の有機基、 $m$ は0または1を示す。)

で表されるジオキセタン化合物〔以下「ジオキセタン化合物(II)」ということがある〕が、入手性、反応性、低吸湿性、硬化物の力学的特性などの点から好ましく用いられる。

上記の一般式(II)において、 $R^2$ の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルを挙げることができる。また、 $R^3$ の例としては、炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキレン基(例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、 $n$ -ペンタメチレン基、 $n$ -ヘキサメチレン基など)、式： $-CH_2-Ph-CH_2-$ または $-CH_2-Ph-Ph-CH_2-$ で表される2価の基、水素添加ビスフェノー

50

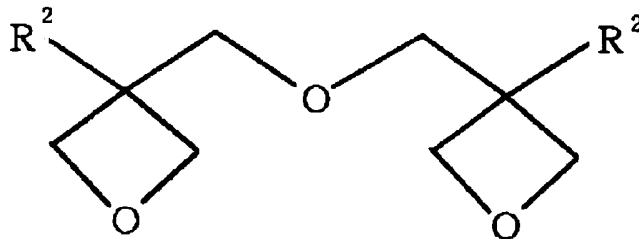
ルA残基、水素添加ビスフェノールF残基、水素添加ビスフェノールZ残基、シクロヘキサンジメタノール残基、トリシクロデカンジメタノール残基などを挙げるができる。

【0043】

ジオキセタン化合物(II)の具体例としては、下記の式(IIa)または式(IIb)で表されるジオキセタン化合物を挙げるができる。

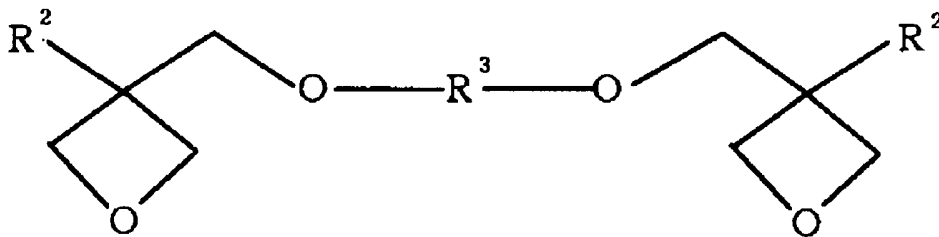
【0044】

【化10】



(IIa)

10



(IIb)

20

(式中、2個のR<sup>2</sup>は互いに同じか又は異なる炭素数1~5のアルキル基、R<sup>3</sup>は芳香環を有しているかまたは有していない2価の有機基を示す。)

【0045】

上記の式(IIa)で表されるジオキセタン化合物の具体例としては、ビス(3-メチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ビス(3-プロピル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ビス(3-ブチル-3-オキセタニルメチル)エーテルなどを挙げるができる。

30

【0046】

また、上記の式(IIb)で表されるジオキセタン化合物の具体例としては、上記の式(IIb)において2個のR<sup>2</sup>が共にメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはペンチル基で、R<sup>3</sup>がエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、n-ペンタメチレン基、n-ヘキサメチレン基など)、式：-CH<sub>2</sub>-Ph-CH<sub>2</sub>-または-CH<sub>2</sub>-Ph-Ph-CH<sub>2</sub>-で表される2価の基、水素添加ビスフェノールA残基、水素添加ビスフェノールF残基、水素添加ビスフェノールZ残基、シクロヘキサンジメタノール残基、トリシクロデカンジメタノール残基であるジオキセタン化合物を挙げるができる。

【0047】

40

そのうちでも、ポリオキセタン化合物(E2)としては、上記の式(IIa)において、2個のR<sup>2</sup>が共にメチル基またはエチル基であるビス(3-メチル-3-オキセタニルメチル)エーテルおよび/またはビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルが、入手の容易性、低吸湿性、硬化物の力学的特性などの点から好ましく用いられ、特にビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルがより好ましく用いられる。

【0048】

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、組成物の粘度、反応速度、造形速度、得られる造形物の寸法精度、力学的特性などの点から、光学的立体造形用樹脂組成物の全質量に基づいて、エポキシ化合物(A)を10~80質量%、特に15~75質量%の割合で含有し、エチレン性不飽和化合物(B)を2~60質量%、特に5~50質量%の割合で含有し

50

ていることが好ましい。

【0049】

また、本発明の光学的造形用樹脂組成物は、該組成物の全質量に基づいて、カチオン重合開始剤（C）を0.1～10質量%、特に0.5～10質量%の割合で含有し、ラジカル重合開始剤（D）を0.1～10質量%、特に0.5～10質量%の割合で含有していることが好ましい。

【0050】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、オキセタン化合物（E）を、エポキシ化合物（A）100質量部に対して、5～60質量部の割合で含有することが好ましく、6～50質量%の割合で含有することがより好ましく、10～45質量%の割合で含有することが更に好ましい。それによって、光学的立体造形用樹脂組成物の硬化感度が高くなる。オキセタン化合物（E）の含有量が少なすぎると光学的立体造形用樹脂組成物の硬化感度が低下して造形に時間がかかるようになり、一方オキセタン化合物（E）の含有量が多過ぎると光学的立体造形用樹脂組成物の吸湿性が高くなると共に、硬化物の力学的特性や耐熱性などが低下する。

【0051】

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、顔料や染料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、充填剤（架橋ポリマー粒子、シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等）、改質用樹脂などの1種または2種以上を適量含有していてもよい。

【0052】

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

その際の活性エネルギー線としては、上述のように、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などを挙げることができる。そのうちでも、300～400nmの波長を有する紫外線が経済的な観点から好ましく用いられ、その際の光源としては、紫外線レーザー（例えば半導体励起固体レーザー、Arレーザー、He-Cdレーザーなど）、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、紫外線LED（発光ダイオード）、蛍光灯などを使用することができる。

【0053】

光学的立体造形用樹脂組成物よりなる造形面に活性エネルギー線を照射して所定の形状パターンを有する各硬化樹脂層を形成するに当たっては、レーザー光などのような点状に絞られた活性エネルギー線を使用して点描または線描方式で硬化樹脂層を形成してもよいし、または液晶シャッターまたはデジタルマイクロミラーシャッター（DMD）などのような微小光シャッターを複数配列して形成した面状描画マスクを通して造形面に活性エネルギー線を面状に照射して硬化樹脂層を形成させる造形方式を採用してもよい。

【0054】

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

## 【実施例】

## 【0055】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。以下の例中、「部」は質量部を意味する。

また、以下の例中、光学的立体造形用樹脂組成物の水分含量の測定、硬化性能の評価、光造形して得られた光造形物の力学的特性（曲げ強度、曲げ弾性率、引張強度、引張弾性率、引張伸度、表面硬度）および熱変形温度の測定は、次のようにして行なった。

## 【0056】

(1) 光学的立体造形用樹脂組成物の水分含量：

三菱化学株式会社製の「容量滴定式水分測定装置 モデルKF-06型」を使用して、カールフィッシャー法により光学的立体造形用樹脂組成物の水分含量を測定した。

10

## 【0057】

(2) 光学的立体造形用樹脂組成物の硬化性能：

以下の実施例または比較例で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、以下の例（特に実施例1および比較例1）に記載されている方法で光学的立体造形を行ない、その際に、十分な硬化膜厚みを有すると共に定圧ノギスでの膜厚測定が可能であるものを硬化性が良好、かろうじて膜厚を測定できたものを硬化性がやや不良、硬化膜が弱くて定圧ノギスで膜厚を測定できないものを硬化性が不良であると評価した。

## 【0058】

(3) 光造形物の曲げ試験：

以下の実施例1または比較例1で作製した光造形物（JIS K-7171に準拠したバー形状の試験片）を用いて、JIS K-7171にしたがって、試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。

20

## 【0059】

(4) 光造形物の引張試験：

以下の実施例1または比較例1で作製した光造形物（JIS K-7113に準拠したダンベル形状の試験片）を用いて、JIS K-7113にしたがって、試験片の引張強度、引張弾性率および引張伸度を測定した。

## 【0060】

(5) 光造形物の表面硬度：

以下の実施例1または比較例1で作製した光造形物（JIS K-7113に準拠したダンベル形状の試験片）を用いて、高分子計器社製の「アスカ-D型硬度計」を使用して、JIS K-6253に準拠して、デュロメーター法により試験片の表面硬度を測定した。

30

## 【0061】

(6) 光造形物の熱変形温度：

以下の実施例1または比較例1で作製した光造形物（JIS K-7171に準拠したバー形状の試験片）を用い、東洋精機社製「HDTテスト6M-2」を使用して、試験片に1.813MPaの荷重を加えて、JIS K-7207（A法）に準拠して、試験片の熱変形温度を測定した。

40

## 【0062】

《実施例1》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート2部、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル58部、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン5部、ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル15部、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート系カチオン重合開始剤（ダウケミカル社製「UVI-6974」）4部、ジペンタエリスリトールポリアクリレート（新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-9530」）10部、および1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア184」）（ラジカル重合開始剤）3部をよく混合して光硬化性

50

樹脂組成物を調製した。

(2)(i) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物の水分の含量を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように1020ppmであった。

また、上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を、湿度60%に調湿した容器に入れて保存し、該容器から光硬化性樹脂組成物の一定量を経時的に採取して、水分の含量を測定すると共に、該採取した光硬化性樹脂組成物を用いて、以下の(ii)の方法で光学的立体造形を行ない、光学的立体造形時の光硬化性樹脂組成物の硬化性能を上記した方法で評価すると共に、得られた光造形物の吸収性とその樹脂の硬化性を上記した方法で測定または評価した。その結果を下記の諸特性を上記した方法で測定した。

【0063】

10

(ii) 光学的立体造形：

上記(i)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム(帝人製機株式会社製「SOLIFORM500B」)を使用して、スペクトラフィジックス社製「半導体励起固体レーザーBL6型」(出力1000mW;波長355nm)を表面に対して垂直に照射して、照射エネルギー80mJ/cm<sup>2</sup>の条件下に、スライスピッチ(積層厚み)0.10mmで光学的立体造形を行って、JIS K-7113に準拠したダンベル形状の試験片とJIS K-7171に準拠したバー形状の試験片を作製し、その物性を上記した方法で測定した。その結果を下記の表1に示す。

【0064】

《比較例1》

20

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート2部、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル58部、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン20部、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート系カチオン重合開始剤(ダウケミカル社製「UVI-6974」)4部、ジペンタエリスリトールポリアクリレート(新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-9530」)10部、および1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア184」)(ラジカル重合開始剤)3部をよく混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物の水分の含量を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように980ppmであった。

30

また、上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を湿度60%に調湿した容器に入れて保存し、該容器から光硬化性樹脂組成物の一定量を経時的に採取して、水分の含量を測定すると共に、該採取した光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)の(ii)におけるのと同じ方法で光学的立体造形を行ない、光学的立体造形時の光硬化性樹脂組成物の硬化性能を上記した方法で評価すると共に、得られた光造形物の吸収性とその樹脂の硬化性を上記した方法で測定または評価した。その結果を下記の表1に示す。

【0065】

【表 1】

		製造直後	1日後	4日後	6日後	8日後	12日後	20日後
実施例 1	【樹脂組成物】							
	水分含量(ppm)	1020	2010	4180	6000	6980	8010	8020
	硬化性能	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	【光造形物】		測定せず			測定せず		
	曲げ強度 (MPa)	60		59	58		60	65
	曲げ弾性率 (MPa)	1715		1650	1680		1740	1800
	引張強度 (MPa)	43		46	43		43	44
	引張弾性率 (Pa)	1590		1670	1620		1640	1650
	引張伸度 (%)	6.3		6.3	6.3		6.1	6.0
表面硬度(Shore D)	82	82		82	82		82	
熱変形温度 (°C)	50	49		48.5	49		49	
比較例 1	【樹脂組成物】							
	水分含量(ppm)	980	3950	7980	10100	12020	14100	16000
	硬化性能	良好	良好	やや不良	不良	不良	不良	不良
	【光造形物】		測定せず			測定せず		
	曲げ強度 (MPa)	64		52	43		32	28
	曲げ弾性率 (MPa)	1800		1400	1230		1060	920
	引張強度 (MPa)	44		38	36		32	27
	引張弾性率 (Pa)	1650		1380	1250		1010	890
	引張伸度 (%)	6.4		8.5	9.8		11.2	15.2
表面硬度 (Shore D)	82	80		80	79		77	
熱変形温度 (°C)	48.5	45		43	40		38	

## 【0066】

上記の表1の結果にみるように、実施例1の光硬化性樹脂組成物（光学的立体造形用樹脂組成物）は、長期間放置しても水分の含有率が低くて長期にわたってその硬化性能を良好に維持するため、20日後に光を照射して光造形を行った場合でも、引張強度をはじめとして力学的特性に優れた立体造形物を得ることができる。

それに対して、比較例1の光硬化性樹脂組成物（光学的立体造形用樹脂組成物）は、4日後に水分の含有率がほぼ8000ppmと高く、水分の吸収性が大きく、その硬化性能が早期に低下し、しかも得られた立体造形物の力学的特性が低下している。

## 【0067】

## 《実施例2》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート20部、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル40部、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン10部、ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル10部、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート系カチオン重合開始剤（ダウケミカル社製「UVI-6974」）4部、ジペンタエリスリトールポリアクリレート（新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-9530」）10部および1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製「イルガキュア184」）（ラジカル重合開始剤）3部をよく混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物の水分の含量を上記した方法で測定したところ780ppmであった。

また、上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を、湿度60%に調湿した容器に入れて14日間保存した後、光硬化性樹脂組成物の一定量を容器から採取して、水分の含量を

測定したところ7500ppmであった。14日保存後の光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)の(ii)におけるのと同じ方法で光学的立体造形を行ない、光学的立体造形時の光硬化性樹脂組成物の硬化性能を上記した方法で評価したところ、硬化性能は良好であった。

【0068】

《比較例2》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート20部、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル40部、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン20部、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート系カチオン重合開始剤(ダウケミカル社製「UVI-6974」)4部、ジペンタエリスリトールポリアクリレート(新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-9530」)10部および1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア184」)(ラジカル重合開始剤)3部をよく混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

10

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物の水分の含量を上記した方法で測定したところ820ppmであった。また、上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を湿度60%に調湿した容器に入れて14日間保存した後、光硬化性樹脂組成物の一定量を容器から採取して、水分の含量を測定したところ13500ppmと高い値であった。14日保存後の光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)の(ii)におけるのと同じ方法で光学的立体造形を行ない、光学的立体造形時の光硬化性樹脂組成物の硬化性能を上記した方法で評価したところ、硬化性能は不良で、弱い硬化膜しか得られなかった。

20

【0069】

《実施例3~6》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート2部、下記の表2に示す脂環式ジグリシジルエーテル化合物58部、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン5部、ビス(3-エチル-3-オキセタンメチル)エーテル15部、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート系カチオン重合開始剤(ダウケミカル社製「UVI-6974」)3部、ジペンタエリスリトールポリアクリレート(新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-9530」)15部および1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア184」)(ラジカル重合開始剤)3部をよく混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

30

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物のそれぞれを湿度60%に調湿した容器に入れて14日間保存した後、光硬化性樹脂組成物の一定量を容器から採取して、水分の含量を測定したところ下記の表2に示すとおりであった。また、14日保存後の光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)の(ii)におけるのと同じ方法で光学的立体造形を行ない、光学的立体造形時の光硬化性樹脂組成物の硬化性能を上記した方法で評価したところ、下記の表2に示すようにいずれも硬化性能は良好であった。

【0070】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
脂環式ジグリシジルエーテル化合物の種類	水素添加ビスフェノール F ジグリシジルエーテル	水素添加ビスフェノール Z ジグリシジルエーテル	トリシクロデカンジメチロールジグリシジルエーテル	リカレジン DME-100 <sup>1)</sup>
水分含量 (ppm) (14日後)	8210	6870	7200	8200
硬化性能 (14日後)	良好	良好	良好	良好

10

1) リカレジン DME-100 :

【0071】

《実施例 7 ~ 12》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート10部、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル50部、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン5部、下記の表3に示すジオキセタン化合物15部、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート系カチオン重合開始剤(ダウケミカル社製「UVI-6974」)3部、ジペンタエリスリトールポリアクリレート(新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-9530」)15部および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア184」)(ラジカル重合開始剤)3部をよく混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

20

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物のそれぞれを湿度60%に調湿した容器に入れて14日間保存した後、光硬化性樹脂組成物の一定量を容器から採取して、水分の含量を測定したところ下記の表3に示すとおりであった。また、14日保存後の光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1の(2)の(ii)におけるのと同じ方法で光学的立体造形を行ない、光学的立体造形時の光硬化性樹脂組成物の硬化性能を上記した方法で評価したところ、下記の表3に示すようにいずれも硬化性能は良好であった。

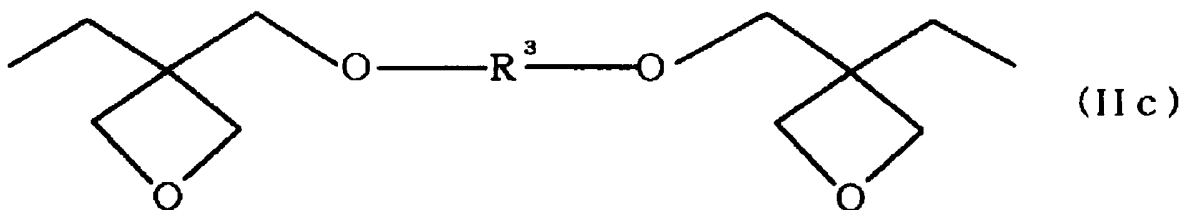
【0072】

30

なお、実施例7~12で用いたジオキセタン化合物(IIc<sub>1</sub>)~(IIc<sub>6</sub>)は、下記の一般式(IIc) ;

【0073】

【化11】



40

で表されるジオキセタン化合物に含まれる化合物であって、そのうち、

- ・ (IIc<sub>1</sub>) は、R<sup>3</sup> がネオペンチレン基であるジオキセタン化合物 ;
- ・ (IIc<sub>2</sub>) は、R<sup>3</sup> が n - ペンタメチレン基であるジオキセタン化合物 ;
- ・ (IIc<sub>3</sub>) は、R<sup>3</sup> が n - ヘキサメチレン基であるジオキセタン化合物 ;
- ・ (IIc<sub>4</sub>) は、R<sup>3</sup> が 1,4 - キシリレン基であるジオキセタン化合物 ;
- ・ (IIc<sub>5</sub>) は、R<sup>3</sup> がシクロヘキサン - 1,4 - ジメチレン基であるジオキセタン化合物 ;
- ・ (IIc<sub>6</sub>) は、R<sup>3</sup> が水素化ビスフェノール - 4,4' - ジメチレン基であるジオキセタ

50

ン化合物；  
である。  
【 0 0 7 4 】  
【 表 3 】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
ジオキセタン化合物(IIc) の種類 <sup>1)</sup>	(IIc <sub>1</sub> )	(IIc <sub>2</sub> )	(IIc <sub>3</sub> )	(IIc <sub>4</sub> )	(IIc <sub>5</sub> )	(IIc <sub>6</sub> )
水分含量(ppm) (14日後)	6300	6100	5900	4800	5300	3950
硬化性能 (14日後)	良好	良好	良好	良好	良好	良好

10

1) ジオキセタン化合物(IIc)の種類：

- ・(IIc<sub>1</sub>)：R<sup>3</sup>がネオペンチレン基である式(IIc)のジオキセタン化合物。
- ・(IIc<sub>2</sub>)：R<sup>3</sup>がn-ペンタメチレン基である式(IIc)のジオキセタン化合物。
- ・(IIc<sub>3</sub>)：R<sup>3</sup>がn-ヘキサメチレン基である式(IIc)のジオキセタン化合物。
- ・(IIc<sub>4</sub>)：R<sup>3</sup>が1,4-キシリレン基である式(IIc)のジオキセタン化合物。
- ・(IIc<sub>5</sub>)：R<sup>3</sup>がシクロヘキサ-1,4-ジメチレン基である式(IIc)のジオキセタン化合物。
- ・(IIc<sub>6</sub>)：R<sup>3</sup>が氷素化ビスフェノール-4,4'-ジメチレン基である式(IIc)のジオキセタン化合物。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 5 】

30

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、未硬化状態で長期間保存しても水分や湿気の吸収が少なく、長い時間にわたって高い硬化感度(活性エネルギー線感受性)を維持することができ、活性エネルギー線を照射して造形したときに短縮された造形時間で、造形精度、寸法精度、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れる光学的立体造形物を円滑に且つ生産性良く製造することができる。そのため、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を用いて、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物、金型、母型などのためのモデルや加工用モデル、複雑な熱媒回路の設計用の部品、複雑な構造の熱媒挙動の解析企画用の部品、その他の複雑な形状や構造を有する各種の立体造形物を、高い造形速度および寸法精度で円滑に得ることができる。

40

---

フロントページの続き

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特開2004-217934(JP,A)  
特開2002-256057(JP,A)  
特開平10-168165(JP,A)  
特開2002-060463(JP,A)  
国際公開第2004/033532(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 59/24  
C08G 65/18